

К.Б. Яцимирский
В.К. Яцимирский

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



к.б. яцимирский
в.к. яцимирский

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования УССР в качестве учебника для студентов химических специальностей университетов

ИЗДАТЕЛЬСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ВИЩА ШКОЛА»
ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
КИЕВ — 1975

Химическая связь. Я ц и м и р с к и й К. Б., Я ц и м и р с к и й В. К.
Издательское объединение «Вища школа», 1975, 304 с.

В книге излагаются вопросы теории химической связи и электронного строения молекул, некоторые общие положения квантовой теории и строения атомов. На примере двухатомных молекул дана теория ионной и ковалентной связи с использованием современных представлений и, в частности, с широким применением метода молекулярных орбиталей. Рассмотрена химическая связь в многоатомных молекулах, сложных органических молекулах, координационных соединениях и в конденсированных системах. Отдельная глава посвящена учению о симметрии, элементам теории групп и применению соответствующих понятий в теории химического строения. Для лучшего усвоения и закрепления излагаемого материала после каждой главы приводятся упражнения.

Книга предназначена для студентов химических факультетов университетов, химико-технологических специальностей вузов. Она может быть полезной для студентов нехимических специальностей, желающих более глубоко ознакомиться с теоретическими вопросами современной химии, а также для химиков, занятых научно-исследовательской работой и преподаванием в вузах, и лиц, изучающих проблемы химической связи и электронного строения молекул самостоятельно.

Табл. 18. Ил. 97. Библиогр. 36.

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии

Зав. редакцией *Т. С. Антоненко*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей книга написана на основе курса лекций по теории химической связи, читаемого одним из авторов с 1962 г. на химическом факультете Киевского государственного университета им. Т. Г. Шевченко. Курс лекций за истекший, более чем десятилетний, период несколько раз подвергался переработке с целью его совершенствования как в научном, так и в методическом отношении.

Книга предназначена для студентов-химиков, обучающихся на старших курсах университетов и химикотехнологических институтов, а также для аспирантов и научных работников, ведущих исследования в различных областях химии.

В первых главах книги кратко излагается теория строения атома, ибо без этого материала невозможно понять основы теории химической связи и электронного строения молекул. Затем подробно рассматривается химическая связь в двухатомных молекулах и лишь потом излагаются современные представления о химической связи в многоатомных молекулах.

Специальные главы посвящены более детальному рассмотрению проблем теории химической связи в сложных органических молекулах (гл. XI), в координационных соединениях с центральным атомом, имеющим незаполненные электронные оболочки (гл. XIII), а также в конденсированных системах (гл. XIV). Естественно, что в книге, предназначенной для химиков всех специальностей, указанные проблемы не могли быть рассмотрены так же подробно, как они излагаются в специальных монографиях.

Для понимания курса необходимо знание основ дифференциального и интегрального исчисления, а также высшей алгебры. Некоторые необходимые дополнительные

сведения по теории симметрии и элементам теории групп приводятся в главе XII.

Опыт преподавания курса химической связи показал, что его усвоение невозможно без выполнения упражнений на семинарских занятиях или самостоятельно. Поэтому к каждой главе приводятся задачи и упражнения, решение которых способствует более глубокому пониманию курса, закреплению основных его понятий и умению применять их к конкретным вопросам.

Книга содержит «Приложения», в которых приводятся математические обоснования проблем, рассмотренных в основном курсе, и некоторые дополнительные сведения по теории химической связи.

Список рекомендованной литературы включает только монографии, книги и учебные пособия по различным разделам теории химической связи (изданные на русском языке).

Авторы с благодарностью примут все замечания и пожелания, направленные на улучшение и совершенствование книги.

Авторы

Глава I

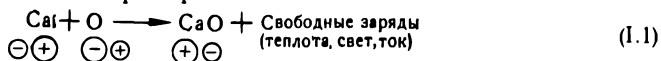
ИЗ ИСТОРИИ УЧЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Возникшее еще в древние века представление о том, что материя дискретна и состоит из отдельных частиц (атомов, элементов), сразу поставило вопрос: как и чем связаны между собой частицы вещества? Попытки древних мыслителей ответить на этот вопрос либо содержали значительную долю антропоморфизма (частицы соединяются друг с другом, влекомые любовью, а разъединяются, обуреваемые ненавистью), либо были наивно механистическими (в атомах есть специальные приспособления, которыми они сцепляются друг с другом).

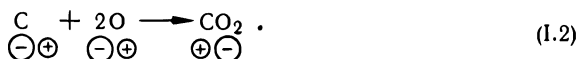
Первый серьезный подход к проблеме строения вещества — атомистическая гипотеза Дальтона (начало XIX в.) — привел к первой научной трактовке природы межатомных сил, возникшей благодаря работам Дэви и, главным образом, Берцелиуса. Это была **теория электрохимического дуализма**. Возникла она в результате открытия закона Кулона, создания гальванических элементов, исследования прохождения тока через растворы, явлений электролиза и т. д. Берцелиус расположил все элементы в ряд в порядке уменьшения их электроотрицательных свойств. Самым электроотрицательным элементом был кислород, затем следовали сера, азот, а замыкали ряд активные металлы. Вот неполный перечень элементов в электрохимическом ряду Берцелиуса: O, S, N, Cl, Br, C, Si, H, Au, Pt, Hg, Ag, Cu, Sn, I, P, Ni, Fe, Mg, Ca, Li, Na, K.

Берцелиус считал атомы полярными, причем электроотрицательные атомы (O, S, Cl) имеют избыток отрицательного заряда на соответствующем полюсе, а электроположительные — избыток положительного электричества. При соединении атомы сначала ориентируются, а затем противоположно заряженные полюсы притягиваются друг к другу. При этом происходит частичная нейтрализация заряда, что является причиной выделения теплоты и света при химических реакциях. Эта же концепция (частичной нейтрализации зарядов) помогла правильно понять природу работы гальванического элемента, поскольку, согласно этой теории, разность потенциалов и ток возникали за счет протекания химической реакции в гальваническом элементе (а не за счет лишь контакта, как неправильно полагал Вольта). Нейтрализация зарядов при реакции была неполной и остающиеся заряды, во-первых, удерживали атомы в двойных соединениях, а, во-вторых, по Берцелиусу, в бинарных соединениях (как и в атомах) сохраняется неравенство зарядов и, следовательно, есть еще остаточные

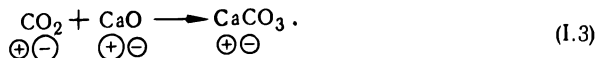
электрические силы, позволяющие образовывать более сложные молекулы. Вот типичный пример:



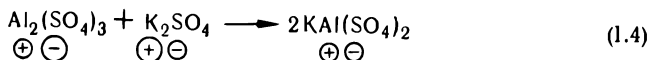
(приведенные схемы «модифицированы» с учетом валентности углерода):



Углерод значительно более отрицателен, чем кальций, и CO_2 имеет больший избыток отрицательного заряда по сравнению с CaO , поэтому происходит их дальнейшее соединение:



Соли, сохраняющие избыток положительных или отрицательных зарядов, могут объединяться в двойные. Например,



и т. д.

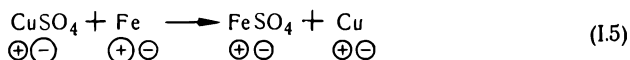
Основная и самая важная заслуга теории электрохимического дуализма Берцелиуса — это научный подход к природе сил химической связи: «каждое химическое соединение зависит единственно от двух противоположных сил, положительного и отрицательного электричества, так как никакой третьей силы не существует».

На основе теории электрохимического дуализма была дана первая научная классификация главных типов химических соединений.

Несмотря на огромные достоинства, электрохимическая теория не могла объяснить ряд фактов. Из гипотезы Авогадро вытекало, что такие газы, как водород, кислород, хлор и другие, должны иметь молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов. Непонятно было, что же заставляет два одинаковых атома держаться вместе. Поэтому Берцелиус, вслед за Дальтоном, отрицал гипотезу Авогадро. Противники Авогадро также отмечали следующее: если какая-то неведомая сила держит два *одинаковых* атома вместе, то что мешает ей присоединить третий, четвертый такой же атом и т. д. Таким образом, поднимался один из важнейших вопросов теории химической связи — вопрос о *насыщаемости* сил химического сродства (ответ на него был получен лишь в XX в.). Существенные трудности возникли у электрохимической теории уже при объяснении строения органических соединений. После искусственного синтеза Вёлером мочевины органическая химия, освобождаясь от мистических представлений витализма о «жизненной силе»¹, начала интенсивно развиваться с 30—40-х годов XIX в. и требовала научного объяснения фактов. Используя представление о положительных радикалах, связанных с более электроотрицательными элементами (O, S), Берцелиусу с последователями удалось в

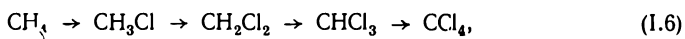
¹ Vis vitalis (лат.) — жизненная сила.

какой-то мере применить дуалистические электрохимические представления к органическим соединениям. Однако камнем преткновения для дуалистической теории стали изученные Дюма реакции замещения в органических соединениях. В неорганической химии реакции замещения можно было объяснить на основе электрохимической теории. Например, в реакции



менее электроположительная медь вытеснялась более электроположительным железом, которое сильнее притягивалось отрицательным остатком SO_4 . Однако в опытах Дюма происходило замещение сильно электроположительного водорода на сильно электроотрицательный хлор (например, образование хлоруксусной кислоты из уксусной) без существенного изменения свойств органического соединения.

Не менее парадоксальными с точки зрения электрохимической теории были и изученные Франкландом соединения (окись этилолова, окись кадодила и т. д.), в которых положительные радикалы замещались (полностью или частично) на отрицательные атомы кислорода. Открытие в органической химии способности одних атомов замещаться на другие *безотносительно* к их электрохимическим свойствам способствовало краху дуалистической теории Берцелиуса. Однако это открытие сыграло не только «разрушительную» роль, а привело к рождению нового, очень важного понятия в теории химической связи — понятия о **валентности**. Было обнаружено, что атомы замещаются в строго определенных соотношениях: один атом водорода на один атом галогена, например,



один атом кислорода занимает место двух атомов водорода (или галогена):

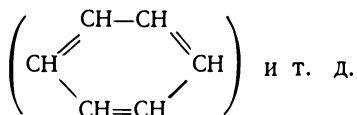


и т. д.

Свойство данного атома замещать или присоединять определенное количество атомов другого было названо валентностью (иногда употребляется термин атомность). Первые значения валентности элементов дал Кекуле: 1 для H, Cl, Br, K; 2 для O, S; 3 для N, P; 4 для C.

Одним из существенных положений в учении о валентности, развиваемом химиками-органиками (Бутлеров, Кекуле, Купер и др.), было утверждение о четырехвалентности атома углерода. Применение этого положения к гомологам, следующим за метаном, привело к выводу о существовании углеродных цепей и, следовательно, о том, что в органических соединениях имеется связь углерод — углерод, т. е. между одинаковыми атомами. Связь между одинаковыми атомами в органической химии — это лишь логическое продолжение рассмотренного выше вывода о способности к замещению безотносительно к электроотрицательным (или положительным) свойствам атома. Допуская, что углерод может «расходовать сам на себя» не только одну, но и две, и даже три из четырех своих валентностей, вводилось понятие

о кратных (двойных, тройных) связях. Это объясняло структуру непредельных и ароматических соединений, например, этилена C_2H_4 ($CH_2=CH_2$), ацетилена C_2H_2 ($CH\equiv CH$), бензола C_6H_6



Важным этапом явилась *теория химического строения Бутлерова*. Она окончательно утверждала положение о четырехвалентности углерода в органических соединениях. Далее Бутлеров считал, что химическое строение органической молекулы определяет все ее химические и физические свойства и в свою очередь определяется порядком расположения атомов в молекуле, отсюда химическое строение можно графически изобразить с помощью структурных формул.

Эта теория хорошо объясняла существование изомеров различным порядком расположения атомов в молекуле.

Атомы в молекуле, согласно Бутлерову, оказывают взаимное влияние друг на друга. Оно велико при непосредственном контакте атомов и тем слабее, чем дальше друг от друга находятся взаимодействующие атомы. Например, подвижность атомов водорода сильно зависит от соседнего с ним атома: в ряду CH , NH , OH подвижность водорода резко возрастает. Влияние могут оказывать и атомы, непосредственно не связанные с данным, например, в ряду молекул CH_3OH , $HCOOH$ подвижность водорода значительно изменяется.

Бутлеров также подчеркивал, что химическое строение можно познать на основе изучения химических превращений, отмечая роль синтеза в определении строения вещества.

Установленная в органической химии способность атомов расходовать валентности на себе подобных хорошо согласовалась с положением (выдвинутым еще Авогадро и окончательно введенным в химию в середине XIX в. благодаря работам Канницаро) о существовании двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов, типа H_2 ($H-H$), Cl_2 ($Cl-Cl$), O_2 ($O=O$), N_2 ($N\equiv N$) и т. д.

Понятие о валентности возникло и развилось в органической химии главным образом потому, что основные элементы, входящие в состав органических веществ (углерод, водород и кислород), имели постоянную валентность (соответственно, 4, 1 и 2). Напротив, в неорганических соединениях многие элементы проявляли переменную валентность, например марганец в $MnCl_2$ (2), в MnO_2 (4), в K_2MnO_4 (6) и, наконец, в $KMnO_4$ (7). Это вызывало некоторое недоумение: если валентность есть свойство данного атома, то почему она не постоянна?

Определенная ясность в этот вопрос была внесена после открытия Менделеевым *периодического закона* и создания им *периодической системы*. Валентность элементов совпадала с номером группы, но если для щелочных и щелочноземельных металлов это была постоянная величина, равная соответственно 1 и 2, то для многих других элементов номер группы отвечал лишь максимально возможной валентности

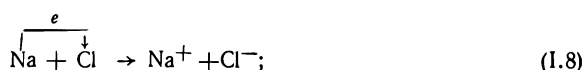
(например, 7 для марганца), но возможны были и другие, более низкие значения. Кроме этой так называемой валентности «по кислороду», Менделеевым для элементов IV—VII групп основных подгрупп была введена валентность «по водороду» (равная $8 - N$, где N — номер группы). Для углерода «по кислороду» и «по водороду» получалась одна и та же валентность, равная 4.

К концу XIX в. классическая теория валентности достигла высокой степени совершенства. Учение о «парциальных» валентностях Тиле дало возможность объяснить ненасыщенность органических соединений с кратными связями. Идея об остаточных, «вторичных» валентностях позволила Вернеру создать стройную теорию координационных (комплексных) соединений.

Однако, несмотря на все успехи теории валентности, один из важнейших вопросов химической связи — вопрос о природе сил, объединяющих атомы в молекулы, оставался нерешенным, что было шагом назад по сравнению с электрохимической теорией Берцелиуса, так как конкретный физический закон Кулона подменялся абстрактным понятием химического сродства¹ между атомами.

В свое время Берцелиус правильно подметил, что «третьей силы не существует», поэтому так или иначе для объяснения природы химических сил химики вынуждены были вернуться к электрохимической теории. Этот возврат был отчасти обусловлен успехами теории растворов электролитов, но главным образом открытием Дж. Дж. Томсона — отрицательно заряженной частицы, которая по массе в 1840 раз легче, чем самый легкий из атомов — водород. Обнаружение электрона в атоме привело к новому развитию представлений о природе межатомных сил. Появляется *ионная теория химической связи Косселя*. Образование химической связи по Косселю происходит в два этапа:

1) отрыв электрона от данного атома и переход его на другой с образованием соответственно катиона и аниона, например:



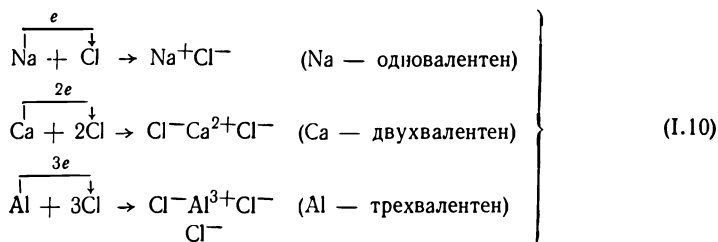
2) объединение противоположно заряженных ионов в молекулы (или кристаллы):



Возрождая электрохимические концепции, теория Косселя несомненно была большим шагом вперед по сравнению с дуализмом Берцелиуса. Ввиду возможности переноса электрона теперь становилось ненужным предположение Берцелиуса о наличии уже в атомах избыточного электричества, т. е. заряда на атомах. Теперь исходный атом элемента был электронейтральным. Теория Косселя использовала идеи теории валентности: число отдаваемых или соответственно

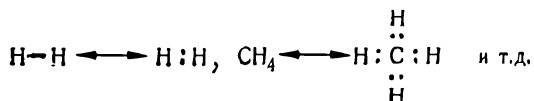
¹ Сам термин «сродство» был антропоморфным, напоминая о «сродстве душ, характеров» и т. д., и остался химии в наследство от теории «жизненной силы».

принимаемых электронов и есть валентность элемента, например:



Поскольку заряд ионов — целое число, кратное заряду электрона, величина которого известна, то знание величин зарядов и закона Кулона давало возможность количественно рассчитывать энергию связи и другие характеристики.

Следующим этапом развития *электронной теории валентности* явилась гипотеза Льюиса о том, что в ковалентных соединениях черточкам в структурных формулах соответствует *пара электронов*, например,



Образование электронных пар по Льюису происходит за счет того, что «две атомные оболочки взаимно проникаемы» и «электрон может входить в оболочку двух различных атомов», причем «нельзя сказать, что он принадлежит исключительно одному из них». Например, при образовании молекулы водорода из атомов каждый атом H дает по одному электрону и образуется одна общая электронная пара:



Пара электронов, находясь на равных расстояниях от соединяющихся атомов в случае чисто ковалентных соединений, может быть смещена к одному из атомов с образованием полярной связи, например $\text{H}^+ \vdots \text{Cl}^-$, *Ионная связь* — лишь *предельный случай полярной связи*, когда пара связывающих электронов находится целиком у одного атома, например, $\text{Na}^+ : \text{Cl}^-$, что эквивалентно переходу электрона с атома натрия на атом хлора.

Таким образом, электронная теория дала разумную классификацию **типов химической связи**: ковалентная, полярная, ионная.

Существенным в теориях Косселя и Льюиса было также выдвинутое еще до них Штарком представление о том, что не все электроны атома принимают участие в образовании химической связи, а лишь внешние, названные *валентными*.

Основным достижением электронных теорий Косселя и Льюиса следует считать то, что они, возродив правильный электрохимический подход Берцелиуса к пониманию природы химической связи, исполь-

зовали все ценное, что было достигнуто «структурной» теорией валентности.

Этими представлениями завершился так называемый «классический» этап в развитии учения о химической связи. Дальнейший прогресс стал возможным лишь после изучения внутренней структуры самого атома и, главным образом, динамики поведения электронов в атомах и молекулах на основе квантовохимических представлений. Начало современных представлений об атоме (и затем уже о более сложных образованиях — молекулах) было положено работами Резерфорда и Бора.

Глава II

ПЕРВЫЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМОВ

Открытие электрона стимулировало появление ряда моделей атома. Первая модель атома, предложенная Томсоном, была статической — в положительно заряженное облако вкраплены отрицательные электроны. Однако тщательно проведенные Резерфордом опыты по рассеиванию атомами положительно заряженных α -частиц показали следующее: положительный заряд и основная масса атома сконцентрированы в его ядре, размеры ядра ($\sim 10^{-13}$ см) намного меньше размеров самого атома ($\sim 10^{-8}$ см). В соответствии с полученными данными Резерфорд предложил *планетарную модель атома*: в центре — массивное положительно заряженное ядро, а вокруг него двигаются (вращаются) отрицательно заряженные электроны.

Наиболее просто выглядит атом водорода, у которого на орбите находится всего один электрон. По закону Кулона этот электрон притягивается ядром с силой, равной $\frac{e^2}{r^2}$, где e — заряд электрона (соответственно, положительный заряд ядра атома водорода), r — расстояние между электроном и ядром. Кулоновское притяжение уравнивается кинетической центробежной силой, равной $\frac{mv^2}{r}$, где v — скорость движения электрона по орбите, m — масса электрона. Равенство сил приводит к соотношению

$$\frac{e^2}{r} = mv^2. \quad (II.1)$$

Потенциальная энергия $(U)^1$ атома — это энергия кулоновского притяжения $\left(-\frac{e^2}{r}\right)^1$, кинетическая (T) имеет обычное выражение

¹ За нулевое состояние выбирается система, где электрон удален от ядра на бесконечно большое расстояние и не взаимодействует с ним ($U = \int_{\infty}^r f(r) dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}$) и $U(\infty) = 0$. Отсчитанная от этого уровня потенциальная энергия связанных состояний в атоме будет отрицательна, кинетическая же энергия всегда положительна.

$\frac{mv^2}{2}$. Учет равенства (II.1) дает полезные соотношения между полной (E) энергией¹ и ее составляющими (U) и (T), а именно:

$$E = -\frac{e^2}{2r} = \frac{U}{2} = -T. \quad (\text{II.2})$$

Равенства (II.2) иллюстрируют так называемую *теорему вириала*. В применении к системам, где в качестве сил притяжения выступают кулоновские силы, эта теорема утверждает, что полная энергия стационарной (т. е. не изменяющейся во времени) системы равна половине потенциальной; она противоположна по знаку и равна по величине кинетической энергии этой системы. Поскольку, как отмечал еще Берцелиус, «третьей силы не дано», то подобное взаимоотношение между энергиями (E, U и T) должно выполняться не только для атома водорода, но и для всех изучаемых в химии стационарных систем (атом, молекула и т. д.).

Планетарная модель атома Резерфорда имела ряд недостатков. Во-первых, из опыта известно, что атомы — довольно устойчивые образования. Согласно же классической электродинамике, движущаяся заряженная частица (электрон на орбите) должна создать электромагнитные колебания. Вращаясь по орбите и излучая энергию, электрон должен был бы постепенно «падать» на ядро, т. е. планетарный атом оказывался нестабильным.

Во-вторых, модели Резерфорда не соответствовали и спектральные данные. При классическом подходе частота электромагнитного излучения должна была определяться частотой (ω) обращения электрона вокруг ядра:

$$\omega = \frac{v}{r} = \frac{e}{r \sqrt{mr}}. \quad (\text{II.3})$$

Поскольку возможны орбиты с любым радиусом, то и частота может быть любой и, следовательно, спектр испускания (поглощения) должен быть непрерывным. Спектроскопические исследования показали, однако, что спектры атома водорода (и других атомов) *линейчатые*. Линии в спектре атома водорода расположены сериями, причем для волновых чисел ($k = \frac{1}{\lambda}$) наблюдаются следующие закономерности:

$$k = R \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (\text{II.4})$$

где n_j — целое положительное число, постоянное для данной серии, например, для обнаруженной в видимой части спектра серии Бальмера $n_j = 2$ и т. д. n_i — целое положительное число, принимающее последовательно возрастающие значения, например, для серии Бальмера $n_i = 3, 4, 5, 6, \dots$, но для каждой серии выполняется условие $n_i > n_j$ (λ — длина волны электромагнитного излучения).

Константа R, входящая в (II.4), носит название *постоянной Рид-*

¹ $E = U + T$.

бѣрга и равна $109677,6 \text{ см}^{-1}$. Выражение (II.4) можно представить следующим образом:

$$k = \frac{R}{n_j^2} - \frac{R}{n_i^2} = T(n_j) - T(n_i). \quad (\text{II.5})$$

Величины $T(n_j)$ и $T(n_i)$ называются *спектральными термами*. Зная систему термов для соответствующего атома (не только водорода) и комбинируя их, можно определить волновое число любой спектральной серии. Это положение известно под названием *комбинационного принципа*.

Таким образом, спектральные данные, казалось, тоже противоречили планетарной модели Резерфорда.

Бору удалось, однако, объяснить наблюдаемые закономерности, сохранив планетарную модель атома. При рассмотрении свойств атома он использовал идеи *квантования*¹.

Бор постулировал *дискретность* момента количества движения (M) в атоме водорода согласно соотношению

$$M = n\hbar, \quad (\text{II.6})$$

где n — целое положительное число, $n = 1, 2, 3, \dots$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, а h — *постоянная Планка*, равная $6,224 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$. Для плоской круговой орбиты момент количества движения:

$$M = m\omega r^2. \quad (\text{II.7})$$

Комбинируя квантовое условие (II.6) с классическим выражением (II.7), получим с учетом равенства (II.3) следующее выражение для радиуса орбиты:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2} = n^2 a_0. \quad (\text{II.8})$$

Таким образом, возможны не любые орбиты, а лишь орбиты с радиусами, равными $a_0, 4a_0, 9a_0, 16a_0$ и т. д.

Величина

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad (\text{II.9})$$

— это наименьший возможный радиус орбиты (при $n = 1$).

Дискретность r приводит к дискретности полной энергии E :

$$E = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2}. \quad (\text{II.10})$$

В этом случае говорят, что *энергия квантуется*, а целое число n называют *квантовым числом*.

Вторым постулатом теории Бора было утверждение о том, что, двигаясь по орбитам с заданным n , электрон не испускает и не поглощает энергию, т. е. такие орбиты являются стационарными. Излучение (поглощение) энергии происходит лишь при переходе электрона

¹ Латинское «quantum» значит «сколько». То, что «квантуется», можно пересчитать, т. е. оно — дискретно, прерывно.

с одной стационарной орбиты на другую (рис. 1), причем освобождаемое (поглощаемое) количество энергии (ΔE) превращается в один квант ($h\nu$) монохроматического электромагнитного излучения. Этот постулат получил название *условия частот Бора*, которое для атома водорода имеет вид:

$$\Delta E = E_i - E_j = \frac{me^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = h\nu, \quad (\text{II.11})$$

где n_j и n_i — квантовые числа соответствующих орбит.

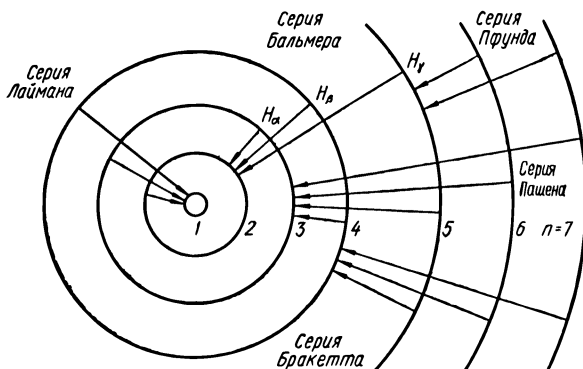


Рис. 1. Атом водорода по Бору и его спектральные серии.

Для волнового числа k получим из (II.11):

$$k = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (\text{II.12})$$

Если теперь сравнить полученную формулу (II.12) со спектроскопическим выражением (II.4), то нетрудно убедиться в их тождественности при

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}. \quad (\text{II.13})$$

Теория Бора, таким образом, не только объяснила происхождение и структуру линейчатых спектров, но и позволила теоретически выразить постоянную Ридберга через известные константы и рассчитать ее согласно спектроскопическим экспериментальным значениям.

Из сравнения выражений (II.12) и (II.5) видно также, что атомные термы $T(n_i)$ есть не что иное, как *дискретные уровни энергии* в атоме (лишь выраженные в см^{-1} , коэффициент пересчета равен hc).

Теория Бора показала, что устойчивость атома и линейчатые спектры можно объяснить только исходя из квантовых представлений. Однако между квантовыми законами и классическими нет непреодолимой пропасти, а, напротив, есть весьма тесная аналогия, или, точнее, соответствие. Согласно *принципу соответствия*, выдвинутому Бором, при больших значениях квантового числа n квантовые законы должны постепенно переходить в классические. Так, в атоме водорода при больших значениях n расстояния между энергетиче-

скими уровнями весьма малы, энергетический спектр квазинепрерывный (соответственно, оптический спектр постепенно переходит из линейчатого в сплошной), переход электрона с одной малой «ступеньки» на другую уже практически ничем не отличается от его постепенного «падения» на ядро, и в полном соответствии с требованиями классической электродинамики частота излучаемого света начинает определяться частотой обращения электрона вокруг ядра (см. упражнения к гл. II, 3-II). Принцип соответствия позволяет сопоставлять квантовые законы путем экстраполяции их в область высоких квантовых чисел с известными, хорошо изученными классическими законами.

Планетарная модель атома объясняет магнитные свойства атомов. Вращающийся по орбите электрон представляет собой круговой ток, сила которого $I = \frac{e}{\tau}$, где τ — период обращения электрона вокруг ядра, равный $\frac{2\pi r}{v}$. Такой ток должен обладать магнитным моментом (μ), равным:

$$\mu = \frac{IS}{c} = \frac{e}{2mc} mvr = \frac{e}{2mc} M, \quad (\text{II.14})$$

где $S = \pi r^2$ — площадь контура, «обтекаемого током».

Таким образом, магнитный момент (μ) пропорционален механическому (M). Коэффициент пропорциональности $\gamma = \frac{e}{2mc}$ называют гиромангнитным отношением.

Поскольку механический момент квантуется и единицей его измерения служит \hbar , то магнитный момент также будет квантоваться:

$$\mu = k\mu_B, \quad (\text{II.15})$$

где k — целое положительное число, а

$$\mu_B = \gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (\text{II.16})$$

— *магнетон Бора*, наименьшая универсальная единица магнитного момента.

Магнитный момент ($\vec{\mu}$), как и механический (\vec{M}), есть вектор. Опыт показывает, что *квантуется не только магнитный момент, но и его проекция* (μ_z) на выбранное направление (ось z), т. е.

$$\mu_z = m_l \mu_B. \quad (\text{II.17})$$

Число m_l носит название *магнитного орбитального квантового числа*.

Учитывая тесную связь ¹ между $\vec{\mu}$ и \vec{M} , можно сделать вывод о том, что это же квантовое число m_l будет определять и проекцию (M_z)

¹ Экспериментально определяются магнитные свойства атома, при построении же теории в первую очередь важны механические свойства. Тесная связь между магнитными и механическими свойствами атома служит, таким образом, своеобразным «мостиком» между теорией и экспериментом. Выше мы пришли к идее о квантовании магнитного момента, используя полученные в теории результаты для \vec{M} . Представления о пространственном квантовании M_z на данном этапе введены как следствие опытного факта — квантования μ_z .

$$M_z = m_l \hbar. \quad (\text{II.18})$$

Квантование не только самих величин, но и их проекций получило название *пространственного квантования*. Таким образом, в квантовой теории, в отличие от классической, для квантованных величин не может быть произвольным не только их численное значение, но и их ориентация в пространстве.

Усовершенствуя теорию Бора, Зоммерфельд предположил, что электрон может двигаться вокруг ядра не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам. При этом энергия электрона по-прежнему определялась формулой (II.10), только вместо r фигурировала величина a — длина большой полуоси эллипса (для окружности $a = r$).

Для характеристики момента количества движения квантовое число n уже не подходило и Зоммерфельд ввел еще одно — азимутальное квантовое число k ¹:

$$M = k \hbar. \quad (\text{II.19})$$

Число k характеризовало форму орбиты. Наибольшему возможному числу k (при заданном n) соответствовала круговая орбита [для круговых орбит $n = k$ и формула (II.19) переходит в (II.6)]. С уменьшением k орбита все более вытягивается (за счет сокращения малой полуоси, но при сохранении постоянной большой полуоси). Введение квантового числа k позволило Зоммерфельду объяснить *вырождение энергетических уровней* в атоме водорода, т. е. наличие нескольких различных состояний (разные k соответствуют различным формам орбит) с одной и той же энергией (одинаковые n приводят к совпадению больших полуосей). Вырождение в атоме водорода обусловлено не только независимостью энергии от формы орбиты, но и независимостью энергии от ориентации орбиты в пространстве, определяемой квантовым числом m_l . (Вырождение и его снятие более подробно рассматривается в последующих главах на основе современных квантовомеханических представлений).

Необходимость создания последовательной квантовой теории была вызвана эклектичностью теории Бора, которая носила полуклассический, полуквантовый характер. Это обусловило целый ряд ее недостатков: в спектре теория Бора объясняла частоты спектральных линий, но не их интенсивности; многоэлектронные атомы (даже атом гелия, имеющий всего два электрона) не поддавались описанию и т. д. Эти недостатки удалось преодолеть лишь последовательной квантовой теорией, речь о которой и пойдет в следующей главе.

¹ Число k уже использовалось в формуле (II. 15) для соответствующего магнитного момента.

Глава III

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§ 1. КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В теории Бора постулируется способность атомов испускать (поглощать) энергию порциями, квантами (см. формулу II.11). Впервые идею о том, что энергия квантуется, выдвинул Планк. Она позволила ему, преодолев стоявшие перед классической физикой трудности, описать термодинамические свойства излучения черного тела. До Планка электромагнитное излучение описывалось с помощью волновой теории, которая после вывода Максвеллом основных уравнений достигла высокой степени совершенства. Однако в конце XIX — начале XX в. стали появляться факты, толковать которые с позиций классической волновой теории было трудно. Кроме отмеченных выше термодинамических свойств излучения черного тела не поддавалось объяснению также явление *фотоэффекта* — вырывание из металла электронов под действием света. Было обнаружено, что для света существует некоторая пороговая частота (ν_0), ниже которой облучение неэффективно и фотоэффекта нет. Так как классическая теория связывала энергию электромагнитного излучения с его интенсивностью, то объяснить, почему длинноволновое (низкочастотное) излучение не вызывает фотоэффекта, она не могла.

Эйнштейну удалось объяснить природу фотоэффекта, используя концепции о квантовании световой энергии. Развивая идеи Планка, он предложил считать свет (электромагнитное излучение) потоком особых частиц — фотонов, энергия (ϵ) которых связана с частотой (ν) простым соотношением

$$\epsilon = h\nu. \quad (\text{III.1})$$

Каждый падающий фотон может выбить лишь один электрон, если его энергия больше или, по крайней мере, равна работе выхода (ϕ) электрона из металла, т. е.

$$h\nu = \phi + \frac{mv^2}{2}. \quad (\text{III.2})$$

Избыточная энергия идет на сообщение электрону кинетической энергии $\frac{mv^2}{2}$ (m — масса электрона, v — его скорость). Пороговая частота (ν_0) определяется работой выхода $h\nu_0 = \phi$ в предельном случае, когда скорость вылетающего электрона равна нулю.

Полная энергия электромагнитного излучения (E) пропорциональна числу фотонов (n):

$$E = nh\nu. \quad (\text{III.3})$$

При $h\nu > \phi$ число вылетевших из металла электронов также равно n и, следовательно, пропорционально интенсивности света, что и наблюдается на опыте — от величины интенсивности падающего света прямо зависит сила фототока.

Правильность представления о квантовой природе электромагнитного излучения подтвердил и открытый Комптоном эффект рассеивания рентгеновских лучей на свободных (слабо связанных) электронах. Оказалось, что при рассеивании электромагнитного излучения на электронах частота его уменьшается. Комптону удалось объяснить открытый им эффект, рассмотрев отдельный акт столкновения между электроном и фотоном. «Частица» света должна обладать *не только энергией*, но также *массой* (m) и *импульсом* (p). Поскольку фотон движется со скоростью света, то, согласно теории относительности Эйнштейна, $\varepsilon = mc^2$ и $p = mc = \frac{\varepsilon}{c}$, что в сочетании с (III.1) дает

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (\text{III.4})$$

т. е. импульс фотона p зависит от его частоты ν (длины волны λ). При соударении фотона с электроном первый теряет (а второй получает, согласно закону сохранения импульса) часть своего импульса. Поэтому рассеянное электромагнитное излучение должно иметь меньшую частоту, что и наблюдается на опыте (см. упр. 1-III).

§ 2. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ

Наличие эффектов, связанных с квантовой природой света, привело к представлению о двойственной природе электромагнитного излучения: волны — частицы.

Двойственная природа света натолкнула де Бройля на мысль о том, что подобная двойственность присуща всей материи. Следовательно, не только свет имеет корпускулярную природу, но и «обычные» *частицы вещества должны проявлять волновые свойства*, т. е. для них должно быть справедливо выражение, аналогичное (III.4):

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (\text{III.5})$$

где $p = mv$ — импульс частиц, λ — длина волны де Бройля.

Вследствие малости величины h волновые свойства доступны для наблюдения лишь для частиц с очень малыми массами — электронов, позитронов, мюонов и т. д. Действительно, вскоре предсказание де Бройля блестяще подтвердилось опытами Девиссона и Джермера, открывшими *дифракцию электронов* на кристаллической решетке твердого тела. Поскольку дифракция наблюдается лишь тогда, когда размеры объекта того же порядка, что и длина волны, то λ движущегося в поле электрона должна быть около $10^{-7} - 10^{-8}$ см (тот же порядок, что и у рентгеновских лучей). При таких длинах волн импульс $p \cong 10^{-19}$ г · см/сек, согласно (III.5), что при массе электрона $\sim 10^{-27}$ г соответствует скорости $v = 10^8$ см/сек (такую высокую скорость можно получить, разгоняя электрон в поле высокой напряженности).

Применяя соотношение де Бройля к электронам в атомах, можно объяснить смысл постулата Бора о квантовании момента количества

движения (mvr). Если считать стационарными лишь те орбиты, на которых укладывается целое число волн де Бройля для электрона, т. е. $2\pi r = n\lambda$, то, исключая λ с помощью формулы (III.5), получим $mvr = \frac{nh}{2\pi}$, т. е. формулу (II.6) теории Бора.

Законы классической механики, оперировавшей движением больших масс, непригодны для описания поведения микрочастиц. Применимость классической механики ограничивается массой определенной величины. Ниже некоторых пределов необходимо пользоваться законами волновой механики — законами движения микрочастиц. Законы классической механики неприменимы и для макрочастиц, движущихся с очень большими скоростями (близкими к скорости света). При таких скоростях приходится, например, считаться с непостоянством массы, с ее зависимостью от скорости движения. Так появи-

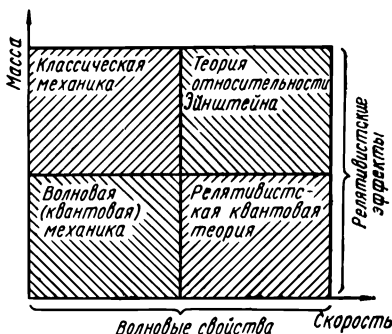


Рис. 2. Четыре типа механики.

лась релятивистская механика, механика движения частиц с огромными скоростями, пользующаяся соотношениями теории относительности (релятивистской теории). Движение микрочастиц с огромными скоростями описывается релятивистской волновой (квантовой) механикой. Соотношения между областями применимости законов упомянутых четырех типов механики схематически показаны на диаграмме (рис. 2).

§ 3. ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Развитием идей де Бройля было создание Шредингером волновой механики ¹.

Основное уравнение волновой (квантовой) механики — это уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (\text{III.6})$$

где E — полная энергия системы, \hat{H} — оператор полной энергии (гамильтониан), ψ — волновая функция.

Уравнение (III.6) — это стационарное уравнение Шредингера. Оно описывает консервативные (не меняющиеся во времени) системы. Кроме него, существует еще временное уравнение Шредингера, куда в качестве одного из параметров входит время.

Полная энергия системы складывается из кинетической (T) и потенциальной (U) энергий. Аналогично в квантовой механике $\hat{H} =$

¹ Кроме волновой механики Шредингера, существует матричная механика Гейзенберга. Обе они являются лишь разными способами описания явлений микромира, наука о котором носит название *квантовой механики*. Термином «квантовый» подчеркивается важность положения о дискретности (материи и энергии), которая существенным образом проявляется в микромире.

$= \hat{T} + \hat{U}$, где \hat{T} — оператор кинетической энергии, а \hat{U} — оператор потенциальной энергии. Если уравнение Шредингера описывает поведение одной частицы в трехмерном пространстве, то

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (\text{III.7})$$

где m — масса частицы; ∇^2 — оператор Лапласа, лапласиан.

Вид оператора потенциальной энергии \hat{U} определяется спецификой задачи. Для свободного движения частицы $\hat{U} = 0$. В отличие от дифференциального оператора \hat{T} действие оператора потенциальной энергии сводится просто к умножению ψ на соответствующее выражение U .

Главное «действующее лицо» в уравнении (III.6) — это **волновая функция** ψ . Сама ψ наглядного физического смысла не имеет, однако модуль ее квадрата $|\psi|^2$ ¹ пропорционален *вероятности* нахождения микрочастицы в единице объема данной области пространства. Из вероятностной трактовки ψ непосредственно вытекает условие *нормировки* волновой функции:

$$\int_V |\psi|^2 dV = 1, \quad (\text{III.8})$$

где dV — элемент объема (интегрирование проводится по всему объему).

Смысл равенства (III.8) весьма простой — вероятность найти микрочастицу где-либо в пространстве равна вероятности достоверного события, т. е. единице.

Вероятностная трактовка ψ и условие (III.8) накладывают на волновую функцию ряд ограничений — так называемые требования *регулярности* ψ : волновая функция должна быть *конечной*, *однозначной* и *непрерывной*.

Конкретный вид волновой функции, так же как и оператора \hat{H} , зависит от специфики решаемой задачи.

§ 4. МИКРОЧАСТИЦА В ПОТЕНЦИАЛЬНОМ «ЯЩИКЕ»

Рассмотрим один из наиболее простых примеров применения принципов квантовой механики: поступательное движение микрочастицы в ящике с бесконечно высокими стенками², т. е. внутри ящика $U = 0$, а вне его $U = \infty$. Уравнение Шредингера для такой системы имеет вид:

$$\hat{H} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi. \quad (\text{III.9})$$

¹ Если ψ — комплексная величина, то вместо $|\psi|^2$ употребляется произведение ψ на комплексно сопряженную функцию ψ^* , т. е. $|\psi|^2 = \psi \psi^*$.

² Данная задача замечательна не только своей простотой, но и служит хорошей моделью для систем, внутри которых электроны могут двигаться свободно (металлы, органические полиены, ароматические соединения).

Рассмотрим вместо трехмерного ящика одномерный. Тогда от оператора Лапласа останется только производная по x , и уравнение (III.9) примет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (\text{III.10})$$

Решениями уравнения (III.9) могут быть функции $\psi_1 = \cos \omega x$, а также $\psi_2 = \sin \omega x$, в чем нетрудно убедиться простой подстановкой их в (III.10). Если ψ_1 и ψ_2 — решения дифференциального уравнения, то решением будет и любая их линейная комбинация. Поэтому в общем случае следует искать решение для (III.10) в виде

$$\psi = A \cos \omega x + B \sin \omega x, \quad (\text{III.11})$$

где A и B — неизвестные пока коэффициенты.

Дважды продифференцировав (III.11), получим:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\omega^2 (A \cos \omega x + B \sin \omega x) = -\omega^2\psi,$$

следовательно (ср. III.10),

$$E = \frac{\hbar^2\omega^2}{2m}. \quad (\text{III.12})$$

То обстоятельство, что частица не может выйти за пределы ящика, накладывает на волновую функцию дополнительные условия:

$$\begin{cases} \psi(0) = 0(a), \\ \psi(l) = 0(b), \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

где l — длина ящика, а начало координат совмещено с одной из стенок ящика. Подставляя в (III.11) $x = 0$ и учитывая, что $\sin 0 = 0$, а $\cos 0 = 1$, получим с учетом (III.13), а: $0 = A \cdot 1 + B \cdot 0$, т. е. $A = 0$, и таким образом (III.11) превратится в

$$\psi = B \sin \omega x. \quad (\text{III.14})$$

При $B = 0$ ψ тождественно обращается в нуль, поэтому $B \neq 0$. Если теперь применить условие (III.13), b , то получим $B \sin(\omega l) = 0$ или, так как $B \neq 0$, $\sin(\omega l) = 0$ (III.15). Равенство (III.15) выполняется при условии, что величина ωl кратна π (180°), т. е.

$$\omega l = \pi n, \quad (\text{III.16})$$

где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ — целое число, называемое *квантовым числом*.

Подставляя $\omega = \frac{\pi n}{l}$ из (III.16) в (III.12) и (III.14), получим выражения: для энергии

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad (\text{III.17})$$

(здесь учтено, что $\hbar = \frac{h}{2\pi}$) и волновой функции

$$\psi_n = B \sin \frac{\pi n}{l} x. \quad (\text{III.18})$$

Величины E_n называются собственными значениями оператора полной энергии \hat{H} , а ψ_n — его собственными функциями.

Из рассмотрения полученных при решении уравнения Шредингера выражений (III.17) и (III.18) вытекает ряд важных положений.

Из (III.17) следует вывод о существовании дискретных уровней энергии:

$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2} ; \quad E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2} ; \quad E_3 = \frac{9h^2}{8ml^2}$$

и т. д.

Квантовое число n , определяющее эти дискретные уровни, возникает из граничных условий (частица не может выходить за пределы ящика) при решении уравнения Шредингера. Поэтому нет никакой необходимости вводить специальные постулаты, как это было в теории Бора. Наиболее глубоко расположен уровень с энергией E_1 , все остальные состояния имеют более высокие энергии. Уровень с $n = 1$, отвечающий самой низкой энергии, называется *основным состоянием*. По энергии основного состояния можно оценить влияние размеров ящика на энергию частицы в нем. При уменьшении размеров ящика энергия возрастает — локализация частицы в пространстве требует соответствующей затраты энергии. Оценим величины энергий, необходимых для того, чтобы локализовать электрон в атоме и нуклон в ядре. В первом случае $l \cong 10^{-8}$ см, $m \cong 10^{-27}$ г и $E \cong 10$ эв, во втором $m \cong 10^{-24}$ г, $l \cong 10^{-14}$ см и $E \cong 10$ Мэв. Эти данные хорошо передают порядок энергий, необходимых для удержания электронов в атомах и нуклонов в ядрах. С увеличением l , при делокализации, энергия, напротив, падает, при $l \rightarrow \infty$ $E \rightarrow 0$. Поэтому приведенные выше оценки можно рассматривать как энергии перевода частицы из данного «ящика» (атома, ядра) в бесконечно большой ящик, или, что то же самое, «на свободу».

Функции ψ_n , описывающие поведение микрочастицы в ящике, сходны с решениями задачи о колебаниях струны, закрепленной на концах, и те, и другие отвечают стоячим волнам. Основному состоянию (основному тону струны) соответствует $n = 1$ и:

$$\psi_1 = B \sin \frac{\pi x}{l} , \quad (\text{III.19a})$$

первому возбужденному (первому обертому струны) соответствует случай с $n = 2$:

$$\psi_2 = B \sin \frac{2\pi x}{l} , \quad (\text{III.19b})$$

а при $n = 3$:

$$\psi_3 = B \sin \frac{3\pi x}{l} . \quad (\text{III.19c})$$

Используя полученные функции, можно проиллюстрировать одно важное свойство волновых функций — их *ортогональность*, которое требует, чтобы

$$\int_V \psi_n \psi_m dV = 0. \quad (\text{III.20})^*$$

В данном случае, например:

$$\int_0^l \psi_1 \psi_2 dx = B^2 \int_0^l \sin \frac{\pi x}{l} \cdot \sin \frac{2\pi x}{l} dx = 0,$$

т. е. полное согласие с (III.20).

Изобразим графически выражения ψ_n и $|\psi_n|^2$ для первых четырех состояний. Из графиков, приведенных на рис. 3, видно, что для основного состояния ($n = 1$) максимальная вероятность найти частицу точно посередине ящика, при $n = 2$ — на расстояниях, равных $\frac{l}{4}$ от обоих его краев, и т. д. Лишь при достаточно больших l поведение частицы в ящике сходно с поведением обычной классической частицы, т. е. вероятность найти частицу в любой точке ящика (по его длине) приблизительно одинакова.

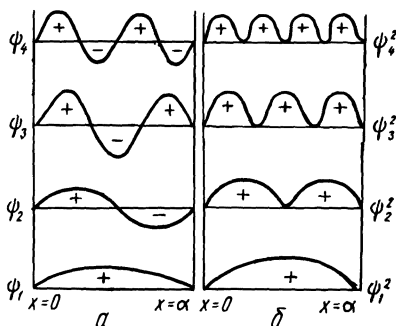


Рис. 3. Электрон в ящике:

а) волновые функции; б) плотности вероятности.

Из графиков также видно, что функция (ψ_1), описывающая основное состояние, не содержит *узловых* точек (т. е. точек, в которых функция меняет свой знак на противоположный). Последующие функции (ψ_2 , ψ_3 и т. д.) имеют узлы в количестве $n - 1$. Квантовое число n , таким образом, определяет число узловых точек на ψ_n , а также число максимумов на $|\psi_n|^2$, которое равно n .

Зная энергию микрочастицы на соответствующем квантовом уровне, можно найти ее импульс:

$$|p_n| = \sqrt{2mE_n} = \frac{nh}{2l}. \quad (\text{III.21})$$

Минимально возможный импульс частица имеет в основном состоянии:

$$|p_1| = \frac{h}{2l}. \quad (\text{III.22})$$

Поскольку по длине ящика укладывается целое число полуволн $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$:

$$n \frac{\lambda}{2} = l, \quad (\text{III.23})$$

* Если функция ψ комплексная, то условие (III. 20) запишется так: $\int_V \psi_n \psi_m^* dV = 0$. Обе функции ψ_n^* и ψ_n относятся к одной и той же системе, но к разным квантовым состояниям n' и n .

то легко показать, используя (III.21) и (III.23), что уравнение Шредингера автоматически приводит к соотношению де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (\text{III.5})$$

Это подчеркивает фундаментальный характер волнового уравнения Шредингера.

§ 5. СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Рассмотрим ящик с частицей в системе координат, относительно которой он находится в состоянии покоя. Для этого достаточно заставить ее двигаться со скоростью, равной средней скорости перемещения ящика (в произвольной системе координат). Среднее значение скорости в такой системе $\bar{v} = 0$ и, следовательно, среднее значение импульса (\bar{p}) также будет равно нулю. Тогда изменения импульса частицы внутри ящика можно рассматривать как отклонения (Δp_x) от среднего значения. Для основного состояния, согласно (III.22),

$$p_1 = \pm \frac{h}{2l}.$$

Разность крайних значений (Δp_x) равна:

$$\Delta p_x = +\frac{h}{2l} - \left(-\frac{h}{2l}\right) = \frac{h}{l}. \quad (\text{III.24})$$

Поместив ящик в начало координат системы, получим $\bar{x} = 0$, и отклонение (Δx) от среднего значения (\bar{x}) равно длине ящика:

$$\Delta x = \frac{l}{2} - \left(-\frac{l}{2}\right) = l. \quad (\text{III.25})$$

Умножая (III.24) на (III.25), найдем произведение неточностей ($\Delta p_x \cdot \Delta x$) в определении импульса (p_x) и координаты (x):

$$\Delta p_x \Delta x = h. \quad (\text{III.26})$$

Полученное соотношение (III.26) называется *соотношением неопределенностей Гейзенберга*. Оно указывает на то, что в микромире одновременно точно задать координату и импульс частицы невозможно. Причина этого — волновые свойства частиц. Согласно соотношению де Бройля (III.5), импульс не есть функция координат, как в классической физике, а зависит от λ . Формулу (III.26) с учетом (III.5) можно записать так:

$$\Delta x \Delta k = 1 \left(k = \frac{1}{\lambda} \right). \quad (\text{III.27})$$

Соотношение (III.27) свидетельствует о том, что Δx и Δk не могут быть одновременно равны 0, т. е. x и k (λ) одновременно точно не задаются. Выражение «длина волны в точке x равна λ » не имеет смысла. Для монохроматической волны λ известна точно, $\Delta k = 0$, но волна делокализована по всему пространству, т. е. $\Delta x = \infty$. Если попытаться зафиксировать координаты, пропуская электроны (или

любые другие микрочастицы) через щель, то Δx уменьшается, но будет расти Δk (и, следовательно, Δp_x), так как пучок частиц перестанет быть вследствие дифракции монохроматичным.

Можно привести много примеров, иллюстрирующих соотношение (III.26). Необходимо лишь подчеркнуть, что указанное соотношение имеет фундаментальный, объективный характер и связано со спецификой механики микрочастиц.

Соотношению (III.26) можно придать иную форму, проследив за неопределенностью в энергии (ΔE).

Так как $E = \frac{p^2}{2m}$, то $dE = \frac{p}{m} dp = v dp = \frac{dx}{dt} dp$ и $dE \times dt = dx dp$. Заменяя дифференциалы на конечные приращения, получим $\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p_x$, и, следовательно,

$$\Delta E \Delta t = h. \quad (\text{III.28})$$

Соотношение (III.28) показывает, что для долгоживущих стационарных систем, где Δt можно сделать сколь угодно большим, $\Delta E \rightarrow 0$, т. е. энергетические уровни строго определены. Для короткоживущих состояний измерение энергии состояния не может продолжаться дольше, чем время жизни (τ) этого состояния и, таким образом, минимальная неопределенность в энергии

$$\Delta E = \frac{h}{\tau}. \quad (\text{III.29})$$

Поскольку энергия связана с частотой (III.1), то формула (III.28) может приобрести вид, аналогичный выражению (III.26), а именно:

$$\Delta \nu \Delta t = 1. \quad (\text{III.30})$$

Частоту измеряют, подсчитывая числа колебаний n за некоторое время Δt , т. е. $\nu = \frac{n}{\Delta t}$. Минимально возможное значение $n = 1$ и, следовательно, $\Delta \nu = \frac{1}{\Delta t}$, что приводит к формуле (III.30). Другими словами, выражение «частота колебаний системы в момент времени t равна ν » не имеет смысла (так же как и приведенное выше выражение: «Длина волны в точке x равна λ »).

Минимальная неопределенность в частоте испускаемого (поглощаемого) света согласно (III.30) и (III.29)

$$\Delta \nu = \frac{1}{\tau}. \quad (\text{III.31})$$

С данным нарушением монохроматичности связана так называемая «естественная» ширина спектральных линий — каждая линия в спектре частот «размазывается» как минимум на величину $\Delta \nu$, определяемую (III.31).

Соотношение неопределенностей позволяет объяснить *туннельный эффект*, возникающий при прохождении частицы через потенциальный барьер: *микрочастица, обладающая меньшей энергией, чем высота потенциального барьера, может все же проникать через него.*

Туннельный эффект — широко распространенное явление. С ним связана холодная эмиссия электронов из металла, протекание окислительно-восстановительных химических реакций. По механизму туннельного эффекта идет и α -распад радиоактивных ядер.

Глава IV

АТОМ ВОДОРОДА В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

§ 1. РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ И РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Ознакомившись вкратце с основными концепциями квантовой механики и ее физическими обоснованиями, переходим теперь к одной из существеннейших задач квантовой механики — рассмотрению свойств атомов. Сначала проанализируем наиболее простой атом — атом водорода, для которого есть возможность сравнить квантовомеханические результаты с полученными по теории Бора. Атом водорода состоит всего из одного электрона и ядра (протона). Потенциальная энергия (U) взаимодействия электрона с протоном равна $\left(-\frac{e^2}{r}\right)$. Это можно распространить и на другие водородоподобные частицы (т. е. состоящие из ядра и одного электрона), такие, как He^+ , Li^{2+} и другие, для которых заряд ядра равен $+Ze$, а

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{IV.1})$$

Здесь Z — заряд, выраженный как целое кратное заряда электрона (протона), равного $4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Очевидно, что Z равно также порядковому номеру элемента (см. гл. VI).

Используя выражение (IV.1) для потенциальной энергии, получим уравнение Шредингера для водородоподобного атома (иона) в следующем виде:

$$\hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{U})\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right]\psi = E\psi, \quad (\text{IV.2})$$

где m — масса электрона.

Уравнение (IV.2) подходит для системы, в которой ядро атома расположено неподвижно в начале системы координат. Учет движения ядра вносит небольшие изменения: вместо массы электрона m в (IV.2) следовало бы пользоваться приведенной массой $\mu = \frac{mM}{m+M}$, где M — масса ядра. Поскольку $M \gg m$, то с большой степенью точности можно считать $\mu \cong m$.

Атом сферически симметричен, поэтому удобно воспользоваться сферической (полярной) системой координат, где аргументами служат: r — расстояние от начала координат и θ , φ — полярные углы.

Волновую функцию ψ , зависящую от параметров r , θ и φ , можно представить в виде произведения трех функций: $R(r)$, $Y(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$, каждая из которых зависит лишь от одной переменной, т. е.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta) \Phi(\varphi).$$

Лапласиан $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (см. III. 7) в сферических координатах имеет вид:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cdot \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (\text{IV.3})$$

Каждый из членов дифференциального оператора ∇^2 (IV.3) действует на «свою» часть волновой функции ψ и это позволяет разделить переменные.

Проще всего решение для $\Phi(\varphi)$. Соответствующее уравнение

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l \Phi = 0 \quad (\text{IV.4})$$

имеет два комплексно-сопряженных решения:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i m_l \varphi}. \quad (\text{IV.5})$$

Для того, чтобы периодическая функция $\Phi(\varphi)$ была однозначной (см. гл. III, § 2), необходимо такое равенство:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi). \quad (\text{IV.6})$$

Условие (IV.6) приводит для функции (IV.5) к следующему выражению:

$$e^{\pm 2\pi m_l i} = 1. \quad (\text{IV.7})$$

Равенство (IV.7) выполняется только в том случае, если m_l — целое число, т. е.

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \text{ и т. д.} \quad (\text{IV.8})$$

Параметр m_l^2 входит также в уравнение для определения $Y(\theta)$:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \left(C - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) Y = 0. \quad (\text{IV.9})$$

Решением уравнения (IV.9) является сложная функция, называемая присоединенным полиномом Лежандра — $P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$. Аргументом в этой функции служит $\cos \theta$. Присоединенный полином Лежандра получается при многократном ($|m_l|$ -кратном) дифференциро-

* Постоянный множитель $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ легко найти из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi} |\Phi \Phi^*| d\varphi = 1.$$

вании другого степенного многочлена-полинома Лежандра $P_l(\cos \theta)$, а именно:

$$P_l^{(m_l)}(\cos \theta) = \sin^{(m_l)} \theta \frac{d^{(m_l)}}{d(\cos \theta)^{(m_l)}} P_l(\cos \theta). \quad (\text{IV.10})$$

Параметр l определяет целые степени $\cos \theta$ в полиноме Лежандра и поэтому принимает следующие значения:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

При малых l полиномы Лежандра $P_l(\cos \theta)$ имеют весьма простой вид:

$$\begin{aligned} P_0(\cos \theta) &= 1; \quad P_1(\cos \theta) = \cos \theta; \\ P_2(\cos \theta) &= \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}. \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Поскольку при $(l + 1)$ -кратном дифференцировании полином Лежандра превратится в нуль, для присоединенного полинома $P_l^{(m_l)}(\cos \theta)$ должно выполняться условие:

$$m_l \leq l. \quad (\text{IV.12})$$

Полное решение $Y(\theta)$ должно включать в себя еще нормировочную константу B , т. е.

$$Y(\theta) = B P_l^{(m_l)}(\cos \theta). \quad (\text{IV.13})$$

Требования конечности волновой функции (см. гл. III, § 2) накладывают определенные ограничения на решения (IV.13) и приводят к следующему выражению для C :

$$C = l(l + 1). \quad (\text{IV.14})$$

Данное значение C используется далее, чтобы получить решение для радиальной части $R(r)$.

Выражение для радиальной части с учетом (IV.14) имеет вид:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + R \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l + 1)}{r^2} \right] = 0. \quad (\text{IV.15})$$

При достаточно больших r члены, содержащие $\frac{1}{r^2}$ и $\frac{1}{r}$, весьма малы и (IV.15) упрощается:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = - \frac{2mE}{\hbar^2} R = \lambda^2 R. \quad (\text{IV.16})$$

Поскольку в атоме полная энергия E отрицательна, то параметр λ положителен и решением уравнения (IV.16) служит функция

$$R_1 = e^{-\lambda r}. \quad (\text{IV.17})$$

Решение неупрощенного уравнения (IV.15) находят как произведение R_1 на полином $f(\lambda r)$, т. е.

$$R(r) = f(\lambda r) e^{-\lambda r}. \quad (\text{IV.18})$$

Требование конечности волновой функции накладывает определенные условия на $R(r)$ и приводит к соотношению

$$l + n_r + 1 = \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (\text{IV.19})$$

где n_r — целое положительное число, принимающее как и l значения 0, 1, 2, 3, ..., а

$$\alpha = \frac{mZe^2}{\hbar^2} . \quad (\text{IV.20})$$

§ 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ

Вводя квантовое число n , объединяющее n_r и l , получим:

$$n = l + n_r + 1 = \frac{\alpha}{\lambda} . \quad (\text{IV.21})$$

Из (IV.21) легко получить (с учетом равенств IV.16 и IV.20) следующее выражение для энергии:

$$E = - \frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2} . \quad (\text{IV.22})$$

При $Z = 1$ формула (IV.22) переходит в известное уже из теории Бора выражение (II.12) для энергетических уровней атома H.

Если в (IV.22) ввести боровский радиус $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ (II.11) и измерять энергию в единицах $\frac{e^2}{a_0}$, называемых атомными (см. Приложение А), то выражение (IV.22) приобретает очень простой вид:

$$E = - \frac{Z^2}{2n^2} . \quad (\text{IV.23})$$

Квантовое число n , определяющее уровни энергии в водородоподобных системах, называется *главным квантовым числом*. Наименьшему возможному значению $n = 1$ отвечает *основное состояние*. Энергия основного состояния, согласно (IV.23), равна (в атомных единицах):

$$E_0 = - \frac{Z^2}{2} . \quad (\text{IV.24})$$

E_0 — это энергия, которую нужно затратить, чтобы удалить электрон из системы в бесконечность. Она равна *потенциалу ионизации* этой системы и может быть найдена экспериментально. Экспериментальные и теоретические значения потенциалов ионизации водородоподобных систем отлично согласуются между собой. Потенциал ионизации иона He^+ (54,4 эв) в четыре раза больше ($Z = 2$), чем атома водорода (13,6 эв), для которого $Z = 1$ и т. д.

Так как энергия водородоподобной системы зависит только от n , но не зависит от квантовых чисел l и m_l , то состояния с одинаковыми n , но разными l или m_l обладают равной энергией. Такие состояния называются *вырожденными* (см. гл. II). Степень вырождения при данном n найти нетрудно. Максимальное значение $l = n - 1$ (при $n_r = 0$, согласно (IV.21)), а согласно (IV.12) $|m_l| \leq l$, т. е. m_l принимает все значения от $-l$ до $+l$. Всего таких значений $2l + 1$. Следовательно, степень вырождения (g) равна:

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

Уровень с $n = 1$ невырожден, при $n = 2$ четырехкратно вырожден, при $n = 3$ девятикратно вырожден и т. д.

Таким образом, дискретность энергетических уровней атома водорода и появление целочисленных квантовых чисел возникает не в виде постулатов, как это было в теории Бора, а естественным образом при решении уравнения Шредингера с учетом требований конечности и однозначности волновых функций.

§ 3. АНАЛИЗ РАДИАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Радиальная часть полной волновой функции определяется формулой (IV.18) и зависит от квантовых чисел n и l . Поскольку $\lambda = \frac{\alpha}{n}$, согласно (IV.21), то выражение (IV.18) можно записать как

$$R_{nl}(r) = D e^{-\frac{\alpha r}{n}} f_{nl}\left(\frac{\alpha r}{n}\right). \quad (\text{IV.25})$$

Выражение (IV.25) для радиальной составляющей содержит экспоненту, полином и нормировочный коэффициент D . Этот коэффициент определяется на основании следующего условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}|^2 r^2 dr = 1. \quad (\text{IV.26})$$

Множитель $r^2 dr$ — это радиальная часть полного элемента объема dV . Действительно, элемент объема в сферических координатах равен произведению трех величин: dr , $r d\theta$ и $r \sin\theta d\varphi$, т. е.

$$dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (\text{IV.27})$$

В упражнении 1-IV показано, как определяются нормировочные множители D для волновых функций с $n = 1$ и 2 , $l = 0$ и 1 , т. е. для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -функций. Квантовое число l принято обозначать соответствующей буквой латинского алфавита. Так, волновые функции с $l=0$ называются s -функциями, с $l=1$ — p -функциями, с $l=2$ — d -функциями, с $l=3$ — f -функциями, с $l=4$ — g -функциями и т. д. Волновые функции с более высокими значениями l обычно не рассматривают.

Для значений главного квантового числа n , равных 1 , 2 и 3 (и соответствующих возможных значений l), радиальные волновые функции атома водорода таковы:

$$\begin{aligned} R_{1s} &= 2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r}; \quad R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha^{3/2} \left(1 - \frac{\alpha r}{2}\right) e^{-\alpha r/2}; \\ R_{2p} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \alpha^{3/2} (r\alpha) e^{-\alpha r/2}; \quad R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \alpha^{3/2} \left[1 - \frac{2}{3} \alpha r + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{27} (\alpha r)^2\right] e^{-\alpha r/3}; \end{aligned}$$

$$R_{3p} = \frac{8}{27 \sqrt{6}} \alpha^{3/2} \left[\alpha r - \frac{(\alpha r)^2}{6} \right] e^{-\alpha r/3};$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81 \sqrt{30}} \alpha^{5/2} (r\alpha)^2 e^{-\alpha r/3}.$$

Эти волновые функции изображены на рис. 4.

Физический смысл имеют, однако, не сами функции $R_{nl}(r)$, а их квадраты.

Согласно статистической интерпретации волновой функции вероятность обнаружения электрона на расстоянии r от ядра в элементе объема dV пропорциональна величине $|R_{nl}(r)|^2$. Если направление, в котором отыскивается электрон, безразлично, то угловую часть выражения (IV.27) можно проинтегрировать:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi. \quad (\text{IV.28})$$

Таким образом, вероятность обнаружения электрона на расстоянии от ядра в пределах от r до $r + dr$ (т. е. в зазоре толщиной dr) определяется функцией $w(r)$, равной:

$$w(r) = |R_{nl}(r)|^2 4\pi r^2. \quad (\text{IV.29})$$

Функция $w(r)$ называется *функцией радиального распределения* (вероятностной). Для основного состояния атома водорода

$$w(r) = |R_{1s}|^2 4\pi r^2 = 2\alpha^3 4\pi r^2 e^{-2\alpha r} = \text{const} \cdot r^2 e^{-2\alpha r}. \quad (\text{IV.30})$$

Из условия $\frac{dw(r)}{dr} = 0$ можно определить положение максимума функции $w(r)$, что дает:

$$r_{\max} = \frac{1}{\alpha} = \frac{\hbar^2}{mZe^2}. \quad (\text{IV.31})$$

Для атома водорода $Z = 1$ и выражение (IV.31) превращается в следующее (см. II.11):

$$r_{\max}^H = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0.$$

Таким образом, *вероятность нахождения электрона максимальна* на расстоянии a_0 от ядра, равном первой «боровской» орбите. Полный вид функции $w(r)$ для основного состояния $1s$ атома водорода изображен на рис. 5, а. Как видно из приведенного графика, функция $w(r)$ *отлична от нуля и на расстояниях, не равных боровскому радиусу*, т. е. электрон «размазан» в пространстве. Вследствие этого от представления о локализованных орбитах типа боровских следует

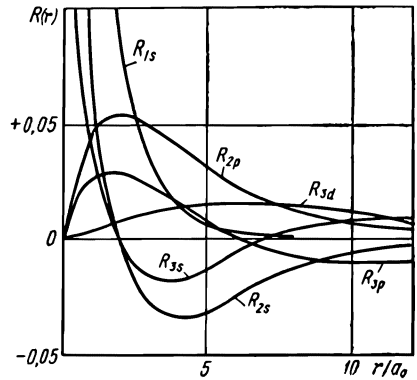


Рис. 4. Радиальные волновые функции атома водорода.

отказаться. Однако, поскольку места наиболее вероятного пребывания электрона все-таки соответствуют боровским орбитам, используют термин **орбиталь**. Он наиболее часто употребляется как синоним термина **волновая функция** с учетом того, что знание волновых функций электрона дает некоторую информацию о его местонахождении в пространстве. Функции $\psi(r)$ для орбиталей $2p$ и $3d$ имеют, как и $1s$, по одному максимуму, причем, как это показано в упражнении 2-IV, максимумы их точно соответствуют боровским орбитальям для возбужденных состояний атома водорода, а именно: $r_{\max}^{2p} = 4a_0$, а $r_{\max}^{3d} = 9a_0$. Однако для орбиталей $2s$, $3s$, $3p$ (и для орбиталей с более

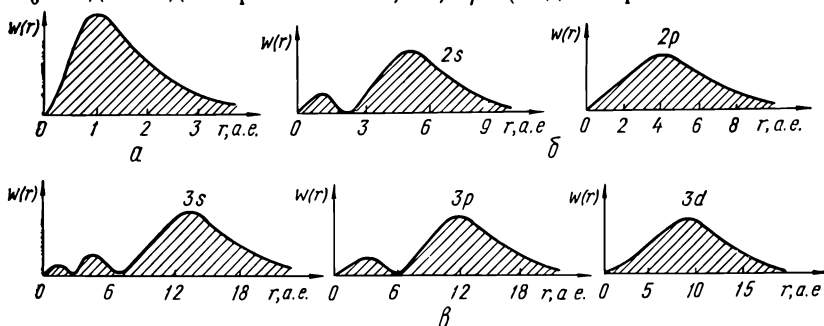


Рис. 5. Функции радиального распределения в атоме водорода при значениях главного квантового числа:

а) 1; б) 2; в) 3.

высокими квантовыми числами: $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$, $5d$, $5f$ и т. д.) функции радиального распределения $w(r)$ имеют более сложный вид. Как видно из графиков, приведенных на рис. 5, б и 5, в, функции имеют дополнительные максимумы при меньших значениях r .

Высота максимумов убывает по мере приближения их к ядру. Орбитали, имеющие подобные максимумы, называются *проникающими*. Для них часть «облака вероятности» электрона расположена ближе к ядру, в отличие от непроникающих орбиталей, где «облако вероятности» расположено далеко от ядра (см. гл. V, § 6).

Количество максимумов на кривых радиального распределения равно $n - l$, например, для $3s$ -функции — три максимума, для $3p$ — два, а для $3d$ -орбитали всего один максимум. При заданном n число максимумов уменьшается с увеличением l , т. е. уменьшается проникаемость орбиталей. Наиболее проникающими всегда являются орбитали с $l = 0$ (s -орбитали). Интересная особенность проникающих орбиталей (кроме рассмотренных выше максимумов) в том, что при определенных значениях r (не только в начале координат и на бесконечности) функция радиального распределения обращается в нуль. Аналогично тому, как для волновой функции электрона в ящике были узловые точки, в атоме водорода имеются *узловые поверхности*. Для радиальной функции распределения узловые поверхности — это концентрические сферы. Число их на единицу меньше полного числа максимумов и равно, следовательно, $n - l - 1$.

Функция $w(r)$ описывает радиальное распределение вероятности

нахождения электрона на разных расстояниях от ядра, а умноженная на заряд электрона (e) — распределение электронной плотности в пространстве. Это приводит к представлению о зарядовом электронном облаке, расположенном вокруг ядра в атоме. Можно считать, что подобное «электронное облако» возникает за счет усреднения всевозможных быстрых движений электрона по разным направлениям в пространстве. «Превращение» частицы в «облако» является следствием волновых свойств электрона.

На величину «радиуса» орбитали существенное влияние оказывает заряд ядра. Объединяя (IV.31) и (II.11), получим:

$$r_{\max}^{1s} = \frac{a_0}{Z} = \frac{1}{\alpha}. \quad (\text{IV.32})$$

Увеличение заряда ядра сильно «сжимает» электронное облако. Если в атоме водорода $r_{\max} = a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, то для $1s$ -орбитали урана $r_{\max} \cong 0,006 \text{ \AA}$.

§ 4. СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Вероятностный характер волновой функции не позволяет некоторые величины определять точно, а лишь как средние. Например, поскольку «точное расстояние» электрона от ядра неизвестно (нет полуклассических боровских орбит), то потенциальную энергию электрона в атоме водорода можно определить лишь как среднюю величину:

$$\bar{U} = -Ze^2 \left(\frac{\bar{1}}{r} \right), \quad (\text{IV.33})$$

где $\left(\frac{\bar{1}}{r} \right)$ — среднее значение величины, обратной радиусу.

Из теории вероятностей известно, что средние величины определяются по формуле

$$\bar{X} = \frac{\int X f(X) dX}{\int f(X) dX}, \quad (\text{IV.34})$$

где $f(X)$ — вероятностная функция (плотность) распределения.

В квантовой механике роль плотности вероятности $f(X)$ играет $|\psi|^2$. Поскольку волновая функция ψ обычно нормирована, то знаменатель выражения (IV.34) превращается в единицу, согласно условию (III.8).

Для среднего значения потенциальной энергии получим (см. упражнение 3-IV):

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \int |\psi|^2 \left(-\frac{Ze^2}{r} \right) dV = -Ze^2 \alpha = \\ &= -\frac{Z^2 e^2}{a_0} = -Z^2 \text{ а. е. э.} \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

Оператор \hat{U} — это оператор умножения и выражения $\int \hat{U} |\psi|^2 dV$ и $\int \psi \hat{U} \psi dV$ для него эквивалентны. Поэтому формула типа (IV.34)

для вычисления \bar{U} справедлива. В общем же случае с учетом произвольности оператора и комплексности ψ формула (IV.34) нуждается в обобщении. В квантовой механике для вычисления средних величин пользуются формулой

$$\bar{X} = \frac{\int \psi^* \hat{X} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \quad (\text{IV.36})$$

или, если ψ нормирована, то

$$\bar{X} = \int \psi^* \hat{X} \psi dV. \quad (\text{IV.37})$$

Среднее значение кинетической энергии (\bar{T}), вычисленное по (IV.37), равно (см. упр. 4-IV):

$$\bar{T} = \int \psi^* \hat{T} \psi dV = \frac{\alpha^2 a_0 e^2}{2} = \frac{Z^2 e^2}{2 a_0} = + \frac{Z^2}{2} \text{ а. е. э.} \quad (\text{IV.38})$$

Сравнивая (IV.35) с (IV.38), видим, что для водородоподобных систем:

$$|\bar{U}| = |\bar{T}|, \quad (\text{IV.39})$$

$$E = \bar{U} + \bar{T} = - \frac{Z^2}{2} = - \bar{T}, \quad (\text{IV.40})$$

т. е. теорема вириала для средних значений энергии в водородоподобных системах выполняется точно.

§ 5. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ n , l и m_l

Для системы, подобной атому водорода, например, Земля — Луна, в классической механике справедливы три закона сохранения: энергии (E), момента количества движения (M) и его проекции (M_z) на заданное направление (ось z).

В квантовой механике для величин E , M и M_z существуют собственные значения, которые находят при действии соответствующих операторов на волновые функции. Так, при действии оператора полной энергии (гамильтониана) \hat{H} на волновую функцию получаются собственные значения энергии — E_n . Для того чтобы найти эти собственные значения, необходимо решить уравнение Шредингера:

$$\hat{H} \psi = E \psi. \quad (\text{IV.2})$$

Для атома водорода решение уравнения (IV.2) приводит к формуле (IV.22) для собственных значений энергии E_n , которые определяются квантовым числом n .

Как показано в литературе [33], квантовое число l определяет собственные значения оператора момента количества движения (\hat{M}^2):

$$\hat{M}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi, \quad (\text{IV.41})$$

$$|M| = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (\text{IV.42})$$

Полученный результат полезно сопоставить с результатами теории

Бора — Зоммерфельда. В ней момент количества движения определялся азимутальным квантовым числом k :

$$M = k\hbar, \quad (\text{II.22})$$

которое характеризовало форму орбиты.

Видно определенное сходство (II.22) и (IV.42) и соответствие между числами k и l . Это соответствие тем лучше, чем больше l , поскольку при больших квантовых числах $l \cong l + 1$ и (IV.42) переходит в (II.22). При малых l отличия становятся заметными. Например, теория Бора — Зоммерфельда исключала случай с $l = 0$ и $M = 0$, который допустим в квантовой механике (гл. IV, § 6). Квантовое число l , определяющее величину момента количества движения, называется *орбитальным квантовым числом*. Квантовое число m_l определяет проекцию момента количества движения на ось z :

$$M_z = \hbar m_l \quad (\text{IV.43})$$

Поскольку m_l — целое число, то M_z принимает дискретные значения, и, таким образом, квантовая механика автоматически приводит к понятиям *пространственного квантования*, рассмотренным ранее в гл. II. Формула (IV.43) полностью тождественна (II.19).

При отсутствии внешних полей все ориентации вектора \vec{M} в пространстве равноправны. Внешнее магнитное поле «задает» направление в пространстве и состояния с различными m_l становятся неэквивалентными. Эти соображения и тесная связь механического момента с магнитным (см. гл. II) дают основания называть m_l *магнитным орбитальным квантовым числом*.

Поскольку, согласно (IV.12) $|m_l| \leq l$, то $|m_l^{\max}| = l$, а

$$M_z^{\max} = |m_l^{\max}| \hbar = l\hbar < \sqrt{l(l+1)} \hbar = |M|, \quad (\text{IV.44})$$

т. е. абсолютная величина момента всегда больше любой из его проекций, даже максимально возможной. Неравенство (IV.44) не случайно. В литературе [33] отмечается, что определенными являются лишь абсолютное значение момента количества движения $|M|$ и одна из его проекций (в данном случае — M_z). Проекции M_x и M_y неопределенные. Если бы $|M| = |M_z|$, то это значило бы, что вектор \vec{M} расположен вдоль оси z и проекции $M_x = M_y = 0$, т. е. определены. Таким образом, вектор \vec{M} всегда расположен под углом к оси z , а так как M_x и M_y не определены, то вектор \vec{M} прецессирует, описывая конусы с вершиной в начале координат. Таким образом, пространственная ориентация вектора \vec{M} задается только проекцией M_z (и длиной вектора \vec{M}).

§ 6. СПЕЦИФИКА s -СОСТОЯНИЙ

Рассмотрим s -состояния атома водорода. Для этих состояний $l = 0$ и, следовательно, $m_l = 0$. Из формул (IV.10) — (IV.13) видно, что при $l = m_l = 0$ угловая составляющая волновой функции

$$Y(\theta) = B = \text{const.} \quad (\text{IV.45})$$

Величину B легко найти из условия нормировки:

$$1 = \int_0^\pi |\Upsilon(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = B^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2B^2; \quad B = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (\text{IV.46})$$

Уравнение (IV.45) показывает, что угловая часть волновой функции для s -состояния не зависит от угла θ , и, следовательно, вероятность обнаружения электрона, пропорциональная $|\Upsilon(\theta)|^2$, для любых углов θ одинакова. Так как $m_l = 0$, то $\Phi(\varphi) = \text{const} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ (см. IV.5) и зависимость от угла φ также отсутствует.

Таким образом, в s -состоянии электронное облако *сферически симметрично*. Для s -состояния нет полуклассической аналогии типа боровских орбит, где электрон вращается вокруг ядра, находясь в одной плоскости. При $l = 0$ и $M = 0$ отсутствует момент количества движения и, следовательно, электрон не совершает орбитального движения, а только радиальное (к ядру и обратно), причем в совершенно произвольном направлении. Усреднение радиального движения электрона дает размазанное сферически симметричное облако вероятности. При рассмотрении радиальной составляющей для s -электронов (см. § 3 этой главы) видно, что в отличие от p -, d - и других электронов, s -электроны единственные, у которых волновая функция не обращается в нуль при $r = 0$, т. е. на ядре. Почему же электрон не «падает» на ядро, а s -состояния устойчивы, несмотря на отсутствие момента количества движения? Ответ на этот вопрос квантовая механика дает на основании рассмотрения соотношения неопределенностей для радиального движения, которое имеет вид:

$$\Delta r \Delta p_r \cong \hbar. \quad (\text{IV.47})$$

При попытке локализовать электрон в области, близкой к ядру $\Delta r \rightarrow 0$, Δp_r неограниченно увеличивается, что приводит к росту $\Delta T = \frac{\Delta p_r^2}{2m}$. Так как ΔT должна быть хотя бы того же порядка, что и \bar{T} , то безграничный рост Δp_r невозможен, а следовательно, Δr не может быть равно нулю. Оценить Δr можно без особого труда. Если $|\Delta T| \cong |E_{1s}| = \left| \frac{e^2}{2a_0} \right|$ согласно (IV.38), то

$$\Delta p_r = \sqrt{2mE_{1s}} = \frac{\hbar^1}{a_0}. \quad (\text{IV.48})$$

Сочетание (IV.47) и (IV.48) дает:

$$\Delta r \cong a_0 \cong 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

что на несколько порядков больше, чем размеры ядра $\simeq 10^{-14} \text{ см}$.

¹ Здесь использована формула (II.11), из которой следует, что $e^2 = \frac{\hbar^2}{ma_0}$.

§ 7. АНАЛИЗ УГЛОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Рассмотрим вид угловой составляющей волновой функции $\Upsilon(\theta)$ при $l > 0$. Для случая $|m_l| = l$ от полинома (IV.10) остается только $\sin^{|m_l|} \theta$

$$\Upsilon(\theta) = B \sin^{|m_l|} \theta = B \sin^l \theta. \quad (\text{IV.49})$$

Волновые функции $\Upsilon_{lm_l}(\theta)$ равны: $\Upsilon_{11} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$; $\Upsilon_{22} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$; $\Upsilon_{33} = \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2}} \sin^3 \theta$, соответственно, для p -, d - и f -состояний. Нормировка проведена в упр. 5-IV.

В отличие от s -состояния, где $|\Upsilon(\theta)|^2 = \text{const}$ для любых углов θ , вероятности $|\Upsilon(\theta)|^2$ для p -, d -, f - и т. д. состояний уже зависят от углов θ . Воспользовавшись функциями $\Upsilon(\theta)$, приведенными выше, легко рассчитать величины $|\Upsilon(\theta)|^2$ для различных значений угла θ . Затем график строится следующим образом. От вертикальной оси z ($\theta=0$) отсчитывается угол θ и проводится с начала координат радиус-вектор, по величине равный (или пропорциональный) полученному для данного угла θ значению $|\Upsilon(\theta)|^2$. Концы таких радиусов-векторов затем соединяются плавной линией. Построенные подобным образом графики для s -, p -, d - и f -функций приведены на рис. 6*. Из графиков видно, что с увеличением l орбитали становятся все более сплюснутыми, постепенно приближаясь к плоским боровским орбиталам (это отвечает рассмотренному в гл. II принципу соответствия: большие квантовые числа — ближе к классическому случаю).

Графические изображения на рис. 6 не содержат зависимости от угла φ . Это проекции полных угловых функций $\Upsilon(\theta)$, $\Phi(\varphi)$ на плоскость $\varphi = 0$ (xoz) (при $\varphi = 0$ $e^{\pm i m_l \varphi} = 1$). Для того чтобы получить полную картину, нужно полученные изображения вращать вокруг оси z . Если заменить m_l на $(-m_l)$, то изображения сохраняются, однако будут соответствовать вращению электрона вокруг оси z в обратном направлении [в соответствии со смыслом m_l (гл. IV, § 5), замена m_l на $(-m_l)$ — это переход от M_z к $-M_z$] и соответственно направление вектора (определяемое направлением вращения электрона) изменится на противоположное. «Размытость» орбиталей по углам θ связана с неопределенностью положения вектора \vec{M}

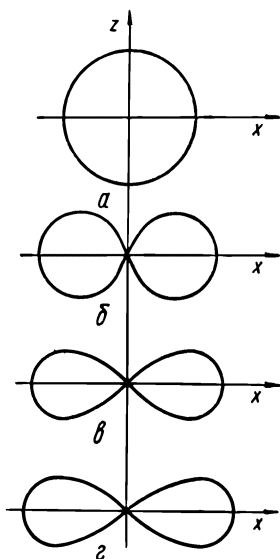


Рис. 6. Угловое распределение при $|m_l| = l$ для функций:

а) s ; б) p ; в) d ; г) f .

* Читателю рекомендуется проделать эту процедуру самому, используя приведенные значения $\Upsilon(\theta)$.

относительно осей x и y (см. § 5). Можно считать, что она обусловлена прецессией плоской орбиты (вектора \vec{M} вокруг оси z). Чем больше квантовое число l , тем меньше угол между вектором \vec{M} и осью z , тем менее существенна прецессия и тем более плоской становится орбиталь, превращаясь постепенно в боровскую орбиту. Напротив, чем меньше l , тем больше угол конуса прецессии. Если попытаться использовать эти представления для s -электронов, то прецессия была бы такой, что раствор конуса доходил бы до $\frac{\pi}{2}$, а это эквивалентно уничтожению вектора \vec{M} , т. е. прецессия переходит в «кувыркание» орбиты (вектора \vec{M}) и зависимость от θ исчезает.

Рассмотрим теперь более подробно полные угловые функции для p - и d -электронов.

Для $l = 1$ и $m_l = 1$

$$\psi_l^m = \psi_1^{+1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+i\varphi}, \quad (\text{IV.50})$$

а для $l = 1$ и $m_l = -1$

$$\psi_l^m = \psi_1^{-1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}. \quad (\text{IV.51})$$

Эти функции, как уже отмечалось выше, соответствуют двум подобным тороидальным «телам», но с разным направлением вращения электрона. Чаще, однако, используются не эти функции, а их линейные комбинации, соответствующие действительным частям ($\cos \varphi$ и $\sin \varphi$) решения. Из формулы Эйлера следует:

$$\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} = \cos \varphi, \quad \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2} = i \sin \varphi, \quad (\text{IV.52})$$

а функции

$$p_x = B \sin \theta \cos \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2 \sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi, \quad (\text{IV.53})$$

$$p_y = B \sin \theta \sin \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2 \sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi \quad (\text{IV.54})$$

— это линейные комбинации приведенных выше функций ψ_1^{+1} и ψ_1^{-1} (IV.50) и (IV.51). Функции p_x и p_y , с другой стороны, не соответствуют определенным магнитным квантовым числам m_l , а отвечают лишь их линейным комбинациям.

Нормирующий множитель для $\Phi(\varphi)$ у функций p_x и p_y равен не $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, а $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$, так как $\int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \pi$.

На рис. 7 приведены графические изображения орбиталей p_x и p_y , из которых видно, что эти функции вытянуты вдоль соответствующих осей декартовых координат.

Поскольку в полярных координатах $x = r \sin \theta \cos \varphi$, а $y = r \sin \theta \sin \varphi$, то p_x пропорционально $\frac{x}{r}$, а $p_y = \frac{y}{r}$, что еще раз оправдывает обозначение этих функций.

При $m_l = 0$ $\sin^{|m_l|} \theta = 1$, а $P_l^{|m_l|}(\cos \theta) = P_l(\cos \theta)$, согласно (IV.10). Для $l = 1$, согласно (IV.11) и (IV.13):

$$\psi_l^{m_l} = \psi_1^0 = p_z = B \cos \theta = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta. \quad (\text{IV.55})$$

Нормировка по $\Phi(\varphi)$ дает $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, так как здесь $\Phi(\varphi) = 1$, а нормировка по $\Upsilon(\theta)$ дает $\sqrt{\frac{3}{2}}$.

Поскольку $z = r \cos \theta$, то функция p_z пропорциональна $\frac{z}{r}$. Функция p_z ориентирована вдоль оси z и совершенно подобна функциям p_x и p_y .

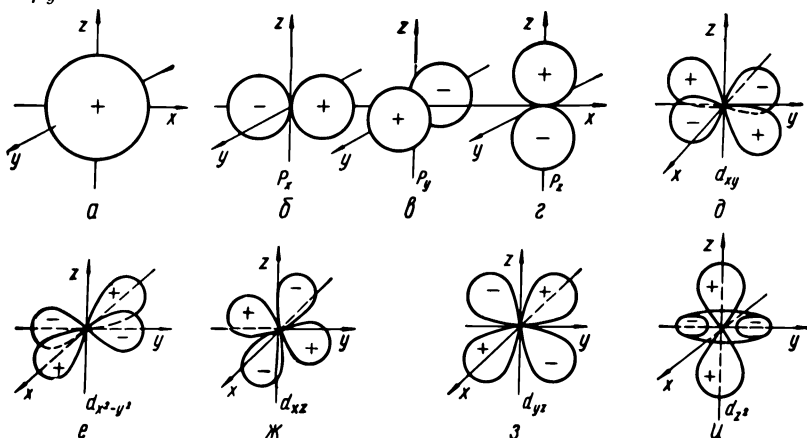


Рис. 7. Графические изображения для сферических гармоник:

а) s ; б) p_x ; в) p_y ; г) p_z ; д) d_{xy} ; е) $d_{x^2-y^2}$; ж) d_{xz} ; з) d_{yz} ; и) d_{z^2} .

Полное число функций, соответствующих данному значению l , равно $2l + 1$: s -функций — одна, p -функций — три, d -функций — пять: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} .

Графические изображения для всех s -, p - и d -функций приведены на рис. 7 (см. также упр. 6-IV). Функции p_x , p_y и p_z отличаются лишь ориентацией, у d -функций «выделяется» d_{z^2} , которая кажется отличной не только по ориентации, но и по форме, но это отличие кажущееся.

Используя очевидное тождество $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ для функции d_{z^2} , получим:

$$d_{z^2} = \frac{3z^2 - r^2}{r^2} = \frac{3z^2 - x^2 - y^2 - z^2}{r^2} = \frac{z^2 - x^2}{r^2} + \frac{z^2 - y^2}{r^2}, \quad (\text{IV.56})$$

т. е. орбиталь d_{z^2} представляет собой линейную комбинацию функций $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$, тождественных функции $d_{x^2-y^2}$ и остальным d -орбиталям по форме. Пользоваться набором из шести d -функций:

d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2-y^2}$ и $d_{z^2-x^2}$ нельзя, так как одна из трех последних функций не является линейно независимой и может быть выражена через две другие.

Как видно из приведенного рис. 7, функции p и d имеют узловые поверхности. Квантовое число $|m_l|$ определяет число узловых плоскостей, идущих вертикально через ось z .

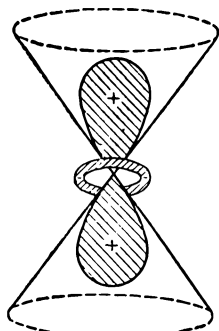


Рис. 8. Узловые поверхности d_{z^2} -орбитали.

Для p_x и d_{xz} — это плоскость zOy , для p_y и d_{yz} — плоскость zOx , для d_{xy} — плоскости zOy и zOx , а для $d_{x^2-y^2}$ — две плоскости, разделяющие I и II (соответственно III и IV) квадранты пополам.

Разность $l - |m_l|$ определяет число узловых поверхностей — конусов с вершиной в начале координат и осью, совпадающей с осью z . Для p_x , p_y , d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ $l = |m_l|$ и число таких конусов равно нулю. Функции p_z , d_{xz} и d_{yz} имеют по одному «конусу» с раствором $\frac{\pi}{2}$, т. е.

конусы здесь превращаются в плоскость xOy .

Для функции d_{z^2} : $l - |m_l| = l = 2$, т. е. узловых конусов — два. При переходе через них функция меняет знак, как это изображено на рис. 8.

Общее число узловых поверхностей для угловой части волновой функции равно l : для s -функций — 0, для p — 1, для d — 2 и т. д.

Иногда произведение функций $Y(\theta)$ $\Phi(\varphi)$ объединяют в одну функцию, зависящую от двух переменных (θ и φ), и называемую *угловой составляющей*, или *сферической гармоникой*.

§ 8. ПОЛНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ $\Psi_n l m_l$

Рис. 7 не учитывает зависимость ψ от r . Чтобы получить полную картину, необходимо объединить угловую и радиальную части:

$$\Psi_{nlm_l} = R_{nl} Y_{lm_l} \Phi_{m_l}. \quad (IV.57)$$

Выше (§ 3) отмечалось, что число узловых поверхностей (сфер) для радиальной части волновой функции равно $n - l - 1$. Таким образом, полное число узловых поверхностей равно $n - 1$, т. е. определяется только главным квантовым числом n . Следует отметить, что для электрона в ящике (см. гл. III, § 4) полное число узловых поверхностей также равнялось $n - 1$, причем, как и электрон в ящике, так и атом водорода в основном состоянии $1s$ * узловых поверхностей не имеет.

Полная волновая функция нагляднее всего изображается с помощью так называемых контурных диаграмм. На рис. 9 приведены контуры $2p_x$ орбитали в плоскости zOx . Контурные линии с $\Psi_{nlm_l} \rightarrow 0$ с одной стороны постепенно уходят в $\pm\infty$ вдоль оси x , а с другой — «сжимаются» вблизи узловой поверхности (плоскости yOz).

* Здесь единица отвечает главному квантовому числу.

Таким образом, полная волновая функция ψ_{nlm_l} зависит от трех квантовых чисел: главного квантового числа n , определяющего собственные значения энергии и полное число узловых поверхностей (а также «расстояние» электрона от ядра); орбитального квантового числа l , определяющего собственные значения момента количества движения (форму орбитали) и магнитного орбитального квантового числа m_l , определяющего собственные значения проекции (на ось z) момента количества движения (пространственную ориентацию орбитали).

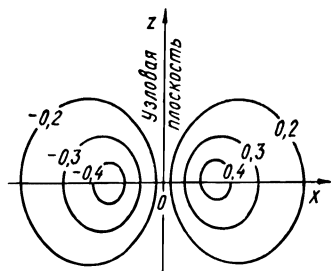


Рис. 9. Контурная диаграмма $2p_x$ -орбитали.

Функции ψ_{nlm_l} являются не только нормированными, но они также удовлетворяют требованию ортогональности, т. е.

$$\int \psi_{nlm_l}^* \psi_{n'l'm'_l} dV = 0, \quad (\text{IV.58})$$

если хотя бы одно из равенств $n = n'$, $l = l'$ или $m_l = m'_l$ нарушено. В упр. 7-IV приведены примеры, показывающие, что равенство (IV.58) для волновых функций атома водорода действительно выполняется.

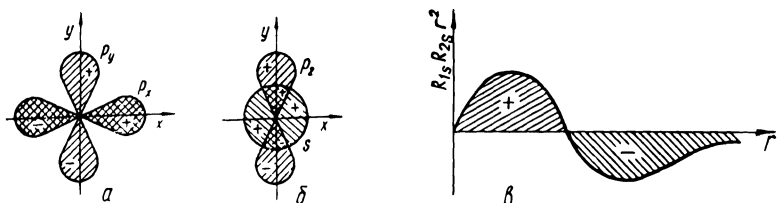


Рис. 10. Ортогональность водородных орбиталей:

а) p_x и p_y ; б) s и p_z ; в) $1s$ и $2s$.

Ортогональность двух волновых функций говорит о том, что эти орбитали либо не перекрываются, например p_x и p_y (рис. 10, а), либо перекрывание происходит таким образом, что положительные вклады в точности компенсируют отрицательные, например, при перекрывании орбиталей s и p_z (рис. 10, б) или $1s$ и $2s$ (рис. 10, в).

§ 9. СПИН ЭЛЕКТРОНА

Детальное изучение спектров и магнитных свойств атома водорода (и других атомов) привело к выводу, что проведенное выше описание с помощью волновой функции ψ_{nlm_l} , зависящей от трех квантовых чисел, не является полным. Наиболее ярко подтверждают это опыты Штерна и Герлаха по изучению магнитных свойств атомных пучков. Атом водорода в основном состоянии ($1s$) не должен взаимодействовать с магнитным полем, так как его орбитальный

магнитный момент равен нулю. Однако Штерн и Герлах обнаружили, что при пропускании пучка атомов водорода через сильное неоднородное магнитное поле этот пучок расщепляется на два. Поскольку орбитальный момент отсутствует, то магнитные свойства следует искать в самом электроне. Гаудсмит и Юленбек предположили, что электрон имеет свои собственные магнитный и механический моменты, и назвали это свойство электрона **спином**¹. При рассмотрении спина электрона можно воспользоваться формализмом, полученным для орбитального момента количества движения (и орбитального магнетизма) (см. гл. IV, § 5).

Аналогично (IV.42) спиновый момент (M_s) * электрона равен

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar, \quad (\text{IV.59})$$

где s — *спиновое квантовое число*.

Проекция s на заданное направление (ось z) определяется аналогично (IV.43):

$$M_z^s = m_s \hbar, \quad (\text{IV.60})$$

где m_s — *магнитное спиновое число*.

Как и для орбитального движения, аналогично (IV.12), $|m_s| \leq s$ и m_s принимает все значения от $-s$ до $+s$, т. е. всего $2s + 1$ значений.

Для одного электрона в атоме водорода опыты Штерна и Герлаха дали $2s + 1 = 2$, откуда $s = 1/2$, а возможных значений m_s два: $+1/2$ и $-1/2$.

Таким образом, в отличие от орбитальных квантовых чисел, которые могут быть только целочисленными, спиновое квантовое число принимает полуцелые значения. «Шаг» пространственного квантования, однако, здесь такой же, как и в орбитальном движении ($\Delta m_l = 1$), и равен единице [$\Delta m_s = +1/2 - (-1/2) = 1$].

Значения магнитного спинового квантового числа свидетельствуют о некотором отличии в спиновом магнетизме по сравнению с орбитальным.

Гипотезу спина Дирак обосновал при решении релятивистского волнового уравнения. В обычном же (нерелятивистском) уравнении Шредингера релятивистские эффекты не учитываются, а спиновое квантовое число вводится «извне» в виде экспериментально обоснованной гипотезы. Учет спина в дополнение к известной волновой функции ψ_{nlm_l} позволяет полностью объяснить все свойства атомных систем, в частности, понять атомные спектры. С учетом спина появляется дополнительное спиновое вырождение, в частности, основное состояние (1s) атома водорода оказывается вырожденным. Это вырождение снимается при наложении внешнего магнитного поля, и линии в спектре атома водорода будут представлять собой дублеты.

¹ Spin (англ.) — кручение, верчение.

* Все, что относится к орбитальному движению, будет в дальнейшем обозначаться с индексом «l».

Глава V

АТОМ ГЕЛИЯ

§ 1. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К АТОМУ ГЕЛИЯ. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

Полученные в предыдущей главе при рассмотрении атома водорода результаты служат основой для изучения многоэлектронных атомов. Решить уравнение Шредингера для *многоэлектронных* атомов можно лишь *приближенными* методами (точное решение нельзя получить из-за того, что не разделяются переменные). Одним из таких методов является *теория возмущений* (см. Приложение Б).

Эта теория возникла впервые в небесной механике при исследовании динамической задачи движения многих тел. Чтобы решить подобную задачу, например, для системы Солнце — Земля — Венера поступают следующим образом. Сначала рассматривают отдельно движения Солнце — Земля и Солнце — Венера и решают соответствующие задачи точно, а затем на полученные решения накладывают более слабое возмущающее взаимодействие Земля — Венера и решают задачу уже для трех тел.

Аналогичный подход можно использовать и в квантовой механике. Все основные трудности при решении задачи, связанные с появлением более одного электрона в атоме, возникают уже при наличии двух электронов, т. е. у атома гелия.

Атом гелия — это простейшая многоэлектронная система, поэтому для него приближенные вычисления можно довести до высокой степени точности, кроме того, на нем можно проиллюстрировать ряд закономерностей, относящихся ко всем многоэлектронным системам.

Гамильтониан для атома He имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{h}_{1,2}, \quad (\text{V.1})$$

где $\hat{H}_{1(2)} = \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$ — одночастичный (одноэлектронный) гамильтониан, r_i — расстояние от ядра до i -го электрона (i принимает значения 1 или 2), Z — заряд ядра, $\hat{h}_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}}$ — потенциальная энергия взаимодействия электронов 1 и 2 друг с другом; $r_{1,2}$ — расстояние между первым и вторым электронами.

В нулевом приближении пренебрегают взаимодействием электронов, то есть отбрасывают в гамильтониане член $\hat{h}_{1,2}$. Если взять полную волновую функцию (Ψ^0) в виде произведения одночастичных волновых функций ψ_1^0 и ψ_2^0 , то в уравнении Шредингера переменные легко разделить и для энергии атома He в нулевом приближении получим:

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0. \quad (\text{V.2})$$

Для каждого из электронов задача таким образом подобна задаче для водородоподобной системы (ион He^+). Поэтому, согласно (IV.23), получим:

$$E_1^0 = E_2^0 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (\text{V.3})^1$$

(Здесь и далее энергия приводится в атомных единицах).

Ограничимся пока рассмотрением основного состояния атома гелия ($n = 1$).

Согласно (V.2) и (V.3) для основного состояния атома He получим:

$$E^0 = -Z^2. \quad (\text{V.4})$$

Учет возмущающего действия \hat{h}_{12} дает поправку ϵ (первого приближения) к энергии нулевого приближения (E^0). Она равна:

$$\epsilon = \int \Psi^0 \hat{h}_{12} \Psi^0 dV. \quad (\text{V.5})$$

Поскольку $\Psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$, то (V.5) приобретает вид:

$$\epsilon = \int |\psi_1^0|^2 |\psi_2^0|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dV = \int \frac{e |\psi_1^0|^2 e |\psi_2^0|^2}{r_{12}} dV. \quad (\text{V.6})$$

Величины $|\psi_1^0|^2$ и $|\psi_2^0|^2$ — плотности вероятности нахождения первого и второго электронов, а произведения $e |\psi_1^0|^2$ и $e |\psi_2^0|^2$ — соответствующие электронные плотности. Таким образом, поправка к энергии ϵ имеет наглядный физический смысл — это усредненное по всему объему кулоновское отталкивание двух электронных облаков.

Интеграл

$$K = \int \frac{|\psi_1^0|^2 |\psi_2^0|^2}{r_{12}} dV \quad (\text{V.7})$$

называется **кулоновским**².

Для основного состояния (1s) атома гелия водородоподобная функция имеет вид:

$$\psi_{1s}^0 = N e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \quad (\text{V.8})$$

где N — нормирующий множитель.

Расчет ϵ с использованием функций (V.8) (см. Приложение В) дает:

$$\epsilon = \frac{5}{8} Z. \quad (\text{V.9})$$

Таким образом, энергия основного состояния атома гелия и его аналогов с учетом поправки ϵ равна:

$$E = E^0 + \epsilon. \quad (\text{V.10})$$

Вводя значения E^0 из (V.4) и ϵ из (V.9), получим:

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8} Z. \quad (\text{V.11})$$

¹ В общем случае $E_1^0 \neq E_2^0$. В (V.3) равенство выполняется, так как оба электрона эквивалентны.

² В атомной системе единиц ϵ (V.6) и K (V.7) совпадают. В этой системе единица заряда — заряд электрона ($e = 1$), единица длины — боровский радиус ($a_0 = 1$), единица энергии, равная $\frac{e^2}{a_0}$ а. е. э., была введена выше.

Для гелия $Z = 2$ и $E = -2,75$ а. е. э. Экспериментальное значение E , получаемое как сумма первого и второго ионизационных потенциалов, равно $-2,90$ а. е. э. Для гелиеподобных систем (Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} и т. д.) согласие между вычисленными и экспериментальными значениями энергии несколько лучше, чем для гелия, вследствие увеличения Z . Чем больше заряд ядра (Z), тем значительнее потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром ($-\frac{Ze^2}{r_l}$) и тем точнее выполняется основное требование для применения теории возмущений: возмущающее взаимодействие (здесь $\frac{e^2}{r_{12}}$) должно быть слабее основных взаимодействий.

§ 2. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

Чтобы улучшить согласие между теорией и экспериментом, можно воспользоваться вторым и последующими приближениями теории возмущений. Однако это не всегда удается из-за громоздкого расчета. Другой возможный путь — уточнение расчета поправки первого приближения ϵ за счет «улучшения» волновых функций. Сделать волновые функции более подходящими для данной задачи можно на основе физической интуиции, однако обычно в качестве руководящего начала выбирают **вариационный принцип**. Этот принцип утверждает следующее: если в волновую функцию ввести ряд параметров (a, b, c и т. д.) и, варьируя эти параметры, вычислять с помощью данной волновой функции $\Psi(a, b, c, \dots)$ энергию системы, то ближе всего к истинному значению энергии $E_{\text{ист}}$ расположено минимальное из всех полученных значений энергии $E_{\text{мин}}$. Если удачно подобрать $\Psi(a, b, c, \dots)$, то в пределе получим $E_{\text{мин}} = E_{\text{ист}}$, во всех остальных случаях $E_{\text{мин}} > E_{\text{ист}}$. Для нахождения параметров a, b, c, \dots используют известные условия определения экстремума: $\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{b, c, \dots} = 0$; $\left(\frac{\partial E}{\partial b}\right)_{a, c, \dots} = 0$ и т. д.

Вариационный принцип удобно продемонстрировать сначала на примере водородоподобного атома, для которого уже известно точное решение. В качестве пробной волновой функции для основного состояния атома водорода возьмем следующую:

$$\psi_{1s}(c) = Ne^{-cr}, \quad (\text{V.12})$$

где c — неизвестный варьируемый параметр. Заменяя в формулах (IV.35) и (IV.38) α на c , получим для полной энергии:

$$E(c) = \bar{U}(c) + \bar{T}(c) = -Ze^2c + \frac{c^2 a_0 e^2}{2}. \quad (\text{V.13})$$

Из условия $\frac{dE}{dc} = 0$ легко находим:

$$c_{\text{мин}} = \frac{Z}{a_0}. \quad (\text{V.14})$$

Таким образом, $\psi_{1s}(c) = Ne^{-\frac{Z}{a_0}r}$, что полностью совпадает с точным решением для $\psi_{1s}(V.8)$.

$$E(c)_{\text{мин}} = -Ze^2 \frac{Z}{a_0} + \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{a_0 e^2}{2} = -\frac{Z^2}{2} \frac{e^2}{a_0} \quad (V.15)$$

или в атомных единицах:

$$E(c)_{\text{мин}} = -\frac{Z^2}{2},$$

что совпадает с выражением (IV.24) для энергии основного состояния водородоподобного атома.

Поскольку a_0 величина постоянная, то варьирование c по сути сводится к варьированию Z в показателе волновой функции. Обозначив переменное значение Z через \tilde{Z} , получим из (V.13) и (V.14):

$$E(\tilde{Z}) = -\tilde{Z}^2 + \frac{\tilde{Z}^2}{2} \quad \text{а. е. э.} \quad (V.16)$$

Результат (V.16) весьма полезен при применении вариационного принципа к атому гелия. Согласно (V.10) и (V.2), полная энергия основного состояния атома гелия (E_{He}) равна удвоенной энергии водородоподобного атома плюс поправка $\epsilon = {}^5/8 \tilde{Z}$ (см. V.9), т. е.

$$E_{\text{He}}(\tilde{Z}) = 2E_{\text{H}}(\tilde{Z}) + \epsilon = -2\tilde{Z}^2 + \tilde{Z}^2 + {}^5/8 \tilde{Z}. \quad (V.17)$$

Варьируя по параметру \tilde{Z} , легко найдем из условия минимума $\frac{\partial E_{\text{He}}(\tilde{Z})}{\partial \tilde{Z}} = 0$, что

$$\tilde{Z}_{\text{мин}} = Z_{\text{эф}} = Z - {}^5/16. \quad (V.18)$$

Подставляя полученное значение $\tilde{Z}_{\text{мин}}$ в формулу (V.17), для полной энергии получим:

$$E_{1s}(\text{He}) = -Z^2 + {}^5/8 Z - \frac{25}{256}. \quad (V.19)$$

При $Z = 2$ это дает $E_{1s}(\text{He}) = -2,85 \text{ а. е. э.}$, что уже весьма близко к экспериментальному значению ($-2,90 \text{ а. е. э.}$).

§ 3. ЭКРАНИРОВАНИЕ

В рассмотренном выше случае вариационный метод приводит к результату, которому легко дать физическую интерпретацию.

Из формулы (V.18) видно, что каждый из электронов частично «экранирует» другой электрон от ядра, в результате чего электроны притягиваются к ядру слабее; это выражается в кажущемся уменьшении заряда ядра гелия от 2 до $Z_{\text{эф}} = 1 \frac{11}{16}$.

Каким же образом происходит экранирование, если оба электрона гелия эквивалентны и находятся на сходных орбиталях? Это проис-

ходит вследствие размытости электронного облака, часть электронного облака одного электрона всегда «заслоняет» второй от ядра. Более наглядно это можно представить себе следующим образом. Электроны двигаются независимо один от другого. Распределение плотности вероятности показывает, что всегда есть некоторая, отличная от нуля, вероятность обнаружения электрона ближе к ядру, чем на расстоянии «радиуса орбитали» (максимума электронной плотности). Таким образом, в некоторые моменты времени «первый» электрон окажется между ядром и «вторым» электроном и будет экранировать его от ядра, затем они поменяются ролями.

Величину

$$\sigma = Z - Z_{\text{эф}} \quad (\text{V.20})$$

называют *константой экранирования*. Для гелия $\sigma = \frac{5}{16} = 0,3125$.

Если бы один электрон двигался всегда на большом расстоянии от ядра, а другой — на близком, то $\sigma \cong 1$, что наблюдается, например, у атома лития. Два $1s$ -электрона расположены намного ближе к ядру, чем третий $2s$ -электрон, и эффективно экранируют его от ядра, так что третий электрон движется в поле приблизительно однозарядного иона Li^+ . Таким образом, воздействие одного электрона на другой сводится не только к кулоновскому отталкиванию между ними, но и к тому, что каждый из электронов влияет как на взаимодействие другого электрона с ядром, так и на его кинетическую энергию. Следует отметить, что наиболее чувствительна к изменению \tilde{Z} (иными словами, к изменению вида волновой функции) именно *кинетическая* энергия, поскольку она зависит от \tilde{Z} *квадратично* (а *потенциальная линейно*).

Кроме того, в нулевом приближении теорема вириала для атома Не выполняется так же, как она выполняется для водородоподобного атома, ибо $\bar{U} = -2Z^2$, а $\bar{T} = Z^2$ [сравнить с (IV.35) и (IV.38)]. Поправка $\epsilon = \frac{5}{8}Z$, учитывающая межэлектронное отталкивание в первом порядке теории возмущений, есть поправка к потенциальной энергии и $|\bar{U}| = |-2Z^2 + \frac{5}{8}Z| < |2\bar{T}| = |2Z^2|$, соответственно, $|E| \neq |\bar{T}|$, т. е. теорема вириала нарушается.

Улучшение волновой функции с помощью вариационного принципа приводит не только к улучшению результата для $E_{1s}(\text{He})$, но и позволяет восстановить требуемые теоремой вириала соотношения.

В самом деле,

$$\bar{T} = +Z_{\text{эф}}^2 = \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} = -E,$$

согласно (V.19).

Этот результат целесообразно проиллюстрировать графиком. Подставляя $Z = 2$ в (V.17) и объединяя члены с \tilde{Z} , получим:

$$E_{\text{He}}(\tilde{Z}) = \tilde{Z}^2 - 3,375\tilde{Z}, \quad (\text{V.22})$$

где первый член соответствует кинетической энергии, а второй — потенциальной. Графическое изображение $E_{\text{He}}(\tilde{Z})$ и ее составляющих $\bar{T}(\tilde{Z}) = \tilde{Z}^2$ и $\bar{U}(\tilde{Z}) = -3,375\tilde{Z}$ приведено на рис. 11. Из рисунка

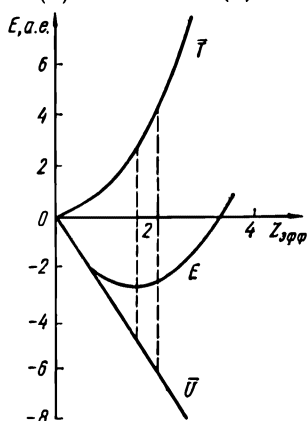


Рис. 11. Зависимость кинетической (\bar{T}), потенциальной (\bar{U}) и полной (E) энергий от параметра \tilde{Z} в атоме гелия.

видно, что $E(\tilde{Z})$ проходит через минимум.

Энергия $E(\tilde{Z})_{\text{мин}}$ ближе всего лежит к $E_{\text{ист}}$ в соответствии с требованиями вариационного принципа. При $\tilde{Z} = \tilde{Z}_{\text{мин}} = 1 \frac{11}{16}$

$|E| = \frac{1}{2} |\bar{U}| = |\bar{T}|$, т. е. выполняется

теорема вириала, при $\tilde{Z} = Z = 2$ (случай, соответствующий «неисправленным» волновым функциям) теорема вириала нарушается.

Несмотря на некоторую сложность пути (использование теории возмущений и вариационного принципа), простота окончательного результата

$$E = -Z_{\text{эф}}^2 = -(Z - \sigma)^2 \quad (\text{V.23})$$

приводит к наглядным идеям экранирования, сводящим межэлектронное отталкивание к ослаблению взаимодействия каждого электрона с ядром путем уменьшения эффективного заряда ядра по сравнению с предположением об отсутствии взаимодействия электронов (см. V.4).

§ 4. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Улучшить расчеты можно также на основе вариационного принципа, но в более общем плане. В волновую функцию не вводят никаких параметров, сохраняя ее общую форму — полная волновая функция (Ψ) задается в виде произведения одноэлектронных ψ_1 и ψ_2 . Минимизация энергии производится только при одном дополнительном условии — требовании нормировки для ψ_1 и ψ_2 ,

т. е. $\int \psi_1 \psi_1^* dV = 1$ и $\int \psi_2 \psi_2^* dV = 1$ (см. Приложение Г).

После выполнения всех операций получаем следующее уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i + V_i \psi_i = E_i \psi_i, \quad (\text{V.24})$$

где $V_i = -\frac{Ze^2}{r_i} + \int \frac{|\psi_j|^2 e^2}{r_{ij}} dV_j$, i и j для атома He принимают значения 1 или 2, если $i = 1$, то $j = 2$ и наоборот.

Уравнение (V.24) называется *уравнением Хартри*. Оно записано для i -го электрона и при его решении получают собственные значения энергии (E_i) этого электрона. Роль потенциала в этом уравнении выполняет функция V_i . Первая часть ее $\left(-\frac{Ze^2}{r_i}\right)$ — это куло-

новское взаимодействие данного (i -го) электрона с ядром, а вторая часть $\left(\int \frac{|\psi_j|^2 e^2}{r_{ij}} dV_i\right)$ зависит уже от координат другого (j -го) электрона и есть не что иное как потенциальная энергия усредненного по всем координатам j -го электрона взаимодействия i -го электрона с j -ым. Получается так, что i -й электрон движется в эффективном кулоновском поле, создаваемом j -м электроном (и ядром). Исходя из этой физической идеи эффективного усредненного потенциала, Хартри и получил впервые свое уравнение. Позднее Фок показал, что это уравнение вытекает из обобщенного вариационного принципа.

Решить уравнение Хартри сложно. Для того чтобы решить его для i -го (например, первого электрона), необходимо знать $V_{i=1}$, а для его вычисления нужно знать функцию $\psi_{j=2}$. Ее можно было бы получить из подобного уравнения, взяв $i = 2$, но для этого необходим потенциал $V_{i=2}$ и, следовательно, знание $\psi_{j=1}$ и т. д. Получается «порочный круг». Однако из него можно выйти методом последовательных приближений (итераций). Задаваясь каким-либо значением ψ_1 , вычисляя V_2 , а потом E_2 и ψ_2 . Затем находят V_1 и с его помощью уточняют ψ_1 и так далее. Процедура продолжается до тех пор, пока не будут получаться совпадающие, или, как их называют в этом случае, самосогласованные решения. Результирующая потенциальная функция V_i называется самосогласованным полем i -го электрона. Метод, используемый Хартри, получил поэтому название **метода самосогласованного поля**, а итерационная процедура была названа *самосогласованием*.

Метод Хартри приводит к одним и тем же результатам, независимо от выбора первоначальной функции. Если же вместо простых водородоподобных функций взять улучшенные, экранированные, то для самосогласования понадобится меньше циклов. Расчеты с самосогласованием дают, однако, лишь численные результаты. Это недостаток метода Хартри, так как аналитические выражения, в отличие от численных, удобнее использовать при дальнейших расчетах (например, молекулярных структур). Метод Хартри дает наилучший результат, если брать полную волновую функцию в виде произведения одноэлектронных волновых функций. Этот результат ($E = -2,86$ а. е. э.), впрочем, еще отличается от экспериментального ($-2,90$ а. е. э.) больше, чем на 1 эв (на 0,04 а. е. э.).

§ 5. УЧЕТ КОРРЕЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Чтобы улучшить результат расчета, следует, очевидно, отказать от одноэлектронного приближения ($\Psi = \psi_1\psi_2$). В чем же его недостаток?

Из трактовки физического смысла волновой функции следует, что вероятность обнаружения первого электрона пропорциональна $|\psi_1|^2$, второго — $|\psi_2|^2$, а первого и второго одновременного — $|\Psi^2|$. Поскольку $\Psi = \psi_1\psi_2$, то получим:

$$|\Psi^2| = |\psi_1^2| |\psi_2^2|. \quad (V.25)$$

Вероятность сложного события равна произведению вероятностей событий его составляющих лишь в том случае, когда последние происходят *независимо* одно от другого. Например, вероятность выпадения двух «пятерок» на обоих кубиках при игре в «кости» равна $1/36$, так как пятерки на каждом из кубиков появляются независимо одна от другой, а вероятность появления пятерки на любом из кубиков равна $1/6$.

Следовательно, при задании полной волновой функции Ψ в виде произведения $(\psi_1\psi_2)$ допускается, что движение каждого из электронов происходит независимо от другого. Это не столь уж плохое допущение и оно привело к вполне приличным результатам при расчете. Однако, если бы движение электронов было *скоррелировано* таким образом, чтобы они пореже подходили близко друг к другу, это уменьшило бы кулоновское отталкивание между ними и понизило бы энергию.

Корреляцию можно учесть, если ввести в волновую функцию члены, содержащие расстояние между электронами (r_{12}) в явном виде. Например, Хиллераас выбрал функцию вида:

$$\Psi = \psi_1\psi_2 (1 + ar_{12}) = \bar{e}^{c(r_1+r_2)} (1 + ar_{12}). \quad (V.26)$$

Параметр c имеет тот же смысл, что и ранее (см. V.14) и учитывает экранирование, а второй вариационный параметр a учитывает корреляцию (при $a = 0$ корреляции нет).

Расчет Хиллерааса дал: $Z_{\text{эф}} = 1,849$, $a = 0,364$. Полная энергия при использовании функции (V.26) равна $-2,891$ а. е. э., т. е. отличается от экспериментальной всего на $0,3\%$.

Сравним «поведение» коррелированной и некоррелированной волновых функций при $r \cong r_{\text{max}} = \frac{a_0}{Z} \cong 0,57$ $a_0 = r_1 = r_2$ (т. е. 1-й и 2-й электроны расположены на одинаковых расстояниях от ядра). Поскольку $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, то $r_{12}^{\text{max}} = r_1 + r_2 = 1,14a_0$, а $r_{12}^{\text{min}} = 0$. Получаем далее при $r_{12}^{\text{min}} = 0$:

$$\frac{|\Psi^2|_{\text{кор}}}{|\Psi^2|_{\text{некор}}} = 0,69; \quad (V.27)$$

а при $r_{12}^{\text{max}} = 1,14 a_0$:

$$\frac{|\Psi^2|_{\text{кор}}}{|\Psi^2|_{\text{некор}}} = 2,00.$$

Таким образом, коррелированная функция, по сравнению с некоррелированной, отражает уменьшение вероятности нахождения электронов на близких расстояниях и, напротив, увеличивает вероятность пребывания одного электрона подальше от другого. Как следствие этого понижается энергия системы, ибо уменьшается межэлектронное отталкивание. Коррелирование синхронизирует движение взаимодействующих электронов. Эта синхронность (*азимутальная корреляция*) означает, что если один электрон находится на расстоянии $0,57a_0$ от ядра, то вероятность обнаружения второго электрона в непосредственной близости от него приблизительно в три раза меньше, чем на таком же расстоянии ($0,57a_0$), но с другой стороны от ядра.

Учет корреляции при большем числе параметров (член $h(r_1 - r_2)^2$ учитывает стремление электронов не находиться одновременно на одном и том же расстоянии от ядра — *радиальная корреляция*) позволяет рассчитать энергию основного состояния атома гелия с точностью, совпадающей с экспериментом и даже ее превосходящей. Это свидетельствует о верности выбранного подхода к решаемой задаче. Благодаря атому водорода (и ему подобным системам) удалось «проверить» уравнение Шредингера для атомных систем. Атом гелия (гелиеподобные системы) можно использовать уже не только для одноэлектронной проблемы, а и для систем, где необходимо учитывать взаимодействие между электронами и применять приближенные методы.

Если для гелия и катионов Li^+ , Be^{2+} , V^{3+} и т. д. учет корреляции позволил уточнить результаты, то для иона H^- (тоже гелиеподобного) он оказался решающим. Расчеты без введения корреляции давали отрицательные значения энергии ионизации, поэтому анион H^- считался неустойчивым. Учет корреляции позволил Хиллераасу получить положительные энергии ионизации и доказать, что ион H^- является стабильным образованием. В ионе H^- заряд ядра равен $+1$ и взаимодействие электронов с ядром ослаблено по сравнению с гелием (и тем более с Li^+ , Be^{2+} , V^{3+} и т. д.). Поэтому межэлектронное отталкивание играет большую роль и снижение его вследствие учета корреляции в движении электронов весьма существенно. Таким образом, чем слабее связаны электроны, тем большее значение при их взаимодействии играет корреляция, тем важнее учитывать синхронизацию в их движении.

§ 6. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМА ГЕЛИЯ. СНЯТИЕ ВЫРОЖДЕНИЯ ПО l

Рассмотрим возбужденное состояние атома гелия, когда один из электронов находится в состоянии с $n = 2$ ($2s$ или $2p$), а второй в основном ($1s$) состоянии. В нулевом приближении энергия атома гелия (E^0) вычисляется по формуле (V.2), например:

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{He}}^0(1s\ 2s) &= E_{\text{He}}^0(1s) + E_{\text{He}}^0(2s), \\ E_{\text{He}}^0(1s\ 2p) &= E_{\text{He}}^0(1s) + E_{\text{He}}^0(2p) \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.28})$$

Поскольку для водородоподобного атома $E(2s) = E(2p)$, то в нулевом приближении $E_{\text{He}}^0(2s) = E_{\text{He}}^0(2p)$, т. е. уровни с одинаковым l остаются вырожденными.

Расчет в первом приближении теории возмущений, учитывающий межэлектронное отталкивание, дает для кулоновских интегралов следующие численные значения

$$\left. \begin{aligned} K_{2s} &= \int \frac{|\psi_{1s}^2| |\psi_{2s}^2|}{r_{12}} dV = 0,420, \\ K_{2p} &= \int \frac{|\psi_{1s}^2| |\psi_{2p}^2|}{r_{12}} dV = 0,486. \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.29})$$

Эти результаты свидетельствуют о следующем. Во-первых, как K_{2s} , так и K_{2p} намного меньше $K_{1s} = 1,25$ (см. V.9 при $Z = 2$), т. е. кулоновское отталкивание между электронами существенно уменьшается, когда электроны находятся на разных орбиталях ($2s$ и $1s$, $2p$ и $1s$), а не на одной и той же (в основном состоянии оба были на $1s$ -орбитали).

Во-вторых, $K_{2s} < K_{2p}$ и как следствие этого уровень E_{2s} лежит глубже, чем E_{2p} (кулоновские интегралы дают положительный вклад в энергию), т. е. *возмущение снимает вырождение по l* . Во всех многоэлектронных атомах энергия становится функцией не только главного квантового числа (n), но и орбитального (l), причем при равных значениях n более низкую энергию имеют уровни с минимальным значением l [в рассмотренном выше случае $E_{2s} (l = 0) < E_{2p} (l = 1)$ при $n = 2$]. Этот результат может быть истолкован с помощью представлений об экранировании. Глубже расположенный электрон (электроны, здесь $1s$) экранирует (экранируют) более внешние (здесь $2s$ и $2p$) от ядра. Электроны, расположенные на более проникающих внешних орбиталях (здесь $2s$ более проникающая, чем $2p$), экранируются хуже, легче и ближе проникают к ядру, сильнее притягиваются, что ведет к понижению энергии. Проницаемость же орбиталей зависит (см. гл. IV, § 3) от квантового числа l : чем меньше l , тем больше проницаемость. Это и приводит к тому, что с ростом l энергия увеличивается (при фиксированном главном квантовом числе n). В атоме водорода, где всего лишь один электрон, эффект экранирования отсутствует (так как нет межэлектронного отталкивания) и уровни с различными l вырождены. Первому возбужденному состоянию ($n = 2$) в атоме водорода соответствует один терм, в атоме же гелия вследствие снятия вырождения по l должны наблюдаться два энергетических уровня, соответствующих $2s$ - и $2p$ -орбиталям.

§ 7. ОБМЕННОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ. РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Опыт, однако, показал, что первому возбужденному состоянию соответствует не два, а четыре уровня. Аналогичная «двойственность» наблюдается и для более высоких возбужденных состояний атома гелия. В чем ее причина? Чтобы выяснить ее, необходимо более детально рассмотреть волновые функции, используемые при расчете межэлектронного отталкивания. Для основного состояния (без учета корреляции) это было произведение $(1s)_1 (1s)_2$ (1 и 2 — «номера» электронов, одноэлектронные орбитали обозначены просто квантовыми числами n и l). Перестановка электронов 1 и 2 местами здесь ничего не меняет, так как оба электрона эквивалентны и находятся на одной и той же орбитали $1s$. В случае же возбужденных $2s$ -состояний, кроме функции $\Psi_I = (1s)_1 (2s)_2$ можно использовать также функцию $\Psi_{II} = (1s)_2 (2s)_1$, где уже первый электрон находится в возбужденном состоянии, а второй в основном. Не существует никаких физических «меток», с помощью которых можно было бы отличить один электрон от другого, все электроны тождественны (они имеют

равную массу, равный заряд и т. д.). Поэтому функция Ψ_{II} будет столь же хорошим решением уравнения Шредингера, как и Ψ_I . В гл. III, § 4 было показано, что если две функции (Ψ_I и Ψ_{II}) являются решениями уравнения Шредингера, то решением будет и любая их линейная комбинация

$$\Psi = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II}. \quad (V.30)$$

Коэффициенты c_I и c_{II} отражают «вклады» функций Ψ_I и Ψ_{II} в полную функцию Ψ .

Использование функции (V.30) в теории возмущений (см. Приложение Б) приводит к следующим уравнениям для коэффициентов c_I и c_{II} :

$$\left. \begin{aligned} c_I (K - \epsilon) + c_{II} A &= 0, \\ c_I A + c_{II} (K - \epsilon) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (V.31)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} K &= \int \Psi_I \hat{h}_{12} \Psi_I dV = \int \Psi_{II} \hat{h}_{12} \Psi_{II} dV, \\ A &= \int \Psi_I \hat{h}_{12} \Psi_{II} dV = \int \Psi_{II} \hat{h}_{12} \Psi_I dV. \end{aligned} \right\} \quad (a) \quad (b) \quad (V.32)$$

ϵ — поправка первого порядка к энергии нулевого приближения. Уравнения (V.31) имеют нетривиальные (отличные от нуля) решения для коэффициентов c_I и c_{II} лишь в том случае, когда соответствующий детерминант равен 0:

$$\begin{vmatrix} K - \epsilon & A \\ A & K - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (V.33)$$

Детерминант подобного типа называется *вековым*. Если его раскрыть, получим:

$$\epsilon_{A,S} = K \pm A \quad (V.34)$$

(смысл индексов «A» и «S» будет пояснен ниже, в § 8 этой главы).

Рассмотрим интегралы K и A , входящие в (V.34). Подставляя выражения для Ψ_I и Ψ_{II} в (V.32, a), получим ($\hat{h}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$):

$$K = \int \frac{|(1s)_1|^2 |(2s)_2|^2}{r_{12}} dV = \int \frac{|(1s)_2|^2 |(2s)_1|^2}{r_{12}} dV. \quad (V.35)$$

Это уже известный кулоновский интеграл (см. V.7 и V.29) (в силу эквивалентности 1-го и 2-го электронов оба интеграла в (V.35) тождественны).

Интеграл A называется **обменным**. Подставляя Ψ_I и Ψ_{II} в (V.32, б), получим:

$$A = \int \frac{(1s)_1(2s)_2(1s)_2(2s)_1}{r_{12}} dV. \quad (V.36)$$

Кулоновский интеграл *в атомах* всегда *положителен*, так как все входящие в него величины $|1s|^2$, $|2s|^2$, r_{12} положительны. В обменный же интеграл входят не квадраты волновых функций, а их произведения, которые могут быть как положительными, так и отрицательными. Тем не менее обменные интегралы *в атомах* всегда *положительны*. Это можно обосновать и не вычисляя их в каждом конкретном случае.

Соответствующий (V.36) интеграл без r_{12} равен нулю из-за ортогональности $1s$ - и $2s$ -функций. Это является следствием того (см. гл. IV, § 8), что «районы» с «положительным» перекрытием в точности компенсируются «районами» с «отрицательным» перекрытием. Если теперь рассмотреть два электрона, то нетрудно заметить, что положительные вклады в обменный интеграл получаются тогда, когда оба электрона попадают в один и тот же район (безразлично в положительный или отрицательный). Если же электроны попадают в разные районы, то вклады в обменный интеграл отрицательны. Когда же электроны находятся в разных районах, r_{12} велико, а когда в одном и том же, то r_{12} мало. Поэтому отрицательные вклады меньше, чем положительные (r_{12} — в знаменателе), и обменный интеграл в атомах всегда положителен.

Полная энергия уровня:

$$E_{A,S} = E^0 + \epsilon_{A,S} = E^0 + K \pm A. \quad (V.37)$$

Так как $A > 0$, то ниже расположен уровень с энергией

$$E_A = E^0 + K - A, \quad (V.38)$$

а выше

$$E_S = E^0 + K + A. \quad (V.39)$$

§ 8. ОБМЕННОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Подставляя (V.34) в (V.30), легко найти c_I и c_{II} и, следовательно, вид волновых функций, соответствующих энергиям E_A и E_S . Прделав это (с учетом нормировки Ψ и ортогональности Ψ_I и Ψ_{II}), получим:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II}), \quad (V.40)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II}). \quad (V.41)$$

Индексы у волновых функций отвечают индексам у энергий.

Волновая функция Ψ_S является *симметричной*, а функция Ψ_A — *антисимметричной* по отношению к перестановке первого и второго электронов местами. При подобной процедуре функция $\Psi_I = (1s)_1 \times (2s)_2$ переходит в $\Psi_{II} = (2s)_1 (1s)_2$, поэтому симметричная функция Ψ_S остается без изменения, а антисимметричная Ψ_A — меняет знак на противоположный.

В нулевом приближении симметричная и антисимметричная волновые функции Ψ_S и Ψ_A описывают состояния с одинаковой энергией, следовательно, эти состояния вырождены. В силу ортогональности функций Ψ_I и Ψ_{II} * получим:

$$|\Psi_S|^2 = |\Psi_A|^2 = \frac{|\Psi_I|^2 + |\Psi_{II}|^2}{2}.$$

Таким образом, в нулевом приближении вероятности нахождения системы в симметричном или в антисимметричном состоянии оди-

* Ортогональность функций Ψ_I и Ψ_{II} есть следствие ортогональности $1s$ - и $2s$ -орбиталей.

наковы. Этот особый, ранее не встречавшийся, тип вырождения называется *обменным*. Подобное вырождение возможно только в системах, состоящих из нескольких частиц (электронов), и является следствием *тождественности, неразличимости микрочастиц*.

Под действием возмущения ($\hat{h}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$) обменное вырождение снимается и симметричная (Ψ_S) и антисимметричная Ψ_A волновые функции начинают описывать состояния с разной энергией (снятие обменного вырождения, однако, вовсе не означает, что при этом появилась возможность, позволяющая различать электроны).

Как показывает проведенный выше расчет, более низкой энергии соответствует уровень E_A , отвечающий антисимметричной функции Ψ_A , а более высокой — уровень E_S , соответствующий симметричной функции Ψ_S . Это связано с тем (см. V.34), что обменный интеграл A в атоме гелия (и во всех других атомах) — положительная величина.

К тому, что решения уравнения Шредингера должны быть симметричными или антисимметричными можно прийти и не решая вековое уравнение. Изобразим процесс перестановки первого и второго электронов местами как действие некоторого *оператора перестановки* P_{12} на волновую функцию. Если электроны два раза поменять местами, дважды подействовав оператором P_{12} на волновую функцию (Ψ), то все должно вернуться в исходное состояние, т. е. приходим к тождеству

$$(P_{12})^2 \Psi = \Psi. \quad (V.42)$$

Из равенства (V.42) следует, что $P_{12} = \pm 1$, т. е. при перестановке первого и второго электронов местами волновая функция (Ψ) либо остается неизменной (это симметричная функция), либо меняет знак (антисимметричная).

Рассмотрим свойства симметричной (Ψ_S) и антисимметричной (Ψ_A) функций. Если оба электрона поместить на одну и ту же орбиталь, скажем $1s$, то $\Psi_I = \Psi_{II} = (1s)_1(1s)_2$ и симметричная функция Ψ_S превратится при этом в простое произведение $(1s)_1(1s)_2$ одноэлектронных волновых функций (с точностью до нормирующего множителя), а антисимметричная обратится в нуль. Значит, *тождественные состояния нельзя описать с помощью антисимметричной функции*. Это свойство антисимметричной функции наглядно проявляется, если ее записать в виде *определителя*. Например, для исходных орбиталей $1s$ и $2s$ получим, рассматривая соответствующий определитель:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 & (2s)_1 \\ (1s)_2 & (2s)_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s)_1(2s)_2 - (1s)_2(2s)_1], \quad (V.43)$$

что находится в полном согласии с (V.41).

Если же исходные орбитали тождественны ($1s$ и $1s$), то, как нетрудно видеть,

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_1 \\ (1s)_2 & (1s)_2 \end{vmatrix} = 0. \quad (V.44)$$

(Одно из основных свойств определителя — равенство его нулю при наличии тождественных столбцов или строк).

На данной стадии изучения полезно уточнить понятие «орбиталь». В гл. IV оно было определено как синоним термина «волновая функция». При изучении систем, содержащих более одного электрона, термин *орбиталь* употребляется как синоним понятия *одноэлектронная волновая функция*. Например, можно говорить об $1s$ - и $2s$ -орбиталях, но для Ψ_S и Ψ_A годятся уже только термины симметричная и антисимметричная волновые функции.

§ 9. УЧЕТ СПИНА ЭЛЕКТРОНА

Учет спина, как это было показано в предыдущей главе, приводит к дополнительному вырождению электронов в атомах. В атоме водорода был один электрон, и соответственно двум значениям спинового магнитного квантового числа $m_s = (+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ вырождение по спину было двукратным. Обозначим спиновое состояние с $m_s = +\frac{1}{2}$ через α , а $m_s = -\frac{1}{2}$ через β . α и β можно назвать одноэлектронными спиновыми орбиталями. Из этих спиновых орбиталей нужно скомбинировать полные спиновые функции для двух электронов. Если размещать два электрона (1 и 2) по двум орбиталям (α и β), то всего получим четыре сочетания: 1) $\alpha 1 \alpha 2$, 2) $\alpha 1 \beta 2$, 3) $\alpha 2 \beta 1$ и 4) $\beta 1 \beta 2$. Полные спиновые функции, как и орбитальные, должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к перестановке электронов. Функции 1 и 4, в которых оба электрона находятся на одной и той же орбитали, являются симметричными вследствие эквивалентности 1 и 2 электронов [аналогично координатной функции, описывающей основное состояние атома гелия $\Psi_S = (1s)_1(1s)_2$].

Обозначим их следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} S_S^{+1} &= \alpha 1 \alpha 2, \\ S_S^{-1} &= \beta 1 \beta 2. \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.45})$$

Индекс справа сверху показывает значение проекции суммарного спина, т. е. спинового магнитного числа $M_s = \sum m_s$ всего атома He. У обеих функций (V.45) спины электронов расположены «параллельно» друг другу. Условно это можно изобразить следующим образом:

$$S_S^{+1} (\uparrow \uparrow), \quad S_S^{-1} (\downarrow \downarrow).$$

Спиновые функции 2 и 3 не являются ни симметричными, ни антисимметричными, а переходят одна в другую при перестановке электронов. Из них необходимо образовать линейные комбинации — симметричную:

$$S_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha 1 \beta 2 + \alpha 2 \beta 1) \quad (\text{V.46})$$

и антисимметричную:

$$S_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha 1 \beta 2 - \alpha 2 \beta 1). \quad (\text{V.47})$$

В атоме гелия с высокой степенью точности можно считать энергию не зависящей от спина ¹, поэтому все четыре спиновых функции должны отвечать одной и той же энергии и быть вырожденными.

¹ Тонкая структура спектров и полное снятие спинового вырождения рассматриваются в следующей главе.

§ 10. ПРИНЦИП ПАУЛИ

Исходя из рассмотренного выше, можно было бы предложить каждый энергетический уровень в атоме гелия четырехкратно вырожденным. Опыт, однако, показывает, что в спектре гелия таких уровней нет, а есть лишь трехкратно вырожденные — триплеты и невырожденные уровни — синглеты. Четыре спиновые волновые функции (V.45), (V.46) и (V.47) можно разбить на группы, в одну из которых входило бы три функции, а в другую — одна.

1-я группа — три симметричные спиновые волновые функции: S_S^{+1} , S_S^0 и S_S^{-1} . Для них полное спиновое квантовое число S (аналогичное числу s для одного электрона, см. гл. IV, § 12) равно 1, а его проекция M_S принимает соответственно три значения $+1$, 0 и -1 (через единицу). Эта группа и дает триплет.

2-я группа — одна антисимметричная спиновая волновая функция, для которой $S = 0$ и $M_S = 0$. Это синглет.

Опыт показал, что во всех возбужденных состояниях атома гелия триплеты лежат ниже, чем синглеты, т. е. триплеты отвечают состояниям, описываемым антисимметричной орбитальной волновой функцией, а синглеты — состояниям с симметричной орбитальной функцией. Наблюдается такая закономерность: симметричной орбитальной функции (Ψ_S) соответствует антисимметричная спиновая (S_A), и, наоборот, антисимметричной орбитальной (Ψ_A) соответствует симметричная спиновая S_S (трижды вырожденная). При таком сочетании орбитальных и спиновых функций *полная волновая функция атома, равная произведению спиновой функции на орбитальную, всегда будет только антисимметричной*. Это утверждение, полученное Паули при анализе атомных спектров, носит название **принципа Паули**.

Для возбужденных состояний атома гелия, которые описываются симметричными и антисимметричными орбитальными волновыми функциями, возможны как триплетные, так и синглетные спиновые состояния. В основном же состоянии, описываемом только симметричной орбитальной функцией, спиновая функция, как это следует из принципа Паули, может быть лишь антисимметричной. Поэтому основное состояние атома гелия невырождено, синглетно.

Поскольку полные волновые функции Φ антисимметричны, их следует записывать в виде детерминанта. Например, для атома He в основном состоянии

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1\alpha 1 & (1s)_2\alpha 2 \\ (1s)_1\beta 1 & (1s)_2\beta 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s)_1(1s)_2 [\alpha 1\beta 2 - \beta 1\alpha 2]. \quad (\text{V.48})$$

Для возбужденного состояния $(1s2s)$ получим:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1\alpha 1 & (1s)_2\alpha 2 \\ (2s)_1\alpha 1 & (2s)_2\alpha 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha 1\alpha 2 \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_2 \\ (2s)_1 & (2s)_2 \end{vmatrix} = S_S^{+1}\Psi_A. \quad (\text{V.49})$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1\beta 1 & (1s)_2\beta 2 \\ (2s)_1\beta 1 & (2s)_2\beta 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta 1\beta 2 \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_2 \\ (2s)_1 & (2s)_2 \end{vmatrix} = S_S^{-1}\Psi_A \quad (\text{V.50})$$

(см. V.43 и V.45).

Для описания функций $\Phi_3 = S_S^0 \Psi_A$ и $\Phi_4 = S_A^0 \Psi_S$ необходимо брать не просто детерминанты, составленные из полных одноэлектронных функций (произведений спиновых и координатных орбиталей для каждого электрона: $(1s)_1\alpha 1$, $(2s)_2\beta 2$ и т. д.), а их линейные комбинации:

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_5 + \Phi_6), \quad (V.51)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_5 - \Phi_6), \quad (V.52)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1\alpha 1 & (1s)_2\alpha 2 \\ (2s)_1\beta 1 & (2s)_2\beta 2 \end{vmatrix}, \quad \text{а} \\ \Phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1\beta 1 & (1s)_2\beta 2 \\ (2s)_1\alpha 1 & (2s)_2\alpha 2 \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (V.53)$$

Более детально принцип Паули и следующие из него выводы рассматриваются в следующей главе.

Глава VI

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

§ 1. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ. ЗАПРЕТ ПАУЛИ

Предположим, что есть N электронов и для их размещения в атоме имеется N орбиталей. Каждая из одноэлектронных орбиталей задается значениями четырех квантовых чисел (n , l , m_l и m_s) и отличается от другой одноэлектронной функции, по крайней мере, одним из четырех квантовых чисел. Наиболее простой способ составления полной волновой функции атома (Φ) из одноэлектронных орбиталей заключается в помещении первого электрона на первую орбиталь, второго на вторую и т. д. и затем в перемножении одноэлектронных волновых функций:

$$\Phi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdots \varphi_N(N). \quad (VI.1)$$

Рассматривая атом гелия, можно было убедиться в том, что подобная функция обладает, по крайней мере, двумя существенными недостатками. Во-первых, она не учитывает неразличимости микрочастиц, невозможности приписать данному электрону данную орбиталь (физические возможности для нумерации электронов отсутствуют), а во-вторых, полная волновая функция должна удовлетворять принципу Паули, т. е. быть антисимметричной по отношению к перестановке электронов.

Оба эти условия, как отмечалось в предыдущей главе, можно

учесть, если записать полную волновую функцию в виде детерминанта:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (\text{VI.2})$$

называемого *определителем (детерминантом) Слетера*. Число различных произведений, появляющихся при раскрытии детерминанта, равно $N!$, т. е. числу перестановок из N элементов. Это приводит, с учетом нормировки исходных одноэлектронных функций $\varphi_i(j)$,

к появлению перед детерминантом нормирующего множителя $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ (у атома гелия $N = 2$, а нормирующий множитель равен $\frac{1}{\sqrt{2!}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$).

Каждому номеру орбитали соответствует свой набор квантовых чисел. Например, орбитали атома бериллия в основном состоянии можно пронумеровать так:

$$1 - 1s_0\alpha; \quad 2 - 1s_0\beta; \quad 3 - 2s_0\alpha; \quad 4 - 2s_0\beta$$

(квантовое число l , как и раньше, обозначается буквой, а m_l — индексом справа, внизу у этой буквы, α и β отвечают значениям m_s , равным $+1/2$ и $-1/2$ соответственно).

Полная волновая функция для атома бериллия имеет вид:

$$\Phi = \frac{1}{2\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) & 1s_0\alpha(4) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) & 1s_0\beta(4) \\ 2s_0\alpha(1) & 2s_0\alpha(2) & 2s_0\alpha(3) & 2s_0\alpha(4) \\ 2s_0\beta(1) & 2s_0\beta(2) & 2s_0\beta(3) & 2s_0\beta(4) \end{vmatrix}. \quad (\text{VI.3})$$

Полная волновая функция однозначно записывается в виде соответствующего детерминанта, когда число электронов равно числу орбиталей.

Посмотрим, что произойдет, когда число электронов станет больше числа орбиталей. Например, попробуем разместить в атоме три электрона, используя две орбитали (гелия) $1s_0\alpha$ и $1s_0\beta$. В этом случае два из трех электронов попадут на одну и ту же орбиталь (скажем, на $1s_0\alpha$), и полная волновая функция будет иметь вид:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) \\ 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) \end{vmatrix}. \quad (\text{VI.4})$$

В детерминанте (VI.4) первая строка равна третьей и потому этот определитель тождественно равен нулю. Следовательно, число орбиталей в атоме должно быть, по крайней мере, равно числу электронов и потому *в атоме не может быть более одного электрона с четырьмя одинаковыми квантовыми числами*. Последнее утверждение есть иная (менее общая) формулировка принципа Паули. Эта формулировка и была первоначально предложена Паули и носила название **запрет Паули**. Она весьма удобна при рассмотрении распределения электронов в атоме и принципов построения периодической системы элементов.

§ 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Используя принцип Паули, можно приступить к постепенному заполнению энергетических уровней электронами, учитывая, что каждый электрон стремится занять наиболее низко (энергетически) расположенный уровень (свободный). Эти два принципа (запрет Паули и сохранение минимума энергии) получили название «*принципа построения*» (Aufbauprinzip).

Наиболее простая картина получилась бы, если бы в качестве орбиталей, на которых можно размещать электроны, использовались водородоподобные. Тогда заполнение атомов электронами происходило бы по слоям, соответствующим значениям главного квантового числа n , равным 1, 2, 3, 4 и т. д. Причем, как было показано в гл. IV, максимальное вырождение (максимальное число различных орбиталей) по n равно n^2 без учета спина, а с учетом спина, соответственно $2n^2$. Следовательно, в первом слое можно разместить два электрона, во втором — восемь, в третьем — восемнадцать и т. д.

Что же происходит в действительности?

До некоторой степени картина соответствует изображенной выше. Сначала заполняется слой с $n = 1$, в котором размещается всего два электрона (водород и гелий). Затем происходит заполнение второго слоя, так как две спин-орбитали первого слоя уже заполнены, а принцип Паули запрещает последующим электронам располагаться в этом слое. Второй слой вмещает восемь элементов (литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор и неон).

При переходе к третьему слою эта «идеальная» картина нарушается. Вместив всего восемь электронов (вместо «положенных» восемнадцати) у элементов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, серы, хлора, аргона третий слой перестает заполняться и «уступает дорогу» четвертому.

Причина нарушения «идеальной» картины состоит во взаимодействии (отталкивании) электронов. Учет взаимодействия электронов, как это было показано в предыдущей главе, снимает вырождение по l и уровни с разными орбитальными квантовыми числами (при одинаковых n) имеют уже разную энергию, причем высокая энергия соответствует большим значениям l . Например, для атома гелия было показано, что возбужденный $2s$ -уровень лежит ниже, чем $2p$. Зависимость энергии от квантового числа l приводит к тому, что даже там, где «идеальная» картина выполняется (второй период), заполнение идет таким образом, что сначала заполняются $2s$ -уровни (литий и бериллий), а лишь затем $2p$ (бор, углерод, азот, кислород, фтор, неон).

Опыт показывает, что нецелесообразно рассматривать «идеальную» картину (энергия и заполнение — функции только n) и затем вводить «поправки», учитывающие зависимость энергии от l , поскольку эти «поправки» весьма велики. Поэтому разумнее сразу рассматривать энергию в многоэлектронных атомах как функцию двух квантовых чисел: n и l . Заполнение электронных оболочек в атомах почти без исключений следует *правилу « $n + l, n$ »*, которое гласит:

уровни в атомах заполняются в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел, а при заданной сумме $n + l$ в порядке увеличения числа n . Табл. 1 иллюстрирует это правило.

Каждому атому отвечает определенная электронная конфигурация: гелию $1s^2$, азоту $1s^2 2s^2 2p^3$ и т. д. Электронные конфигурации для внутренних электронов обычно заменяют обозначением атома

Таблица 1

Электронные конфигурации атомов и $n + l$, n -правило

$n + l$	n	l	Заполняемая оболочка	Элементы
1	1	0	$1s$	H, He
2	2	0	$2s$	Li, Be
3	2	1	$2p$	B—Ne
3	3	0	$3s$	Na, Mg
4	3	1	$3p$	Al—Ar
4	4	0	$4s$	K, Ca
5	3	2	$3d$	Sc—Zn
5	4	1	$4p$	Ga—Kr
5	5	0	$5s$	Rb, Sr
6	4	2	$4d$	Y—Cd
6	5	1	$5p$	In—Xe
6	6	0	$6s$	Cs, Ba
7	4	3	$4f$	La—Yb
7	5	2	$5d$	Lu—Hg
7	6	1	$6p$	Te—Rn
7	7	0	$7s$	Fr, Ra

инертного газа, имеющего такую же конфигурацию электронов. Например,

$N - (\text{He}) 2s^2 2p^3$; $\text{Fe} - (\text{Ar}) 3d^6 4s^2$; $\text{Cs} - (\text{Xe}) 6s^1$ и т. д.

Отклонения от $n + l$, n -правила чаще всего наблюдаются при приближении к полностью или наполовину заполненным оболочкам (d^{10} , d^5 , f^{14} , f^7 и т. д.). Например, $\text{Cu} - (\text{Ar}) 3d^{10} 4s^1$, а не $(\text{Ar}) 3d^9 4s^2$; $\text{Cr} - (\text{Ar}) 3d^5 4s^1$, а не $(\text{Ar}) 3d^4 4s^2$; $\text{Pd} - (\text{Kr}) 3d^{10}$, а не $(\text{Kr}) 3d^9 4s^2$; $\text{Gd} - (\text{Xe}) 4f^7 5d^1 6s^2$, а не $(\text{Xe}) 4f^8 6s^2$. Это объясняется особой энергетической устойчивостью подобных оболочек.

При рассмотрении атома гелия было установлено, что электронная конфигурация $1s2s$, описывающая возбужденное состояние атома гелия, представлена двумя энергетическими уровнями — синглетным и триплетным. Аналогичная картина наблюдается и у других многоэлектронных атомов: каждой электронной конфигурации соответствует обычно набор энергетических уровней (термов).

§ 3. ТЕРМЫ В АТОМАХ. ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Разобраться в сложной картине атомных термов можно с помощью векторной модели атома, использующей принципы пространственного квантования (см. гл. II; гл. IV, § 5). В одноэлектронных

атомах момент количества движения (вектор) равен таковому для электрона и определяется квантовым числом l , а его проекция — числом m_l , соответственно. Вектор спина и его проекции определяются квантовыми числами s и m_s . Для характеристики полного орбитального момента и его проекций для многоэлектронного атома используются аналогичные квантовые числа: L , M_L ; S и M_S . L принимает целые положительные значения 0, 1, 2, 3, ..., а M_L изменяется от $+L$ до $-L$ через единицу. S принимает или целые (0, 1, 2, 3 и т. д.), или полуцелые положительные значения ($1/2$, $3/2$, $5/2$ и т. д.) через единицу. M_S изменяется от $-S$ до $+S$ (через единицу). Полное число значений M_L равно $2L + 1$, полное число значений M_S равно $2S + 1$. Последняя величина называется мультиплетностью и часто обозначается буквой M , т. е.

$$M = 2S + 1. \quad (\text{VI.5})$$

Например, у атома гелия при $S = 0$ был синглет, а при $S = 1$ — триплет¹. Вместо численных значений L (как и для отдельного электрона) используются заглавные буквы:

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

При рассмотрении атома водорода терм отождествлялся с энергетическим уровнем и определялся только главным квантовым числом. Уже при изучении простейшего многоэлектронного атома — гелия — было обнаружено, что энергетические уровни зависят от величины l (L) [для конфигураций $1s2s$ и $1s2p$ $L = l$ второго электрона, так как для первого ($1s$ -электрона) $l = 0$] и различны для состояний с разными S (разной мультиплетностью) — триплет лежал ниже синглета (гл. V, § 10). Поэтому в многоэлектронных атомах *термом* называется *энергетический уровень* (точнее, группа близко лежащих уровней) с заданными значениями L и S . Учитывая обозначения для L и S , можно именовать термы так: 3P — «триплет P », 1S — «синглет S » и т. д.

Рассмотрим, какие термы могут образовать два p -электрона с разными главными квантовыми числами, например, система $2p3p$ (такие электроны называются *неэквивалентными*).

Согласно векторной модели атома моменты количества движения для отдельных электронов складываются и образуют полный момент количества движения атома: $\vec{M} = \sum_i \vec{M}_i$, где \vec{M}_i определяются кван-

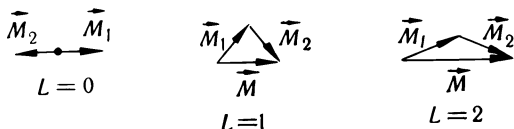
товыми числами l_i , а \vec{M} — квантовым числом L , согласно соотношению (IV.42).

Для p -электронов $l_1 = l_2 = 1$ и $|M_1| = |M_2| = \sqrt{2}$.

При $L = 0, 1$ и 2 значения $|M|$ следующие: 0, $\sqrt{2} \cong 1,41$ и $\sqrt{6} \cong 2,45$.

¹ При $S > L$ мультиплетность называется гипотетической, как у гелия в случае терма 3S .

Ниже показано образование \vec{M} из \vec{M}_1 и \vec{M}_2 по векторной схеме: $\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$ ($L = 0, 1$ и 2).



Соответственно значениям L должны отвечать термы: S , P и D . Аналогично, складывая спины двух электронов ($s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$), получим для полного спина атома значения: $S = 0$ и $S = 1$, т. е. термы (каждый из приведенных выше) могут быть синглетными и триплетными, поэтому полный набор термов для конфигурации $2p3p$ таков:

$$^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D.$$

Для термов D соответственно возможному числу значений M_L ($2L + 1$) вырождение (по L) пятикратное, для термов P — трехкратное, термы S — невырождены. Соответственно вырождение по спину у триплетных термов — трехкратное, а у синглетных — отсутствует.

Таким образом, степени вырождения термов такие:

1S — 1, 3S — 3, 1P — 3, 3P — 9, 1D — 5, 3D — 15. Суммарное количество одноэлектронных волновых функций, каждая из которых описывает одно из вырожденных состояний (и называется микросостоянием), для конфигурации $2p3p$ равно $1 + 3 + 3 + 9 + 5 + 15 = 36$.

Для каждого электрона возможно $(2l + 1)$ -кратное вырождение по l (для p -электрона — трехкратное) и двукратное вырождение по спину. Шесть микросостояний для одного электрона (скажем, $2p$) могут комбинировать с любым из шести микросостояний другого ($3p$) электрона, давая таким образом $6 \cdot 6 = 36$ микросостояний. Каждое микросостояние задается квантовыми числами m_l и m_s . Обозначим m_s только знаком «+» или «-», а $1/2$ опустим. Например, микросостояние 1^+ соответствует $m_l = +1$ и $m_s = +1/2$. Для двух (и большего числа) электронов алгебраическая сумма m_l определяет M_L данного микросостояния, а сумма m_s — M_S .

Например, для микросостояния -1^+1^+ $M_L = -1 + 1 = 0$, а $M_S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$.

В табл. 2 изображены все 36 микросостояний для двух неэквивалентных p -электронов, сгруппированных по M_L и M_S . Они получены комбинацией возможных микросостояний для каждого электрона: $1^+, 0^+, -1^+, 1^-, 0^-, -1^-$.

Пользуясь таблицей, легко получить систему термов для конфигурации $2p3p$. Для этого проделываем следующие операции: ищем максимально возможное $M_L = M_L^{\max} = 2$. Поскольку M_L^{\max} не может быть больше, чем L , то микросостояния с $M_L = 2$ должны отвечать терму D . Данному значению M_L соответствует $M_S = 1$, следовательно, $S = 1$ и $M = 3$. Получаем терм 3D . Отбираем для него 15 микро-

состояний (M_S от $+1$ до -1 , т. е. в первом—третьем столбцах, M_L от $+2$ до -2 , т. е. в первой — пятой строчках). В клеточке с $M_L = 2$ и $M_S = 0$ еще останется микросостояние, оно отвечает терму 1D . Отбираем для этого терма еще пять состояний во втором столбце. После этого остается $M_L^{\max} = 1$ при $M_S^{\max} = 1$. Отбираем девять микросостояний для терма 3P . Из клетки с $M_L = 1$ и $M_S = 0$ отобрано три

Таблица 2

Микросостояния для двух p -электронов (LS -связь)

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	1^+1^+	$\frac{1^+1^-}{1^-1^+}$	1^-1^-
1	$\frac{1^+0^+}{0^+1^+}$	$\frac{1^+0^-}{0^+1^-} \quad \frac{0^-1^+}{1^-0^+}$	$\frac{1^-0^-}{0^-1^-}$
0	$\frac{0^+0^+}{1^+ - 1^+}$ -1^+1^+	$\frac{0^+0^-}{0^-0^+} \quad \frac{-1^+1^-}{1^- - 1^+}$ $\frac{1^+ - 1^-}{-1^-1^+}$	$\frac{0^-0^-}{1^- - 1^-}$ -1^-1^-
-1	$\frac{-1^+0^+}{0^+ - 1^+}$	$\frac{-1^+0^-}{-1^-0^+} \quad \frac{0^- - 1^+}{0^+ - 1^-}$	$\frac{-1^-0^-}{0^- - 1^-}$
-2	$-1^+ - 1^+$	$\frac{-1^- - 1^+}{-1^+ - 1^-}$	$-1^- - 1^-$

микросостояния (по одному для термов 3D , 1D и 3P). Остается еще одно, которое входит в терм 1P . Отберем для этого терма три микросостояния в среднем столбце. После этого останутся всего четыре микросостояния в строке с $M_L = 0$. Три из них дадут терм 3S . Последнее микросостояние расположено в клетке с $M_L = 0$ и $M_S = 0$ и принадлежит терму 1S . Таким образом, получаем приведенную выше систему термов.

Для конфигурации $1s2s$ микросостояний четыре: 0^+0^- , 0^+0^+ , 0^-0^- и 0^-0^+ . Здесь $\Sigma m_l = 0$ и термы—только S . Один из них—терм 3S с $M_S^{\max} = 1$ и $S = 1$. Три микросостояния (0^-0^- , 0^+0^+ и одно из двух оставшихся) относятся к нему. Четвертое (0^-0^+ или 0^+0^-) дает терм 1S . Микросостояния 0^+0^+ и 0^-0^- отвечают рассмотренным в гл. V функциям (V.49) и (V.50), а микросостояния 0^+0^- и 0^-0^+ — функциям (V.51) и (V.52).

Схема вывода системы термов через микросостояния для неэквивалентных электронов более громоздкая, чем простые векторные представления, однако она единственно возможная для эквивалентных электронов.

Для эквивалентных электронов (имеющих одно и то же значение главного и побочного квантовых чисел n и l) некоторые микросостояния запрещены вследствие принципа Паули. Например, для двух эквивалентных p -электронов микросостояние 1^+1^+ запрещено, так как здесь у обоих электронов все четыре квантовых числа одинаковые. Для неэквивалентных электронов эта комбинация была возможна — принцип Паули не нарушался из-за различия в значениях n . Из 36 комбинаций для двух неэквивалентных p -электронов для эквивалентных остаются только 15 *. Число различных комбинаций без повторений и перестановок равно числу сочетаний из m элементов по n :

$$C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!} \quad (\text{VI.6})$$

Таким образом, возможное число микросостояний для эквивалентных электронов всегда легко подсчитать. Для двух p -электронов $C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = 15$. Видно, что m — это число возможных комбинаций для одного электрона, n — число электронов.

В табл. 2 эти 15 микросостояний подчеркнуты. «Выбор» микросостояний дает термы: 1D , 3P и 1S пяти-, девяти- и однократно вырожденные. Эти термы входят в число термов, встречающихся для неэквивалентных p -электронов.

Для двух эквивалентных d -электронов аналогичный вывод приводит к следующей системе термов: 1G , 3F , 1D , 3P , 1S .

Рассмотрим оболочку p^6 . В этом случае принципу Паули удовлетворяет только одно микросостояние, а именно $1^+0^+ - 1^+1^-0^- - 1^-$. Для этого микросостояния

$$M_L = \Sigma m_l = +2 - 2 = 0, \quad M_S = \Sigma m_s = +3/2 - 3/2 = 0,$$

т. е. получаем невырожденный терм 1S .

Сказанное справедливо для любых замкнутых оболочек: s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} . Задать состояние для замкнутой оболочки можно единственным способом. Это вытекает из того, что при $m = n$ $C_m^n = 1$, а также согласуется с изложенным в § 1 этой главы, где отмечалось, что полная волновая функция при равенстве числа электронов и орбиталей задается однозначно в виде одного определенного детерминанта.

Невырожденность замкнутых оболочек сильно упрощает атомные спектры. При рассмотрении таблицы Менделеева было видно, что внутренние электроны в атомах группируются, образуя замкнутые оболочки и, следовательно, существенным для химии является лишь рассмотрение внешних электронов.

* Число возможных комбинаций сокращается не только из-за запрета отдельных сочетаний, но и потому, что некоторые из комбинаций, вследствие эквивалентности электронов, становятся тождественными, например 1^+1^- и 1^-1^+ .

§ 4. ОСНОВНОЙ ТЕРМ. ПРАВИЛА ГУНДА

В системе термов для данной конфигурации терм с наименьшей энергией (наиболее низкорасположенный) называется *основным*. Основной терм можно найти, используя **правила Гунда**.

П р а в и л о 1. В данной системе термов наименьшей энергией обладает терм с *максимальной мультиплетностью*.

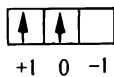
П р а в и л о 2. При равной мультиплетности наименьшей энергией обладает терм с *максимальным значением L*.

Результаты, полученные для атома гелия в предыдущей главе подтверждают это: для конфигурации $1s2s$ ниже был расположен триплетный терм, а выше — синглетный.

Для конфигурации p^2 основной терм — 3P , согласно первому правилу, для d^2 -конфигурации первое правило отбирает 3P и 3F термы, а с помощью второго находится основной терм — 3F . Аналогичная ситуация и для двух неэквивалентных p -электронов. Первое правило указывает на 3D , 3P и 3S термы, второе отбирает из них основной — 3D .

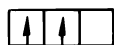
Используя правила Гунда, можно находить основной терм, не выводя всю систему термов. Для этого нужно располагать имеющиеся электроны по орбиталям таким образом, чтобы получить максимально возможное количество неспаренных электронов (максимально возможное значение M_S и, следовательно, S и M) и максимально возможное значение M_L (и, следовательно, L).

В качестве примера рассмотрим эквивалентные и неэквивалентные два p -электрона. Условно обозначим орбитали клеточками с указанием m_l , например, p -орбитали



Помещаем на эти ор-

битали два электрона, не спаривая их и занимая клеточки с максимальными m_l (два неспаренных электрона в одну ячейку поместить нельзя из-за запрета Паули).

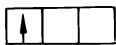


$$\Sigma m_l = 1 + 0 = 1 = M_L^{\max}. \text{ Терм } P.$$

$$m_l \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad \Sigma m_s = +1/2 + 1/2 = 1 = M_S^{\max}. \quad M = 2S + 1 = 3.$$

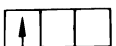
Основной терм — 3P , в согласовании с изложенным выше.

Для неэквивалентных электронов картина следующая:



$$3p\text{-орбитали}; \quad \Sigma m_l = 1 + 1 = 2 = M_L^{\max}, \text{ D-терм,}$$

$$m_l \quad +1 \quad 0 \quad -1$$



$$2p\text{-орбитали}; \quad \Sigma m_s = +1/2 + 1/2 = 1, \quad M = 3.$$

$$m_l \quad +1 \quad 0 \quad -1$$

Основной терм — 3D , в согласовании с изложенным выше.

Примеры на отыскание основных термов для ряда конфигураций (в частности, для d^2) даны в упражнениях.

§ 5. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ТЕРМОВ

Энергия термов рассчитывается через энергию микросостояний, составляющих термы. Для двух эквивалентных p -электронов имеются три терма 3P , 1D и 1S . Микросостояние 1^+1^- принадлежит только терму 1D , поэтому

$$E(^1D) = E(1^+1^-), \quad (\text{VI.7})$$

микросостояние 1^+0^+ относится только к терму 3P , поэтому

$$E(^3P) = E(1^+0^+). \quad (\text{VI.8})$$

Из табл. 2 видно, что клетке с $M_L = 0$ и $M_S = 0$ отвечают три микросостояния: 0^+0^- , 1^+1^- и 1^-1^+ , которые относятся к термам

Таблица 3

Значения $b^k(l', m'_l; l'', m''_l)$ и $a^k(l', m'_l; l'', m''_l)$

Конфигурация	l'	m'_l	l''	m''_l	b^0	b^1	b^2	a^0	a^2
ss	0	0	0	0	1	0	0	1	0
sp	0	0	1	± 1	0	$\frac{1}{3}$	0	1	0
	0	0	1	0	0	$\frac{1}{3}$	0	1	0
pp	1	± 1	1	± 1	1	0	$\frac{1}{25}$	1	$\frac{1}{25}$
	1	± 1	1	0	0	0	$\frac{3}{25}$	1	$\frac{2}{25}$
	1	± 1	1	∓ 1	0	0	$\frac{6}{25}$	0	0
	1	0	1	0	1	0	$\frac{4}{25}$	1	$\frac{4}{25}$

3P , 1D и 1S . Используя так называемое «правило сумм»:

$$E(^3P) + E(^1D) + E(^1S) = E(0^+0^-) + E(1^+1^-) + E(1^-1^+) \quad (\text{VI.9})$$

с учетом (VI.7) и (VI.8), можно найти энергию терма $E(^1S)$, а именно:

$$\begin{aligned} E(^1S) &= E(0^+0^-) + E(1^+1^-) + \\ &+ E(1^-1^+) - E(1^+0^+) - E(1^+1^-). \end{aligned} \quad (\text{VI.10})$$

Для конфигурации $1s2s$ аналогично находим:

$$E(^3S) = E(0^+0^+), \quad (\text{VI.11})$$

$$E(^3S) + E(^1S) = E(0^+0^-) + E(0^-0^+),$$

$$E(^1S) = E(0^+0^-) + E(0^-0^+) - E(0^+0^+). \quad (\text{VI.12})$$

Подобным образом можно рассчитывать энергии термов и для других электронных конфигураций.

Возникновение системы термов для данной конфигурации обязано электростатическому отталкиванию между электронами, приводящему к появлению в гамильтониане членов $\frac{e^2}{r_{ij}}$, где r_{ij} — расстояние между i - и j -электронами. При использовании теории возмущений для расчета энергетических уровней, как это было показано в предыдущей главе, появляются кулоновские и обменные интегралы. Существует общий подход для вычисления этих интегралов, который состоит в разложении величины $\frac{1}{r_{ij}}$ в ряд по сферическим гармоникам — $Y(\theta) \Phi(\varphi)$.

Если при вычислениях используются водородоподобные функции, то части кулоновских и обменных интегралов, зависящие от углов, интегрируются легко и могут быть заранее вычислены и затабулированы в виде численных коэффициентов (a^k и b^k), зависящих от квантовых чисел l и m_l . В табл. 3 приведены значения a^k и b^k для состояний s - и p -электронов, k не превышает Σl для двух электронов.

Для двух d -электронов максимальное значение $k = 4$ (случай d -электронов разбирается в упражнениях, соответствующие таблицы даны в Приложении Д).

Кулоновский (K) и обменный (A) интегралы выражаются через a^k и b^k следующим образом:

$$K = \sum_k a^k(l', m'_l; l'', m''_l) F^k(n', l'; n'', l''), \quad (\text{VI.13})$$

$$A = \delta(m'_s, m''_s) \left[\sum_k b^k(l', m'_l; l'', m''_l) G^k(n', l'; n'', l'') \right]. \quad (\text{VI.14})$$

Величина $\delta(m'_s, m''_s)$ равна нулю при антипараллельных спинах ($m'_s \neq m''_s$) и единице — при параллельных ($m'_s = m''_s$) (для атома гелия в основном состоянии $m'_s \neq m''_s$ обменного интеграла нет, в возбужденном состоянии $1s2s$ возможна параллельная ориентация спинов и появляется обменный интеграл). F^k - и G^k -интегралы относятся к радиальной части и зависят от квантовых чисел n и l обоих электронов. Для эквивалентных электронов $G^k = F^k$. Поскольку дробные числа неудобны, то чаще пользуются интегралами

$$F_k = \frac{F^k}{D_k} \quad \text{или} \quad G_k = \frac{G^k}{D_k}, \quad (\text{VI.15})$$

где D_k — знаменатель коэффициентов a^k и b^k .

В атомах F^k и G^k (и, следовательно, F_k и G_k) — это положительные величины (см. гл. V, § 7). Энергия электростатического отталкивания, приводящая к расщеплению на термы, равна:

$$E = \Sigma [K - A]. \quad (\text{VI.16})$$

Суммирование проводится по всем возможным парам электронов.

Для конфигурации $1s2s$ число взаимодействующих электронов равно двум, и $E = K - A$.

$$K(0^+, 0^+) = a^0 F^0 = 1F_0 = K(0^+, 0^-);$$

$$A(0^+, 0^+) = b^0 G^0 = 1G_0; \quad A(0^+, 0^-) = 0.$$

Тогда, согласно (VI.11) и (VI. 12):

$$E(^3S) = F_0 - G_0,$$

$$E(^1S) = F_0 + F_0 - (F_0 - G_0) = F_0 + G_0. \quad (\text{VI.17})$$

Полученный результат полезно сопоставить с формулами (V.38) и (V.39). Из сравнения (VI.17) и (V.38), (V.39) видно, что в (VI.17) уровнем отсчета служит энергия нулевого приближения E^0 .

Найдем теперь выражения для энергий термов в конфигурации p^2 . Из формул (VI.7) — (VI. 9) и (VI.13) — (VI.16) получим:

$$E(^1D) = E(1^+1^-) = K(1, 1) = F_0 + F_2,$$

$$E(^3P) = E(1^+0^+) = K(1, 0) - A(1^+0^+) = F_0 - 2F_2 - 3G_2. \quad (\text{VI.18})$$

Если учесть, что для эквивалентных электронов $F_2 = G_2$, то

$$E(^3P) = F_0 - 5F_2, \quad (\text{VI.19})$$

$$E(^1S) = K(0, 0) + K(1, 1) + K(1, 1) - K(1, 0) + A(1, 0) -$$

$$- K(1, 1) = F_0 + 4F_2 + F_0 + F_2 - (F_0 - 2F_2) + 3G_2 = F_0 + 10F_2. \quad (\text{VI.20})$$

Поскольку F_0 и F_2 величины положительные, то формулы (VI.18) — (VI.20) подтверждают оба правила Гунда: ниже всего расположен терм 3P , затем следует 1D , а затем 1S .

Рассматривая F_0 и F_2 как параметры 1 , можно найти разности энергий между термами:

$$E(^1D) - E(^3P) = 6F_2, \text{ а } E(^1S) - E(^1D) = 9F_2, \text{ откуда}$$

$$\varphi = \frac{E(^1S) - E(^1D)}{E(^1D) - E(^3P)} = 1,5. \quad (\text{VI.21})$$

Полученный результат можно сравнить с экспериментальными спектроскопическими данными для ряда атомов, имеющих конфигурацию p^2 . Получены следующие значения φ : углерод ($2p^2$) — 1,13; кремний ($3p^2$) — 1,48; германий ($4p^2$) — 1,50; олово ($5p^2$) — 1,39.

Видно хорошее соответствие между теорией и экспериментом. Для двух эквивалентных d -электронов уровни энергии, выраженные через интегралы Кондона — Шортли F_0 , F_2 и F_4 , таковы (см. упражнение 6-VI):

$$E(^1S) = F_0 + 14F_2 + 126F_4,$$

$$E(^1G) = F_0 + 4F_2 + F_4,$$

$$E(^3P) = F_0 + 7F_2 - 84F_4,$$

$$E(^1D) = F_0 - 3F_2 + 36F_4,$$

$$E(^3F) = F_0 - 8F_2 - 9F_4.$$

¹ Таким образом можно определить интегралы F_k из спектральных данных, не вычисляя их непосредственно.

Поскольку F_2 и F_4 величины положительные, то основной терм— 3F , что находится в полном согласии с правилами Гунда (см. § 5 этой главы).

Кроме параметров Кондона — Шортли, пользуются также параметрами Рака A , B , C , которые связаны с интегралами F_0 , F_2 , F_4 следующими соотношениями:

$$A = F_0 - 49F_2,$$

$$B = F_2 - 5F_4,$$

$$C = 35F_4.$$

Энергии конфигурации d^2 запишутся через параметры Рака так:

$$E(^1S) = A + 11B + 7C,$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C,$$

$$E(^3P) = A + 7B,$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C,$$

$$E(^3F) = A - 8B.$$

Параметрами Рака пользуются обычно для описания термов редкоземельных элементов (для f -электронов), где использование интегралов F_k сложно и громоздко.

§ 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ РАДИАЛЬНЫХ ИНТЕГРАЛОВ. ФУНКЦИИ СЛЕТЕРА

Расчет радиальных интегралов F^k и G^k можно проводить, используя в качестве волновых функций радиальные части $R_{nl}(r)$ орбиталей водородоподобного атома:

$$R_{nl}(r) = De^{-\frac{\alpha r}{n}} f_{nl}\left(\frac{\alpha r}{n}\right) = De^{-\frac{Zr}{na_0}} f_{nl}\left(\frac{Zr}{na_0}\right), \quad (\text{VI.22})$$

согласно (IV.25) и (IV.32). В гл. V, § 2, 3 показано, что при расчете энергии основного состояния атома гелия более точный результат дает экранированная волновая функция, чем просто водородоподобная. Идеи экранирования можно использовать и для построения волновых функций любого атома.

Слетер и Зинер предложили простые правила для расчета константы экранирования σ , обосновав их с помощью вариационного метода [см. (V.20)].

Правила эти следующие. Электроны разбиваются на группы, причем s - и p -электроны с заданными n группируются вместе, а d - и f -электроны выделяются, например: $(1s)$ $(2s2p)$ $(3s3p)$ $(3d)$ $(4s4p)$ $(4d)$ $(4f)$ и т. д. Константа экранирования σ включает в себя следующие слагаемые:

- 1) для d - и f -орбиталей по 1,00 от каждого электрона, расположенного во всех группах, предшествующих той, к которой данные орбитали относятся;
- 2) для s - и p -орбиталей по 0,85 от каждого электрона с главным квантовым числом на единицу меньше данного и по 1,00 от всех более глубоко расположенных электронов;
- 3) по 0,35 от каждого электрона в той же группе (для группы $1s$ — 0,30 — сравнить с результатом $\sigma = 0,3125$, полученным вариационным методом, см. гл. V, § 2).

Электроны в группах более внешних, чем данная орбиталь, вкладывают в σ не дают.

Слетер и Зинер предложили также для уточнения расчетов пользоваться вместо обычного главного квантового числа n эффективным — n^* . Связь между n и n^* такова: при $n = 1, 2$ и 3 $n^* = n$, при $n = 4$ $n^* = 3,7$; при $n = 5$ $n^* = 4$ и при $n = 6$ $n^* = 4,2$.

Согласно § 3, гл. IV, при $n > 1$ и $l < n - 1$ полином содержит более одного члена, вычисления с такими многоузловыми функциями становятся затруднительными. Слетер и Зинер показали, что в $f_{nl}\left(\frac{\alpha r}{n}\right)$ существенен только член с высшей степенью r , а остальные можно отбросить. Огрубление функций за счет отбрасывания низших членов полинома (там, где они имеются) компенсируется улучшением орбиталей за счет замены Z на $Z^* = Z - \sigma$ (см. V.20) и n на n^* . Орбитали Слетера — Зинера имеют, таким образом, вид:

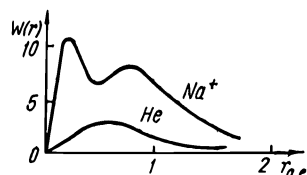


Рис. 12. Распределение электронной плотности в атомах, полученное по методу Хартри-Фока.

$$R^*(r) = r^{n^*-1} e^{-\frac{Z^* r}{a_0 n^*}}. \quad (\text{VI.23})$$

Большое достоинство функций Слетера — Зинера в том, что они имеют весьма удобный для расчета аналитический вид.

Более точно энергии термов можно подсчитать, используя метод самосогласованного поля Хартри. Этот метод рассматривался уже в гл. V при разборе основного состояния атома гелия. В последнем случае полная волновая функция выражалась в виде произведения одноэлектронных орбиталей. В общем случае, когда используется антисимметризованная полная волновая функция, записанная в виде определителя Слетера, метод Хартри расширяется и превращается в метод самосогласованного поля с обменом Хартри — Фока. В качестве первого приближения для самосогласованных расчетов можно взять функции Слетера — Зинера.

Метод Хартри — Фока позволяет включить в расчет все электроны данного атома (внутренние и внешние). Расчеты по методу Хартри — Фока дают осцилляции электронной плотности, что подтверждает представление о послойном заполнении электронных оболочек в атоме.

На рис. 12 приведено распределение электронных плотностей для атома гелия и иона Na^+ , полученное из расчетов по Хартри — Фоку. Отчетливо видны две оболочки ($n = 1$ и $n = 2$) у иона натрия и одна ($n = 1$) у атома гелия. Из рис. 12 видно также, что «радиус» самой внутренней оболочки приближенно подчиняется формуле (IV.32), использованной ранее.

§ 7. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Электростатическое отталкивание электронов, возникающее при введении в гамильтониан члена $\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$, приводит к расщеплению электронных конфигураций на мультиплетные термы. Наличие же спина электрона оказывает свое влияние лишь постольку, поскольку учет принципа Паули и обменного вырождения производится для полной волновой функции, включающей в себя и спин-орбитали. Энергетическими же взаимодействиями, связанными с наличием у электрона спина, до сих пор пренебрегали.

Рассмотрим теперь это взаимодействие, которое носит название *спин-орбитального*.

Как показано было еще в гл. II, движущийся по орбите электрон приводит к появлению орбитального магнитного момента. С «точки зрения электрона» ядро движется вокруг него со скоростью \vec{v} и создает в месте нахождения электрона магнитное поле \vec{H} :

$$\vec{H} = \frac{1}{c} [\vec{E} \times \vec{v}], \quad (\text{VI.24})$$

где \vec{E} — напряженность электрического поля в месте нахождения электрона, пропорциональная градиенту потенциала $\left(\frac{\partial U}{\partial r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right)$.

Векторное произведение $\vec{r} \times \vec{v}$ — это орбитальный момент количества движения, отнесенный к массе $\frac{\vec{M}_l}{m}$.

Для водородоподобного атома $U = -\frac{Ze^2}{r}$; $\frac{\partial U}{\partial r} = +\frac{Ze^2}{r^2}$. Таким образом,

$$\vec{H} = \text{const} \frac{Z}{r^3} \vec{M}_l. \quad (\text{VI.25})$$

Взаимодействие (\hat{V}_{so}) собственного магнитного момента ($\vec{\mu}$) электрона, обусловленного спином, с полем \vec{H} равно скалярному произведению $\vec{H} \cdot \vec{\mu}$. Поскольку $\vec{\mu}$ пропорционально спиновому моменту \vec{M}_s , то для спин-орбитального взаимодействия (\hat{V}_{so}) получим:

$$\hat{V}_{so} = \text{const} \frac{Z}{r^3} \vec{M}_l \vec{M}_s. \quad (\text{VI.26})$$

Этот член следует ввести в гамильтониан.

Скалярное произведение двух векторов (\vec{M}_l и \vec{M}_s) зависит не только от их абсолютных величин, но и от их взаимной ориентации. Угол между векторами \vec{M}_s и \vec{M}_l задается однозначно, если, кроме величин $|\vec{M}_l|$ и $|\vec{M}_s|$, известна величина $|\vec{M}_j|$, где

$$\vec{M}_j = \vec{M}_l + \vec{M}_s. \quad (\text{VI.27})$$

Возводя в квадрат обе части равенства (VI.27), легко показать, что

$$2\vec{M}_l\vec{M}_s = \vec{M}_j^2 - \vec{M}_s^2 - \vec{M}_l^2. \quad (\text{VI.28})$$

Вектор \vec{M}_j определяет полный момент количества движения (орбитальный плюс спиновый). Аналогично тому, как \vec{M}_l и \vec{M}_s определяются квантовыми числами l и s , соответственно (см. IV.42 и IV.59) *полный момент определяется квантовым числом j , названным вунт-реним квантовым числом*:

$$|\vec{M}_j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar. \quad (\text{VI.29})$$

Квантовому числу j соответствует число m_j , определяющее проекцию полного момента на заданное направление и принимающее $2j + 1$ значений.

Для одного p -электрона $l = 1$ и $s = 1/2$.

$$|\vec{M}_l| = \sqrt{2}\hbar; \quad |\vec{M}_s| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$$

Равенство (VI.27) удовлетворяется при $j = 1/2$ и $j = 3/2$ с учетом того, что значения j квантованы и должны отличаться на единицу (для одного электрона возможны только полуцелые значения j).

Аналогично для любых отдельных электронов $j = l \pm 1/2$, за исключением s -электронов, у которых $l = 0$ и j принимает только одно значение, равное $1/2$.

Выражение (VI.26) с учетом (VI.28) будет иметь вид:

$$\hat{V}_{so} = \text{const} \frac{Z}{r^3} (\vec{M}_j^2 - \vec{M}_l^2 - \vec{M}_s^2). \quad (\text{VI.30})$$

Член \hat{V}_{so} в гамильтониане можно рассматривать как возмущение. Поправка к энергии E_{so} , вызванная спин-орбитальным взаимодействием, аналогично (V.5) вычисляется следующим образом:

$$E_{so} = \int \psi_0^* \hat{V}_{so} \psi_0 dV. \quad (\text{VI.31})$$

Для водородоподобного атома функции ψ_0 известны. Действие на них оператора $(\vec{M}_j^2 - \vec{M}_l^2 - \vec{M}_s^2)$ согласно (IV.42), (IV.59) и (VI.29) дает:

$$\hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)].$$

Остается только вычислить среднее значение $\left(\frac{1}{r^3}\right)$. Это сделано в упражнении 7-VI для $l = 1$ и 2 . В общем виде

$$\left(\frac{1}{r^3}\right) = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3} \cdot \frac{1}{(l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right) l}. \quad (\text{VI.32})$$

Поэтому окончательно получим:

$$E_{so} = \frac{\alpha^2 Z^4}{4n^3 (l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right) l} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (\text{VI.33})$$

В формуле (VI.33) E_{so} выражена в атомных единицах. Постоянная $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ — безразмерная и носит название постоянной тонкой структуры.

Формула (VI.33) показывает, что расщепление уровней за счет спин-орбитального взаимодействия существенно зависит от заряда ядра (Z^4) и для водородоподобных атомов с $Z > 1$ оно значительно более существенно, чем для самого атома водорода. Поскольку n^3 стоит в знаменателе, то спин-орбитальное взаимодействие (при заданном Z) более существенно для более глубоких уровней (с малым n).

§ 8. ТОНКАЯ СТРУКТУРА АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

Учет спин-орбитального взаимодействия объясняет наблюдаемую на опыте тонкую структуру атомных спектров. Для водородоподобных атомов все уровни (за исключением уровня с $l = 0$) представляют собой дублеты со значениями $j_1 = l + 1/2$ и $j_2 = l - 1/2$.

В многоэлектронных атомах величина тонкого расщепления будет пропорциональна $\vec{L} \cdot \vec{S}$, где $\vec{L} = \sum_i \vec{M}_{li}$ и $\vec{S} = \sum_i \vec{M}_{si}$, т. е. скалярному произведению суммарного орбитального и суммарного спинового моментов всех электронов. Введем *полный момент количества движения всех электронов* $\vec{\mathcal{F}}$, согласно соотношению, аналогичному (VI.27):

$$\vec{\mathcal{F}} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (\text{VI.34})$$

Тогда для $\vec{L} \cdot \vec{S}$ получим, аналогично (VI.28):

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \vec{\mathcal{F}}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2. \quad (\text{VI.35})$$

Полный момент определяется квантовым числом \mathcal{F} :

$$|\vec{\mathcal{F}}| = \sqrt{\mathcal{F}(\mathcal{F} + 1)} \hbar. \quad (\text{VI.36})$$

\mathcal{F} принимает целые или полуцелые значения (через единицу). Квантовое число $M_{\mathcal{F}}$ определяет проекцию $\vec{\mathcal{F}}$ на заданном направлении и принимает всего $2\mathcal{F} + 1$ значений.

В результате *спин-орбитального взаимодействия* каждый терм *расщепляется* на ряд энергетических уровней, соответствующих разным значениям \mathcal{F} . Поскольку для данного терма L и S заданы, то $\mathcal{F}_{\max} = L + S$, а $\mathcal{F}_{\min} = L - S$, остальные значения \mathcal{F} расположены между \mathcal{F}_{\max} и \mathcal{F}_{\min} . При $S = 0$ $\mathcal{F}_{\max} = \mathcal{F}_{\min} = L$, т. е. синглетные термы не расщепляются, при $L = 0$ $\mathcal{F}_{\max} = \mathcal{F}_{\min} = S$, т. е. S-термы тоже не расщепляются.

Для конфигурации p^2 , рассмотренной выше, следовательно, расщепляется только терм 3P . $\mathcal{F}_{\max} = 1 + 1 = 2$. $\mathcal{F}_{\min} = 1 - 1 = 0$ и всего возможно три значения $\mathcal{F} = 0, 1$ и 2 , т. е. терм 3P расщепляется на три уровня: 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 , или сокращенно $^3P_{0,1,2}$.

Следовательно, число возможных значений \mathcal{F} равно мультиплетности терма. Порядок расположения уровней с разными \mathcal{F} в терме

определяется третьим правилом Гунда: уровни располагаются в порядке возрастания \mathcal{J} , если оболочка заполнена менее, чем на половину, и в обратном порядке, если она заполнена более, чем на половину.

Для термина 3P конфигурации p^2 порядок, следовательно, такой: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , для аналогичного термина 3P конфигурации p^4 порядок уже обратный: 3P_2 , 3P_1 и 3P_0 . Поскольку соотношения между квантовыми числами \mathcal{J} , L и S полностью аналогичны таковым для чисел j , l и s , то для многоэлектронных атомов можно записать выражение, аналогичное (VI.38):

$$E_{so} = \lambda [\mathcal{J}(\mathcal{J} + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]. \quad (\text{VI.37})$$

Так как для данного термина величины L и S постоянны, то расщепление E_{so} определяется только квантовым числом \mathcal{J} и подчиняется простому правилу, называемому *правилом интервалов Ланде*:

$$\Delta E_{so} [\mathcal{J}(\mathcal{J} - 1)] = \lambda [\mathcal{J}(\mathcal{J} + 1) - \mathcal{J}(\mathcal{J} - 1)] = 2\lambda \mathcal{J}, \quad (\text{VI.38})$$

т. е. величина интервала между двумя последовательными компонентами тонкой структуры пропорциональна \mathcal{J} .

Для термина 3P получим:

$$\frac{E({}^3P_2) - E({}^3P_1)}{E({}^3P_1) - E({}^3P_0)} = \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{10}} = \frac{2\lambda \cdot 2}{2\lambda \cdot 1} = 2. \quad (\text{VI.39})$$

Значения $\frac{\Delta_{21}}{\Delta_{10}}$ термина 3P у атомов углерода ($2p^2$), кремния ($3p^2$) и германия ($4p^2$) равны 1,65, 1,90 и 1,53 соответственно.

Уровень, отвечающий данному значению \mathcal{J} , $2\mathcal{J} + 1$ кратно вырожден, соответственно возможным значениям $M_{\mathcal{J}}$. Вырождение по \mathcal{J} снимается при приложении магнитного поля. Общее число уровней при этом равно полной степени вырождения термина:

$$\sum_{\mathcal{J}=\mathcal{J}_{\min}}^{\mathcal{J}_{\max}} (2\mathcal{J} + 1) = (2L + 1)(2S + 1).$$

Для термина 3P $2L + 1 = 3$; $2S + 1 = 3$ и терм девятикратно вырожденный. Уровень 3P_0 — невырожден; уровень 3P_1 — трехкратно вырожден ($2 \cdot 1 + 1$), уровень 3P_2 вырожден пятикратно ($2 \cdot 2 + 1$), что в сумме дает $1 + 3 + 5 = 9$. Схема расщепления энергетических уровней для конфигурации p^2 изображена на рис. 13.

В приведенной схеме спин-орбитальное взаимодействие учитывается после межэлектронного отталкивания, по сравнению с которым оно предполагается малым. Его учет приводит к тонкой структуре термов. При наличии спин-орбитального взаимодействия *термом* следует уже называть не отдельный уровень энергии, а *группу близко лежащих уровней энергии*, объединенных одними и теми же значениями квантовых чисел L и S (но с разными \mathcal{J}).

Возможен, однако, случай, когда спин-орбитальное взаимодействие намного сильнее, чем межэлектронное отталкивание.

Поскольку энергетические уровни при учете только спин-орбитального взаимодействия задаются квантовыми числами j , то такая система получила название $j-j$ -связи.

Таким образом, имеются два крайних случая:

1. $j-j$ -связь. Спин-орбитальное взаимодействие велико, для каждого отдельного электрона поэтому существует свой суммарный момент \vec{M}_j , объединяющий спиновый \vec{M}_s и орбитальный \vec{M}_l моменты. Полный момент атома \vec{M}_J складывается из \vec{M}_j отдельных электронов

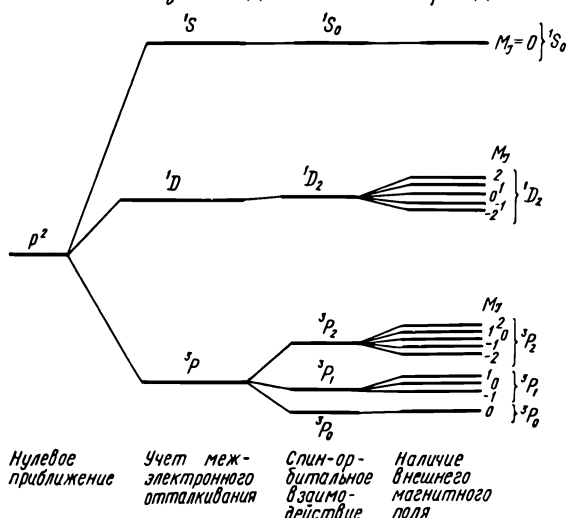


Рис. 13. Расщепление энергетических уравнений для конфигурации p^2 .

(VI.29). Дополнительное снятие вырождения происходит за счет межэлектронного отталкивания.

2. Система термов, называемая также LS -связью, или связью Рассела — Саундерса. Здесь спин-орбитальное взаимодействие мало. Учет межэлектронного отталкивания приводит к возникновению энергетических термов, характеризующихся заданными L и S . Спин-орбитальное взаимодействие учитывается уже для орбитальных и спиновых моментов не отдельного электрона, а всего атома и обуславливает тонкую структуру спектров.

Между этими двумя крайними случаями имеются промежуточные, когда электростатическое взаимодействие соизмеримо со спин-орбитальным, и переход от LS -связи к $j-j$ -связи происходит постепенно. LS -связь характерна для легких элементов с малым Z , от которого резко зависит (см. VI.33) величина спин-орбитального взаимодействия, $j-j$ -связь характерна для тяжелых атомов с большим Z ¹.

¹ $j-j$ -связь характерна также для внутренних электронов, так как для них n мало (см. VI.33), и часто реализуется в рентгеновских спектрах, обусловленных переходами внутренних электронов; для оптических электронов более характерна LS -связь.

ДВУХАТОМНЫЕ ИОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

§ 1. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ИЗ ИОНОВ

Наиболее простыми являются молекулы, состоящие всего из двух атомов. Как и атом, молекула в целом электронейтральная система. Однако заряды внутри этой системы распределяются неравномерно: на одном из атомов может быть сконцентрирован положительный заряд, на другом — отрицательный. Неравномерность распределения зарядов в молекуле характеризуется величиной ее дипольного момента (μ), который образуется двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами q_d , расположенными на расстоянии l друг от друга:

$$\mu = q_d l. \quad (\text{VII.1})$$

Молекулы с большой величиной дипольного момента типично ионные.

Кулоновскую энергию (U) взаимодействия двух ионов A^- и K^+ с зарядами $q_A = -Ze$ и $q_K = Ze$ можно легко вычислить по формуле

$$U = -\frac{q_A q_K}{r} = -\frac{Z_A Z_K e^2}{r} = -\frac{A}{r}, \quad (\text{VII.2})$$

где r — расстояние между ионами, e — заряд электрона, A — константа, объединяющая постоянные, не зависящие от r .

Кулоновское взаимодействие между разноименно заряженными ионами носит характер притяжения и благодаря ему ионы сближаются друг с другом до некоторого расстояния $r = r_0$, которое легко определить, если известен размер каждого из ионов, а ионы несжимаемы $r_0 = r_{K+} + r_{A-}$. Зависимость потенциальной энергии от расстояния r для этого случая изображена на рис. 14 [кривая I]. Энергия (U'_0), выделяющаяся при образовании молекулы из ионов, равна:

$$U'_0 = -\frac{A}{r_0}. \quad (\text{VII.3})$$

Необходимое для расчета U'_0 равновесное расстояние r_0 между центрами ионов должно определяться независимо из экспериментальных данных.

Расчет U'_0 по (VII.3) дает относительно неплохие результаты, однако недостатки разобранный выше простой модели очевидны. Необходимо экспериментально определять r_0 , а постулат об абсолютно твердых ионах нуждается в обосновании, кроме того, не учитываются силы отталкивания.

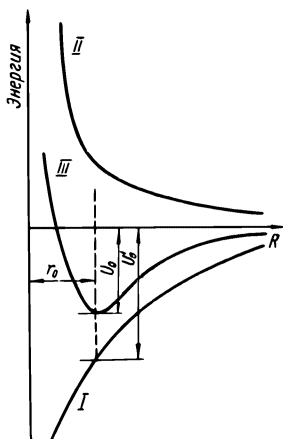


Рис. 14. Кривые потенциальной энергии двухатомной ионной молекулы.

Силы отталкивания между ионами прежде всего обусловлены отталкиванием их электронных облаков, которое вызывается как чисто электростатическим межэлектронным отталкиванием, так и «силами Паули». При сближении двух ионов с заполненными электронными оболочками принцип Паули запрещает электронам располагаться на уже занятых орбиталях, что приводит к резкому увеличению энергии и фиксируется как отталкивание. При очень малых r существенный вклад в силы отталкивания дает межъядерное кулоновское взаимодействие.

Суммарный результат действия всех сил отталкивания лучше всего передается экспоненциальной зависимостью

$$V = Be^{-\frac{r}{\rho}}, \quad (\text{VII.4})$$

где V — потенциальная энергия отталкивания; B и ρ — некоторые константы.

Объединяя (VII.2) и (VII.4), получим:

$$E = U + V = -\frac{A}{r} + Be^{-\frac{r}{\rho}}. \quad (\text{VII.5})$$

Рис. 15. Потенциалы ионизации элементов второго периода (экспериментальные и вычисленные по (VII.23)).

Уравнение (VII.5) описывает потенциальную кривую III с минимумом (рис. 14), которая получается суммированием кривых притяжения I и отталкивания II. Зная константы A , B и ρ , можно полностью описать всю кривую и рассчитать теоретически значения не только U_0 , но и r_0 .

Для того чтобы установить, что дает учет сил отталкивания при расчете U_0 , используем условие минимума $\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$, откуда

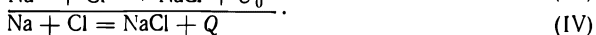
$$B = \frac{A\rho}{r_0^2} e^{+\frac{r_0}{\rho}}, \quad (\text{VII.6})$$

$$U_0 = -\frac{A}{r_0} + \frac{A\rho}{r_0^2} e^{+\frac{r_0}{\rho}} - \frac{r_0}{\rho} = -\frac{A}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right). \quad (\text{VII.7})$$

Опыт показал, что ρ для многих ионных молекул положительная приблизительно постоянная величина равна 0,345 Å (если r выражено в ангстремах). Так как r_0 порядка 2—3 Å, то поправка к энергии U_0 разрыва молекулы на ионы, учитывающая силы отталкивания, составит 10—15%, что видно из рис. 14.

Величина U_0 , равная нескольким электрон-вольтам, характеризует энергию образования ионной молекулы из готовых ионов. В действительности же молекулы образуются из нейтральных атомов, поэтому

суммарный процесс (по стадиям) таков (на примере NaCl):



Здесь I — энергия (потенциал) ионизации атома натрия, ϵ — сродство к электрону атома хлора.

Записывая (II) справа налево, получим:



откуда видно, что ϵ — энергия ионизации аниона Cl^- . Q — тепловой эффект реакции между атомами Na и Cl.

Из уравнений (I) — (IV) получим:

$$Q = I - \epsilon + U_0. \quad (\text{VII.8})$$

Условием протекания реакции (IV) образования ионной молекулы из атомов можно считать неравенство $Q < 0$ (VII.9)¹.

Равенство (VII.8) с учетом (VII.9) показывает, что для образования ионной молекулы недостаточно только больших значений U_0 (по абсолютной величине), необходимо также, чтобы разность $I - \epsilon$ была мала. Для этого нужно подбирать «партнеров» таким образом, чтобы один из них имел малый потенциал ионизации, а второй обладал высоким сродством к электрону. К анализу I и ϵ переходим в следующих параграфах.

§ 2. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ² АТОМОВ И ИОНОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ. ВНЕШНИЕ И ВНУТРЕННИЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Энергией (потенциалом) ионизации данного атома (иона) называется энергия, необходимая для отрыва электрона (и перевода его в бесконечность) от данного атома (иона) при условии, что он (атом или ион) находится в основном состоянии.

Так, потенциал ионизации атома Li — это энергия процесса $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$, равная 5,39 эв. Потенциал ионизации иона Li^+ — это энергия процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^{2+} + e$, равная 75,62 эв. Иногда употребляются названия первый потенциал ионизации, второй потенциал ионизации и т. д. Происхождение этих терминов ясно: первый потенциал ионизации — это потенциал ионизации атома (для Li $I_1 = 5,39$ эв), второй — потенциал ионизации однократно ионизированного атома (для Li $I_2 = 75,62$ эв) и т. д.

Для лития $I_2 \gg I_1$. Можно предположить, что возрастание потенциала ионизации происходит вследствие того, что второй электрон

¹ Можно считать, что процесс проводится при достаточно низких температурах, так что энтропийным вкладом в свободную энергию (G) можно пренебречь и положить $\Delta G \cong \Delta H = Q < 0$ (условие самопроизвольного протекания реакции), где ΔH — изменение энтальпии.

² Термин «потенциал ионизации» часто используется вместо термина «энергия ионизации». Одна из распространенных единиц измерения энергии — электрон-вольт (эв). Поскольку заряд электрона — константа, то собственно потенциал ионизации (э) прямо пропорционален энергии ионизации (эв) и численно равен ей.

приходится отрывать не от нейтрального атома, а от положительно заряженного иона, и это приводит к увеличению кулоновского притяжения между удаляемым электроном и остающейся частью атома. В том, что этот фактор играет важную роль, нетрудно убедиться, если обратиться к атому He, для которого имеются количественные данные. Энергия ионизации водородоподобного иона He^+ равна, согласно (IV.33):

$$\frac{Z^2}{2} = 2 \text{ а. е. э.} = 54,4 \text{ эв} = I_2.$$

Энергия основного состояния атома He, согласно (V.19), равна:

$$-\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -\frac{729}{236} \text{ а. е. э.} = -78,88 \text{ эв},$$

откуда $I_1 = 24,58 \text{ эв} < I_2$.

Хотя $I_2 > I_1$, разность между I_2 и I_1 не столь велика, как у Li. Для ионов Be $I_1 = 9,32 \text{ эв}$, $I_2 = 18,21 \text{ эв}$, $I_3 = 153,85 \text{ эв}$. Увеличение от I_1 к I_2 примерно того же порядка, что и у гелия, и обусловлено увеличением заряда атома, однако I_3 значительно больше, чем I_1 и I_2 . Причина этого резкого возрастания при переходе от I_1 к I_2 у Li и от I_2 к I_3 у Be связана с переходом от ионизации 2s-электронов к ионизации электронов, расположенных на более глубоких 1s-орбиталях. Таким образом, резкое, на порядок и более, увеличение потенциала ионизации свидетельствует о том, что происходит ионизация более глубоко расположенных внутренних электронов. Потенциал ионизации — четкий индикатор, позволяющий разделять электроны на *внутренние* и *внешние*. Именно потому, что потенциалы ионизации внутренних электронов очень велики, они и не принимают участия в процессах образования химической связи. В химических перестройках участвуют только внешние электроны, называемые *валентными*. Внутренние электроны носят название электронов *остова*. Остов атома сохраняется неизменным при вовлечении атома в химическую связь. Остов обычно имеет структуру заполненных электронных оболочек (инертных газов), т. е. ns^2np^6 (при $n > 2$) или $1s^2$ (для гелиеподобных систем). Количество внешних электронов, которое атом может отдать, равно заряду образующегося катиона и называется его *положительной степенью окисления*¹. Количество электронов, которое он может принять, называется *отрицательной степенью окисления*.

Положительные степени окисления характерны для металлов. Например, степень окисления натрия +1, кальция +2, алюминия +3 и т. д. Отрицательные степени окисления встречаются у неметаллов, например, для хлора, кислорода и азота возможны следующие степени окисления: —1, —2 и —3 соответственно.

Положительная степень окисления элемента часто совпадает с номером (N) группы, в которой расположен данный элемент периоди-

¹ Иногда наряду с термином «степень окисления» используется имеющий тот же смысл термин «электровалентность».

ческой системы Д. И. Менделеева (и с «валентностью по кислороду», см. гл. I).

Отрицательная степень окисления часто равна $8 - N$ (и совпадает с «валентностью по водороду», см. гл. I).

§ 3. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ. ИЗМЕНЕНИЕ В ГРУППЕ

Наиболее просто можно оценить потенциалы ионизации для атомов щелочных металлов, на внешней орбитали которых находится всего один электрон. Поскольку электрон один, то потенциал ионизации любого щелочного металла равен взятой с обратным знаком энергии этого электрона в атоме.

После удаления электрона, в результате ионизации атома щелочного металла, остается однозарядный катион. Поэтому в нулевом приближении можно воспользоваться для расчета энергий электрона

Таблица 4

Потенциалы ионизации щелочных металлов

Элемент	I (VII.10)	$I_{\text{эксп}}$	I (VII.11)	I (VII.12)
Li	3,38	5,39	5,72	5,72
Na	1,45	5,138	7,28	7,28
K	0,85	4,339	4,095	4,782
Rb	0,54	4,176	2,62	4,092
Cs	0,36	3,893	1,72	3,710

в атоме (и, соответственно, потенциала ионизации) формулой (IV.23), полученной для атома водорода (при $Z = 1$):

$$I = \frac{Z^2}{2n^2} = \frac{1}{2n^2}. \quad (\text{VII.10})$$

Значения потенциалов ионизации, рассчитанные по (VII.10), приведены во втором столбце табл. 4, в третьем столбце этой таблицы даны экспериментальные значения I .

Как видно из сравнения потенциалов ионизации, рассчитанных по (VII.10), с экспериментальными, последние получаются весьма заниженными (для Rb и Cs на порядок). В модели, которая приводит к формуле (VII.10), остающийся однозарядный катион рассматривается как точечный положительный заряд. Однако на внешней оболочке у щелочных металлов находится один s -электрон. Этот s -электрон не полностью экранируется внутренними электронами, а проникает вглубь остова, где испытывает более сильное притяжение со стороны ядра. Проницаемость ns -электронов учитывается (по Слетеру) тем, что для слоя с главным квантовым числом на единицу меньшим, чем n , константа экранирования не 1, а 0,85 (см. гл. VI, § 7). Каждый электрон из предпоследнего слоя дает «вклад» в эффективный заряд равный $1 - 0,85 = 0,15$. Поэтому эффективный заряд (Z^*) лития равен: $1 + 2 \cdot 0,15 = 1,3$ (предыдущая оболочка гелия — $1s^2$), а для всех остальных щелочных металлов $1 + 8 \cdot 0,15 = 2,2$ (предыдущая оболочка инертного газа ns^2np^6).

Расчет I по формуле

$$I = \frac{(Z^*)^2}{2n^2} \quad (\text{VII.11})$$

существенно улучшает результаты, приведенные в 4-м столбце табл. 4.

При переходе от Li к Na увеличивается квантовое число, что должно приводить к снижению I (см. 2-й столбец), однако возрастает эффективный заряд остающегося после ионизации иона, что компенсирует предыдущий фактор. Поэтому экспериментальные потенциалы ионизации Li и Na близки («компенсация» в рамках слетеровского приближения приводит даже к большему I для натрия, по сравнению с литием).

При переходе от натрия к цезию Z^* остается постоянным и наблюдается падение потенциала ионизации (по мере увеличения главного квантового числа n). Однако при расчете по формуле (VII.11), как и по (VII.10), падение более резкое, чем это дает эксперимент (значения I для рубидия и цезия, несмотря на учет экранирования, сильно занижены).

Причина этого расхождения заключается в том, что внешний электрон действует на остов, поляризуя его. Поляризация проявляется в отталкивании внешним электроном электронов остова, причем ближе расположенные электроны отталкиваются сильнее, поэтому центральная симметрия нарушается и под действием внешнего электрона в ядре наводится диполь, положительным концом направленный к электрону. Дополнительное взаимодействие между электроном и наведенным диполем носит характер притяжения (см. § 4 и 8 этой главы) и понижает энергию. Это понижение в формуле (VII.11) можно учесть, уменьшив n и введя $n^* = n + a$, где n^* — эффективное квантовое число, a — отрицательная добавка, возникающая вследствие поляризации остова. С учетом этого формула (VII.11) перейдет в следующую:

$$I = \frac{(Z^*)^2}{2(n^*)^2}. \quad (\text{VII.12})$$

Это обстоятельство (поляризация остова) было учтено Слетером при выводе атомных радиальных функций, значения n^* приводились уже в предыдущей главе (§ 10). При использовании значений n^* , приведенных Слетером, формула (VII.12) дает лучшие результаты, как это видно из 5-го столбца таблицы.

Остается теперь объяснить, почему эффект поляризации более существенен для металлов с большими n . Для этого необходимо рассмотреть величину, называемую *поляризуемостью*.

§ 4. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Поляризуемость α — это коэффициент пропорциональности между наведенным дипольным моментом μ и напряженностью электрического поля F :

$$\mu = \alpha F. \quad (\text{VII.13})$$

Напряженность, создаваемая ионом заряда (q_i) на расстоянии r от иона, равна:

$$F = \frac{q_i}{r^2}. \quad (\text{VII.14})$$

На создание диполя тратится энергия, равная:

$$U = \int_0^l F q_d dl = \int_0^l \frac{\mu}{\alpha} q_d dl = \int_0^l \frac{q_d^2}{\alpha} dl = \frac{q_d^2 l^2}{2\alpha} = \frac{\mu^2}{2\alpha} = \frac{\alpha F^2}{2}. \quad (\text{VII.15})$$

Полученное выражение для U совпадает с потенциальной энергией гармонического осциллятора $U = \frac{fl^2}{2}$, где f — квазиупругая постоянная, если предположить, что

$$f = \frac{q_d^2}{\alpha}. \quad (\text{VII.16})$$

С другой стороны, $f = m\omega^2$, где m — масса осциллятора, ω — циклическая частота ($\omega = 2\pi\nu$, где ν — частота колебаний осциллятора). Приравнявая выражения для f , получим:

$$\alpha = \frac{q_d^2}{m\omega^2}. \quad (\text{VII.17})$$

С помощью выражения (VII.17) легко получить выражение для поляризуемости атома водорода. Для простоты можно использовать модель Бора — Резерфорда. Периодическое вращение электрона вокруг атома, рассматриваемое вдоль заданной оси, превратится в гармоническое колебание, и тогда в формуле (VII.17) $q_d = e$ — заряду электрона, m — масса электрона, а $\omega^2 = \frac{e^2}{mr^3}$ (согласно II.3). Поэтому из формулы (VII.17) получим:

$$\alpha = r^3. \quad (\text{VII.18})$$

Хотя формула (VII.18) приближенна, она свидетельствует о том, что фактором, определяющим поляризуемость, является размер ¹ поляризуемой частицы.

При переходе от лития к цезию размер остова увеличивается и роль поляризации электроном все более возрастает, и как следствие уменьшаются n^* . Поляризация, таким образом, замедляет «темпы» падения потенциала ионизации в группе.

§ 5. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ. ИЗМЕНЕНИЕ ПО ПЕРИОДУ

Постепенное уменьшение потенциалов ионизации в пределах периодической системы характерно не только для щелочных металлов (группа IA), но и для других групп периодической системы.

¹ Из соотношения размерностей видно, что поляризуемость имеет размерность объема:

$$|\alpha| = \frac{|\mu|}{|F|} = \frac{|\text{заряд}| \cdot |\text{длина}|}{|\text{заряд}| \cdot |\text{длина}|^{-2}} = |\text{длина}|^3.$$

Рассмотрим, как изменяются потенциалы ионизации при переходе от одного элемента к другому в пределах данного периода. Формула (VII.12) годится для подсчета потенциалов ионизации щелочных металлов, у которых на внешней оболочке всего один электрон. Если же электронов несколько, то

$$I = \sum_{i=1}^N W_i - \sum_{i=1}^k W_i, \quad (\text{VII.19})$$

где N — число электронов в атоме, k — число электронов в образовавшемся ионе, W_i — энергия электрона в атоме или ионе (с обратным знаком).

Если рассматривается только первый потенциал ионизации, то

$$k = N - 1. \quad (\text{VII.20})$$

Величины W_i можно оценивать по формуле (VII.12). Рассмотрим второй период: $n^* = n = 2$. Константа экранирования каждого s - или p -электрона в данном слое равна 0,35 и, следовательно,

$$Z_{\text{иона}}^* = Z_{\text{атома}}^* + 0,35. \quad (\text{VII.21})$$

При переходе от лития к следующим элементам смещение на одну клетку вправо увеличивает заряд ядра на единицу, а экранирование добавляющимся электроном составляет всего 0,35 (см. гл. VI, § 7), поэтому вдоль периода Z^* растет:

$$Z_{\text{атома}}^* = Z_{\text{Li}}^* + (N - 1) 0,65 = 0,65 (N + 1) \quad (\text{VII.22})$$

(здесь учтено, что $Z_{\text{Li}}^* = 1,3$; см. выше, § 3).

Подставляя (VII.20) — (VII.22) в (VII.19), с учетом $n = 2$, получим простую формулу для I как функции числа электронов N :

$$I = 3,385 + 2,446N - 0,11N^2 \quad (\text{VII.23})$$

(в формуле (VII.23) I выражено в электрон-вольтах, в отличие от (VII.10) — (VII.12), где потенциал ионизации давался в атомных единицах).

На рис. 15 приведена зависимость потенциалов ионизации (вычисленных по формуле (VII.23) и экспериментальных) от порядкового номера для элементов второго периода. Формула (VII.23) хорошо передает основную тенденцию изменения потенциала ионизации по периоду: постепенный рост от щелочного металла до инертного газа вследствие роста заряда ядра при недостаточно эффективном экранировании электронами того же слоя (и затем резкое падение при переходе к следующему периоду). Такой подход, однако, не учитывает ряда эффектов, проявляющихся при рассмотрении экспериментальных потенциалов ионизации.

Функция Слетера не учитывает различия между s - и p -электронами, а уровни для $2p$ -электронов лежат выше, чем для $2s$ -электронов (см. гл. V, § 6 и гл. VI, § 2). Поэтому при переходе от бериллия к бору потенциал ионизации понижается (энергия системы повысилась, $2p$ -уровень выше $2s$). Наблюдается по сути то же, что и при переходе от неона к натрию: резкое падение потенциала ионизации при переходе

к следующей электронной оболочке. У бериллия заканчивается заполнение $2s^2$ — на нем относительный максимум, у бора начинается уже $2p$ -уровень.

Относительный максимум можно наблюдать и у азота. Его электронная конфигурация $2s^2 2p^3$. В этой конфигурации для каждого p -электрона есть «своя» орбиталь, т. е. $2p^3 = 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. При добавлении еще одного электрона последний попадает на орбиталь, уже занятую другим электроном. Это приводит к более сильному межэлектронному отталкиванию, чем при расположении всех электронов на разных орбиталях, поэтому энергия у кислорода повышается, а потенциал ионизации падает. Уместно также отметить, что у атома азота при расположении $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ нет спаренных электронов, и согласно первому правилу Гунда (максимум неспаренных электронов — максимальная мультиплетность) это должно приводить к появлению в подобной системе термов с низкой энергией.

§ 6. СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

В § 1 этой главы сродство к электрону было определено как энергия, выделяющаяся при присоединении к атому электрона или как потенциал ионизации соответствующего однозарядного аниона. При присоединении электрона к атому получается анион, который имеет электронную конфигурацию такую же, как и следующий по порядку элемент (атом). Подобные системы называются изоэлектронными.

Следует ожидать, что зависимость сродства к электрону по периоду будет повторять зависимость первых потенциалов ионизации с двумя отличиями: 1) все будет сдвинуто на одну клеточку влево, например, сродство к электрону атома фтора — это потенциал ионизации иона F^- , изоэлектронного атому неона, стоящему на одну клеточку правее фтора; 2) соответствующая ломаная пойдет ниже, так как при той же электронной конфигурации заряд ядра соответствующего аниона ниже на единицу, электрон легче отрывать от аниона, чем от нейтрального атома. Это подтверждается приведенной на рис. 16 зависимостью сродства к электрону от атомного номера для элементов второго периода, которая повторяет кривую для потенциалов ионизации¹. Максимальные значения сродства имеют галогены (здесь фтор) (анионы X^- изоэлектронны с инертными газами, имеющими

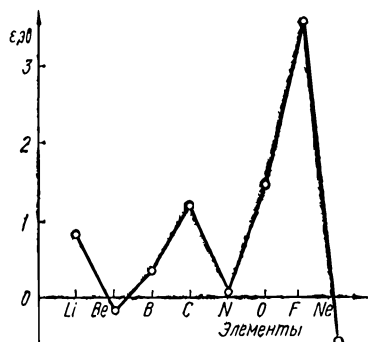


Рис. 16. Сродство к электрону элементов второго периода.

¹ Ломаная для вторых потенциалов ионизации — потенциалов ионизации однозарядных ионов — также в точности повторяет ломаную для I_1 , только она смещена вправо и более высокая — оторвать электрон от катиона труднее, чем от нейтрального атома.

максимальные потенциалы ионизации); минимальные значения сродства имеют инертные газы (наиболее легко было оторвать один электрон от щелочного металла, труднее всего его присоединить к атому инертного газа, так как электрон должен попасть на более высокий уровень).

При рассмотрении абсолютных значений сродства к электрону видно, что для многих элементов они незначительно отличаются от нуля и даже отрицательны, т. е. образование соответствующего аниона энергетически невыгодно. Отрыв электрона от соответствующего аниона, напротив, не требует затраты энергии и происходит самопроизвольно. Значительными величинами сродства к электрону обладают галогены и кислород.

§ 7. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Поскольку щелочные металлы имеют низкие потенциалы ионизации, а галогены — высокое сродство к электрону, то, как это следует из (VII.8), они легко будут образовывать ионные молекулы типа Me^+X^- . Молекулы типа Me^-X^+ образовываться не будут, так как для этого нужна большая затрата энергии на отрыв электрона от атома галогена ($I_{гал}$ велико), почти ничем не компенсирующаяся при образовании аниона Me^- (сродство к электрону щелочного металла близко к нулю).

В общем случае, однако, на первый взгляд не очевидно, что образуется из атомов А и В — молекула A^+B^- или же A^-B^+ . Сохранив критерий (VII.8), получим для A^+B^- :

$$Q_1 = I_A - \epsilon_B + U'_0, \quad (VII.24a)$$

а для A^-B^+ :

$$Q_2 = I_B - \epsilon_A + U''_0. \quad (VII.24b)$$

Произойдет образование той молекулы, для которой Q более отрицательно. Если считать, что равновесные расстояния (r_0) в молекулах A^+B^- и A^-B^+ одинаковы, то согласно (VII.7) $U'_0 = U''_0$ и тогда

$$Q_1 - Q_2 = I_A - \epsilon_B - I_B + \epsilon_A = (I_A + \epsilon_A) - (I_B + \epsilon_B) = \chi_A - \chi_B. \quad (VII.25)$$

Если $\chi_A > \chi_B$, то $Q_1 > Q_2$; Q_2 более отрицательная величина и образуется молекула A^-B^+ ; в противоположном случае (при $\chi_A < \chi_B$) образуется молекула A^+B^- . Величину

$$\chi = I + \epsilon \quad (VII.26)$$

Малликен назвал **электроотрицательностью** элемента. Когда атом более электроотрицательного элемента А соединяется с атомом более электроположительного элемента В, то образуется ионная молекула A^-B^+ , количественным критерием электроотрицательности служит сумма потенциала ионизации и сродства к электрону для данного атома. Наибольшей электроотрицательностью обладают фтор, хлор и кислород, наименьшей — франций, рубидий и цезий. Электроотрицательность элементов группы периодической системы падает сверху вниз, а в периоде — растет слева направо.

§ 8. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОНОВ

В двухатомных молекулах, в которых составляющие элементы имеют малую разность электроотрицательностей, например LiI по сравнению с CsF, а также, в которых происходит перенос не одного, а двух-трех электронов с образованием двух- и трехзарядных ионов, например, $Mg^{2+}O^{2-}$, $Al^{3+}N^{3-}$, наблюдаются отклонения от классической ионной связи. Отклонения эти отражаются в повышенных значениях рассчитанных дипольных моментов (исходя из представления о чисто ионной молекуле) по сравнению с экспериментальными; расчет для энергии связи U_0 дает, напротив, заниженные значения. В значительной мере эти отклонения можно объяснить поляризацией ионов. Точно так же, как электрон поляризовал атом (см. § 4 этой главы), один ион в дипольной молекуле может поляризовать другой, вызывая в нем смещение зарядов и наводя диполь. Энергию взаимодействия диполя с ионом рассчитать нетрудно.

Для диполя, расположенного вдоль оси, соединяющей ион с диполем, энергия взаимодействия

$$U_{id} = -\frac{q_i q_d}{r - \frac{l}{2}} + \frac{q_i q_d}{r + \frac{l}{2}} = -\frac{q_i q_d l}{r^2 - \frac{l^2}{4}}, \quad (\text{VII.27})$$

где r — расстояние между ионом и центром диполя, q_i и q_d — заряды иона и полюсов диполя, соответственно. Обычно $r \gg l$. Пренебрегая вторым членом в знаменателе и учитывая равенства (VII.1) и (VII.14), получим:

$$U_{id} = -\mu F. \quad (\text{VII.28})$$

Энергия взаимодействия иона с наведенным им диполем равна, согласно (VII.28) и (VII.13):

$$U_{id} = -\alpha F^2. \quad (\text{VII.29})$$

Однако на создание самого наведенного диполя расходуется энергия, равная $\frac{\alpha F^2}{2}$, согласно (VII.15).

Суммирование для энергии взаимодействия иона с неполярной частицей (U_{io}) дает:

$$U_{io} = -\frac{\alpha F^2}{2}. \quad (\text{VII.30})$$

Из формул (VII.30) и (VII.13) видно, что и дополнительная энергия поляризации, и величина дипольного момента определяются двумя величинами α и F . Поляризация существенна тогда, когда ион (или любая другая частица), в котором наводится диполь, имеет высокую поляризуемость α . Согласно (VII.18), поляризуемость частицы определяется ее объемом. Более рыхлые, большие частицы легче поляризуются. Размеры анионов обычно больше, чем нейтральных атомов, и значительно больше, чем катионов. Поэтому поляризуются, в основном, анионы.

Величина напряженности (F), создаваемой ионом, зависит от его заряда и размера, согласно (VII.14). Высокую напряженность создают

ионы небольшого размера и с большим зарядом. Многозарядные катионы образуются легче, чем многозарядные анионы и имеют весьма малые размеры, поэтому они обладают высоким поляризующим действием.

Подставляя значение F из (VII.14) в (VII.30), получим, что дополнительный вклад в энергию ионной молекулы, приводящий к понижению энергии (и к лучшему согласию между расчетом и экспериментом), равен:

$$U'_{io} = - \frac{\alpha_A Z_K^2 e^2}{r_0^4} \quad (\text{VII.31})$$

плюс аналогичный вклад от поляризации катиона анионом. Дипольные моменты, наводимые катионом в анионе и анионом в катионе, направлены против дипольного момента всей молекулы и приводят к его уменьшению. Согласно (VII.1) и (VII.13), суммарный дипольный момент равен (для однозарядных катионов и анионов):

$$\mu = el - \alpha_K F_A - \alpha_A F_K. \quad (\text{VII.33})$$

Согласно (VII.14), $F_i = \frac{q_i}{l^2}$ и, учитывая (VII.18), получим:

$$\mu = el - r_K^3 \frac{e}{l^2} - r_A^3 \frac{e}{l^2} = el \left[1 - \frac{r_K^3 + r_A^3}{l^3} \right] = el \left[1 - \frac{r_K^3 + r_A^3}{(r_A + r_K)^3} \right]. \quad (\text{VII.34})$$

При $r_K \cong r_A$ $\mu = 0,75 el$. Для малого катиона и большого аниона, когда поляризация существенна, формула (VII.34) при $r_A \gg r_K$ дает μ весьма близкое к нулю, т. е. «исчезает» основная характеристика ионной молекулы — дипольный момент. Такие молекулы уже нельзя рассматривать как ионные, это молекулы с другим типом связи — ковалентным¹.

Глава VIII

ДВУХАТОМНЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

§ 1. ТИПЫ СВЯЗЕЙ И ГИПОТЕЗА ЛЬЮИСА

При возникновении ионной связи между двумя атомами переход электрона с одного атома на другой приводит к образованию разноименно заряженных ионов, электростатическое притяжение между которыми создает дипольную (ионную) молекулу. Вследствие поляризации, однако, часть отрицательного заряда перемещается к положительному иону и молекула становится менее полярной.

¹ Молекулы с одинаковыми атомами — гомоядерные — вообще нельзя описать в рамках модели ионной связи.

Уменьшение полярности молекулы можно рассматривать как перемещение пары электронов («своих» и «захваченных») от одного из ионов (аниона) к другому (катиону). Величина этого «перемещения» определяется разностью электроотрицательностей атомов А и В. В том случае, когда атомы одинаковы, как в молекулах H_2 , Cl_2 , Li_2 , O_2 и т. д., электроотрицательности их тождественно равны и электронная пара должна находиться «посередине». Образование ковалентной связи за счет локализованной пары электронов было постулировано Льюисом еще в 1916 г. (см. гл. I). Однако, если ионную связь (пара электронов локализована на одном из атомов) и полярную связь (ионная связь + поляризация) можно объяснить, исходя из чисто электростатических представлений, то подобное объяснение для гипотезы Льюиса не годится. Обосновать ее можно было только с учетом динамики движения электронов на основе квантовомеханической теории. Впервые это было сделано Гайтлером и Лондоном в 1927 г. для молекулы водорода — наиболее простой из всех существующих нейтральных молекул.

§ 2. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА ИЗ ДВУХ ИЗОЛИРОВАННЫХ АТОМОВ. КУЛОНОВСКИЙ ИНТЕГРАЛ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Рассмотрим сначала два изолированных атома водорода А и В с электронами 1 и 2, соответственно. Гамильтониан для каждого из атомов имеет вид (см. IV.2):

$$\hat{H}_{A1} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} = \hat{H}_{B2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}, \quad (\text{VIII.1})$$

а волновые функции следующие (см. гл. IV, § 3):

$$\varphi_A(1) = 1s_A(1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} R_{1s_A}(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_{A1}}{a_0}}, \quad (\text{VIII.2})$$

$$\varphi_B(2) = 1s_B(2) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} R_{1s_B}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_{B2}}{a_0}}, \quad (\text{VIII.3})$$

где r_{A1} и r_{B2} — расстояния между электроном (1 или 2) и соответствующим ему ядром (А или В). При сближении атомов водорода в гамильтониане появятся члены: $-\frac{e^2}{r_{B1}}$, $-\frac{e^2}{r_{A2}}$, $+\frac{e^2}{r_{12}}$ и $\frac{e^2}{R_{AB}}$, соответствующие притяжению между электронами и «чужими» ядрами и отталкиванию — межэлектронному и межъядерному. Их можно объединить, обозначая сумму через \hat{H}_{int} ¹. Полный гамильтониан \hat{H} мо-

¹ Interaction (англ.) — взаимодействие.

лекулы водорода состоит из \hat{H}_{int} и суммы $\hat{H}_{A1} + \hat{H}_{B2}$ и, таким образом, равен:

$$\hat{H} = \hat{H}_{A1} + \hat{H}_{B2} + \hat{H}_{int} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + e^2 \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} \right). \quad (\text{VIII.4})$$

Полная волновая функция молекулы водорода в предположении, что электроны движутся независимо друг от друга, может быть представлена как произведение одноэлектронных волновых функций атомов:

$$\Psi_I = \varphi_A(1) \varphi_B(2). \quad (\text{VIII.5})$$

С помощью Ψ_I можно рассчитать полную энергию молекулы водорода по известному соотношению:

$$E = \frac{\int \Psi_I \hat{H} \Psi_I dV}{\int |\Psi_I|^2 dV}. \quad (\text{IV.48})$$

Интеграл в знаменателе равен произведению интегралов $\int |\varphi_A(1)|^2 dV_1$ и $\int |\varphi_B(2)|^2 dV_2$ ($dV = dV_1 dV_2$), которые в силу нормировки атомных орбиталей равны каждый в отдельности единице.

В числителе получим:

$$E = \int \varphi_A(1) \hat{H}_{A1} \varphi_A(1) dV_1 \int |\varphi_B(2)|^2 dV_2 +$$

$$+ \int \varphi_B(2) \hat{H}_{B2} \varphi_B(2) dV_2 \int |\varphi_A(1)|^2 dV_1 + \int \Psi_I \hat{H}_{int} \Psi_I dV = 2E_H^0 + Q, \quad (\text{VIII.6})$$

поскольку атомные орбитали $\varphi_A(1)$ и $\varphi_B(2)$ нормированы, а при действии на них операторов \hat{H}_{A1} и \hat{H}_{B2} соответственно получаются полные энергии (E_H^0) изолированных атомов водорода А и В.

Таким образом, изменение энергии (ΔE) при образовании связи между атомами H равно разности между полной энергией молекулы (E) и суммой энергий изолированных атомов ($2E_H^0$) и, следовательно, равно величине Q , называемой *кулоновским интегралом (кулоновской энергией)*.

Интеграл Q сложный, он состоит из четырех интегралов, а именно:

$$Q = \int \Psi_I \hat{H}_{int} \Psi_I dV = \frac{e^2}{R_{AB}} \cdot \int |\varphi_A(1)|^2 dV_1 \int |\varphi_B(2)|^2 dV_2 +$$

$$+ e^2 \int |\varphi_A(1)|^2 \left(-\frac{1}{r_{B1}} \right) dV_1 \int |\varphi_B(2)|^2 dV_2 +$$

$$+ e^2 \int |\varphi_B(2)|^2 \left(-\frac{1}{r_{A2}} \right) dV_2 \int |\varphi_A(1)|^2 dV_1 + e^2 \int \frac{|\varphi_A(1)|^2 |\varphi_B(2)|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2$$

$$(\text{VIII.7})$$

или

$$Q = \frac{e^2}{R_{AB}} + 2C + K. \quad (\text{VIII.8})$$

Член $\frac{e^2}{R_{AB}}$ соответствует электростатическому отталкиванию между ядрами и потому положителен. Его легко рассчитать по законам классической электростатики, он становится большим лишь при $R_{AB} \rightarrow 0$, т. е. при сильном сближении ядер.

Интеграл K , описывающий электростатическое отталкивание между «размазанными» электронными облаками 1 и 2 электронов, уже встречался при рассмотрении атома гелия, он также положителен (см. V.7).

Интегралы C *одноэлектронные*. Они отвечают взаимодействию (притяжению) между «размазанным» облаком одного из электронов (например, первого) с соседним ядром (В). В силу симметрии

$$C = \int \{-e | \Phi_B(2)^2 | \} \left(-\frac{e}{r_{A2}} \right) dV_2 = \int \{-e | \Phi_A(1)^2 | \} \left(+\frac{e}{r_{B1}} \right) dV_1.$$

Так как интеграл C — одноэлектронный, то можно записать:

$$C = \int \frac{-e | \psi_B^2 | e}{r_A} dV = \int \frac{-e | \psi_A^2 | e}{r_B} dV, \quad (\text{VIII.9})$$

опустив индексы (1 и 2), относящиеся к электронам.

Интегралы C *отрицательны* и по абсолютной величине больше K (и члена $\frac{e^2}{R_{AB}}$ при не очень малых R_{AB}). Поэтому суммарный интеграл Q также *отрицателен*, а это значит, что при взаимодействии двух атомов водорода их энергия понижается за счет кулоновского притяжения между электронами и «соседними» ядрами, что приводит к сближению атомов и образованию молекулы водорода.

§ 3. УЧЕТ ТОЖДЕСТВЕННОСТИ ЭЛЕКТРОНОВ

Расчет Q , однако, показал, что в этом случае ΔE составляет лишь 10% экспериментального значения энергии связи в молекуле водорода. Полученный результат свидетельствует о том, что в наших вычислениях опущено что-то существенное.

Найти это упущение нетрудно, если выполнить задачу, аналогичную встречавшейся при рассмотрении возбужденного состояния атома гелия. Ранее (см. гл. V) отмечалось, что в силу неразличимости электронов полная волновая функция не может быть записана как произведение одноэлектронных функций [для атома гелия $(1s)_1(2s)_2$, для молекулы водорода $\Phi_A(1)\Phi_B(2)$], а следует использовать симметричную и антисимметричную линейные комбинации (см. V.40 и V.41)

$$\begin{aligned} \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II}), \\ \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II}). \end{aligned} \quad (\text{VIII.10})$$

Для молекулы водорода Ψ_I уже определено выше, а

$$\Psi_{II} = \Phi_A(2)\Phi_B(1). \quad (\text{VIII.11})$$

Функция Ψ_{II} эквивалентна Ψ_I в силу тождественности электронов. Симметричной функции соответствовала энергия ¹ [см. (V.39)]:

$$E_S = K + A,$$

а антисимметричной [см. (V.38)]:

$$E_A = K - A.$$

Для молекулы водорода в формулы (V.38) и (V.39) следует ввести одно уточнение. При расчете энергии по формуле (IV.36) в силу ортонормированности функций Ψ_I и Ψ_{II} у атома гелия интеграл в знаменателе этой формулы был равен единице. В молекуле водорода положение иное. Интеграл $\int |\Psi_I^2| dV$ равен $\int |\Psi_{II}^2| dV$ и каждый из них по-прежнему равен единице, а их сумма соответственно равна двум. Эта двойка сокращается с множителем $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2$. В атоме гелия, в силу ортогональности функций Ψ_I и Ψ_{II} (ортогональность Ψ_I и Ψ_{II} в атоме гелия — следствие ортогональности атомных орбиталей 1s и 2s), интеграл $\int \Psi_I \Psi_{II} dV$ обращался в нуль. Атомные же функции 1s для разных атомов водорода (VIII.2) и (VIII.3) не ортогональны. Интеграл

$$\int (1s)_A (1s)_B dV = S \quad (\text{VIII.12})$$

носит название *интеграла перекрывания* и он отличен от нуля. Поэтому для симметричной функции получим:

$$\begin{aligned} \int \Psi_S^2 dV &= \frac{1}{2} \left\{ \int |\Psi_I^2| dV + \int |\Psi_{II}^2| dV + 2 \int \Psi_I \Psi_{II} dV \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 2 + 2 \int \varphi_A(1) \varphi_B(2) \varphi_A(2) \varphi_B(1) dV_1 dV_2 \right\} = \\ &= 1 + \int \varphi_A(1) \varphi_B(1) dV_1 \int \varphi_A(2) \varphi_B(2) dV_2 = 1 + S^2. \end{aligned}$$

Таким образом, формуле (V.39), описывающей симметричное состояние атома гелия, для молекулы водорода будет соответствовать следующая:

$$E_S = \frac{Q + I}{1 + S^2}, \quad (\text{VIII.13})$$

где I — обменный интеграл для молекулы водорода (см. § 5 этой главы).

Аналогично для антисимметричного состояния получим:

$$E_A = \frac{Q - I}{1 - S^2}. \quad (\text{VIII.14})$$

¹ Энергия отсчитывается от нулевого уровня, которым в случае атома гелия была энергия нулевого приближения (без учета межэлектронного отталкивания), а для молекулы водорода — сумма энергий изолированных атомов.

* Этот результат можно использовать для нормировки Ψ_S . Нормированная функция будет иметь вид: $\Psi'_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (\Psi_I + \Psi_{II})$. Вычисленные с такой функцией кулоновский и обменный интегралы будут содержать множитель $\frac{1}{1+S^2}$. Таким образом, мы снова приходим от формулы (V.39) к (VIII.13).

§ 4. ИНТЕГРАЛЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ

Теперь рассмотрим интеграл перекрывания S . Как отмечалось ранее (гл. IV), ортогональность волновых функций — следствие нулевого (суммарного) перекрывания. Для образования химической связи перекрывание, напротив, необходимо. При перекрывании атомных орбиталей в пространстве между ядрами электронная плотность возрастает и этот отрицательный электрический заряд стягивает положительные ядра, образуя таким образом устойчивую молекулу.

Перекрывание атомных орбиталей зависит от расстояния между атомами. При малых расстояниях оно существенно, при больших незначительно¹ (см. рис. 17). Соответственно изменяется и интеграл перекрывания: при $R_{AB} \rightarrow \infty S \rightarrow 0$, так как волновые функции каждого из атомов экспоненциально спадают по мере удаления от своего ядра.

При $R_{AB} \rightarrow 0 S \rightarrow 1$. То, что верхним пределом для S является единица, не удивительно, так как при наложении атомов А и В $1s_A$ и $1s_B$ совпадают, произведение $1s_A 1s_B$ становится равным $|1s_A|^2$ (или $|1s_B|^2$) и в силу нормировки атомных орбиталей равно единице. Количественный расчет интеграла перекрывания в молекуле водорода (см. Приложение Е) подтверждает это. $S_{1s_A 1s_B}$ для различных расстояний между ядрами А и В вычисляется по формуле:

$$S_{1s_A 1s_B} = e^{-R_{AB}} \left(1 + R_{AB} + \frac{R_{AB}^2}{3} \right). \quad (\text{VIII.15})$$

Нетрудно заметить, что при $R_{AB} = 0 S = 1$. При больших значениях R_{AB} член $e^{-R_{AB}}$ убывает круче, чем растет многочлен в скобках, и $S \rightarrow 0$ при $R_{AB} \rightarrow \infty$.

Интеграл S при любых R_{AB} положителен. Окончательно

$$0 < S_{1s_A 1s_B} < 1.$$

Хотя наличие перекрывания существенно для образования связи между атомами, однако интеграл перекрывания и энергия связи не всегда изменяются симбатно с изменением расстояния между атомами. В этом можно убедиться уже на примере молекулы водорода: интеграл перекрывания растет вплоть до $R_{AB} = 0$, однако при очень

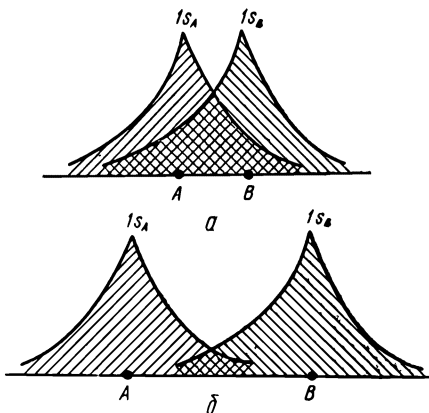


Рис. 17. Перекрывание $1s$ -орбиталей в молекуле водорода:

а) малые межъядерные расстояния, б) большие межъядерные расстояния.

¹ Здесь рассматривается только перекрывание между s -орбиталями.

малых R_{AB} , вследствие межъядерного отталкивания $\left(+\frac{e^2}{R_{AB}}\right)$ связь ослабевает (полная энергия молекулы повышается).

При рассмотрении величины ΔE , характеризующей прочность связи, необходимо учесть интегралы Q и I , входящие в формулы (VIII.14) и (VIII.13). Кулоновский интеграл Q уже рассматривался в § 2.

§ 5. ОБМЕННЫЙ ИНТЕГРАЛ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Обменный интеграл $I = \int \Psi_I \hat{H}_{int} \Psi_{II} dV$, как и кулоновский $Q = \int \Psi_I \hat{H} \Psi_I dV = \int \Psi_{II} \hat{H}_{int} \Psi_{II} dV$, сложный и состоит из четырех интегралов:

$$\begin{aligned}
 I = & \int \varphi_A(1) \varphi_B(2) \hat{H}_{int} \varphi_B(1) \varphi_A(2) dV = e^2 \int \frac{\varphi_A(1) \varphi_B(1) \varphi_A(2) \varphi_B(2)}{R_{AB}} dV_1 dV_2 + \\
 & + e^2 \int \varphi_A(1) \varphi_B(1) \left(-\frac{1}{r_{B1}}\right) \varphi_A(2) \varphi_B(2) dV_1 dV_2 + \\
 & + e^2 \int \varphi_A(2) \varphi_B(2) \left(-\frac{1}{r_{A2}}\right) \varphi_A(1) \varphi_B(1) dV_1 dV_2 + \\
 & + e^2 \int \frac{\varphi_A(1) \varphi_B(1) \varphi_A(2) \varphi_B(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2. \quad (\text{VIII.16})
 \end{aligned}$$

или

$$I = \frac{e^2}{r_{AB}} \cdot S^2 + 2\beta S + A. \quad (\text{VIII.17})$$

Первый интеграл, входящий в I , положителен, он равен выражению для электростатического отталкивания между ядрами $\frac{e^2}{R_{AB}}$, умноженному на квадрат интеграла перекрытия. Аналогичное выражение уже встречалось при рассмотрении кулоновского интеграла. Суммирование членов, соответствующих межъядерному отталкиванию и входящих в интегралы Q и I , дает: $\frac{e^2}{R_{AB}} (1 + S^2)$.

Поскольку знаменатель формулы (VIII.13) равен $(1 + S^2)$, то выражение для межъядерного отталкивания $\frac{e^2}{R_{AB}}$ можно выделить в формулах (VIII.13) и (VIII.14)*:

$$\Delta E_S = \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{Q' + I'}{1 + S^2}, \quad (\text{VIII.18})$$

$$\Delta E_A = \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{Q' - I'}{1 - S^2}. \quad (\text{VIII.19})$$

* В (VIII.14) I входит со знаком минус, соответственно получаем для межъядерного отталкивания $\frac{\frac{e^2}{R_{AB}} - \frac{e^2}{R_{AB}} S^2}{1 - S^2} = \frac{e^2}{R_{AB}}$, т. е. тот же результат, что и для симметричной функции.

В расчетах часто вычисляются именно Q' и I' (вместо Q и I), а межъядерное отталкивание, носящее классический электростатический характер, учитывают в конце отдельно.

Структура интеграла I та же самая, что и интеграла Q . Кроме выражения, описывающего межъядерное отталкивание, имеется также положительный интеграл A , отвечающий межэлектронному отталкиванию. Как и интеграл K , входящий в Q , интеграл A уже встречался при решении задачи для атома He (за интегралами K и A сохранены поэтому их старые обозначения). Кулоновский интеграл межэлектронного отталкивания K (как и для атома гелия) существенно больше, чем обменный интеграл взаимодействия электронов A .

Входящему в Q одноэлектронному кулоновскому интегралу C , описывающему притяжение между электронами и ядрами, здесь в I соответствует одноэлектронный резонансный (обменный) интеграл β^* .

Вследствие тождественности электронов:

$$\beta = \int \varphi_A(1) \varphi_B(1) \left(-\frac{e^2}{r_{B1}} \right) dV_1 = \int \varphi_A(2) \varphi_B(2) \left(-\frac{e^2}{r_{A2}} \right) dV_2. \quad (\text{VIII.20})$$

Поскольку β , как и C , одноэлектронный интеграл, можно опустить индексы 1 и 2, отвечающие номерам электронов, и записать:

$$\beta = -e^2 \int \frac{1s_A 1s_B}{r_B} dV = -e^2 \int \frac{1s_A 1s_B}{r_A} dV. \quad (\text{VIII.21})$$

Интеграл β — отрицательный. По абсолютной величине он близок к C . Если C описывает притяжение размазанного электронного облака, находящегося у одного из ядер (A или B), к соседнему ядру, то β можно трактовать как интеграл, описывающий взаимодействие между размазанным электронным облаком «заряда перекрытия» ($-e 1s_A 1s_B$) с одним из ядер (A или B), имеющим заряд $(+e)$.

При «наложении» одного атома водорода на другой, например B на A ,

$$\beta = C = -e^2 \int \frac{|1s_A|^2}{r_A} dV = -\frac{e^2}{a_0} = -1 \text{ а. е. в.}, \quad (\text{VIII.22})$$

согласно (IV.35), т. е. оба интеграла равны потенциальной энергии электрона в основном состоянии атома H. С увеличением расстояния между ядрами уменьшается перекрытие и ослабевает кулоновское притяжение между ядром и соседним электроном, поэтому β и C стремятся к нулю.

* Интегрирование по координатам второго электрона при расчете кулоновского интеграла давало единицу в силу нормировки атомных орбиталей, при вычислении же обменного интеграла оно дает интеграл перекрытия S . Поэтому выражению βS в обменном интеграле I соответствует выражение в кулоновском интеграле $C \cdot 1$. Аналогично для межъядерного отталкивания в первом случае (вычисление Q) получали $\frac{e^2}{R_{AB}} \cdot 1 \cdot 1$, а во втором (вычисление I) $\frac{e^2}{R_{AB}} S S$.

Вычисления (см. Приложение Е) показывают, что β и C зависят от расстояния между атомами следующим образом ¹:

$$\beta = -e^{-R_{AB}}(1 + R_{AB}), \quad (\text{VIII.23})$$

$$C = \frac{1}{R_{AB}} [1 - e^{-2R_{AB}}(1 + R_{AB})]. \quad (\text{VIII.24})$$

При $R_{AB} \rightarrow \infty$ как β , так и C стремятся к нулю. Напротив, при $R_{AB} = 0$ * $\beta = C = -1$ в полном согласии с формулой (VIII.22).

Взаимодействие имеющего постоянный заряд $(+e)$ неподвижного ядра с «зарядом перекрывания» в основном определяется величиной заряда и потому должно характеризоваться интегралом перекрывания. Из сравнения формул (VIII.23) и (VIII.15) действительно можно сделать вывод, что между β и S существует тесная зависимость.

Отрицательные $2C$ и положительные $K + \frac{e^2}{R_{AB}}$ составляющие кулоновского интеграла давали в конечном итоге отрицательную величину. Отрицательные вклады в обменный интеграл I ($-2\beta S$) примерно такие же, как и в кулоновском $2C$, однако, как отмечалось выше, K существенно больше, чем A , кроме того, положительное межъядерное отталкивание в I входит с коэффициентом S^2 , т. е. оно в S^2 меньше, чем в Q .

Таким образом, при окончательном суммировании I намного более отрицательная величина, чем Q (по абсолютной же величине $|I| > > |Q|$).

Это приводит к существенной стабилизации молекулы водорода. Рассчитанное Гайтлером и Лондоном (по формуле VIII.13) понижение энергии ΔE_S с учетом обменной энергии составляло уже 75% экспериментального значения энергии. Полученный результат весьма удовлетворителен (о недостатках расчета Гайтлера—Лондона и методах его усовершенствования см. следующую главу). Для ряда задач возможно использовать Q и I в качестве полуэмпирических параметров (§ 10, 11 этой главы), аналогично тому, как это делалось при расчетах атомных спектров (гл. V и VI). Однако основная заслуга Гайтлера и Лондона — это первое объяснение (не носящее характера гипотезы) причин, обуславливающих объединение атомов водорода в молекулу с образованием прочной связи. Хотя в конечном счете связь образуется в результате электростатического взаимодействия, электронное облако, расположенное в пространстве между ядрами, стягивает их, образуя прочную молекулу, однако необходимо было показать на основе квантовой волновой теории, что динамика движения электронов обуславливает их концентрацию в пространстве между ядрами. Это особенно наглядно видно при рассмотрении свойств волновых функций Ψ_S и Ψ_A .

¹ В формулах (VIII.23) и (VIII.24) использованы атомные единицы.

* При подстановке R_{AB} в (VIII.23) результат получается непосредственно, а в (VIII.24) — сначала получается неопределенность типа $\frac{0}{0}$, которая, однако, легко раскрывается, показывая, что $C = -1$.

§ 6. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Поскольку обменный интеграл большая отрицательная величина, то для состояния, описываемого антисимметричной (орбитальной) функцией Ψ_A , характерно повышение энергии ($\Delta E_A > 0$) при сближении атомов, и молекула H_2 не образуется. Почему? Электронная плотность пропорциональна плотности вероятности, которая для симметричной волновой функции равна ¹:

$$|\Psi_S^2| = (|\Psi_I^2| + |\Psi_{II}^2| + 2\Psi_I\Psi_{II}) = \\ = \varphi_A^2(1)\varphi_B^2(2) + \varphi_B^2(1)\varphi_A^2(2) + 2\varphi_A(1)\varphi_B(2)\varphi_B(1)\varphi_A(2), \quad (\text{VIII.25})$$

а для антисимметричной:

$$|\Psi_A^2| = (|\Psi_I^2| + |\Psi_{II}^2| - 2\Psi_I\Psi_{II}) = \\ = \varphi_A^2(1)\varphi_B^2(2) + \varphi_B^2(1)\varphi_A^2(2) - 2\varphi_A(1)\varphi_B(2)\varphi_B(1)\varphi_A(2). \quad (\text{VIII.26})$$

Член $2\varphi_A(1)\varphi_B(1)\varphi_A(2)\varphi_B(2)$, который в $|\Psi_S^2|$ входит со знаком «+», а в $|\Psi_A^2|$ со знаком «—» существует только в пространстве между ядрами, где функции φ_A и φ_B перекрываются значительно (вне этого пространства φ_A или φ_B или обе эти атомные функции малы). Следовательно, плотность вероятности и, соответственно, *электронная плотность* для состояния, описываемого симметричной функцией, *повышена*, а для состояния, описываемого Ψ_A , *понижена в пространстве между ядрами*. На рис. 18 изображены кривые равной плотности электронного заряда для состояния, описываемого Ψ_S (а) и Ψ_A (б). Наглядно видно, что у симметричного состояния электронная плотность между ядрами высока, это и обуславливает связывание атомов H в прочную молекулу. Напротив, для антисимметричного состояния электронная плотность в межъядерном пространстве очень низка, поэтому устойчивая молекула в этом случае не образуется.

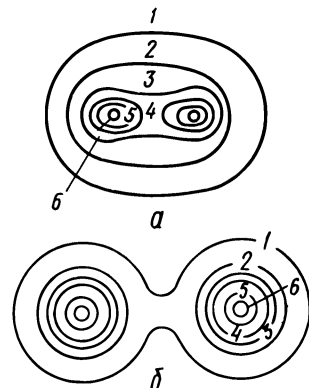


Рис. 18. Контурные диаграммы электронной плотности в молекуле водорода: а) симметричная; б) антисимметричная волновая функция.

Если для всех атомных функций подставить их явные выражения, то вместо (VIII.25) получим ²:

$$|\Psi_S^2| = e^{-2(r_{A1}+r_{B2})} + e^{-2(r_{B1}+r_{A2})} + 2e^{-(r_{A1}+r_{B2}+r_{A2}+r_{B1})}, \quad (\text{VIII.27})$$

а (VIII.26) дает:

$$|\Psi_A^2| = e^{-2(r_{A1}+r_{B2})} + e^{-2(r_{B1}+r_{A2})} - 2e^{-(r_{A1}+r_{B2}+r_{A2}+r_{B1})}. \quad (\text{VIII.28})$$

¹ Для волновых функций Ψ_S и Ψ_A здесь опущены нормировочные множители.

² Здесь опять опущены нормировочные множители, а расстояния r выражены в атомных единицах.

Посмотрим, чему равны плотности вероятности функций Ψ_A и Ψ_S на равном расстоянии между ядрами, т. е. на плоскости, проходящей через середину прямой, соединяющей ядра, перпендикулярно к ней. На этой плоскости удовлетворяются равенства:

$$r_{A1} = r_{B1} = r_1 \text{ и } r_{A2} = r_{B2} = r_2.$$

С учетом этих равенств

$$\left. \begin{aligned} |\Psi_S^2| &= 2e^{-2(r_1+r_2)} + 2e^{-2(r_1+r_2)} = 4e^{-2(r_1+r_2)}, \\ |\Psi_A^2| &= 2e^{-2(r_1+r_2)} - 2e^{-2(r_1+r_2)} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.29})$$

т. е. электронная плотность в пространстве между ядрами для антисимметричной функции падает настолько значительно, что есть места, где она вообще равна нулю.

Нулевое значение $|\Psi_A^2|$ на плоскости, перпендикулярной линии связи и находящейся на расстоянии $\frac{R_{AB}}{2}$ от каждого из ядер, свидетельствует о том, что эта плоскость является узловой. Таким образом, подтверждается встречавшееся выше (в гл. III — электрон в ящике и в гл. IV — для атома водорода) положение о том, что волновые функции с узлами принадлежат к состояниям с более высокой энергией, чем соответствующие безузловые функции (в данном случае Ψ_S).

Рассмотренные выше Ψ_S и Ψ_A — это орбитальные волновые функции. Полная волновая функция должна включать спиновую часть. Как было показано при рассмотрении атома гелия, согласно принципу Паули, симметричной орбитальной части соответствует антисимметричная спиновая (S_A), а антисимметричной — симметричная спиновая (S_S), причем состояние S_A — синглетно:

$$S_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2), \quad (\text{V.47})$$

а S_S — триплетно:

$$\left. \begin{aligned} S_S^{+1} &= \alpha_1\alpha_2 \\ S_S^{-1} &= \beta_1\beta_2 \end{aligned} \right\}, \quad (\text{V.45})$$

$$S_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2), \quad (\text{V.46})$$

где α_i и β_i — спиновые состояния отдельных электронов (они отвечают $m_s = +1/2$ и $-1/2$).

Таким образом, в устойчивом состоянии молекулы водорода спины электронов, связывающих ядра в молекулу, антипараллельны. Этот довольно общий результат, согласно которому при образовании химической связи спины электронов антипараллельны (спариваются), хорошо согласуется с известным экспериментальным фактом отсутствия парамагнетизма у большинства насыщенных двух (и более) атомных молекул¹.

Таким образом, Гайтлер и Лондон подтвердили гипотезу Льюиса о том, что ковалентная связь образуется парой электронов, обосновали

¹ Об отклонении от этого правила см. гл. IX, § 6.

эту гипотезу количественным расчетом и показали, что *образующая связь пара электронов должна иметь антипараллельные спины*. Валентному штриху, наконец-то, нашлось весьма серьезное обоснование, выводящее теорию валентности и химической связи за рамки полезных, но все же умозрительных гипотез. Основанный Гайтлером и Лондоном и развитый затем в работе Полинга — Слетера метод, согласно которому каждому валентному штриху можно поставить в соответствие пару электронов с антипараллельными спинами, связывающих атомы в молекулы, получил название **метод валентных связей** или метод ГЛСП (Гайтлера — Лондона — Слетера — Полинга) ¹.

§ 7. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Если рассчитать величины ΔE_S и ΔE_A для различных расстояний R_{AB} , то график зависимости этих величин от R_{AB} будет иметь вид, изображенный на рис. 19. Для антисимметричного состояния энергия при сближении атомов неуклонно возрастает и, как уже отмечалось выше, образования устойчивой молекулы не происходит. Для симметричного состояния после понижения энергии при уменьшении R_{AB} происходит ее рост, связанный с усилением межъядерного отталкивания при R_{AB} , стремящемся к нулю. Минимум на получившейся кривой, называемой как и в случае ионных молекул потенциальной кривой, отвечает устойчивому равновесному состоянию молекулы водорода.

В случае ионных молекул, однако, потенциальная кривая возникла как суммарный результат действия сил притяжения (превалирующих на далеких расстояниях кулоновских сил) и отталкивания (возникающих на близких расстояниях при перекрывании электронных оболочек ионов, см. гл. VII) между ионами, причем ионы входили в молекулу как нечто, обладающее своей индивидуальностью. Потенциальная энергия $U(R_{AB})$, описываемая потенциальной кривой, показывала, насколько прочно удерживаются ионы друг другом при различных расстояниях между ними, и являлась составной частью полной энергии молекулы, в которую входила также кинетическая энергия ионов (поскольку масса иона, как и атома, сосредоточена в ядре, то есть смысл говорить о кинетической энергии ядер).

Образовав ковалентную молекулу АВ, атомы А и В теряют свою индивидуальность, электроны обобществляются и при построении

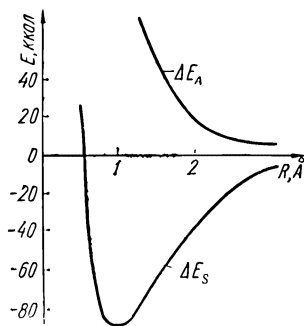


Рис. 19. Зависимость энергии от межъядерного расстояния для симметричной ΔE_S и антисимметричной ΔE_A волновых функций.

¹ Другие названия метода: СО — связывающих орбиталей, НВ — направленных валентностей, ЛП — локализованных пар.

потенциальной кривой ковалентной молекулы учитываются не только потенциальные взаимодействия электронов и ядер друг с другом, но и кинетическая энергия электронов. Несмотря на это, полученная кривая $U(R_{AB}) = \Delta E_S(R_{AB})$ является потенциальной при рассмотрении движения ядер (как и в случае потенциальной кривой для ионных молекул). Таким образом, сначала фиксируется расстояние между ядрами и рассчитывается квантовомеханически система, состоящая из движущихся электронов и неподвижных ядер. Затем, рассчитав потенциальную кривую для различных (фиксированных) значений R_{AB} , используют ее для описания движения ядер (см. следующий § 8 этой главы). Возможность подобного подхода вытекает из принципа (приближения) Борна — Оппенгеймера, который рассмотрен в приложении Ж. Проведенное там рассмотрение показывает, что причиной, позволяющей *разделить движение ядер и электронов*, является большая масса ядер по сравнению с массой электронов. Именно вследствие своей значительной массы ядра движутся настолько медленно, что каждое их положение «с точки зрения электронов» можно рассматривать как фиксированное. При таком медленном движении ядер электронная плотность успевает быстро перераспределиться и ядра движутся в потенциальном поле, создаваемом электронами. Прежде чем переходить к описанию движения ядер, рассмотрим несколько более детально собственно потенциальную кривую.

Любая потенциальная кривая $E(R)$ имеет минимум, положение которого определяется величиной энергии $[-E_0(R)] = D$ и расстояния $R = R_0$, где D — энергия диссоциации, т. е. энергия, необходимая для разрыва молекулы на атомы, а R_0 — равновесное расстояние. Точный теоретический расчет потенциальной кривой даже для такой простой молекулы, как H_2 , весьма затруднен (расчет Гайтлера — Лондона, как уже отмечалось выше, дает всего 75% энергии связи; уточнения расчета будут описаны ниже в гл. IX, § 17), а для более сложных и вообще недоступен, поэтому потенциальные кривые двухатомных молекул описывают, используя эмпирическое уравнение, предложенное Морзе:

$$E(R) = -2De^{-a(R-R_0)} + De^{-2a(R-R_0)}. \quad (\text{VIII.30})$$

Эта функция, как легко видеть, при $R = \infty$ обращается в нуль, а при $R = R_0$ равна $-D$, т. е. вид ее соответствует потенциальной кривой для ΔE_S . Кроме величин, характеризующих точку минимума — D и R_0 , в уравнение Морзе входит только одна эмпирическая константа a — величина, постоянная для данной молекулы.

Энергия диссоциации может быть найдена термохимическим путем, например, при изучении реакции типа $A_2 \rightleftharpoons 2A$.

Межатомные расстояния R_0 могут быть определены с помощью рентгено- или электронографии.

Однако наиболее полную и точную информацию о строении молекул дает изучение их спектров.

Мы не будем детально излагать вопросы молекулярной спектроскопии, однако посмотрим, каким образом из спектральных данных извлекается информация о строении молекул.

Уравнение Шредингера для жесткого ротатора полностью идентично уравнению сферической гармоник атома водорода и поэтому момент количества движения квантуется следующим образом (см. IV.42):

$$M^2 = \hbar^2 i(i+1), \quad (\text{VIII.31})$$

где i — вращательное квантовое число, и тогда вращательная энергия (E_{rot}) двухатомной молекулы — жесткого ротатора — равна:

$$E_{rot} = \frac{M^2}{2I} = \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2I}, \quad (\text{VIII.32})$$

где I — момент инерции. Изменение энергии на ΔE_{rot} , согласно условию частот Бора (II.13), дает во вращательном спектре полосу с частотой, равной:

$$\nu_{rot} = (i+1) \frac{h}{8\pi^2 I}. \quad (\text{VIII.33})$$

Исследование вращательных спектров дает, таким образом, информацию о моментах инерции (I) молекул и, следовательно, о межатомных расстояниях — R_0 .

Рассмотрим теперь колебания ядер. Функция Морзе вблизи точки минимума совпадает с уравнением для потенциальной энергии гармонического осциллятора, причем квазиупругая (силовая) постоянная (f) равна:

$$f = 4\pi^2 \nu^2 m = 2Da^2, \quad (\text{VIII.34})$$

где ν — частота, m — масса осциллятора.

При подстановке в уравнение Шредингера (Ж.6, см. Приложение Ж) вместо $E_{el}(X_j)$ выражения для энергии линейного гармонического осциллятора и решения уравнения получим для колебательной (E_{vibr}) энергии выражение:

$$E_{vibr} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (\text{VIII.35})$$

где v — колебательное квантовое число. Используя (VIII.35), легко показать, что в спектре, излучаемом гармоническим осциллятором, присутствует лишь одна частота, равная частоте собственных колебаний осциллятора.

При достаточно больших удалениях от положения равновесия потенциальная кривая асимметрична и колебания осциллятора становятся ангармоничными. Если взять в качестве $E_{el}(X_j)$ не энергию гармонического осциллятора, а потенциальную энергию, определяемую уравнением Морзе, то получим следующее выражение для энергии ангармонического осциллятора:

$$E_{vibr} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{(h\nu)^2}{4D} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 xh\nu. \quad (\text{VIII.36})$$

Величина x называется константой ангармоничности.

Определив из колебательных спектров ν и x , можно найти энергию диссоциации по формуле: $D = \frac{h\nu}{4x}$ (см. VIII.36).

Знание частоты колебаний ядер в молекуле дает возможность определить квазиупругую постоянную (см. VIII.34), которая так же, как и энергия диссоциации, характеризует прочность образовавшейся химической связи.

Наконец, знание f и D позволяет найти эмпирический параметр формулы Морзе a согласно формуле (VIII.34). ΔE_v колебательных уровней намного больше ΔE_i вращательных, поэтому ротационные уровни служат тонкой структурой для вибрационных. Обе величины (ΔE_v и ΔE_i) существенно меньше величин ΔE для электронных переходов, поэтому, если электронным спектрам соответствуют частоты в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, то переходы между вращательными и колебательными уровнями сопровождаются излучением (поглощением) квантов света в инфракрасной области.

Электронные спектры молекул будут рассмотрены ниже, а здесь мы показали лишь вкратце, что инфракрасные спектры дают информацию, позволяющую построить потенциальные кривые на основании экспериментальных данных. Знание потенциальных кривых молекул полезно не только для сопоставления теории с экспериментом, но и дает возможность использовать полуэмпирические методы для решения более сложных задач, например, построения потенциальных поверхностей. Эта задача, столь важная, в частности, для химической кинетики, будет рассмотрена нами далее в связи с проблемой насыщенности ковалентной связи.

§ 8. НАСЫЩАЕМОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Экспериментально обнаруженный химиками факт *насыщаемости связи* издавна служил камнем преткновения для теории. Действительно, это факт, трудно поддающийся объяснению. Не случайно еще Дальтон, критикуя позиции Авогадро, недоумевал по поводу того, что, если к одному атому водорода может присоединиться второй, то что мешает это сделать третьему, четвертому и т. д.

Качественно картина проста. Согласно теории ВС, прочная связь образуется электронами с антипараллельными спинами, при параллельных спинах наступает отталкивание. Третий атом, приближающийся к молекуле, не может иметь спин, антипараллельный одновременно к спинам обоих связывающих электронов, с одним из них он обязательно будет параллелен. Если связь образовалась между атомами А и В, спины которых антипараллельны, то максимально, чего может «достигнуть» атом С, это, подойдя к молекуле АВ, образовать связь ВС и оттолкнуть атом А (спины А и С — параллельны). Произойдет, таким образом, реакция обмена $AB + C \rightarrow A + BC$. И в начальном, и в конечном состоянии имеем систему: атом + двухатомная молекула, но трехатомная молекула ABC здесь не образуется.

Следует отметить, что спин электрона энергетически не принимает участия в образовании связи (спин-орбитальное взаимодействие в легких атомах очень мало и с ним можно не считаться, см. гл. VI), а лишь «отражает» орбитальные взаимодействия — атомы водорода с параллельными спинами не образуют молекулу, потому что, согласно прин-

ципу Паули, при этом орбитальная часть волновой функции антисимметрична, а это не приводит к образованию молекулы. Если атомов всего два, то при подходе одного атома водорода к другому возникает притяжение и образуется устойчивая молекула водорода. При этом, как было показано выше, орбитальная волновая функция симметрична, следовательно, чтобы не противоречить принципу Паули, спины связывающих электронов ориентируются антипараллельно — орбитальные взаимодействия ориентируют спины, а не наоборот. Спины лишь «показывают» в этом случае, как ориентированы пространственные орбитали.

Рассмотренная выше в «спиновой терминологии» картина взаимодействия атома с молекулой точно соответствует действительности. Рассмотрим эту картину подробнее. Пусть сталкиваются два атома водорода и при столкновениях они не успевают переориентироваться. Спины укажут тогда, что поскольку состояние E_S по спину невырожденное, а состояние E_A — трижды вырождено по спину, то в среднем из каждых четырех столкновений атомов водорода в одном образуется молекула H_2 , а в трех остальных атомы отталкиваются и расходятся. Рассмотрим теперь такую картину. Два связывающих электрона 1 и 2 находятся в молекуле АВ, а третий (3) — в относительно далеко стоящем от молекулы атоме С. При приближении С к АВ третий электрон начинает взаимодействовать с первыми двумя. Рассматривая каждый из двух связывающих электронов порознь по отношению к третьему, мы приходим к тому же выводу, что и при анализе поведения двух электронов, находящихся у двух разных изолированных атомов водорода, а именно: отношение вкладов симметричного и антисимметричного (орбитальных) состояний равно 1 : 3. Тогда можно записать:

$$E_{13} = \frac{1}{4} E_{S_{13}} + \frac{3}{4} E_{A_{13}}, \quad (\text{VIII.37})$$

$$E_{23} = \frac{1}{4} E_{S_{23}} + \frac{3}{4} E_{A_{23}}. \quad (\text{VIII.38})$$

Величины E_S и E_A выразим через кулоновскую Q и обменную I энергии, согласно (VIII.13) и (VIII.14), однако, для упрощения примем интегралы перекрывания равными нулю и положим:

$$E_S = Q + I, \quad (\text{VIII.39})$$

$$E_A = Q - I. \quad (\text{VIII.40})$$

Подстановка (VIII.39) и (VIII.40) в (VIII.37) дает:

$$E_{13} = \frac{1}{4} Q_{AC} + \frac{1}{4} I_{AC} + \frac{3}{4} Q_{AC} - \frac{3}{4} I_{AC} = Q_{AC} - \frac{1}{2} I_{AC}. \quad (\text{VIII.41})$$

Для E_{23} получается аналогичное выражение:

$$E_{23} = Q_{BC} - \frac{1}{2} I_{BC}. \quad (\text{VIII.42})$$

Поскольку обменный интеграл существенно превышает кулоновский по абсолютной величине и отрицателен по знаку, то величины E_{13} и E_{23} будут положительными, т. е. они будут отвечать отталкиванию.

Полная энергия системы — молекула АВ плюс атом С — равна:

$$E = E_{12} + E_{23} + E_{13} = Q_{AB} + I_{AB} + Q_{AC} - \frac{1}{2} I_{AC} + Q_{BC} - \frac{1}{2} I_{BC} =$$

$$= Q + I_{AB} - \frac{I_{AC} + I_{BC}}{2} = Q + \underset{\text{по связям}}{\Sigma I_{ij}} - \frac{1}{2} \underset{\text{по несвязанным орбитальям}}{\Sigma I_{ij}}, \quad (\text{VIII.43})$$

где $Q = \Sigma Q_{ij}$.

Поскольку E_{23} и E_{13} — положительные величины, то энергия системы повышается по сравнению с $E_{12} = Q_{AB} + I_{AB}$ — энергией изолированной молекулы АВ и, таким образом, атом С при приближении к насыщенной молекуле АВ подвергается отталкиванию.

Истолковывая результат, полученный в (VIII.43), следует отметить, что кулоновские силы не знают насыщения. Входящие в (VIII.43) кулоновские интегралы также суммируются и понижают общую энергию. Если бы природа ковалентной связи объяснялась только кулоновским взаимодействием, то насыщения не было бы. Это наглядно видно из (VIII.43) — повышение энергии происходит только за счет обменных интегралов.

§ 9. ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Выражение (VIII.43) — приближение, которое описывает тот случай, когда атом С расположен относительно далеко от молекулы АВ. Лондон получил выражение, описывающее взаимодействие между тремя атомами (А, В и С) при любых расстояниях между ними. Выражение это таково:

$$E = Q - \sqrt{\frac{(I_{AB} - I_{AC})^2}{2} + \frac{(I_{AB} - I_{BC})^2}{2} + \frac{(I_{BC} - I_{AC})^2}{2}}. \quad (\text{VIII.44})$$

Нетрудно показать, что (VIII.43) является частным случаем (VIII.44), когда атом С расположен относительно далеко.

Интегралы, входящие в (VIII.44), можно рассчитывать теоретически, однако недостаточно точно (расчет Гайтлера — Лондона дает лишь 75% экспериментальной энергии диссоциации и, следовательно, заниженные значения Q и I). Более точные данные можно получить, используя полуэмпирический подход. Для каждой пары рассматриваемых атомов (в случае трех атомов это АВ, ВС и АС), с одной стороны, известна функция Морзе и, следовательно, $E(R)$, а с другой стороны, E разбивается на Q и I , согласно (VIII.39). Расчет показал, что при разных расстояниях между ядрами сохраняется примерно постоянная пропорция между Q и I , а кулоновская энергия составляет 15% полной энергии. Таким образом можно определить кулоновские и обменные интегралы для любых пар атомов при произвольных расстояниях между этими атомами.

Проанализируем теперь выражение (VIII.44). Нетрудно видеть, что E максимально тогда, когда $I_{AB} \cong I_{BC} \cong I_{AC}$. Равенство обменных интегралов может реализоваться (в качестве примера возьмем реакцию

$\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$), когда атом Н (С) подходит к молекуле H_2 (АВ) по прямой, перпендикулярной связи, проходящей через ее середину, и располагается на таком расстоянии, что атомы А, В и С образуют равносторонний треугольник, т. е. $R_{\text{AB}} = R_{\text{BC}} = R_{\text{AC}}$.

Если же один из трех обменных интегралов (скажем, I_{AC}), существенно меньше двух других (I_{AB} и I_{BC}), то величина корня будет, в основном, определяться выражением

$$I_{\text{AB}}^2 + I_{\text{BC}}^2 - I_{\text{AB}}I_{\text{BC}}, \quad (\text{VIII.45})$$

которое не обращается в нуль даже при $I_{\text{AB}} = I_{\text{BC}}$.

Аналогичная ситуация возникает тогда, когда атом С подходит к молекуле АВ по прямой, соединяющей А и В, со стороны одного из

атомов, скажем В. В данном случае атомы А и С будут всегда достаточно далеки друг от друга, I_{AC} — малая величина. При достаточно большом удалении атома С от молекулы АВ $I_{\text{AB}} = I_{\text{AB}}^0 \gg I_{\text{BC}}$, где I_{AB}^0 — обменный интеграл для равновесного состояния молекулы АВ. Выражение (VIII.45) дает $(I_{\text{AB}}^0)^2$; в конечном состоянии аналогично $I_{\text{BC}} = I_{\text{BC}}^0 \gg I_{\text{AB}}$, в промежуточном же состоянии $I_{\text{AB}} \cong I_{\text{BC}} \cong I$, и выражение (VIII.45) дает I^2 . Однако, поскольку в промежуточном состоянии связи разрыхлены и межатомные расстояния больше, чем в устойчивых молекулах, то I по абсолютной величине меньше, чем I_{AB}^0 и I_{BC}^0 , поэтому энергия в промежуточном состоянии, согласно (VIII.44) и (VIII.45), будет выше. Таким образом, атом при взаимодействии с молекулой, подвергаясь силам отталкивания, преодолевает потенциальный барьер.

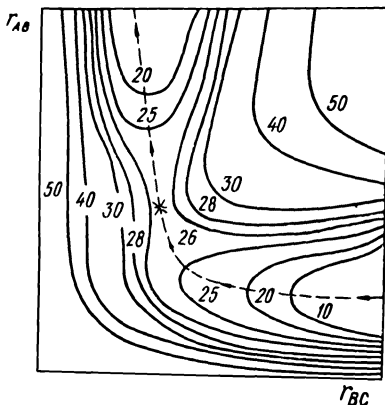


Рис. 20. Поверхность потенциальной энергии при взаимодействии атома (С) с молекулой (АВ).

При взаимодействии атома с молекулой по линейной схеме расстояние $r_{\text{AC}} = r_{\text{AB}} + r_{\text{BC}}$ и не является независимой величиной, поэтому энергия будет определяться только двумя параметрами r_{AB} и r_{BC} , от которых зависят кулоновские и обменные интегралы, т. е. $E = f(r_{\text{AB}}, r_{\text{BC}})$. Эту зависимость можно изобразить в данном случае графически в трехмерном пространстве, где получается так называемая поверхность потенциальной энергии. Для ее изображения на плоскости можно воспользоваться тем же методом, каким пользуются географы при построении карт — соединить плавными линиями (изолиниями) точки с равной энергией (у географов — с равной высотой над уровнем моря). Полученная картина изображена на рис. 20. «Путь» реакции показан пунктирной линией, называемой координатой реакции. При движении вдоль координаты реакции r_{AB} увеличивается от r_{AB}^0 до ∞ , а r_{BC} уменьшается от ∞ до r_{BC}^0 , в результате чего постепенно происходит

переход из одной глубокой «лощины» через «седловину» в другую глубокую «лощину». Разрез потенциальной поверхности вдоль координаты реакции показывает наличие потенциального барьера на «профиле реакции». Разрезы «лощин» при $r_{BC} \rightarrow \infty$ или $r_{AB} \rightarrow \infty$ дают потенциальные кривые для изолированных молекул АВ и ВС.

§ 10. ПРАВИЛО АДДИТИВНОСТИ РАССТОЯНИЙ И ЭНЕРГИЙ

Для расчета потенциальной кривой, как уже отмечалось выше, необходимо знать три параметра: R_0 , D и a или (см. VIII.34) R_0 , D и f . Эти три параметра не полностью независимы, малым R_0 обычно соответствуют большие f и D и наоборот. Квазиупругую постоянную можно вычислить, например, зная R_0 , по уравнению Беджера:

$$f = \frac{1,86 \cdot 10^5}{(R_0 - d_{AB})^2} \quad (\text{VIII.46})$$

Величина d_{AB} известна и постоянна в пределах определенных участков периодической системы, она зависит от того, в каком периоде системы находятся атомы А и В.

Уравнение (VIII.46) позволяет обойтись для расчета потенциальной кривой уже двумя параметрами R_0 и D .

Величины R_0 и D для тех гомеоплярных молекул, для которых они неизвестны, можно найти из правила аддитивности¹.

В применении к вычислению межатомных расстояний правило аддитивности утверждает, что межатомное расстояние (R_0^{AB}) в любой гомеоплярной молекуле АВ может быть получено как сумма двух фрагментов r_A^0 и r_B^0 , называемых ковалентными радиусами соответствующих атомов А и В, т. е.:

$$R_0^{AB} = r_A^0 + r_B^0 \quad (\text{VIII.47})$$

Величины r_A^0 и r_B^0 найти нетрудно, поскольку существуют гомоядерные молекулы A_2 , B_2 и т. д., для которых тождественно получаем:

$$R_0^{AA} = 2r_A^0 \text{ и } R_0^{BB} = 2r_B^0.$$

Тогда, очевидно, (VIII.47) можно записать следующим образом:

$$R_0^{AB} = \frac{R_0^{AA} + R_0^{BB}}{2} \quad (\text{VIII.48})$$

Вычисленные по (VIII.48) межатомные расстояния в молекулах $B\text{rCl}$, ICl и IBr равны: 2,137 Å, 2,328 Å и 2,476 Å, при соответствующих экспериментальных: 2,136 Å, 2,321 Å и 2,485 Å, откуда видно хорошее совпадение вычисленных из аддитивности и экспериментальных R_0^{AB} .

Соотношение аддитивности, аналогичное (VIII.48), существует и для энергий связи:

$$D_{AB} = \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \quad (\text{VIII.49})$$

¹ Аддитивный — (лат. — additivus — придаточный) — получаемый путем сложения отдельных частей.

Оно носит название постулата Полинга о среднем арифметическом. Проверка этого соотношения по тем же соединениям дает: $D_{\text{BrCl}}^{\text{адд}} = 52$, $D_{\text{BrCl}}^{\text{эксп}} = 52,7$; $D_{\text{IBr}}^{\text{адд}} = 41,2$, $D_{\text{IBr}}^{\text{эксп}} = 42,2$; $D_{\text{ICl}}^{\text{адд}} = 47,0$, $D_{\text{ICl}}^{\text{эксп}} = 51,0$ (в ккал/моль). Из приведенных данных видно, что постулат о среднем арифметическом для малополярных молекул, какими являются «смешанные» молекулы галогенов, выполняется довольно неплохо.

§ 11. ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ПО ПОЛИНГУ

Для полярных молекул картина получается иная.

Из табл. 5, где приведены данные для галогеноводородов, видно существенное расхождение между $D_{\text{эксп}}$ и энергией связи, рассчитанной из правила аддитивности ($D_{\text{расч}}$). Можно, однако, отметить ряд закономерностей. Во-первых, величина Δ всегда положительна. Во-вторых, полярность молекул растет от HI к HF и в этом же направлении растет Δ . Таким образом, отклонения от аддитивности связаны с полярным,

Таблица 5

Отклонения от аддитивности при расчете энергий связи для полярных молекул

Соединение	$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{расч}}$	Δ	$0,208\sqrt{\Delta}$
HF	147,5	83,5	64,0	1,67
HCl	102,7	80,6	22,1	0,98
HBr	87,3	14,8	12,5	0,74
HI	71,4	69,8	1,6	0,26

частично ионным характером связи в молекулах галогеноводородов. В гл. VII мы отмечали, что ионные молекулы образуются между атомами с большой разностью электроотрицательностей. Полинг предложил построить шкалу электроотрицательностей, воспользовавшись полученными значениями Δ : чем больше Δ , тем больше должна быть разность электроотрицательностей. Проверка показала, что сами величины Δ не удовлетворяют соотношению аддитивности, т. е. их нельзя представить в виде разности двух величин, характеризующих атомы, которые образовали связь. Этому требованию удовлетворяли, однако, корни квадратные из Δ , приведенные в последнем столбце табл. 5 (коэффициент 0,208 — это множитель перевода из ккал в эв; 1 эв/атом = 23,06 ккал/г-атом; $0,208 = \sqrt{\frac{1}{23,06}}$). Таким образом, по Полингу

$$\chi_A - \chi_B = 0,208 \sqrt{\Delta}. \quad (\text{VIII.50})$$

Соотношение (VIII.50) позволяет находить только разности электроотрицательностей. Полинг выбрал за начало отсчета электроотрицательность самого электроотрицательного элемента F и положил ее равной 4. Электроотрицательности остальных элементов меньше 4,

но положительные. Для галогенов и водорода по шкале Полинга электроотрицательности следующие:

$$\text{H} - 2,1; \text{F} - 4,0; \text{Cl} - 3,0; \text{Br} - 2,8; \text{I} - 2,5.$$

Близость электроотрицательностей Cl, Br и I делает молекулы IBr, ICl и BrCl малополярными и потому для них выполняется правило аддитивности (наибольшее отклонение от этого правила наблюдается для ICl, т. е. для соединения с наибольшей разностью электроотрицательностей среди приведенных). Близость электроотрицательностей H и I свидетельствует о малой полярности молекулы HI.

Между электроотрицательностями по Полингу ($\chi_{\text{П}}$) и малликовскими ($\chi_{\text{М}}$) электроотрицательностями (см. гл. VII) существует тесная связь, носящая линейный характер:

$$\chi_{\text{П}} = a\chi_{\text{М}} + b. \quad (\text{VIII.51})$$

Полинг «удачно» выбрал начало отсчета для своей системы электроотрицательностей: константа b в уравнении (VIII.51) очень близка к нулю, т. е. электроотрицательности по Полингу и по Малликену прямо пропорциональные величины¹.

У каждой из электроотрицательностей — Полинга и Малликена — есть свои достоинства и недостатки.

Шкала Полинга — относительная, шкала Малликена — абсолютная. Этот недостаток шкалы Полинга не является, однако, весьма существенным, поскольку всегда приходится иметь дело именно с разностями электроотрицательностей элементов.

Шкала Малликена теоретически более обоснована, шкала Полинга — эмпирическая. Теоретическая обоснованность позволяет развивать и углублять малликовское понятие электроотрицательности, переходя, например, от электроотрицательности как свойства целого атома к электроотрицательностям отдельных орбиталей данного атома.

Эмпирический подход Полинга, основанный на расчете электроотрицательностей по энергиям связей, имеет, однако, и свои преимущества. Расчет электроотрицательностей по Малликену практически ограничен одновалентными элементами, в то время как Полингу удалось построить шкалу электроотрицательностей элементов, принадлежащих ко всем группам периодической системы.

§ 12. ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. ИОННО-КОВАЛЕНТНЫЙ РЕЗОНАНС

Разность электроотрицательностей атомов, входящих в молекулу, характеризует тип связи в этой молекуле. Если электроотрицательности равны, то молекула чисто ковалентная (в гомоядерных молекулах это выполняется автоматически), напротив, если электроотрицательности сильно отличаются, то, как отмечалось еще в гл. VII, § 7, это благоприятно для создания ионных молекул. В первом случае электронная пара находится «посредине», т. е. в равной степени принадлежит обоим атомам, в последнем случае она практически локали-

¹ Коэффициент a равен 0,178. Чаше, однако, электроотрицательностью по Малликену считают не сумму (как у нас в гл. VI), а полусумму потенциала ионизации и сродства к электрону, тогда a в два раза больше.

зована на одном из атомов, что эквивалентно переносу электрона с одного атома на другой и образованию связанной пары ионов. Между чисто ионными и чисто ковалентными молекулами лежат полярные, разность электроотрицательностей здесь умеренная и электронная пара несколько «сдвинута» в сторону более электроотрицательного атома. Чисто ионная и чисто ковалентная молекулы — это предельные случаи, а основная масса двухатомных молекул — полярные, осуществляющие постепенный переход между двумя типами связи.

Волновую функцию каждой полярной молекулы (Ψ) можно рассматривать как «суперпозицию» (наложение) чисто ионной (ψ_i) и чисто ковалентной ψ_c волновых функций, т. е.

$$\Psi = c_c \psi_c + c_i \psi_i. \quad (\text{VIII.52})$$

Так называемые «весовые» коэффициенты c_c и c_i можно найти, пользуясь вариационным принципом, иными словами, подбирая их так, чтобы энергия системы была минимальна:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV}. \quad (\text{IV.36})$$

Подставляя (VIII.52) в (IV.36) и считая исходные функции ψ_c и ψ_i нормированными, получим после ряда преобразований:

$$E = \frac{c_c^2 H_{cc} + 2c_c c_i H_{ci} + c_i^2 H_{ii}}{c_c^2 + c_i^2 + 2c_c c_i S}, \quad (\text{VIII.53})$$

$$\text{где } H_{cc} = \int \psi_c \hat{H} \psi_c dV; \quad H_{ii} = \int \psi_i \hat{H} \psi_i dV; \quad H_{ic} = H_{ci} = \int \psi_i \hat{H} \psi_c dV = \\ = \int \psi_c \hat{H} \psi_i dV; \quad S = \int \psi_i \psi_c dV.$$

Положим для упрощения, что перекрывание между функциями ψ_i и ψ_c мало, т. е., что интегралом S можно пренебречь. Тогда

$$E(c_c^2 + c_i^2) = c_c^2 H_{cc} + 2c_c c_i H_{ic} + c_i^2 H_{ii}. \quad (\text{VIII.54})$$

Условия, даваемые вариационным принципом, таковы:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_i} \right)_{c_c} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial E}{\partial c_c} \right)_{c_i} = 0. \quad (\text{VIII.55})$$

Дифференцируя (VIII.54) и используя условия (VIII.55), получим два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} c_i(H_{ii} - E) + c_i H_{ic} &= 0 \\ c_i H_{ic} + c_c(H_{cc} - E) &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (\text{VIII.56})$$

Уравнения (VIII.56) имеют нетривиальные решения, если вековой детерминант равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{ii} - E & H_{ic} \\ H_{ic} & H_{cc} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{VIII.57})$$

или, раскрывая детерминант:

$$(H_{ii} - E)(H_{cc} - E) = H_{ic}^2.$$

Наконец, отсюда для E получим:

$$E = \frac{H_{ii} + H_{cc}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{ii} - H_{cc}}{2}\right)^2 + H_{ic}^2}. \quad (\text{VIII.58})$$

Величины H_{ii} и H_{cc} — это с достаточной степенью точности энергии ионного — E_i и ковалентного — E_c , соответственно, «состояний». Величины E_i и E_c известны для любых расстояний между молекулами, если построены потенциальные кривые для ионного и ковалентного «состояний». Их построение не представляет особых трудностей. Первая строится так, как описано в гл. VII, § 1, вторая — по уравнению Морзе после того, как найдены аддитивные значения D и R_0 .

Для качественной интерпретации величину H_{ic} можно не рассчитывать. Появление интеграла $H_{ic} = \int \psi_i \hat{H} \psi_c dv$ связано со «смешиванием» ионного и ковалентного «состояний». В этом случае говорят о резонансе между ионным и ковалентным «состояниями», хотя при этом и не имеется в виду попеременное нахождение молекулы то в ионном, то в ковалентном состоянии. Аналогия между квантовомеханическим «резонансом» и классическим резонансом осцилляторов простирается не далее того, что в том и другом случае энергетические уровни расщепляются на более высоко и более низко расположенные.

Резонансный интеграл β уже встречался при рассмотрении молекулы водорода по методу Гайтлера — Лондона (и будет неоднократно использоваться далее в методе МО, см. следующую главу). При этом «смешивались» волновые функции входящих в молекулу атомов (см. VIII.21); здесь же, в H_{ic} , «смешиваются» молекулярные волновые функции ψ_i и ψ_c ¹. Существенно, что H_{ic} и β — отрицательные величины.

Рассмотрим теперь ряд случаев.

Первый случай. Молекула малополярна (примером может служить Hl). $\chi_A \cong \chi_B$, поэтому перенос электрона от А к В требует затраты энергии $I_A - \epsilon_B \cong I_A - \epsilon_A$. Поскольку сродство к электрону для данного атома всегда намного меньше, чем потенциал ионизации (см. гл. VII, § 6), то кривая ионного состояния лежит намного выше, чем соответствующая ковалентная (см. рис. 21, а), т. е. в этом случае для всех r справедливо $E_i \gg E_c$ ($H_{ii} \gg H_{cc}$). Когда энергии взаимодействующих систем отличаются сильно, то эти системы обычно взаимодействуют слабо, т. е.

$$|H_{ic}| \ll |H_{ii} - H_{cc}|. \quad (\text{VIII.59})$$

С учетом неравенства (VIII.59) получим из (VIII.58) для энергии основного состояния:

$$E_1 = H_{cc} - \frac{H_{ic}^2}{H_{ii} - H_{cc}} \quad (\text{VIII.60})$$

или (опять же с учетом VIII.59) $E_1 \cong H_{cc}$, т. е. «истинная» кривая расположится ненамного ниже, чем кривая для чисто ковалент-

¹ ψ_c — это функция Гайтлера—Лондона [Ψ_s (VIII.10)], ψ_i — функция, в которой оба электрона находятся на одном (более электроотрицательном) атоме, т. е. по сути дела атомная функция. Например, если В более электроотрицателен, то соответствующая ионная молекула — A^+B^- и $\psi_i = \varphi_B$ (1) φ_B (2).

ного «состояния», и они практически совпадут. Подстановка (VIII.60) в (VIII.56) дает $c_i \ll c_c$ и величина $P = \frac{|c_i^2|}{|c_i^2| + |c_c^2|} \cdot 100\%$, называемая степенью ионности связи, в данном случае близка к нулю, т. е. мы имеем дело, в основном, с ковалентной молекулой.

Второй случай. Молекула полярна (в качестве примера можно привести молекулы HF и HCl). Кривые ионного и ковалентного состояний проходят близко друг к другу (при r , близких к равновесным экспериментальным значениям), что изображено на рис. 21, б для молекулы

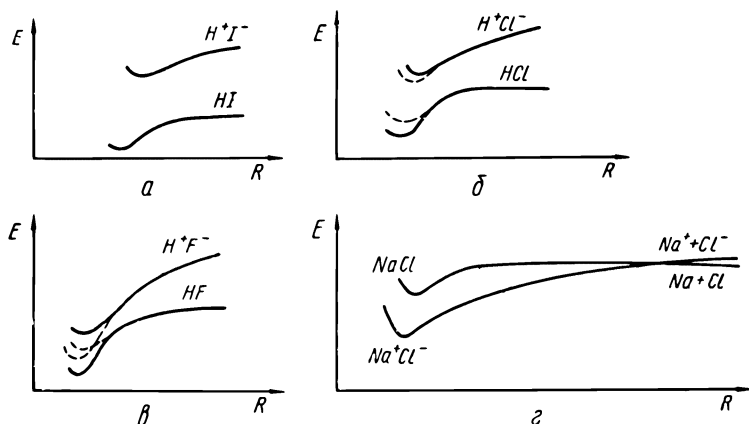


Рис. 21. Взаимодействие ионного и ковалентного состояний:

- а) малополярная молекула (HI),
- б) HCl } — полярные молекулы,
- в) HF }
- г) ионная молекула (NaCl).

HCl (штриховыми линиями) или пересекаются¹ (молекула HF, рис. 21, в, штриховая линия). Тогда $E_c \cong E_i$ и, положив для простоты $H_{ii} = H_{cc} = H_m$, получим:

$$E_1 = H_m + H_{ic}. \quad (\text{VIII.61})$$

Так как H_{ic} — величина отрицательная, то значение E_1 лежит намного ниже, чем H_m , т. е. понижение энергии за счет «резонанса» между ионным и ковалентным состояниями существенно.

Нетрудно показать, что в этом случае $c_i = c_c$ и $P = 50\%$, т. е. связь промежуточная между ионной и ковалентной.

Третий случай. Молекула сильно ионная (например, молекулы LiF, NaCl и др.). $E_i \ll E_c$ при равновесных расстояниях (рис. 21, г). Математически этот случай подобен первому, только следует поменять индексы «i» и «c», поэтому $c_i \gg c_c$ и P близка к ста процентам. Степень ионности изменяется симбатно разности электроотрицательностей.

¹ Пересекаются только гипотетические штриховые кривые, реальные кривые (сплошные линии) не пересекаются. «Пересечение» исчезает именно вследствие сильного резонансного взаимодействия при $E_i \cong E_c$.

Хениг и Смит предложили следующее соотношение, связывающее $P\%$ и $\chi_A - \chi_B$:

$$P = 16 |\chi_A - \chi_B|^2 + 3,5 |\chi_A - \chi_B|^2. \quad (\text{VIII.62})$$

Симбатно значениям P и $|\chi_A - \chi_B|$ меняется также дипольный момент μ ; наибольшим дипольным моментом обладают ионные молекулы, наименьшим — неполярные ($\mu = 0$).

Для ионных молекул интересно проследить за потенциальными кривыми при достаточно больших r . При $r \rightarrow \infty$ разность между ионной и ковалентной кривыми будет определяться, как это отмечалось выше, величиной $\epsilon_A - I_B$. Поскольку потенциал ионизации всегда больше сродства к электрону для любой пары атомов, то на достаточно больших расстояниях «ковалентная кривая» расположена ниже ионной. При довольно больших r , порядка десятков ангстрем, кривые пересекаются (см. рис. 21, г). Фактически пересечения нет, так как вследствие резонанса (см. выше) в точке возможного пересечения существуют два значения энергии. Точка пересечения, однако, имеет смысл, поскольку при расстояниях r_c , соответствующих точке пересечения, происходит превращение молекулы из ковалентной в ионную¹. Это превращение сопровождается переходом электрона с одного атома на другой. Поскольку $r_c \gg r_0$, то возникает своеобразный механизм взаимодействия атомов при образовании ионной молекулы, называемый «гарпунным» механизмом. Более электроположительный атом при $r_c \gg r_0$ «забрасывает» на более электроотрицательный электрон и «подтягивает» его к себе за счет кулоновских сил, появляющихся между возникшими ионами. Гарпунный механизм подтвердился в опытах с молекулярными пучками².

Перенос электрона может происходить и при равновесном расположении ядер под действием, например, облучения. Легко видно из рис. 21, г что для ионной молекулы (Na^+Cl^-) соответствующей возбужденной формой будет ковалентная (NaCl); напротив, для неполярной молекулы (HI) возбужденным состоянием будет сильнополярная форма (H^+I^-). Таким образом, электронное возбуждение в двухатомных молекулах может быть связано с переносом заряда от одного атома (иона) к другому (более детально о процессах электронных переходов в двухатомных молекулах см. следующую главу).

¹ Фактически, при таких расстояниях как ионное, так и ковалентное взаимодействие еще слабо и можно говорить о превращении пары атомов в пару ионов.

² В опытах с молекулярными пучками гарпунный механизм наблюдался при взаимодействии атомов щелочных металлов с молекулами (а не атомами) галогенов. Картина, однако, практически, та же самая. Молекулы галогенов обладают большим сродством к электрону и легко захватывают его. В образовавшемся ионе X_2^- электрон попадает на разрыхляющую молекулярную орбиталь (см. гл. IX), поэтому ион X_2^- неустойчив и легко распадается на атом X и ион X^- . Таким образом, «дополнительный» атом X практически ничего не меняет и взаимодействие происходит между щелочным металлом и одним из атомов молекулы галогена.

Глава IX

ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. УТОЧНЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ИОНА H_2^+

Работами Гунда, Малликена и других авторов был создан метод молекулярных орбиталей (МО), в основе которого лежит положение о существовании *одноэлектронных* молекулярных волновых функций — МО — «мест» возможного (и реального) пребывания электронов в молекуле. Основой для построения атомных орбиталей в многоэлектронных атомах служило точное решение уравнения Шредингера для одноэлектронной системы — водородоподобного атома. Построение молекулярных орбиталей также целесообразно начинать с решения одноэлектронной задачи. Наиболее простая молекулярная система — ион H_2^+ .

Считая, что в соответствии с принципом Борна — Оппенгеймера (гл. VIII, § 7) ядра закреплены на месте, напомним гамильтониан для системы H_2^+ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}}. \quad (IX.1)$$

Необходимо теперь найти подходящий вид для молекулярной орбитали. Можно показать (см. упр. I-IX), что атомная орбиталь одного из атомов не годится в качестве МО. Поскольку электрон в равной мере принадлежит как атому А, так и атому В, то следует (как это уже делалось в аналогичных ситуациях при рассмотрении атома гелия и молекулы водорода по Гайтлеру — Лондону) взять *линейную комбинацию* функций φ_A и φ_B :

$$\psi = c_1 \varphi_A + c_2 \varphi_B. \quad (IX.2)$$

Даже не решая секулярного уравнения, легко показать, что существуют две молекулярные орбитали — симметричная

$$\psi_b = N (\varphi_A + \varphi_B) \quad (IX.3)$$

и антисимметричная

$$\psi_a = N (\varphi_a - \varphi_B). \quad (IX.4)$$

В самом деле, из условий симметрии¹

$$|c_1^2| = |c_2^2|, \quad (IX.5)$$

что дает $c_1 = c_2$ и $c_1 = -c_2$ и приводит к равенствам (IX.3) и (IX.4).

¹ φ_A и φ_B — нормированы, поэтому от имеющих физический смысл квадратов волновых функций остаются только квадраты коэффициентов.

Нормирующие множители в (IX.3) и (IX.4) легко находятся из условий $\int |\psi_b^2| dV = 1$ и $\int |\psi_a^2| dV = 1$, равенства (IX.3) и (IX.4) переходят в следующие:

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_A + \varphi_B), \quad (\text{IX.6})$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_A - \varphi_B), \quad (\text{IX.7})$$

где S — интеграл перекрывания (см. VIII.12).

Найдем теперь энергию МО с помощью волновой функции ψ_b :

$$E = \int \psi_b \hat{H} \psi_b dV = \frac{1}{2(1+S)} \int (\varphi_A + \varphi_B) \times \\ \times \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) (\varphi_A + \varphi_B) dV = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} \quad (\text{IX.8})$$

где

$$H_{AA} = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_A dV = H_{BB} = \int \varphi_B \hat{H} \varphi_B dV, \quad (\text{IX.9})$$

вследствие идентичности ядер А и В, а

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_B dV. \quad (\text{IX.10})$$

Рассмотрим отдельно H_{AA} и H_{AB} :

$$H_{AA} = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_A dV = \int \varphi_A \left(\hat{H}_A - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \varphi_A dV = E_H + C + \frac{e^2}{R_{AB}}, \quad (\text{IX.11})$$

где $C = \int \varphi_A \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) \varphi_A dV$ — кулоновский интеграл, определенный формулой (VIII.9).

$$H_{AB} = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_B dV = \int \varphi_A \left(\hat{H}_B - \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \varphi_B dV = \\ = \int \varphi_A E_H \varphi_B dV + \int \varphi_A \left(-\frac{e^2}{r_A} \right) \varphi_B dV + \frac{e^2}{R_{AB}} \int \varphi_A \varphi_B dV = \\ = E_H S + \beta + \frac{e^2}{R_{AB}} S, \quad (\text{IX.12})$$

где β — резонансный интеграл, определяемый по формуле (VIII.21). Подстановка (IX.11) и (IX.12) в (IX.8) дает для полной энергии:

$$E = E_H + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{\beta + C}{1+S}, \quad (\text{IX.13})$$

а для энергии связывания:

$$\Delta E = \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{\beta + C}{1+S}. \quad (\text{IX.14})$$

При рассмотрении формулы (VIII.24) для C видно, что кулоновская энергия и энергия межъядерного отталкивания в значительной мере компенсируют друг друга, следовательно, связь возникает, в основном, благодаря «резонансной» энергии (β — отрицательная величина), т. е.

вследствие притяжения «заряда перекрывания» положительными ядрами остова. Легко показать, что использование функции ψ_a (IX.4) дает следующую величину для энергии:

$$E = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \quad (\text{IX.13})$$

или с подстановкой (IX.11) и (IX.12):

$$E = E_H + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{C - \beta}{1 - S}. \quad (\text{IX.16})$$

При этом выигрыша в энергии не получается, поскольку величина

$$\Delta E = E - E_H = \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{C - \beta}{1 - S} \quad (\text{IX.17})$$

положительна.

Таким образом, связь в состоянии, описываемом функцией ψ_a , не образуется. Молекулярная орбиталь ψ_a называется *антисвязывающей*, или *разрыхляющей*. Соответственно орбиталь ψ_b называется *связывающей*¹.

При рассмотрении вида волновых функций ψ_b и ψ_a (см. рис. 23) нетрудно заметить, что ψ_a имеет узловую плоскость на середине расстояния между атомами, при прохождении через которую функция меняет знак. Вследствие этого $|\psi_a|^2$ равно нулю на половине расстояния между атомами (см. рис. 23), т. е. электрон, находящийся в состоянии, описываемом этой функцией, «избегает» находиться между ядрами.

Сравним плотности вероятности связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей²:

$$|\psi_b^2| = |\varphi_A + \varphi_B|^2 = |\varphi_A|^2 + |\varphi_B|^2 - 2\varphi_A\varphi_B. \quad (\text{IX.18})$$

$$|\psi_a^2| = |\varphi_A - \varphi_B|^2 = |\varphi_A|^2 + |\varphi_B|^2 - 2\varphi_A\varphi_B. \quad (\text{IX.19})$$

Величина $\varphi_A\varphi_B$ существенно отличается от нуля там, где φ_A и φ_B перекрываются, т. е. в пространстве между ядрами. Поэтому из (IX.18) и (IX.19) видно, что для связывающей орбитали вероятность найти электрон в пространстве между ядрами по сравнению с суммой вероятностей для отдельных атомов $|\varphi_A|^2 + |\varphi_B|^2$ увеличена; напротив, для разрыхляющей — уменьшена.

¹ Индекс «a» — antibonding (англ.) — антисвязывающий, индекс «b» — bonding — связывающий.

² Функции ψ_a и ψ_b здесь рассматриваются без нормирующего множителя. На половине расстояния между атомами $r_A = r_B \rightarrow \varphi_A = 1s_A = \varphi_B = 1s_B$. Поэтому $|\psi_a|^2 = 0$.

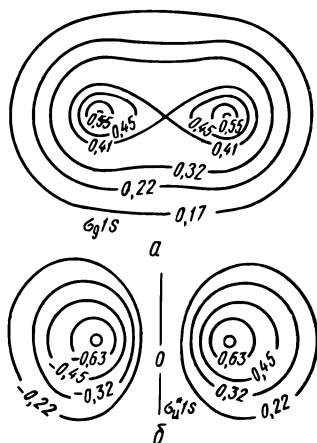


Рис. 22. МО σ -типа, образованные s -орбиталями:
а) связывающая, б) разрыхляющая.

§ 2. ВИДЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Молекулярные орбитали (МО) ψ_b и ψ_a образованы из линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Атомные орбитали характеризуются значениями трех квантовых чисел: n , l и m_l . В отсутствие внешнего магнитного поля атомные орбитали (водородоподобные) $(2l + 1)$ -кратно вырождены. Если приложить магнитное поле вдоль выбранной оси (например, оси z), то вырождение снимается, однако не полностью. Орбитали с $m_l = +1$ и -1 , $+2$ и -2 и т. д., по-прежнему, обладают одинаковой энергией, т. е. двукратно вырождены. Это, например, орбитали p_{+1} и p_{-1} (или, соответственно, p_x и p_y), d_{+1} и d_{-1} ; d_{+2} и d_{-2} (или, соответственно, d_{xz} и d_{yz} ; $d_{x^2-y^2}$

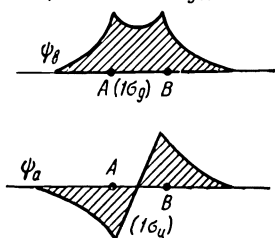


Рис. 23. Связывающая ψ_b и разрыхляющая ψ_a МО иона H_2^+ .

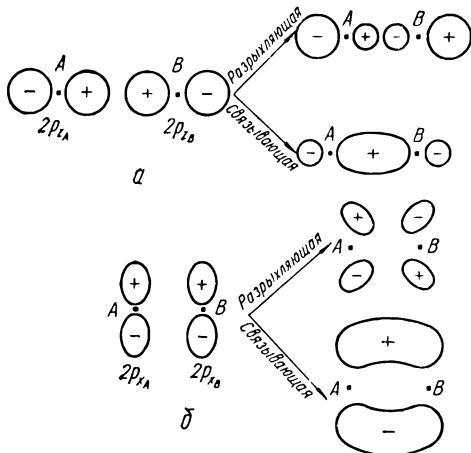


Рис. 24. а) σ -молекулярные орбитали, б) π -молекулярные орбитали, образованные p -АО.

и d_{xy}). А s -орбитали, для которых m_l тождественно равно нулю, и орбитали p_0 (p_z), d_0 (d_{z^2}), «вытянутые» вдоль заданного направления (z), невырождены.

В двухатомной молекуле уже существует выбранное направление — линия связи между молекулами. Часто ее считают осью z . В атоме квантовое число m_l определяет величину проекции момента количества движения на выбранную ось (z). Аналогично в двухатомной молекуле существует квантовое число λ , определяющее проекцию момента количества движения на ось — линию, соединяющую ядра молекулы. Состояния, отвечающие одинаковым значениям $|\lambda|$, будут двукратно вырожденными, аналогично выше рассмотренному случаю с атомными орбиталями, за исключением случая $\lambda = 0$.

Вместо численных значений $|\lambda|$ для обозначения используются греческие буквы:

$ \lambda $	0	1	2 и т. д.
обозначение	σ	π	δ и т. д.

Квантовое число λ молекулярной орбитали соответствует квантовому числу m_l для атомной. Известно, что $|m_l| \leq l$ (см. IV.12), поэтому из атомных орбиталей s -электронов можно образовать только

σ -молекулярные орбитали, из АО p -электронов — как σ -, так и π -орбитали, а из d -электронов — σ -, π - и δ -молекулярные орбитали. Нетрудно установить соответствие между греческим обозначением максимально возможного значения $|\lambda|$ для данной молекулярной орбитали и латинским обозначением соответствующей атомной орбитали.

В молекулярном ионе H_2^+ есть атомные орбитали только типа $1s$, поэтому молекулярные орбитали в основном состоянии — это МО σ -типа. На рис. 22 изображены связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали иона H_2^+ . Обе МО обладают цилиндрической симметрией по отношению к оси z , соединяющей ядра, однако поведение их относительно узловой плоскости (перпендикулярной линии связи и расположенной на середине расстояния между ядрами) различно. Связывающая МО не меняет знака при отражении в ней, разрыхляющая меняет. Разрыхляющие орбитали обычно обозначаются $\sigma^* = \sigma_a$, а связывающие МО $\sigma = \sigma_b$. В обозначениях молекулярных орбиталей также обычно указывается их поведение относительно центра инверсии (точки пересечения оси с узловой плоскостью). Орбиталь, сохраняющая знак при инверсии, обозначается индексом g , а меняющая — u ¹. Для основного состояния иона H_2^+ связывающая орбиталь сохраняет знак при инверсии — это σ_g -орбиталь, разрыхляющая МО меняет знак — это σ_u -орбиталь.

Молекулярные орбитали, образованные p -атомными орбиталями, могут быть как σ -, так и π -типа. p_z -Орбитали дают σ_g - и σ_u^* -молекулярные орбитали (см. рис. 24, а), а p_x - и p_y -АО образуют, соответственно, π_u - и π_g^* -МО (см. рис. 24, б); π -молекулярные орбитали дважды вырождены, иными словами — каждая π -МО состоит из двух (π_x и π_y -) молекулярных орбиталей, имеющих одинаковую энергию². В отличие от σ -орбиталей здесь связывающая π -орбиталь имеет u -характер, а разрыхляющая — g -характер, что отчетливо видно на рисунках.

d -Орбитали могут образовывать связи σ -(1), π -(2) и δ -(2)-типа, что изображено на рис. 25 (а, б и в).

Молекулярные волновые функции не являются собственными волновыми функциями оператора \hat{M}^2 , так как молекула не обладает

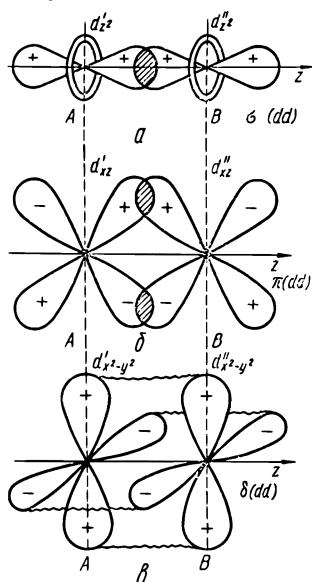


Рис. 25. а) σ -, б) π -, в) δ -молекулярные орбитали, образованные d -АО (изображены только связывающие МО).

¹ g — gerade (нем.) — четный; u — ungerade (нем.) — нечетный.

² Или, соответственно, двум значениям λ : π_{+1} и π_{-1} МО, образованных из p_{+1} и p_{-1} АО. Орбитали π_{+1} и π_{-1} как и p_{+1} и p_{-1} (см. гл. IV, § 7) отличаются противоположным направлением «вращения» электрона вокруг оси z .

сферической симметрией (однако являются собственными волновыми функциями оператора $\hat{M}_{z(q)}$ — проекции момента количества движения на ось z с собственными значениями λ). Поэтому в обозначения

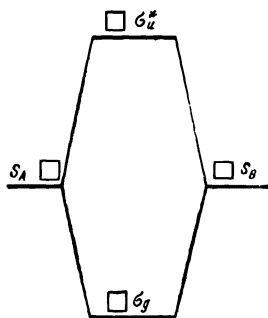


Рис. 26. Схема МО для s-AO.

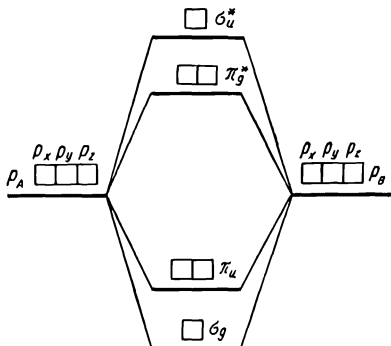


Рис. 27. Схема МО для p-AO.

молекулярных орбиталей квантовое число l не входит. Однако, поскольку МО образуются по схеме ЛКАО, всегда указывают главное и орбитальное квантовые числа атомных орбиталей, из которых образована данная МО. Так, из атомных $1s$ -орбиталей в ионе H_2^+ обра-

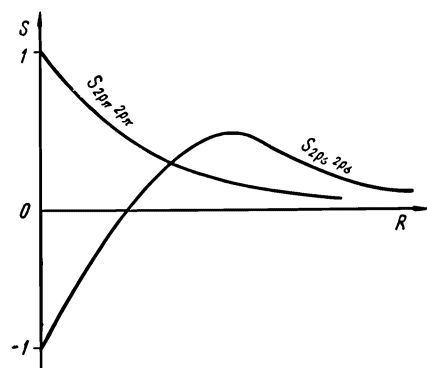


Рис. 28. Зависимость интегралов перекрывания $S_{2p\sigma 2p\sigma}$ и $S_{2p\pi 2p\pi}$ от меж-атомного расстояния.

зованы $\sigma_g 1s$ - и $\sigma_u^* 1s$ -молекулярные орбитали.

Число молекулярных орбиталей равно числу атомных. Для иона H_2^+ две МО ($\sigma_g 1s$ и $\sigma_u^* 1s$) образуются из двух АО: $1s_A$ и $1s_B$ (рис. 26).

Для p -электронов из шести атомных орбиталей (p_{zA} ; p_{zB} ; p_{xA} ; p_{xB} ; p_{yA} ; p_{yB}) образуются 6 молекулярных: σ_g ; σ_u^* ; π_{ux} ; π_{uy} ; π_{gx}^* ; π_{gy}^* (рис. 27). Из рисунка видно, что расщепление по энергии больше для σ -орбиталей, чем для π -орбиталей. Это связано с большим перекрытием атомных p -орбиталей в том случае, когда они образуют связь

σ -типа, по сравнению с перекрытием по π -типу. Правда, для весьма малых расстояний между атомами картина становится обратной. На рис. 28 изображена зависимость интегралов перекрывания $S_{2p\sigma 2p\sigma}$ и $S_{2p\pi 2p\pi}$ от межатомного расстояния. Видно, что при малых R (порядка 1\AA и меньше) перекрытие по π -типу более эффективно¹.

¹ $S_{\sigma\sigma} = -1$ при $R = 0$ соответствует наложению двух p_z -функций с обратными знаками. Это легко представить, если на рис. 24, а совместить точки А и В.

§ 3. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНА H_2^+ . КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ДИАГРАММА

Различные одноэлектронные волновые функции s , p , d (атомные орбитали) и т. д. были получены при рассмотрении возбужденных состояний атома водорода (см. гл. IV). Комбинируя эти атомные орбитали, получим энергетические уровни и молекулярные орбитали иона H_2^+ . При их построении и идентификации удобно пользоваться так называемой *корреляционной диаграммой*. На корреляционной диаграмме задаются два крайних случая: $R = \infty$ и $R = 0$. Первый случай — состояние разделенных атомов для иона H_2^+ будет соответствовать системе: атом водорода + протон. Состояние объединенного атома при $R = 0$ отвечает водородоподобному иону He^+ . Оба случая хорошо известны. На рис. 29 слева изображены энергетические уровни иона He^+ *, справа — атома H (в атомных единицах). Задача состоит в том, чтобы поставить в соответствие получившиеся МО атомным орбитальям объединенного атома (здесь He^+). При подобном сопоставлении следует учитывать *симметрию орбиталей*. Атомные орбитали, хотя и не снабжаются особыми знаками, обязательно имеют g - или u -характер. Нетрудно убедиться в том, что при инверсии s - и d -орбитали не меняют знака и, следовательно, являются g -орбиталями; p - и f -АО, напротив, носят u -характер. σ -МО можно ставить в соответствие любым АО (s , p , d и т. д.), для построения

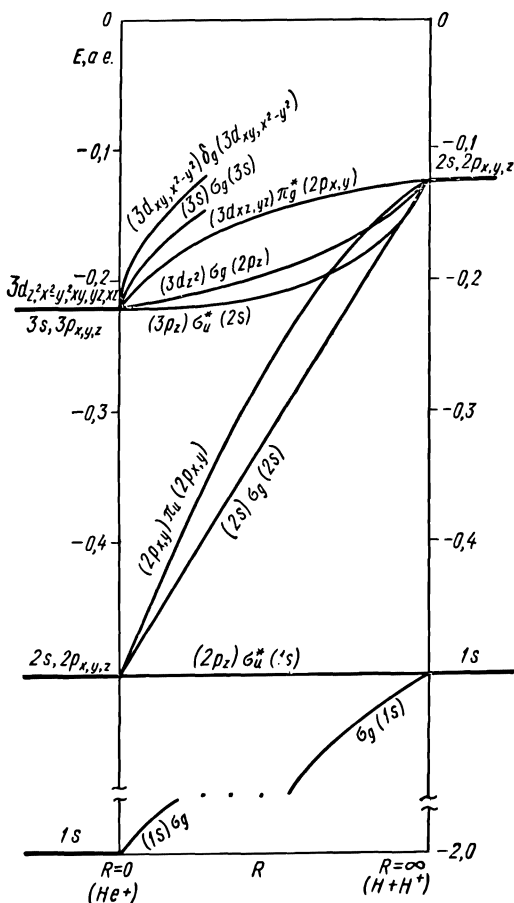


Рис. 29. Корреляционная диаграмма для иона H_2^+ .

* Энергия межъядерного отталкивания при таком подходе, естественно, не учитывается.

π -МО s -атомные орбитали уже не годятся, для δ -МО не подходят s - и p -АО и т. д.

Из приведенной на рис. 29 корреляционной диаграммы видно, что $\sigma_g 1s$ -функция основного состояния иона H_2^+ превращается в $1s$ -АО объединенного атома; $\sigma_u^* 1s$ — в $2p$ -орбиталь, имеющую ту же симметрию, $\pi_g^* 2p$ — в $3d$ -орбиталь и т. д. Полезно сопоставить рис. 22, б; 24, а и б, изображающие σ_u^* и π_g^* -орбитали, с рис. 7, где изображены p - и d -АО. Согласно корреляционной диаграмме разрыхляющие орбитали всегда соответствуют орбиталям объединенного атома с большим главным квантовым числом. Этот эффект увеличения n называется *промотированием*. Промотирование электронов обычно приводит к дестабилизации связи.

§ 4. ПРАВИЛО НЕПЕРЕСЕЧЕНИЯ ТЕРМОВ

При построении корреляционной диаграммы используется одно важное правило, называемое *правилом непересечения*. Линии, соответствующие на корреляционной диаграмме МО с одинаковой симметрией (например, σ_g и σ_g), не должны пересекаться.

Для объяснения этого правила рассмотрим взаимодействие двух произвольных молекулярных орбиталей ψ_i и ψ_j . Эта задача аналогична задаче взаимодействия ионного и ковалентного состояний, рассмотренной в гл. VIII, § 12, где было показано, что ионная и ковалентная кривые не пересекаются вследствие их взаимодействия (резонанса). Для нахождения энергии взаимодействия E двух МО можно использовать секулярное уравнение, аналогичное (VIII, 57), а именно:

$$\begin{vmatrix} E_i - E & H_{ij} \\ H_{ij} & E_j - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IX.20})$$

Здесь E_i и E_j — энергии i -й и j -й молекулярных орбиталей, соответственно.

$H_{ij} = \int \psi_i \hat{H} \psi_j dV$ — недиагональный элемент определителя, выражающий взаимодействие (резонанс) между орбиталями.

На некотором расстоянии R может оказаться, что $E_i = E_j = E_R$. Тогда $(E_R - E)^2 = H_{ij}^2$, $E = E_R \pm H_{ij}$, $E_1 = E_R + H_{ij}$, $E_2 = E_R - H_{ij}$ и $E_1 \neq E_2$. Пересечения не происходит из-за взаимодействия. Если же взаимодействия нет, то $H_{ij} = 0$, и тогда $E_1 = E_i$, $E_2 = E_j$ и при $E_i = E_j$; $E_1 = E_2$, т. е. энергетические уровни, соответствующие орбиталям i и j , пересекаются.

Условие $H_{ij} = 0$ выполняется тогда, когда молекулярные орбитали i и j имеют разную симметрию. Покажем это на конкретном примере. Пусть $\psi_i = \sigma_g$, а $\psi_j = \sigma_u^*$, тогда

$$H_{ij} = \int \sigma_g \hat{H} \sigma_u^* dV. \quad (\text{IX.21})$$

Поменяем местами атомы А и В; σ_g при этом не изменится ($\sigma_g' = \sigma_g$), а σ_u^* поменяет знак ($\sigma_u^{*'} = -\sigma_u^*$). Гамильтониан \hat{H} также не изменится,

так как он не зависит от выбора системы координат (смена А и В местами эквивалентна инверсии координат всех электронов). Интеграл H_{ij} не зависит от выбора системы координат, поэтому получим следующее соотношение

$$H_{ij} = H'_{ij} = \int \sigma'_g \hat{H} \sigma_u^* dV = - \int \sigma_g \hat{H} \sigma_u^* dV = - H_{ij}. \quad (IX.22)$$

Равенство $H_{ij} = -H_{ij}$ выполняется только тогда, когда $H_{ij} = 0$, что и требовалось доказать¹. Поэтому энергетические уровни орбиталей с разной симметрией могут пересекаться, например, σ_g и π_u и т. д.

Корреляционная диаграмма показывает относительное расположение σ_{gpz} - и π_u -орбиталей, а именно, что при $R \rightarrow 0$ энергия π_u -орбитали ниже.

§ 5. ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ПЕРВОГО ПЕРИОДА

Одноэлектронное приближение в атомах позволило использовать принцип построения для атомов и объяснить структуру периодической системы (см. гл. VI, § 2). Правда, водородоподобные орбитали во многоэлектронных атомах пришлось несколько изменить с учетом влияния межэлектронного отталкивания (снятие вырождения по l и т. д.). Точно также одноэлектронное приближение в молекулах — молекулярные орбитали, полученные при решении задачи для H_2^+ , можно взять за основу и использовать в многоэлектронных системах с соответствующими «исправлениями». Основой для «исправления» служат уже АО, для реальных атомов $2s$ -уровень, например, расположен ниже $2p$ и т. д.

Принцип построения для молекул зиждется на тех же основах, что и для атомов — энергетический критерий плюс запрет Паули. Электроны стремятся занять наиболее низко расположенные МО, но запрет Паули не разрешает располагаться на одной МО более, чем двум электронам (с противоположными спинами).

Рассмотрим первый период системы Д. И. Менделеева. Две $1s$ -атомные орбитали дают σ_g - и σ_u^* -молекулярные орбитали. Первый

¹ Более строго диагональный элемент равен $H_{ij} = ES_{ij}$, однако можно показать, что при $H_{ij} = 0$ $S_{ij} = 0$. В частности, $S_{\sigma_g \sigma_u^*} = \int \sigma_g \sigma_u^* dV = \frac{1}{2(1 - S_{AB}^2)} \int (\varphi_A +$

$$+ \varphi_B)(\varphi_A - \varphi_B) dV = \frac{\int \varphi_A^2 dV - \int \varphi_B^2 dV}{2(1 - S_{AB}^2)} = \frac{1 - 1}{2(1 - S_{AB}^2)} = 0.$$

электрон располагается на σ_g -орбитали, образуя довольно устойчивый ион H_2^+ . Его электронная конфигурация $(\sigma_g 1s)^1$. Следующий электрон располагается на этой же орбитали $\sigma_g 1s$ и образуется устойчивая и прочная молекула H_2 с электронной конфигурацией $(\sigma_g 1s)^2$.

При дальнейшем увеличении числа электронов последние вынуждены занимать уже антисвязывающую $\sigma_u^* 1s$ -орбиталь. Принцип насыщаемости валентности в методе МО обусловлен, таким образом, невозможностью в силу запрета Паули поместить все электроны исключительно на связывающие орбитали.

Ион H_2^- должен быть еще устойчивым, так как на разрыхляющей орбитали всего один электрон, а на связывающей — два. Электронная конфигурация иона H_2^- $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^1$. Ион H_2^- намного менее прочен, чем H_2^+ . Это следствие общего правила: *помещение электрона на антисвязывающую орбиталь гораздо сильнее разрыхляет связь, чем размещение электрона на связывающей орбитали укрепляет ее*. При рассмотрении формул (IX.14) и (IX.16) видно, что вклад, даваемый резонансным интегралом (который несет основную «ответственность» за образование связи, согласно § 1 этой главы) в связывающую орбиталь, в $\epsilon = \frac{1+S}{1-S}$ раз меньше, чем в разрыхляющую *.

Конфигурации $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$ отвечала бы молекула гелия He_2 . В этом случае число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях одинаково, поэтому данная молекула в полном соответствии с имеющимися экспериментальными данными не образуется. Ион He_2^+ , однако, весьма устойчив. По сравнению с молекулой He_2 у него «не хватает» одного разрыхляющего электрона, что и приводит к резкому упрочнению связи.

§ 6. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ВТОРОГО ПЕРИОДА В МЕТОДЕ МО

Молекула Li_2 — первая в ряду гомоядерных молекул второго периода таблицы Д. И. Менделеева. Перекрывание между $1s$ -орбиталями у лития очень мало, поэтому расщепления атомных $1s$ -уровней на связывающий и антисвязывающий практически не происходит. В связи с этим для лития и всех последующих элементов второго периода внутренние $1s$ -электроны рассматриваться не будут, как не участвующие в образовании химической связи.

Электронная конфигурация Li_2 $(\sigma_g 2s)^2$. Два электрона находятся на связывающей орбитали, поэтому Li_2 — довольно прочная молекула.

Прочность связи в Li_2 , однако, намного меньше, чем в H_2 . В гл. VII отмечалось, что энергия ионизации атома Li существенно меньше, чем атома H . Это связано с увеличением главного квантового числа, $2s$ -

* Для равновесного межатомного расстояния в ионе $\text{H}_2^+ S \cong 0,59$ и $\epsilon = 3,9$. Для равновесного межатомного расстояния в молекуле $\text{H}_2 S = 0,75$ и $\epsilon = 7$. Отметим, что энергия связи иона H_2^+ в 15 раз больше, чем иона H_2^- .

электрон лития расположен дальше от ядра и слабее притягивается им (ион Li^+ в первом приближении можно рассматривать, за исключением размеров, как аналог протона H^+). Точно так же и в молекуле Li_2 спаренные $2s$ -электроны слабее притягиваются положительными зарядами, чем $1s$ -электроны водорода. Существенно также, что увеличение «размера» атома (как следствие увеличения квантового числа) приводит к увеличению межатомного расстояния и, следовательно, к менее эффективному перекрыванию. Более слабой связи, как уже отмечалось выше (гл. VIII, § 4), отвечает более слабое перекрывание.

В молекуле Be_2 электронная конфигурация— $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$ и, соответственно, молекула весьма непрочная. В соответствии со сказанным в гл. IX, § 5, если придерживаться схемы, изображенной на рис. 27, электронную конфигурацию B_2 следовало бы записать следующим образом: $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2$. На самом же деле электронная конфигурация молекулы B_2 $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$. Поскольку уровень π_u дважды вырожден, то два электрона на нем будут неспарены, следовательно, молекула B_2 в полном соответствии с данными магнитных измерений¹ парамагнитна. Рассмотрение корреляционной диаграммы иона H_2^+ указывало на то, что уровень $\pi_u 2p$ может быть ниже, чем $\sigma_g 2p$ (см. рис. 29).

Причиной смещения орбитали $\sigma_g 2p_z$ вверх является ее взаимодействие (отталкивание) с $\sigma_g 2s$ -орбиталью. Орбитали $\pi_u 2p$ и $\sigma_g 2s$ имеют разную симметрию и не взаимодействуют. Орбитали же $\sigma_g 2s$ и $\sigma_g 2p_z$ имеют одинаковую симметрию и поэтому могут взаимодействовать друг с другом. Соответствующий детерминант, аналогично (IX.20), таков:

$$\begin{vmatrix} E(\sigma_g 2s) - E & H_{sz} \\ H_{sz} & E(\sigma_g 2p_z) - E \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{IX.23})$$

где

$$H_{sz} = \int \sigma_g 2s \hat{H} \sigma_g 2p_z dV \neq 0.$$

Поскольку обычно $E(\sigma_g 2s) \ll E(\sigma_g 2p_z)$, то, аналогично (VIII.61), получим:

$$E_1 = E(\sigma_g 2s) - \frac{H_{sz}^2}{E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)}, \quad (\text{IX.24})$$

$$E_2 = E(\sigma_g 2p_z) + \frac{H_{sz}^2}{E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)},$$

т. е. в полном соответствии с выше изложенным уровень $\sigma_g 2s$ понижается, а $\sigma_g 2p_z$ — повышается (см. рис. 30).

В C_2 π_u -орбиталь заполняется полностью, структура C_2 :

$$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s) (\pi_u 2p)^4.$$

В N_2 заполняются $(\pi_u 2p)$ - и $(\sigma_g 2p_z)$ -орбитали, и, таким образом, все связывающие орбитали, образованные p -электронами, заняты, а все

¹ И со спектральными данными (см. следующий параграф).

разрыхляющие пусты. Поэтому N_2 — одна из самых прочных молекул. Энергия ее диссоциации составляет 225 ккал/моль (т. е. почти 10 эв).

В следующих за азотом молекулах электроны попадают уже на разрыхляющие орбитали и дестабилизируют связь. Молекула O_2 [конфигурация: $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p)^2$] значительно менее прочна, чем N_2 ; F_2 [конфигурация: $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2$] еще менее прочная, а Ne_2 [конфигурация: $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2$] неустойчива и не образуется.

Следует отметить, что если ион N_2^+ менее прочен, чем N_2 , а C_2^+ , чем C_2 (электрон удаляется со связывающей орбитали), то ионы O_2^+ и F_2^+ более устойчивы, чем соответствующие молекулы (электрон удаляется с антисвязывающей орбитали).

Таким образом, мерой прочности связи в молекулах должна служить разница в числе связывающих (n) и разрыхляющих (m) электронов. Эта закономерность, отмеченная Герцебергом, иллюстрируется в табл. 6 для двухатомных молекул второго периода, в которых связь образуется p -электронами. При этом $\sigma_g 2s$ -электроны не учитываются,

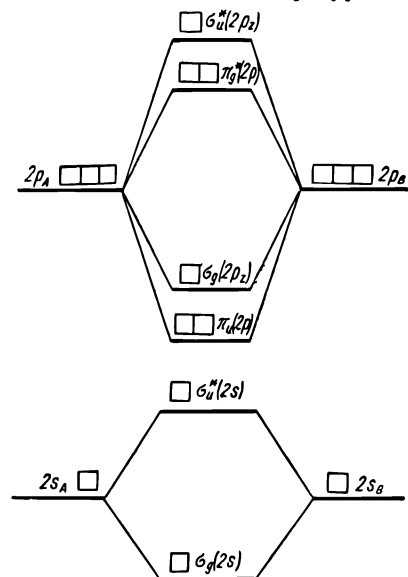


Рис. 30. Схема МО для молекул второго периода.

так как суммарный вклад $\sigma_g 2s$ - и $\sigma_u^* 2s$ -орбиталей равен нулю.

Величину $\frac{n-m}{2}$ можно назвать *порядком связи*, что хорошо согласуется с гипотезой Льюиса о том, что ординарная связь осуществляется парой электронов.

Из табл. 6 видно довольно четкое соответствие между $\frac{n-m}{2}$ и энергией диссоциации соответствующей двухатомной молекулы. Данное соответствие, конечно, приближенное. Одна из основных причин отклонения — более сильная «дестабилизация» молекул разрыхляющими электронами, чем стабилизация связывающими. Это приводит к тому, что при равных $\frac{n-m}{2}$:

$$E_{\text{дисс}}(B_2) > E_{\text{дисс}}(F_2); \quad E_{\text{дисс}}(C_2) > E_{\text{дисс}}(O_2);$$

$$E_{\text{дисс}}(C_2^+) > E_{\text{дисс}}(F_2^+);$$

и, наконец,

$$E_{\text{дисс}}(N_2^+) > E_{\text{дисс}}(O_2^+).$$

Поскольку $E_{\text{дисс}}(X_2^+) = E_{\text{дисс}}(X_2) + I_{\text{атома}} - I_{\text{молекулы}}$ и уменьшение теплоты диссоциации соответствует вырыванию связывающего электрона, а увеличение — разрыхляющего, то по величине $\Delta I = I_{\text{атома}} - I_{\text{молекулы}}$ можно судить о том, какой электрон находится на самой верхней орбитали. Для водорода и азота $\Delta I < 0$, вырывается

Таблица 6

Электронные конфигурации и энергии связи двухатомных молекул второго периода

Молекула	Число связывающих электронов, n	Число разрыхляющих электронов, m	$\frac{n-m}{2}$	Энергия диссоциации, E ккал/моль	$\frac{2E}{n-m}$
B ₂	2	0	1	63	63
C ₂	4	0	2	144	72
C ₂ ⁺	3	0	1,5	127	102
N ₂	6	0	3	225	75
N ₂ ⁺	5	0	2,5	202	81
O ₂	6	2	2	119	60
O ₂ ⁺	6	1	2,5	154	61
F ₂	6	4	1	39	39
F ₂ ⁺	6	3	1,5	76	50
Ne ₂	6	6	0	молекула не образуется	—

связывающий электрон, а для кислорода и фтора $\Delta I > 0$ — разрыхляющий электрон.

Веским подтверждением правильности схемы МО служило объяснение на ее основании парамагнетизма B₂ и особенно широко распространенного в природе O₂. В схеме метода валентных связей наличие двух неспаренных электронов на связи не допускается — связь образуется парами электронов с антипараллельными спинами¹.

§ 7. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ N₂

Каждая электронная конфигурация (основного или возбужденного состояния) в атоме давала свою систему термов. В свою очередь, изучение экспериментально полученных термов позволяет установить точно ту или иную электронную конфигурацию. Например, для молекулы C₂, кроме рассмотренной $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$, можно предположить следующую конфигурацию: $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p_z)^1$.

¹ Для объяснения парамагнетизма O₂ в методе ВС предполагалось, что одна связь в O₂ простая двухэлектронная, а вторая образуется в результате резонанса двух трехэлектронных (прочность трехэлектронной связи равна, примерно, половине прочности двухэлектронной); в свою очередь, трехэлектронная связь в методе ВС получается в результате резонанса двух схем: 1) пара электронов у атома А, один у атома В и 2) пара у В, один у А. Подобные «построения» громоздки и довольно искусственны, в методе же МО все просто и наглядно.

Уровень $\sigma_g 2p_z$ лишь немного выше, чем $\pi_u 2p$, поэтому затрата энергии на переход $\pi_u 2p \rightarrow \sigma_g 2p_z$ может компенсироваться выигрышем энергии за счет распаривания электронов (согласно правилам Гунда; см. гл. VI, § 5).

Рассмотрим сначала одну из наиболее простых молекул — H_2 . Ее конфигурация в основном состоянии $(\sigma_g 1s)^2$. При удалении электрона в бесконечность получается ион H_2^+ с конфигурацией $(\sigma_g 1s)^1$. Рассмотрим возбужденное состояние молекулы водорода, когда один электрон находится на МО, наиболее близко расположенной к $\sigma_g 1s$, а именно $\sigma_u^* 1s$, а второй остается в основном состоянии $\sigma_g 1s$, т. е. рассмотрим молекулу H_2 в конфигурации $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_u^* 1s)^1$.

Нетрудно заметить аналогию между молекулой H_2 и атомом гелия. При $R \rightarrow 0$ молекула водорода «превращается» в атом He, а ион H_2^+ — в ион He^+ . При этом σ_g -состояние молекулы H_2 переходит в основное $1s$ -состояние гелия, а σ_u^* -состояние — в одно из возбужденных ($2p$). Так же, как и при рассмотрении возбужденных состояний атома гелия (см. гл. V, § 7, 8), вследствие тождественности электронов, нельзя отдать предпочтение конфигурации $(\sigma_g)_1 (\sigma_u^*)_2$ перед $(\sigma_g)_2 (\sigma_u^*)_1$ (здесь 1 и 2 — номера электронов) и следует пользоваться их линейными комбинациями (см. V.40 и V.41):

$$\Psi_S = (\sigma_g)_1 (\sigma_u^*)_2 + (\sigma_g)_2 (\sigma_u^*)_1, \quad (IX.25)$$

$$\Psi_A = (\sigma_g)_1 (\sigma_u^*)_2 - (\sigma_g)_2 (\sigma_u^*)_1. \quad (IX.26)$$

Как и для атома гелия, симметричной орбитальной части отвечает антисимметричная спиновая $\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha 1\beta 2 - \alpha 2\beta 1)$, и состояние, описываемое функцией Ψ_S , синглетно.

Состояние, описываемое функцией Ψ_A , триплетно, ему отвечают три возможные симметричные спиновые функции: $\alpha 1\alpha 2$; $\beta 1\beta 2$ и $\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha 1\beta 2 + \alpha 2\beta 1)$.

Используя приближение ЛКАО для σ_g и σ_u^* (без S в нормирующих множителях, см. IX.6 и IX.7), выясним, что представляют собой функции Ψ_A и Ψ_S . Для функции Ψ_A получим из (IX.26):

$$\begin{aligned} \Psi_A = \frac{1}{2} \{ [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) - 1s_B(2)] - [1s_A(2) + 1s_B(2)] [1s_A(1) - \\ - 1s_B(1)] \} = 1s_A(1) 1s_B(2) - 1s_A(2) 1s_B(1). \end{aligned} \quad (IX.27)$$

Таким образом, функция Ψ_A , согласно (IX.27) и (VIII.11), это антисимметричная функция Ψ_A метода Гайтлера — Лондона, описывающая неустойчивое (с точки зрения образования связи H — H) триплетное состояние с более высокой энергией (т. е. возбужденное). В методе МО подобное состояние тоже неустойчиво, электрон на разрыхляющей орбите сильнее дестабилизирует систему, чем на связывающей упрощает.

Аналогично из (IX.26) для функции Ψ_S получим:

$$\Psi_S = \frac{1}{2} \{ [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) - 1s_B(2)] + \\ + [1s_A(2) + 1s_B(2)] [1s_A(1) - 1s_B(1)] \} = 1s_A(1) 1s_A(2) - 1s_B(1) 1s_B(2). \quad (\text{IX.28})$$

Функция (IX.28) отвечает состояниям, когда оба электрона находятся у одного из атомов (а второй — оголен), т. е. это суперпозиция¹ ионных состояний:

$$1s_A(1) 1s_A(2) - H_A^- H_B^+,$$

$$1s_B(1) 1s_B(2) - H_A^+ H_B^-.$$

В ионных состояниях электроны спарены и состояния синглетны.

На рис. 31 кривая 1 отвечает основному состоянию молекулы водорода, 2 — возбужденному, описываемому функцией Ψ_A , 3 — возбужденному, описываемому «ионной» функцией Ψ_S , а кривая 4 — однократно ионизированной молекуле водорода. Кривая 3 расположена между 2 и 4. В том, что это должно быть так, нетрудно убедиться. Энергетическое «расстояние» между кривыми 1 и 2 равно удвоенному обменному интегралу $2A = 2 \cdot 0,85 \cdot E_{\text{дисс}H_2} \cong 8 \text{ эв}$ (см. гл. VIII, § 9), а между 1 и 3 $I_H - E_H = 13,6 - 0,75 = 12,35 \text{ эв}$, наконец, «расстояние» между кривыми 1 и 4 равно потенциалу ионизации молекулы водорода (15,43 эв)^{*}.

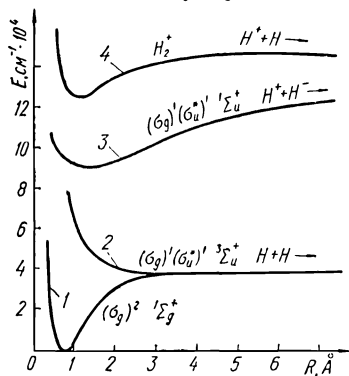


Рис. 31. Энергетические уровни основного и возбужденных состояний молекулы водорода при различных межъядерных расстояниях (R).

§ 8. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕРМЫ

Для нахождения молекулярных термов неудобно каждый раз определять волновые функции, как это было сделано выше для атома водорода, а можно воспользоваться символикой², аналогичной используемой при обозначении атомных термов.

Для легких атомов (молекул) спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь. Общий спин, как и в атоме, находится суммированием спинов отдельных электронов, он «закодирован» в мультиплетности. Для молекул в значительно большей степени, чем для атомов, характерны состояния со взаимно скомпенсированными (спаренными) спинами и, следовательно, синглетные термы. Целиком заполненные

¹ Порозные состояния $H_A^+ H_B^-$ или $H_B^+ H_A^-$ не могут появляться, иначе молекула водорода была бы полярной.

^{*} Зная ионизационный потенциал, можно рассчитать «экспериментальную» энергию связи в ионе H_2^+ из соотношения $E_{H_2^+} = E_{H_2} + I_H - I_{H_2}$.

² Символика молекулярных термов тесно связана с их свойствами симметрии, о чем пойдет речь ниже (гл. XII, § 6).

Таким образом, для двух неэквивалентных π -электронов термы таковы:

$${}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^3\Delta, {}^1\Delta.$$

Если π -электроны эквивалентны, то для вывода системы термов, так же как и для атомов (см. гл. VI, § 3), необходимо рассмотреть все возможные микросостояния.

Для каждого из π -электронов возможны следующие микросостояния:

$$\uparrow\pi^+, \uparrow\pi^-, \downarrow\pi^+, \downarrow\pi^-,$$

где «+» и «-» обозначают квантовое число λ (+1 или -1), а стрелочки соответствуют спину m_s ($+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$).

Всего возможно шесть комбинаций микросостояний для двух эквивалентных π -электронов:

$$1) \uparrow\pi_1^+ \uparrow\pi_2^-; \quad 2) \uparrow\pi_1^+ \downarrow\pi_2^+; \quad 3) \uparrow\pi_1^+ \downarrow\pi_2^-;$$

$$4) \uparrow\pi_1^- \downarrow\pi_2^+; \quad 5) \uparrow\pi_1^- \downarrow\pi_2^-; \quad 6) \downarrow\pi_1^+ \downarrow\pi_2^-.$$

Остальные комбинации или запрещены принципом Паули (например, $\uparrow\pi_1^+ \uparrow\pi_2^+$), или повторяют написанные (например, комбинация $\uparrow\pi_2^+ \uparrow\pi_1^-$ и 1 аналогичны). Комбинации $\uparrow\pi_1^+ \downarrow\pi_2^+$ и $\uparrow\pi_1^- \uparrow\pi_2^-$ отвечают двукратно вырожденному терму ${}^1\Delta$ с $\Lambda = 2$. Для комбинаций 1 и 6 $S = 1$ и $\Lambda = 0$, они относятся к трехкратно вырожденному терму ${}^3\Sigma$. К этому же терму относится одна из оставшихся комбинаций 3 или 4, другая же представляет невырожденный терм ${}^1\Sigma$.

Итак, окончательно получили три терма:

$${}^3\Sigma, {}^1\Sigma, {}^1\Delta.$$

Эти термы встречались и у двух неэквивалентных π -электронов. Здесь, так же как и для атомных термов (см. гл. VI, § 3), наблюдается сокращение числа термов при переходе от неэквивалентных электронов к эквивалентным вследствие запрета Паули и тождественности электронов.

В качестве плоскости, по отношению к которой определяется «+» или «-» характер Σ -термов, выберем плоскость $zoу$ (ось z — линия связи, ось y — в плоскости чертежа, рис. 32). Функции π^+ и π^- , соответствующие «правому» и «левому» вращению электронов (см. гл. IV, § 7), не годятся при рассмотрении отражения в плоскости. Для этой цели, однако, подходят их линейные комбинации:

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_+ + \pi_-)$$

$$\pi_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_+ - \pi_-).$$

Переход от π_+ и π_- к π_x и π_y аналогичен рассмотренному в гл. IV переходу от p_+ и p_- к p_x и p_y . Функция π_x меняет знак при отражении

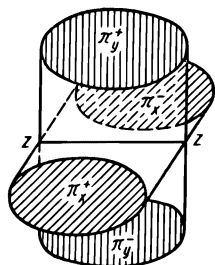


Рис. 32. π_x и π_y орбитали двухатомной молекулы.

в плоскости zoy и носит «—» характер, π_y не меняет знака и носит «+» характер.

Рассмотрим далее состояние 1 или 6, относящееся к ${}^3\Sigma$ -терму (стрелочки, соответствующие одинаковым спинам, можно опустить).

Из (IX.29) следует:

$$\left. \begin{aligned} \pi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_x + \pi_y) \\ \pi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_x - \pi_y) \end{aligned} \right\}, \quad (IX.30)$$

$$\begin{aligned} \pi_1^+ \pi_2^- &= \frac{1}{2} (\pi_{x_1} + \pi_{y_1}) (\pi_{x_2} - \pi_{y_2}) = \\ &= \frac{1}{2} [\pi_{x_1} \pi_{x_2} + \pi_{y_1} \pi_{x_2} - \pi_{x_1} \pi_{y_2} - \pi_{y_1} \pi_{y_2}]. \end{aligned}$$

Так как по условию спины параллельны, а на одну орбиталь, согласно принципу Паули, можно помещать лишь электроны с антипараллельными спинами, то комбинации $\uparrow \pi_{x_1} \uparrow \pi_{x_2}$ и $\uparrow \pi_{y_1} \uparrow \pi_{y_2}$ запрещены и остается функция

$$(\pi_{y_1} \pi_{x_2} - \pi_{x_1} \pi_{y_2}). \quad (IX.31)$$

При отражении в плоскости zoy $\pi_{y_1} \rightarrow \pi_{y_1}$; $\pi_{y_2} \rightarrow \pi_{y_2}$; $\pi_{x_2} \rightarrow (-\pi_{x_2})$ и $\pi_{x_1} \rightarrow (-\pi_{x_1})$, т. е. функция (IX.31) изменит свой знак на противоположный. Следовательно, терм будет таков: ${}^3\Sigma^-$.

Рассмотрим теперь состояния 3 и 4:

$$\left. \begin{aligned} \uparrow \pi_1^+ \downarrow \pi_2^- &= \frac{1}{2} [(\pi_{x_1} + \pi_{y_1}) (\pi_{x_2} - \pi_{y_2})] = \\ &= \frac{1}{2} [\pi_{x_1} \pi_{x_2} + \pi_{y_1} \pi_{x_2} - \pi_{y_1} \pi_{y_2} - \pi_{x_1} \pi_{y_2}] \\ \uparrow \pi_1^- \downarrow \pi_2^+ &= \frac{1}{2} [(\pi_{x_1} - \pi_{y_1}) (\pi_{x_2} + \pi_{y_2})] = \\ &= \frac{1}{2} [\pi_{x_1} \pi_{x_2} - \pi_{y_1} \pi_{x_2} - \pi_{y_1} \pi_{y_2} + \pi_{x_1} \pi_{y_2}] \end{aligned} \right\}. \quad (IX.32)$$

Так как в этом случае спины антипараллельны, то все комбинации возможны.

Неизвестно, однако, какое из исходных состояний 3 или 4 относится к ${}^1\Sigma$ -терму, а какое — к ${}^3\Sigma$, поэтому их необходимо рассматривать вместе. Суммирование состояний 3 и 4, т. е. равенств (IX.33) и (IX.34), дает функцию:

$$(\pi_{x_1} \pi_{x_2} - \pi_{y_1} \pi_{y_2}), \quad (IX.34)$$

а вычитание приводит к функции:

$$(\pi_{y_1} \pi_{x_2} - \pi_{x_1} \pi_{y_2}). \quad (IX.35)$$

Функция (IX.35) тождественна (IX.31) (они отличаются только спинами) и относится к терму ${}^3\Sigma$.

Следовательно, остающаяся функция (IX.34) относится к синглетному терму $^1\Sigma$. Нетрудно видеть, что при отражении в плоскости goy функция (IX.34) знака не меняет и поэтому получим терм $^1\Sigma^+$.

Итак, окончательно два эквивалентных π -электрона дают термы: $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$ и $^1\Delta$.

§ 9. ТЕРМЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПЕРИОДОВ

Основные состояния всех молекул с заполненными оболочками описываются одним и тем же термом — $^1\Sigma_g^+$. Такой терм имеют в основном состоянии следующие молекулы: Be_2 , H_2 , Li_2 , N_2 и F_2 , а также He_2 и Ne_2 , если бы они существовали.

У молекул B_2 и O_2 есть по два неспаренных эквивалентных электрона. Система термов для этого случая получена выше. Согласно первому правилу Гунда, основным должен быть терм с максимальной мультиплетностью $^3\Sigma_g^-$. Число π -электронов четное и, несмотря на то, что у бора это π_u -электроны, а у кислорода — π_g , термы в обоих случаях имеют g -характер.

В ионе O_2^+ есть один неспаренный π_g -электрон, терм, соответственно, $^2\Pi_g$; в N_2^+ один неспаренный σ_u -электрон, терм $^2\Sigma_g^+$; у иона He_2^+ неспарен один σ_u -электрон и основной терм $^2\Sigma_u^+$. Спектральные данные полностью подтверждают эти выводы, полученные при рассмотрении электронных конфигураций. Особо следует подчеркнуть, что полученное из спектральных данных основное состояние $^3\Sigma_g^-$ для кислорода (как и его парамагнетизм) легко трактуется в рамках метода МО (в отличие от ВС подхода).

Интересной оказалась также молекула C_2 . Было установлено, что очень близко к терму $^1\Sigma_g^+$, отвечающему конфигурации $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$, лежит терм $^3\Pi_u^*$. Нетрудно показать, что этот терм отвечает конфигурации $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^3(\sigma_g 2p_z)^1$.

Два π -электрона спарены и конфигурация $\sigma\pi^3$ эквивалентна $\sigma\pi$. Для σ -электрона $\lambda = 0$, поэтому $\Lambda = |\lambda|_{\pi\text{-электрона}} = 1$ и, следовательно, терм Π . Два неспаренных электрона дают синглет и триплет, т. е. термы $^1\Pi$ и $^3\Pi$. Согласно первому правилу Гунда, основной терм $^3\Pi$.

Число нечетных (u) электронов равно трем, поэтому терм имеет u -характер. Итак, получаем $^3\Pi_u$.

Хотя возбуждение $\pi_u 2p \rightarrow \sigma_g 2p_z$ требует затраты энергии, она компенсируется выигрышем энергии за счет распаривания электронов. Это приводит к близости термов $^3\Pi_u$ и $^1\Sigma_g^+$ по энергии.

Рассмотрим далее, какие термы отвечают возбужденным состояниям молекулы H_2 , изображенным на рис. 32. Основному состоянию, имеющему конфигурацию $(\sigma_g)^2$ (кривая 1), отвечает терм $^1\Sigma_g^+$,

* Терм $^3\Pi_u$ долгое время считался основным, однако последние данные показали, что основной все же $^1\Sigma_g^+$ -терм.

возбужденному $(\sigma_g)^1(\sigma_u^*)^1$ — термы $^3\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_u^+$. Число u -электронов нечетное (1), поэтому термы имеют u -характер. Т. к. электроны — σ , то и термы Σ . Терм $^3\Sigma_u^+$ отвечает возбужденному состоянию по Гайтлеру — Лондону с параллельными спинами (кривая 2), терм $^1\Sigma_u^+$ — ионным состояниям со скомпенсированными спинами (кривая 3).

§ 10. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ. ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА

Электронные переходы в молекулах, как и в атомах, происходят не с любого уровня на любой другой, а подчиняются правилам отбора (см. гл. XIII, § 11): при переходе Λ не должно изменяться более чем на единицу, мультиплетность, четность и «+» или «—» характер должны сохраняться.

Поскольку, однако, при строгом подходе в молекуле (в отличие от атома) следует учитывать взаимное расположение и движение

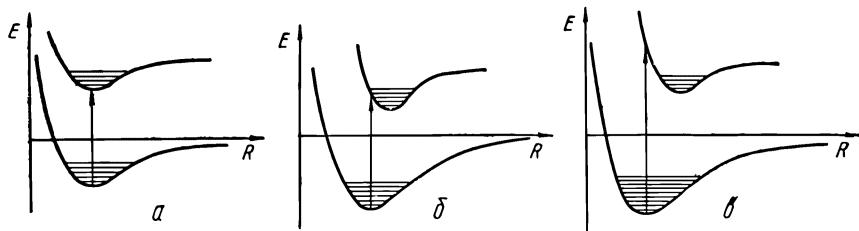


Рис. 33. Электронные переходы в двухатомных молекулах: а) из основного колебательного состояния в основное колебательное состояние, б) из основного колебательного состояния в колебательно-возбужденное состояние, в) фотодиссоциация.

ядер, то нужны дополнительные условия, формулируемые в виде *принципа Франка — Кондона*.

Этот принцип утверждает следующее. Электронные переходы с максимальной интенсивностью изображаются вертикальными линиями между соответствующими потенциальными кривыми (скажем, основного и одного из возбужденных состояний). Обоснованием принципа Франка — Кондона служат два обстоятельства. Первое вытекает из относительной медленности движения ядер по сравнению с движением электронов, это же позволяет разделить движение ядер и электронов согласно принципу Борна — Оппенгеймера (см. гл. VIII, § 7). Считая ядра покоящимися, можно изображать быстрый электронный переход вертикальной линией. Эта вертикальная линия исходит из точки на одной потенциальной кривой (рис. 33) и заканчивается в точке на другой потенциальной кривой. На потенциальных кривых располагаются точки, в которых колеблющиеся ядра покоятся прежде, чем изменить направление и начать двигаться в обратную сторону, поэтому эти точки называются точками возврата. В них ядра пребывают относительно долгое время, что увеличивает вероятность перехода электрона именно из точек возврата. Это обстоятельство служит вторым обоснованием принципа Франка — Кондона. Кванто-

вомеханическое рассмотрение осциллятора, в основном, подтверждает эту картину. Максимумы волновой функции ψ и, следовательно, максимальная вероятность нахождения ядра приходится на точки возврата, за исключением самых низких колебательных уровней¹. Для основного состояния максимум ψ приходится на половину расстояния между крайними положениями ядер, поэтому вертикальная линия исходит из середины горизонтальной прямой, изображающей данный колебательный уровень, что как раз соответствует минимуму потенциальной кривой (по оси абсцисс).

При рассмотрении электронных переходов наиболее характерны три случая, изображенные на рис. 33, *а*, *б* и *в*, соответственно.

Рис. 33, *а* отвечает тому случаю, когда потенциальная кривая электронно-возбужденного состояния лежит точно над кривой основного состояния и при электронном переходе между этими состояниями колебательные уровни не возбуждаются.

Во втором случае (рис. 33, *б*) при электронном переходе образуется колебательно-возбужденная молекула; наконец, третий случай (рис. 33, *в*) отвечает фотодиссоциации, так как после возбуждения энергия молекулы оказывается больше, чем энергия связи.

§ 11. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ В МЕТОДЕ МО

Если атомы А и В разные, то молекула становится менее симметричной, и коэффициенты c_1 и c_2 нельзя определить из условий симметрии, а необходимо применить вариационный принцип. Если МО

$$\psi = c_1 \varphi_A + c_2 \varphi_B,$$

то из условий $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ и $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ получаем, аналогично тому, как это было сделано в гл. VIII, § 12:

$$\left. \begin{aligned} c_1 (H_{AA} - E) + c_2 (H_{AB} - E) &= 0 \\ c_1 (H_{BA} - E) + c_2 (H_{BB} - E) &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (\text{IX.36})$$

Для того чтобы найти нетривиальные ($c_1 \neq 0$; $c_2 \neq 0$) решения, необходимо приравнять соответствующий детерминант нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - E \\ H_{BA} - E & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{IX.37})$$

В § 2 этой главы мы обнаружили, что входящий в H_{AA} (см. IX.14) кулоновский интеграл S и член межъядерного отталкивания $\frac{e^2}{R_{AB}}$ в значительной мере компенсируют друг друга, поэтому можно считать $H_{AA} = E_A$ и $H_{BB} = E_B$, где E_A и E_B — энергетические уровни

¹ Здесь, так же как и в других системах, действует принцип соответствия: при высоких квантовых числах классическая картина будет совпадать с квантовомеханической (см. гл. II).

соответствующих атомов. Если S достаточно мал, то, согласно (IX.15) и (IX.16) $H_{AB} - ES = \beta_{AB}$ * и тогда детерминант запишется в таком виде:

$$\begin{vmatrix} E_A - E & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & E_B - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{IX.38})$$

Из (IX.38) получим $(E_A - E)(E_B - E) = \beta_{AB}^2$ и

$$E = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \beta_{AB}^2}. \quad (\text{IX.39})$$

Знак «—» соответствует более низкой, связывающей МО. Очевидно, при $E_A = E_B$ получим:

$$E = E_A \pm \beta_{AB} \quad (\text{IX.40})$$

в согласии с (IX.17) и (IX.18) **, при $|E_A - E_B| \gg \beta_{AB}$ получим аналогично (VIII.60):

$$E_1 = E_A - \frac{\beta_{AB}^2}{|E_B - E_A|}, \quad (\text{IX.41})$$

$$E_2 = E_B + \frac{\beta_{AB}^2}{|E_B - E_A|}. \quad (\text{IX.42})$$

Схема МО для этого случая изображена на рис. 34. Из рисунка видно, что связывающая орбиталь (с энергией E_1) близка к атомной орбитали атома А. Расположение обоих электронов на этой МО эквивалентно сильному перетягиванию электронной пары к атому А; это случай сильно полярной (ионной) молекулы.

Коэффициенты c_1 и c_2 (точнее, их квадраты) характеризуют вклады соответствующих АО в данную МО. Для связывающей орбитали из (IX.36) и (IX.41) получим:

$$\frac{c_2^2}{c_1^2} = \frac{(E_A - E_1)^2}{\beta_{AB}^2} = \frac{\beta_{AB}^4}{\beta_{AB}^2 (E_B - E_A)^2} = \frac{\beta_{AB}^2}{(E_B - E_A)^2}, \quad (\text{IX.43})$$

поскольку по условию $|\beta_{AB}| \ll |E_B - E_A|$, то $c_1 \gg c_2$, т. е. атомная орбиталь атома А дает основной вклад в связывающую МО.

* Приближение $S \cong 0$ не столь уж плохо, как кажется на первый взгляд. Найдём $H_{AB} - ES$, подставив H_{AB} из (IX.15), а E из (IX.16):

$$\begin{aligned} H_{AB} - ES &= E_A S + \beta_{AB} + \frac{e^2}{R_{AB}} S - E_A S - \frac{e^2}{R_{AB}} S - \\ &- S \frac{\beta_{AB} + C}{1 + S} = \frac{\beta_{AB} + \beta_{AB} S - \beta_{AB} S - SC}{1 + S} = \frac{\beta_{AB} - SC}{1 + S} \cong \beta_{AB} \end{aligned}$$

при малых S . Члены, содержащие атомную энергию E_A и межъядерное отталкивание $\frac{e^2}{R_{AB}}$, как видно, исчезают, сокращаясь.

** Если пренебречь S и считать, что C и $\frac{e^2}{R_{AB}}$ взаимно компенсируют друг друга.

Зная коэффициенты c_1 и c_2 , можно оценить заряды q на атомах из соотношения

$$q_A = N_A - \left(\sum_i g_i c_{iA}^2 \right), \quad (\text{IX.44})$$

где N_A — число электронов на атоме до участия его в образовании молекулы; i — номер МО; $g_i = 0; 1$ или 2 — число электронов на данной МО; c_{iA} — коэффициент ЛКАО (i -я МО атома А).

Для молекулы LiH и подобных молекул $N_A = N_B = 1$ и занята всего одна орбиталь $g_1 = 2$, поэтому $q_A = 1 - 2c_A^2$, а $q_B = 1 - 2c_B^2$. При $c_A \rightarrow 1$ и $c_B \rightarrow 0$ (т. к. $c_A^2 + c_B^2 = 1$ в силу нормировки) $q_A \rightarrow -1$, а $q_B \rightarrow +1$, т. е. это случай сильно полярной молекулы (см. упр. 5-IX).

Рассмотрим теперь разрыхляющую орбиталь для сильно полярной молекулы. В этом случае:

$$\begin{aligned} \frac{|c_2^*|^2}{|c_1^*|^2} &= \frac{\beta_{AB}^2}{(E_B - E_2)^2} = \frac{\beta_{AB}^2 (E_B - E_A)^2}{\beta_{AB}^4} = \\ &= \frac{(E_B - E_A)^2}{\beta_{AB}^2}, \end{aligned} \quad (\text{IX.45})$$

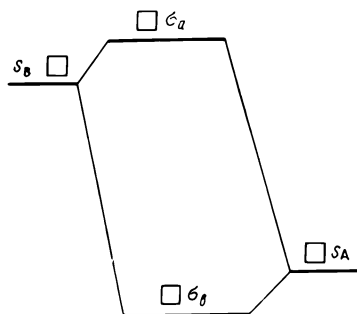


Рис. 34. Схема МО для гетероядерных двухатомных молекул.

и так как по условию $|\beta_{AB}| \ll \ll |E_B - E_A|$, то $|c_2^*| \gg |c_1^*|$. Следовательно, если оба электрона поместить на разрыхляющую орбиталь, то молекула изменит свою полярность (например, $\text{Li}^{+\delta}\text{H}^{-\delta}$ перейдет в $\text{Li}^{-\delta}\text{H}^{+\delta}$).

Поскольку обычно возбуждается один электрон, то интересно рассмотреть молекулу, когда один электрон находится на связывающей, а другой — на разрыхляющей орбитали. По формуле (IX.44) оценим для этого случая заряды на атомах А и В:

$$\begin{aligned} q_A &= 1 - |c_1|^2 - |c_1^*|^2 \\ q_B &= 1 - |c_2|^2 - |c_2^*|^2. \end{aligned}$$

В силу нормировки атомных орбиталей $|c_1|^2 + |c_1^*|^2 = 1$ и $|c_2|^2 + |c_2^*|^2 = 1$, поэтому $q_A = q_B = 0$. Схема МО, изображенная на рис. 34, подтверждает полученный вывод: в данном состоянии каждый электрон находится на МО, расположенной «рядом» со своим атомом.

Таким образом, возбужденное состояние ионной молекулы неполярно, это находится в согласии с результатами, полученными ранее методом ВС (гл. VIII, § 12). Метод МО предсказывает обращение полярности при дальнейшем возбуждении молекулы. Чтобы получить этот результат в методе ВС, необходимо его предположить заранее и ввести в рассмотрение добавочную ионную структуру.

Из полученных выше соотношений видно, что полярность молекулы определяется, в основном, разностью энергий ($E_B - E_A$) исходных атомов. Даже, если H_{AB} очень мало (для ковалентных молекул

это соответствует практическому отсутствию связи) и $E_1 \cong E_A$, а $E_2 \cong E_B$, может образоваться прочная ионная молекула, так как электрон переходит на низкую молекулярную орбиталь с энергией $E_1 \cong E_A$ с орбитали атома В, что дает выигрыш в энергии $\sim E_B - E_A$ ¹. Поскольку $E_B = -I_B$, а $E_A = -I_A$, то $|\Delta E| = |E_B - E_A| = |\Delta I| = |I_A - I_B|$, где I_A и I_B — потенциалы ионизации соответствующих атомов.

Величина ΔI близка к разности электроотрицательности $\Delta \chi$, ибо основной вклад в χ дает потенциал ионизации (см. гл. VII, § 7 и гл. VIII, § 11). Таким образом, метод МО приводит к уже известному положению о том, что полярность связи обусловлена разностью электроотрицательностей атомов ее образующих.

§ 12. ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В терминах и электронных конфигурациях гетероядерных молекул отсутствуют индексы g и u , так как в гетероатомных молекулах нет центра инверсии. Остальные обозначения полностью сохраняются.

Если не обращать внимания на индексы g и u , то среди гетероатомных молекул можно найти такие, которые имеют ту же самую электронную конфигурацию, что и соответствующая гомоядерная молекула.

Такие молекулы называются изоэлектронными. Изоэлектронные молекулы, образованные из атомов второго периода, и соответствующие им электронные конфигурации таковы: 1) $(\pi_{2p})^4 - C_2, BN, BeO, LiF, CN^+, BO^+$; 2) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^1 - N_2^+, CN, CO^+, BO, BeF$; 3) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 - N_2, CO, CN^-, BF, NO^+$; 4) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^1 - NO, O_2^+, CF$; 5) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^2 - O_2, FO^+, NF$; 6) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^3 - FO, F_2^+, O_2^-$.

Изоэлектронные молекулы имеют близкую прочность связи, так как разница в числе связывающих и разрыхляющих электронов у них одинакова. Например, энергии диссоциации молекул первой серии равны: 137, 106, 93, 106, 143 ккал/моль для LiF, BeO, BN, CN^+ и C_2 , соответственно. Хотя здесь представлены молекулы, сильно отличающиеся по полярности (C_2 — чисто ковалентная, LiF — почти чисто ионная), тем не менее энергии диссоциации на атомы в пределах данной изоэлектронной серии все-таки близки. Это лишний раз подчеркивает большую универсальность подхода МО по сравнению с методом ВС.

Наиболее прочны молекулы третьей серии, имеющие наибольшее количество связывающих электронов. Данная серия характеризуется близостью и других свойств. Так, межатомные расстояния (r_{A-B}) для молекул третьей серии таковы:

$$r_{N_2} = 1,10 \text{ \AA}; \quad r_{NO^+} = 1,06 \text{ \AA}; \quad r_{CO} = 1,13 \text{ \AA}; \quad r_{BF} = 1,26 \text{ \AA}.$$

Немного выпадает из ряда лишь молекула BF.

¹ Для ковалентных молекул подобный эффект невозможен, поскольку $E_B = E_A$.

Наиболее удивительным и несколько неожиданным является близость дипольных моментов N_2 , CO и BF — они близки к нулю (для N_2 дипольный момент равен нулю, как и для любой гомеоплярной молекулы). Практическое отсутствие полярности молекул CO и BF на первый взгляд непонятно, так как разности электроотрицательностей атомов O и C и, особенно F и B, весьма велики. Соответственно, вклады (коэффициенты c_{iA}) АО фтора и кислорода в связывающие МО заметно превышают таковые для бора и углерода. Однако переноса заряда в молекулах CO и BF не происходит, потому что связывающие МО, расположенные близко к более электроотрицательным атомам (O или F), заполняют, в основном, электроны с этих же атомов. В самом деле, если шесть связующих электронов конфигурации $(\pi 2p)^4 (\sigma 2p_z)^2$ у N_2 берутся по три от каждого атома азота, то в молекуле CO — два от атома C и четыре от атома O; а в BF — один от бора и пять от фтора.

Связь, в которой один атом дает свободные орбитали (углерод — одну, бор — две), а другой — соответственно, электронные пары (кислород — одну, фтор — две), называется донорно-акцепторной (см. ниже, гл. X, § 3). В молекулах CO и BF «компенсация» обусловлена тем, что донорами являются более электроотрицательные атомы. Если вспомнить, однако, что по периоду (см. гл. VII, § 5) растет потенциал ионизации и параллельно растет число электронов во внешней оболочке атома, то рассмотренные выше молекулы отнюдь не следует считать чем-то экзотическим.

Отмеченная выше компенсация очень наглядно выступает при рассмотрении формулы (IX.44) для зарядов на атомах. У атомов O и F велики как N_A , так и c_{iA} , а у C и B, напротив, N_B и, соответственно, c_{iB} малы.

§ 13. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МО И ВС

Оба метода (МО и ВС) — приближенные. Для качественного описания свойств молекул метод МО имеет преимущества перед ВС, ибо является хорошей основой для описания электронных спектров. С помощью метода МО можно рассматривать с равным успехом как молекулы с четным числом электронов связи, так и с нечетным. Последние «неудобны» для описания в методе ВС. Метод МО рассматривает с одинаковым успехом как гомео-, так и гетерополярные молекулы; метод ВС в основном приспособлен для ковалентных молекул, для описания полярных необходима дополнительная концепция резонанса.

Метод МО, однако, имеет и свои недостатки. Расчет молекулы водорода по Гайтлеру — Лондону дает 3,14 эв для энергии связи в молекуле H_2 , а простой метод МО ЛКАО только 2,68 эв, т. е. метод МО дает только 85% энергии связи от ΔE метода Гайтлера — Лондона (экспериментальное значение $\Delta E_{H_2} = 4,747$ эв).

Метод МО иногда приводит и к качественно неверным результатам. Если при прибавлении электронов проблема насыщенности связи

передается им правильно, то при взаимодействии атома с молекулой картина нарушается.

В методе ВС при приближении атома к молекуле энергия возрастала, появлялся потенциальный барьер, что было следствием насыщаемости ковалентной связи.

В частности, для конфигурации H_3 , где атомы Н расположены по углам равностороннего треугольника, согласно формуле (VIII.44), (так как $I_{AB} = I_{AC} = I_{BC}$) $E_2 = Q$, а для состояния молекула H_2 плюс отдельный атом Н:

$$E_1 = Q_1 + A_1.$$

$Q = Q'_1 + Q'_2 + Q'_3$, и даже если считать $Q'_1 \cong Q_1$ (кулоновские интегралы со штрихом меньше соответствующих без штриха, так как в комплексе H_3 межатомные расстояния Н—Н несколько больше и кулоновское взаимодействие ослабевает), то

$$E_2 - E_1 = Q'_2 + Q'_3 - A_1 > 0,$$

так как обменный интеграл A_1 по абсолютной величине намного больше кулоновского (примерно в 6 раз; см. гл. VIII, § 9) и отрицателен по знаку.

Посмотрим, что в этом случае дает простой метод МО. Из трех атомных водородных орбиталей легко сконструировать (см. упражнение 6-IX) три МО с энергиями:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_H \pm 2\beta, \\ E_2 &= E_3 = E_H - \beta, \end{aligned} \quad (IX.46)$$

где β — резонансный интеграл между атомами Н (конфигурация H_3 — равносторонний треугольник и все резонансные интегралы равны между собой).

Полную энергию (E) комплекса H_3 , содержащего три электрона, получаем суммированием энергий всех занятых орбиталей, учитывая, что каждая МО вмещает не более двух электронов, т. е.

$$E_{H_3} = 2E_1 + E_2 = 3E_H + 3\beta. \quad (IX.47)$$

Энергия системы молекула H_2 плюс атом Н в этом приближении равна:

$$E_{H_2+H} = 2(E_H + \beta) + E_H = 3E_H + 2\beta. \quad (IX.48)$$

Так как β отрицательная величина, то $E_{H_3} < E_{H_2+H}$, т. е. метод МО приводит к понижению энергии при образовании комплекса H_3 из молекулы H_2 и атома Н в противоречии с методом ВС и экспериментальными данными.

Для того чтобы методы МО и ВС давали правильные результаты, необходимо их уточнить. Для таких простых систем, как H_2^+ и H_2 , это удалось сделать. Уточненные расчеты молекул H_2^+ и H_2 , в результате которых сопоставляются оба метода (МО и ВС), даны в § 14 и 15. На примере этих простых систем более детально выясняется природа химической связи.

§ 14. РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ВКЛАДОВ В ЭНЕРГИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Применение теоремы вириала (см. гл. II и гл. V, § 3) ко всей молекуле в равновесном состоянии приводит к соотношению

$$\bar{U}^{\text{мол}} = 2E^{\text{мол}} = -2\bar{T}^{\text{мол}}. \quad (\text{IX.49})$$

Подобное соотношение справедливо и для атомов:

$$\bar{U}^{\text{ат}} = 2E^{\text{ат}} = -2\bar{T}^{\text{ат}}. \quad (\text{IX.50})$$

Вычитая (IX.50) и (IX.49), получим:

$$\Delta\bar{U} = 2\Delta E = -2\Delta\bar{T}. \quad (\text{IX.51})$$

При образовании устойчивой молекулы ΔE всегда отрицательно, поэтому теорема вириала требует понижения потенциальной ($\Delta\bar{U} < 0$) и увеличения кинетической ($\Delta\bar{T} > 0$) энергии при образовании химической связи. Невыполнение этих требований свидетельствует о необходимости уточнения расчетов.

Для иона H_2^+ при расчете по простому методу ЛКАО получаются такие результаты:

$$\Delta\bar{U}_{\text{H}_2^+} = \frac{1}{R_{\text{AB}}} + \frac{C + 2\beta + S}{1 + S} \text{ а. е. э.}, \quad (\text{IX.52})$$

$$\Delta\bar{T}_{\text{H}_2^+} = \frac{-S - \beta}{1 + S} \text{ а. е. э.} \quad (\text{IX.53})$$

Суммирование (IX.52) и (IX.53) дает выражение $\Delta E_{\text{H}_2^+}$ (IX.14) для понижения полной энергии.

Подставляя значения β , S и C из формул (VIII.23, VIII.24 и VIII.15) в (IX.52) и (IX.53) (см. упр. 7-IX), можно убедиться в том, что хотя $\Delta E_{\text{H}_2^+} < 0$, однако $\Delta\bar{U}_{\text{H}_2^+} > 0$, а $\Delta\bar{T}_{\text{H}_2^+} < 0$ в противоречии с теоремой вириала.

Для атома гелия (см. гл. V, § 3) к результатам, удовлетворяющим теореме вириала, приводило варьирование эффективного заряда \tilde{Z} (и при этом существенно улучшался энергетический расчет). В молекулах при варьировании \tilde{Z} , называемого часто масштабным множителем, также получаются результаты, согласующиеся с теоремой вириала полностью.

Вариационные расчеты для иона H_2^+ сложнее, чем для атома гелия, так как, кроме \tilde{Z} , изменяется межатомное расстояние. Проведенный расчет дал равновесное межатомное расстояние, почти точно совпадающее с экспериментальным — 1,06 Å и энергию связи в ионе H_2^+ — 2,25 эв (по сравнению с 1,77 эв при $\tilde{Z} = 1 = \text{const}$). Значение \tilde{Z} изменяется, как изображено на рис. 35, от $\tilde{Z} = 2$ при $R = 0$ до $\tilde{Z} = 1$ при $R \rightarrow \infty$. Крайние значения \tilde{Z} можно было предсказать без расчета, поскольку при $R \rightarrow \infty$ H_2^+ переходит в атом водорода ($Z = 1$)

и протон, а при $R \rightarrow 0$, как показывает корреляционная диаграмма, слитым атомом для H_2^+ служит водородоподобный ион He^+ , у которого $Z = 2$. Значение \tilde{Z} при равновесной конфигурации H_2^+ (рис. 35) равно 1,24, т. е. существенно отличается от единицы.

В атоме гелия $Z_{\text{эф}} = \frac{27}{16}$ было меньше, чем $Z_{\text{He}} = 2$. Это являлось следствием межэлектронного отталкивания и полученные результаты можно было трактовать как экранирование одного электрона другим. В случае H_2^+ картина обратная. $Z_{\text{эф}} = 1,24$ больше, чем $Z_{\text{H}} = 1$. Причина этого — дополнительное (по сравнению с одним протоном) притяжение электрона вторым ядром. Полученный результат также можно трактовать как «дезэкранирование» электрона вторым протоном.

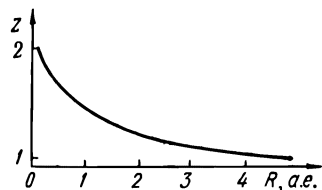


Рис. 35. Изменение эффективного заряда с изменением межъядерного расстояния в ионе H_2^+ .

Уточненный расчет, приводящий к согласию с теоремой вириала, показывает, таким образом, что ковалентная химическая связь обусловлена понижением потенциальной энергии при взаимодействии электронного облака связывающих электронов с положительными ядрами.

Существует, однако, иной взгляд на природу образования химической связи, в соответствии с которым связь образуется за счет понижения кинетической энергии вследствие делокализации электронов при переходе от атомов к молекуле.

Обоснование для подобного подхода можно найти при исследовании поведения электрона в «ящике», поскольку (см. III.17) энергия понижается с увеличением размера ящика. Основным возражением против данной концепции служило ее несоответствие теореме вириала.

В последнее время было показано, что уменьшение кинетической энергии можно считать причиной образования химической связи, не вступая при этом в противоречие с теоремой вириала. «Примирение» этой концепции с теоремой вириала производится следующим образом. Проводится модифицирование (изменение вида волновой функции) атомных орбиталей, причем более чувствительная к этому кинетическая энергия сильно возрастает и при недостаточной компенсации этого возрастания за счет падения потенциальной энергии теорема вириала нарушается. Затем происходит делокализация электронов, приводящая к образованию химической связи, падению кинетической энергии в районе связи и выравниванию соотношений между кинетической и потенциальной энергией так, что начинает выполняться теорема вириала. Таким образом, при соблюдении теоремы вириала снижение кинетической энергии электронов является конечной причиной образования химической связи.

В предложенной схеме остается, однако, не вполне ясным вопрос, отчего атомные волновые функции изменяют свой вид до образования химической связи?

При обсуждении вопроса о роли вкладов кинетической и потенци-

альной энергии в химическую связь обратимся к экспериментальным данным. Потенциальная энергия включает в себя вклад от внешних сил F (сдвигающих ядра из положения равновесия):

$$\bar{U} = \bar{U}_{\text{внутр}} + F(R) = 2E + \frac{dE}{dR} \cdot R. \quad (\text{IX.54})$$

Соответственно, кинетическая энергия

$$\bar{T} = E - \bar{U} = -E - \frac{dE}{dR} \cdot R. \quad (\text{IX.55})$$

В двух частных, но важных случаях $\frac{dE}{dR} = 0$ (в положении равновесия, отвечающем устойчивой молекуле, и на бесконечности, т. е. для изолированных атомов) и $\bar{U} = 2E$, а $\bar{T} = -E$.

Исходя из равенств (IX.54) и (IX.55) и используя для $E(R)$ уравнение Морзе (VIII.30), можно рассчитать $\bar{U}(R)$ и $\bar{T}(R)$ отдельно. Полученные результаты изображены на рис. 36.

Наиболее интересным фактом является наличие минимума на кривой кинетической энергии. Минимум отвечает отрицательным значениям $\Delta\bar{T}$ (на рисунке начало отсчета — энергия индивидуальных атомов, поэтому $\bar{T} = \Delta\bar{T}$), однако он расположен при $R > R_{\text{равн}}$. Таким образом, хотя уменьшение кинетической энергии можно, в известной степени, считать причиной образования химической связи, однако при $R \rightarrow R_{\text{равн}}$ кинетическая энергия ($\Delta\bar{T}$) вновь возрастает и становится положительной величиной. Это означает, что при $R \rightarrow R_{\text{равн}}$ притяжение ядер электронным зарядом связи столь эффективно, что происходит сжатие электронных «облаков» и электрон в молекуле (точнее в пространстве между ядрами) имеет меньший простор, чем в атоме, поэтому его кинетическая энергия возрастает.

Анализ экспериментальной энергетической кривой проводится, однако, на основе теоремы вириала и потому его нельзя считать дополнительным аргументом против концепции об образовании химической связи за счет делокализации электронов. Вопрос о природе химической связи с точки зрения деления энергетических вкладов на потенциальные и кинетические не следует считать окончательно решенным.

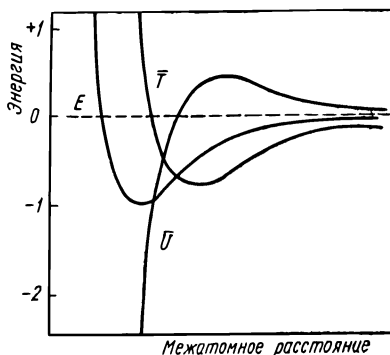


Рис. 36. Зависимость полной (E), потенциальной (\bar{U}) и кинетической (\bar{T}) энергий двухатомной молекулы от межъядерного расстояния.

**§ 15. ДАЛЬНЕЙШЕЕ УТОЧНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ИОНА H_2^+ И
МОЛЕКУЛЫ H_2 .
ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ МО- И ВС-МЕТОДОВ ПРИ СТРОГИХ РАСЧЕТАХ**

Изменение вида волновой функции иона H_2^+ связано не только с варьированием эффективного заряда, как это было показано в § 14 этой главы, но и с поляризацией атома приближающимся протоном. Поляризация вызывает дополнительное смещение электронной плотности в область между ядрами, и ее учет приводит к упрочнению связи и дает для энергии диссоциации H_2^+ величину 2,71 эв, очень близкую к экспериментальной.

Молекулярная орбиталь $\sigma_g 1s (\psi_b)$ способна вместить два электрона с антипараллельными спинами, поэтому МО молекулы водорода имеет вид:

$$\Psi = \psi_b(1) \psi_b(2), \quad (\text{IX.56})$$

где ψ_b — определено уравнением (IX.3), 1 и 2 — номера электронов. Вычисление энергии связи в молекуле H_2 с применением функции (IX.56) дало величину 2,70 эв, намного отличающуюся от экспериментальной.

Для улучшения результатов можно воспользоваться идеями, рассмотренными при улучшении расчета иона H_2^+ . Действительно, при варьировании эффективного заряда метод МО дает уже намного лучший результат: 3,49 эв при $Z_{\text{эф}} = 1,197$.

Метод МО в рассматриваемом варианте — одноэлектронное приближение. Для атомных систем (гл. V, § 4) и (VI, § 10) наилучший результат в рамках одноэлектронного приближения дает метод самосогласованного поля. Наилучшие возможные молекулярные орбитали также получаются путем самосогласования. Расчет энергии связи с помощью самосогласованных МО дал величину 3,62 эв.

Учет экранирования и поляризации может быть проведен и в рамках подхода Гайтлера — Лондона и также приводит к существенному улучшению результатов, а именно: экранирование — 3,78 эв при $Z_{\text{эф}} = 1,166$; а экранирование плюс поляризация — 4,04 эв (при 3,14 эв по простейшему варианту Гайтлера — Лондона).

При рассмотрении экранирования видно, что $Z_{\text{эф}}$, рассчитанные по методам МО и ВС, близки между собой и существенно меньшие, чем для иона H_2^+ (для иона H_2^+ $Z_{\text{эф}} = 1,24$ при равновесном расстоянии, равном 1,06 Å; для расстояния 0,74 Å, соответствующего положению равновесия в молекуле H_2 , $Z_{\text{эф}}$ для иона H_2^+ равно 1,40). Это не случайно. Уменьшение $Z_{\text{эф}}$ в молекуле H_2 по сравнению с ионом H_2^+ учитывает межэлектронное отталкивание связывающих электронов. Согласно корреляционной диаграмме, пределом для \tilde{Z} в ионе H_2^+ служит $Z_{\text{He}^+} = 2$ (см. § 14 этой главы), пределом для \tilde{Z} в молекуле H_2 служит $Z_{\text{эф}}$ атома гелия, равное 1,6875, где уже учтено межэлектронное отталкивание (гл. V, § 3). Хотя улучшение волновой функции приводит к лучшим результатам в обоих методах, метод МО дает худшие результаты, чем ВС, на 0,3 — 0,4 эв, что связано с одним недостатком волновой функции метода МО, который нагляднее всего проявляется при сравнении волновых функций обоих методов.

Если подставить значение ψ_b из (IX.3) в (IX.56), то для полной волновой функции метода МО получим:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{МО}} &= [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] = \\ &= 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) + 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) = \\ &= \psi_{\text{ков}} + \psi_{\text{ион}} = \psi_k + \psi_i.\end{aligned}\quad (\text{IX.57})$$

Первые два члена (ψ_k) этой волновой функции в точности соответствуют волновой функции Гайтлера — Лондона (VIII.10), а оставшиеся два (ψ_i) отвечают ионным «состояниям»: $H_A^-H_B^+$ и $H_A^+H_B^-$.

Таким образом, функция Гайтлера — Лондона отличается от полной волновой функции метода МО отсутствием ионных «состояний».

Эти ионные составляющие можно учесть в методе валентных схем, так как это делалось в гл. VIII, § 12, а именно:

$$\Psi = c_i\psi_i + c_k\psi_k = N(\psi_k + \lambda\psi_i), \quad (\text{IX.58})$$

где $\lambda = \frac{c_i}{c_k}$, N — нормирующий множитель. Вклад от ионных состояний

$$\frac{c_i^2}{c_k^2 + c_i^2} = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2}. \quad (\text{IX.59})$$

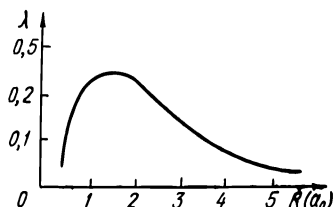


Рис. 37. Зависимость параметра λ от межъядерного расстояния в молекуле водорода.

Расчет основного состояния молекулы H_2 с функцией (IX.58) и варьируемым параметром λ дал для энергии связи величину 4,12 эв. Результат несколько лучший, чем дает функция Гайтлера — Лондона без учета ионных «состояний» (но с учетом поляризации и экранирования). Параметр λ , как видно из рис. 37, невелик, максимальное его значение (максимум λ приходится почти точно на расстояние, равное равносному в молекуле H_2) равно 0,25. Согласно (IX.59), вклад ионных «состояний» при таком λ небольшой и равен приблизительно 0,06, причем при $R \rightarrow \infty$ $\lambda \rightarrow 0$. Функция МО (IX.58), в которой $\lambda = 1$, дает при больших R заведомо неправильные результаты, поскольку предполагает равновероятным распад молекулы H_2 на атомы H и на ионы H^+ и H^- . Ввиду же незначительного сродства атома H к электрону и высокого его потенциала ионизации, энергия системы $H^+ + H^-$ (как уже отмечалось в § 7 этой главы) намного больше, чем для $H + H$.

Функция МО дает худший результат, чем функция Гайтлера — Лондона потому, что движение электронов на МО не скоррелировано. Из (IX.56) видно, что $|\Psi_{\text{МО}}|^2 = |\psi_b(1)|^2 |\psi_b(2)|^2$, т. е. электроны движутся независимо один от другого (см. гл. V, § 5). В функции Гайтлера — Лондона [см. (VIII.10), (VIII.5) и (VIII.11)]:

$$\psi_k = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)$$

движение электронов не независимо: когда первый электрон находится в районе ядра A , то второй — в районе ядра B и наоборот. Электроны избегают друг друга и это приводит к снижению энергии. Когда же

оба электрона собираются у одного или у другого ядра, межэлектронное отталкивание возрастает и энергия повышается (именно межэлектронное отталкивание делает ион H^- малостабильным и является причиной высокой энергии ионных состояний). *Тенденцию* электронов располагаться у разных ядер называют *лево-правой корреляцией*. Именно ее учет позволял получать лучшие результаты по методу Гайтлера — Лондона по сравнению с методом МО, который не учитывает корреляцию. При учете право-левой корреляции следует иметь в виду именно тенденцию, а не жесткую закономерность. В функции Гайтлера — Лондона требование к электронам находиться у разных ядер слишком «суровое», поэтому введение «ионной» составляющей, в некоторой степени позволяющей электронам находиться одновременно у одного и того же ядра, улучшает результат. Ионная составляющая, однако, весьма мала, поэтому функция МО, совершенно не учитывающая тенденцию электронов быть у разных ядер, дает значительно худшие результаты, чем функция ВС, превращающая ярко выраженную тенденцию в более жесткую закономерность.

Для того чтобы улучшить результат (4,02 эв), в методе ВС необходимо *выйти за рамки* описания *чисто ковалентной* связи и *учесть ионную составляющую*. Для дальнейшего улучшения метода МО необходимо учитывать взаимодействие различных МО, так называемое *конфигурационное взаимодействие*. Согласно изложенному в гл. IX, § 4 взаимодействуют орбитали с одинаковой симметрией.

Основное состояние молекулы H_2 ($\sigma_g 1s$)² описывается функцией $^1\Sigma_g^+$ (см. § 8, 9 этой главы), этой же функции отвечает двукратно возбужденное состояние — ($\sigma_u^* 1s$)² (число u -электронов четное). Функция, учитывающая взаимодействие этих конфигураций, имеет вид:

$$\Psi = (\psi_b)_{1,2} + \kappa (\psi_a)_{1,2} = [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] + \kappa [1s_A(1) - 1s_B(1)][1s_A(2) - 1s_B(2)]. \quad (\text{IX.60})$$

Раскрывая скобки и приводя подобные члены, получим:

$$\Psi = (1 - \kappa) \psi_k + (1 + \kappa) \psi_i = N \left(\psi_k + \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa} \psi_i \right). \quad (\text{IX.61})$$

Таким образом, функция (IX.61), учитывающая конфигурационное взаимодействие, эквивалентна функции (IX.58), учитывающей резонанс ионного и ковалентного состояний при

$$\lambda = \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa}, \quad (\text{IX.62})$$

то есть, если уточнить ВС, вводя ионные состояния, а МО, учитывая конфигурационное взаимодействие, то *результаты, полученные обоими методами, совпадают*.

Величина 4,12 эв (ВС с ионными членами или МО с конфигурационным взаимодействием) еще существенно меньше экспериментального значения. Кроме лево-правой корреляции следует также учитывать азимутальную и радиальную (см. гл. V, § 5). Джемс и Кулидж учли эти факторы и получили результат 4,72 эв, всего на 0,027 эв отличающийся от экспериментального. Колос и Рутан провели еще более со-

вершенный расчет и получили $E_{\text{дисс}} = 4,7467 \text{ эв}$ при экспериментальном значении $E_{\text{дисс}} = 4,7466 \pm 0,0007 \text{ эв}$.

Еще более точный расчет был выполнен Колосом и Вольневичем в 1968 г. Они нашли для энергии диссоциации молекулы H_2 в качестве нижнего предела $E_{\text{дисс}} \geq 36117,4 \text{ см}^{-1}$ ($1 \text{ эв} = 8066,1 \text{ см}^{-1}$). Между тем в литературе приводилось экспериментальное значение для этой величины $E_{\text{дисс}} = 36113,6 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$, существенно отличающееся от найденного при расчете.

В 1969 г. Герцберг провел очень трудные, но точные измерения энергии диссоциации молекулы водорода и нашел для нее $E_{\text{дисс}} = 36117,3 \pm 1,0 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласовалось с теоретически вычисленной величиной.

Оказалось, таким образом, что ряд данных теперь можно получить не путем трудных экспериментов, а путем *расчета*. Эти неэмпирические расчеты, однако, даже для таких простых молекул, как H_2 , очень трудоемки и требуют большого количества времени даже при применении современных ЭВМ с большим запасом памяти и быстрой работой.

Глава X

МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СВЯЗЯМИ

§ 1. ОТДЕЛЬНЫЕ СВЯЗИ И ИХ СВОЙСТВА

Понятие химической связи очень широкое и потому ему трудно дать четкое определение. Для характеристики связи в двухатомной молекуле обычно применяют набор таких параметров, как энергия связи (энергия диссоциации молекулы на два атома), длина связи (межъядерное расстояние), полярность связи и др.

В многоатомных молекулах картина усложняется. В молекуле CO_2 , например, химической связью соединены три атома. Молекула CO_2 линейна, причем посередине находится атом углерода. Разумно поэтому говорить, что атомы кислорода связаны с центральным атомом углерода и практически не связаны друг с другом, поэтому в молекуле CO_2 есть две связи углерод — кислород и нет связи кислород — кислород. Значит, возможно разделять многоатомную молекулу на отдельные фрагменты, в которых связь осуществляется между парой соседних атомов. Фрагментация многоатомной молекулы — это допущение, однако в ряде случаев оно является хорошим приближением к действительности.

Соединения, в которых связи являются многоцентровыми и где не всегда можно провести фрагментацию, будут рассмотрены в следующей главе. В этой главе рассматриваются многоатомные молекулы, к

которым применимо приближение *двухцентровых локализованных связей* между атомами. Как и для двухатомных молекул, в этом случае отдельные связи можно описать рядом количественных параметров. Посмотрим, сохраняются ли характеристики связи между данной парой атомов (у данного фрагмента) при переходе от одной многоатомной молекулы к другой.

В табл. 7 сопоставлены длины некоторых связей в различных соединениях.

Из таблицы видно, что в избранных фрагментах различных молекул сохраняется неплохое постоянство расстояний между атомами

Таблица 7

Длины ряда связей в различных соединениях

Фрагмент $X-Y$	$X-Y$, Å	Соединение, содержащее данную связь
N—H	1,017	NH ₃
	1,016	N ₂ H ₄
	1,014	NH ₂ Cl
	1,01	NH ₂ OH-цис
	1,03	NH ₂ OH-транс
C=O	1,164	COS
	1,162	CO ₂
	1,210	H ₂ CO
	1,174	COF ₂
	1,16	COFCl
	1,166	COCl ₂
C—Cl	1,766	CCl ₄
	1,75	CF ₃ Cl
	1,767	CHCl ₃
	1,77	CH ₂ Cl ₂
	1,78	CH ₃ Cl
	1,77	CHFClBr
	1,759	CH ₂ FCI
	1,746	COCl ₂
	1,75	COFCl

(длин связей), поэтому выделение таких фрагментов обосновано и можно говорить о свойствах связи между данными атомами.

Наиболее характерной величиной, присущей данной связи, является ее энергия. Гомологический ряд непредельных углеводородов — это хороший материал для проверки постоянства энергий связей C—C и C—H. Выбирая любые два алкана, при постоянстве E_{C-C} и E_{C-H} , можно без труда рассчитать эти энергии из данных по теплотам образования алканов. Для пары бутан — пентан получим (в ккал/моль): $E_{C-H} = 98,70$, $E_{C-C} = 82,50$; для пары пентан — гексан: $E_{C-H} = 98,60$, $E_{C-C} = 82,82$; гексан — гептан: $E_{C-H} = 98,64$, $E_{C-C} = 82,72$ и т. д. Энергии связей сохраняются постоянными с небольшими отклонениями при переходе от одного гомолога к другому.

В качестве еще одного примера, показывающего возможность выде-

ления отдельных связей между атомами в молекулах, можно рассмотреть три линейных молекулы: CO_2 , COS и CS_2 .

В молекуле CO_2 $r_{\text{C=O}} = 1,162 \text{ \AA}$, в молекуле COS $r_{\text{C=O}} = 1,164 \text{ \AA}$, в молекуле CS_2 $r_{\text{C=S}} = 1,553 \text{ \AA}$, в молекуле COS $r_{\text{C=S}} = 1,559 \text{ \AA}$.

В сульфоксиде две связи: $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{S}$, поэтому можно предположить, что теплота образования COS (ΔH_{COS}^0) — средняя величина между $\Delta H_{\text{CO}_2}^0$ и $\Delta H_{\text{CS}_2}^0$. Действительно, $\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -94 \text{ ккал/моль}$; $\Delta H_{\text{CS}_2}^0 = +27,6 \text{ ккал/моль}$, а $\Delta H_{\text{COS}}^0 = -32,8 \text{ ккал/моль}$, что отличается от $1/2 (\Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{CS}_2}^0) = -33,2 \text{ ккал/моль}$ всего на $0,4 \text{ ккал/моль}$.

Число подобных примеров могло было бы увеличить и все они подтверждают положение о том, что фрагментация молекул допустима и что между атомами в молекулах существуют как бы отдельные связи. В этом случае энергия всей молекулы аддитивно складывается из постоянных энергий отдельных связей и это позволяет, с одной стороны, рассчитывать энергии связи по тепловым эффектам, а с другой — рассчитывать теплоты реакций по известным энергиям связи¹.

§ 2. МЕТОД ВС ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. ВАЛЕНТНОСТЬ

Используя расчеты Гайтлера и Лондона, показавших, что связь между атомами осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами (см. гл. VIII), Слетер и Полинг распространили эту концепцию на многоатомные молекулы, предположив, что каждая отдельная связь в молекуле осуществляется парой электронов, локализованных на этой связи. Эта концепция получила название метода локализованных пар (ЛП) или метода валентных связей (ВС), а также ГЛСП-метода по имени его создателей (см. гл. VIII, § 6). Используемые в ВС-методе функции Гайтлера — Лондона (VIII.10) для каждой отдельной связи носят названия функций связи. Между каждой парой атомов осуществляется, таким образом, двухэлектронная связь², что согласуется как с концепцией Льюиса (см. гл. I), так и с представлениями классической структурной химии, изображавшей связь между атомами в виде валентных черточек.

Согласно методу ВС, *валентность* атома (число связей, которые может образовать данный атом или, точнее, число связывающих локализованных пар) определяется числом содержащихся в нем *неспаренных электронов*. Элементы первой и седьмой групп периодической системы, содержащие по одному неспаренному электрону (электронные конфигурации атомов s^1 и s^2p^5 , соответственно), такие, как H, Li, Na, K, Cl, F, Br, I — *одновалентны*; O, S, Se, Te — *двухвалентны*, конфигурация s^2p^4 содержит два неспаренных p -электрона; N, As, P, Sb — *трехвалентны*, конфигурация s^2p^3 содержит три неспаренных электрона.

Если рассмотреть электронные конфигурации элементов (непереходных) IV, III и II групп — s^2p^2 , s^2p^1 и s^2 , соответственно, то полу-

¹ Отклонения от «правила аддитивности», будут рассмотрены в гл. XI.

² При отсутствии кратных связей.

чим, что элементы IV группы должны быть двухвалентны, III — одновалентны, а II — нульвалентны (аналогично гелию, имеющему структуру $1s^2$). Валентность 2 встречается у элементов IV группы, а валентность 1 — у элементов III группы. Однако для этих групп более характерны валентности 4 и 3, соответственно.

Для того чтобы объяснить этот факт, необходимо считать, что атомы предварительно переходят в возбужденное состояние: sp^3 для элементов IV группы и sp^2 — для III. Четыре и, соответственно, три неспаренных электрона дают нужные валентности 4 и 3. Уровни s и p для данного значения главного квантового числа n расположены не очень далеко друг от друга и затрата энергии на возбуждение электрона компенсируется ее выделением при образовании двух дополнительных связей. Например, энергия $2s \rightarrow 2p$ перехода в атоме углерода равна 100 ккал/моль, а энергия двух C—H связей (при образовании метана CH_4) равна 198,5 ккал/моль. По этой же причине элементы II группы не нульвалентны, а двухвалентны (возбуждение $s^2 \rightarrow sp$ приводит к образованию двух неспаренных электронов). Поскольку при этом образуются два неспаренных электрона и, соответственно, могут образоваться две дополнительные связи, то для очень многих элементов характерны валентные состояния, отличающиеся как раз на два, например; Tl — 1 и 3; Sn, Pb — 2 и 4; As, P, Sb — 3 и 5; S, Se — 2, 4, 6; Cl, Br, I — 1, 3, 5, 7.

При распаривании электронов необходимо наличие относительно близко расположенной (по энергии) орбитали. Для того чтобы увеличить валентность кислорода или фтора, необходимо для распаривания перевести электрон с $2p$ на очень высоко расположенную $3s$ -орбиталь, что невыгодно энергетически и не компенсируется энергией химических связей, поэтому атомарные кислород и фтор никогда не проявляют валентность большую, чем 2 или 1, соответственно. Однако для их аналогов S и Cl (и других элементов) возбуждение связано с переходом $3p \rightarrow 3d$, который требует значительно меньшей энергии, поэтому сера и хлор могут реализовать максимальную валентность, равную числу электронов во внешнем слое (6 и 7, соответственно), а также промежуточные между 2 и 6, соответственно, 1 и 7. Относительно близко расположенные вакантные d -орбитали могут вместить до пяти неспаренных электронов, что вместе с одной s - и тремя p -орбиталями позволяет разместить шесть электронов серы и семь хлора. Аналогичная ситуация у элементов V группы — фосфор проявляет валентность пять наряду с валентностью три, например, известны хлориды PCl_3 и PCl_5 , для азота соединение NCl_5 неизвестно. Наличие вакантных d -орбиталей с тем же самым главным квантовым числом у элементов V—VII групп с $n \geq 3$ благоприятно для возбуждения валентности не только потому, что уменьшаются энергетические «зазоры» [возбуждение $np \rightarrow (n+1)s$ энергетически эквивалентно $np \rightarrow nd$], но и вследствие близости радиальных распределений np - и nd -орбиталей, что позволяет эффективно им перекрываться и вовлекать таким образом nd -орбитали в связь¹. Отсутствие существенного перекрывания $3s$ -

¹ Это связано с тем, что «смешивание» — гибридизация (см. § 7, 8 этой главы) — атомных орбиталей эффективно лишь при их существенном перекрывании.

орбиталей с $2s$ и $2p$ и большое энергетическое «расстояние» $2p$ ($2s$) \rightarrow $3s$ не дает возможности элементам второго периода F, O, N проявить большую валентность.

Однократно ионизированные азот (N^+) и кислород (O^+) имеют, соответственно, конфигурации $2s2p^3$ и $2s^22p^3$ и могут проявлять более высокие валентности 4 и 3. Ионы NH_4^+ и H_3O^+ хорошо известны и весьма устойчивы.

Особо следует остановиться на «пятивалентности» азота. В соединениях NH_4Cl , HNO_3 азот, по-видимому, следует считать четырехвалентным (и потому положительно заряженным), а дополнительная связь носит электростатический характер. Все молекулы, где азот «пятивалентен» — N_2O_5 , HNO_3 , R_3NO — обладают большими дипольными моментами. Предположить существование пятой ковалентной связи у атома азота трудно.

Поскольку возбуждение $2s$ -электрона требует большой затраты энергии, то компенсировать ее можно лишь тогда, если в связи примут участие сильно электроотрицательные атомы, способные захватить и прочно удержать возбужденный слабо связанный электрон¹.

С сильно электроотрицательными элементами (фтор, кислород) могут образовывать химические соединения даже инертные газы. Для них энергия возбуждения $np \rightarrow (n+1)s$ максимальна (как и потенциалы ионизации) среди элементов данного периода, однако она уменьшается, как и для остальных элементов, с ростом n . Поэтому гелий, неон и аргон остаются инертными, а криптон и, особенно, ксенон образуют относительно устойчивые соединения: KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , $XeOF_4$, XeF_6 . Следует отметить, что у ксенона появляется возможность возбуждения валентности по схеме $5p \rightarrow 4f$ (с уменьшением главного квантового числа), у гелия возбуждение идет по схеме $1s \rightarrow 2s$, а у остальных — Ne, Ar, Kr — по схеме $np \rightarrow (n+1)s$ или $np \rightarrow nd$. Это, по-видимому, и выделяет ксенон среди остальных инертных газов по способности химически связываться.

Валентность, обусловленная числом локализованных пар, обычно называется *ковалентностью*. В теории ионной связи (см. гл. VII, § 1) вместо валентности было введено понятие *степени окисления*. Это понятие можно распространить на полярные молекулы, приписав более электроотрицательному атому положительный заряд, образующийся при локализации на нем всех связывающих электронных пар.

Так, в H_2O степень окисления кислорода -2 , водорода $+1$; в NH_3 : азота -3 , водорода $+1$; в HNO_3 : кислорода -2 , водорода $+1$, азота $+5$. В силу электронейтральности молекулы сумма степеней окисления всех атомов равна нулю (с учетом числа атомов). Ковалентность и степень окисления часто совпадают (по абсолютной величине), например, в HCl хлор и водород одновалентны и степени окисления их равны, соответственно, -1 и $+1$. Однако в HNO_3 , например, азот следует считать четырехвалентным, но степень окисления его $+5$;

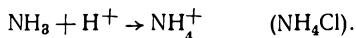
¹ Если рассматривать образование связи по «ионной схеме» (гл. VII), то видно, что с электроотрицательным партнером максимален выигрыш при выделении энергии средства к электрону.

в перекиси водорода H_2O_2 кислород двухвалентен, согласно структурной формуле $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, а степень окисления его равна -1 . Понятие степени окисления чаще применяется в неорганической химии, ковалентность — в органической. Выделение этих понятий из более «емкого» — валентность — позволяет уточнить смысл самого понятия «валентность».

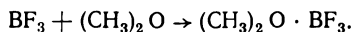
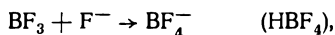
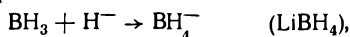
§ 3. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

Первоначальная концепция — образование связи двумя электронами с противоположно ориентированными спинами может быть расширена в рамках общей схемы ВС, а именно: связывающая пара может предоставляться одним из атомов, а второй атом предоставляет вакантную орбиталь. Такая связь носит название *донорно-акцепторной*, о ней уже упоминалось при обсуждении свойств изоэлектронных двухатомных молекул (гл. IX, § 12). Приведем примеры.

Атом азота в аммиаке имеет неподеленную пару электронов и образует донорно-акцепторную связь с протоном, имеющим вакантную s -орбиталь:



Атом бора имеет одну вакантную p -орбиталь (с учетом возбуждения валентности его структура sp^2) и образует связи с донорами электронных пар, в качестве которых, кроме азота, могут выступать кислород, фтор, ион H^- и т. д.:



Особый интерес представляют донорно-акцепторные соединения бора с азотом, так как они «имитируют» соединения четырехвалентного углерода. В соединении $\text{F}_3\text{B} - \text{NF}_3$ азот и бор — четырехвалентны; первый за счет неподеленной электронной пары, а второй — за счет вакантной орбитали. Это соединение можно считать аналогом гексафторэтана. Соответственно, соединение $\text{BH}_3 - \text{N}(\text{CH}_3)_3$ имитирует тетраметилметан, а $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ имеет структуру бензола (шести-членное плоское кольцо с чередующимися атомами В и N) и называется «неорганическим бензолом», нитрид бора BN похож на графит и т. д.

Поскольку при образовании донорно-акцепторной связи пара электронов становится общей, то донор как бы теряет один электрон, а акцептор его получает. Например, в NH_4^+ и BH_4^- все связи $\text{N}-\text{H}$ и $\text{B}-\text{H}$ эквивалентны и, следовательно, эквивалентны атомы водорода. Протон (акцептор) в NH_4^+ становится эквивалентным остальным атомам H , получив один электрон от азота, а в BH_4^- ион H^- , отдав электрон бору. Заряды в NH_4^+ и BH_4^- локализованы преимущественно на центральных атомах ¹, а не на одном из атомов водорода.

¹ Эта локализация нарушается «размазыванием» заряда по всей молекуле, но делокализация проходит равномерно, не выделяя отдельных атомов H .

С учетом «переноса» электрона донорно-акцепторная связь должна быть полярной¹, однако следует отметить, что обычно доноры электронных пар — это элементы конца периодов и потому электроотрицательные; вакантные орбитали, напротив, имеют более электроположительные элементы. Пара валентных электронов, как обычно, смещается в сторону более электроотрицательного элемента, в данном случае донора, и компенсирует возникший на нем положительный заряд². Поэтому донорно-акцепторная связь значительно менее полярна, чем можно было бы предполагать, и по своим свойствам близка к обычной ковалентной связи.

Донорно-акцепторная связь увеличивает валентные возможности атомов и играет существенную роль в координационных соединениях (см. гл. I и гл. XIII).

Теория химической связи в многоатомных молекулах должна объяснять не только валентные способности атомов, но и геометрическую конфигурацию молекул.

§ 4. НАПРАВЛЕННЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ. МЕТОД ВС

Двухатомные молекулы могут быть только линейными, для трехатомных молекул уже существует выбор: молекула может быть линейной (сюда относятся такие молекулы, как CO_2 , COS , BeF_2 , N_2O и т. д.) или угловой (H_2O , H_2S , SO_2 , F_2O и т. д.). Для молекул с большим числом атомов разнообразие геометрических конфигураций становится, соответственно, все большим. Теория химической связи должна объяснить, почему данная молекула имеет данную конфигурацию.

Рассмотрим трехатомные молекулы типа H_2X (где X — O, S, Se). Эти молекулы имеют угловую структуру, причем угол между связями равен приблизительно 90° . Этот факт метод ВС объясняет следующим образом.

Атомная конфигурация элементов X — s^2p^4 , т. е. здесь имеется по два неспаренных p -электрона (например: p_x и p_y). s -Электроны и p_z -электроны спарены и не принимают участия в образовании химической связи (несвязывающие). Облака вероятности p_x - и p_y -электронов вытянуты вдоль соответствующих осей (x и y), это и предопределяет угловую конфигурацию данных молекул. Перекрывание p_x -облака с облаком $1s$ атома водорода максимально, если атом H поместить на ось x , и равно нулю, если его поместить на ось y . В последнем случае положительные вклады полностью скомпенсированы отрицательными, что наглядно видно из рис. 38.

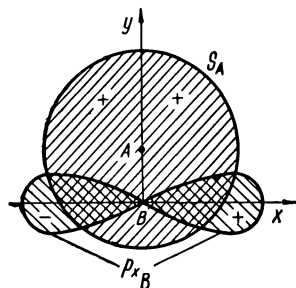


Рис. 38. Перекрывание p_x -орбитали с s -орбиталью, расположенной на оси y .

¹ Используется даже термин «семиполярная» связь («семи» — полу-) для донорно-акцепторной связи.

² Эта «компенсационная схема» уже рассматривалась выше (гл. IX, § 12) при обсуждении свойств молекул CO и BF .

Соответственно изменяется и определяющий прочность связи в методе ВС обменный интеграл. В первом случае интеграл перекрытия велик, по (VIII.17) I — большая отрицательная величина. Обозначим обменный интеграл в том случае, когда линия связи совпадает с направлением p -орбитали, через I_σ . Во втором случае (ось связи перпендикулярна направлению p -орбитали) интеграл перекрытия S_π (что наглядно видно из рис. 38), а также резонансный интеграл β_π , входящие в формулу для расчета обменного интеграла (VIII.17),

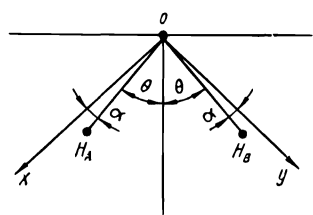


Рис. 39. Ориентация молекулы H_2X в плоскости xOy .

равны нулю и остается только член, соответствующий межэлектронному отталкиванию. Таким образом, обменный интеграл (обозначим его I_π) в этом случае положителен. Вычисления показывают, что при перекрывании $2p$ -орбиталей кислорода и $1s$ -орбиталей водорода $I_\sigma = -2,0$ эв, а $I_\pi = 0,6$ эв.

Равенство нулю интегралов S_π и β_π здесь является следствием разной симметрии волновых функций p_π и s . С этим мы уже сталкивались ранее (гл. IX, § 4) при рассмотрении взаимодействия МО.

При произвольном направлении линии связи атомную функцию p_x (или, соответственно, p_y) можно представить следующим образом (рис. 39):

$$p_x = \cos \alpha p_\sigma + \sin \alpha p_\pi \quad (X.1)$$

где α — угол между линией связи и осью x , функция p_σ соответствует направлению вдоль связи, p_π — в перпендикулярном направлении.

Для обменного интеграла, согласно (VIII, 16) и (X.1), получим:

$$I(\alpha) = \cos^2 \alpha I_\sigma + \sin^2 \alpha I_\pi. \quad (X.2)$$

Чтобы рассчитать полную энергию молекулы H_2X , воспользуемся уже встречавшейся формулой (VIII. 43):

$$E = E_{ат} + \sum_{\text{по спаренным орбиталям}} Q_{ij} + \sum_{\text{по неспаренным орбиталям}} I_{ij} - \frac{1}{2} \sum I_{ij}.$$

В кулоновские интегралы волновые функции входят квадратично. Это приводит к тому, что всегда $\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha = 1$ тождественно и $\sum Q_{ij}$ не зависит от угла α . Зависимость от угла α заключена в обменных интегралах:

$$\sum_{\text{спар}} I_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{\text{неспар}} I_{ij} = \cos^2 \alpha (2I_\sigma - I_\pi) + \sin^2 \alpha (2I_\pi - I_\sigma). \quad (X.3)$$

[Формула (X.3) получается из (VIII.43) с учетом (X.1) и (X.2)].

Условие экстремума $\frac{dE}{d\alpha} = 0$ (X.4) дает:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 2 \cos \alpha \sin \alpha C = C \sin 2\alpha = 0, \quad (X.5)$$

где

$$C = 3(I_{\pi} - I_{\sigma}). \quad (\text{X.6})$$

Этому условию удовлетворяют значения $\alpha = 0^\circ$ и $\alpha = 90^\circ$. Вторая производная

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} = 2 \cos 2\alpha C \quad (\text{X.7})$$

положительна при $\alpha = 0^\circ$ и отрицательна при $\alpha = 90^\circ$, так как $C = 3(I_{\pi} - I_{\sigma})$ положительная величина ($I_{\pi} > 0$, $I_{\sigma} < 0$ см. выше). Следовательно, максимум соответствует $\alpha = 0^\circ$, т. е. взаимно перпендикулярному расположению связей в молекуле H_2X .

Учет взаимодействия между атомами водорода, которым выше пренебрегли, вносит поправку. Это взаимодействие носит характер отталкивания, так как обменный интеграл¹ $I(h_A, h_B)$ — отрицательная величина, то он входит в формулу (X.3) со знаком минус. Отталкивание между атомами водорода должно привести к некоторому увеличению угла между связями, что и наблюдается в действительности: $\angle \text{НОН} = 104,5^\circ$. В молекуле H_2O расстояние между атомами водорода минимально (с увеличением главного квантового числа увеличивается протяженность p -орбиталей), $I(h_A, h_B)$ — наиболее значителен и угол между связями максимален. В других молекулах H_2X он очень близок к 90° (в H_2S — 92° , в H_2Se — 91° , в H_2Te — $90,25^\circ$).

Учет только «обменного» отталкивания, однако, не может объяснить столь сильного отклонения от 90° у молекулы воды. Дополнительный вклад в отталкивание дают кулоновские силы.

Кислород и водород имеют разность электроотрицательностей $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}} = 3,3 - 2,1 = 1,4$ (по Полингу), поэтому молекула воды сильно полярная, на кислороде имеется отрицательный заряд, а на атомах водорода — положительный. Кулоновское отталкивание положительно заряженных атомов водорода приводит к увеличению угла НОН .

Сера, селен и теллур значительно менее электроотрицательны, чем кислород. Их электроотрицательности ($\chi_{\text{S}} = 2,5$; $\chi_{\text{Se}} = 2,4$) близки к электроотрицательности водорода ($\chi_{\text{H}} = 2,1$). Поэтому молекулы (H_2S , H_2Se , H_2Te) очень мало полярны, положительные заряды на атомах водорода малы, кулоновское отталкивание между ними ничтожно и углы между связями очень мало отличаются от 90° (в отличие от угла НОН в молекуле воды, где необходимо учитывать сильное кулоновское отталкивание между протонами).

Следует отметить, что в сильно ионных молекулах Me_2O , где Me — щелочной металл, кулоновское отталкивание между катионами щелочного металла столь велико, что эти молекулы имеют линейную структуру, соответствующую минимуму кулоновского отталкивания.

Элементы V группы имеют электронную конфигурацию s^2p^3 . Три неспаренных p -электрона должны образовывать три взаимно перпендикулярных связи. Действительно, молекулы YH_3 имеют строение

¹ h_A и h_B — это $1s$ -АО атомов водорода (A и B).

пирамиды с атомом Y в вершине и углами между связями близкими к 90° :

$$\angle \text{HNH} = 107,8^\circ; \quad \angle \text{HPH} = 93,5^\circ; \quad \angle \text{HAsH} = 91,8^\circ; \quad \angle \text{HSbH} = 91,3^\circ.$$

Так же, как для кислорода и халькогенидов, при переходе от азота к сурьме межатомное расстояние увеличивается, а отталкивание между атомами водорода, степень ионности и, соответственно, отклонения валентного угла от 90° уменьшаются.

§ 5. МЕТОД МО ДЛЯ МОЛЕКУЛ H_2X

При построении МО многоатомных молекул удобно использовать свойства симметрии молекулы H_2X . Из рис. 39 видно, что H_2X имеет плоскость симметрии, проходящую через центральный атом X перпендикулярно плоскости, в которой лежит молекула. Эта плоскость симметрии делит валентный угол пополам (половина валентного угла обозначена через θ). По отношению к отражению в плоскости симметрии МО должны быть симметричными или антисимметричными. Такие МО удобно строить из линейных комбинаций АО, уже удовлетворяющих этим требованиям. При выборе осей, изображенных на рис. 39, симметричными будут комбинации АО:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (h_A + h_B) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x + p_y) \end{aligned} \right\}, \quad (\text{X.8})$$

а антисимметричными:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (h_A - h_B) \\ \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x - p_y) \end{aligned} \right\}. \quad (\text{X.9})$$

Представляя молекулярные орбитали (ψ_i) в виде ЛКАО:

$$\psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + c_{i3}\varphi_3 + c_{i4}\varphi_4, \quad (\text{X.10})$$

где i принимает значения от 1 до 4, получим для расчета энергии следующий вековой детерминант:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - E & H_{34} \\ 0 & 0 & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{X.11})$$

В гл. IX, § 4 было показано, что недиагональные матричные элементы H_{ij} , вычисляемые с использованием функций разной симметрии, обращаются в нули. В детерминанте (X.11) отличны от нуля только матричные элементы H_{12} (φ_1 и φ_2 — обе симметричные функции) и H_{34} (φ_3 и φ_4 — обе антисимметричные). Интегралами перекрывания S_{12} и S_{34} в вековом детерминанте пренебрегаем.

Учитывая, что $H_{11} = H_{33} = E_H$, а $H_{22} = H_{44} = E_O$ и обозначая $H_{12} = H_{21} = \beta$, а $H_{34} = H_{43} = \gamma$, получим из (X.11) два детерминанта второго порядка:

$$\begin{vmatrix} E_H - E & \beta \\ \beta & E_O - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{и} \quad \begin{vmatrix} E_H - E & \gamma \\ \gamma & E_O - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{X.12})$$

Вычисляя детерминанты, получим:

$$E'_{\pm} = \frac{1}{2} [(E_H + E_O) \pm \sqrt{(E_H - E_O)^2 + 4\beta^2}], \quad (\text{X.13})$$

$$E''_{\pm} = \frac{1}{2} [(E_H + E_O) \pm \sqrt{(E_H - E_O)^2 + 4\gamma^2}]. \quad (\text{X.14})$$

Знаки «—» перед корнем в (X.13) и (X.14) отвечают связывающим орбиталям с более низкой энергией.

Полная энергия системы, содержащей четыре электрона, равна:

$$E = 2E'_{-} + 2E''_{-}. \quad (\text{X.15})$$

Интегралы β и γ зависят от угла θ , поэтому от θ зависят E'_{-} , E''_{-} и E (см. упр. 1-X). Зависимость E'_{-} , E''_{-} , E от θ изображена на рис. 40. При $\theta = 45^\circ$ $\beta = \gamma$, $E'_{-} = E''_{-}$, а E минимально. Таким образом, метод МО дает тот же результат, что и ВС: минимальной энергией обладает структура с углом НХН, равным $2\theta = 90^\circ$.

Поскольку детерминант (X.11) распался на два, то орбитали ϕ_1 и ϕ_2 комбинируются только друг с другом, образуя молекулярную орбиталь

$$\psi' = c_1\phi_1 + c_2\phi_2, \quad (\text{X.16})$$

а орбитали ϕ_3 и ϕ_4 образуют МО

$$\psi'' = c_3\phi_3 + c_4\phi_4. \quad (\text{X.17})$$

Учитывая, что $\beta = \gamma$, из (X.12) получим:

$$c_1 = c_3 \quad \text{и} \quad c_2 = c_4.$$

Для связывающих орбиталей коэффициенты c_1 , c_2 , c_3 и c_4 — положительные величины. Поскольку кислород более электроотрицателен, то $c_2 > c_1$ и, соответственно, $c_4 > c_3$. Обозначая отношение $\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_4}{c_3} = \lambda > 1$ и учитывая нормировку¹, получим:

$$\left. \begin{aligned} \psi'_b &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (\phi_1 + \lambda\phi_2) \\ \psi''_b &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (\phi_3 + \lambda\phi_4) \end{aligned} \right\}, \quad (\text{X.18})$$

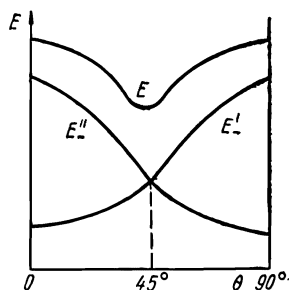


Рис. 40. Зависимость энергии МО(E'_{-} и E''_{-}) и полной энергии (E) молекулы H_2X от угла θ .

¹ Интегралом перекрывания здесь, как и в детерминанте, пренебрегаем.

или с учетом (X.8) и (X.9):

$$\psi'_b = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [(h_A + h_B) + \lambda(p_x + p_y)], \quad (X.19)$$

$$\psi''_b = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [(h_A - h_B) + \lambda(p_x - p_y)]. \quad (X.20)$$

Орбиталь ψ'_b полностью симметрична (рис. 41). Орбиталь ψ''_b имеет узловую плоскость, однако эта плоскость проходит через центральный

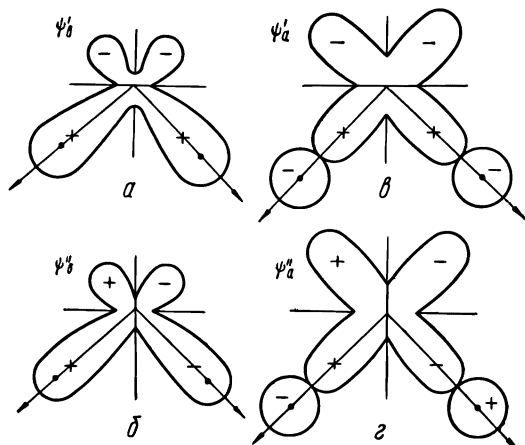


Рис. 41. Молекулярные орбитали в молекуле H_2X :

а) и б) — связывающие; в) и г) — разрыхляющие.

атом и не пересекает связи $X-H$, поэтому она также является сильно связывающей орбиталью.

Значениям энергий E'_+ и E''_+ соответствуют разрыхляющие орбитали:

$$\psi'_a = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [(p_x + p_y) - \lambda(h_A + h_B)], \quad (X.21)$$

$$\psi''_a = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [(p_x - p_y) - \lambda(h_A - h_B)]. \quad (X.22)$$

Как видно из рис. 41, в этом случае при движении «вдоль» связи NHN функция МО меняет знак на связи, что и обуславливает разрыхляющий характер орбиталей ψ'_a и ψ''_a .

§ 6. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ОРБИТАЛИ

Метод МО, несмотря на то, что он дает, как и ВС, валентный угол NHN 90° , не использует понятия о локализованных связях.

Электроны, находящиеся на молекулярных орбиталях, двигаются в поле, создаваемым ядерным остовом всей молекулы, т. е. молекулярные орбитали делокализованы по всей молекуле, они *многоцентровые*. Используемые выше для молекул H_2X орбитали (X.19), (X.20) *трехцентровые* (см. рис. 41).

Леннард — Джонс и Попл, однако, показали, что представление о локализованных связях не является «привилегией» метода ВС, а может быть получено и в рамках метода МО.

Рассмотрим полную волновую (Φ) функцию молекулы H_2X . Она изображается детерминантом, включающим спин-орбитали для четырех электронов:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \psi'_b(1) \alpha(1) & \psi'_b(2) \alpha(2) & \psi'_b(3) \alpha(3) & \psi'_b(4) \alpha(4) \\ \psi'_b(1) \beta(1) & \psi'_b(2) \beta(2) & \psi'_b(3) \beta(3) & \psi'_b(4) \beta(4) \\ \psi''_b(1) \alpha(1) & \psi''_b(2) \alpha(2) & \psi''_b(3) \alpha(3) & \psi''_b(4) \alpha(4) \\ \psi''_b(1) \beta(1) & \psi''_b(2) \beta(2) & \psi''_b(3) \beta(3) & \psi''_b(4) \beta(4) \end{vmatrix}. \quad (X.23)$$

Величина детерминанта не изменится, если складывать и вычитать его строки (столбцы). Вычтем третью строку из первой. Затем умножим третью строку на 2 (перед детерминантом, соответственно, поставим $1/2$) и вычтем из нее образовавшуюся первую. После этого введем снова $1/2$ под детерминант, умножая первую и третью строки на $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Ту же самую процедуру проделаем со второй и четвертой строками и получим окончательно:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \chi'(1) \alpha(1) & \chi'(2) \alpha(2) & \chi'(3) \alpha(3) & \chi'(4) \alpha(4) \\ \chi'(1) \beta(1) & \chi'(2) \beta(2) & \chi'(3) \beta(3) & \chi'(4) \beta(4) \\ \chi''(1) \alpha(1) & \chi''(2) \alpha(2) & \chi''(3) \alpha(3) & \chi''(4) \alpha(4) \\ \chi''(1) \beta(1) & \chi''(2) \beta(2) & \chi''(3) \beta(3) & \chi''(4) \beta(4) \end{vmatrix}. \quad (X.24)$$

Получившиеся орбитали:

$$\chi' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi'_b - \psi''_b), \quad (X.25)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi'_b + \psi''_b) \quad (X.26)$$

называются *эквивалентными*.

Если подставить в (X.25) и (X.26) выражения для ψ'_b и ψ''_b из (X.19) и (X.20), то получим:

$$\chi' = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (h_B + \lambda p_y), \quad (X.27)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (h_A + \lambda p_x). \quad (X.28)$$

Как видно из (X.27) и (X.28), функции χ' и χ'' (см. рис. 42) эквивалентны. Они не сохраняются неизменными (с точностью до знака) при отражении в перпендикулярной плоскости, как ψ'_b и ψ''_b , а переходят при этом одна в другую.

Эквивалентные МО хорошо передают идею локализации электронов на связи. При сопоставлении методов МО и ВС, как это делалось для двухатомных молекул, с функциями Гайтлера — Лондона необходимо сопоставлять эквивалентные, а не делокализованные МО.

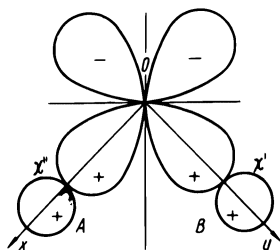


Рис. 42. Эквивалентные МО молекулы H_2X .

Функции (X.27) и (X.28) имеют сходство с соответствующими волновыми функциями метода ВС¹:

$$\Psi_A = N [h_A(1) p_x(2) + h_A(2) p_x(1)], \quad (X.29)$$

$$\Psi_B = N [h_B(1) p_y(2) + h_B(2) p_y(1)], \quad (X.30)$$

но не тождественны им. Отличие между функциями (X.27) и (X.30) (или, соответственно, X.28 и X.29) такое же, как между σ_g -МО и функцией Гайтлера — Лондона для молекулы водорода (см. гл. IX, § 13).

§ 7. sp -ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ

Если эквивалентные орбитали составлять из разных АО только одного атома, то получаются так называемые *гибридные орбитали*.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда в гибридизации участвуют одна s - и одна p -орбиталь.

Конфигурация sp реализуется, например, из s^2 при возбуждении ns -электрона на np -орбиталь (см. § 2 этой главы). Согласно правилу Гунда, более устойчива sp -конфигурация с параллельными спинами, поэтому спиновая часть полной волновой функции (Φ) равна $\alpha(1) \times \alpha(2)$ и, следовательно, антисимметричная орбитальная часть Ψ равна:

$$\Psi = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} s(1) & p(1) \\ s(2) & p(2) \end{vmatrix}. \quad (X.31)$$

Складывая и вычитая столбцы определителя (см. § 6 этой главы), получим:

$$\Psi = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) \end{vmatrix}, \quad (X.32)$$

где

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p), \quad (X.33)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p). \quad (X.34)$$

Функции χ_1 и χ_2 — ортонормированы (используя это обстоятельство, χ_1 и χ_2 можно легко получить из s и p — АО (см. упражнение 2-X)). Обе они отвечают одинаковой энергии, равной:

$$E_{1,2} = \frac{E_s + E_p}{2}, \quad (X.35)$$

в чем нетрудно убедиться, так как

$$E_1 = \int \chi_1 \hat{H} \chi_1 dV = \frac{1}{2} \int (s + p) \hat{H} (s + p) dV = \frac{H_{ss} + H_{pp}}{2} = \frac{E_s + E_p}{2};$$

¹ Поскольку волновые функции (X.29) и (X.30) отвечают чисто ковалентной связи, то для сравнения с ними в (X.27) и (X.28) следует положить $\lambda = 1$.

аналогично:

$$E_2 = \int \chi_2 \hat{H} \chi_2 dV = \frac{E_s + E_p}{2}.$$

Матричные элементы $H_{sp} = \int s \hat{H} p dV$ равны нулю в силу ортогональности атомных s - и p -орбиталей.

Гибридные χ_1 - и χ_2 -орбитали изображены на рис. 43, а. Они эквивалентны и различаются лишь ориентацией «лопастей». sp -Гибридизация хорошо объясняет строение молекул MX_2 , где X — галоген или водород, M — металл второй группы. Все эти молекулы линейны, связи $\text{M}-\text{X}$ (или $\text{M}-\text{H}$) в них эквивалентны. Гибридные орбитали χ_1 и χ_2 имеют наибольшее распространение вдоль линии связи и обеспечивают эффективное

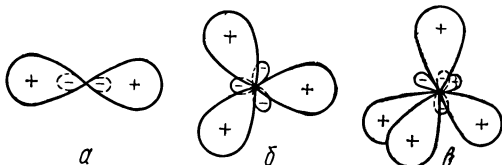


Рис. 43. Гибридные орбитали: а) sp ; б) sp^2 ; в) sp^3 .

перекрывание с галогенами или водородом (см. рис. 43, а).

Из χ_1 и χ_2 можно образовать как функции Гайтлера — Лондона метода ВС типа (X.29) и (X.30), так и эквивалентные МО типа (X.27) и (X.28).

При расчете по МО можно, как и для молекулы H_2O , используя симметрию, получить «обычные» МО: симметричную

$$\psi'_b = \frac{1}{\sqrt{2}} [s + (h_A + h_B)] \quad (\text{X.36})$$

и антисимметричную

$$\psi''_b = \frac{1}{\sqrt{2}} [p + (h_A - h_B)], \quad (\text{X.37})$$

которые аналогичны (X.18) (при $\lambda = 1$).

Функции ψ_b и ψ''_b имеют, кроме того, аксиальную симметрию, так как молекулы линейны. Они изображены на рис. 44, а, б. ψ_b не имеет узловых плоскостей, у ψ''_b узловая плоскость проходит через центральный атом, поэтому обе МО связывающие. Из ψ_b и ψ''_b легко «скомбинировать» эквивалентные орбитали χ_1 и χ_2 .

Связывающим орбиталям (X.36) и (X.37) соответствуют разрыхляющие:

$$\psi'_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [s - (h_A + h_B)], \quad (\text{X.38})$$

$$\psi''_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [p - (h_A - h_B)]. \quad (\text{X.39})$$

Функции ψ'_a и ψ''_a изображены на рис. 44, в, г, из которого видно, что у них узловые плоскости приходятся на связи.

sp -Гибридизацию следует учитывать и в двухатомных молекулах. Можно показать, что в этом случае рассмотрение гибридизации приводит к той же схеме МО, которая была получена с учетом отталкивания

между σ_{gs} и σ_{gp_z} , а также между σ_{us}^* и $\sigma_{up_z}^*$ -МО, т. е. орбиталь σ_{gs} становится более связывающей, а σ_{us}^* — менее разрыхляющей. Это приводит к упрочнению связей в молекулах Me_2 [где Me — щелочной металл] по сравнению с чистой $s-s$ связью, а также к некоторой устойчивости молекул M_2 , где M — щелочноземельный металл. Без

учета sp -гибридизации молекулы M_2 вообще не должны образовываться, аналогично He_2 .

Гибридные орбитали — это линейные комбинации *атомных* орбиталей. При построении из них МО последние получают в виде ЛКАО, так что гибридизация в расчетах по методу МО не обязательна. sp -Гибридизацию в молекуле Li_2 можно трактовать просто как расширение базиса АО путем включения $2p$ -орбиталей. При расчетах по МО с достаточно широким базисом АО нет необходимости специально вводить понятие гибридизации или учитывать отталкивание МО

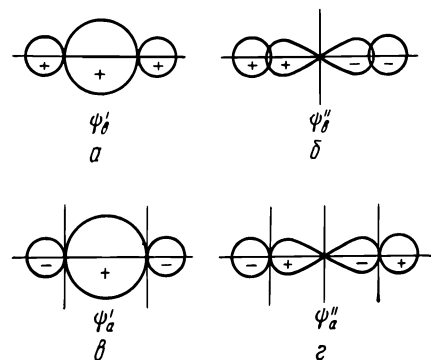


Рис. 44. Связывающие (а) и (б) и антисвязывающие (в) и (г) МО молекулы MX_2 .

с одинаковой симметрией, можно лишь последовательно учесть вклады в МО от различных АО, например, вклады от p_z и s -орбиталей во все орбитали σ -типа. Симметрию АО также необходимо учитывать. Например, s -орбитали не дают вкладов в π -орбитали, а p_x и p_y в σ -орбитали (в двухатомных молекулах).

Сказанное относится не только к двухатомным молекулам, но и к многоатомным. В методе МО можно объяснить линейную конфигурацию MX_2 (так же как угловую для H_2X) без использования понятия гибридизации, в методе ВС — нельзя. Однако следует отметить, что использование этого понятия весьма полезно, так как делает результаты более наглядными и даже в методе МО часто упрощает расчеты.

Для объяснения геометрии четырех и пяти атомных молекул также используются представления о гибридизации АО.

§ 8. sp^2 - и sp^3 - ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ

Три атомных орбитали s , p_x и p_y дают три гибридных орбитали:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x, \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y, \\ \chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y.\end{aligned}\tag{X.40}$$

Поскольку p_x - и p_y -орбитали лежат в одной плоскости, то и гибридные орбитали расположатся в этой плоскости (xoy). Найдем угол между χ_1 и χ_2 . χ_1 распространена вдоль оси x . Действительно:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi_1}{\partial \varphi} &= -N \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \varphi = 0 \rightarrow \varphi = 0, \\ \frac{\partial \chi_2}{\partial \varphi} &= + \frac{1}{\sqrt{6}} N \sin \varphi + \frac{1}{\sqrt{2}} N \cos \varphi = 0,\end{aligned}$$

где N — нормирующий множитель, одинаковый для p_x - и p_y -функций. Сокращая на $\frac{N}{\sqrt{2}}$, получим: $\frac{1}{\sqrt{3}} \sin \varphi = -\cos \varphi$ или $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{1}{\sqrt{3}}$, откуда $\varphi = 120^\circ$.

Аналогичный результат получается для χ_3 -орбитали. Таким образом, при sp^2 -гибридизации получается плоская структура с углами, равными 120° (см. рис. 43, б). Такую структуру имеют молекулы BX_3 , AlX_3 , LaX_3 , где X — галоген, возбужденное состояние атомов III группы — sp^2 .

Гибридизация sp^3 (см. упражнение 3-Х) дает четыре эквивалентные орбитали с тетраэдрической структурой и углом между связями $109^\circ 28'$, а именно:

$$\left. \begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z, \\ \chi_2 &= \frac{1}{2} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x - \frac{1}{2} p_z, \\ \chi_3 &= \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{2} p_y - \frac{1}{\sqrt{12}} p_z, \\ \chi_4 &= \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{2} p_y - \frac{1}{\sqrt{12}} p_z.\end{aligned} \right\} \quad (\text{X.41})$$

В этом случае орбиталь χ_1 направлена вдоль оси z , а χ_2 — в плоскости xoz (см. рис. 43, в).

sp^3 -Гибридизация особенно важна для соединений углерода. Метан имеет структуру тетраэдра, в остальных парафинах этот фрагмент повторяется. Например, этан — два тетраэдра, имеющие общую вершину. Угол $109^\circ 28'$ имеют связи $H-C-H$ и $H-C-C$. В остальных парафинах угол близкий к тетраэдрическому имеют также связи $C-C-C$. Атомы водорода и углерода присоединяются к гибридным орбиталям по линии, идущей вдоль орбитали через центры атомов так, чтобы перекрывание было максимальным (рис. 45). В циклопарафинах «свобода» в ориентации меньше. Например, в циклопропане угол между связями $C-C$ равен 60° . Он далек от необходимого тетраэдрического, поэтому перекрывание между sp^3 -орбиталями атомов C мало и, следовательно, связь $C-C$ непрочна. Здесь можно говорить о напряжении (угловом) связей или об изогнутых связях, менее прочных, чем обычные.

Выше уже отмечалось, что ион NH_4^+ имеет структуру метана, это свидетельствует о том, что четыре $N-H$ связи в NH_4^+ являются

sp^3 -гибридными связями. Можно считать, что sp^3 -гибридизация происходит уже в молекуле NH_3 , и протон присоединяется к паре электронов, находящейся в sp^3 -гибридизированном состоянии. Благодаря этому можно объяснить, почему угол HNN в аммиаке, равный $107,8^\circ$, значительно ближе к тетраэдрическому, чем к прямому. Аналогичное объяснение пригодно и для молекулы H_2O , имеющей две неподеленные пары электронов. Угол $104,5^\circ$ в молекуле воды также ближе к тетраэдрическому, чем к 90° .

В состоянии s^2p^6 (структура инертного газа) есть четыре электронные пары. Они могут находиться в состоянии sp^3 -гибридизации и «имитировать» метан, располагаясь по вершинам тетраэдра. Если

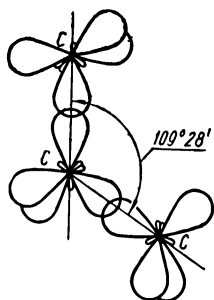


Рис. 45. Перекрывание sp^3 -орбиталей в парафинах.

использовать метод объединенного атома (см. гл. IX, § 3), то нетрудно видеть, что Ne есть объединенный атом для молекул HF , H_2O , NH_3 и CH_4 . При образовании связи электронная пара «оттягивается» к атому водорода. У CH_4 при этом оттягиваются одновременно все четыре пары и тетраэдрическая симметрия сохраняется.

Согласно правилу Гиллеспи, отталкивание между неподеленными парами сильнее, чем между парами, участвующими в образовании химических связей. У H_2O и NH_3 оттягиваются на связи с H две или три пары, при этом ослабевает отталкивание между ними и углы HOH и HNN могут стать меньше, чем тетраэдрический. В гидридах других элементов, идущих за азотом и кислородом, электронные пары находятся далеко друг от друга и отталкивание еще больше ослабевает. Кроме того, с увеличением главного квантового числа s - и p -орбитали становятся более размазанными в пространстве, они хуже перекрываются и проявляют меньше склонности к гибридизации.

Неподеленная электронная пара участвует в гибридизации и ее «центр тяжести» не совпадает с центром тяжести атома (в отличие, например, от «чистых» s -электронов). В NH_3 и H_2O электронные пары, будучи смещенными вследствие гибридизации в сторону, противоположную направлениям связей N—H и O—H , дают существенный вклад в дипольные моменты этих связей. С учетом вклада неподеленной пары в дипольный момент связи N—H и O—H следует считать значительно менее полярными, чем это обычно предполагается. Правда, гомеопольярный диполь компенсирует вклад неподеленных пар в дипольный момент. Если связь образуется между элементами с разным «размером» орбиталей, то плотность перекрывания больше около меньшего атома (рис. 46), «центр тяжести» отрицательного заряда смещается в сторону меньшего атома и образуется так называемый гомеопольярный диполь. Например, в молекуле HCl гомеопольярный диполь имеет направление $\overset{+}{\text{H}}\text{Cl}^-$ и уменьшает суммарный ди-

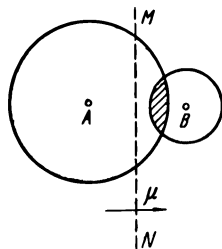


Рис. 46. Гомеопольярный диполь.

п. Например, в молекуле HCl гомеопольярный диполь имеет направление $\overset{+}{\text{H}}\text{Cl}^-$ и уменьшает суммарный ди-

польный момент. Большая лопасть гибридной sp^3 -орбитали перекрывается с $1s$ -электронным облаком атома водорода ближе к атому Н, что дает гомеопольярный диполь с плюсом на центральном (N или O) атоме и, следовательно, компенсирует действие неподеленной пары, смещающей отрицательный заряд к кислороду или азоту.

§ 9. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Простейшие углеводородные молекулы с кратными связями — это молекулы ацетилена и этилена. Энергия углерод-углеродной связи в ацетилене близка к энергии связи N—N в молекуле азота и отвечает, таким образом, тройной связи; в этилене же связь C—C двойная, прочность ее близка к прочности газообразных молекул C_2 , O_2 . Молекула ацетилена линейная, а этилена — плоская. Аналогично двухатомным молекулам, тройную связь в ацетилене следует рассматривать как комбинацию одной σ - и двух π -связей, а двойную в эти-

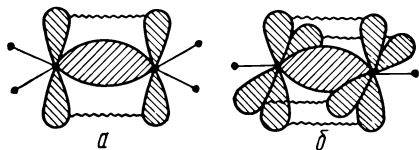


Рис. 47. σ - и π -связи: а) в этилене, б) в ацетилене.

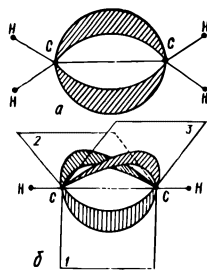


Рис. 48. Эквивалентные орбитали: а) в этилене, б) в ацетилене.

не — как одну σ - и одну π -связь. Строение и симметрия молекул C_2H_2 и C_2H_4 позволяют образовывать такие связи (рис. 47). σ - и π -Орбитали неэквивалентны, однако, используя концепцию эквивалентных орбиталей, можно построить $\sigma\pi$ - и $\sigma\pi^2$ -эквивалентные орбитали. Проекция этих орбиталей на плоскость, перпендикулярную линии связи, направлены под углом в 180° для $\sigma\pi$ -эквивалентных орбиталей и под углом в 120° для $\sigma\pi^2$ -орбиталей, т. е. получается картина, аналогичная sp и sp^2 -гибридным орбиталям. $\sigma\pi$ - и $\sigma\pi^2$ -Эквивалентные орбитали в этилене и ацетилене изогнуты (рис. 48). В § 8 было показано, что этан — два тетраэдра, соединенные общей вершиной. Представление об эквивалентных орбиталях в этилене и ацетилене хорошо отвечает «классической» картине, в которой для этилена и ацетилена, как и для этана, использовались те же два тетраэдра, соединенные по ребру — этилен, или основаниями — ацетилен. Свойства этилена и ацетилена можно рассмотреть на обеих моделях.

σ -связь позволяет вращение вокруг оси, соединяющей атомы, и соответственно произвольную угловую ориентацию групп CH_3 у этана, π -электроны закрепляют связь, делают ее «жесткой». Поэтому у этилена, в отличие от этана, возможны цис- и транс-изомеры. Две эквивалентных изогнутых связи также не позволяют группам CH_2 свободно вращаться.

Двойная связь $C=C$ в этилене менее прочна, чем «удвоенная» $C-S$ связь в этане. Это можно объяснить слабостью π -связи по сравнению с σ -связью (π -перекрывание на данных межатомных расстояниях меньше σ -перекрывания). Модель эквивалентных орбиталей объясняет этот факт напряжением связей (гл. X, § 7), уменьшением перекрывания связей, направленных под углом друг к другу.

Кратные связи в ацетилене прочнее, чем в этилене, поскольку при дополнительной связи межатомное расстояние сокращается, π -перекрывание увеличивается и π -связи упрочняются, а σ -перекрывание, наоборот, уменьшается (см. гл. IX, § 2 и рис. 28), причем

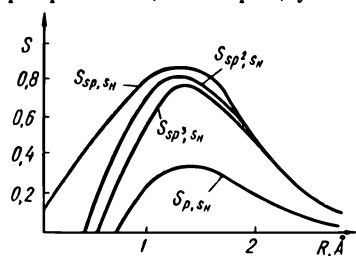


Рис. 49. Интегралы перекрывания: S_{sp, s_H} , S_{sp^2, s_H} , S_{sp^3, s_H} и S_{p, s_H} для различных межатомных расстояний.

можно сказать, что σ -связь напрягается¹, и σ -связь несколько ослабевает. В модели эквивалентных связей уменьшение перекрывания за счет ориентации орбиталей под углом компенсируется большим перекрыванием за счет сокращения межатомного расстояния.

Однако некоторые факты позволяют сделать выбор между моделями: первый — это геометрическая конфигурация молекул. Рассмотрение ацетилена в этом случае ничего не дает, так как обе модели предсказывают линейную структуру.

Для молекулы этилена обе модели предсказывают плоскую структуру, но с разными валентными углами. Модель эквивалентных связей должна давать $\angle HCH$ — $109^\circ 28'$ — тетраэдрический угол, а $\angle HCC$ — $125^\circ 16'$. В другой модели π -связь осуществляется p_z -электронами, направленными перпендикулярно плоскости, в которой лежит молекула этилена, а s -, p_x - и p_y -орбитали дают три связи σ -типа (две $C-H$ и одну $C-C$), расположенные под углом 120° (sp^2 -гибридизация). Поэтому в этой модели $\angle HCH = \angle HCC = 120^\circ$. Экспериментальные значения $\angle HCH = 117^\circ$ и $\angle HCC = 121,5^\circ$ лежат в промежутке между значениями, предсказываемыми обеими моделями, но гораздо ближе к значению 120° , согласующемуся с моделью σ - и π -связей для молекулы этилена.

Вторым фактом, свидетельствующим не в пользу модели эквивалентных связей, является неэквивалентность $C-H$ связей в этане, этилене и ацетилене. В модели локализованных эквивалентных орбиталей связи $C-H$ во всех соединениях — это σ -связи с участием s -орбиталей атомов H и sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода. Однако прочность $C-H$ связей в этане, этилене и ацетилене равна 97; 104 и 115 ккал/моль, соответственно, и уменьшается при переходе от ацетилена к этану. Это уменьшение, необъяснимое моделью эквивалентных орбиталей, легко объясняется другой моделью и связано с изменением типа гибридизации атома углерода. Очевидно, наиболее прочные

¹ Имеется в виду не «угловое напряжение», как у циклопропана, а вдоль линии связи.

связи дает sp -орбиталь по сравнению с sp^2 - и sp^3 -гибридными орбиталями. Это объясняется тем, что sp -гибридная орбиталь имеет максимальное значение интеграла перекрывания с $1s$ -орбиталью атома водорода (рис. 49). Из приведенного рисунка (см. также упражнение 5-X) видно, что $S_{sp, s_H} > S_{sp^2, s_H} > S_{sp^3, s_H} \gg S_{p, s_H}$, т. е. гибридные орбитали, отличаясь по перекрыванию $1s$ -АО атома Н между собой, значительно превосходят перекрывание между $1s$ -АО атома водорода и «чистой» $2p$ -орбиталью атома углерода.

Энергия связи C—Н в СН-радикале, где не предполагается гибридизация, равна 80 ккал/моль. В этом случае связь C—Н значительно

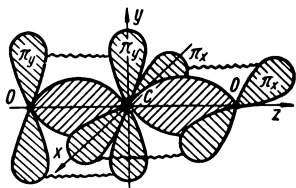


Рис. 50. σ - и π -Связи в молекуле CO_2 .

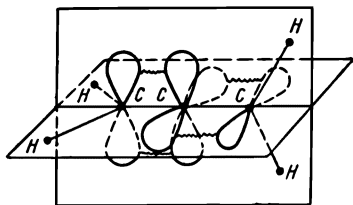


Рис. 51. Строение молекулы аллена.

менее прочна, чем гибридизированные C—Н связи. Упрочнение связи при гибридизации — еще один энергетический вклад, позволяющий компенсировать затраты на энергию $2s \rightarrow 2p$ возбуждения в атоме углерода (см. § 2 этой главы).

Таким образом, при исследовании кратных связей следует предпочесть модель с σ - и π -электронами модели эквивалентных связей. На основании этой модели линейная молекула CO_2 имеет следующее строение: атом углерода образует по одной σ -связи с двумя атомами кислорода за счет sp -гибридных орбиталей (рис. 50), двойная связь осуществляется π -электронами, расположенными во взаимно перпендикулярных плоскостях. Если заменить атомы кислорода на группы CH_2 , то эту картину можно «проявить» — в молекуле аллена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ атомы водорода расположены попарно во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 51).

Рассмотренная модель с π -связями очень полезна при рассмотрении многоатомных молекул с делокализованными электронами.

Глава XI

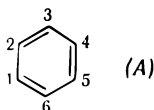
МОЛЕКУЛЫ С ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СВЯЗЯМИ

§ 1. СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В непредельных углеводородах, содержащих несколько двойных связей, последние могут быть отделены друг от друга более, чем одной простой связью, например, в 1,4-пентадиене ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). В таких алкенах π -связи локализованы и свойства

их практически не отличаются от свойств этиленовой двойной связи. Алкены, в которых простые и двойные связи чередуются, называются *сопряженными*¹. Простейший их представитель 1,3-бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Если сопряженную цепь замкнуть и образовать цикл (один или несколько), то получатся соединения, называемые *ароматическими*. Простейший их представитель бензол:



Ароматические соединения особенно резко отличаются от соединений с локализованными π -связями. Вследствие относительной непрочности π -связи для этилена и ему подобных соединений характерны реакции присоединения, для ароматических же соединений эти реакции малохарактерны.

Рассмотрим на примере бутадиена и бензола геометрические и энергетические характеристики сопряженных и ароматических систем в сравнении с «этиленоподобными».

Попробуем использовать концепцию аддитивности энергий связей для бутадиена и бензола (см. гл. X, § 1). Для ее проверки можно не находить энергии связи $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$, а использовать данные по теплотам сгорания. Из термохимических данных, полученных для соединений с локализованными π -связями, можно определить $\Delta H_{\text{C}-\text{H}}$, $\Delta H_{\text{C}-\text{C}}$ и $\Delta H_{\text{C}=\text{C}}$ — теплоты сгорания, приходящиеся на соответствующую связь. Тогда, если бутадиен отвечает приведенной выше формуле, его теплота сгорания (ΔH) равна:

$$\Delta H = 6\Delta H_{\text{C}-\text{H}} + \Delta H_{\text{C}-\text{C}} + 2\Delta H_{\text{C}=\text{C}}. \quad (\text{XI.1})$$

Экспериментальная теплота сгорания бутадиена меньше вычисленной по формуле (XI.1) на 3,5 ккал/моль.

Для бензола при использовании для аддитивного расчета формулы Кекуле (A) соответствующая разность равна 37 ккал/моль.

Близкие величины получаются и при использовании термохимических данных по теплотам гидрирования.

Полученные результаты говорят о том, что энергии реальных бутадиена и особенно бензола ниже, чем для приписываемых им классических структур с локализованными π -связями.

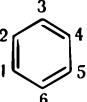
Межатомные расстояния в молекуле бутадиена между атомами углерода таковы: $r_{12} = r_{34} = 1,35 \text{ \AA}$, а $r_{23} = 1,48 \text{ \AA}$. В молекуле бензола расстояние между всеми соседними атомами углерода одинаково и равно 1,40 Å. Следовательно, структура Кекуле (A) с чередующимися простыми и двойными связями для бензола непригодна. По приведенным выше межатомным расстояниям можно оценить порядки связей между атомами углерода в бутадиене и бензоле, используя для «калибровки»: этан — порядок связи $\text{C}-\text{C}$ равен единице, $r_{\text{C}-\text{C}} = 1,54 \text{ \AA}$; этилен — порядок связи $\text{C}=\text{C}$ равен двум, $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,34 \text{ \AA}$ и ацетилен —

¹ Существуют такие соединения, в которых двойные связи расположены одна за другой — кумулены (о простейшем их представителе — аллене — см. гл. X, § 9).

порядок связи равен трем, $r_{C\equiv C} = 1,20 \text{ \AA}$. Оценка дает (рис. 52) величины 1,95 для связей 12 и 34; 1,35 для связи 23 в бутadiене; 1,65 для всех связей в бензоле. Таким образом, в бутadiене «двойная» связь $C=C$ несколько ослаблена, а «ординарная» $C-C$ существенно упрочнена по сравнению с несопряженными соединениями. В бензоле связь $C-C$ прочнее «полуторной».

Сопряженные и ароматические соединения имеют плоскую структуру. σ -Связи в них осуществляются, как и в этилене, атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации¹. π -Связи образуются орбиталями атомов углерода, расположенными перпендикулярно к плоскости молекулы, и это благоприятно сказывается на их взаимодействии (сопряжении). Если двойные связи расположены далеко друг от друга, то сопряжение нарушается как вследствие того, что молекула становится нелинейной (в группе $-CH_2-$ углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации), так и, главным образом, потому, что практически отсутствует перекрывание между далеко расположенными p_z -орбиталями.

Сопряжение особенно резко проявляется в ароматических соединениях. Для простейшего из них (бензола) классическая органическая химия столкнулась с трудностями при написании формулы с помощью валентных штрихов. Выше уже отмечалось, что структура (A) Кекуле неудовлетворительно описывает свойства бензола. Кекуле предположил, что «двойная» связь в бензоле осциллирует, поскольку, кроме

формулы (A), можно написать аналогичную ей формулу  (B)

с иным расположением «простых» и «двойных» связей. Это позволило объяснить эквивалентность всех шести связей в бензоле, каждая из которых становилась, таким образом, «полуторной». Выше, однако, было показано, что связь $C-C$ в бензоле прочнее полуторной, что следует из геометрических параметров и энергетических характеристик

¹ Соответственно, молекула бензола — плоский равносторонний шестиугольник с углами $C-C-C$, равными 120° ; бутadiен может иметь

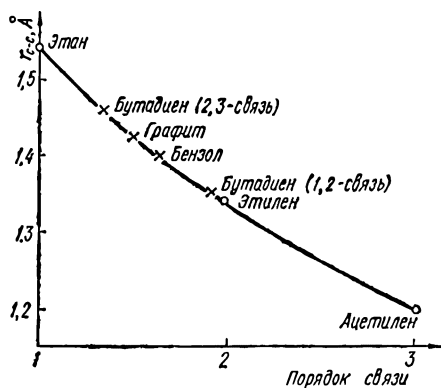
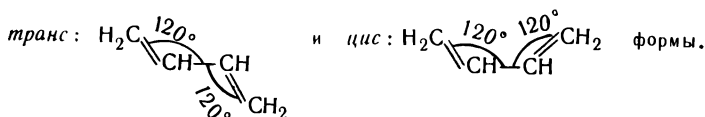


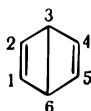
Рис. 52. Зависимость межатомного расстояния $C-C$ от порядка $C-C$ связи.

молекулы бензола (шесть «полуторных» связей по энергии были бы эквивалентны сумме трех двойных и трех ординарных).

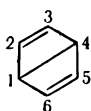
Для бензола, поэтому, кроме формулы Кекуле, был предложен еще целый ряд структурных формул, в частности формула Дьюара



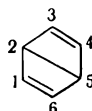
, которую можно записать в трех вариантах:



(C),



(D),



(E).

§ 2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВС К АРОМАТИЧЕСКИМ И СОПРЯЖЕННЫМ СИСТЕМАМ

Трудности классической органической химии стали трудностями метода ВС, вложившего в валентный штрих квантовохимический смысл: связь, образованная парой электронов с противоположно направленными спинами. Полингу, однако, удалось в какой-то мере преодолеть эти трудности, оставаясь на позициях метода ВС с помощью концепции резонанса. Об этом уже говорилось в гл. VIII, § 12, где полярные молекулы (их волновые функции) рассматривались как суперпозиция «чисто ионного» и «чисто ковалентного» состояний. Аналогично молекулу бензола в первом приближении можно описать как суперпозицию двух «структур» Кекуле (A) и (B). Полная волновая функция (Ψ) молекулы бензола равна:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B, \quad (\text{XI.2})$$

где Ψ_A и Ψ_B — функции связи (двухэлектронной). Поскольку ни одной из структур Кекуле нельзя отдать предпочтение, то очевидно, что

$$c_A = c_B. \quad (\text{XI.3})^*$$

Энергия (E) молекулы бензола получается из общей формулы при подстановке (XI.2) с учетом (XI.3), а именно:

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dV}{\int |\Psi|^2 dV} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad (\text{XI.4})^{**}$$

где $H_{AA} = H_{BB} = \int \Psi_A \hat{H} \Psi_A dV = \int \Psi_B \hat{H} \Psi_B dV$, поскольку $c_A = c_B$, а:

$$H_{AB} = \int \Psi_A \hat{H} \Psi_B dV,$$

$$S_{AB} = \int \Psi_A \Psi_B dV.$$



*Случай $c_A = -c_B$ соответствует увеличению энергии (см. гл. VIII, § 3, 6, 14).

**Формула (XI.4) аналогична формуле (IX.8) простого метода МО ЛКАО, но отличается по смыслу входящих в нее параметров.

Матричные элементы H_{AB} между собственными функциями связи Ψ_A и Ψ_B вычисляются по формуле

$$H_{AB} = \frac{2^x}{2^y} \left\{ Q + \frac{3}{2} [\sum I(\alpha|\beta) - \sum I(\alpha, \beta)] - \frac{1}{2} \sum I_{ij} \right\}, \quad (X1.5)$$

где y — число связей, x — число циклов, получающихся при наложении одной «структуры» на другую, $I(\alpha|\beta)$ — простой обменный интеграл для электронов с противоположными спинами, а $I(\alpha, \beta)$ — с одинаковыми спинами в одном цикле; $\sum I_{ij}$ — сумма всех простых обменных интегралов; Q — общая кулоновская энергия.

При вычислении H_{AB} получим: $y = 3$, $x = 1$, так как при наложении структур Кекуле B  и A  образуется именно один цикл. Черточками обозначены π -связи между атомами углерода в этих структурах. $I_{12} = I_{23} = I_{34} = I_{45} = I_{56} = I_{61} = I$, $\sum I(\alpha|\beta) = 6I$; $\sum I_{ij} = 6I$. Обменными интегралами между несоседними атомами пренебрегаем. Поскольку между соседними атомами находятся электроны только с противоположными спинами, то все $I(\alpha, \beta)$ равны нулю. Окончательно получим:

$$H_{AB} = \frac{2}{2^3} \left[Q + \frac{3}{2} \cdot 6I - \frac{1}{2} 6I \right] = \frac{1}{4} Q + \frac{3}{2} I. \quad (X1.6)$$

Для H_{AA} получим $x = y = 3$ (число «циклов» равно просто числу связей), $\sum I(\alpha, \beta)$ по-прежнему равна нулю; $\sum I(\alpha|\beta) = I_{12} + I_{34} + I_{56} = 3I$. $\sum I_{ij} = 6I$, как и прежде, поэтому

$$H_{AA} = Q + \frac{3}{2} \cdot 3I - \frac{1}{2} \cdot 6I = Q + \frac{3}{2} I. \quad (X1.7)$$

Если считать орбитали, входящие в функции связи, ортогональными, то для вычисления интегралов неортогональности S_{AB} между функциями связи можно воспользоваться формулой, аналогичной (X1.5), в которой вместо всех обменных интегралов появятся нули, а вместо кулоновских, входящих в Q , — единицы, и S_{AB} , таким образом, окажется просто равным коэффициенту при Q в формуле (X1.5), т. е.

$$S_{AB} = 2^{x-y}. \quad (X1.8)$$

В рассматриваемом нами случае молекулы бензола $S_{AB} = \frac{1}{4}$, тогда для энергии из (X1.4), (X1.6) и (X1.7), (X1.8) получим:

$$E = \frac{Q + \frac{3}{2} I + \frac{1}{4} Q + \frac{3}{2} I}{1 + \frac{1}{4}} = Q + 2,4I. \quad (X1.9)$$

Энергия одной структуры Кекуле E_K равна H_{AA} , т. е., согласно (X1.7),

$$E_K = Q + 1,5I. \quad (X1.10)$$

Это значение можно легко получить и из формулы (VIII.43), которой ранее пользовались и которая справедлива для расчета энергии заданной

структуры [см. упражнение 1-XI, где показано также, что формула (VIII.43) есть частный случай более общей формулы (XI.5) при $A = B$].

Поскольку I — отрицательная величина, то $E < E_K$ и, таким образом, концепция резонанса объясняет (см. гл. X, § 1) «дополнительную» стабилизацию молекулы бензола. Величина $E - E_K = 0,9I$ носит название энергии резонанса. Эффект весьма существенный, так как резонирующие «структуры» (A) и (B) имеют одинаковую исходную энергию, что, как отмечалось еще в гл. VIII, § 12, благоприятно для резонанса.

Если, кроме двух структур Кекуле, учесть еще три «структуры» (C), (D) и (E) Дьюара, то вследствие резонанса энергия еще более понизится и составит величину:

$$E = Q + 2,6055I. \quad (XI.11)$$

Из сравнения (XI.11) и (XI.9) вытекает, однако, что основной вклад должны давать структуры Кекуле. Они обуславливают примерно 85% общей энергии резонанса. Особенно наглядно это видно при рассмотрении полной волновой функции:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B + c_C \Psi_C + c_D \Psi_D + c_E \Psi_E. \quad (XI.12)$$

Эквивалентность трех структур Дьюара приводит к условию:

$$c_C = c_D = c_E. \quad (XI.13)$$

В согласии с (XI.13) и с условием (XI.3) расчет дает:

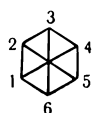
$$\Psi = N[(\Psi_A + \Psi_B) + 0,4341(\Psi_C + \Psi_D + \Psi_E)]. \quad (XI.14)$$

Таким образом, функции связи каждой из двух структур Кекуле дают вклад в полную волновую функцию, равный: $\frac{1^2}{2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (0,4341)^2} \times 100\% = 39\%$, а функции связи для каждой из структур Дьюара, соответственно, около 7%. Здесь подтверждается отмеченное ранее (гл. VIII, § 12) положение теории резонанса о том, что основной вклад в общую энергию всегда дают состояния с наименьшей энергией. В структуре Дьюара есть диагональная C—C связь, более слабая, чем остальные, поэтому она имеет более высокую энергию, чем структура Кекуле. Расчет по формуле (VIII.43) для любой из структур Дьюара, например, для C дает:

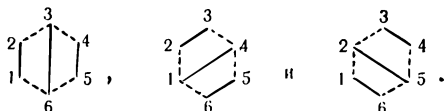
$$E_C = Q + I_{12} + I_{45} - \frac{1}{2}(I_{23} + I_{34} + I_{56} + I_{16}) = Q + 2I - 2I = Q > E_K \quad (XI.15)$$

(обменные интегралы учитываются только для соседних атомов).

Несмотря на то, что структуры Дьюара имеют более высокую энергию, их учет все же приводит к общему понижению энергии. Этот факт иллюстрирует еще одно, ранее не встречавшееся, положение теории резонанса: энергия резонанса увеличивается с увеличением числа резонирующих структур. При отборе структур следует выбирать только линейно независимые, так называемые «канонические структуры».

Например, структура Клауса для бензола  не является

линейно независимой и может быть получена наложением трех структур Дьюара:



Румер предложил простое правило для отбора канонических структур: следует расположить атомы по кругу и нарисовать все возможные распределения связей при условии, чтобы они не перекрещивались. Для бензола мы получим две структуры Кекуле и три структуры Дьюара. Общее число (N) резонирующих структур для n -связей ($2n$ электронов) определяется формулой

$$N = \frac{(2n)!}{n! (n+1)!} \quad (\text{XI.16})$$

Для бензола $n = 3$ и $N = \frac{6!}{3! 4!} = 5$. Для бутадиена $n = 2$ и $N = \frac{4!}{2! 3!} = 2$. Это уже отмечавшаяся выше структура $\begin{array}{c} | & \text{---} & | \\ 1 & & 2 \end{array} \begin{array}{c} | & \text{---} & | \\ 3 & & 4 \end{array}$ (F), а также структура $\begin{array}{c} 1 & 2 & 3 & 4 \\ | & \text{---} & | & \\ & & & \end{array}$ (H) с двойной связью посередине. Структура (H) аналогична структуре Дьюара для бензола, связь между далеко отстоящими 1 и 4 атомами углерода слабая, поэтому (H) имеет большую энергию. Расчет по формуле (VIII.43) дает:

$$E_F = Q + I_{12} + I_{34} - \frac{1}{2} I_{23} = Q + 1,5I, \quad (\text{XI.17})$$

$$E_H = Q + I_{23} - \frac{1}{2} (I_{12} + I_{34}) = Q. \quad (\text{XI.18})$$

Отсюда $E_H > E_F$ ($I < 0$).

Для матричного элемента H_{HF} , согласно (XI.5), получим: $y = 2$, $x = 1$ (при наложении структур (H) и (F) получается один цикл).

$$\sum I(\alpha|\beta) = I_{12} + I_{23} + I_{34} = 3I,$$

$$\sum I(\alpha, \beta) = 0, \quad \sum Iij = I_{12} + I_{23} + I_{34} = 3I, \quad (\text{XI.19})$$

$$H_{HF} = \frac{1}{2} \left[Q + \frac{3}{2} \cdot 3I - \frac{1}{2} \cdot 3I \right] = \frac{1}{2} Q + \frac{3}{2} I$$

$$S_{HF} = \frac{1}{2}, \text{ согласно (XI.19).}$$

Соответствующий детерминант таков:

$$\begin{vmatrix} Q + 1,5I - E & \frac{1}{2} Q + \frac{3}{2} I - \frac{1}{2} E \\ \frac{1}{2} Q + \frac{3}{2} I - \frac{1}{2} E & Q - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{XI.20})$$

Решая его, получим для низшего уровня энергии:


$$E = Q + \sqrt{3} I. \quad (\text{XI.21})$$

¹ Положив $I_{12} = I_{23} = I_{34}$, пренебрегаем разницей в межатомных расстояниях С—С в бутадиене.

Вычитая (XI.17) из (XI.21), видим, что энергия резонанса равна $0,23I$, что существенно меньше, чем в бензоле.

Отношения рассчитанных (0,2) и «экспериментальных» (0,1) энергий резонанса бутадиена и бензола сходятся неплохо, если учесть сделанные допущения ($I_{12\text{бутадиена}} = I_{23\text{бутадиена}} = I_{\text{бензола}}$).

С помощью теории резонанса можно рассчитать (полуэмпирически) относительно несложные молекулы типа бензола и бутадиена. Однако для более сложных молекул число резонансных структур и, соответственно, функций связи резко увеличивается, что делает расчеты очень громоздкими. Уже для нафталина $n = 5$ и $N = \frac{10!}{5! 6!} = 42$, для антрацена $n = 7$ и $N = 429$ и т. д., причем были учтены только ковалентные структуры. Для более детальных расчетов следует учи-

тывать также полярные структуры (типа  и т. д.) для бензола.

Уже для бензола возможное число полярных «состояний» равно 24. Все это сильно усложняет применение ВС-метода к ароматическим системам. Трудности в методе ВС возникают в связи с тем, что π -связи в ароматических системах полностью делокализованы (в меньшей степени в сопряженных). Появление большого числа резонирующих структур в методе ВС связано с искусственностью и ненужностью первоначального предположения схемы ВС — наличия локализованных двухцентровых двухэлектронных связей — для систем с делокализованными электронами.

Методический недостаток метода ВС при описании делокализованных систем состоит также в том, что резонирующим структурам можно попытаться приписать реальное существование. Однако, как при ионно-ковалентном резонансе, бесполезно искать порознь чисто ионное и чисто ковалентное «состояния», так и в бензоле не имеет смысла искать отдельную структуру Кекуле (или Дьюара). Это видно уже из того, что резонирующие структуры Кекуле эквивалентны по своей геометрии и отличаются лишь электронным строением. Если бы это были реально существующие изомеры, то в структуре (B) были бы более короткими связи 12, 34 и 56 и более длинными — 23, 45 и 16, а в (A) — наоборот.

Приведем еще один пример, показывающий, что «резонанс» — это лишь способ расчета и его нельзя отождествлять с равновесием между таутомерами. Для объяснения малого дипольного момента молекулы СО Полинг предположил, что, кроме ковалентной $\text{C}=\text{O}$ (I) и ионной C^+-O^- (II), отвечающей большей электроотрицательности кислорода, структур, существенна также структура с тройной связью $\text{C}^-\equiv\text{O}^+$ (III), которая возникает благодаря донорно-акцепторной связи. Резонанс этих трех структур объясняет высокую прочность молекулы СО (см. гл. IX, § 12) и ее малый дипольный момент (при наложении структур I и III заряды компенсируются).

Если бы монооксид углерода была смесью трех изомеров, из которых два полярные, то средний дипольный момент смеси получался бы сум-

мированием дипольных моментов ее составляющих и такая смесь была бы сильно полярна.

Для описания делокализованных систем значительно более приспособлен метод МО, потому что исходные МО, рассматривающие движение электрона в поле ядерного остова всей молекулы, уже многоцентровые делокализованные.

§ 3. МЕТОД МО. ПОЛИЕНЫ

Начнем рассмотрение полиенов с этилена. Рассмотрим этилен в π -электронном приближении. Две эквивалентные p_z -орбитали обозначим через φ_1 и φ_2 . Задача полностью аналогична рассмотренной в гл. X для двух $1s$ -орбиталей атомов водорода. Для расчета энергии можно воспользоваться формулами (IX.8) и (IX.15) гл. IX. Введем следующие обозначения: недиагональные элементы $H_{12} = H_{21}$ обозначим через β и сохраним термин резонансный интеграл; диагональные элементы $H_{11} = H_{22}$ обозначим через α . В α входит собственная энергия атомов (здесь $2p$ состояний атома углерода) и кулоновский интеграл S , поэтому часто всю величину называют кулоновским интегралом. Поскольку π -перекрывание меньше, чем σ , то в первом приближении можно пренебречь интегралом перекрывания в знаменателе выражения (IX.8). Тогда для энергии основного состояния получим

$$E_1 = \alpha + \beta \quad (\text{XI.22})$$

с волновой функцией

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2), \quad (\text{XI.23})$$

а для возбужденного (разрыхляющая орбиталь):

$$E_2 = \alpha - \beta, \quad (\text{XI.24})*$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (\text{XI.25})$$

Расчет в полученном приближении, называемом приближением Хюккеля, для более сложных, чем этилен, молекул дополняется еще одним допущением: учитываются резонансные интегралы только между соседними атомами (аналогично тому, как это делалось для обменных интегралов в предыдущем параграфе).

Для молекулы бутадиена метод Хюккеля приводит к следующему вековому детерминанту:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{XI.26})$$

Прежде чем раскрывать детерминант, удобно ввести обозначение

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}. \quad (\text{XI.27})$$

* Напоминаем, что β — отрицательная величина (см. гл. VIII, § 5).

Тогда (XI.26) примет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{XI.28})$$

Раскрывая детерминант, получим:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = (x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0,$$

откуда

$$x_{1,2} = -\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}, \quad x_{3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}. \quad (\text{XI.29})$$

Соответственно, получим четыре уровня энергии:

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta; \quad E_2 = \alpha + 0,618\beta; \quad E_3 = \alpha - 0,618\beta; \quad E_4 = \alpha - 1,618\beta. \quad (\text{XI.30})$$

Уровни 1 и 2 — связывающие, а 3 и 4 — разрыхляющие.

Используя полученные значения энергии, можно найти уравнения и коэффициенты для четырех МО (см. упражнение 2-XI):

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0,3717\phi_1 + 0,6015\phi_2 + 0,6015\phi_3 + 0,3717\phi_4 \\ \psi_2 &= 0,6015\phi_1 + 0,3717\phi_2 - 0,3717\phi_3 - 0,6015\phi_4 \\ \psi_3 &= 0,6015\phi_1 - 0,3717\phi_2 - 0,3717\phi_3 + 0,6015\phi_4 \\ \psi_4 &= 0,3717\phi_1 - 0,6015\phi_2 + 0,6015\phi_3 - 0,3717\phi_4 \end{aligned} \right\}. \quad (\text{XI.31})$$

Молекулярные орбитали $\psi_1 \div \psi_4$ нормированы и ортогональны друг другу.

Волновые функции изображены на рис. 53. Орбиталь ψ_1 не имеет узлов, это сильно связывающая орбиталь. Орбиталь ψ_2 имеет один узел, она «упрочняет» две крайние связи, разрыхляет центральную и является более слабо связывающей; МО ψ_3 имеет два узла и действует противоположным образом — это слабо разрыхляющая орбиталь; МО ψ_4 имеет три узла, она разрыхляет все три связи и является сильно антисвязывающей орбиталью.

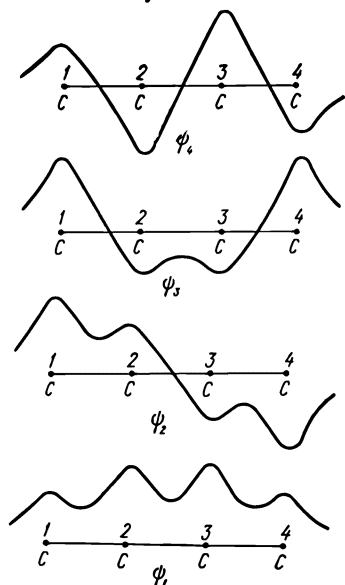


Рис. 53. π -Молекулярные орбитали бутадиена.

Посмотрим, насколько выражена в бутадиене делокализация электронов. Определим энергию делокализации как разность между полной энергией (π -составляющей) данного сопряженного или ароматического соединения, рассчитанной по методу МО, и суммарной энергией всех локализованных π -связей для гипотетической структурной формулы данной молекулы, которая в приближении МО равна сумме энергий этиленоподобных связей. Например, для бутадиена четыре π -электрона размеща-

ются на двух связывающих орбиталях (ψ_1 и ψ_2), и полная энергия (E) равна:

$$E = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta. \quad (\text{XI.32})$$

В приближении локализованных связей энергия бутадиена равна удвоенной энергии этилена, т. е. согласно (XI.22) $4\alpha + 4\beta$ и энергия делокализации составляет $0,472\beta$, иначе говоря, делокализация π -электронов в молекуле бутадиена ведет к понижению энергии (β — отрицательная величина).

Энергия делокализации метода МО эквивалентна энергии резонанса метода ВС. Встречающееся иногда утверждение о «дополнительной» стабилизации полиенов и ароматических соединений за счет энергии делокализации (резонанса) неточно. Просто применение приближения локализованных связей к подобным системам не обосновано и потому в подобном приближении получается неверное (завышенное) значение энергии.

Невозможность использования приближения локализованных связей для рассматриваемых соединений наглядно выступает при рассмотрении эквивалентных орбиталей.

В молекуле бутадиена низшая МО (ψ_1) — симметрична, а вторая (ψ_2) — антисимметрична (по отношению к плоскости, проходящей через середину связи между 2 и 3 атомами в цис-бутадиене, или по отношению к центру инверсии в транс-бутадиене). Скомбинируем из них две эквивалентные орбитали (см. гл. X, § 6):

$$\left. \begin{aligned} \chi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \\ \chi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \end{aligned} \right\}. \quad (\text{XI.33})$$

Подстановка (ψ_1 и ψ_2) из (XI.31) в (XI.33) дает:

$$\begin{aligned} \chi_A &= 0,6882 (\varphi_1 + \varphi_2) + 0,1625 (\varphi_3 - \varphi_4), \\ \chi_B &= 0,6882 (\varphi_3 + \varphi_4) - 0,1625 (\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned} \quad (\text{XI.34})$$

При полной локализации одной π -связи на атомах 1 и 2, а второй связи — на 3 и 4, коэффициенты при ($\varphi_1 + \varphi_2$) в χ_A и при ($\varphi_3 + \varphi_4$) в χ_B были бы равны единице. Из (XI.34) видно, однако, что это не так, и потому π -связи не полностью локализованы на соответствующих связях, хотя, конечно, некоторая локализация есть.

Для полиена с n -углеродными атомами вековое уравнение имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{XI.35})$$

Его решение может быть получено в общем виде:

$$x_i = -2 \cos \left(\frac{\pi i}{n+1} \right) \quad (\text{XI.36})$$

или, соответственно,

$$E_l = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi i}{n+1}\right). \quad (\text{XI.37})$$

Для коэффициентов МО справедлива формула

$$c_{ir} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ir\pi}{n+1}\right). \quad (\text{XI.38})$$

В уравнениях (XI.36) — (XI.38) i — номер МО; r — номер АО.

Полученные выше формулы для этилена и бутадиена вытекают из (XI.37) и (XI.38) при $n = 2$ и $n = 4$ (см. упражнение 3-ХI).

Изменение энергии при возбуждении электрона ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход с высшей занятой орбитали на первую вакантную), согласно (XI.37) и (XI.36), равно:

$$\Delta E_{i,i+1} = \beta \Delta x_{i,i+1} = -4\beta \sin \frac{\pi}{2(n+1)}. \quad (\text{XI.39})$$

При выводе формулы (XI.39) учтено, что $i = \frac{n}{2}$ (рассматриваются только полиены с четным n , нечетному n соответствуют радикалы).

Если взять соответствующие $\Delta E_{i,i+1}$ переходу волновые числа (k) для этилена, бутадиена, гексатриена и октатриена, то в согласии с формулой (XI.39), как это видно из рис. 54 на графике зависимости $k(\text{см}^{-1})$ от $\Delta x_{i,i+1}$, получается прямая линия, по

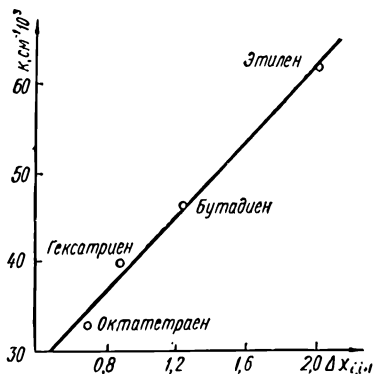


Рис. 54. Зависимость волнового числа (k) от $\Delta x_{i,i+1}$ для полиенов.

тангенсу угла наклона которой можно оценить величину резонансного интеграла β (в см^{-1}).

Таким образом, с удлинением цепи (увеличением n) полоса поглощения в электронных спектрах полиенов смещается в длинноволновую область. Этот результат более выпукло выступает при рассмотрении полиенов с точки зрения модели свободных электронов.

§ 4. МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ π -СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Поскольку в сопряженных системах π -электроны делокализованы, то к ним можно применить модель свободных электронов, считая полиен одномерным «ящиком» с длиной $L = (n+1)l$, где n — число атомов углерода в цепи полиена, l — длина С—С связи. Используя формулу (III.17) для энергии электрона в ящике, получим:

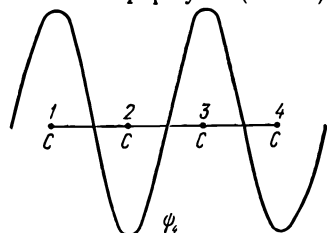
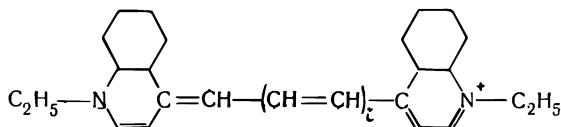
$$E_i = \frac{i^2 h^2}{8ml^2 (n+1)^2}. \quad (\text{XI.40})$$

Для $\Delta E_{i,i+1}$ при $i = \frac{n}{2}$ получим:

$$\Delta E_{i,i+1} = \frac{h^2 [(i+1)^2 - i^2]}{8ml^2 (n+1)^2} = \frac{h^2 (2i+1)}{8ml^2 (n+1)^2} = \frac{h^2}{8ml^2 (n+1)} = \frac{h^2}{8mlL}. \quad (\text{XI.41})$$

Из формулы (XI.41) видно, что $\Delta E_{i,i+1}$ уменьшается с удлинением цепи полиена L (увеличением длины «ящика»). Достоинство формулы (XI.41) перед (XI.39) заключается в том, что она не содержит эмпирических параметров¹.

Для карбоцианиновых красителей



зависимость длины волны (λ) поглощенного света от длины сопряженной цепи (i — число групп $-\text{CH}=\text{CH}-$) такова: $i = 0$ $\lambda = 5900 \text{ \AA}$; $i = 1$ $\lambda = 7100 \text{ \AA}$; $i = 2$ $\lambda = 8200 \text{ \AA}$; $i = 3$ $\lambda = 9300 \text{ \AA}$; соответственно, $\Delta\lambda_{10} = 1200 \text{ \AA}$; $\Delta\lambda_{21} = 1100 \text{ \AA}$ и $\Delta\lambda_{32} = 1100 \text{ \AA}$.

Из формулы (XI.41) получим:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{i,i+1}} = \frac{hc8mlL}{h^2} = \frac{8mclL}{h}, \quad (\text{XI.42})$$

$$\Delta\lambda = \frac{16mcl^2}{h}, \quad (\text{XI.43})$$

так как $\Delta L = 2l$ («длина» группы $-\text{CH}=\text{CH}-$).

При $l = 1,39 \text{ \AA}$ из (XI.43) получим $\Delta\lambda = 1274 \text{ \AA}$ в хорошем согласии с приведенными выше данными, несмотря на весьма приближенный характер модели электрона в ящике.

Используя модель электрона в ящике, можно найти волновые функции по формуле (III.18)

$$\psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi i x}{L}. \quad (\text{XI.44})$$

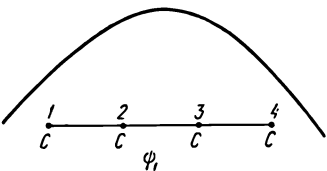
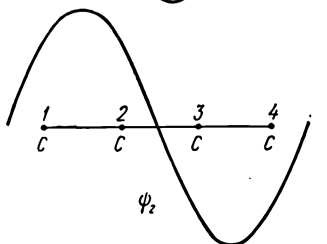
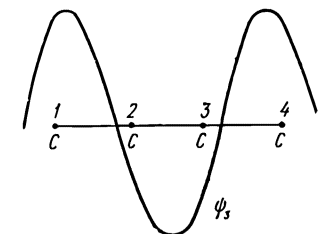


Рис. 55. Волновые функции бутадиена согласно модели свободных электронов.

В бутадиене i принимает значения 1, 2, 3 и 4. Соответствующие волновые функции изображены на рис. 55. Видно, что эти функции в общих чертах совпадают с хюккелевскими орбиталями бутадиена (см. рис. 53).

¹ Если не считать l , которая хоть и не подбирается, но берется из эксперимента.

§ 5. МЕТОД МО. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрим простейшее из ароматических соединений — бензол. Для бензола вековой детерминант имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{XI.45})$$

Раскрывая детерминант, получим:

$$(x^2 - 1)^2 (x^2 - 4) = 0,$$

откуда

$$x = \pm 2; x = \pm 1 \text{ (двукратный корень)}. \quad (\text{XI.46})$$

Соответственно, получаем четыре энергетических уровня:

$$E_1 = \alpha + 2\beta; E_{2,3} = \alpha + \beta; E_{4,5} = \alpha - \beta; E_6 = \alpha - 2\beta, \quad (\text{XI.47})$$

два из которых двукратно вырождены.

Подставляя значения энергий в уравнения для коэффициентов, которые имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta + c_6\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0 \\ \dots \dots \dots &\dots \dots \dots \\ c_1\beta + c_5\beta + c_6(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.48})$$

и учитывая условия ортонормированности МО, получим шесть молекулярных орбиталей:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) \\ \psi_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) \end{aligned} \right\}. \quad (\text{XI.49})$$

В основном состоянии шесть π -электронов занимают первую, вторую и третью молекулярные орбитали. Суммарная энергия бензола равна $6\alpha + 8\beta$, что на 2β отличается от энергии ($6\alpha + 6\beta$), рассчитанной в приближении локализованных π -связей. Энергия делокализации в бензоле больше, чем в бутadiене (в согласии с экспериментом и методом ВС).

Для бензола и других циклических одноядерных полиенов можно получить общее решение для детерминанта n -го порядка

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos \left(\frac{2\pi i}{n} \right), \quad (\text{XI.50})$$

где $i = 1, 2, 3, \dots, n$. При $n = 6$ получаем приведенные выше значения для бензола.

Посмотрим, что дает формула (XI.50) при $n = 4$ (циклобутadiен) и при $n = 8$ (циклооктатриен).

При $n = 4$ получим: $E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_{2,3} = \alpha$, $E_4 = \alpha - 2\beta$. Общее число π -электронов 4: два размещаются на связывающей орбитали с энергией $\alpha + 2\beta$, а два — на несвязывающей двукратно вырожденной орбитали с энергией α .

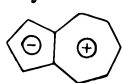
При $n = 8$ $E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_{2,3} = \alpha + 1,414\beta$, $E_{4,5} = \alpha$, $E_{6,7} = \alpha - 1,414\beta$, $E_8 = \alpha - 2\beta$. Из восьми электронов шесть занимают три связывающих орбитали, а оставшиеся два, как и у циклобутadiена, размещаются на несвязывающих.

В то же время в бензоле все электроны находятся только на связывающих орбиталях, и это обеспечивает высокую стабильность молекулы бензола. Из анализа формулы (XI.50) следует общее правило, полученное Хюккелем, о том, что устойчивыми должны быть циклические полиены с $n = 4m + 2$, где m — целое число.

Кроме того, что у циклобутadiена и циклооктатриена часть электронов находится на несвязывающих орбиталях, для них малой величиной оказывается и энергия делокализации при $n = 4$ $E_d = 2\alpha + 4\beta + 2\alpha - 4(\alpha + \beta) = 0$, а при $n = 8$ $E_d = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 1,114\beta) + 2\alpha - 8(\alpha + \beta) = 1,558\beta$, или $0,207\beta$ на один π -электрон. У бензола же энергия делокализации $\frac{2\beta}{6} = 0,33\beta$ на один π -электрон.

В согласии с правилом Хюккеля циклобутadiен очень неустойчив и действительно его не удалось синтезировать. Циклооктатриен существует, но имеет неплоскую структуру и не обладает ароматическим характером — это типичное соединение с локализованными π -связями.

Кроме бензола, шесть π -электронов имеют анион $C_6H_5^-$ (циклопентадиенил-ион) и катион $C_7H_7^+$ [циклогептатриенил-(тропилий)-ион], эти ионы устойчивы. «Комбинация» этих ионов дает молекулу азулена:



Действительно, опыт показывает, что молекула азулена имеет большой дипольный момент (в каждом из колец по 6 π -электронов).

Правило Хюккеля получено в π -электронном приближении. Особая устойчивость бензола, безусловно, связана также с его геометрической конфигурацией: σ -остов наиболее устойчив, когда углы ССС равны 120° (sp^2 -гибридизация), в остальных случаях связи изгибаются, возникает напряжение и энергия молекулы повышается. Для циклобутadiена, таким образом, все перечисленное особенно неблагоприятно.

§ 6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИАГРАММЫ. ПОРЯДКИ СВЯЗЕЙ И ИНДЕКСЫ СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Знание коэффициентов c_{ir} МО ЛКАО дает возможность рассчитать *порядки* π -связей. Порядок связи (p_{rs}) между r и s атомами рассчитывается по формуле

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^n g_i c_{ir} c_{is} \quad (\text{XI.51})$$

где i — номер МО, $g_i = 0, 1$ или 2 — число электронов для данной МО.

Для этилена $p_{12} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$. Для бутадиена (см. XI.31):

$$p_{12} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,894 = p_{34}$$

$$p_{23} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,3717 \cdot (-0,3717) = 0,447.$$

Полный порядок (P) связи $\sigma + \pi$ получается добавлением единицы к π -порядку, так как порядок σ -связи считается равным единице.

Для бутадиена, таким образом, связи 12 и 34 почти двойные ($P_{12} = 1,894$), а связь 23 намного прочнее ординарной ($P_{23} = 1,447$).

Полученные величины хорошо сходятся с «экспериментальными» порядками связи (1,95 и 1,35), полученными из калибровочного графика (см. § 1 этой главы).

Для бензола (см. XI.49):

$$p_{12} = p_{23} = \frac{2}{3}.$$

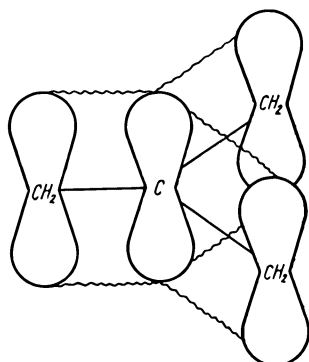


Рис. 56. Взаимодействие p_z -АО в триметиленметане.

Аналогичный результат получается для всех остальных связей, т. е. в бензоле все связи по прочности равноценны. Полный порядок $P = 1,667$ хорошо согласуется со значением 1,65, полученным из калибровочного графика.

Сумма порядков всех σ - и π -связей для данного атома, определяет его валентную насыщенность: чем она больше, тем более валентно насыщен атом. В методе же МО обычно характеризуют валентную ненасыщенность атома. Ее количественной характеристикой служит *индекс свободной валентности* (F_r):

$$F_r = 4,732 - \sum_s P_{rs}. \quad (\text{XI.52})$$

Величина 4,732 соответствует максимально возможной «валентности» атома углерода. Этот случай реализуется в триметиленметане $(\text{CH}_2)_3\text{CH}$. В этом соединении взаимодействуют четыре p_z -орбитали (рис. 56). При расчете методом МО порядки π -связей центрального (1) атома с крайними равны:

$$p_{12} = p_{13} = p_{14} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Учитывая, что, кроме π -связей, центральный атом соединен с крайними тремя σ -связями, для полного порядка связи получим:

$$P = 3 \cdot 1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 3 = 3 + \sqrt{3} = 4,732,$$

в согласии с формулой (XI.52).

Таким образом, для любого из углеродных атомов бензола

$$F_r = 4,732 - 2 \cdot 1,667 - 1 \cdot 1 = 0,398^*.$$

F_r — малая величина, что соответствует нетипичности реакций присоединения для бензола.

Для концевых атомов бутадиена получим:

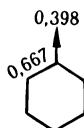
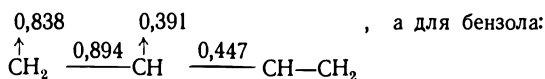
$$F_r = 4,732 - 2 \cdot 1 - 0,894 = 0,838,$$

а для средних

$$F_r = 4,732 - 1 \cdot 1 - 0,894 = 0,447.$$

Наиболее валентно-ненасыщенными в бутадиене оказываются концевые атомы, поэтому бромирование его идет с образованием 1,4-дибромбутен-2, а не 1,2-дибромбутен-3, как это можно было ожидать, если бы бутадиен был соединением с локализованными π -связями.

Порядки связей и индексы свободной валентности принято изображать на молекулярных диаграммах. Для бутадиена эта диаграмма имеет следующий вид:



Порядки π -связей изображаются цифрой над связью, а индекс свободной валентности — стрелочкой над атомами с указанием значения F_r .

По формулам, аналогичным (IX.44), можно рассчитать также π -электронную плотность (q_r) и заряд (Q_r) на атомах (r):

$$q_r = \sum_{i=1}^n g_i c_{ir}^2, \quad Q_r = N - q_r, \quad (\text{XI.53})$$

N — число π -электронов атома r (обычно оно равно единице).

Найдем заряды на атомах 1 и 2 бутадиена по формулам (XI.53):

$$Q_1 = 1 - q_1 = 1 - (2 \cdot 0,3717^2 + 2 \cdot 0,6015^2) = Q_2 = 0.$$

Аналогичный результат получаем для этилена и бензола. Как и следовало ожидать, π -электронная плотность на всех атомах углерода в этих соединениях одинакова. Иная картина получается для соединений с гетероатомами.

§ 7. СОПРЯЖЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГЕТЕРОАТОМАМИ

При расчетах по Хюккелю соединений, содержащих только атомы углерода, необходимо было знать две величины — α и β . Точный расчет их весьма труден, поэтому ими пользуются как параметрами

* С учетом σ -связи с атомами водорода.

рами. Значение α_C^* обычно принимается равным потенциалу ионизации (с обратным знаком) атома углерода в $2p$ -валентном состоянии. α_C — большая отрицательная величина (порядка 8 эв).

Величину β можно оценить из энергий делокализации (т. е. из термодимических данных) или из электронных спектров, β_{CC} — отрицательная величина, порядка 1—2 эв.

Кулоновские интегралы α_X гетероатомов для удобства расчетов обычно выражают через α_C — кулоновский интеграл углерода с введением соответствующей поправки (δ_X), зависящей от β_{CC} :

$$\alpha_X = \alpha_C + \delta_X \beta_{CC}. \quad (XI.54)$$

Поправка вводится и в резонансные интегралы β_{CX} :

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}. \quad (XI.55)$$

Удобство подобной записи очевидно. При преобразовании детерминантов для гетероатомов вместо $x = \frac{\alpha_C - E}{\beta_{CC}}$ на месте диагональных элементов появятся величины $x + \delta_X$, а недиагональных — k_{CX} вместо 1.

Величина α_X зависит от электроотрицательности атома X, поэтому δ_X должно быть пропорционально разности электроотрицательностей гетероатома X и углерода, т. е.

$$\delta_X = a(\chi_X - \chi_C). \quad (XI.56)$$

В первом приближении $a = 1$ и это дает для кислорода $\delta_O = 1,0$; для азота $\delta_N = 0,5$ ** и т. д. Если атомы азота и кислорода дают в π -систему не один электрон (как, например, в пиридине), а два (как в пирроле), то δ_N и δ_O увеличиваются, примерно, на единицу: $\delta_N = 1,5$; $\delta_O = 2$.

Для галогенов в соответствии с их электроотрицательностями поправки δ_X положительны, а для бора δ_X — отрицательная величина.

Величина k_{CX} мало отличается от единицы.

Для азота и кислорода, связанных с углеродом ординарной связью, $k_{C-O} = k_{C-N} = 0,8$; для этих же гетероатомов, но более прочно связанных с углеродом, k_{CX} увеличивается, а именно: $k_{C=O} = 1,4$; $k_{C=N} = 1,0$.

Появление гетероатома в системе вызывает изменения кулоновских интегралов — $\alpha_{C'}$, соседних с ним атомов углерода, вследствие так называемого индуктивного эффекта, и

$$\alpha_{C'} = \alpha_C + \delta_{C'} \beta_{CC}. \quad (XI.57)$$

Величина $\delta_{C'}$ зависит от «природы» гетероатома и принимается равной 0,1—0,3 δ_X . Поправки для следующих атомов углерода $\delta_{C''}$, $\delta_{C''}$ обычно не вводятся или используется соотношение $\delta_{C''} = (\delta_{C'})^n$, показывающее, что уже при $n = 2$ поправка становится очень малой.

Приведенные выше значения величин δ_X , k_{CX} и $\delta_{C'}$ приближенные, они могут значительно отличаться в зависимости от способа

* Если нет гетероатомов, то все относительные энергии в методе Хюккеля выражаются только через β , а α играет роль начала отсчета.

** Электроотрицательности по Полингу.

их оценки, поэтому метод Хюккеля для соединений с гетероатомами дает худшие результаты, чем для углеводов. На этих соединениях приближенный характер метода Хюккеля проявляется наиболее отчетливо. Все это заставляет искать более совершенные методы и отказываться от ряда упрощающих предположений, сделанных в методе Хюккеля.

§ 8. УТОЧНЕННЫЕ РАСЧЕТЫ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

При расчетах по методу Хюккеля резонансный интеграл β считался постоянным параметром. При более точных расчетах, однако, следует учитывать его зависимость от межатомного расстояния. Особенно важно это для полиенов, где чередуются короткие и длинные связи. Расчет полиенов с двумя параметрами β для разных расстояний С—С позволяет существенно улучшить результаты.

Поскольку β — эмпирический параметр, то учесть его зависимость от расстояния непросто. Вычисления с $2p_\pi$ слетеровскими орбиталями атома С показывают, однако, что β_{C-C} меняется симбатно S_{C-C} (рис. 57). Интеграл перекрывания рассчитывается легко и поэтому обычно β для различных расстояний определяют по формуле

$$\beta = \frac{\beta_0}{S_0} S = bS, \quad (XI.58)$$

зная $\beta = \beta_0$ и $S = S_0$ для определенного расстояния r_0 , можно вычислить коэффициент b .

Малликен предложил для вычисления β (b) формулу

$$\begin{aligned} \beta &= H_{AB} = K \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} S_{AB} = \\ &= K \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} S_{AB}, \quad (XI.59) \end{aligned}$$

которая позволяет вычислять β без «калибровки» по β_0 и S_0^* . Коэффициент K в формуле (XI.59) близок к двум¹ и постоянен для всех систем.

* Формула Малликена дает возможность относительно легко вычислять резонансные интегралы и проводить вычисления, включающие как π -, так и σ -электроны. Соответствующий метод носит название метода Гоффмана или РМХ (расширенного метода Хюккеля).

¹ Здесь уместно сопоставить β и S , вычисленные для молекулы водорода (см. VIII.15 и VIII.23), $H_{AA} = H_{BB} = -\frac{1}{2}$; если пренебречь членом $\frac{R_{AB}^2}{3}$ в интеграле S , то K равно двум. С учетом этого члена S увеличивается, и K следует брать несколько меньше двух.

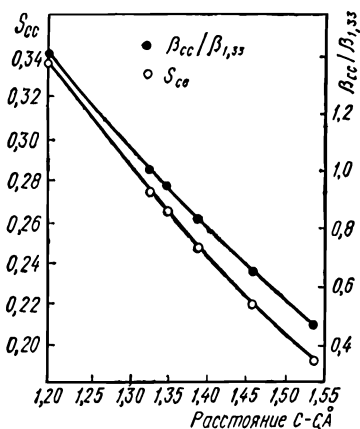


Рис. 57. Изменение резонансного интеграла ($-\beta_{CC}^\pi$) и интеграла перекрывания (S_{CC}^π) с межатомным расстоянием С—С. ($\beta_{1,33}$ — резонансный интеграл в молекуле этилена при $r_{C-C} = 1,33$ Å).

Улучшение расчетов по методу Хюккеля связано не только с уточнением β , но и α . Если на атоме появляется большой положительный заряд, то электрон труднее оторвать, это должно вести к увеличению орбитальной энергии и, следовательно, к росту α (по абсолютной величине). Этот фактор учитывается формулой Уэйленда — Манна

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r) \omega \beta, \quad (\text{XI.60})$$

где q_r — π -электронный заряд атома, вычисленный по формуле (XI.53), ω — постоянный коэффициент.

Если атом r отдает в систему один π -электрон, то, согласно (XI.53), $1 - q_r = Q_r$, где Q_r — заряд на атоме.

При $Q_r > 0$ $\alpha_r < \alpha_0$, так как β — отрицательная величина, при $Q_r < 0$, наоборот, $\alpha_r > \alpha_0$ в согласии со сказанным выше.

Поскольку для вычисления q_r и, следовательно, α_r необходимо знать коэффициенты c_{ir} МО ЛКАО, то расчет с использованием формулы (XI.62) производится методом итераций и называется ω -техникой.

При расчете по методу Хюккеля пренебрегали интегралами перекрывания. Если их учесть, то соответствующие недиагональные члены векового детерминанта будут иметь вид: $\beta - ES$ вместо β . Обозначая $x = \frac{\alpha - E}{\beta - ES}$ (XI.61), получим в точности детерминант (XI.35). Энергия после вычисления детерминанта определится формулой

$$E_i = \frac{\alpha - x_i \beta}{1 - x_i S} = \alpha - x_i \frac{\beta - \alpha S}{1 - x_i S} = \alpha - x_i \frac{\gamma}{1 - x_i S}. \quad (\text{XI.62})$$

Из нее видно, что в расчетах с учетом интеграла перекрывания используется вместо β другой эмпирический параметр γ . Существенных улучшений замена β на γ не дает.

К недостаткам метода Хюккеля следует отнести «разброс» в значениях резонансного интеграла β при вычислении различных физико-химических характеристик. Например, эмпирическое значение β , хорошо описывающее электронные спектры полиенов (см. XI.39), намного больше значения β , полученного из рассмотрения термохимических данных (см. XI.32).

Наконец, существуют эффекты, для описания которых метод Хюккеля принципиально не годится (например, синглетные и триплетные состояния в электронных спектрах, имеющие различную энергию).

При переходе электрона в молекулу этилена с орбитали ψ_1 на вакантную ψ_2 , образуется конфигурация ψ_1 (1) ψ_2 (2). При этом возникает ситуация, аналогичная возбужденному состоянию атома гелия: $(1s)_1(2s)_2$ (см. гл. V, § 6—8).

Учет обменного вырождения и межэлектронного отталкивания позволяет объяснить синглет-триплетное расщепление термов, как в атоме гелия, так и в молекуле этилена. При этом, однако, необходимо выйти за рамки чисто одноэлектронного метода Хюккеля.

В методе, предложенном Паризером, Парром и Поплом (ППП), межэлектронное отталкивание учтено.¹ Гамильтониан записывается

¹ В методе Хюккеля можно считать, что для эффективного одноэлектронного гамильтониана межэлектронное отталкивание учтено некоторым «усреднением».

следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i^c + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{X1.63})$$

где \hat{H}_i^c * — гамильтониан остова, включающий кинетическую энергию i -го электрона и энергию его потенциального взаимодействия с σ -остовом (притяжение «своим» и «чужими» ядрами).

Молекулярные орбитали, как и в методе Хюккеля, записываются в виде ЛКАО. В методе ППП используется *приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП)*, то есть пренебрегают не только интегралами перекрывания, но и всеми интегралами, содержащими произведения $\varphi_A \varphi_B dV$, где φ_A и φ_B — атомные орбитали.

Чтобы понять идею метода ППП, рассмотрим очень простой пример — учтем межэлектронное отталкивание в основном состоянии молекулы этилена. На низшей МО $\psi = c_1 \varphi_A + c_2 \varphi_B$ разместим два электрона, полная волновая функция молекулы равна $\Psi = \psi(1) \psi(2)$, где $\psi(1)$ и $\psi(2)$ — МО этилена.

Согласно формуле (V.6), поправка к энергии вследствие межэлектронного отталкивания равна:

$$e = \int \frac{\psi^2(1) \psi^2(2)}{r_{12}} dV = \int \frac{[c_1 \varphi_A(1) + c_2 \varphi_B(1)]^2 [c_1 \varphi_A(2) + c_2 \varphi_B(2)]^2}{r_{12}} dV. \quad (\text{X1.64})$$

С учетом НДП получим:

$$e = c_1^4 \gamma_{AA} + 2c_1^2 c_2^2 \gamma_{AB} + c_2^4 \gamma_{BB}, \quad (\text{X1.65})$$

где

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{AA} &= \int \frac{\varphi_A^2(1) \varphi_A^2(2)}{r_{12}} dV \\ \gamma_{BB} &= \int \frac{\varphi_B^2(1) \varphi_B^2(2)}{r_{12}} dV \end{aligned} \right\}, \quad (\text{X1.66})$$

$$\gamma_{AB} = \int \frac{\varphi_A^2(1) \varphi_B^2(2)}{r_{12}} dV \quad \left. \right\}, \quad (\text{X1.67})$$

γ_{AA} и γ_{BB} — одноцентровые, а γ_{AB} — двухцентровый кулоновские интегралы межэлектронного отталкивания.

Для полной энергии E получим выражение (см. VIII.53):

$$E = \frac{c_1^2 H_{AA}^c + 2c_1 c_2 H_{AB}^c + c_2^2 H_{BB}^c + e}{c_1^2 + c_2^2} \quad **, \quad (\text{X1.68})$$

где

$$\left. \begin{aligned} H_{AA}^c &= \int \varphi_A \hat{H}^c \varphi_A dV \\ H_{BB}^c &= \int \varphi_B \hat{H}^c \varphi_B dV \end{aligned} \right\}, \quad (\text{X1.69})$$

$$H_{AB}^c = \int \varphi_A \hat{H}^c \varphi_B dV \quad \left. \right\}, \quad (\text{X1.70})$$

H_{AA}^c , H_{BB}^c и H_{AB}^c — одноэлектронные интегралы остова, (H_{AA}^c и H_{BB}^c — кулоновские, H_{AB}^c — резонансный).

* Индекс «с» означает «осов» (англ.) — остов.

** Условие нормировки $\int \psi^* \psi dV = c_1^2 + c_2^2$ при $S = 0$.

Варьируя (XI.68) по c_1 и c_2 , получим следующий вековой детерминант для вычисления энергии:

$$\begin{vmatrix} F_{AA} - E & F_{AB} \\ F_{AB} & F_{BB} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{XI.71})$$

где $F_{AB} = H_{AB}$, $F_{AA} = H_{AA} + 2c_1^2\gamma_{AA} + 2c_2^2\gamma_{AB}$ (для F_{BB} — аналогично).

В выражения для матричных элементов входят коэффициенты ЛКАО, поэтому решить уравнение (XI.71) можно только итерационным способом.

В упрощенном уравнении (XI.71) учтено было только отталкивание между электронами на одной МО, учет межэлектронного отталкивания (кулоновского и обменного) по всем МО данной молекулы приводит к следующим выражениям для диагональных (F_{AA}) и недиагональных (F_{Ar}) матричных элементов в методе ППП:

$$F_{AA} = H_{AA}^c + \sum_i \left[\sum_{r \neq A} 2c_{ir}^2 \gamma_{Ar} + c_{iA}^2 \gamma_{AA} \right], \quad (\text{XI.72})$$

$$F_{Ar} = H_{Ar}^c - \sum_i c_{ir} c_{iA} \gamma_{rA}, \quad (\text{XI.73})$$

где i — номер МО, A и r — индексы атомов.

Используя формулы (XI.51) и (XI.53) для порядков связей и π -электронных зарядов, можно выражения (XI.72) и (XI.73) записать более компактно, а именно:

$$F_{AA} = H_{AA}^c + \frac{1}{2} q_A \gamma_{AA} + \sum_{r \neq A} q_r \gamma_{Ar}, \quad (\text{XI.74})$$

$$F_{Ar} = H_{Ar}^c - \frac{1}{2} p_{rA} \gamma_{rA}. \quad (\text{XI.75})$$

Уравнения ППП для расчета коэффициентов c_{ir} имеют вид:

$$\sum_r c_{ir} (F_{Ar} - E_i \delta_{Ar}) = 0, \quad (\text{XI.76})$$

где E_i — один из корней векового детерминанта:

$$|F_{Ar} - \delta_{Ar} E| = 0. \quad (\text{XI.77})$$

Расчеты по методу ППП дают гораздо лучшие значения физико-химических характеристик молекул (дипольные моменты, электронные спектры и т. д.), чем метод Хюккеля. Это достигается более корректной постановкой задачи и введением дополнительных (к хюккелевским α и β) параметров — кулоновских интегралов межэлектронного отталкивания — γ_{AA} и γ_{Ar} .

В рамках метода ППП становится более понятным смысл «самосогласования по зарядам» — ω -техники. Проанализируем уравнение (XI.74). Потенциал ионизации (I_A) атома в данном валентном состоянии равен взятым с обратным знаком: кинетической энергии электрона, потенциальной энергии притяжения его к ядру данного атома и потенциальной энергии взаимодействия с остальными атомами (электронами) осто-

ва. Первые два слагаемые равны H_{AA}^c , а последнее равно $\sum_{r \neq A} Z_r \gamma_{Ar}^*$, т. е.

$$-I_A = H_{AA}^c - \sum_{r \neq A} Z_r \gamma_{Ar}. \quad (\text{XI.78})$$

При отсутствии зарядов на атомах $q_r = Z_r$

$$F_{AA} = -I_A + \frac{1}{2} \gamma_{AA} = \alpha_A = \text{const}, \quad (\text{XI.79})$$

т. е. выполняется требование неизменности диагонального матричного элемента, необходимое в методе Хюккеля.

При $q_A \neq 1$ и $q_r \neq 1$ в (XI.74) происходят изменения, связанные с изменениями q_r и q_A . Поскольку $\gamma_{Ar} < \gamma_{AA}$ и $(q_r - Z_r)$ обычно мало отличается от нуля, то основной вклад в изменения F_{AA} вносит изменение q_A , что и учитывается ω -техникой.

Метод ППП является полуэмпирическим вариантом более строгого метода Рутана¹, который рассмотрен в Приложении 3. В свою очередь, метод Рутана — это ЛКАО приближение к методу самосогласованного поля Хартри-Фока.

§ 9. π -ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В плоских системах с π -электронами обычно наблюдается делокализация, если только π -электроны не очень удалены друг от друга.

В качестве примеров π -электронной делокализации в неорганических системах интересно рассмотреть изоэлектронные ионы NO_3^- и CO_3^{2-} . Это плоские системы. Атомы кислорода расположены в вершинах правильного равностороннего треугольника. Это свидетельствует о том, что центральные атомы (N или C) находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. На σ -связи приходится, таким образом, шесть электронов — три от центрального атома и по одному от каждого из атомов кислорода.

При взаимодействии четырех p_z -орбиталей (три кислорода и одна центрального атома) образуются четыре МО. Полученная схема π -МО ионов NO_3^- и CO_3^{2-} сходна со схемой МО триметиленметана, с той лишь разницей, что уровни исходных АО не совпадают. Образуются, как и в триметиленметане, одна связывающая, одна разрыхляющая и две несвязывающих МО. Несвязывающие МО — это АО более электроотрицательного кислорода, и они расположены глубоко. На связывающей и двух несвязывающих орбиталях размещается шесть электронов². Таким образом, разрыхляющие орбитали остаются свободными, и системы получаются устойчивыми. Устойчивость ионов CO_3^{2-} и NO_3^-

* Введение γ_{Ar} обосновывается тем, что усредненное отталкивание электрона данного атома (A) от электрона другого нейтрального атома (r) близко к притяжению (с обратным знаком) к остову атома (r).

¹ С учетом НДП и π -электронного приближения.

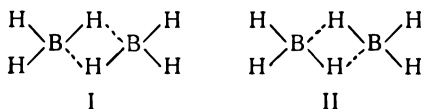
² В обеих системах 12 валентных электронов, по 2 от каждого кислорода; пять (у N) плюс один в NO_3^- , четыре (у C) плюс два в CO_3^{2-} .

хорошо известна и связана именно с их стабилизацией в результате π -электронной делокализации.

Присоединение протонов нарушает π -электронную делокализованную систему, поэтому HNO_3 и, особенно, H_2CO_3 — непрочные молекулы.

§ 10. ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ В σ -СИСТЕМАХ. БОРОВОДОРОДЫ

Известно, что BH_3 димеризуется с образованием B_2H_6 . Образование димера возможно, потому что у бора, кроме трех использованных в (BH_3) , есть четвертая вакантная орбиталь (см. гл. IX, § 12 и гл. X, § 3). Однако не все связи в B_2H_6 двухцентровые и двухэлектронные. Их неудобно описывать с помощью метода ВС, где приходится прибегать к концепции резонанса, вроде



или к еще более сложным и надуманным построениям.

В BH_3 имеется шесть валентных электронов, в B_2H_6 , соответственно, двенадцать. Минимальное число связей в B_2H_6 — семь и для описания по методу ВС «не хватает»

двух электронов. Поэтому структуры типа B_2H_6 , у которых число валентных электронов меньше, чем $2n$, где n — число формальных связей, называют соединениями с дефицитом электронов.

Такие соединения, однако, хорошо описываются с помощью метода МО, где предположение о двухцентровых двухэлектронных связях не является необходимым.

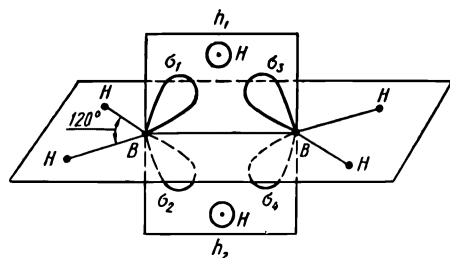


Рис. 58. Структура диборана и орбитали атомов бора ($\sigma_1 - \sigma_4$) и водорода (h_1 и h_2), участвующие в образовании мостиковых связей.

Геометрическая структура B_2H_6 такова. Две группы BH_2 расположены в одной плоскости (рис. 58), причем угол HBN равен 120° . Оставшиеся два атома H расположены над и под этой плоскостью и образуют «мостиковые» связи. Эта схема напоминает схему эквивалентных орбиталей этилена (см. рис. 48). Плоскость, в которой расположены группы BH_2 , будем считать плоскостью xy . Связи между атомами бора и атомами водорода, лежащими в этой плоскости, это обычные двухцентровые двухэлектронные σ -связи, образованные $1s$ -АО водорода и sp^2 -гибридными АО бора. Из трех гибридных АО бора в σ -связи с атомами H в плоскости участвуют две. Третья (см. X.45):

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x$$

вместе с p_z -орбиталью используется для образования мостиковых связей с двумя оставшимися атомами H .

Образующиеся орбитали атома бора имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= as + bp_x + cp_z \\ \sigma_2 &= ds + fp_x + gp_z \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.80})$$

Сферически симметричная s -орбиталь всегда дает одинаковые положительные вклады (здесь в σ_1 и σ_2), поэтому $a = d = \frac{1}{\sqrt{6}}$; в данном случае это справедливо и по отношению к орбитали p_x , т. е. $b = f = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Из условия нормировки находим $c^2 = g^2 = 1 - \frac{1}{6} - \frac{1}{3} = \frac{1}{2}$, откуда $|c| = |g| = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Из условия ортогональности получим: $ad + bf + cg = \frac{1}{6} + \frac{1}{3} + cg = 0$, откуда $cg = -\frac{1}{2}$ и $c = +\frac{1}{\sqrt{2}}$, $g = -\frac{1}{\sqrt{2}}$. Поэтому окончательно:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{3}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z \\ \sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.81})$$

Поскольку p_x пропорционально $\sin \theta$ ($\cos \varphi$ вдоль оси x равен 1), а $p_z = \cos \theta$, то $\operatorname{tg} \theta = \frac{1/\sqrt{3}}{1/\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$ и $\theta = 39^\circ 14'$. Угол между σ_1 и σ_2 равен $180^\circ - 2\theta = 101^\circ 32'$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением угла НВН в мостиковых связях ($96^\circ 36'$).

Орбитали σ_1 и σ_2 , а также соответствующие орбитали σ_3 и σ_4 второго атома бора вместе с АО мостиковых атомов водорода h_1 и h_2 изображены на рис. 58. Из σ - и h -орбиталей можно построить молекулярные орбитали: симметричную (относительно плоскости xy)

$$\psi_s = c_1 (h_1 + h_2) + c_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \quad (\text{XI.82})$$

и антисимметричную

$$\psi_A = c_3 (h_1 - h_2) + c_4 (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4), \quad (\text{XI.83})$$

предварительно сгруппировав (как это делали раньше, гл. X, § 5) орбитали атомов водорода и бора¹. Эти орбитали изображены на рис. 59 и являются связывающими орбиталями (соответствующие разрыхляющие орбитали получаются при замене плюса перед c_2 и c_4 на минус). На них можно разместить четыре связывающих электрона, стабилизирующих соединение. Поскольку восемь электронов заняты в двухцентровых связях, то полное число связывающих электронов равно двенадцати и термин «дефицит электронов» имеет смысл лишь с точки зрения метода ВС.

В молекулах с локализованными двухцентровыми двухэлектронными связями можно построить локализованные эквивалентные орбитали.

¹ Кроме приведенных, из σ -орбиталей бора можно образовать еще две комбинации: $(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$ и $(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$. Эти комбинации, однако, принадлежат несвязывающим орбиталям.

Эквивалентные орбитали для мостиковых связей в B_2H_6 , как видно из рис. 60, *трехцентровые*. Можно считать, что мостиковые связи в B_2H_6 образованы двумя связывающими двухэлектронными, но трехцентровыми орбиталями. Понятие связь в обычном смысле (между двумя атомами) здесь не применимо: связь охватывает все три атома.

Следует отметить, что галогениды бора, в отличие от BH_3 , не димеризуются. Это связано со стабилизирующим действием π -взаимодей-

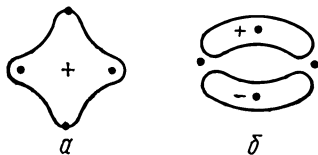


Рис. 59. Связывающие МО в B_2H_6 : а) симметричная, б) антисимметричная.

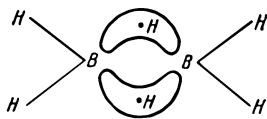


Рис. 60. Эквивалентные МО в диборане.

ствия, рассмотренного для ионов NO_3^- и CO_3^{2-} . У атома бора остается вакантная акцепторная p_z -орбиталь (три заняты в sp^2 -связях), а у галогенидов имеются донорные p_z -орбитали. Суммарное число π -электронов — шесть, как раз то же, что и в ионах NO_3^- и CO_3^{2-} , оно и приводит к стабилизации системы.

$AlCl_3$, однако, уже димеризуется в Al_2Cl_6 : размер атома алюминия значительно больше, чем бора, π -взаимодействие резко ослабевает вследствие уменьшения перекрыwania p_z -орбиталей и его стабилизирующего действия уже недостаточно.

Глава XII

УЧЕНИЕ О СИММЕТРИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ. ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Понятие симметрии настолько широкое, что оно вряд ли поддается определению, тем не менее симметрию отдельных фигур или тел можно довольно строго охарактеризовать количественно.

Для количественной характеристики симметрии пользуются *элементами симметрии* и *операциями симметрии*, причем эти два понятия следует четко различать.

Элементы симметрии — это воображаемые точки, линии или плоскости в рассматриваемых объектах. В интересующих нас случаях объектами будут различные молекулы, которые могут характеризоваться наличием одной или нескольких *осей симметрии*, одной или нескольких *плоскостей симметрии*, *центра симметрии* и т. д. Оси симметрии имеют различный порядок, то есть число совмещений данного объекта

самого с собой при повороте его вокруг оси на 360° . Встречаются и более сложные элементы симметрии — зеркально-поворотные оси симметрии (совмещение объекта самого с собой при повороте на определенный угол вокруг этой оси и отражении в плоскости, перпендикулярной к оси вращения).

Для характеристики симметрии молекул значительно чаще пользуются понятием операции симметрии.

Операция симметрии — это действие над данным объектом, приводящее его в совмещение с самим собой.

Различают три типа операций симметрии: *вращение* (C_n), *отражение в плоскости* (σ) и *несобственное вращение* (S_n), т. е. вращение с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной к оси вращения. Операцию S_n можно представить как *произведение* двух операций:

$$S_n = C_n \sigma_h. \quad (\text{XII.1})$$

Между элементами симметрии и операциями симметрии существует определенная связь: операции вращения (C_n) предполагают наличие осей симметрии, операции отражения (σ) связаны с наличием плоскостей симметрии, а операция несобственного вращения (S_n) возможна при зеркально-поворотных осях определенного порядка.

При дальнейшем рассмотрении операций симметрии необходимо ознакомиться со значением стоящих при их обозначениях индексов.

Операции вращения C_n^m . Индекс внизу указывает на число совмещений объекта самого с собой при повороте его на 360° . Первое совмещение произойдет при повороте тела на $(360/n)^\circ$. Такой угол называют *элементарным углом поворота*. Для C_2 он равен 180° , C_3 — 120° , C_4 — 90° и т. д. Индекс сверху указывает на число поворотов на элементарный угол: так, C_3^1 означает поворот на 120° , C_3^2 — поворот на 240° , а C_3^3 — поворот на 360° или возвращение объекта в исходное положение, поскольку поворот на 360° эквивалентен «повороту» на 0° . Операция C_n^n тождественна операции покоя, обозначаемой символом E :

$$E = C_n^n \text{ (покой, «поворот» на } 0^\circ\text{).}$$

Операции отражения σ дополняются индексами h , v и d , то есть: σ_h , σ_v и σ_d . Операция σ_h означает отражение в горизонтальной плоскости, т. е. в плоскости, расположенной перпендикулярно к оси симметрии самого высокого порядка. Плоскости отражения для операции σ_v проходят вертикально через ось симметрии (если таких плоскостей много, то индексы σ_v дополняются штрихами). Индексом σ_d обозначается операция отражения в вертикальных плоскостях симметрии, не содержащих осей x и y и проходящих через биссектрисы координатной плоскости $хоу$.

Операции несобственного вращения S_n представляют собой «произведение» двух операций симметрии: C_n и σ_h , а иногда имеют специальные обозначения. Так, операцию S_2 обозначают буквой i :

$$i = C_2 \sigma_h. \quad (\text{XII.2})$$

Действительно, при наличии оси второго порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии в теле можно обнаружить особую точку,

называемую *центром симметрии*, или *центром инверсии*: все линии, проходящие через эту точку, соединяют эквивалентные точки фигуры. Центр инверсии находится точно посередине отрезков, соединяющих эквивалентные точки фигуры.

В молекуле инверсия каждого атома через центр симметрии приводит к совмещению с таким же атомом.

Некоторые примеры операций симметрии для ромбической пирамиды даны на рис. 61.

Для ромбической пирамиды (симметрия C_{2v}) известно четыре операции симметрии: E — покой, C_2 — вращение на 180° , σ'_v и σ''_v — отражения в плоскостях 24 и 13 соответственно. При всех операциях

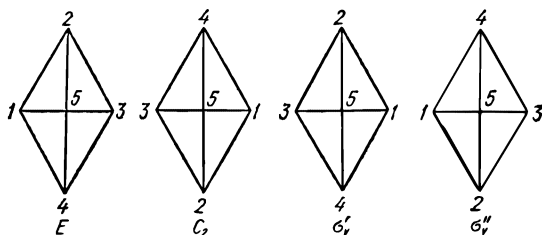


Рис. 61. Операции симметрии в точечной группе C_{2v} .

симметрии по крайней мере одна точка (в нашем случае — линия — высота пирамиды) остается на месте.

Из изложенного видно, что симметрию молекул наиболее целесообразно характеризовать определенным набором операций симметрии: в известном приближении можно сказать, что чем большим числом операций симметрии характеризуется данная молекула, тем выше ее симметрия. *Число операций симметрии* для данной молекулы называется *числом симметрии* и используется в ряде расчетов. Так, например, изогнутая молекула H_2O , относящаяся к точечной группе C_{2v} , имеет, как мы видели, четыре операции симметрии (E , C_2 , σ'_v , σ''_v) и, следовательно, число симметрии для нее равно четырем. Молекула NH_3 — тригональная пирамида (три атома водорода образуют треугольное основание, а атом азота — вершину пирамиды) — относится к точечной группе C_{3v} и имеет шесть операций симметрии (E , C_3 , C_3^2 , σ'_v , σ''_v , σ'''_v). Следовательно, число симметрии для молекулы аммиака равно шести.

Многочисленные *точечные*¹ группы симметрии целесообразно подразделить на четыре типа:

1) изотропные группы: сферические (R_3), икосаэдрические (I и I_h), октаэдрические (O и O_h) и тетраэдрические (T , T_d и T_h);

2) диэдрические группы, содержащие n взаимно перпендикулярных осей симметрии: D_n , D_{nh} и D_{nd} (где $n = 2, 3, 4, \dots, \infty$);

3) осевые группы, имеющие только одну ось симметрии порядка n : C_n , C_{nh} , C_{nv} ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$);

¹ Точечные группы симметрии называются так потому, что при любой операции симметрии хотя бы одна точка в рассматриваемой фигуре остается неподвижной.

4) несобственные осевые или «альтернирующие» S_n ($n = 1, 2, 3, \dots$). Если $n = 1$, то группа обозначается через C_s , если $n = 2$, обозначение группы — C_i .

Таблица 8

Примеры точечных групп

Точечная группа	Операции ¹ симметрии	Примеры	Точечная группа	Операции ¹ симметрии	Примеры
C_1	—	SiBrFCl I	D_{2h}	$3C_2, 2\sigma_v, \sigma_h$	N_2O_4 (плоская)
C_2	C_2	H_2O_2	D_{3h}	$2C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	BCl_3 (плоская)
C_{2h}	C_2, σ_h	<i>транс</i> - $C_2H_2Cl_2$	D_{4h}	$2C_4, 4C_2, 4\sigma_v, \sigma_h$	$[PtCl_4]^{2-}$ (плоская)
C_{2v}	$C_2, 2\sigma_v$	H_2O	$D_{\infty h}$	$C_{\infty}, \infty C_2, \infty \sigma_v, \sigma_h$	CO_2
C_{3v}	$2C_3, 3\sigma_v$	NH_3	D_{2d}	$3C_2, 2\sigma_d, S_4$	$H_2C=CH_2$
C_{4v}	$2C_4, C_2, 4\sigma_v$	$[Cu(NH_3)_5]^{2+}$	T_d	$6S_4, 3C_2, 8C_3, 6\sigma_d$	CH_4
$C_{\infty v}$	$C_{\infty}, \infty \sigma_v$	HCl	O_h	48 операций	SF_6

¹ Во всех группах, кроме перечисленных операций, есть операция покая E .

Молекулы, состоящие из нескольких атомов, могут быть отнесены к определенным точечным группам. В табл. 8 приведены примеры наиболее распространенных точечных групп и относящихся к ним молекул.

§ 2. «ПРОИЗВЕДЕНИЕ» ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ

Можно показать несколько произведений (последовательно-го выполнения) операций симметрии.

Из рис. 61 видно, что $C_2C_2 = E$ (два поворота вокруг высоты пирамиды, на 180° каждый), $\sigma_v\sigma_v = E$ (два отражения в одной и той же плоскости). Можно получить еще несколько произведений, очевидных из рис. 61:

$$C_2\sigma_v = \sigma_v, \quad C_2\sigma'_v = \sigma'_v, \quad \sigma'_v\sigma_v = C_2.$$

Следовательно, произведение любых двух операций симметрии эквивалентно третьей операции, характерной для данной точечной группы.

В рассматриваемом случае плоскости симметрии взаимно перпендикулярны, ось симметрии находится на пересечении двух плоскостей симметрии. При соблюдении этих условий все операции симметрии коммутируют, то есть произведение двух операций симметрии не зависит от порядка их выполнения. Например:

$$C_2\sigma_v = \sigma_vC_2 \quad \text{или} \quad C_2\sigma_v = \sigma_vC_2.$$

Однако, если оси симметрии расположены друг по отношению к другу под другими углами (например, под углом 120° в тригональной бипирамиде или тригональной призме), то многие операции симметрии

не коммутируют и, следовательно, результат зависит от порядка проведения операций.

В равностороннем треугольнике (рис. 62), где плоскости симметрии расположены под углами в 120° друг к другу, получаемый результат

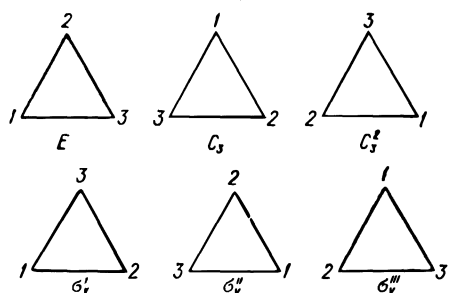


Рис. 62. Операции симметрии в точечной группе C_{3v} .

зависит от порядка проведения операций симметрии. Так, например, результат поворота на 120° (C_3) и последующего отражения в плоскости, проходящей через левый нижний угол (σ_v') эквивалентен отражению в плоскости, проходящей через вершину 2 (σ_v''). Если же сначала провести отражение в плоскости, проходящей через нижнюю левую вершину (σ_v'), а затем повернуть фигуру на 120° (C_3), то ре-

зультат окажется эквивалентным отражению в плоскости, проходящей через правый нижний угол (σ_v''). Итак, $\sigma_v' C_3 = \sigma_v''$, $C_3 \sigma_v' = \sigma_v''$ и, следовательно: $\sigma_v' C_3 \neq C_3 \sigma_v'$.

Чтобы каждый раз не производить последовательно определенные операции на той или иной фигуре, можно заранее составить таблицу

Таблица 9

Таблица умножения для группы C_{2v}

	E	C_2	σ_v'	σ_v''
E	E	C_2	σ_v'	σ_v''
C_2	C_2	E	σ_v''	σ_v'
σ_v'	σ_v'	σ_v''	E	C_2
σ_v''	σ_v''	σ_v'	C_2	E

умножения операций симметрии и с ее помощью быстро находить интересующий нас результат. Таблица умножения точечной группы симметрии C_{2v} приведена в табл. 9.

§ 3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП

Теория групп — раздел математики, применяемый к решению ряда задач в физике и физической химии. К таким задачам, в частности, относятся: классификация орбиталей в молекуле, описание мо-

лекулярных колебаний, правила отбора в спектроскопии, вывод гибридных орбиталей, расщепление термов в кристаллическом поле и т. д.

В математике часто пользуются понятием *множества*, то есть определенным набором чисел (например, натуральный ряд чисел, четные числа), набором векторов, набором операций симметрии и т. д. Некоторые из математических множеств называются *группами*. Для того чтобы данное множество можно было назвать группой, необходимо, чтобы оно отвечало перечисленным ниже четырем требованиям, проиллюстрированным на примере операций симметрии (отметим, что совокупность операций симметрии для любой точечной группы образует группу в математическом смысле этого слова—определенный тип множества):

1. Произведение любых двух операций, входящих в группу (или квадрат данной операции), должно представлять собой также операцию, относящуюся к этой группе. В этом, в частности, как мы видели, можно убедиться на примере операций для точечной группы C_{2v} (операции E , C_2 , σ_v и σ_v'). Так, при «умножении» $C_2\sigma_v'$ получаем σ_v'' — операцию, относящуюся также к группе C_{2v} .

2. В группе должна быть «единичная» операция, то есть такая операция, которая оставляет без изменения любую другую операцию симметрии. Произведение «единичной» операции на другую всегда коммутативно. Требованиям единичной операции в точечных группах симметрии отвечает операция покоя. Действительно, $EC_2 = C_2E = C_2$.

3. Должен выполняться «закон ассоциативности» по отношению к произведению трех операций симметрии. Согласно этому закону, произведение результатов умножения первых двух операций на третью должно быть равно произведению первой операции на результат умножения второй и третьей операций друг на друга. Например, «тройное» произведение $C_2\sigma_v'\sigma_v''$ можно представить двояко: 1) $(C_2\sigma_v')\sigma_v''$ и 2) $C_2(\sigma_v'\sigma_v'')$. В первом случае получаем (см. табл. 9): $\sigma_v''\sigma_v' = E$. Второй же случай можно записать как $C_2C_2 = E$.

Из рассмотренного примера видно, что результат умножения в первой и второй последовательностях одинаков. Закон ассоциативности для операций симметрии точечных групп соблюдается без исключений.

4. Для каждой операции должна быть «обратная» операция. Произведение прямой и обратной операций оставляет молекулу в том же положении. Для группы C_{2v} это приводит к выводу о том, что «обратными» операциями всегда будут те же операции, так как квадраты всех операций симметрии равны E (см. табл. 9). В группе C_{3v} для операции C_3 обратная операция C_3^2 .

В любой точечной группе имеются операции симметрии, обратные каждой из имеющихся в группе операций.

Из приведенного видно, что набор операций симметрии для любой точечной группы образует множество, которое может быть названо группой. Соответствующий математический аппарат (теоретико-групповой анализ) можно применять для решения многих задач химической связи.

§ 4. ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ

Весьма важно установить, как ведут себя координаты данной молекулы, а также ее атомные и молекулярные орбитали при выполнении тех или иных операций симметрии. Эта задача решается при помощи *таблиц характеров*. Для каждой точечной группы симметрии существует своя таблица характеров.

В качестве примера рассмотрим таблицу характеров для той же точечной группы симметрии C_{2v} .

В столбцах таблицы характеров (табл. 10) приведены соответствующие операции симметрии, а строки ее содержат «характеры» *неприводимых представлений*.

Таблица 10

Таблицы характеров групп C_{2v} и C_{3v}

C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v'(xz)$	$\sigma_v''(yz)$	Координаты или АО
A_1	1	1	1	1	z, z^2, s
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Координаты или АО
A_1	1	1	1	z, z^2, s
A_2	1	1	-1	—
E	2	-1	0	$(x, y) (xz, yz) (x^2 - y^2, xy)$

Представление A_1 — полносимметричное, оно описывает «поведение» s -орбитали, координаты z (орбитали p_z) или орбитали d_{z^2} . Эти орбитали при любых симметричных преобразованиях точечной группы C_{2v} неизменны (все характеры равны +1).

Представление A_2 описывает поведение орбитали d_{xy} (см. рис. 7, д) при симметричных преобразованиях группы C_{2v} и имеет характеры: 1, 1, -1 и -1.

Действительно, при операции покая (E) и при повороте вокруг оси на 180° (C_2) орбиталь d_{xy} остается без изменений. При отражениях же в плоскостях xoz и $yoз$ орбиталь d_{xy} изменяет свой знак на обратный («+» на «-» и «-» на «+»).

Символами B обозначаются представления, изменяющие свой знак при поворотах вокруг главной оси (оси C_2 в данном случае).

Интересно проследить за поведением p -орбиталей (p_x , p_y и p_z) при воздействии на них операций симметрии точечной группы C_{2v} . Очевидно, что при покое все три орбитали остаются на месте и характер представления для этого типа орбиталей равен трем. При повороте вокруг оси z на 180° орбиталь p_z не изменяется, а орбитали p_x и p_y меняют знак на обратный (+1 на -1). Сумма этих цифр равна -1 (+1 - 1 - 1) и, следовательно, характер представления для p -орбиталей при воздей-

ствии оператора C_2 также равен -1 . При отражении в плоскости xoz меняет знак только орбиталь p_y и характер представления равен $+1$ ($+1 +1 -1$). Так как при отражении в плоскости yoz меняет знак только орбиталь p_x , то характер представления в этом случае также равен $+1$.

Итак, для p -орбиталей получено представление Π с такими характеристиками: $(\Pi) 3, -1, +1, +1$.

В таблице характеров нет такого представления, однако его можно выразить как сумму более простых представлений.

Представления, помещенные в таблицу, уже не сводятся к более простым, они называются поэтому *неприводимыми представлениями*, в отличие от *приводимых представлений*, которые сводятся («приводятся») к более простым — неприводимым. Для сведения приводимого представления к сумме неприводимых можно использовать формулу

$$\Pi = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (\text{XII.3})$$

где Π — приводимое представление, Γ_i — неприводимые представления, a_i — целочисленные коэффициенты, которые в свою очередь находят по формуле

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_l g_l \chi_{\Gamma_i} \chi_{\Pi_l} \quad (\text{XII.4})$$

где g — число симметрии (см. § 3 этой главы), g_i — число операций симметрии в классе i , χ_{Γ_i} — характер неприводимого представления, а χ_{Π_i} — характер приводимого представления.

В приведенном выше примере (число симметрии равно 4, в каждом классе содержится лишь одна операция симметрии):

$$a_1 = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 1, \quad (\text{XII.5})$$

$$a_2 = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1] = 0, \quad (\text{XII.6})$$

$$a_3 = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 1, \quad (\text{XII.7})$$

$$a_4 = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)] = 1. \quad (\text{XII.8})$$

Коэффициенты при неприводимых представлениях равны, соответственно, 1, 0, 1 и 1, откуда

$$\Pi = A_1 + B_1 + B_2. \quad (\text{XII.9})$$

В справедливости этого результата нетрудно убедиться, если просуммировать характеры указанных трех неприводимых представлений.

Из таблицы характеров видно, что A_1 , B_1 и B_2 отвечают представлениям, по которым преобразуются координаты x , y и z при всех операциях симметрии группы C_{2v} .

Несколько по-иному выглядит таблица характеров для точечной группы симметрии C_{3v} (см. табл. 10).

В этой таблице операции симметрии сгруппированы по классам. Шесть операций симметрии подразделяются на три класса: покой, две операции вращения вокруг оси третьего порядка, три операции отражения в трех вертикальных плоскостях.

Среди неприводимых представлений появилось представление E^* двукратно вырожденное. Действительно, при повороте на 120° координата x не просто меняет свой знак, а «смешивается» с координатой y .

Таблица 11

Таблицы характеров точечных групп T_d и D_{3h}

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$3\sigma_d$	Координаты или АО
A_1	1	1	1	1	1	s
A_2	1	1	1	-1	-1	—
E	2	-1	2	0	0	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	—
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z) (xz, yz, xy)$

D_{3h}	E	$2C_3^{(z)}$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Координаты или АО
A'_1	1	1	1	1	1	1	z^2, s
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	—
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	—
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y) (x^2 - y^2, xy)$
E''	3	-1	0	-2	+1	0	(xz, yz)

Независимое рассмотрение «поведения» орбиталей p_x и p_y или d_{xz} и d_{yz} невозможно.

В заключение приведем таблицу характеров (табл. 11) для еще более высокосимметричной точечной группы T_d (в качестве примера частиц с симметрией T_d можно назвать молекулы CH_4 , CCl_4 ; ионы HgCl_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} и др.):

В этой таблице появился новый тип неприводимых представлений — T (трехкратно вырожденное). Следует также отметить, что в этой таблице, как и в предыдущих, сумма квадратов размерностей представлений равна числу симметрий:

$$g = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24. \quad (\text{XII.10})$$

§ 5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА AB_n С УЧЕТОМ СИММЕТРИИ. МОЛЕКУЛЫ ГИДРИДОВ

Химическая связь в многочисленных молекулах типа AB_n может быть рассмотрена с позиций метода молекулярных орбиталей (см. гл. X, § 5—7). Использование учения о симметрии позволяет уни-

* Не смешивать с операцией покоя E .

фицировать и до известной степени упростить построение системы молекулярных орбиталей. При этом предлагается такая общая схема рассмотрения молекул типа AB_n :

- 1) выбор подходящего по энергии базиса атомных орбиталей атома А;
- 2) классификация с помощью таблиц характеров отобранных базисных атомных орбиталей по симметрии;
- 3) составление подходящих по энергии и симметрии линейных комбинаций атомных орбиталей атомов В;
- 4) вывод молекулярных орбиталей как линейных комбинаций АО;
- 5) примерное расположение по возрастающей энергии полученных молекулярных орбиталей;
- 6) «заселение» молекулярных орбиталей валентными электронами.

В качестве первого примера рассмотрим линейную молекулу BeH_2 (см. гл. X, § 7).

1. Электронная структура атома Be — $1s^2 2s^2 2p^0$. $1s$ -Орбиталь расположена очень глубоко (внутренняя орбиталь) и существенного участия в образовании химической связи принимать не может. $2s$ -орбиталь относится к «подходящим» по энергии орбитальям, т. е. ее энергия близка к энергии $1s$ -орбитали атома водорода. Вакантные $2p$ -орбитали атома Be также могут участвовать в образовании химической связи с атомами водорода. Атомы водорода имеют единственную $1s$ -орбиталь, могущую участвовать в образовании химической связи. Итак, в качестве базиса атомных орбиталей для построения МО BeH_2 отобраны $2s$ -, $2p$ -орбитали Be и $1s$ -орбитали H.

2. Симметрия линейной молекулы BeH_2 — $D_{\infty h}$ *. Орбитали $2s$ и p_z относятся к неприводимым представлениям Σ_g и Σ_u , соответственно (ось z проходит через два атома водорода и атом бериллия), орбитали же p_x и p_y относятся к неприводимому, двукратно вырожденному представлению Π_u . Отнесение АО бериллия по симметрии показано на рис. 63.

3. Линейные комбинации из $1s$ -орбиталей атомов водорода составляются таким образом, чтобы их знаки в линейных комбинациях совпадали со знаками тех атомных орбиталей бериллия, с которыми они перекрываются. Тогда для орбитали σ_g должна быть использована линейная комбинация $1s' + 1s''$ (сокращенно $h_1 + h_2$), а для орбитали σ_u (p_z -орбиталь Be) — линейная комбинация $1s' - 1s''$ (сокращенно $h_1 - h_2$). Орбитали типа π_u (p_x и p_y атома Be) с $1s$ -орбиталями атомов водорода не перекрываются (область «+» перекрывания равна области «-» перекрывания) и эти орбитали оказываются несвязывающими.

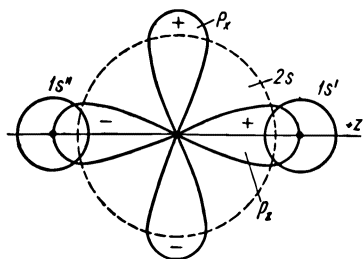


Рис. 63. Орбитали атомов бериллия и водорода в молекуле BeH_2 .

* К этой же группе симметрии относятся все двухатомные молекулы типа A_2 . Соответствующие обозначения МО были использованы в гл. IX.

4. Линейные комбинации атомных орбиталей для перечисленных молекулярных орбиталей следующие:

$$1\sigma_g \quad \psi_1 = 2s + \lambda_1 (h_1 + h_2), \quad (\text{XII.11})$$

$$1\sigma_u \quad \psi_2 = 2p_z + \lambda_2 (h_1 - h_2), \quad (\text{XII.12})$$

при $\lambda = 1$ эти орбитали соответствуют орбиталям ψ'_b и ψ''_b (X.36) и (X.37).

$$\pi_u \begin{cases} \psi_3 = 2p_x \\ \psi_4 = 2p_y \end{cases} \text{ двукратно вырожденная орбиталь,} \quad (\text{XII.13})$$

$$2\sigma_g \quad \psi_5 = 2s - \lambda_3 (h_1 + h_2), \quad (\text{XII.14})$$

$$2\sigma_u \quad \psi_6 = 2p_z - \lambda_4 (h_1 - h_2), \quad (\text{XII.15})$$

при $\lambda = 1$ эти орбитали соответствуют орбиталям ψ'_a и ψ''_a (X.38) и (X.39).

Приведенные уравнения для МО не нормированы. Коэффициенты λ не равны единице. Для связывающих орбиталей они больше единицы (электронная плотность локализована на атомах водорода), для антисвязывающих, наоборот, они меньше единицы.

5. Примерное расположение МО по энергии такое, как на схеме (рис. 64).

6. Четыре валентных электрона (два от атома бериллия и по одному от каждого атома водорода) занимают две нижних по энергии орбитали. Электронная структура молекулы BeH_2 такова $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$.

Рассмотрим в качестве второго примера молекулу H_2O (см. гл. X, § 5).

1. Электронная структура атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$. $1s$ -Орбиталь расположена очень глубоко (очень низкая энергия) и в образовании молекулярных орбиталей существенного участия не принимает. Следующая за $2p$ -вакантная $3s$ -орбиталь расположена очень высоко по своей энергии и по этой причине ее также можно не рассматривать при образовании молекулярных орбиталей воды.

Рис. 64. Молекулярные орбитали BeH_2 .

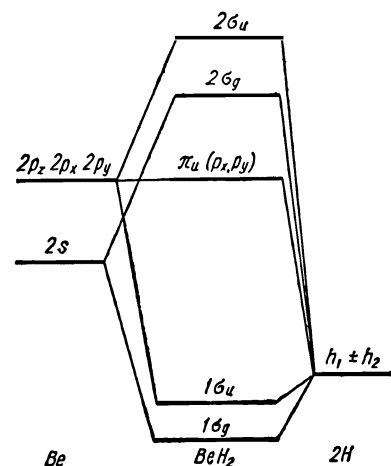


Рис. 64. Молекулярные орбитали BeH_2 .

Подходящими по энергии орбиталями водорода могут быть только $1s$ -орбитали (их линейные комбинации).

Итак, в качестве базиса атомных орбиталей для построения молекулярных орбиталей H_2O отобраны $2s$ - и $2p$ -орбитали атома кислорода и $1s$ -орбитали атомов водорода.

В ходе дальнейших упрощений и приближений можно ограничиться вначале только $2p$ -орбиталями атома О и $1s$ -орбиталями атомов Н. $2s$ -орбитали кислорода будут учтены позднее.

2. На рис. 65 показано, как молекула воды располагается в плос-

кости хог^* . В этом случае орбиталь p_z отвечает неприводимому представлению a_1 , p_x — неприводимому представлению b_1 , а p_y — неприводимому представлению b_2 (см. табл. 10).

3. Линейные комбинации $1s$ -орбиталей атома водорода составляются таким образом, чтобы они имели те же знаки, что и орбитали, с которыми они перекрываются. Очевидно, что для a_1 -орбитали линейная комбинация $h_1 + h_2$ (обе орбитали перекрываются с положительной частью p_z -орбитали), а для b_1 -орбитали линейная комбинация: $h_1 - h_2$. b_2 -Орбиталь (p_y), как видно из рис. 65, не перекрывается с $1s$ -орбиталями атомов водорода и, следовательно, остается несвязывающей.

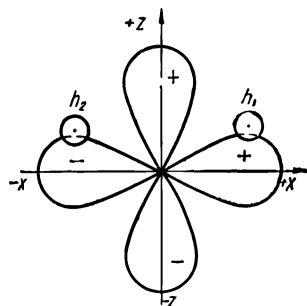


Рис. 65. Орбитали атомов кислорода и водорода в молекуле H_2O .

$2s$ -Орбиталь атома кислорода относится к неприводимому представлению a_1 , то есть к тому же, что и p_z -орбиталь, и поэтому может комбинироваться с $(h_1 + h_2)$ линейной комбинацией орбиталей атомов водорода. В связи с этим энергетический уровень орбитали $2s$ понижается, а сама орбиталь оказывается слабо связывающей.

4. Теперь можно попытаться вывести вид ЛКАО для всех молекулярных орбиталей (МО располагаются в порядке повышения их энергии):

$$1a_1 \quad \psi_1 = 2s + \lambda_1 (h_1 + h_2), \quad (\text{XII.16})$$

$$1b_1 \quad \psi_2 = 2p_x + \lambda_2 (h_1 - h_2), \quad (\text{XII.17})$$

$$2a_1 \quad \psi_3 = 2p_z + \lambda_3 (h_1 + h_2), \quad (\text{XII.18})$$

$$1b_2 \quad \psi_4 = 2p_y, \quad (\text{XII.19})$$

$$2b_1 \quad \psi_5 = 2p_x - \lambda_4 (h_1 - h_2), \quad (\text{XII.20})$$

$$3a_1 \quad \psi_6 = 2p_z - \lambda_5 (h_1 + h_2). \quad (\text{XII.21})$$

Коэффициенты λ_i , как правило, не равны единице, уравнения МО не нормированы.

5. Точное расположение МО по уровням энергии довольно сложная задача, решается она в результате расчетов энергии МО.

В первом приближении можно считать, что «энергия связывания» ΔE_b (разность между энергией низшей АО и энергией связывающей молекулярной орбитали) определяется величиной ¹:

$$\Delta E_b = \frac{k^2 H_1^2 S^2}{H_1 - H_2}, \quad (\text{XII.22})$$

где k — постоянная, равная ~ 1 , S — интеграл перекрывания, H_1 и H_2 — энергии исходных АО. Энергия же антисвязывания (разности

* Используемая здесь система координат несколько отличается от системы в гл. X, § 5, где p_x - и p_y -орбитали ориентированы к атомам H. Для используемой ранее системы координат к представлению a_1 относится линейная комбинация $(p_x + p_y)$, к b_1 — $(p_x - p_y)$; а к b_2 относится орбиталь p_z . Следует отметить, что для метода МО, где орбитали (МО) делокализованы, возможно описание свойств молекулы H_2O в любой из приведенных (здесь и в гл. X, § 5) систем координат, для метода ВС годится лишь та система, где орбитали p_x и p_y ориентированы к атомам водорода.

¹ (XII.22) и (XII.23) получаются из (IX.41) и (IX.42) с учетом (XI.59).

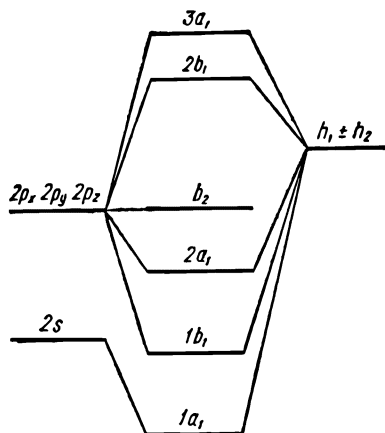


Рис. 66. Молекулярные орбитали H_2O .

между энергией высшей АО и энергией антисвязывающей молекулярной орбитали)

$$\Delta E_a = \frac{k^2 H_2^2 S^2}{H_1 - H_2}. \quad (\text{XII.23})$$

Приведенные уравнения показывают, что уровни связывающей и антисвязывающей орбиталей определяются в первую очередь величиной интегралов перекрывания. Угол НОН равен $\sim 105^\circ$, то есть перекрывание $1s$ -орбиталей атомов водорода значительно большее с b_1 (p_x)-орбиталью, чем с a_1 (p_z)-орбиталью (угол $z\text{OH}$ равен $\sim 53^\circ$, угол $x\text{OH}$ равен $\sim 37^\circ$). Именно поэтому орбиталь $1b_1$ находится ниже, чем орбиталь $2a_1$ (см. схему на рис. 66).

Следует проверить правильность вывода МО с использованием одного упомянутого важного правила: число МО должно быть равно числу АО. Для молекулы H_2O было использовано 4 АО атома кислорода ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) и две АО атома водорода, всего 6 АО кислорода и водорода. В результате получено, как было показано, шесть молекулярных орбиталей молекулы H_2O .

6. В заключение необходимо разместить валентные электроны на полученных молекулярных орбиталях. Общее число валентных электронов равно восьми (шесть от атома кислорода и два от атомов водорода). Электроны заселяют низшие по энергии орбитали и окончательное заселение электронами МО следующее: $(1a_1)^2 (1b_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2$.

Наиболее высокой по энергии заселенной орбиталью является несвязывающая орбиталь $1b_2$.

§ 6. МОЛЕКУЛА CO_2

Молекула CO_2 (см. гл. X, § 9) образована одним атомом углерода с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^2$ и двумя атомами кислорода O' и O'' , каждый с электронной конфигурацией $(1s^2 2s^2 2p^4)$. В качестве базиса для построения молекулярных орбиталей отбираем $2s$ - и $2p$ -орбитали углерода (четыре орбитали) и $2p$ -орбитали кислорода (по три от каждого атома, всего шесть). Итак, в базис для построения молекулярных орбиталей входит десять атомных орбиталей, следовательно, и число молекулярных орбиталей должно также быть равным десяти.

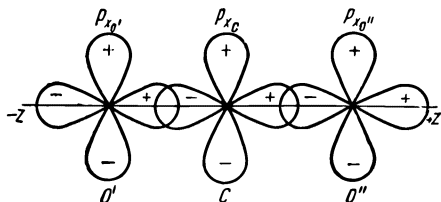


Рис. 67. p -Орбитали атомов углерода и кислорода в молекуле CO_2 (расположенные в плоскости xoz).

Ось z располагается таким образом, что на ней находятся атом углерода и два атома кислорода (рис. 67). При этом получается следующее отнесение атомных орбиталей углерода по симметрии:

$$\begin{array}{cccc} 2s & 2p_z & 2p_x & 2p_y \\ \sigma_g & \sigma_u & \pi_{u_x} & \pi_{u_y} \end{array}$$

В соответствии с принятой нами системой координат (см. рис. 67) линейные комбинации атомных орбиталей кислорода таковы:

$$\begin{array}{ll} \sigma_g & (p_{zO'} - p_{zO''}) \\ \sigma_u & -(p_{zO'} + p_{zO''}) \\ \pi_{u_x} & (p_{xO'} + p_{xO''}) \\ \pi_{u_y} & (p_{yO'} + p_{yO''}) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \sigma_g \\ \sigma_u \\ \pi_{u_x} \\ \pi_{u_y} \end{array}} \right\} \text{двукратно вырожденная орбиталь}$$

$$\begin{array}{ll} \pi_{g_x} & (p_{xO'} - p_{xO''}) \\ \pi_{g_y} & (p_{yO'} - p_{yO''}) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \pi_{g_x} \\ \pi_{g_y} \end{array}} \right\} \text{несвязывающая орбиталь.}$$

Линейные комбинации АО для всех молекулярных орбиталей CO_2 следующие:

$$1\sigma_g \quad \psi_1 = s_C + \lambda_1 (p_{zO'} - p_{zO''}), \quad (\text{XII.24})$$

$$1\sigma_u \quad \psi_2 = p_{zC} - \lambda_2 (p_{zO'} + p_{zO''}), \quad (\text{XII.25})$$

$$1\pi_u \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_3 = p_{xC} + \lambda_3 (p_{xO'} + p_{xO''}), \\ \psi_4 = p_{yC} + \lambda_3 (p_{yO'} + p_{yO''}), \end{array} \right. \quad (\text{XII.26})$$

$$1\pi_u \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_3 = p_{xC} + \lambda_3 (p_{xO'} + p_{xO''}), \\ \psi_4 = p_{yC} + \lambda_3 (p_{yO'} + p_{yO''}), \end{array} \right. \quad (\text{XII.27})$$

$$1\pi_g \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_5 = p_{xO'} - p_{xO''}, \\ \psi_6 = p_{yO'} - p_{yO''}, \end{array} \right. \quad (\text{XII.28})$$

$$1\pi_g \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_5 = p_{xO'} - p_{xO''}, \\ \psi_6 = p_{yO'} - p_{yO''}, \end{array} \right. \quad (\text{XII.29})$$

$$2\pi_u \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_7 = p_{xC} - \lambda_4 (p_{xO'} + p_{xO''}), \\ \psi_8 = p_{yC} - \lambda_4 (p_{yO'} + p_{yO''}), \end{array} \right. \quad (\text{XII.30})$$

$$2\pi_u \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_7 = p_{xC} - \lambda_4 (p_{xO'} + p_{xO''}), \\ \psi_8 = p_{yC} - \lambda_4 (p_{yO'} + p_{yO''}), \end{array} \right. \quad (\text{XII.31})$$

$$2\sigma_g \quad \psi_9 = s_C - \lambda_5 (p_{zO'} - p_{zO''}), \quad (\text{XII.32})$$

$$2\sigma_u \quad \psi_{10} = p_{zC} + \lambda_6 (p_{zO'} + p_{zO''}). \quad (\text{XII.33})$$

Как и прежде, волновые функции МО не нормированы.

Коэффициенты λ для связывающих орбиталей ($1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $1\pi_u$) больше единицы (смещение электронной плотности к атомам кислорода), для антисвязывающих орбиталей эти коэффициенты меньше единицы.

Схематически расположение МО для CO_2 показано на рис. 68.

Двенадцать валентных электронов (четыре от атома углерода и по четыре с p -орбиталей атома кислорода) заселяют молекулярные орбитали таким образом:

$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4.$$

Совершенно аналогично построен катион нитрония (NO_2^+).

При деформации молекулы CO_2 (изгибании) ее симметрия понижается до C_{2v} (ср. молекулу H_2O) и симметрия всех орбиталей изменяется в соответствии со следующей схемой:

$$\begin{array}{cccccc} \sigma_g & \sigma_u & \pi_{u_x} & \pi_{u_y} & \pi_{g_x} & \pi_{g_y} \\ a_1 & b_2 & b_1 & a_1 & a_2 & b_2. \end{array}$$

Отсюда для изогнутой молекулы CO_2 (в электронно-возбужденном состоянии она должна быть изогнута в соответствии с теоремой Реннера ¹⁾ получается последовательность орбиталей, изображенная на рис. 69.

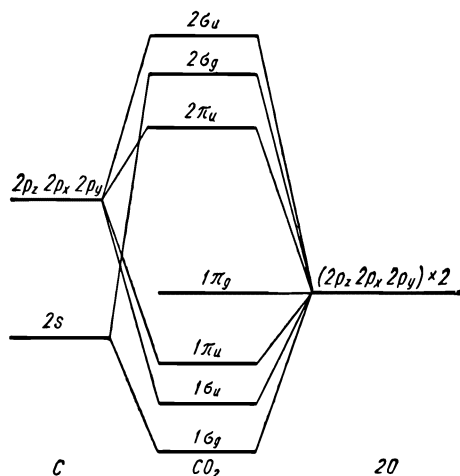


Рис. 68. Молекулярные орбитали CO_2 .

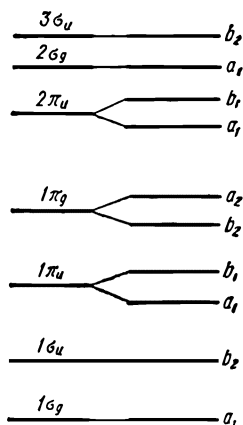


Рис. 69. Расщепление орбиталей молекулы CO_2 при понижении симметрии с $D_{\infty h}$ до C_{2v} .

Порядок расположения полученных орбиталей по энергии зависит от величины валентного угла. При небольших отклонениях угла от 180° порядок увеличения энергии указан на рис. 69, а при значительных отклонениях от 180° порядок существенно изменяется.

§ 7. МОЛЕКУЛЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

В гл. XI были рассмотрены органические молекулы с π -сопряженными связями. В таких молекулах есть и σ -связи, однако они не учитывались при описании π -сопряженных систем. Возможность пренебрежения σ -взаимодействием можно обосновать с позиций теории симметрии.

В качестве примера рассмотрим молекулу бутадиена, детально описанную с позиций теории π -сопряжения в гл. XI. В состав этой молекулы входит четыре атома углерода с четырьмя валентными атомными орбиталями каждый (одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали) и шесть атомов водорода с $1s$ -атомной орбиталью каждый. Всего в молекулу бутадиена, таким образом, входит двадцать две валентных орбитали, которые должны образовать двадцать две молекулярных орбитали. Следовательно, для решения задачи об энергии и о виде молекулярных орби-

¹ По теореме Реннера основное состояние для линейных молекул не может быть вырожденным.

талей бутадиена необходимо составить и решить детерминант 22-го порядка. Решение такого детерминанта — сложная задача. Она сильно упрощается при учете свойств симметрии молекулы.

Молекула *цис*-бутадиена относится к точечной группе C_{2v} , рассмотренной выше.

На рис. 70 показана плоская молекула *цис*-бутадиена, расположенная в плоскости xoz .

Молекула *цис*-бутадиена имеет одну ось симметрии второго порядка, совпадающую с осью z , и две плоскости симметрии, отвечающие плоскостям xoz (плоскость рисунка) и yoz (перпендикулярная к рисунку плоскость, разделяющая молекулу бутадиена пополам). Важно рассмотреть поведение орбиталей относительно плоскости xoz . Все σ -связи (образованные p_x -, p_z - и s -орбиталями) симметричны относительно этой плоскости, операция σ_v (см. табл. 10) не меняет их знака и, следовательно, они относятся к неприводимым представлениям типа A_1 и B_1 . Лишь четыре p_y -орбитали изменяют свой знак при операции σ_v и, следовательно, относятся к неприводимым представлениям типа A_2 и B_2 .

Отсюда вытекает, что орбитали, образующие σ -связи, и орбитали, образующие π -связи, относятся к совершенно различным неприводимым представлениям и, вследствие этого, детерминант 22-го порядка распадается на два детерминанта: 18-го порядка для σ -орбиталей и 4-го порядка для π -орбиталей. Анализ по симметрии, таким образом, дает основание рассматривать σ -связи и π -связи отдельно.

Применение учения о симметрии к молекуле бутадиена позволяет также свести детерминант 4-го порядка к двум детерминантам 2-го порядка. Такое упрощение детерминанта для молекулы бутадиена не дает большого выигрыша во времени при расчетах, однако для более громоздких молекул оно оправдано, ибо упрощает расчеты.

В качестве простейшего примера рассмотрим и применение учения о симметрии и теории групп к молекуле бутадиена.

Последовательность проводимых операций здесь следующая.

Исходя из орбиталей атомов 1, 2, 3 и 4, получаем при действии оператора σ_v (отражение в плоскости yoz) такие орбитали симметрии:

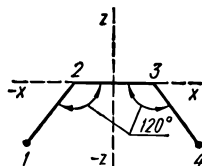


Рис. 70. Ориентация молекулы *цис*-бутадиена в плоскости xoz .

$$B_2 \begin{cases} f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(1) + \varphi(4)], \\ f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(2) + \varphi(3)], \end{cases} \quad \begin{matrix} (XII.34) \\ (XII.35) \end{matrix}$$

$$A_2 \begin{cases} f_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(1) - \varphi(4)], \\ f_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(2) - \varphi(3)]. \end{cases} \quad \begin{matrix} (XII.36) \\ (XII.37) \end{matrix}$$

Нормирующий множитель везде равен $\frac{1}{\sqrt{2}}$. При отражении в плоскости *yoz* атом 1 переходит в положение 4, а атом 2 — в положение 3. При этом, как видно из таблицы, неприводимое представление B_2 описывает симметричные относительно плоскости *yoz* преобразования (характер по σ_v равен +1), а неприводимое представление A_2 отвечает антисимметричным преобразованиям относительно этой плоскости (характер по σ_v равен -1). Используя орбитали симметрии, можно построить два детерминанта 2-го порядка, отвечающих неприводимым представлениям B_2 (первый детерминант) и A_2 (второй детерминант):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} H_{33} - E & H_{34} \\ H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0.$$

При этом

$$H_{11} = \int f_1 \hat{H} f_1 dV, \quad H_{12} = H_{21} = \int f_1 \hat{H} f_2 dV, \quad H_{22} = \int f_2 \hat{H} f_2 dV \text{ и т. д.}$$

После подстановки атомных орбиталей из уравнений (XII.34), (XII.35), (XII.36) и (XII.37) получаем:

$$H_{11} = \frac{1}{2} \int [\varphi(1) + \varphi(4)] \hat{H} [\varphi(1) + \varphi(4)] dV, \quad (\text{XII.38})$$

$$H_{11} = \frac{1}{2} \left[\int \varphi(1) \hat{H} \varphi(1) dV + \int \varphi(1) \hat{H} \varphi(4) dV + \int \varphi(4) \hat{H} \varphi(1) dV + \right. \\ \left. + \int \varphi(4) \hat{H} \varphi(4) dV \right]. \quad (\text{XII.39})$$

Первый и четвертый интегралы в скобках равны обычным кулоновским интегралам (α) (см. гл. XI, § 3), а второй и третий интегралы равны нулю, так как взаимодействием между несоседними атомами обычно пренебрегают.

Отсюда

$$H_{11} = \alpha. \quad (\text{XII.40})$$

Аналогично

$$H_{22} = \frac{1}{2} \int [\varphi(2) + \varphi(3)] \hat{H} [\varphi(2) + \varphi(3)] dV, \quad (\text{XII.41})$$

$$H_{22} = \frac{1}{2} \left[\int \varphi(2) \hat{H} \varphi(2) dV + \int \varphi(2) \hat{H} \varphi(3) dV + \int \varphi(3) \hat{H} \varphi(2) dV + \right. \\ \left. + \int \varphi(3) \hat{H} \varphi(3) dV \right]. \quad (\text{XII.42})$$

Первый и четвертый интегралы в скобках равны кулоновским интегралам α , а второй и третий — резонансным β (взаимодействие между соседними атомами). Отсюда

$$H_{22} = \alpha + \beta \quad (\text{XII.43})$$

Аналогично для других матричных элементов находим:

$$H_{12} = H_{21} = \beta, \quad (\text{XII.44})$$

$$H_{33} = \alpha, \quad (\text{XII.45})$$

$$H_{44} = \alpha - \beta, \quad (\text{XII.46})$$

$$H_{34} = H_{43} = \beta. \quad (\text{XII.47})$$

После подстановки полученных матричных элементов в детерминанты 2-го порядка находим:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0.$$

После деления на β и использования обозначения

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x \quad (\text{XII.48})$$

получаем:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x - 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая эти детерминанты, получаем два квадратных уравнения:

$$x^2 + x - 1 = 0, \quad (\text{XII.49})$$

$$x^2 - x - 1 = 0. \quad (\text{XII.50})$$

Корни этих уравнений соответственно равны:

$$x_{1,2} = -\frac{1}{2} (1 \pm \sqrt{5}),$$

$$x_{3,4} = +\frac{1}{2} (1 \pm \sqrt{5}).$$

Эти решения совпадают с решениями, полученными без применения анализа по симметрии (гл. XI, § 3). Значения энергии орбиталей получаются следующими ($\sqrt{5} = 2,24$):

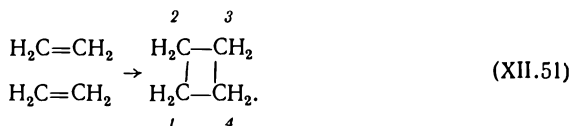
$$B_2 \begin{cases} E_1 = \alpha + 1,62\beta \\ E_2 = \alpha - 0,62\beta \end{cases} \quad A_2 \begin{cases} E_3 = \alpha + 0,62\beta \\ E_4 = \alpha - 1,62\beta \end{cases}.$$

Низшими по энергии оказываются две связывающие орбитали с симметрией B_2 и A_2 (E_1 и E_3), а высшими — две антисвязывающие с симметрией B_2 и A_2 (E_2 и E_4).

§ 8. СОХРАНЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ (ПРАВИЛО ВУДВОРДА—ГОФФМАНА)

В 1965 г. Р. Вудворд и Р. Гоффман сформулировали довольно простое правило для теоретической трактовки всех синхронных (согласованных) реакций. Оно заключается в том, что легко протекают реакции *при соответствии между характеристиками орбитальной симметрии реагентов и продуктов реакции*. Если такого соответствия нет, реакция протекает крайне медленно, поскольку она «запрещена по симметрии».

Данное правило удобно проиллюстрировать на простейшей синхронной реакции образования цикlobутана из двух молекул этилена:



Как видно, при этой реакции две π -связи молекул этилена превращаются в две σ -связи (1—2 и 3—4) молекулы циклобутана. π -Орбитали этилена могут быть связывающими (π) и разрыхляющими (π^*), их конфигурация показана на рис. 71.

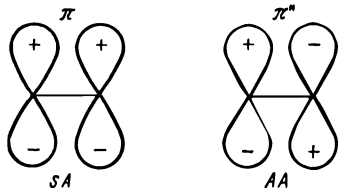


Рис. 71. π -Молекулярные орбитали этилена.

Символ S обозначает симметричность относительно плоскости симметрии, а A — антисимметричность относительно этой же плоскости. Первый индекс относится к плоскости, проходящей через середину молекулы, а второй — к плоскости, проходящей «вдоль» молекулы.

Интересующие нас комбинации из двух σ -связей циклобутана могут быть четырех типов (рис. 72): a и b комбинации получаются при взаимодействии π -связывающих орбиталей этилена; а β и z — при комбинации антисвязывающих π^* -орбиталей этилена (см. рис. 73).

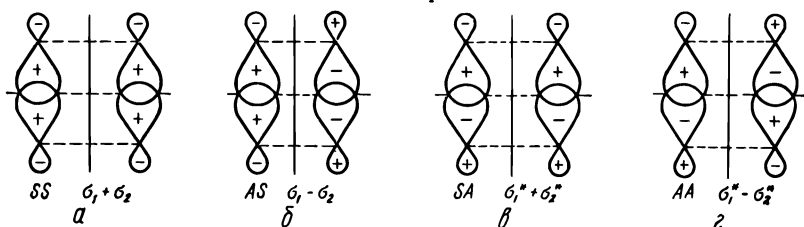


Рис. 72. Симметрия σ -орбиталей (1—2 и 3—4) циклобутана.

Схема уровней энергии для двух молекул этилена и двух образующихся σ -связей бута́на приведена на рис. 74.

Два нижних уровня двух молекул этилена SS и SA не совпадают по симметрии с двумя нижними уровнями σ -связей циклобутана (SS ,

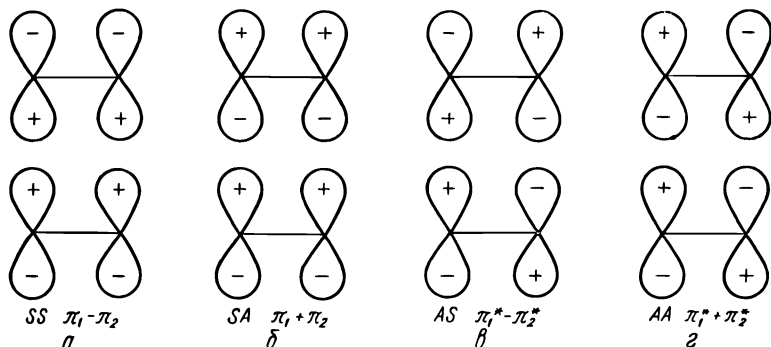
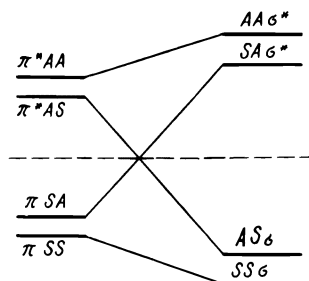


Рис. 73. Возможные взаимные ориентации π -МО этилена при образовании молекулы циклобутана.

AS). Реакция (XII.51), следовательно, будет запрещенной по симметрии. Однако при промотировании одного из электронов в молекуле этилена на возбужденный π^* -уровень двумя уровнями комбинаций

рис. 74. Схема энергетических уровней двух параллельно ориентированных молекул этилена и двух σ -связей циклобутана.



молекул этилена будут SS ($\pi\pi$) и AS ($\pi^*\pi^*$). Реакция окажется разрешенной по симметрии (нижние уровни σ -связей в циклобутане имеют симметрию SS и AS). Запрещение по симметрии в данном случае снимается в результате фотохимического возбуждения исходных молекул (перенос электрона с π - на π^* -орбиталь).

§ 9. ПРИМЕНЕНИЕ УЧЕНИЯ О СИММЕТРИИ ПРИ ВЫВОДЕ ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Вопрос о гибридизации и гибридных орбиталях был рассмотрен достаточно подробно в гл. IX, § 7, 8. Здесь будут изложены лишь требования, которые с точки зрения симметрии предъявляются к атомным орбиталям, образующим гибридные орбитали.

Для решения этой задачи необходимо установить, какому представлению должна отвечать совокупность гибридных орбиталей. Полученное представление обычно приводимо и его необходимо свести к неприводимым представлениям, а после этого определить атомные орбитали, соответствующие найденным неприводимым представлениям.

Рассмотрим для примера один довольно хорошо изученный случай гибридизации: тригональная гибридизация по σ -типу. При тригональной гибридизации в одной плоскости образуются три связи, расположенные по отношению друг к другу под углами в 120° .

Для составления представления необходимо прежде всего определить точечную группу симметрии данной фигуры. Как видно, точечная группа симметрии в данном случае — D_{3h} . В табл. 11 приводится таблица характеров для этой точечной группы.

Теперь необходимо провести последовательно указанные операции симметрии и каждый раз отмечать число связей, остающихся неизменными. Очевидно, что при операции покая (E) все три связи неизменны и характер представления равен 3. При повороте на 120° , наоборот, ни одной связи не останется на месте и характер представления равен 0. В качестве осей симметрии второго порядка выбираются поочередно каждая из трех связей. При этом на месте остается всегда только одна связь, следовательно, характер представления в данном случае равен 1.

Рассуждая аналогичным образом, найдем для последующих операций симметрии такие характеры: σ_h — 3 (σ -связи при отражении в плоскости чертежа не изменяют свой знак), S_6 — 0 (при повороте на 120° все связи смещаются) и σ_v — 1 (эта операция до некоторой степени аналогична операции C_2 , так как плоскость отражения каждый раз проходит через одну из связей).

В результате проделанных операций получается такое представление для гибридных орбиталей, находящихся в одной плоскости и ориентированных по отношению друг к другу под углами в 120° :

$$\begin{array}{ccccccc} E & 2C_3 & 3C_2 & \sigma_h & 2S_3 & 3\sigma_v & \\ \Pi & 3 & 0 & 1 & 3 & 0 & 1. \end{array}$$

Такого представления в таблице характеров нет и, следовательно, оно относится к приводимым представлениям. Свести его к неприводимым представлениям можно при помощи формул (XII.3) и (XII.4):

$$\Pi = A'_1 + E'.$$

Как видно, тригонально гибридизированные орбитали должны включать одну из орбиталей представления A'_1 : (s или d_{z^2}) и две орбитали, относящиеся к представлению E' (p_x, p_y или $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$).

Таблица 12

Наиболее распространенные типы гибридизации (σ -связь)

Молекулы	Геометрия	Атомные орбитали, образующие гибридные орбитали
MX_2	Линейная молекула	$sp_z, d_{z^2}p_z$
MX_2	Изогнутая »	$p_xp_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
MX_3	Плоский треугольник	$sp_xp_y, d_{z^2}p_xp_y, sd_{x^2-y^2}d_{xy}, d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}$
MX_3	Треугольная пирамида	$p_xp_yp_z, d_{x^2-y^2}d_{xy}p_z$
MX_4	Тетраэдр	$sp_xp_yp_z, sd_{xy}d_{xz}d_{yz}$
MX_4	Квадрат	$d_{x^2-y^2}, sp_xp_y, d_{x^2-y^2}d_{z^2}p_xp_y$
MX_5	Тригональная бипирамида	$d_{z^2}sp_xp_yp_z, d_{z^2}d_{xy}d_{x^2-y^2}sp_z$
MX_6	Тетрагональная пирамида	$d_{z^2}d_{x^2-y^2}sp_xp_y, p_zp_xp_yd_{z^2}d_{x^2-y^2}$
MX_6	Октаэдр	$d_{z^2}d_{x^2-y^2}sp_xp_yp_z$

Отсюда вытекает, что возможны четыре различных комбинации орбиталей, образующих три гибридных орбитали, расположенных в одной плоскости (σ -связи):

$$sp_xp_y, d_{z^2}p_xp_y, sd_{x^2-y^2}d_{xy}, d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}.$$

Один из этих случаев был рассмотрен ранее (sp^2 -гибридизация).

Для дальнейшего отбора оптимальной комбинации орбиталей необходимо руководствоваться энергетическими критериями.

Аналогичные приемы позволяют установить наборы атомных орбиталей для различных типов гибридизации. Полученные результаты приводятся в табл. 12.

Глава XIII

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ. ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

§ 1. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ *d*- и *f*-ОРБИТАЛЕЙ. ПОНЯТИЕ «ХРОМОФОР»

В предыдущих главах рассматривались химические связи, образованные преимущественно *s*- и *p*-атомными орбиталями.

d- и *f*-Атомные орбитали также образуют химические связи, но поведение их при формировании химических связей несколько отличается от поведения *s*- и *p*-орбиталей.

При взаимодействии *d*-орбиталей могут образовываться не только σ - и π -связи, но и δ -связи (см. гл. X, § 2), т. е. такие связи, в которых четыре области перекрывания находятся на перпендикулярах к линии связи. С этой точки зрения *d*-орбитали можно подразделить на три типа АО: σ (d_{z^2}), π (d_{xz} и d_{yz}), δ (d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$). При такой классификации предполагается, что линия связи совпадает с координатной осью *z*. При взаимодействии *f*-орбиталей появляется еще больше возможностей образования различных по симметрии (в точечных группах $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$) пар орбиталей. Правда, из-за слабого перекрывания *f*-орбиталей обнаружить на опыте такие связи не удается.

В отличие от *s*- и *p*-орбиталей электроны могут размещаться на отдельных *d*- и *f*-орбиталях атомов и ионов по одному, при этом получаются частицы с открытыми (незаполненными) электронными оболочками, характеризующиеся высоким значением суммарного спинового числа. Для *s*- и *p*-орбиталей такое заполнение скорее исключение, а получающиеся частицы, как правило, неустойчивы, они имеют свободно-радикальный характер. Ионы с частично заполненной *d*-оболочкой обычно парамагнитны и часто образуют окрашенные соединения.

Окраска соединений, в состав которых входят ионы с частично заполненной *d*-оболочкой, определяется также числом, природой и пространственным расположением ближайших неметаллических атомов вокруг катиона переходного элемента. Такие образования получили название «хромофоров». Ниже в качестве примера приведено несколько хромофоров: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ — ион Co^{2+} в середине тетраэдра и четыре иона хлора по его вершинам; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ — ион Ni^{2+} в середине октаэдра и шесть атомов азота по его вершинам; $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ — ион Cr^{3+} в середине октаэдра и шесть атомов кислорода по его вершинам.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Основы теории кристаллического поля были сформулированы Г. Бете в 1929 г. в его классической работе «Расщепление термов в кристалле». В дальнейшем теория была развита Ван-Флеком,

главным образом, применительно к магнитным свойствам кристаллов, содержащих парамагнитные ионы. Но лишь в 50-х годах теория кристаллического поля достигла расцвета, когда на ее основе были объяснены не только магнитные, но и спектральные, электрические, термодинамические и радиоспектроскопические свойства систем, в состав которых входят ионы с незаполненными d - или f -оболочками. Теория кристаллического поля применима как к кристаллам, так и к комплексным ионам в растворе и вообще к любым системам, в которых есть «хромофоры».

Основные положения теории кристаллического поля таковы:

1. Между составными частями комплекса (в качестве «комплекса» может рассматриваться и участок кристаллической решетки типа $[MX_n]$)

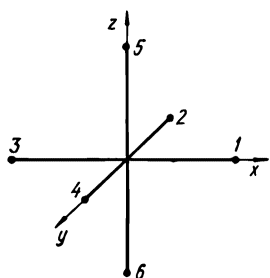


Рис. 75. Расположение и нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе.

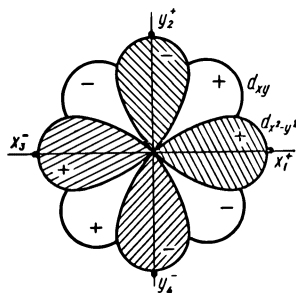


Рис. 76. d -Орбитали в плоскости xoy .

существует только *электростатическое взаимодействие*. Оно может быть двух типов: ион-ионное (см. гл. VII, § 1), например, в комплексном ионе $[CoCl_4]^{2-}$; ион-дипольное (см. гл. VII, § 8), в качестве примера можно привести акваионы и аминоионы переходных металлов.

2. Окружающие центральный ион частицы (лиганды) рассматриваются *бесструктурно* как шары определенного заряда и радиуса или шары с определенными дипольными моментами.

3. *Центральный ион* рассматривается *детально* с учетом его электронной структуры и применением квантово-механических законов для описания поведения электронов, находящихся на d - и f -оболочках.

В качестве примера рассмотрим простейшую систему, состоящую из иона, имеющего один d -электрон (например, Ti^{3+}), и шести лигандов (например, F^-). Лиганды располагаются на трех координатных осях по вершинам октаэдра. Нумерация лигандов указана на рис. 75 (лиганды 1, 3 расположены на оси x ; 2, 4 на оси y и 5, 6 на оси z). Все три сечения октаэдра по координатным плоскостям (xoy , zoy и xoz) совершенно равноценны и неразличимы.

В плоскости xoy находятся две d -орбитали: d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$.

В плоскостях xoz и yoz находится, соответственно, по паре орбиталей $d_{z^2-x^2}$, d_{xz} и $d_{z^2-y^2}$, d_{yz} . Вместо двух орбиталей $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$ берется их линейная комбинация $d_{3z^2-r^2}$, часто обозначаемая просто как d_{z^2} (см. гл. IV, § 13). Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} в октаэдре совершенно

аналогичны и относятся к одному трехкратно вырожденному представлению T_{2g} . Они ориентированы вдоль биссектрис координатных плоскостей.

Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} ориентированы вдоль осей координат и относятся к двукратно вырожденному неприводимому представлению E_g .

В газообразном ионе титана Ti^{3+} все пять d -орбиталей равноценны по энергии и образуют пятикратно вырожденный терм 2D (гл. VI. § 3, 4). В октаэдрическом комплексе (рис. 75 и 76) d -орбитали имеют различную энергию: e_g -орбитали ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}), расположенные на координатных осях, испытывают более сильное электростатическое отталкивание от лигандов (расположенных также на осях), чем t_{2g} -орбитали (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}), ориентированные между координатными осями. Вследствие этого происходит расщепление пятикратно вырожденного D -терма на два новых терма: трехкратно вырожденный T_{2g} -терм и двукратно вырожденный E_g -терм:

$${}^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g.$$

Расстояние между E_g - и T_{2g} -термами обозначается через $10Dq$ (иногда Δ). E_g -терм по энергии выше, чем T_{2g} -терм (см. схему на рис. 77). Единственный d -электрон может находиться либо на одной из t_{2g} -орбиталей, либо на одной из e_g -орбиталей. Следовательно, в комплексном ионе $[TiF_6]^{3-}$ возможен только один электронный переход ($E_g \leftarrow T_{2g}$) и в спектре поглощения такого соединения должна наблюдаться лишь одна спектральная полоса.

При понижении симметрии поля происходит дальнейшее расщепление термов. Так, например, при переходе к вытянутой тетрагональной бипирамиде (атомы 5 и 6 удаляются от начала координат в противоположные стороны)¹ сечения xy и xz (yz) перестают быть равноценными, так же, как и координатная ось z отличается от осей x и y . В связи с этим появляется вместо двух двух различных типа орбиталей (см. рис. 77): E_g (d_{xz} , d_{yz}), B_{2g} (d_{xy}), A_{1g} (d_{z^2}), B_{1g} ($d_{x^2-y^2}$). В спектре такого гипотетического иона должны наблюдаться три полосы ($B_{2g} \leftarrow E_g$, $A_{1g} \leftarrow E_g$ и $B_{1g} \leftarrow E_g$).

По числу полос в спектрах поглощения комплексных ионов во многих случаях можно судить о симметрии хромофора (ближайшего окружения иона).

При расположении лигандов по вершинам куба или тетраэдра число компонентов расщепления D -терма сохраняется, однако уровни T_2 и E

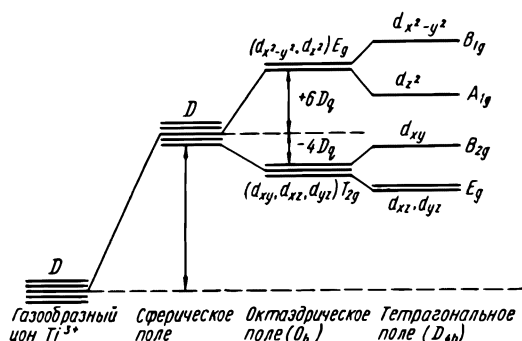


Рис. 77. Воздействие электрического поля на d -орбитали иона Ti^{3+} .

¹ Тот же самый результат получается при замене двух ионов фтора, находящихся на оси z , двумя другими ионами, создающими более слабое поле.

обращаются: низшим по энергии оказывается E -уровень, а высшим — T_2^* . Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} находятся дальше от лигандов, чем орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Величина расщепления термов в тетраэдре составляет лишь $4/9$ величины расщепления в октаэдре с теми же лигандами. Объясняется это меньшим числом лигандов (4 вместо 6) и меньшими различиями в их отталкивающем действии на электроны, находящиеся на d -орбиталях.

§ 3. НЕСКОЛЬКО d -ЭЛЕКТРОНОВ. СЛАБЫЕ ПОЛЯ

При нескольких d -электронах задача осложняется тем, что необходимо учитывать не только взаимодействие d -электронов с полем, созданным лигандами, но и отталкивание d -электронов друг от друга. Вследствие межэлектронного отталкивания в многоэлектронных системах появляется несколько энергетических уровней, отвечающих нескольким термам. Вывод системы термов для различных электронных конфигураций был рассмотрен в гл. VI, § 3—7.

Полученные термы вследствие действия электростатического поля в хромофоре подвергаются дальнейшему расщеплению, однако слабые поля не расстраивают до конца взаимодействия, существовавшего в газообразном ионе.

Задача о числе компонентов расщепления данного терма в поле с заданной симметрией решается с применением математического аппарата теории групп (см. гл. XII, § 3 и 4).

Каждому терму в поле данной симметрии отвечает определенное представление. Для термов сферически симметричных ионов представление составляется с использованием довольно простой формулы:

$$\chi = \frac{\sin(2L+1)\frac{\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}} \quad (\text{XIII.1})$$

где χ — характер представления, φ — элементарный угол поворота при операции C_n или S_n (для операции отражения величина φ принимается равной 180°), L — орбитальное квантовое число атома.

В качестве простейшего примера рассмотрим расщепление D -терма в тетраэдрическом поле (T_d).

Таблица характеров для этой точечной группы приведена в табл. 11.

Для D -терма формула (XIII.1) имеет вид ($L = 2$):

$$\chi = \frac{\sin\frac{5}{2}\varphi}{\sin\frac{\varphi}{2}} \quad (\text{XIII.2})$$

При операции E $\varphi = 0$ и для соответствующего характера получается неопределенность:

$$\chi(E) = \frac{0}{0}.$$

* В группе симметрии тетраэдра T_d центр инверсии отсутствует, поэтому индекс g опущен.

Используя правило Лопиталя для раскрытия неопределенности, получаем:

$$\chi(E) = \frac{\frac{5}{2} \cos \frac{5}{2} \varphi}{\frac{1}{2} \cos \frac{\varphi}{2}}. \quad (\text{XIII.3})$$

Если $\varphi = 0$, то

$$\chi(E) = 5.$$

Для нахождения характеров воздействия операций C_3 подставляем в (XIII.2) $\varphi = 120^\circ$ и получаем:

$$\chi(C_3) = -1.$$

Характеры операций C_2 и σ_d находятся при подстановке $\varphi = 180^\circ$:

$$\chi(C_2) = \chi(\sigma_d) = 1.$$

Наконец, при подстановке в (XIII.2) $\varphi = 90^\circ$ получаем для S_4 :

$$\chi(S_4) = -1.$$

Приводимое представление для термина D , следовательно, имеет такой вид:

E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
5	-1	1	-1	1.

При помощи формул (XII.3) и (XII.4) можно установить, что данное представление может быть выражено как сумма двух неприводимых представлений T_2 и E :

$$D = T_2 + E.$$

Такой же вывод был получен в предыдущем параграфе на основе элементарных рассуждений, без применения математического аппарата теории групп.

Однако для двух и более электронов без применения теории групп решить задачу о расщеплении термов в полях различной симметрии практически невозможно.

Для решения этой задачи существуют приближения, представляющие собой два крайних случая:

1) *Приближение слабого поля*: решающую роль играет *межэлектронное отталкивание*, «сила» кристаллического поля (отталкивание электронов отрицательными зарядами лигандов) мала и поле слабо расстраивает («возмущает») движение электронов. В спектре поглощения хромофора можно обнаружить «первоначальные» расщепленные термы.

2) *Приближение сильного поля*: *отталкивание электронов отрицательными зарядами лигандов* значительно больше, чем межэлектронное отталкивание; появляется новая система орбиталей (например, t_{2g} - и e_g -орбитали вместо пяти d -орбиталей), заселяемая электронами. В спектрах поглощения иногда невозможно обнаружить первоначальные термы газообразного иона.

Наибольшие трудности представляют промежуточные случаи; такие задачи приходится решать, используя одно из «крайних» допущений и внося затем ряд поправок.

В этом параграфе будет рассмотрено приближение слабого поля. В качестве простейшей многоэлектронной системы можно выбрать электронную конфигурацию d^2 (к таким системам относятся ионы V^{3+} , Ti^{2+} , Cr^{4+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} и др.).

Электронная конфигурация d^2 характеризуется таким набором термов: 3F , 3P , 1G , 1D , 1S (см. гл. VI, § 5, 9). Наиболее интересны здесь два триплетных терма 3F ($L = 3$) и 3P ($L = 1$). Первый из них — основной, второй имеет ту же мультиплетность (3), что и основной, а соот-

Таблица 13

Таблица характеров точечной группы O

E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	Координаты или АО
A_1 1	1	1	1	1	s
A_2 1	1	1	—1	—1	—
E 2	—1	2	0	0	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2$
T_1 3	0	—1	—1	1	x, y, z
T_2 3	0	—1	1	—1	xy, xz, yz
$\Pi(F)$ 7	1	—1	—1	—1	
$\Pi(P)$ 3	0	—1	—1	1	

ветствующие спектральные переходы между термами одинаковой мультиплетности наиболее интенсивные (разрешены по мультиплетности).

Рассмотрим расщепление термов F и P в октаэдрическом поле (в качестве примера можно привести хромофор $[VCl_6]^{3-}$). Применение уравнения (XIII.1) для нахождения представлений $\Pi(F)$ и $\Pi(P)$ в поле симметрии O дает результаты, приведенные в табл. 13.

В точечной группе O^1 нет центра симметрии и плоскостей симметрии, поэтому отсутствуют индексы g и u у неприводимых представлений. В точечной группе O_h эти элементы симметрии есть и поэтому появляются соответствующие индексы g и u . Все d -орбитали имеют четный характер, поэтому все получающиеся при расщеплении терма компоненты могут иметь индексы g .

Использование формул (XII.3) и (XII.4) дает возможность свести полученное представление терма F (см. табл. 13) к сумме неприводимых представлений:

$$\Pi(F) = A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}.$$

Представление терма P , как видно из табл. 13, неприводимое и отвечает представлению T_{1g} .

Расщепление термов для конфигурации d^2 изображено на рис. 78.

¹ Точечная группа симметрии O сходна с группой O_h , однако в ней меньше операций симметрии. Конечные результаты аналогичны.

В спектре $[\text{VCl}_6]^{3-}$ должны наблюдаться три полосы, отвечающие переходам: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (8Dq)$,

$${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (18Dq), \quad {}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3T_{1g} (15B' + 6Dq),$$

B' — параметр Рака.

На опыте удалось наблюдать лишь два перехода: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ и ${}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3T_{1g}$, равные по энергии для $[\text{VCl}_6]^{3-}$ 11 000 и 18 000 см^{-1} , соответственно. Переход ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ замаскирован другими спектральными полосами (полосы переноса заряда, внутрилигандные полосы). По энергии этих двух переходов можно вычислить спектральные параметры:

$$10Dq = \frac{11\,000 \cdot 10}{8} = 13\,800 \text{ см}^{-1},$$

$$B' = \frac{18\,000 - 0,6 \cdot 13\,800}{15} = 650 \text{ см}^{-1}.$$

Значения $10Dq$ и B' , однако, нуждаются в исправлении и уточнении. Дело в том, что термы $T_{1g} (F)$ и $T_{1g} (P)$ имеют одинаковую симметрию и поэтому взаимно отталкиваются. Энергия перехода ${}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$ на самом деле равна $15B' + 6Dq + 2E_k$ (E_k — половина энергии отталкивания между термами), а энергия перехода ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ равна $8Dq + E_k$. Учет энергии отталкивания между термами ($E_k = 1400 \text{ см}^{-1}$) дает возможность исправить величины спектральных параметров:

$$10Dq = \frac{(11\,000 - 1400) 10}{8} = 12\,000 \text{ см}^{-1},$$

$$B' = \frac{18\,000 - 1400 \cdot 2 - 0,6 \cdot 12\,000}{15} = 530 \text{ см}^{-1}.$$

Теперь можно попытаться оценить и положение третьей полосы

$${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (F), \text{ равное } 18Dq + E_k,$$

$$1,8 \cdot 12\,000 + 1\,400 = 23\,000 \text{ см}^{-1}.$$

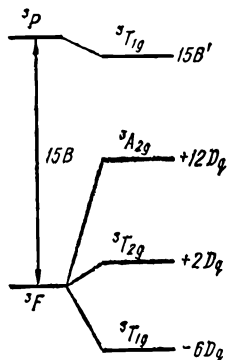
Как видно, данная полоса должна наблюдаться при 23 000 см^{-1} . К сожалению, в этой же области спектра существует частичное поглощение света за счет других спектральных переходов.

Значение B для газообразного иона V^{3+} равно 850 см^{-1} .

При комплексообразовании, а также при образовании химических соединений параметр B уменьшается, что свидетельствует об уменьшении межэлектронного отталкивания в связанном ионе по сравнению со свободным ионом. При образовании химических связей электронные облака «расширяются» вследствие перехода части электронной плотности с центрального иона на лиганды.

Отношение

$$\beta = \frac{B'}{B} \quad (\text{XIII.4})$$



Рс. 78. Изменение триплетных термов d^3 -иона в октаэдрическом поле (симметрия O_h).

$^3H, ^5D$; для d^5 — $^2S, ^2P, ^2D$ (3), 2F (2), 2G (2), $^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$.

В скобках указано, сколько раз данный терм повторяется в системе термов (энергии термов с одинаковым обозначением существенно отличаются друг от друга). Основной терм всегда приводится последним в строке. Затем определяются компоненты расщепления термов в поле данной симметрии при помощи приемов, описанных выше. Рас-

Таблица 14

Корреляции между неприводимыми представлениями в различных точечных группах симметрии ¹

O_h	T_d	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}	D_3
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	B_1	A_1	A_2
E_g	E	$A_{1g} + B_1$	$A_1 + B_1$	$2A_1$	E
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$B_1 + A_2 + B_2$	$A_2 + E$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$B_1 + A_2 + B_2$	$A_1 + E$

¹ Неприводимые представления только для d - и s -орбиталей (l — четное число).

щепление термов в полях октаэдрической симметрии следующее: терм $S \rightarrow A_{1g}$; $P \rightarrow T_{1g}$;

$$D \rightarrow T_{2g} + E_g; \quad F \rightarrow A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}; \quad G \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}.$$

Если симметрия хромофора отличается от октаэдрической, то используют таблицы характеров для соответствующих точечных групп симметрии. В этом случае можно также воспользоваться соответствующими корреляциями между компонентами терма в полях различной симметрии. После определения компонентов расщепления термов в октаэдрическом поле при помощи приведенной ниже таблицы легко можно найти компоненты расщепления в полях с другой симметрией (табл. 14).

Энергия компонентов расщепления термов в октаэдрическом поле находится по диаграмме Танабе — Сугано. Отсюда же можно найти спектральные параметры $10Dq$ и B' .

§ 4. НЕСКОЛЬКО d -ЭЛЕКТРОНОВ. СИЛЬНЫЕ ПОЛЯ

Приближение сильного поля предполагает, что сила кристаллического поля весьма значительна и превосходит по величине силы межэлектронного отталкивания. Поэтому первоначальные d -орбитали уже не описывают хромофоров, а электроны размещаются на новых орбиталях, возникших вследствие расщепления d -уровня в кристаллическом поле. Так, например, в октаэдрическом поле, как было показано, появляются два типа орбиталей: более низко расположенные трехкратно вырожденные t_{2g} и находящиеся несколько выше двукратно вырожденные e_g .

Подход с точки зрения приближения сильного поля проиллюстрируем на том же ионе V^{3+} с d^2 -конфигурацией. В качестве примера выберем комплексный ион $[V(CN)_6]^{3-}$ с наблюдаемыми спектральными полосами: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ $22\,200\text{ см}^{-1}$ и ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$ $28\,600\text{ см}^{-1}$. Переход ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ должен находиться в ультрафиолетовой части спектра и из-за наложения других спектральных полос не наблюдается.

Орбитали t_{2g} расположены ниже барицентра («центра веса») на величину $4Dq$, а орбитали e_g находятся над барицентром и имеют энергию, равную $6Dq$. Правило барицентра: сумма произведений энергии на кратность вырождения термина должна равняться энергии нерасщепленного термина. В нашем случае: $(-4Dq) \cdot 3 + 6Dq \cdot 2 = 0$.

Для d^2 -иона возможны 3 электронных конфигурации: $(t_{2g})^2$ — наиболее низкая по энергии, $(t_{2g})^1(e_g)^1$ и $(e_g)^2$ — наиболее высокая по энергии.

Для определения симметрии полученных электронных конфигураций можно воспользоваться так называемыми «прямыми произведениями» неприводимых представлений. Прямые произведения находят как произведения характеров соответствующих представлений. Так, например, для произведения $(T_2 \times E)$ в точечной группе O при помощи табл. 13 находим:

$$\begin{array}{cccccc} E & 8C_3 & 3C_2 & 6C_2' & 6C_4 & \\ 6 & 0 & -2 & 0 & 0. \end{array}$$

Легко можно показать (см. упражнение 3-XIII), что данное представление приводимое и может быть выражено как сумма двух неприводимых представлений T_1 и T_2 , т. е. $E \times T_2 = T_1 + T_2$.

Следовательно, электронной конфигурации $(t_{2g})^1(e_g)^1$ должны отвечать два термина: T_{1g} и T_{2g} . Один из термов (T_{1g}) отвечает расположению d -орбиталей в одной плоскости (например, орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} находятся в плоскости xy), второй терм (T_{2g}) отвечает расположению d -орбиталей в различных плоскостях (например, орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xz} ориентированы в различных плоскостях). Естественно, что в первом случае межэлектронное отталкивание больше, чем во втором, и термы T_{1g} и T_{2g} отличаются по энергии.

Прямые произведения для двух других конфигураций равны ¹:

$$\begin{aligned} T_{2g} \times T_{2g} &= {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g}, \\ E_g \times E_g &= {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}. \end{aligned}$$

Итак, в соответствии с заданными электронными конфигурациями, получено четыре триплетных термина:

$$\begin{aligned} (t_{2g})^2 &= {}^3T_{1g}; \\ (t_{2g})^1(e_g)^1 &= {}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}, \\ (e_g)^2 &= {}^3A_{2g}. \end{aligned}$$

¹ Индексы «1» и «3» ставятся в соответствии с делением полученных прямых произведений на «симметричные» и «антисимметричные». Последние триплетны в соответствии с принципом Паули (см. гл. V, § 10): антисимметричной орбитальной функции отвечает симметричная спиновая функция (триплетная) (см. упражнение 4-XIII).

Следует обратить внимание на то, что число компонентов расщепления и симметрия полученных компонентов одинаково при обоих подходах: приближении слабого и сильного поля.

Этот вывод не может быть неожиданным, так как решение задачи с помощью учения о симметрии с применением теории групп не должно зависеть от величины энергии. Расположение же полученных компонентов расщепления существенно зависит от энергетических параметров Dq и B .

Энергия электронов в энергетически наиболее выгодном состоянии $(t_{2g})^2$ равна $-8Dq$ ($4-4Dq \cdot 2$), если не учитывать межэлектронного отталкивания, в возбужденном состоянии $(t_{2g})^1(e_g)^1 + 2Dq$ ($-4Dq + +6Dq$) и, наконец, в том случае, когда оба электрона находятся на самом высоком уровне [конфигурация $(e_g)^2$], энергия равна $+12Dq \times \times (6Dq \cdot 2)$.

Разница в энергии между двумя термами $-^3T_{1g}$ и $^2T_{2g}$, возникшая из одной и той же электронной конфигурации $(t_{2g})^1(e_g)^1$, в приближении слабого поля равна $15B$, то есть эта разница отождествляется с разницей в уровнях 3F и 3P . Параметр B в комплексе всегда меньше, чем B в газообразном ионе (нефелаксетический эффект). Оценка энергии между рассматриваемыми двумя уровнями в приближении сильного поля может быть сделана путем довольно сложных расчетов с использованием кулоновских и обменных интегралов для d -электронов.

На рис. 80 приводится корреляционная диаграмма для двух рассмотренных случаев. Первая полоса в спектре $[V(CN)_6]^{3-}$ ($22\,000\text{ см}^{-1}$) должна отвечать переходу $^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}$ и быть равной по энергии $10Dq$. В действительности, параметр $10Dq$ в этом случае несколько больший ($23\,800\text{ см}^{-1}$). Разница в этих величинах отражает отклонение от «чистого» случая сильного поля.

Другие d^n -конфигурации в приближении сильного поля рассматриваются аналогично.

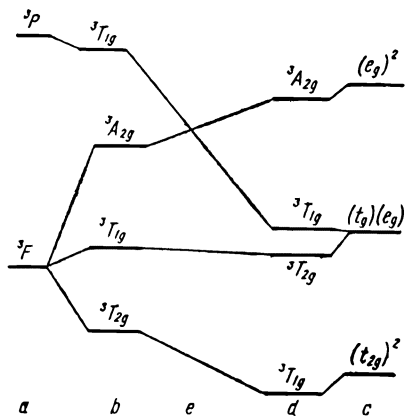


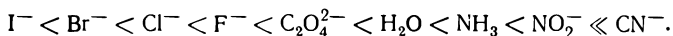
Рис. 80. Уровни энергии d^2 -иона: а) газообразный ион (триплетные уровни); б) слабое поле, в) сильное поле без учета межэлектронного отталкивания; д) сильное поле с учетом межэлектронного отталкивания; е) промежуточные случаи.

§ 5. СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ВЫСОКОСПИНОВЫЕ И НИЗКОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Теория кристаллического поля получила наиболее полное развитие с того момента, как она была применена к объяснению спектров соединений переходных металлов с открытыми электронными оболочками. Для каждой электронной конфигурации, если есть данные

о симметрии хромофора, можно вывести число термов (компонентов расщепления термов газообразных ионов) и определить расстояния между ними в терминах эмпирических параметров Dq и B' с поправками на корреляционное взаимодействие между термами одинаковой симметрии. Эти данные в настоящее время табулированы в виде известных диаграмм Танабе — Сугано и широко используются в спектроскопии соединений d -переходных элементов.

Наибольший интерес представляет параметр Dq , характеризующий «силу» кристаллического поля. Величина этого параметра зависит в первую очередь от природы лигандов. В порядке возрастания Dq все изученные лиганды можно расположить в ряд, известный под названием спектрохимической серии:



Экспериментально этот ряд был установлен еще до появления теории кристаллического поля и объяснения на ее основе спектров.

Величина параметра $10Dq$ зависит также от природы центрального иона. В первую очередь этот параметр определяется зарядом (степенью окисления) иона металла, увеличиваясь с увеличением заряда. Так, например, в акваионе для V^{2+} $10Dq = 12\,400\text{ см}^{-1}$, а для V^{3+} $10Dq = 18\,400\text{ см}^{-1}$. В акваионах Co^{2+} и Co^{3+} величины параметра $10Dq$ соответственно равны 9300 см^{-1} и $18\,200\text{ см}^{-1}$. Для них до сих пор не наблюдалось исключений.

При переходе в периодической системе от низшего периода к высшему величина $10Dq$, как правило, увеличивается. Так, например, для хромофора $[CrCl_6]^{3-}$ $10Dq = 13\,800\text{ см}^{-1}$ ($3d^3$ -конфигурация), а для хромофора $[MoCl_6]^{3-}$ $10Dq = 19\,200\text{ см}^{-1}$ (конфигурация $4d^3$). Для хромофора $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $10Dq = 22\,900\text{ см}^{-1}$ (конфигурация $3d^6$), а для хромофора $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ $10Dq = 34\,100\text{ см}^{-1}$ (конфигурация $4d^6$).

Формула, предложенная для теоретической оценки параметра $10Dq$ в рамках теории кристаллического поля, имеет вид:

$$10Dq = \frac{5}{3} q \frac{\bar{r}^4}{r_L^5}, \quad (\text{XIII.5})$$

где q — заряд на атоме лиганда, находящегося на расстоянии r_L от центрального атома, а \bar{r}^4 — среднее значение четвертой степени расстояния от ядра центрального атома до рассматриваемых d -электронов.

Для расчета величины параметра $10Dq$ в комплексах с дипольными молекулами предложена формула, аналогичная (XIII.5):

$$10Dq = \frac{5\mu\bar{r}^4}{r_L^6}, \quad (\text{XIII.6})$$

где μ — величина дипольного момента координированной молекулы, \bar{r}^4 и r_L имеют тот же смысл, что и в уравнении (XIII.5).

Предложенные формулы, однако, далеко не всегда дают при вычислении удовлетворительные результаты, что, в частности, видно уже из спектрохимической серии, где более полярные молекулы находятся перед менее полярными (H_2O перед NH_3 и фенантролином), и меньшие по размерам ионы перед большими (F^- перед CN^-). Это объясняется тем, что не учитывается частично ковалентный характер связей в комплексе.

Тем не менее использование параметра $10Dq$ в качестве эмпирического, как мы видели, оправдано при решении многих задач.

Полученная из анализа спектров поглощения соединений d -переходных металлов эмпирическая величина $10Dq$ широко используется при объяснении ряда других свойств этих соединений. В частности, было известно, что некоторые ионы переходных металлов образуют два типа соединений, отличающихся по магнитным свойствам и по типам спектров поглощения. Причина этого в различном распределении электронов на t_{2g} - и e_g -уровнях (в октаэдрических комплексах), зависящем от величины Dq .

Наиболее ярко эти различия проявляются в соединениях, имеющих электронную конфигурацию d^6 . Существует два крайних случая распределения электронов на уровнях t_{2g} и e_g : $(t_{2g})^4(e_g)^2$ и $(t_{2g})^6$ (рис 81). В первом случае в соединении существует четыре неспаренных электрона, во втором случае неспаренных электронов нет. Соединения первого типа парамагнитны, второго — диамагнитны.

В качестве примера здесь можно привести два типа соединений железа (II). Ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию d^6 и проявляет резко выраженный парамагнетизм в акваионах $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и ряде других соединений. Соединения же иона железа с лигандами, создающими сильное поле (большие значения параметра Dq), диамагнитны. К диамагнитным соединениям железа (II) относится, например, соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Причина различного распределения электронов по уровням t_{2g} и e_g заключается в различной силе поля, характеризующейся параметром Dq . Распределение электронов по двум приведенным на рис. 81 схемам отличается на величину энергии — $20Dq$ (электроны, находящиеся на уровне e_g , имеют энергию на $10Dq$ большую каждый, чем электроны, находящиеся на нижнем уровне t_{2g}). Однако при заселении орбиталей во втором случае $(t_{2g})^6$ требуется затрата энергии на спаривание двух электронов на нижнем уровне ($2E_p$). Следовательно, распределение электронов по уровням t_{2g} и e_g определяется соотношением двух величин $10Dq$ и E_p . Если величина $10Dq$ меньше E_p , реализуется случай комплекса с неспаренными электронами (высокоспиновые

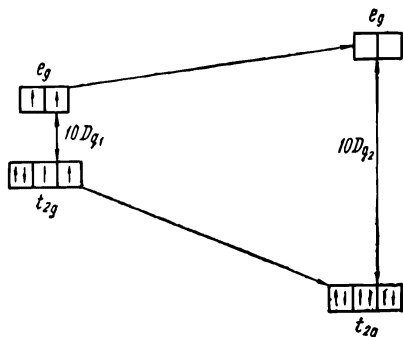


Рис. 81. Распределение электронов на t_{2g} -и e_g -орбиталях для конфигурации d^6 в слабом и сильном поле.

комплексы), если же величина $10Dq$ больше E_p , электроны спариваются на нижних уровнях и реализуется случай с максимально возможным числом спаренных электронов, случай низкоспиновых комплексов.

Различие между высокоспиновыми и низкоспиновыми октаэдрическими комплексами может проявляться при электронных конфигурациях d^4 , d^5 , d^9 , d^7 . В остальных случаях распределение электронов по орбиталям типа t_{2g} и e_g одинаковое, независимо от силы поля. Действительно, в электронных конфигурациях d^1 , d^2 и d^3 все электроны размещаются на нижнем уровне t_{2g} , независимо от силы поля, а в электронных конфигурациях d^8 и d^9 нижний уровень целиком заполнен (t_{2g}^6) также независимо от силы поля.

Энергия спаривания (E_p) равна примерно $20\,000\text{ см}^{-1}$ и, следовательно, величина $10Dq$ должна превосходить это значение для того, чтобы комплекс можно было отнести к группе низкоспиновых.

§ 6. ОБЪЯСНЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Такие термодинамические характеристики соединений d -переходных металлов, как теплоты образования комплексных ионов, теплоты сольватации (в частном случае гидратации) простых ионов, энер-

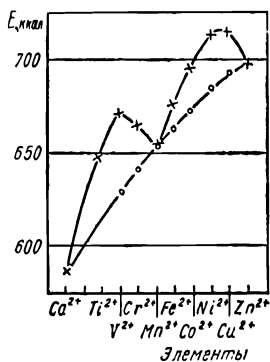


Рис. 82. Теплоты гидратации двухзарядных ионов $3d$ -элементов (Ca^{2+} , Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

гия кристаллической решетки однотипных соединений и некоторые другие, изменяются в ряду одинаково заряженных ионов с изменением числа d -электронов по характерной «двугорбой» кривой. Создается впечатление, что значения термодинамических величин для ионов с конфигурацией d^0 , d^5 и d^{10} укладываются как бы на одну прямую, а значения для остальных конфигураций всегда оказываются большими (по абсолютному значению), чем найденные простой интерполяцией.

В качестве иллюстрации на рис. 82 приведены теплоты гидратации ионов $3d$ -элементов, расположенные в порядке возрастания атомного номера. Избыточное изменение термодинамической величины по сравнению с интерполированным значением получило название «энергии стабилизации» кристаллическим полем. Она находится как разность между экспериментальными и интерполированными по трем точкам значениями энергии.

Происхождение энергии стабилизации может быть объяснено теорией кристаллического поля. Действительно, при заполнении электронами t_{2g} -уровня (предполагается, что все комплексы имеют октаэдрическое строение) должен быть дополнительный выигрыш энергии $4Dq$ на каждый электрон. При заполнении электронами e_g -уро-

вня, находящегося над барицентром, должен наблюдаться проигрыш энергии, составляющий величину $6Dq$ на каждый электрон (см. рис. 77).

Таким образом, энергию стабилизации полем лигандов можно легко подсчитать для любой электронной конфигурации по формуле

$$E_S = 4Dq n_t - 6Dq n_e, \quad (\text{XIII.7})$$

где n_t и n_e — число электронов, соответственно, на t_{2g} - и e_g -орбиталях. Здесь, как видно, термохимические величины (E_S) вычисляются из спектральных данных.

Величины энергии стабилизации для различных электронных конфигураций приведены в упражнении 5-XIII.

§ 7. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА

Теорема Яна — Теллера утверждает, что *терм основного состояния нелинейной молекулы или любой другой многоатомной частицы (например, комплексного иона) должен быть невырожденным*. Если вырождение должно было бы наблюдаться в высокосимметричной системе, то оно снимается путем понижения симметрии исходного многоатомного комплекса. В табл. 14 приведены данные об изменении неприводимых представлений при переходе от более высокой симметрии к более низкой. Для октаэдра, например, иногда бывает достаточно понизить симметрию до D_{4h} (тетрагональная бипирамида), чтобы снять вырождение с основного терма (например, терма E_g). Иногда же необходимо дальнейшее понижение симметрии до C_{2v} для снятия вырождения с некоторых термов (например, термов T_{1g} и T_{2g}).

Наиболее значительные деформации комплекса наблюдаются тогда, когда вырождение бывает на орбиталях типа e_g , направленных вдоль координатных осей к лигандам.

В качестве примера рассмотрим комплексные ионы меди (II) типа $[\text{CuL}_6]^{n-}$, которые должны иметь в октаэдрическом поле конфигурацию $(t_{2g})^6 (e_g)^3$, то есть на одной из e_g -орбиталей должны находиться два электрона, а на другой один. Такое состояние двукратно вырожденное и ему отвечает двукратно вырожденный терм E_g . Наличие такого терма для основного состояния противоречит теореме Яна — Теллера. Снятие вырождения может произойти путем деформации октаэдра и превращения его в тетрагональную бипирамиду. Тогда терм E_g дает два новых терма A_{1g} и B_{1g} и вырождение снимается. Термы A_{1g} и B_{1g} отвечают различной локализации неспаренного электрона. Он может находиться на орбитали d_{z^2} в сжатой по оси z бипирамиде (основной терм A_{1g}) или на орбитали $d_{x^2-y^2}$ в вытянутой по оси z бипирамиде (основной терм B_{1g}). Теорема Яна — Теллера предсказывает изменение координационного полиэдра, но без дополнительных предположений нельзя предсказать, каким образом изменится координационный октаэдр: превратится в вытянутую или сжатую бипирамиду.

Вырождение на t_{2g} -орбиталях приводит к менее заметным искажениям октаэдрической симметрии. Иногда эти искажения носят динамический характер (быстрый переход от одной конфигурации к

другой) и не могут наблюдаться диффракционными методами, устанавливающими структуру комплекса.

В таких случаях говорят о динамическом эффекте Яна — Теллера в отличие от рассмотренного выше статического.

§ 8. НЕДОСТАТКИ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ.

ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ:

σ-СВЯЗИ В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ХРОМОФОРЕ

Теория кристаллического поля, как было показано, объяснила происхождение спектров поглощения комплексов, образованных ионами переходных металлов, дала возможность описывать такие спектры, предложила параметры для поисков корреляции между различными физическими свойствами комплексов, объяснила изменение некоторых физических свойств в рядах аналогичных комплексов, образованных ионами переходных металлов с различным числом d -электронов в валентной оболочке.

И тем не менее эта теория имеет недостатки, главный из которых — пренебрежение возможностью образования различного типа ковалентных связей между центральным атомом и лигандами. Этот недостаток может быть устранен применением метода молекулярных орбиталей (МО) к комплексам переходных металлов. Метод МО применительно к рассматриваемым объектам получил название *теории поля лигандов*.

Рассмотрим основы этой теории на примере простейшего комплексного иона типа $[ML_6]^{n+}$ с симметрией октаэдра (O_h) и химическими связями только σ -типа. Таким комплексным ионом может быть гексааммиакат $[M(NH_3)_6]^{n+}$ переходного металла.

В соответствии с основными положениями метода МО в качестве первого этапа должен быть выбран базис АО металла и лигандов по энергии. Если речь идет о комплексах $3d$ -переходных металлов, то подходящий базис может быть составлен из $3d$ -атомных орбиталей (5 АО), $4s$ -орбитали (1 АО) и $4p$ -орбиталей (3 АО). Всего в состав базиса можно включить 9 АО металла, подходящих по энергии.

Со стороны лигандов по принятому условию включают лишь 6 АО образующих σ -связи: σ_1, σ_3 (по оси x), σ_2, σ_4 (по оси y) и σ_5, σ_6 (по оси z).

Для молекулы аммиака такими орбиталями могут быть гибридные sp^3 -орбитали атома азота с неподеленными электронными парами.

Второй этап вывода МО — классификация орбиталей базиса по симметрии. $3d$ -орбитали в октаэдрическом поле, как было показано выше (см. § 2 этой главы), подразделяются на два типа: t_{2g} и e_g . Из них только e_g -орбитали могут давать σ -связи (они ориентированы вдоль координатных осей x, y и z). Ориентированные вдоль биссектрис координатных плоскостей t_{2g} -орбитали в образовании σ -связей не участвуют. Орбитали $4s$ -типа относятся к неприводимому представлению a_{1g} и могут участвовать в образовании σ -связей. σ -Связи образуют также p -орбитали, относящиеся к неприводимому представлению t_{1u} .

Орбитали лигандов образуют групповые орбитали, то есть линейные комбинации σ -орбиталей, в которые каждая σ -орбиталь входит лишь в том случае, если она перекрывается с АО металла, причем со знаком, соответствующим знаку данной области АО (перекрывающейся с групповыми орбиталями). При этом получаются линейные комбинации σ -орбиталей, приведенные в табл. 15.

Вывод линейных комбинаций орбиталей лигандов осуществляется таким образом, чтобы величина и знак коэффициента перед ними от-

Таблица 15

Симметрия и групповые орбитали в комплексе типа ML_6 (симметрия O_h) с σ -связями

Орбитали металла	Симметрия орбиталей металла	Групповые орбитали лигандов (линейные комбинации)
3d	$t_{2g} \begin{cases} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{cases}$	$\begin{aligned} & - \\ & \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ & \frac{1}{\sqrt{12}} (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) \end{aligned}$
4s	a_{1g}	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
4p	$t_{1u} \begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$	$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6) \end{aligned}$

вечали знаку и значению волновой функции центрального атома на расстоянии, равном единице от атомного ядра металла.

При соблюдении этих условий получаем для полностью симметричной 4s-орбитали везде положительные знаки и одинаковое перекрытие со всеми σ -орбиталями. Нормировочный множитель $\frac{1}{\sqrt{6}}$ полу-

чается в результате суммирования квадратов коэффициентов при σ -орбиталях $(1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1)$ и входит в знаменатель множителя под знаком квадратного корня. Аналогично для p -орбиталей, ориентированных вдоль координатных осей и имеющих противоположные знаки на своих лопастях («+» и «—»), получаем в групповой орбитали только по две σ -орбитали с противоположными знаками.

Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ расположена в плоскости xoy и перекрывается в одинаковой степени с четырьмя σ -орбиталями: $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$. Вдоль оси x знаки $d_{x^2-y^2}$ -орбитали положительные, а вдоль оси y — отрицательные.

Наконец, орбиталь $d_{3z^2-r^2}$ может быть представлена как $d_{2z^2-x^2-y^2}$ ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$). Отсюда видно, что эта орбиталь имеет знаки «+»

на оси z и «—» на осях x и y . Значения этой волновой функции на единичных расстояниях в два раза больше на оси z , чем на осях x и y .

После вывода групповых орбиталей следует перейти к составлению молекулярных орбиталей, как линейных комбинаций АО металла и групповых орбиталей лигандов. При этом в каждом случае должна получаться пара молекулярных орбиталей: связывающая и антисвязывающая.

Они имеют такой вид:

$$\psi_b = N_b (\varphi_M + \lambda_b \bar{\varphi}_L), \quad (\text{XIII.8})$$

$$\psi_a = N_a (\varphi_M - \lambda_a \bar{\varphi}_L), \quad (\text{XIII.9})$$

где ψ_b и ψ_a — соответственно связывающая и антисвязывающая молекулярные орбитали, N_b и N_a — их нормирующие множители, равные

$$N_i = (1 + \lambda_i^2 \pm 2\lambda_i G_i)^{-1/2}, \quad (\text{XIII.10})$$

где G_i — групповой интеграл перекрывания, φ_M — атомные орбитали металла (соответственно, $3d$, $4s$ и $4p$), $\bar{\varphi}_L$ — групповые орбитали лигандов, приведенные в табл. 15 и λ_i — множители при групповых орбиталях лигандов.

Множители λ_i характеризуют степень ковалентности связи между центральным ионом и лигандами. При предельно ковалентном характере связи $\lambda_b = \lambda_a = 1$; при предельно ионном $\lambda_b \rightarrow \infty$, $\lambda_a \rightarrow 0$, и тогда:

$$\psi_b = \bar{\varphi}_L, \quad (\text{XIII.11})$$

$$\psi_a = \varphi_M. \quad (\text{XIII.12})$$

Именно этот предельный случай и рассматривается в теории кристаллического поля.

Точный расчет энергии полученных молекулярных орбиталей представляет довольно трудную задачу. Обычно энергия МО оценивается приближенно с помощью различных полуэмпирических методов (см. следующий параграф). Примерное расположение орбиталей в порядке возрастания их энергии показано на рис. 83. Антисвязывающие орбитали помечены звездочками.

Для комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ на приведенных орбиталях необходимо разместить 15 электронов: 6 пар электронов от шести молекул NH_3 и 3 электрона от иона Cr^{3+} ($3d^3$ -конфигурация). Заполняя МО в порядке возрастания их энергии, получаем:

$$(a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (e_g)^4 (t_{2g})^3.$$

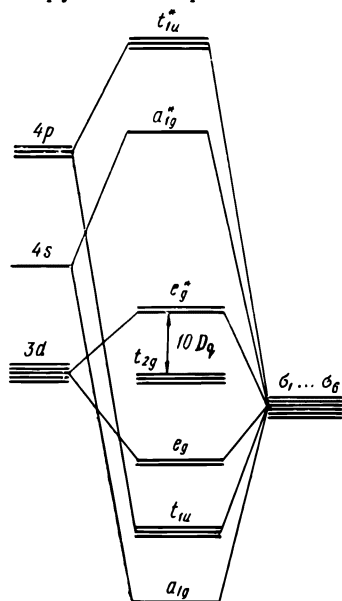


Рис. 83. МО в октаэдрическом комплексе без учета π -связей.

$= 1$; при предельно ионном $\lambda_b \rightarrow \infty$, $\lambda_a \rightarrow 0$, и тогда:

Орбиталь t_{2g} не перекрывается по σ -типу с орбиталями лигандов и оказывается несвязывающей, она заполнена электронами частично (наполовину). Первая вакантная орбиталь e_g^* , антисвязывающая, она локализована преимущественно на атоме металла ($\lambda_a < 1$). Параметр $10Dq$ теории кристаллического поля может быть здесь интерпретирован как разность энергий между высшей заполненной несвязывающей молекулярной орбиталью и низшей антисвязывающей МО.

Для очень грубой оценки этого параметра ($10Dq$) можно воспользоваться формулой (см. упражнение 6-XII)

$$10Dq = \frac{k^2 H_L^2 G_{ML}^2}{H_M - H_L}, \quad (\text{XIII.13})$$

где H_M и H_L — кулоновские интегралы орбиталей металла ($3d$ -орбитали хрома) и лиганда ($2p$ -орбитали азота), G_{ML} — групповой интеграл перекрывания для орбитали e_g , k — коэффициент, примерно равный единице.

Приведенная формула совершенно не учитывает электростатического взаимодействия между центральным ионом и лигандами (при чисто электростатическом взаимодействии $G = 0$). Между тем, даже при чисто ионном взаимодействии параметр $10Dq$ не равен нулю (см. XIII. 5 и XIII. 6).

§ 9. π -СВЯЗИ В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ХРОМОФОРЕ

При наличии подходящих АО у лигандов t_{2g} -орбитали атома металла (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) могут давать связи π -типа. В образовании очень слабых π -связей могут принимать участие также p -орбитали металла (p_x , p_y , p_z).

На рис. 84 показана схема образования π -связей в плоскости $хоу$.

Как видно, с орбиталью d_{xy} π -связи образует такая линейная комбинация π -орбиталей лигандов 1, 2, 3, 4:

$$\frac{1}{2} (\pi_{1y} + \pi_{2x} - \pi_{3y} - \pi_{4x}).$$

Индексы у орбиталей обозначают: цифра — номер лиганда, буква — ориентацию орбитали вдоль определенной координатной оси.

Таких линейных комбинаций должно быть три (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбитали). Они отвечают неприводимому представлению T_{2g} .

Легко показать, что ортогональная по отношению к данной линейной комбинации групповая орбиталь

$$\frac{1}{2} (\pi_{1y} - \pi_{2x} + \pi_{3y} - \pi_{4x})$$

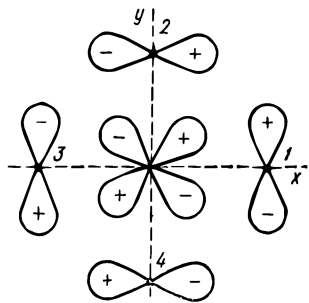


Рис. 84. Ориентация орбиталей, образующих π -связи, (d_{xy} , π_{1x} , π_{2y} , π_{3x} , π_{4y}) в плоскости $хоу$.

несвязывающая, так как суммарное ее перекрытие с орбиталью d_{xy} равно нулю. Эта групповая орбиталь относится к неприводимому представлению T_{1g} .

Каждый из лигандов может предоставить для образования π -связей по две взаимно перпендикулярные орбитали. Таким образом, общее число орбиталей лигандов, могущих принимать участие в образовании π -связей, равно 12. Они объединяются в четыре типа групповых орбиталей (каждый из типов относится к трехкратно вырожденному представлению): T_{2g} , T_{1u} , T_{1g} и T_{2u} . Первый тип орбиталей (t_{2g}) образует связывающие и антисвязывающие π -орбитали с d -орбиталями металла (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), второй тип орбиталей (t_{1u}) образует очень слабо связывающие и антисвязывающие π -орбитали с p -орбиталями металла (p_x , p_y и p_z). Третий и четвертый типы групповых орбиталей (t_{1g} и t_{2u}) относятся к несвязывающим линейным комбинациям атомных орбиталей лигандов.

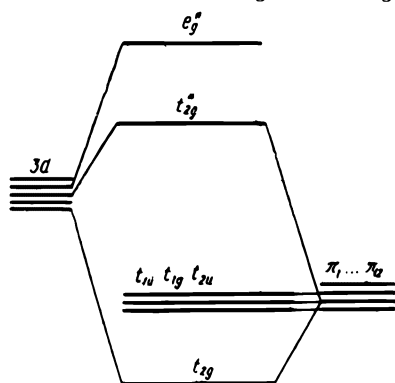


Рис. 85. Схема МО при образовании π -связей в октаэдрическом комплексе.

Если π -орбитали лигандов по энергии размещаются ниже орбиталей металла, то (см. рис. 85) t_{2g} -орбитали, локализованные преимущественно на лигандах, становятся связывающими орбиталями π -типа. t_{2g} -Орбитали металла перестают быть несвязывающими и становятся антисвязывающими. Параметр $10Dq$ при этом уменьшается по абсолютной величине (расстояние $t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$ меньше, чем $t_{2g} \rightarrow e_g^*$).

Если уровень π -орбиталей лигандов по энергии выше уровня d -орбиталей металлов, то уровень t_{2g} -орбитали металла понижается и расстояние $t_{2g} \rightarrow e_g$ увеличивается. Связывающая t_{2g} -орбиталь локализуется преимущественно на атоме металла и часть электронной плотности передается с металла на лиганд. Такой тип химических связей называют π -дативными связями. Он реализуется в комплексных соединениях металлов с монооксидом углерода (карбонилы) и цианид-ионом (цианиды). Аномально высокое значение параметра $10Dq$ для цианид-иона (см. спектроскохимическую серию в § 6 этой главы) объясняется не его электростатическими характеристиками, а возможностью образования дативных π -связей между ионом металла и цианид-ионом.

§ 10. НЕКОТОРЫЕ РАСЧЕТНЫЕ ПРИЕМЫ ТЕОРИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Наиболее распространенные расчетные приемы теории поля лигандов имеют много сходства с расчетными приемами метода МО Хюккеля.

Для вычисления энергии и коэффициентов МО, относящейся к данному неприводимому представлению (e_g , a_{1g} , t_{1u} и др.), составляется детерминант:

$$\begin{vmatrix} H_M - E & H_{ML} - EG_{ML} \\ H_{ML} - EG_{ML} & H_L - E \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{XIII.14})$$

где H_M и H_L — кулоновские интегралы для орбиталей, соответственно, атома металла и лигандов, G_{ML} — групповые интегралы перекрывания, а H_{ML} — резонансные интегралы, вычисляемые по полуэмпирической формуле, предложенной Маллиkenом (см. XI.59):

$$H_{ML} = \frac{K(H_M + H_L)G_{ML}}{2}, \quad (\text{XIII.15})$$

коэффициент K изменяется от 1,6 до 2,0 в зависимости от типа связи (σ или π) и некоторых других условий.

В качестве кулоновских интегралов предложено использовать потенциалы ионизации соответствующих орбиталей металлов и лигандов. Этот способ расчета энергий молекулярных орбиталей и их коэффициентов был предложен Гельмгольцем и Вольфсбергом. В дальнейшем этот метод подвергался исправлениям и уточнениям. Уточнения относились прежде всего к нахождению кулоновских интегралов орбиталей металла.

Потенциал ионизации иона металла несомненно зависит от величины его заряда. В связи с этим было введено понятие об эффективном заряде атома в молекуле (или в комплексе) и предложен ряд способов его расчета.

Волновая функция МО в комплексе имеет вид (XIII.8) или (XIII.9) и, соответственно, ее квадрат равен:

$$\psi^2 = N^2 (\varphi_M^2 + \lambda^2 \bar{\varphi}_L^2 \pm 2\lambda \varphi_M \bar{\varphi}_L). \quad (\text{XIII.16})$$

Интегрирование этого уравнения дает значение для интеграла $\int \psi^2 dV$, равное единице. Распределение же квадрата электронной плотности между центральным атомом и лигандами должно быть по Малликену таким:

$$\bar{q}_{Mi} = \frac{(1 + \lambda G_{ML}) g_i}{1 + \lambda^2 \pm 2\lambda G_{ML}}, \quad (\text{XIII.17})$$

$$\bar{q}_{Li} = \frac{(\lambda^2 + \lambda G_{ML}) g_i}{1 + \lambda^2 \pm 2\lambda G_{ML}}, \quad (\text{XIII.18})$$

где g_i — число заполнения данной (i -той) орбитали.

Отнесение части электронной плотности, определяемой коэффициентом при φ_M (N^2), к атому металла и части электронной плотности, определяемой коэффициентом при $\bar{\varphi}_L$ ($\lambda^2 N^2$), к лигандам несомненно. Несколько произвольным представляется деление заряда перекрывания ($2N^2 \lambda G_{ML}$) поровну между атомом металла и лиганда.

Суммарный эффективный электронный заряд находится путем суммирования парциальных орбитальных вкладов \bar{q}_i . Как видно, заряды на атомах определяются величинами λ и в меньшей степени G_{ML} .

Величина λ находится при решении детерминанта (XIII.14) (см. гл. IX, § 11). Для решения же последнего необходимо знать H_M , H_L и G_{ML} . Первые две из этих величин в свою очередь зависят от величины эффективных зарядов на атомах M и L, то есть в конечном счете от λ .

Выход из этого положения находят в применении самосогласования по зарядам, аналогично изложенной в гл. XI, § 5 ω -технике.

Дальнейшее улучшение результатов расчета МО достигается благодаря учету энергии электростатического взаимодействия между эффективными зарядами на центральном атоме и на атомах лигандов («маделунговская энергия»).

Для расчета МО в теории поля лигандов используются и уточненные методы, типа метода Рутана (см. Приложение 3).

§ 11. ОБЪЯСНЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Выведенные с использованием теории поля лигандов схемы энергетических уровней в октаэдрическом комплексе позволяют дать значительно более полное описание спектров поглощения соединений переходных металлов по сравнению с описанием спектров по теории кристаллического поля.

На диаграмме энергетических уровней можно обнаружить прежде всего те же уровни, что и на диаграммах, используемых в теории кристаллического поля. Это несвязывающие (например, t_{2g}) или антисвязывающие (e_g^* или t_{2g}^*) орбитали, образованные d -орбиталями металла и групповыми орбиталями лигандов:

$$\psi = N_a (\varphi_{3d} - \lambda_a \bar{\varphi}_L). \quad (\text{XIII.19})$$

Коэффициент λ в этом уравнении характеризует делокализацию d -электронов, характерную для образования ковалентных связей (см. § 9 этой главы). Выше указывалось, что он не более 1; для несвязывающих орбиталей $\lambda_a = 0$. Если все коэффициенты $\lambda_a = 0$, то этот случай отвечает чисто ионной связи (нет делокализации d -электронов).

Спектральные переходы между этими орбиталями называются $d-d$ -переходами и описываются совершенно аналогично спектральным переходам, рассмотренным в теории кристаллического поля (§ 6 этой главы). Интенсивность спектральных полос, отвечающих $d-d$ -переходам, сравнительно невелика.

Приведенные диаграммы показывают также, что в коротковолновом участке спектра должны наблюдаться полосы, отвечающие переходу электронов со связывающих МО (локализованных, главным образом, на атомах лигандов) на вакантные антисвязывающие орбитали (локализованные в основном на атомах металлов). В качестве примера можно назвать переход электрона с орбиталей σ -типа (e_g , t_{1u} и a_{1g}) на незаполненные или частично заполненные орбитали, локализованные преимущественно на атоме металла (t_{2g} или e_g^*). Возможен также переход электронов с π -орбиталей лигандов (t_{1u} , t_{1g} , t_{2u} , t_{2g}) (см.

рис. 85) на те же орбитали e_{2g}^* или e_g^* . При этих переходах электрона происходит частичный перенос электронной плотности с атомов лигандов на атомы металла (вследствие различной локализации орбиталей). Возникающие полосы получили название «полос переноса заряда». Они характеризуются большой интенсивностью и находятся, как правило, в коротковолновом участке спектра.

Интенсивность спектральных полос и линий определяется так называемыми правилами отбора, детально рассматриваемыми в специальных монографиях. Здесь же уместно сформулировать лишь общие правила.

Наиболее интенсивные переходы наблюдаются при изменении квантового числа l на единицу ($\Delta l = \pm 1$), например $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow p$, $d \rightarrow f$ и т. д. Для полос «переноса заряда» переход электрона реализуется с p -орбитали лиганда на d -орбиталь атома металла (если связь чисто ионная). Интенсивные полосы можно наблюдать и при внутриатомных переходах типа $4f \rightarrow 5d$ (изменение l на единицу). Такие полосы называют ридберговыми.

Значительно менее интенсивные полосы наблюдаются при $\Delta l = 0$. Такие полосы называются «запрещенными по Лапорту». Однако запрещение по Лапорту может быть частично снято из-за образования ковалентных связей («смешивание» d - и p -орбиталей), поэтому в спектрах соединений переходных металлов можно наблюдать $d-d$ -переходы. Именно такие переходы рассматривает теория кристаллического поля. Они наблюдаются как полосы с молярным коэффициентом погашения порядка от единицы до сотни при неизменности мультиплетности термов ($\Delta S = 0$).

Наконец, очень слабые полосы могут наблюдаться при еще более строгом запрещении — запрещении по спину ($\Delta S \neq 0$). Такие полосы наблюдаются, например, в спектре соединений марганца (II), где основной терм 6S (спин равен $5/2$), а остальные термы кватертные (спин равен $3/2$) или дублетные (спин равен $1/2$).

Теория поля лигандов, естественно, объясняет и другие физические свойства комплексов на основе использования приведенной схемы молекулярных орбиталей. Эти объяснения во многом аналогичны тем, которые давала теория кристаллического поля, представляющая собой предельный случай теории поля лигандов. Теория кристаллического поля отличается от теории поля лигандов главным образом тем, что она совершенно не учитывает делокализации электронов центрального атома. Сходство между этими двумя, казалось бы, различными подходами объясняется тем, что оба они используют для классификации орбиталей один и тот же математический аппарат (теория групп применительно к операциям симметрии). Эти же две теории различаются подходом к расчету энергии и в различных схемах распределения электронной плотности внутри хромофоров.

Глава IV

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПО ТИПАМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Конденсированное состояние — это жидкие и твердые фазы. Первые характеризуются только ближним порядком, а вторые более упорядочены и обладают сверх того дальним порядком. Поскольку химические связи обычно короткодействующие, то связи в жидком и твердом состоянии близки по своим свойствам. Удобнее и проще для описания связей упорядоченное кристаллическое состояние. Между твердым и жидким состоянием иногда наблюдаются заметные отличия (например, в способности проводить электричество — см. § 7 этой главы). Эти отличия будут рассмотрены в дальнейшем более подробно.

По типам химической связи и ряду физико-химических характеристик все конденсированные системы можно подразделить на четыре класса: 1) ионные, 2) молекулярные, 3) ковалентные, 4) металлические.

В ионных соединениях связь осуществляется в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Она принципиально не отличается от связи между ионами в двухатомных (или многоатомных) ионных молекулах (см. гл. VII).

Электростатические кулоновские силы характеризуются ненасыщаемостью и достаточно велики, что приводит к высокой прочности решетки ионных кристаллов. Это обуславливает такие свойства ионных кристаллов как твердость, механическая прочность. В полярных растворителях, однако (например, в воде), многие ионные кристаллы легко растворяются с образованием сольватированных ионов.

Ионные кристаллы являются изоляторами (см. § 7 этой главы) и диамагнетиками (ионы переходных металлов могут обуславливать парамагнетизм, см. гл. XIII, § 6). Структурными единицами, образующими конденсированную систему, служат ионы. Типичные представители этого класса: NaCl , LiF , CaF_2 и др.

В молекулярных кристаллах и жидкостях связь между молекулами осуществляется силами Ван дер Ваальса (см. § 3 этой главы). Это слабые силы, поэтому молекулярные кристаллы плавятся обычно при очень низких температурах.

Одними из самых прочных молекулярных кристаллов являются: парафины с длинной углеродной цепью, лед; самый непрочный — гелий. Жидкий гелий удается превратить в твердый лишь при давлении 141 атм и температуре 3,15° K (тройная точка). При обычном давлении гелий кипит уже при 4,2° K.

Молекулярные соединения диамагнитны и не проводят электрический ток. Характерные примеры: жидкие и твердые инертные газы, H_2O , NH_3 , парафины, многочисленные другие органические соединения.

Молекулярные кристаллы и жидкости — это единственные конденсированные тела, где сохраняет смысл понятие *молекула*. Они состоят из отдельных молекул, внутри которых атомы связаны прочной химической связью (обычно ковалентной).

В ковалентных кристаллах связи между атомами локализованы. Это двухцентровые двухэлектронные связи, уже рассмотренные выше (см. гл. VIII, X). Данные связи весьма прочные, поэтому ковалентные кристаллы очень тверды и механически прочны. Один из типичных представителей — алмаз — самое твердое вещество из всех известных. Направленность валентностей обуславливает также хрупкость ковалентных кристаллов. При нагревании и плавлении направленность валентностей вследствие неупорядоченности жидкой структуры ослабевает и система «металлизируется» (см. § 7 этой главы).

Можно считать, что структурной единицей в ковалентных кристаллах является атом, но это не самое существенное, так как основная особенность ковалентных кристаллов (как и многоатомных молекул с локализованными связями, см. гл. X) — возможность выделения отдельных двухэлектронных двухцентровых связей.

В металлических системах связь осуществляется *делокализованными по всему объему* электронами. Это наиболее ярко выраженный случай многоцентральной связи: число центров равно числу атомов в кристалле, т. е. порядка числа Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. Поэтому металлический кристалл — это единая квантово-механическая система¹.

С наличием делокализованных электронов в металлах связаны такие их специфические свойства, как высокая электропроводность и теплопроводность, ковкость, пластичность. Обычные металлы — это слабые диа- или парамагнетики, переходные — сильные пара- или ферромагнетики (см. § 8 этой главы).

Очень многие элементы периодической системы Менделеева в конденсированном состоянии — металлы.

Между отмеченными четырьмя классами конденсированных систем нет резких переходов, ибо всегда можно найти соединения с промежуточными типами связи (соответствующие примеры будут приведены в последующих параграфах этой главы).

Изучение химической связи в конденсированных системах, как и в молекулах, целесообразно начать с рассмотрения наиболее простого типа связи — ионного.

§ 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для многих конденсированных систем характерна тенденция к наиболее компактной упаковке (исключением являются ковалентные кристаллы с направленными связями). В ионных соединениях, состоящих из отдельных катионов и анионов, кроме этой тенденции, следует учитывать «стремление» каждого иона окружить себя ионами противоположного знака. Сочетание этих двух условий приводит

¹ При строгом рассмотрении любая система должна рассматриваться как единая квантомеханическая. Однако возможность фрагментации на ионы, молекулы, связи диктуется не только соображениями удобства, а обосновывается химическим строением данных систем.

к тому, что для ионных кристаллов наиболее характерными¹ оказываются следующие структуры: а) CsCl, в которой каждый катион (анион) окружен восемью анионами (катионами), расположенными в вершинах куба. Таким образом, подрешетки катионов и анионов — простые кубические, а полная решетка — кубическая объемно-центрированная; б) NaCl, в которой каждый катион (анион) окружен шестью анионами (катионами), расположенными в вершинах октаэдра. Подрешетки катионов и анионов — кубические гранецентрированные структуры, а полная решетка — простая кубическая.

Действующие между ионами в решетке кулоновские силы ненасыщаемы и достаточно дальнodelствующиe. Поэтому в ионных соединениях необходимо учитывать взаимодействие не только с соседними, но и с более далеко расположенными ионами. Так, в решетке NaCl данный ион взаимодействует: с шестью ионами противоположного знака, расположенными на расстоянии R_0 ; с двенадцатью одноименными ионами — на расстоянии $R_0 \sqrt{2}$; с восемью противоположно заряженными ионами — на расстоянии $R_0 \sqrt{3}$ и т. д. Соответствующая кулоновская энергия (в расчете на один ион)

$$U = -\frac{e^2}{R_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -\frac{ae^2}{R_0} = -\frac{A}{R_0}, \quad (\text{XIV.1})$$

где a — константа Маделунга. Эта константа зависит только от геометрии решетки и может быть вычислена для любой заданной структуры.

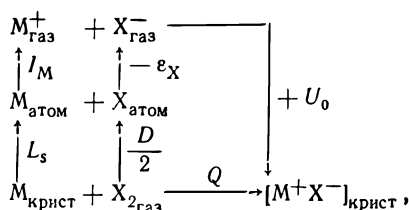
Для решетки типа NaCl $a = 1,7476$, для CsCl $a = 1,7627$. Суммирование энергии для отталкивания производится подобным образом, но в этом случае все члены положительны, а ряд быстро сходится:

$$V = be^{-\frac{R_0}{\rho}} \left[6 + 12e^{-\frac{\sqrt{2}}{\rho}} + 8e^{-\frac{\sqrt{3}}{\rho}} + \dots \right] = \beta be^{-\frac{R_0}{\rho}} = Be^{-\frac{R_0}{\rho}}. \quad (\text{XIV.2})$$

Второй член в скобках равен 0,19 (при $\rho = 0,345$), т. е. очень мал по сравнению с первым, остальные пренебрежимо малы, поэтому $\beta \cong K$, где K — координационное число (для NaCl $K = 6$).

Суммирование (XIV.1) и (XIV.2) дает для энергии решетки выражение, тождественное (VII.5), но с иными константами A и B . Поэтому для расчета U_0 энергии решетки при $R = R_0$ можно воспользоваться выражением (VII.7) (с тем же значением $\rho = 0,345 \text{ \AA}$), которое для твердого тела носит название формулы Борна — Майера.

Экспериментальные значения энергии решетки $U_{0,\text{эксп}}$ можно получить при рассмотрении термодинамического цикла Борна — Габера:



¹ Для равнозарядных ионов.

где L_s — теплота сублимации, а I_M — потенциал ионизации металла, D — энергия диссоциации двухатомной молекулы галогена, ϵ_x — сродство атома галогена к электрону, Q — тепловой эффект реакции между твердым металлом и газообразным галогеном, $(-U_0)$ — энергия решетчи — энергия диссоциации ионного кристалла на газообразные ионы.

Из цикла Борна — Габера следует, что

$$Q = L_s + I_M + \frac{D}{2} - \epsilon_x + U_0,$$

выражение, аналогичное (VII.8) и

$$-U_0 = L_s + I_M + \frac{D}{2} - \epsilon_x - Q. \quad (\text{XIV.3})$$

Используя экспериментальные данные по L_s , I_M , D , ϵ_x и Q , можно определить U_0 и сравнить полученное значение с вычисленными по (VII.7). Величина R_0 — межионное расстояние — обычно известна из рентгеноструктурных данных.

Полинг и Гольдшмидт показали, что R_0 можно разделить на две части: ионные радиусы катиона и аниона (например, для NaCl $R_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$ и т. д.). Для того, чтобы построить систему ионных радиусов, необходимо определить сначала хотя бы один. Гольдшмидт, исходя из равенства поляризуемостей ионов K^+ и F^- , принял $r_{\text{K}^+} = r_{\text{F}^-}$, поскольку, согласно (VII.18), поляризуемость определяется размером частиц. $R_0^{\text{KF}} = 2,66 \text{ \AA}$, откуда $r_{\text{K}^+} = r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$.

Полинг для обоснования своей системы радиусов пользовался слетеровскими функциями (VI.23), для которых функция радиального распределения (IV.29)

$$w(r) = r^2 R^2 = r^{2n^*} e^{-\frac{2Z^*}{r^*} r}, \quad (\text{XIV.4})$$

с максимумом при

$$r_{\text{max}} = \frac{(n^*)^2}{Z^*}. \quad (\text{XIV.5})$$

Слетер предложил считать радиусом иона (r_i) то расстояние от центра иона, при котором

$$w(r_i) = 0,1 w(r_{\text{max}}). \quad (\text{XIV.6})$$

Если искать r_i в виде

$$r_i = \frac{\alpha (n^*)^3}{Z^*} = \alpha r_{\text{max}}, \quad (\text{XIV.7})$$

где α — некоторый параметр, то, используя выражения (XIV.4) — (XIV.7), получим:

$$\frac{\alpha}{e^{\alpha-1}} = \sqrt[2n^*]{0,1}. \quad (\text{XIV.8})$$

Таким образом, параметр α зависит только от n^* . Расчет по формуле (XIV.8) дает с учетом связи n^* и n (см. гл. VI, § 10) $\alpha = 3,08$ при $n = 1$; $\alpha = 2,49$ при $n = 2$; $\alpha = 2,25$ при $n = 3$; $\alpha = 2,00$ при $n = 4$ и $\alpha = 1,96$ при $n = 5$.

Для изоэлектронных ионов α и n^* одинаковы, отличаются только Z^* . В NaF ионы Na^+ и F^- изоэлектронны. $Z_{\text{Na}^+}^* = Z_{\text{Na}} - \sigma = 11 - (10,85 + 7 \cdot 0,35) = 11 - 4,15 = 6,85$. Z_{F^-} на две единицы меньше и равен 4,85 (см. гл. VI, § 7). Поэтому $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{4,85}{6,85} = 0,71$.

Поскольку $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} = R_0^{\text{NaF}} = 2,31 \text{ \AA}$, то легко находим $r_{\text{Na}^+} = 0,96 \text{ \AA}$, а $r_{\text{F}^-} = 1,35 \text{ \AA}$ в хорошем согласии с гольдшмидтовским ионным радиусом фтора.

Для однозарядных ионов системы Гольдшмидта и Полинга весьма близки; для двухзарядных — расхождения более значительные, так как Гольдшмидт и Полинг использовали различные значения $r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ и $1,40 \text{ \AA}$, соответственно. Бокий и Белов предложили принять за основу среднее значение $r_{\text{O}^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$. Кристаллохимические ионные радиусы (по Белову и Бокию) приведены для координационного числа 6 в табл. 16.

Формула (XIV.7) объясняет основные закономерности в ионных радиусах. По группе периодической системы ионные радиусы всегда увеличиваются, так как возрастает n^* (см. табл. 16). Константа экранирования для аниона всегда больше, а Z^* меньше, чем у соответствующего катиона, поэтому катионы имеют меньший радиус, чем изоэлектронные анионы. С увеличением заряда катиона Z^* увеличивается и r_i уменьшается. При переходе в периодической системе на одну клетку вправо Z^* увеличивается, при смещении на одну клетку вниз возрастают n^* и α . Эти факторы компенсируют друг друга при перемещении по диагонали сверху вниз и слева направо. Значения $r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,04 \text{ \AA}$; $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$ хорошо иллюстрируют примерное постоянство при движении по диагонали — известное эмпирическое правило диагонали.

Знание ионных радиусов дает возможность рассчитывать энергии ионных решеток для тех соединений, где межионные расстояния неизвестны. Однако для расчета по формуле Борна — Майера необходимо знать константу Маделунга, которая зависит от структуры вещества. Это создает неудобства, так как требует проведения рентгеноструктурных исследований вещества. Капустинскому удалось вывести формулу более приближенную, чем формула Борна — Майера, но зато имеющую более универсальный характер:

$$-U_0 = \frac{290 \cdot Z_{\text{кат}} Z_{\text{ан}} (\Sigma n)}{r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}} \left(1 - \frac{0,345}{r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}} \right), \quad (\text{XIV.9})$$

где Σn — число ионов в «молекуле», например, для NaCl $\Sigma n = 2$.

Используя представление об ионных радиусах, необходимо, однако, помнить о приближенности этого понятия, которая следует уже из самого определения ионного радиуса (см. XIV.6 и XIV.7). Кроме того, нужно допускать, что связь в кристалле чисто ионная, учитывать изменения координационного числа и т. д. Поэтому при пользовании ионными радиусами следует соблюдать известную осторожность.

Металлические, ковалентные <0>, Ван дер Ваальса <V> и ионные <+1, +2, +3; -1, -2, -3> радиусы

												H		He										
												-1 0	1,36 0,37	V 1,22										
												O		Ne										
												-2 0	1,36 0,73	V 1,60										
												S		Ar										
												-2 0	1,82 1,04	V 1,92										
												Cr		Fe		Co		Ni						
												+3 +2 0	0,64 0,83 1,27	+3 +2 0	0,67 0,78 1,30	+3 +2 0	0,67 0,80 1,26	+2 +2 0	0,74 0,78 1,25					
												V		Br		Kr								
												+3 +2 0	0,67 0,72 1,34	-1 0	1,96 1,14	V 1,98								
												As		Se		Ru		Rh		Pd				
												-3 0	1,91 1,21	-2 0	1,93 1,17	0 1,34 0		0 1,34 0		1,37 1,37 1,37				
												Ge		Mo		Tc		Xe						
												0 1,22	0 1,45	0 1,39	-1 0		2,20 1,33							
												Ga		Nb		Te		I						
												+3 0	0,92 1,66	-2 0	2,11 1,37	-1 0		2,20 1,33						
												In		Sb		Xe		V		2,18				
												+3 0	0,92 1,66	-2 0	2,11 1,37	-1 0		2,20 1,33						
												Cd		Ta		Re		Os		Ir		Pt		
												+2 0	1,56 2,21	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Ba		W		Os		Ir		Pt				
												+2 0	1,38 2,21	0 1,46	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												La		Re		Pt		Au						
												+3 0	1,04 1,87	0 1,46	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Ti		Bi		Au								
												0 1,71	0 1,82	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Pb		Au		Pt		Au						
												0 1,75	0 1,82	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Bi		Pt		Au								
												0 1,82	0 1,93	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Po		At		Rn		Fr		Ra				
												0 1,93	0 2,04	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		
												0 2,04	0 2,15	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Th		Pa		U		Np		Pu				
												0 2,15	0 2,26	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												U		Np		Pu		Am		Cm				
												0 2,26	0 2,37	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		
												0 2,37	0 2,48	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Pu		Am		Cm		Bk		Cf				
												0 2,48	0 2,59	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		
												0 2,59	0 2,70	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Cm		Bk		Cf		Es		Fm				
												0 2,70	0 2,81	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		
												0 2,81	0 2,92	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Cf		Es		Fm		Md		No				
												0 2,92	0 3,03	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Es		Fm		Md		No		Lr		101		
												0 3,03	0 3,14	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Fm		Md		No		Lr		101				
												0 3,14	0 3,25	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Md		No		Lr		101		102		103		
												0 3,25	0 3,36	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												No		Lr		101		102		103				
												0 3,36	0 3,47	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												Lr		101		102		103		104		105		
												0 3,47	0 3,58	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												101		102		103		104		105				
												0 3,58	0 3,69	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												102		103		104		105		106		107		
												0 3,69	0 3,80	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												103		104		105		106		107				
												0 3,80	0 3,91	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												104		105		106		107		108		109		
												0 3,91	0 4,02	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												105		106		107		108		109				
												0 4,02	0 4,13	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												106		107		108		109		110		111		
												0 4,13	0 4,24	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												107		108		109		110		111				
												0 4,24	0 4,35	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												108		109		110		111		112		113		
												0 4,35	0 4,46	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												109		110		111		112		113				
												0 4,46	0 4,57	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												110		111		112		113		114		115		
												0 4,57	0 4,68	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												111		112		113		114		115				
												0 4,68	0 4,79	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												112		113		114		115		116		117		
												0 4,79	0 4,90	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												113		114		115		116		117				
												0 4,90	0 5,01	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												114		115		116		117		118		119		
												0 5,01	0 5,12	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												115		116		117		118		119				
												0 5,12	0 5,23	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												116		117		118		119		120		121		
												0 5,23	0 5,34	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												117		118		119		120		121				
												0 5,34	0 5,45	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												118		119		120		121		122		123		
												0 5,45	0 5,56	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												119		120		121		122		123				
												0 5,56	0 5,67	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												120		121		122		123		124		125		
												0 5,67	0 5,78	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												121		122		123		124		125				
												0 5,78	0 5,89	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												122		123		124		125		126		127		
												0 5,89	0 6,00	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												123		124		125		126		127				
												0 6,00	0 6,11	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												124		125		126		127		128		129		
												0 6,11	0 6,22	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												125		126		127		128		129				
												0 6,22	0 6,33	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												126		127		128		129		130		131		
												0 6,33	0 6,44	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												127		128		129		130		131				
												0 6,44	0 6,55	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												128		129		130		131		132		133		
												0 6,55	0 6,66	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												129		130		131		132		133				
												0 6,66	0 6,77	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												130		131		132		133		134		135		
												0 6,77	0 6,88	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												131		132		133		134		135				
												0 6,88	0 6,99	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												132		133		134		135		136		137		
												0 6,99	0 7,10	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												133		134		135		136		137				
												0 7,10	0 7,21	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												134		135		136		137		138		139		
												0 7,21	0 7,32	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												135		136		137		138		139				
												0 7,32	0 7,43	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												136		137		138		139		140		141		
												0 7,43	0 7,54	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35		0 1,35		0 1,38	
												137		138		139		140		141				
												0 7,54	0 7,65	0 1,40	-1 0		2,20 1,33		0 1,35					

Кроме ион-ионного взаимодействия достаточно большие электростатические силы возникают при взаимодействии ионов с дипольными молекулами. Согласно (VII.22) и (VII.14), энергия ион-дипольного взаимодействия

$$U_{id} = -\mu \frac{Ze}{R^2}, \quad (\text{XIV.10})$$

где μ — дипольный момент, Ze — заряд иона, R — расстояние между ионом и центром диполя.

Из формулы видно, что эта энергия существенна при взаимодействии сильнополярных молекул (большой дипольный момент μ) и главное — многозарядных ионов (большой заряд иона Ze). Большой заряд иона еще более существенен для энергии взаимодействия иона с наведенным диполем, которая, согласно (VII.30) и (VII.14), равна:

$$U_{io} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha Z^2 e^2}{R^4}. \quad (\text{XIV.11})$$

Ион-дипольное взаимодействие обеспечивает достаточно прочную связь в кристаллогидратах, аммиакатах, комплексах типа I_3^- и т. д. (см. гл. XIII, комплексные соединения).

Системы с ион-дипольным взаимодействием — это промежуточный случай между системами с прочной ионной связью (ион-ионное взаимодействие) и молекулярными соединениями (диполь-дипольное взаимодействие), к рассмотрению которых мы и переходим.

§ 3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Дипольная молекула создает вокруг себя электростатическое поле и ориентирует остальные диполи системы, что приводит к снижению энергии. Рассчитанная Кизомом средняя энергия (U_{or}) ориентационного диполь-дипольного взаимодействия равна:

$$U_{or} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{R^6 kT}, \quad (\text{XIV.12})$$

где μ — дипольный момент молекулы, R — расстояние между молекулами, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

Множитель kT в знаменателе отражает разупорядочивающее действие теплового движения (увеличивающееся с ростом температуры) на ориентацию диполей.

Кроме ориентационного эффекта следует учитывать *индукционный* (U_{ind}), т. е. взаимодействие диполя с наведенным диполем, которое, согласно Дебаю, равно:

$$U_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^6}{R^6}, \quad (\text{XIV.14})$$

где α — поляризуемость.

Ориентационные и индукционные силы возникают при взаимодействии полярных молекул и не в состоянии объяснить межмолекулярное взаимодействие для неполярных молекул. Учет слабого квадруполь-квадрупольного взаимодействия не решает проблемы, тем более,

что молекулы типа CH_4 и атомы инертных газов не имеют квадрупольного момента ¹.

Природа межмолекулярных сил в неполярных системах была выяснена Лондоном с помощью квантовой механики. В гл. V, § 5 было показано, что учет корреляции в движении атомных электронов приводит к понижению энергии. Если движение электронов в разных атомах скоррелировано, то это также должно привести к понижению энергии. Атомы с движущимися электронами можно рассматривать как осциллирующие с частотой ν_0 диполи. При синхронизированном движении электронов мгновенные диполи ориентируются всегда так, что это приводит к понижению энергии, равному:

$$U_{disp} = - \frac{3}{4} \cdot \frac{\hbar \nu_0 \alpha^2}{R^6}. \quad (\text{XIV.15})$$

Лондон в полученной им формуле (XIV.15) сделал замену $\hbar \nu_0 \cong I$, где I — потенциал ионизации молекулы (атома), т. е.

$$U_{disp} = - \frac{3}{4} \cdot \frac{I \alpha^2}{R^6}. \quad (\text{XIV.16})$$

Формулу (XIV.16) можно получить более строго (без модели осциллирующих диполей) на основе теории возмущений.

Слетер и Кирквуд вывели формулу для взаимодействия многоэлектронных атомов:

$$U_{disp} = - \frac{3}{4} \frac{\hbar e}{R^6} \sqrt{\frac{N \alpha^3}{m}}, \quad (\text{XIV.17})$$

где N — число электронов на внешней оболочке. При $N = 1$ формулы (XIV.15) и (XIV.17) совпадают, если вместо ν_0 подставить его выражение: $\nu_0 = e/2\pi \sqrt{\alpha m}$.

Из формулы (XIV.17) наглядно видно, что одной из основных характеристик, определяющих величину лондоновских сил, служит поляризуемость (α) атомов (молекул). Поляризуемость тесно связана с коэффициентом преломления света и характеризует способность вещества к рассеиванию (дисперсии) света, поэтому лондоновские силы часто называют *дисперсионными* (U_{disp}).

Из формулы (VII.18) следует, что поляризуемость зависит от размеров атомов (молекул). Поэтому прочность молекулярных решеток должна увеличиваться с увеличением размеров атомов и молекул. Эта закономерность хорошо иллюстрируется увеличением температур кипения (аналогичные зависимости наблюдаются для теплот сублимации, испарения, плавления, температур плавления, т. е. для всех величин, зависящих от прочности межмолекулярной связи) в группе инертных газов и в гомологическом ряду парафинов.

Атом гелия настолько мал и дисперсионные силы при взаимодействии атомов гелия настолько слабы, что гелий не может существовать в кристаллическом состоянии (при обычном давлении) даже при 0°K . Причиной этого является существование нулевой кинетической энергии, которая для гелия больше энергии связи. Наличие кинетической

¹ Квадрупольным моментом (без дипольного) обладают молекулы типа CO_2 , BeH_2 . Квадрупольями можно считать и двухатомные молекулы H_2 , N_2 , O_2 и т. д.

энергии (ядер) у связанных атомов (при 0° К) есть следствие соотношения неопределенностей Гейзенберга. Проиллюстрируем это.

Энергия связи для гелия $E_{\text{связи}} = 0,025 \text{ ккал/моль}$. Радиус Ван дер Ваальса для гелия — $1,22 \text{ \AA}$. В кристаллической структуре неопределенность в положении атома не должна по крайней мере превышать межатомное расстояние. Поэтому можно считать $\Delta x \cong 2,5 \text{ \AA}$, и тогда получим:

$$\Delta E_{\text{кин}} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m (\Delta x)^2} = 0,048 \text{ ккал/моль}, \quad (\text{XIV.18})$$

где m — масса атома гелия.

Таким образом, $\Delta E_{\text{кин}} > E_{\text{связи}}$ и кристаллическое состояние не может реализоваться даже при 0° К . У гелия не хватает «внутренних» сил¹ для существования в твердой фазе. Лишь приложив внешние силы под высоким давлением можно заставить гелий перейти в кристаллическое состояние.

Из формул (XIV.13) — (XIV.17) видно, что все *межмолекулярные взаимодействия* (их часто называют *взаимодействиями Ван дер Ваальса*) могут быть выражены в виде

$$U = -\frac{A}{R^6}. \quad (\text{XIV.19})$$

Для энергетических расчетов с межмолекулярными силами обычно используют уравнение

$$U = -\frac{A}{R^m} + \frac{B}{R^n}, \quad (\text{XIV.20})$$

где $m = 6$, а потенциал отталкивания аппроксимируется степенной зависимостью с $n = 9, 12$ или 15^2 .

Роль различных вкладов — ориентационного, индукционного и дисперсионного — в полную энергию связи различна. Для атомов и неполярных молекул $U_{\text{ор}}$ и $U_{\text{инд}}$ тождественно равны нулю и остаются только дисперсионные взаимодействия. Вклад $U_{\text{ор}}$ и $U_{\text{инд}}$ увеличивается с ростом дипольного момента молекул (μ). Так, у молекулы CO $\mu = 0,12 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.}$ и $U_{\text{ор}}$ дает только $0,005\%$, а $U_{\text{инд}} = 0,085\%$; у HBr $\mu = 0,78 \cdot 10^{-18}$, $U_{\text{ор}} = 3,3\%$, $U_{\text{инд}} = 2,2\%$; а у HCl $\mu = 1,03 \cdot 10^{-18}$, $U_{\text{ор}} = 14,4\%$, $U_{\text{инд}} = 4,2\%$. Из приведенных данных видно, что даже для довольно сильно полярной молекулы HCl дисперсионное взаимодействие дает весьма существенный вклад.

Дисперсионное взаимодействие аддитивно и универсально. Оно дает свой вклад в любые связи, в частности, в рассмотренную в предыдущем параграфе энергию ионной решетки.

Соединения, в которых связь промежуточная между ионной и Ван дер Ваальса, частично рассматривались в конце предыдущего параграфа (гидраты, аммиакаты, с ион-дипольным взаимодействием). Другим случаем промежуточного типа связи являются слоистые структу-

¹ Существенно и то, что гелий имеет малую массу, что, согласно (XIV.18), приводит к росту $\Delta E_{\text{кин}}$.

² Значения n , кратные трем, выбираются из соображений удобства для расчетов.

ры типа CdI_2 . Каждый слой в CdI_2 состоит из трех ионных сеток, чередующихся в последовательности: иод, кадмий, иод. Образующаяся слоистая структура, несмотря на анион-анионный контакт, выгодна по следующим причинам: ион Cd^{2+} небольшого размера и обладает достаточным поляризующим действием, ион I^- имеет большой размер и легко поляризуется. Поэтому внутри слоев, кроме ион-ионного, возникает существенное ион-дипольное взаимодействие с наведенными диполями (см. гл. VII, § 8); этих сил нет в обычных высокосимметричных ионных решетках (см. § 2 этой главы). Анион-анионное отталкивание между слоями компенсируется дисперсионными силами, значительными вследствие высокой поляризуемости больших ионов I^- .

К соединениям, у которых характер связи промежуточный между межмолекулярной и ионной, следует отнести и соединения с водородной связью.

§ 4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Чтобы проиллюстрировать роль водородной связи в межмолекулярном взаимодействии, рассмотрим температуры кипения гидридов элементов IV—VII групп.

Из графика, приведенного на рис. 86, видно, что HF , H_2O и NH_3 выпадают из общей закономерности. Высокие температуры кипения HF , H_2O и NH_3 (по сравнению с остальными гидридами) свидетельствуют о прочности их структуры, что обуславливается появлением в этих соединениях дополнительных связей, называемых водородными. Почему же высокую прочность структур HF , H_2O и NH_3 (и ряда других соединений) нельзя объяснить большим вкладом ориентационных сил и понадобилось представление о специфических водородных связях?

Действительно, HF , H_2O и NH_3 имеют большие дипольные моменты ($2,0D$, $1,84D$ и $1,44D$ ¹, соответственно), поэтому силы Кизома должны быть велики. Однако в ряду $\text{HI} \rightarrow \text{HCl}$ дипольный момент возрастает значительно, а межмолекулярные силы, судя по температурам кипения (см. рис. 86), тем не менее убывают (вследствие уменьшения поляризуемости молекул и уменьшения дисперсионных сил). Более убедительный пример — сравнение свойств хлористого метила и метилового спирта. Дипольный момент $\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1,99D > \mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,70D$, тем не менее температура кипения хлористого метила ($-24,1^\circ\text{C}$) намного ниже, чем метанола ($+64,5^\circ\text{C}$), что связано с отсутствием водородных связей у хлористого метила.

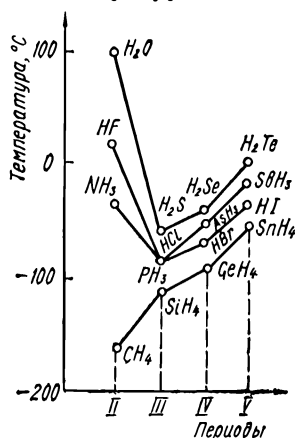


Рис. 86. Температуры кипения гидридов элементов IV—VII групп.

¹ $1D$ (дебай) = 10^{-18} эл.-ст. ед.

Водородные связи характерны для соединений водорода с электроотрицательными партнерами (N, O, F), в которых атом водорода имеет существенный положительный заряд и по своим свойствам приближается к протону. Протон отличается от всех остальных ионов очень малым размером ввиду отсутствия электронной оболочки. Это резко уменьшает силы отталкивания и позволяет протону приближаться близко к соответствующей частице.

В ионе $[\text{HF}_2]^-$ взаимодействие между H^+ и F^- практически ионное, оба расстояния $\text{H}-\text{F}$ равны между собой, поэтому реализуется характерное для катионов очень малого размера координационное число 2. Случай, когда расстояния $\text{H}\dots\text{A}$ и $\text{B}\dots\text{H}$ в связи $\text{B}\dots\text{H}\dots\text{A}$ равны или соизмеримы между собой, носит название «короткой» или «сильной» водородной связи. Кроме связи в KHF_2 сюда следует отнести водородную связь в KH_2PO_4 , где расстояние $\text{O}-\text{H}$ между протоном и «своим» атомом кислорода 1,07 Å несколько меньше расстояния $\text{O}\dots\text{H}$ между протоном и «чужим» атомом кислорода 1,41 Å.

Более распространена «длинная» или «слабая» водородная связь. Так, внутримолекулярные расстояния $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{O}$ и $\text{H}-\text{N}$ в кристаллических HF , H_2O и NH_3 равны 0,9 Å, 1,07 Å и 1,09 Å, соответственно, а расстояния в «длинных» водородных мостиках в $\text{H}\dots\text{F}$, $\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{H}\dots\text{N}$ равны 1,6 Å, 1,8 Å и 1,9 Å, соответственно, т. е. существенно больше, чем внутримолекулярные.

Кроме *межмолекулярной водородной связи* существует и *внутримолекулярная*. Так, внутримолекулярная водородная связь образуется в салициловой (орто-оксibenзойной) кислоте. В мета- и пара-изомерах оксibenзойной кислоты группы OH и $\text{C}=\text{O}$ расположены далеко друг от друга. Внутримолекулярная водородная связь не образуется, зато образуются межмолекулярные водородные связи. В соответствии с этим салициловая кислота имеет менее прочную решетку ($t_{\text{пл}} = 159^\circ \text{C}$, температуры плавления мета- и пара-изомеров равны 201°C и 210°C , соответственно), хуже растворима в воде и лучше растворима в органических растворителях (один протон связан), чем мета- и пара-оксibenзойные кислоты.

Поскольку водородную связь образуют сильно электроотрицательные элементы и она возникает в полярных молекулах, то основной вклад в энергию дают электростатические взаимодействия. Малые размеры атомов азота, кислорода и фтора также благоприятны для увеличения электростатического взаимодействия. Чем более «оголен» протон, тем сильнее должна быть водородная связь. Для OH -групп (водородная связь $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$) должна быть корреляция между «оголенностью» протона и прочностью водородной связи. Например, энергия водородной связи при образовании димера муравьиной кислоты равна 7,0 ккал, что больше энергии водородной связи в воде (4,5 ккал). Из величин энергии видно, что водородная связь намного прочнее обычной межмолекулярной (< 1 ккал), но существенно уступает ионной (десятьки-сотни ккал). Следует отметить, что в KHF_2 прочность водородной связи достигает 30 ккал.

Однако электростатическая модель обладает рядом недостатков. Она не в состоянии объяснить отсутствие корреляции между диполь-

ным моментом и энергией водородной связи для ряда оснований. Электростатическая модель не может объяснить наличие углов между диполями в кристаллах с водородной связью. Так, цепочки ...H—F... H—F... в кристаллическом HF не линейны, а зигзагообразны, причем угол FFF равен 120°. Этот результат можно объяснить, считая, что водородная связь носит донорно-акцепторный характер.

В гл. X было показано, что «голый» протон является хорошим акцептором и образует донорно-акцепторную связь с донорами электронных пар, например, при образовании иона NH_4^+ из H^+ и NH_3 . В соединениях с электроотрицательными элементами (для которых и характерна водородная связь) атом водорода частично ионизирован, электронная пара оттянута к более электроотрицательному элементу и водород начинает проявлять акцепторные свойства. Атомы N, O и F, поставляющие электронные пары, выступают в качестве доноров. Расположение не участвующих в связи электронно-донорных пар, согласно гл. X, § 8, близко к тетраэдрическому (угол $109^\circ 28'$). К этому значению близка величина угла (120°) между молекулами ^1HF в кристаллическом HF. Донорно-акцепторная схема водородной связи хорошо согласуется со строением кристаллов льда: атомы кислорода находятся в тетраэдрическом окружении водородных атомов — двух «своих» (ОН-связи воды) и двух «чужих» (водородные связи «соседних» атомов водорода с тетраэдрически размещенными неподеленными парами). Молекула воды имеет две неподеленные пары электронов и два водородных атома. Это оптимальный случай по сравнению с аммиаком (три атома водорода — одна неподеленная пара) и фтороводородом (три неподеленных пары — один водородный атом), поэтому температура кипения H_2O выше, чем у NH_3 , и у HF (см. рис. 86), несмотря, например, на большую электроотрицательность фтора по сравнению с кислородом.

Водородная связь имеет определенное сходство с мостиковыми связями, осуществляемыми атомами водорода в диборане (см. гл. XI, § 10). Рассмотрим ион $[\text{HF}_2]^-$ с позиций метода МО. Используем $2p_{z_A}$ - и $2p_{z_B}$ -функции атомов фтора, расположенных вдоль линии связи (оси z), и $1s$ = АО водорода, расположенного посередине между атомами фтора. Симметрия иона — $D_{\infty h}$. Используя три АО, получим три МО:

$$\left. \begin{aligned} &\text{связывающую} \\ &\sigma_g = N [(p_{z_A} - p_{z_B}) + \lambda s], \\ &\text{разрыхляющую} \\ &\sigma_g^* = N [\lambda (p_{z_A} - p_{z_B}) - s] \\ &\text{и несвязывающую} \\ &\sigma_u = N (p_{z_A} + p_{z_B}). \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIV.21})$$

Суммарное перекрывание σ_u -орбитали с $1s$ -АО водорода равно нулю (рис. 87). Схема этих трехцентровых МО (связывающей, несвязывающей и разрыхляющей) сходна со схемой МО для одного из «мостиков»

¹Водородная связь (слабая) все же близка к связи Ван дер Ваальса и понятие «молекула» в кристаллах со слабыми водородными связями сохраняет еще свой смысл.

диборана (построенной с помощью эквивалентных орбиталей). В обоих случаях разрыхляющие орбитали свободны, поэтому энергии мостиковых Н-связей близки между собой. Однако, наряду со сходством, существуют и различия. Первое различие в происхождении МО: в боранах водород — донор, бор — акцептор; в $[\text{HF}_2]^-$, наоборот, водород —

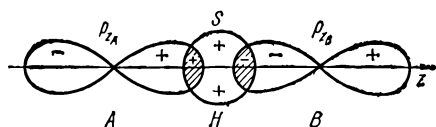


Рис. 87. Перекрывание 1s-орбитали атома водорода с несвязывающей МО σ_u в ионе $[\text{HF}_2]^-$.

акцептор, а донор — фтор. Второе отличие в том, что в мостиковых связях в боранах несвязывающая орбиталь свободна (два электрона на три МО), а в $[\text{HF}_2]^-$ занята (четыре электрона на три МО), что приводит к избыточному отрицательному заряду на атомах фтора, поскольку

несвязывающая σ_u -орбиталь состоит только из АО атомов фтора.

Хотя при описании водородной связи «ковалентную» составляющую следует учитывать, однако, в основном, водородную связь следует рассматривать как промежуточную между связью Ван дер Ваальса и ионной (ближе к связи Ван дер Ваальса). В следующем параграфе мы рассмотрим переход от межмолекулярного взаимодействия к ковалентной связи.

§ 5. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Классическим примером взаимодействий, определяемых только дисперсионными силами, могут быть кристаллы инертных газов. Продолжая рассматривать соединения только между одинаковыми атомами (что гарантирует нас от ионного вклада), начнем двигаться по периодической системе от инертных газов влево. Галогены, расходуя свою единственную валентность, превращаются в двухатомные молекулы. Для объединения в более сложные агрегаты у них не остается валентностей, поэтому в конденсированном состоянии их молекулы связаны теми же самыми дисперсионными силами, что и кристаллы инертных газов. Внутримолекулярные расстояния между атомами, где действуют сильные ковалентные силы, намного меньше, чем расстояния между атомами соседних молекул, определяемые слабыми межмолекулярными силами (табл. 17).

У элементов VI группы есть две свободных валентности, у V — три, у IV — четыре, в соответствии с этим для ковалентных структур действует правило: $K = 8 - N$, где K — координационное число, N — номер группы. Для инертных газов $K = 0$, для галогенов $K = 1$ (имеется только один близко расположенный атом).

Для элементов шестой группы $K = 2$ и характерны цепочечные структуры¹. Зигзагообразные цепи характерны для кристаллических структур серы, селена и теллура. Связи образованы p -электронами и поэтому углы между связями изменяются от 90° , что характерно для

¹ Цепи могут быть бесконечными, а могут замыкаться в кольца.

«чистой» p -связи, до $109^\circ 28'$, что характерно для sp^3 -гибридов (см. гл. X, § 4—8). Цепи связаны между собой слабыми силами Ван дер Ваальса и расстояния между атомами разных цепей много больше, чем внутри цепей (см. табл. 17).

У элементов V группы $K = 3$, поэтому для них характерны слоистые структуры. Как и для цепочечных структур, углы между связями несколько больше прямых, поэтому слои получают «гофрированными». Слои между собой связаны слабо и расстояния между атомами разных слоев превышают расстояния между атомами внутри данного

Таблица 17

Межатомные расстояния в кристаллических решетках элементов V—VII групп

Элемент	Координационное число	Внутримолекулярное расстояние, Å	Межмолекулярное расстояние, Å
Cl	1	1,99	2,79
Br	1	2,27	3,30
I	1	2,70	3,54
S	2	2,10	3,30
Se	2	2,32	3,46
Te	2	2,86	3,46
P	3	2,20	3,87
As	3	2,51	3,15
Sb	3	2,90	3,36
Bi	3	3,10	3,47

слоя (см. табл. 17)¹. Наконец, у элементов IV группы $K = 4$ и для них характерны объемные структуры. Поскольку s - и p -уровни отдельных атомов расположены близко, то происходит sp^3 -гибридизация, как в предельных углеводородах, и структуры элементов IV группы тетраэдрические, типа алмаза. Сходство между связями C—C в парафинах и алмазе не только в симметрии, но и в межатомных расстояниях, а также в энергии. Расстояние C—C в алмазе равно 1,54 Å, т. е. в точности соответствует ординарной связи C—C в парафинах (см. рис. 52). Теплота атомизации алмаза $L_s = 170,8$ ккал/г-атом, откуда энергия связи E_{C-C} равна 85,4 ккал², что находится в хорошем согласии с данными (гл. X, § 1) для E_{C-C} парафинов.

При соединении разных атомов в ковалентных структурах каждый из них обычно сохраняет свойственное ему координационное число. Так, в карборунде SiC атомы кремния и углерода сохраняют

¹ Кроме слоистых структур при $K=3$ могут реализоваться непрочные молекулярные структуры, состоящие из правильных тетраэдров (X_4) (белый фосфор, желтый мышьяк). Связи в тетраэдрах сильно напряжены (угол 60° вместо 90°), поэтому данные соединения весьма неустойчивы (см. гл. X, § 8).

² Координационное число равно четырем, а каждая связь принадлежит двум атомам, поэтому

$$L_s = \frac{1}{2} E_{C-C} \cdot 4.$$

свойственное им тетраэдрическое окружение, в SiS_2 кремний ($K = 4$) окружен тетраэдрами из атомов серы, а сера ($K = 2$) образует мостики между атомами кремния и т. д.

Чем больше разность электроотрицательностей между атомами, тем больше в структуре «ионная составляющая». Кислород значительно более электроотрицателен, чем сера, поэтому в SiO_2 положительный заряд на кремнии должен быть больше, чем в SiS_2 , соответственно изменяется структура. В SiS_2 тетраэдры $[\text{SiS}_4]$ «соединялись» ребрами, в SiO_2 подобное строение привело бы к невыгодному сильному отталкиванию близко расположенных и одинаково заряженных атомов кремния, поэтому в SiO_2 тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ соединены вершинами, что соответствует большей удаленности атомов кремния друг от друга.

Постепенный переход от ковалентной связи к ионной удобно проследить на соединениях типа $A^N B^{8-N}$.

Соединения типа $A^N B^{8-N}$ изoeлектронны соответствующим кристаллам атомов IV группы. Для них характерна тетраэдрическая структура: каждый атом окружен тетраэдром из атомов другого элемента (тип цинковой обманки ZnS). К подобным соединениям относятся BN , AlP , GaAs , ZnS и др.

Для соединений $A^N B^{8-N}$ характерно наличие донорно-акцепторных связей (см. гл. X, § 3; гл. IX, § 14). Так, алюминий имеет вакантную орбиталь¹, фосфор — лишнюю пару электронов, при образовании донорно-акцепторной связи оба находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии и образуют соответствующую структуру. При уменьшении N , например, в ряду Si , AlP , MgS , NaCl происходит постепенный переход от ковалентных структур к ионным. Для последних уже характерно координационное число 6 (или 8). Уменьшение координационного числа от 6 до 4 с точки зрения чисто ионного подхода можно

было бы объяснить уменьшением отношения $\frac{r_{\text{кат}}}{r_{\text{ан}}}$, поскольку при переходе от одновалентных ионов к многовалентным радиус катиона уменьшается, а радиус аниона растет. Однако такой подход не всегда приводит к правильным результатам. Так, $r_{\text{Cu}^+} = 0,96 \text{ \AA}$, $r_{\text{Br}^-} = 1,96 \text{ \AA}$

и $\frac{r_{\text{Cu}^+}}{r_{\text{Br}^-}} = 0,51 > 0,41^*$, в то же время CuBr кристаллизуется в виде

тетраэдрической структуры с $K = 4$. Неоправданность чисто ионного подхода к кристаллам типа AgI , ZnS сказывается в заниженных рассчитанных значениях энергии ионной решетки по сравнению с полученными с помощью цикла Борна — Габер (см. § 2 этой главы). Следует отметить, что ионный характер связи в кристаллах типа AgI , ZnS ослаблен именно вследствие донорно-акцепторного взаимодействия, так как донорами служат, как отмечалось в гл. IX, § 14 и гл. X,

¹ С учетом того, что один s -электрон уже возбудился и принял участие в образовании связи.

* Отношение $\frac{r_{\text{кат}}}{r_{\text{ан}}} = 0,41$ считается границей при переходе от координационного числа 6 к $K=4$.

§ 3, более электроотрицательные элементы (так, иод в AgI отдает донорно-акцепторной связи три пары электронов). Кристаллы AgI , ZnS , в соответствии со своим ковалентным характером, нерастворимы в воде (в отличие от типично ионных соединений типа KI).

Донорно-акцепторное взаимодействие увеличивает координационное число не только в структурах типа $A^N B^{8-N}$ (например, у серы от 2 до 4), но и в других соединениях. Так, в PdCl_2 в результате донорно-акцепторного взаимодействия (две вакантные орбитали Pd , по паре электронов от каждого из атомов хлора) координационное число хлора увеличивается от единицы до двух, а палладия — от 2 до 4 (структура PdCl_2 становится, таким образом, сходной со структурой SiS_2).

Увеличение ковалентного характера в ионных соединениях может привести как к ковалентным кристаллам (типа AlP , ZnS и т. д.), так и к молекулярным (при малых координационных числах), где ковалентные силы сосредоточены только внутри молекулы (см. § 3 этой главы). Характерным примером можно считать переход от AlF_3 к BF_3 . В первом случае в силу большей электроположительности алюминия связи $\text{Al}-\text{F}$ в значительной степени ионные и $t_{\text{пл}} \text{AlF}_3 = 1040^\circ \text{C}$ весьма высока, хотя меньше, чем у MgF_2 ($t_{\text{пл}} = 1400^\circ \text{C}$). (Если соединение AlF_3 считать чисто ионным, то температура плавления его должна быть больше, так как заряд Al^{3+} больше, чем Mg^{2+} .) Во втором случае бор более электроотрицателен, чем алюминий, и связи $\text{B}-\text{F}$ уже более ковалентные. Поэтому они «замыкаются» в молекуле BF_3 , а температура плавления резко падает, $t_{\text{пл}} \text{BF}_3 = -127^\circ \text{C}$, что типично уже для молекулярных соединений.

В заключение рассмотрим отклонения от правила $8 - N$. Отметим, что они характерны для элементов второго малого периода O , N и C . Так, кислород и азот кристаллизуются в молекулярных решетках (с $K = 1$) вместо образования цепочечных или слоистых структур, характерных для элементов VI и V групп, соответственно.

CO_2 и CS_2 , в отличие от SiO_2 и SiS_2 кристаллизуются в непрочных молекулярных решетках.

Причину подобного поведения элементов второго периода нетрудно понять, если вспомнить, что они могут образовывать прочные π -связи (см. гл. IX, § 2, 6; гл. X, § 9). У атомов последующих периодов, имеющих большие размеры, $p_\pi - p_\pi$ -перекрывание мало, а образование кратных π -связей невыгодно. Для них σ -связи прочнее π -связей и реализуется максимально возможное координационное число согласно правилу $8 - N$.

Образованием прочных π -связей обусловлена способность углерода кристаллизоваться (кроме структуры алмаза с $K = 4$) в виде структуры графита с $K = 3$. В графите атомы углерода образуют плоские сетки из правильных шестигранников с расстояниями между атомами углерода, равными $1,42 \text{ \AA}$. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 гибридизации и образуют три σ -связи под углами 120° ; четвертый электрон углерода находится на перпендикулярно расположенной плоскости p_z -орбитали и вовлечен в π -связь. Аналогия с

ароматическими системами полная (см. гл. II, § 5). Все атомы углерода в графите «третичные» и для порядка C—C связи следует ожидать значений близких к 1,55 ($1 + \frac{\sqrt{3}}{3} = 1,58$ — порядок связи в три-метиленметане, 1,54 — порядок «внутренней» связи в пирене). Используя значение $r_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ и калибровочный график, приведенный на рис. 52, находим, что порядок связи C—C в графите равен 1,5, что находится в согласии с предполагавшимся.

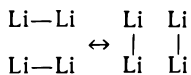
Плотные слои в графите отстоят друг от друга на расстоянии 3,35 Å и связаны между собой силами Ван дер Ваальса, поэтому графит легко отслаивается и часто используется как смазка¹.

Делокализация π -электронов по всему кристаллу делает графит хорошим проводником электричества, приближая его к металлам, где электроны тоже делокализованы по всему кристаллу, но, в отличие от графита, не только в одной плоскости, но по всему объему.

§ 6. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ. МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

У элементов I—III групп число валентных электронов (1—3) меньше числа орбиталей (4); соединения с d -электронами будут рассмотрены ниже, в § 8. Для завершения октета (s^2p^6) атомы третьей группы, согласно правилу $8 - N$, должны были бы иметь пять, второй группы — шесть, а первой — семь соседей. Данные координационные числа у элементов I—III групп не реализуются², однако для их решеток характерны большие координационные числа, 8 — для кубической объемноцентрированной структуры (K, Rb, Cs и др.), 12 — для гексагональной плотнейшей упаковки (Mg, Zn, Be и др.) и кубической гранецентрированной (Al, Ca и др.).

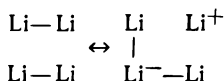
При одном—трех электронах на восемь—двенадцать связей невозможно образование двухцентровых двухэлектронных связей, характерных для ковалентных структур. Полинг, однако, попытался применить метод ВС к металлам. Согласно его представлениям, поскольку двухэлектронных связей недостаточно, чтобы обеспечить связи между всеми атомами, то они (связи) должны резонировать; например, для лития возможны варианты так называемого «синхронного» резонанса



¹ BN «имитирует» углерод, образуя «белый графит» — мягкий слоистый материал. Другие случаи «имитации» отмечались выше: бензол — неорганический бензол, боразол $B_3N H_8$ (см. гл. X, § 3); алмаз — боразон (см. начало этого параграфа).

² Координационные числа 5 и 7 «неудобны» для кристаллохимии. Возможно, именно с этим связана сложность структур бора, галлия, индия. Гексагональная (обычно частично деформированная) упаковка у Mg, Zn, Be, у которых координационное число 12 = 6 + 6, в какой-то мере согласуется с правилом $8 - N = 6$ для элементов II группы.

и резонанса с участием ионных структур и переносом электрона



Резонанс второго типа по Полингу объясняет металлическую проводимость лития. Число резонирующих структур, однако, огромно: $3,14^N$ при $2N$ атомах в кристалле, согласно подсчетам Полинга. Число $3,14^N = 10^{1000000000000}$ фантастически велико и ни о каком расчете не может быть и речи. Схема ВС для описания поведения электронов в металлах, таким образом, непригодна.

Разумно предположить, что делокализованные электроны перемещаются в металлах свободно, на что указывает, в первую очередь, высокая электропроводность металлов. Рассмотрим применение к металлам модели свободных электронов. Кинетическая энергия (T) свободного электрона равна:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}, \quad (\text{XIV.22})$$

где $p = mv$ — импульс электрона.

Согласно соотношению де Бройля (III.5) $p = \frac{h}{\lambda}$, где λ — длина волны де Бройля, так что

$$T = \frac{h^2}{2m\lambda^2}. \quad (\text{XIV.23})$$

Так как при $\lambda \rightarrow 0$ $T \rightarrow \infty$, то должна быть какая-то минимальная длина волны де Бройля λ_{\min} , которой соответствуют максимальные значения волнового вектора $k_{\max} = \frac{1}{\lambda_{\min}}$, импульса p_{\max} и энергии $T = T_{\max} = E_F$, называемой в этом случае *энергией Ферми*:

$$E_F = \frac{h^2}{2m} k_{\max}^2. \quad (\text{XIV.24})$$

Соответствующий этой энергии уровень называется уровнем Ферми.

Пространство импульсов (p_x, p_y, p_z) и соответственно пространство волновых векторов (k_x, k_y, k_z) трехмерно. Найдем число микросостояний, соответствующих значениям k от 0 до k_{\max} (Z). Это число равно отношению объема сферы радиуса k_{\max} в пространстве волновых векторов, т. е. $\frac{4}{3} \pi k_{\max}^3$, к объему ячейки ΔV_k в этом же пространстве.

Согласно соотношению неопределенностей для одномерного случая $\Delta x \Delta k = 1$ (III.27), а для трехмерного случая $\Delta V \Delta V_k = 1$ *. Полагая $\Delta V = V$ — объему системы, получим для $\Delta V_k = \frac{1}{V}$, поэтому

$$Z = \frac{4}{3} \pi k_{\max}^3 V. \quad (\text{XIV.25})$$

Согласно принципу Паули, в системе не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами: Z — число микросостояний

* Пространство волновых векторов (или импульсов) становится ячеистым вследствие соотношения неопределенностей.

без учета спина. С учетом спиновых переменных получим, приравнявая полное число микросостояний ($N = 2Z$) числу электронов (n):

$$n = N = 2Z = \frac{8}{3} \pi k_{\max}^3 V. \quad (\text{XIV.26})$$

Из (XIV.24) и (XIV.26) получим:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{n}{V} \right)^{2/3}. \quad (\text{XIV.27})$$

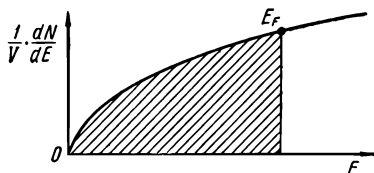


Рис. 88. Зависимость плотности состояний от энергии в модели свободных электронов.

Таким образом, кинетическая энергия электронов пропорциональна концентрации их в единице объема $\left(\frac{n}{V} \right)$ в степени $2/3$.

Число электронов (dn) с волновым вектором от k до $k + dk$ (и, соответственно, с энергией от E до $E + dE$) равно:

$$dn = dN = 2dZ = 2 \cdot 4\pi k^2 dk V = \frac{8\pi V 2mE}{h^2} \cdot \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot E^{1/2} dE. \quad (\text{XIV.28})$$

Согласно (XIV.28), плотность состояний $\frac{dN}{V}$ (и, соответственно, электронная плотность $\frac{dn}{V}$) равны:

$$\frac{dN}{V} = \frac{dn}{V} = \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot E^{1/2} dE. \quad (\text{XIV.29})$$

Кривая $\frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dE} = f(E)$ изображена на рис. 88. Заштрихованная область отвечает кривой электронной плотности. При $E > E_F$ $\frac{dn}{V} = 0$ и соответствующие состояния не заняты. Используя формулу (XIV.29), можно вычислить среднюю кинетическую энергию электронного газа (\bar{T}):

$$\bar{T} = \frac{1}{N} \int_0^{E_F} E dN = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{N h^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{3}{2} E_F^{3/2} \cdot \frac{2}{5} E_F^{3/2} = \frac{3}{5} E_F. \quad (\text{XIV.30})$$

Средняя энергия электронного газа, таким образом, составляет $3/5$ от максимальной.

Используя выражение для кинетической энергии электронов, можно построить модель для расчета энергии сцепления в металлических системах. Отдав электроны в коллективное пользование, атомы превращаются в катионы. Эти ионы довольно компактны, о чем можно судить, если сопоставить ионные радиусы с «металлическими»¹ (см. табл. 16), поэтому ион-ионное взаимодействие в металлах незначи-

¹ Металлический радиус (r_m) — половина кратчайшего расстояния между атомами в металле, он аналогичен ковалентному (см. гл. VIII, § 10).

тельно и отталкивание обеспечивается, в основном, кинетической энергией свободных электронов $T = + \frac{B}{R^2}$. Притяжение $U = - \frac{ae^2}{R}$ связано с кулоновским взаимодействием между катионами и отрицательно заряженным электронным газом¹. Объединяя U и T , нетрудно показать, что полная энергия в состоянии равновесия равна:

$$E_0 = - \frac{290}{r_m} \text{ ккал/моль}, \quad (\text{XIV.31})$$

если r_m в ангстремах. Расстояние между «ионами» в металле равно половине межатомного расстояния, т. е. соответствует металлическому радиусу r_m . Для щелочных металлов условие $r_{\text{ион}} \ll r_m$ (см. табл. 16) хорошо выполняется, и формулу (XIV.31) легко проверить (в формуле XIV.31 положено $Z = 1$). Используя приведенные в табл. 16 значения r_m для щелочных металлов, получим из (XIV.31) $-E_0^{\text{выч}}$ (в ккал/г-атом) для Li — 187; Na — 153; K — 123; Rb — 112, Cs — 108. Экспериментально энергию решетки, т. е. энергию, необходимую для образования катионов и свободных электронов, можно получить, суммируя теплоту атомизации (сублимации) L_s и потенциал ионизации (I_M) металла:

$$-E_0^{\text{эксп}} = I_M + L_s. \quad (\text{XIV.32})$$

Соответствующие значения $-E_0^{\text{эксп}}$ для щелочных металлов таковы: Li — 163; Na — 145; K — 121; Rb — 116; Cs — 109, откуда видно неплохое соответствие между $-E_0^{\text{эксп}}$ и $-E_0^{\text{выч}}$, несмотря на приближенный характер модели².

Более строгий расчет энергии связи в металлических кристаллах производится по методу ячеек Вигнера — Зейтца. В изолированном атоме волновая функция ψ стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$, одновременно к нулю приближается и производная $\frac{d\psi}{dr}$. В металле волновая функция на границе ячейки плавно переходит в волновую функцию соседней ячейки, что приводит к тому, что на стенках ячейки (при $r = R$, где R — радиус ячейки) выполняется граничное условие $\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=R} = 0$ при $\psi \neq 0$. Расчет для различных значений можно произвести, используя самосогласованное поле Хартри — Фока. В более точных расчетах учитывается поправка на кулоновское отталкивание валентных электронов, на обменное взаимодействие электронов с одинаковыми спинами и на электронную корреляцию.

¹ Концентрация электронов обычно столь высока, что часто пользуются термином «электронная жидкость».

² Несколько лучший результат в рамках данной модели получается, если из полного объема V вычесть объем, занимаемый ионами V_i , т. е. считать, что электроны двигаются только в свободном объеме $V_e = V - V_i$.

§ 7. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При постоянном или равном нулю потенциале решением уравнения Шредингера служит периодическая функция (III.11):

$$\psi = A \cos \omega x + B \sin \omega x = A \cos 2\pi kx + B \sin 2\pi kx = A\psi_1 + B\psi_2, \quad (\text{XIV.33})$$

где $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi k$. Эта функция описывает бегущие по кристаллу волны де Бройля свободных электронов. Распространение этих волн, однако, ограничено размерами кристалла. Считая весь кристалл большим «ящиком» с линейным размером L , получим, что энергетический спектр электронных состояний в металле должен быть дискретным, согласно (III.17). «Расстояния» между энергетическими уровнями, как нетрудно видеть из (III.17) при $L \cong 1 \text{ см}$, однако, очень малы, порядка 10^{-14} эв , так что спектр энергий оказывается практически непрерывным (квазинепрерывным). Итак, ограничения, связанные с тем, что кристалл имеет конечные размеры, практически не вносят никаких изменений в теорию свободных электронов, считающую энергетический спектр электронных состояний непрерывным.

Изменения, однако, появятся, если учесть, что потенциал в твердом теле не постоянен, а периодически меняется от атома к атому. Периодический потенциал (V), создаваемый решеткой, можно записать в виде набора периодических функций (ряда Фурье), зависящих от периода решетки a с амплитудами V_m :

$$V = \sum_m V_m \sin \frac{2\pi m x}{a}, \quad (\text{XIV.34})$$

где m — целое положительное число.

Этот периодический потенциал можно рассматривать как возмущение \hat{h} . Если нет возмущения, волновые функции $\psi_1 (\cos \omega x)$ и $\psi_2 (\sin \omega x)$ вырождены и отвечают одинаковой энергии. Согласно теории возмущений (см. Приложение Б), энергетические уровни для двукратно вырожденной системы расщепляются на величину $2h_{12}$, где

$$\begin{aligned} h_{12} &= \int \psi_1 \hat{h} \psi_2 dV = \int_0^L A \cos 2\pi kx \left[\sum_m V_m \sin \frac{2\pi m x}{a} \right] B \sin 2\pi kx dx = \\ &= \sum_m V_m \cdot \frac{AB}{2} \int_0^L \sin(2 \cdot 2\pi kx) \sin 2\pi \cdot \frac{mx}{a} dx. \end{aligned} \quad (\text{XIV.35})$$

В формуле (XIV.35) интеграл равен нулю при всех значениях k , кроме $k = \frac{m}{2a}$, при этом значении k он равен $\frac{L}{2}$.

Поскольку A и B должны быть нормированы и согласно упражнению 3-III равны $\sqrt{\frac{2}{L}}$, то соответствующие множители сокращаются. Если учесть отрицательные значения k , то заменяя $\sin(-x)$ на $-\sin x$ и учитывая, что волны де Бройля бегут в противоположном направлении и, следовательно, верхний предел надо заменить на $-L$, получим для интеграла то же значение $\frac{L}{2}$ при $k = -\frac{m}{2a}$.

Таким образом, окончательно получаем:

$$h_{12} = V_1 \text{ при } k_1 = \pm \frac{1}{2a}; \quad h_{12} = V_2 \text{ при } k_2 = \pm \frac{2}{2a}; \quad h_{12} = V_3 \text{ при } k_3 = \pm \frac{3}{2a}$$

и т. д., т. е. в точках, отвечающих условию

$$k = \pm \frac{m}{2a}, \quad (\text{XIV.36})$$

функция $E = f(k)$ терпит разрыв, причем «ширина» энергетической «щели» равна $2V_m$. Этот результат изображен на рис. 89.

Итак, если учесть возмущающее действие периодического потенциала, то в квазинепрерывном спектре свободных электронов появляются зоны с запретной энергией, называемые *запрещенными зонами*. Поскольку $k = \frac{1}{\lambda}$,

то условие (XIV.36) можно записать следующим образом:

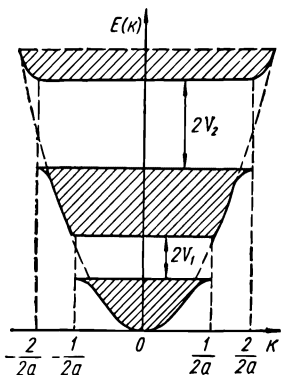


Рис. 89. Зависимость энергии (E) от волнового числа (k) для электронов в твердом теле.

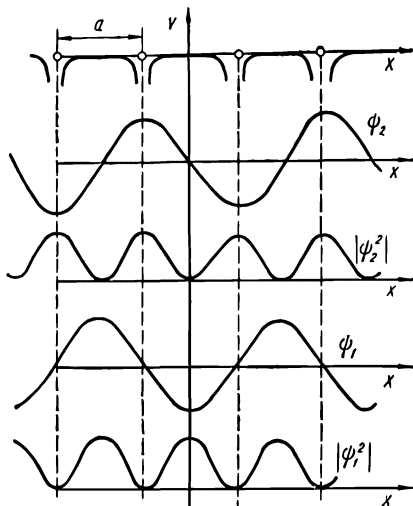


Рис. 90. Периодический потенциал (V) и волновые функции ψ_1 и ψ_2 в твердом теле.

$$m\lambda = \pm 2a. \quad (\text{XIV.37})$$

При малых k длинные волны де Бройля свободно распространяются по решетке. Первый разрыв в энергетическом спектре наступает при $m = 1$, т. е. при $\lambda = 2a$. Волновые функции ψ_1 и ψ_2 при этом условии имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= A \cos \frac{\pi x}{a} \\ \psi_2 &= B \sin \frac{\pi x}{a} \end{aligned} \right\}. \quad (\text{XIV.38})$$

Эти функции и плотности вероятности $|\psi_i|^2$ для них приведены на рис. 90. Видно, что максимумы одной функции сдвинуты по сравнению с другой на $\frac{a}{2}$. При $V = \text{const}$ этот сдвиг не имеет никакого значения,

поэтому состояния, описываемые ψ_1 и ψ_2 , вырождены, однако с учетом периодического потенциала (изображенного на этом же рис. 90) одна из функций дает наибольшую вероятность пребывания электрона в потенциальных ямах, а другая, напротив, на потенциальных вершинах. Естественно, энергии для состояний, описываемых функциями ψ_1 и ψ_2 , разные, и сдвиг по фазе оказывает свое влияние. Ширина запрещенных зон зависит от «амплитуд» потенциала V_m . Если возмущающее действие периодического поля мало, V_m — малы, запрещенные зоны узкие и электроны ведут себя почти как свободные — это случай

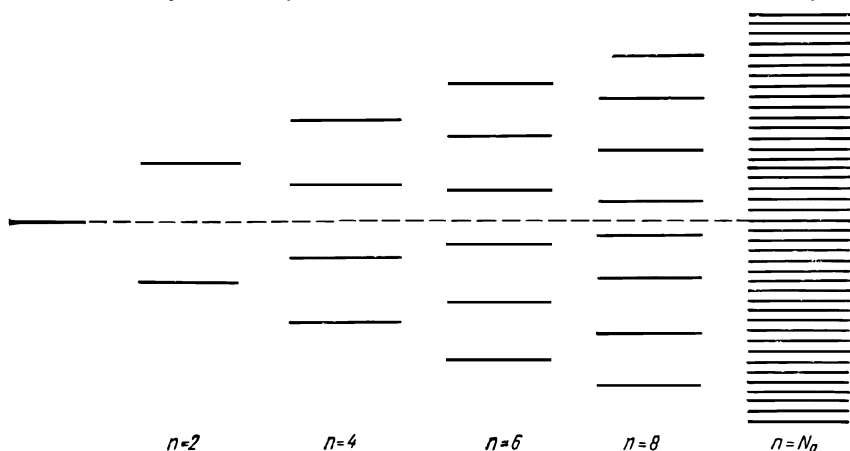


Рис. 91. Возникновение зонной структуры при объединении атомов.

слабо связанных электронов. Он реализуется в металлах. Если потенциальные ямы глубокие, V_m велики — это случай сильно связанных электронов. В предельном случае полностью связанных электронов (электроны в атомах, электрон в «маленьком» ящике) уровни энергии дискретны, т. е. «запрещенные» зоны занимают почти все пространство (энергетическое), а «разрешенные» превращаются в линии. Однако вследствие туннельного эффекта (см. гл. III, § 5) электрон может проникать сквозь барьер даже тогда, когда его энергия меньше высоты барьера. Проникновение электронов через барьер¹ приводит к размытию энергетических уровней и появлению зон («разрешенных») в случае сильной связи. Возникновение квазинепрерывного спектра для линейной цепочки хорошо иллюстрируется рассмотренными в гл. X, § 3—4 энергетическими уровнями полиенов, к которым применялась «металлическая» модель: два атома, объединяясь, дают две МО — связывающую и антисвязывающую, четыре — четыре энергетических уровня (рис. 91), а $6 \cdot 10^{23}$ атомов дадут $6 \cdot 10^{23}$ уровней, т. е. квазинепрерывный спектр. Каждый атомный уровень исходного атома дает свою энергетическую зону с квазинепрерывным спектром энергии.

¹ Поскольку «волна» внутри барьера экспоненциально затухает, то сдвиг по фазе влияет на проникновение через барьер — электрон должен «падать» на барьер, имея значительную амплитуду волны, в противном случае, он не «просочится» в соседнюю потенциальную яму.

Эти зоны могут перекрываться, если исходные атомные уровни расположены энергетически недалеко друг от друга, в противном случае появляются запрещенные зоны.

Формула (XIV.37) отвечает условию отражения Вульфа — Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (\text{XIV.39})$$

где d — межплоскостное расстояние, при $\theta = 90^\circ$ и 270° , т. е. для волн, падающих перпендикулярно плоскости решетки. Электроны, обладающие волновыми свойствами, при данных (XIV.39) условиях не могут проходить через решетку, потому что их волны де Бройля интерферируют, при этом падающая волна отражается и, соответст-

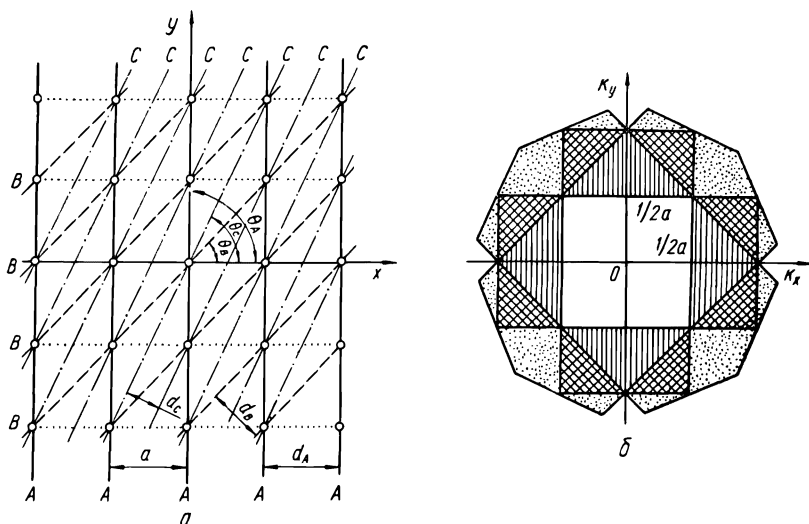


Рис. 92. Зоны Бриллюэна для плоской квадратной решетки: а) решетка; б) зоны.

венно, на кривой $E(k)$ появляются разрывы, что согласуется со сказанным выше.

Условия Вульфа — Брегга определяют структуру зон. Проанализируем сначала для простоты двумерный случай — простую квадратную решетку — и исследуем положение точек разрыва. Рассмотрим волну, распространяющуюся в направлении x . Первое отражение произойдет при $\lambda = 2a$ ($d_A = a$, $\theta_A = 90^\circ$, $\sin \theta_A = 1$), т. е. при $k_{xA} = \frac{1}{2a}$, для семейства прямых А (рис. 92, а). Для семейства В имеем $d_B = \frac{a}{\sqrt{2}}$, $\theta_B = 45^\circ$, $\sin \theta_B = \frac{\sqrt{2}}{2}$ и отражение происходит при $\lambda = 2 \frac{a}{\sqrt{2}} \times \frac{\sqrt{2}}{2} = a$, т. е. при $k_{xB} = \frac{1}{a}$. Для семейства С $d_C = \frac{a}{\sqrt{5}}$, $\sin \theta_C = \frac{2}{\sqrt{5}}$, разрыв происходит при $\lambda = 4/5 a$ и $k_{xC} = \frac{5}{4a}$. Вдоль оси y получим аналогичную картину. Вдоль диагонали квадрата решетки

для семейства А $d_A = a$, $\theta = 45^\circ$, $\sin \theta = \frac{\sqrt{2}}{2}$, $\lambda = 2 \frac{a\sqrt{2}}{2} = a\sqrt{2}$,

$k_{\pi/4 \cdot A} = \frac{1}{a\sqrt{2}}$; для семейства В $d_B = \frac{a}{\sqrt{2}}$, $\theta = 90^\circ$, $\sin \theta = 1$, $\lambda = 2 \times \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot 1 = a\sqrt{2}$, $k_{\pi/4 \cdot B} = \frac{1}{a\sqrt{2}}$ и т. д. Соединяя точки разрыва, по-

лучим (см. рис. 92, б) изображение первых четырех зон Бриллюэна — областей, на границах которых происходят разрывы в энергетическом спектре. Из рисунка 92 видно, что области с одинаковой штриховкой могут быть транслированы в первую зону Бриллюэна, причем

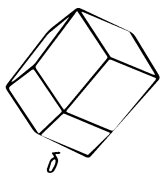
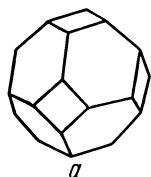


Рис. 93. Зоны Бриллюэна (первые) для: а) кубической гранецентрированной, б) кубической объемноцентрированной решетки.

они как раз покроят площадь первой зоны. Это общее свойство зон Бриллюэна, поэтому необходимо знать геометрическую форму лишь для первой зоны.

Для кубической гранецентрированной и кубической объемноцентрированной структур зоны Бриллюэна (кубооктаэдр и ромбододекаэдр) изображены на рис. 93*.

Если бы граничная зона была сферой, то зависимость плотности состояний в зоне от энергии была бы такой же, как и для квазинепрерывного спектра свободных электронов (см. рис. 88), т. е. возрастала бы как \sqrt{E} (см. XIV.29), только бы при $E = E$ границы зоны обрывалась. Однако, поскольку зона Бриллюэна — многогранник, то зависимость $\frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dE}$ от E несколько иная. При малых E (малых k)

форма многогранника не играет роли, зависимость $\frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dE}$ от E такая же, как и для свободных электронов, т. е. плотность состояний в k -пространстве изображается сферой и растет с ростом k (E) (см. XIV.29). После того как сфера соприкоснется с границами зоны Бриллюэна (этот момент отвечает максимуму плотности состояний в данной зоне), начинают заполняться «уголки» многогранника и плотность состояний убывает до нуля постепенно (а не скачком). Эта картина изображена на рис. 94.

Поскольку внутренние орбитали атомов практически не перекрываются, то их уровни почти не расщепляются и в образовании зонной структуры (как и химической связи, см. гл. VII, § 2) принимают участие только валентные электроны. Соответственно, зона называется *валентной*. Информацию о зонной структуре кристаллов можно получить при исследованиях рентгеновских спектров. Поскольку внутренние уровни атомов не расщепляются и энергии их фиксированы, то

* Зоны Бриллюэна строятся в k -пространстве или, как его еще называют, в «обратном» пространстве, поэтому они не совпадают с ячейками Вигнера — Зейтца, которые строятся в обычном пространстве (см. § 6 этой главы). В частности, для к. г. ц. структуры ячейка Вигнера — Зейтца — ромбододекаэдр, а для к. о. ц. — кубооктаэдр, т. е. структуры (к. г. ц.) и (к. о. ц.) «меняются» многогранниками при переходе от ячеек Вигнера — Зейтца к зонам Бриллюэна.

переходы с внутренних уровней в валентные зоны (и обратно), отвечающие по энергии мягким рентгеновским лучам, «выписывают» энергетический спектр зоны (см. рис. 94).

В зависимости от *зонной структуры* твердое тело является *проводником* или *изолятором*. Если зона заполнена частично, то перенос электронов осуществляется легко и данный кристалл обладает металлической проводимостью (поверхности Ферми отвечает энергия E_A , см. рис. 94). Для металлов, таким образом, валентная зона становится *зоной проводимости*. Если валентная зона полностью заполнена ($E = E_B$) и пустая зона, отвечающая возбужденным состояниям атома, отделена широким запрещенным интервалом [$(E_C - E_B) \gg 0$ на

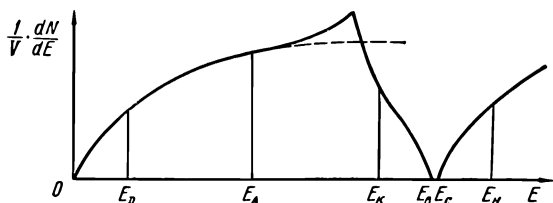


Рис. 94. Зависимость плотности состояний от энергии согласно зонной теории.

рис. 94], то данное твердое тело является не проводящим тока изолятором.

Между хорошими проводниками и хорошими изоляторами нет пропасти, а существуют твердые тела, называемые *полупроводниками*. Если поверхность Ферми находится у дна зоны (E_D и E_H на рис. 94), то это значит, что число носителей заряда — электронов — мало и данное вещество называется электронным полупроводником (*n*-типа). Для почти заполненной зоны (E_K на рис. 94) плотность вакантных состояний $\frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dE}$ мала, если ее отсчитывать от «потолка» зоны, поэтому она явится «зеркальным отображением» предыдущего случая — малого числа электронов у дна зоны. «Вакансии» в почти полностью заполненной зоне называются «дырками». «Дырки» ведут себя как положительные квазичастицы с зарядом, равным (по величине) заряду электрона. Поскольку концентрация их невелика, то вещество, содержащее «дырки», будет полупроводником. В отличие от электронного такой полупроводник называется «дырочным» (*p*-типа). Наконец, если ширина запрещенной полосы между заполненной валентной зоной и вакантной зоной проводимости мала, то электроны могут возбуждаться (например, под действием тепловой энергии), и переходят из одной зоны в другую. Проводимость осуществляется «дырками» в валентной зоне и электронами в зоне проводимости. Вещество в этом случае называется собственным полупроводником.

Рассмотрим различные твердые тела с точки зрения их зонной структуры. У элементов I группы *s*-зона заполнена наполовину, так как число состояний в зоне с учетом спина равно $2N$, где N — число атомов (каждый атом имеет по одному *s*-электрону), поэтому эти элементы являются типичными металлами.

Напротив, электронные конфигурации s^2p^6 инертных газов дают полностью заполненные валентные зоны и кристаллы инертных газов — изоляторы. В ионных кристаллах, как и в кристаллах инертных газов, электроны локализованы на атомах, точнее, на ионах, имеющих электронную конфигурацию инертных газов. Полностью заполненные валентные зоны катионов и анионов разделены большими энергетическими «щелями» (около 10 эв), поэтому ионные кристаллы хорошие изоляторы. Если ионный кристалл расплавить, он становится проводником, однако, его проводимость не связана с переносом электронов, а обуславливается движением заряженных катионов и анионов (подвижных в расплаве). Это так называемая ионная проводимость.

Атомы элементов II группы, как и инертные газы, имеют заполненную оболочку s^2 . Однако они являются металлами. Это связано с тем, что s -зона перекрывается с близко расположенной p -зоной¹. Правда, поскольку уровень Ферми расположен недалеко от дна p -зоны, металлы I группы лучшие проводники, чем элементы II группы.

У ковалентных кристаллов электроны локализованы на связях. Это делает их плохими проводниками тока. Первоначальное расщепление на связывающие и антисвязывающие уровни при образовании двухцентровых двухэлектронных связей у них столь велико, что связывающие и антисвязывающие уровни расщепляются на отдельные зоны, между которыми остается большая энергетическая щель. Зона связывающих состояний (sp^3 -зона) полностью заполнена, а антисвязывающих — не содержит электронов. Это делает ковалентные кристаллы типа алмаза изоляторами.

Введение в кристаллы элементов IV группы примесей элементов V группы (например, Sb в Si) делает их n -полупроводниками, так как избыточный пятый электрон (четыре расходуются на ковалентные связи) поступает в «коллективное пользование» на дно зоны проводимости. Напротив, примеси элементов III группы (например, Ga в Ge) делают кристаллы IV группы p -проводниками, так как для образования sp^3 -конфигурации атомам элементов III группы не хватает одного электрона, они забирают его из валентной зоны, где вследствие этого появляются «дырки».

Элементы IV группы могут и сами стать проводниками. Это происходит при движении «вниз» по IV группе. У алмаза $\Delta E = 7,0$ эв, у Si — 1,21 эв, у Ge — 0,75 эв, у Sn (серого) — 0,08 эв. Таким образом, ширина запрещенной зоны (ΔE) при переходе от C к Sn резко уменьшается. Поэтому алмаз — типичный изолятор, Si и Ge — полупроводники (собственные), у олова есть две модификации — полупроводниковое серое олово и металлическое белое, свинец уже типичный металл. Усиление металличности наблюдается по той же причине (сужение запрещенных зон) и у элементов V, VI групп. Таким образом, для перехода от ковалентных структур к металлическим необходимо появление в кристалле близко расположенных по энергии к заполненным вакантных уровней. Следует отметить, что неважно, откуда они берутся:

¹ Близость s - и p -уровней в атомах делает эти элементы двухвалентными из «нульвалентных» (см. гл. X, § 2).

то ли при уменьшении числа электронов в валентной зоне (переход от элементов IV к элементам III—I групп, см. § 6 этой главы), то ли при появлении вакантных зон, близко расположенных к заполненной (переход C → Pb, например).

Еще одним фактором, способствующим «металлизации» полупроводниковых систем является их нагревание. Число носителей тока про-

порционально фактору Больцмана $\sim e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ *, поэтому электропроводность полупроводников растет с увеличением температуры. В жидком состоянии она достигает значительной величины, характерной для проводимости металлического типа¹.

Для переходных элементов больших периодов характерны незаполненные *d*-орбитали у атомов и, соответственно, незаполненные *d*-зоны в кристаллическом состоянии, поэтому все переходные *d*-элементы — металлы.

§ 8. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Особенности, связанные с ролью *d*-электронов, проявляются уже у металлов IB-группы, где *d*-зона только что заполнилась. Из данных, приведенных в табл. 16, видно, что радиусы одновалентных ионов металлов IB-группы соизмеримы с металлическими радиусами. Следовательно, в отличие от щелочных металлов, где ионы отделены «толстым» слоем электронного газа (коллективизированных валентных электронов, их можно поэтому назвать «открытыми»), в металлах группы IB картина усложняется вследствие перекрывания и взаимодействия *d*-оболочек. Эти металлы можно назвать «закрытыми». Взаимодействие *d*-электронов увеличивает межатомную связь в металлах IB-группы: они намного прочнее щелочных металлов (например, теплота атомизации меди — 81 ккал/г-атом — почти в четыре раза больше, чем у калия — 21 ккал/г-атом).

Отличаются металлы IB- и IA-групп и по магнитным свойствам.

Щелочные металлы слабопарамагнитны. Их магнитные свойства обусловлены только магнитными свойствами свободных электронов. В зоне электроны в основном спарены, электроны вблизи уровня Ферми могут подниматься на близлежащие вакантные уровни, однако не высоко, так как это приводит к возрастанию их кинетической энергии. Распаривание части электронных спинов вблизи уровня Ферми обуславливает слабый парамагнетизм электронного газа. Этот парамагнетизм частично, но не полностью компенсируется диамагнетизмом свободных электронов, возникающим вследствие их перемещения по решетке. Ионы остова, имеющие заполненные оболочки, дают диамагнитный вклад. Этот вклад особенно велик у металлов IB-группы,

* Тепловая энергия $-kT \cong 0,03$ эв при комнатной температуре.

¹ У типичных металлов вследствие усиления колебания решетки с ростом температуры увеличивается тормозящее действие катионов решетки и электропроводность падает (примерно, по линейному закону). Изменение характера зависимости электропроводности от температуры (максимум на кривой электропроводности) служит критерием металлизации полупроводника.

где ионы имеют большой размер, поэтому медь и ее аналоги, в отличие от щелочных металлов, диамагнитны.

Рассмотрим теперь собственно переходные металлы, где d -оболочка заполнена частично. На рис. 95 приведены теплоты атомизации (L_s) элементов больших периодов. Из графика видно, что вовлечение d -электронов в связь приводит к очень прочным решеткам переходных металлов. Для оценки числа электронов, принимающих участие в связи, Полинг использовал величины межатомных расстояний. На рис. 52 (см. гл. XI) была изображена зависимость межатомного $C-C$ расстоя-

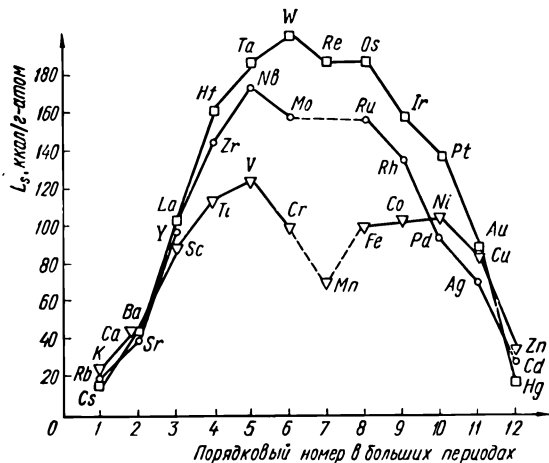


Рис. 95. Теплоты атомизации металлов в больших периодах.

ния от порядка связи: с увеличением порядка r_{C-C} уменьшалось. Эту зависимость можно аппроксимировать выражением

$$R_n = R_1 - c \log n \quad (\text{XIV.40})$$

с константой c , равной 0,353.

Здесь n — порядок связи, R_1 — межатомное расстояние, соответствующее единичной связи.

Аналогичная формула с несколько иным значением $c = 0,3$ была использована Полингом для металлов, причем порядок (n) металлической связи определялся по формуле

$$n = \frac{v}{K}, \quad (\text{XIV.41})$$

где v — число электронов, участвующих в образовании связи, так называемая «металлическая» валентность, K — координационное число.

В длинных периодах значения R_n закономерно убывают от I до VI группы (см. табл. 16), расчет по (XIV.40) и (XIV.41) дает для v значения 1—6, т. е. соответствующие числу валентных электронов, затем R_n постоянно и v равно 6 у элементов VII и VIII групп, далее R_n растет и $v = 5$ для элементов группы IB и 4 — для группы IIB.

Столь высокие значения ν , достигающие 6, невозможны для чисто металлической связи, поскольку ионный остов должен содержать ионы типа M^{6+} , M^{5+} и т. д. Оторвать электрон от многозарядного иона и сделать его свободным чрезвычайно трудно, поэтому в переходных металлах следует предположить наличие локализованных связей ковалентного характера¹. Действительно, число свободных электронов у d -металлов (и у остальных) обычно не более 2 на атом (часто близко к единице). Остальные электроны образуют направленные связи. Об этом также свидетельствует появление хрупкости у металлов середины больших периодов, прочность их решетки (см. теплоты атомизации на рис. 95) достигает и даже превышает прочность решетки алмаза (*171 ккал/г-атом*).

Схема валентностей Полинга дает, однако, явно завышенные (5 и 4) значения ν для металлов IB- и IIB-подгрупп, что видно по теплотам атомизации (L_s) этих элементов (см. рис. 95). Кроме того, она не объясняет роста прочности решетки металлов при переходе от первого большого периода ко второму и третьему (например, L_s хрома равна 95, Мо — 158, W — 200; Fe — 99, Ru — 155, Os — 187 *ккал/г-атом*).

Юм-Розери, Ирвинг и ряд других авторов предложили уточнение Полинговской схемы. Валентности в их схеме близки к валентностям соответствующих атомов в неорганических соединениях. Для элементов I—V групп валентность совпадает с номером группы (и с валентностью по Полингу). У элементов VI—VIII групп имеются различия в первом и последующих периодах. Так, для хрома более характерна валентность три, а для молибдена и вольфрама — шесть (здесь речь идет о тенденции, поскольку хром кроме трехвалентного может быть двух- и шестивалентным; а молибден и вольфрам могут иметь валентности меньше шести — 3, 4 и 5), характерные валентности железа 2 и 3, а осмия — 4, 6 и 8; никеля — 2, а платины — 4. Соответственно характерной для марганца валентности два ионы Mn^{2+} очень устойчивы, и металлический марганец имеет теплоту атомизации меньшую, чем его «соседи» — железо и хром (для них характерна также валентность 3) и т. д. Металлы группы IIB двухвалентны (в отличие от полинговского значения $\nu = 4$), металлы группы IB проявляют валентности от единицы до трех; решетки их прочнее, чем решетки щелочных металлов, которые могут быть только одновалентными, но значение $\nu = 5$, предложенное Полингом, завышено.

Поскольку, начиная с VI группы, электроны перестают принимать участие в образовании связи, они должны быть локализованы на атомных орбиталях. Согласно правилам Гунда (см. гл. VI, 7), электроны в атомах стремятся быть неспаренными. Поэтому переходные металлы, начиная с VI группы, должны быть сильно парамагнитными.

¹ Аналогично можно объяснить появление ковалентной составляющей с увеличением заряда в ионных кристаллах. Например, у LiF перенос одного электрона выгоден; у BeO двукратная ионизация атома бериллия и захват двух электронов атомом кислорода уже намного менее вероятны, трехкратная ионизация бора и захват трех электронов атомом азота невероятны, для BN характерна почти чисто ковалентная структура (см. § 5 этой главы).

Опыт подтверждает это. Магнитный момент (в магнетонах Бора) хрома равен 0,22, марганца — 1,22, железа — 2,22, увеличение на единицу магнитного момента при переходе от Cr к Mn и от Mn к Fe соответствует росту числа электронов в этих атомах («добавочные» электроны, как отмечалось выше, не участвуют в связи, а попадают на атомные орбитали). Полное число электронов на атом у хрома равно 6, у марганца — 7, у железа — 8, так что среднее число связывающих электронов на атом равно $6 - 0,22 = 7 - 1,22 = 8 - 2,22 = 5,78$, что весьма близко к отмеченному выше предельному значению $v = 6$.

Максимальное значение магнитного момента 2,44 достигается у сплава Fe — Co с 22% Co, т. е. при 8,22 электронах на атом ($8,22 - 2,44 = 5,78$, как и у чистых металлов). 2,44—это максимальное число электронов, которое может разместиться на несвязывающих атомных орбиталях без спаривания, т. е. это число *несвязывающих d*-орбиталей в кристаллических переходных металлах¹. После максимума происходит падение магнитного момента, т. е. спины на атомных орбиталях спариваются. У кобальта магнитный момент равен 1,66 (это в точности соответствует $2,44 - 0,78^*$), у никеля, соответственно, на единицу меньше — 0,66. Медь, как уже отмечалось выше, диамагнитна. Парамагнетизм должен исчезать при 10,66 электронах на атом, эксперимент дает исчезновение магнитного момента в сплавах Ni — Cu при 62% меди, т. е. близкую цифру. При насыщении палладия (магнитный момент палладия, как и никеля, равен 0,66 μ_B) водородом магнитная восприимчивость становится равной нулю при 66% водорода.

Расположение спинов параллельно друг другу делает некоторые парамагнитные переходные металлы, а также ряд редкоземельных металлов, у которых есть неспаренные *d*- и *f*-электроны, ферромагнетиками². При нагревании твердых тел до температуры, называемой точкой Кюри Θ ($\Theta = 769^\circ \text{C}$ для железа, 360°C для никеля, 1075°C для кобальта), упорядоченная система спинов разрушается, и вещество становится обычным парамагнетиком. Средняя тепловая энергия (kT) при таких температурах равна 10^{-13} эрг, энергия же магнитного взаимодействия соседних атомов очень мала и составляет величину всего 10^{-16} эрг. При таких слабых взаимодействиях тепловое движение разрушило бы ориентирующее действие магнитных сил уже при 1°K , следовательно, упорядоченное расположение спинов не связано с их магнитным взаимодействием. Гейзенберг одним из первых показал, что решающую роль в упорядочении спинов должно играть обменное взаимодействие. Ранее (в гл. V, § 6—10 и гл. VI, § 3—10) было пока-

¹ Для изолированных атомов дробные числа электронов и орбиталей, естественно, невозможны. В конденсированных телах дробные числа — это усреднение различных состояний для разных атомов.

* $9 - 8,22 = 0,78$, где 9 — число электронов в валентной оболочке атома Co.

² Если частицы вещества (атомы, молекулы, ионы) имеют собственные магнитные моменты (диамагнетики не имеют), то вещество является: 1) парамагнетиком при разупорядоченных магнитных моментах, 2) ферромагнетиком при их параллельной ориентации, 3) антиферромагнетиком при антипараллельной ориентации. Упорядоченная ориентация магнитных моментов в ферро- и антиферромагнетиках распространяется не на весь кристалл, а на небольшие области, называемые доменами.

зано, что силы, приводящие к параллельному расположению спинов (соблюдение правила Гунда), обусловлены обменным взаимодействием. В атомах обменный интеграл отвечает члену в гамильтониане $\frac{e^2}{r_{ij}}$ и всегда положителен (см. гл. V, § 7). При межмолекулярном взаимодействии гамильтониан потенциальных взаимодействий двух электронов и двух ядер имеет вид:

$$\hat{U} = \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}}. \quad (\text{XIV.42})$$

Если атомы находятся относительно недалеко друг от друга и атомные орбитали перекрываются (в противном случае обменный интеграл тождественно равен нулю), концентрирование заряда перекрывания в небольшом объеме приведет к возрастанию межэлектронного отталкивания (член $+\frac{e^2}{r_{12}}$ в гамильтониане), тогда положительный вклад в обменный интеграл велик. Для того чтобы отрицательные вклады в обменный интеграл, отвечающие последним четырем членам в гамильтониане (XIV.42) были малы, необходимо, чтобы волновые функции (и, следовательно, заряд перекрывания) были малы вблизи ядер. Это условие лучше выполняется для непроникающих, т. е. *d*- и *f*-орбиталей (см. гл. IV, § 7 и гл. V, § 3, 6), чем для проникающих *s*- и *p*-орбиталей (в молекуле H_2 обменный интеграл отрицателен при любых расстояниях между атомами, см. гл. VIII, § 5). Поэтому ферромагнетики — это *d*- или *f*-элементы, так как для них обменный интеграл может быть положительным¹.

При использовании для объяснения ферромагнетизма предложенного Гейзенбергом обменного взаимодействия между соседними атомами (прямой *d*—*d*-обмен) возникают некоторые трудности. В обмен вступают не только *d*-электроны, находящиеся на атомных орбиталях, но и обязательно *d*-электроны связи, причем, чтобы связь была прочная, согласно модели Гайтлера—Лондона (а выше мы показали, что ковалентные силы в переходных металлах значительны), обменный интеграл должен быть сильно отрицательным (см. гл. VIII, § 5). Эту трудность можно, однако, обойти, если учесть, что в связь вступают не «чистые» *d*-орбитали, а *spd*-гибридизированные. Однако ферромагнетизм наблюдается и у разбавленных растворов (металлических) ферромагнетиков (например, марганца в меди). Магнитная связь между атомами, находящимися на расстоянии нескольких периодов решетки, возможна лишь при учете косвенного *s*—*d*-взаимодействия *d*-оболочки с *s*-электронами проводимости (у «матрицы» — меди—*d*-оболочка полностью заполнена). Косвенное *s*—*f*-взаимодействие хорошо объясняет и возникновение ферромагнетизма у редкоземельных элементов,

¹ Если обменный интеграл у парамагнитного вещества отрицателен, то спины упорядочиваются антипараллельно, и вещество становится антиферромагнетиком (MnO , MnS , сплав $\text{Ni} - \text{Cr}$). При нагревании (до точки Нееля) упорядочение разрушается, и, как в случае ферромагнетиков, вещество становится простым парамагнетиком. При антипараллельной ориентации, но неполной взаимной компенсации спинов, вместо антиферромагнетика получается вещество, сходное с ферромагнетиком. Оно называется в этом случае ферримагнетиком (ферриты никеля, Fe_3O_4).

поскольку глубоко расположенные f -орбитали не перекрываются, а поэтому нет прямого воздействия. Следует отметить также, что без учета взаимодействия локализованных d -электронов с электронами проводимости трудно объяснить дробные значения магнитных моментов (и, соответственно, числа холостых электронов на атом) у переходных металлов.

При рассмотрении периодической системы Менделеева видно, что металлы (как переходные, так и непереходные) занимают (по сравнению с неметаллами) большую ее часть. В связи с этим интересно рассмотреть, как они взаимодействуют между собой и что при этом образуется.

§ 9. СПЛАВЫ. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В силу ненасыщенности и ненаправленности металлической связи для металлов характерны плотно упакованные структуры¹. Если атомы двух металлов имеют приблизительно одинаковые размеры, то они могут замещать друг друга в кристаллической решетке без каких-либо ее искажений, образуя при этом твердые растворы. Классическим примером твердых растворов можно считать сплав $\text{Ag} - \text{Au}$ (межатомные расстояния $\text{Ag} - \text{Ag}$ 2,883 Å, а $\text{Au} - \text{Au}$ 2,877 Å).

Таблица 18

Электронные интерметаллические соединения

Фаза	Электронная концентрация	Интерметаллиды
β	3/2	CuZn , CuBe , AgCd , AuZn , Ag_3Al , Cu_3Al , Cu_5Sn
γ	$\frac{21}{13}$	Cu_5Zn_8 , Ag_5Hg_8 , Au_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , Ag_9Al_4 , Cu_9Ga_4 , Cu_3Sn_8 , $\text{Ag}_{31}\text{Sn}_8$
ϵ	$\frac{7}{4}$	CuIn_3 , AgCd_3 , AuHg_3 , AuZn_3 , CuBe_3 , Cu_3Sn , Cu_3Ge , Ag_5Al_3 , Au_5Al_3

Медь имеет меньший металлический радиус, чем серебро и золото. В сплавах $\text{Cu} - \text{Au}$ возникают сверхструктуры CuAu и Cu_3Au , в которых упорядоченное расположение атомов снимает напряжения в решетке, возникающие вследствие несоответствия размеров атомов исходных компонентов. Медь и серебро, вследствие несоответствия размеров атомов, растворимы друг в друге ограниченно и сплавы $\text{Ag} - \text{Cu}$ гетерогенны.

Атом алюминия имеет одинаковые размеры с атомом серебра, однако в системах $\text{Au} - \text{Al}$ и $\text{Ag} - \text{Al}$ нет непрерывного ряда твердых растворов, а образуются интерметаллические соединения. Юм-Розери показал, что кроме геометрического фактора важную роль играет концентрация валентных электронов. Интерметаллические соединения

¹ Это же, как отмечалось в § 3 этой главы, характерно для кристаллов, где действуют силы Ван дер Ваальса (инертные газы, галогены).

с одинаковой электронной концентрацией кристаллизуются в одинаковых фазах. Это правило иллюстрируется данными, приведенными в табл. 18. Электронная концентрация равна отношению числа валентных электронов к числу атомов, например, для CuZn $\frac{1+2}{2} = \frac{3}{2}$; для Cu_3Al $\frac{3+3}{4} = \frac{3}{2}$; для Cu_9Al_4 $\frac{9+12}{13} = \frac{21}{13}$; для AuCd_3 $\frac{1+6}{4} = \frac{7}{4}$ и т. д.

Прочно связанные d -электроны у металлов IB не дают вклада в электронную концентрацию¹.

Правила Юм-Розери были объяснены Джонсом на основании рассмотрения зонной структуры соответствующих фаз. β -фаза соответствует кубической объемно-центрированной структуре. Для этой структуры зона Бриллюэна — ромбододекаэдр (см. рис. 93, б). При заполнении зоны после того, как сферическая поверхность Ферми коснется границ зоны и выйдет за ее пределы, кроме «углов» зоны начнут заполняться состояния в следующей зоне с более высокой энергией, что невыгодно. Поэтому предельным случаем для данной структуры следует считать касание зоны поверхности Ферми. Сфера коснется граней ромбододекаэдра при $k_{\max} = \frac{1}{a\sqrt{2}}$, где a — параметр решетки. Учитывая, что объем, приходящийся на один атом в кубической объемно-центрированной структуре равен $V = \frac{a^3}{2}$, подставляя данные k и V в формулу (XIV.26), получим:

$$n_{\max} = \frac{8}{3} \pi k_{\max}^4 V = \frac{8}{3} \pi \frac{1}{2\sqrt{2}a^3} \cdot \frac{a^3}{2} = \frac{\pi\sqrt{2}}{3} = 1,480,$$

что очень хорошо согласуется со значением 1,5, определенным Юм-Розери. Соответствующий расчет для γ - и ϵ -фаз дает: 1,538 и 1,70 при $1,615 = \frac{21}{13}$ и $1,75 = \frac{7}{4}$ у Юм-Розери (и здесь совпадение хорошее). С ростом электронной концентрации одна из структур согласно зонной теории становится неустойчивой при критических значениях n , так как в первой зоне Бриллюэна не хватает вакантных уровней для электронов; однако следующая за ней структура имеет более высокую критическую концентрацию и реализуется в данных условиях.

Для кубической гранецентрированной структуры первая зона Бриллюэна — кубооктаэдр (см. рис. 93, а). $k_{\max} = \frac{\sqrt{3}}{2a}$; $V = \frac{a^3}{4}$ и $n_{\max} = \frac{8}{3} \pi \frac{3\sqrt{3}}{8a^3} \cdot \frac{a^3}{4} = \frac{\pi\sqrt{3}}{4} = 1,362$.

¹ Если включить соединения переходных металлов с незаполненной d -оболочкой, то их вклад в электронную концентрацию оказывается нулевым. Например, для γ -фазы: $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ $\frac{2 \cdot 21}{21+5} = \frac{21}{13}$ (аналогично, $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), для β -фазы: NiAl $\frac{3}{2}$ (аналогично, FeAl , CoAl) и т. д. Это связано с тем, что в отличие от металлов IB- группы уровень Ферми в d -зоне у этих металлов расположен глубоко и практически все электроны не свободны и заняты в связях, близких по типу к ковалентным (см. § 7 этой главы).

Эта электронная концентрация ограничивает область со структурой металла-растворителя (меди) при добавлении элемента с большей валентностью так, чтобы концентрация электронов в зоне росла. По растворимости и валентности элемента можно вычислить n_{max} . Были получены следующие цифры для n_{max} : 1,384 (Zn); 1,408 (Al); 1,406 (Ga); 1,420 (Si); 1,360 (Ge) (в скобках указан растворяемый элемент). Из

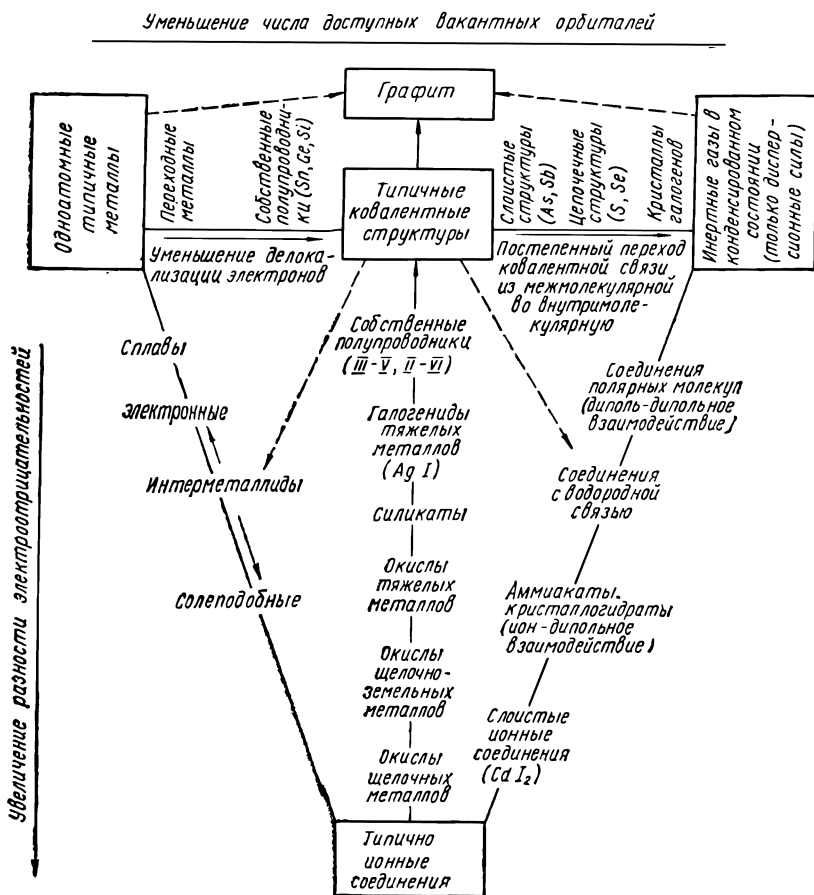


Рис. 96. Химическая связь в конденсированных системах.

полученных данных видно хорошее соответствие с теоретическим результатом.

Количество разнообразных интерметаллидов очень велико. Мы отметим еще так называемые солеподобные. Эти интерметаллиды образуются между элементами с уже заметной разницей в электроотрицательностях. В них металлы имеют «нормальные» значения валентности, например, Mg_2Si , Mg_2Sn , Ca_2Pd , Li_3Bi , Ca_3Sb_2 и т. д. Такие интерметаллиды можно считать промежуточными между интерметаллическими соединениями близких по свойствам металлов и ионными соеди-

нениями. Правда, в них еще есть и заметная доля ковалентности. Все три типа связи можно наблюдать в интерметаллиде NaGa . Ион натрия относительно легко отдает свой электрон, что дает возможность атому галлия достроиться до конфигурации sp^3 и образовать ковалентную тетраэдрическую структуру. Эта структура, однако, построена не из нейтральных атомов, как у Si или Ge , а из ионов Ga^- ; отдавшие электрон ионы Na^+ удерживаются в решетке кулоновским притяжением, т. е. силами ионного типа.

Таким образом, как уже отмечалось в § 1 этой главы, в природе редко реализуется какая-либо связь в чистом виде, что иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 96, где изображены постепенные переходы между различными типами связи в конденсированных системах. Рассматривая схему, можно отметить два наиболее важных фактора:

1) при уменьшении числа доступных вакантных орбиталей наблюдается переход от металлической связи к ковалентной и затем, далее, к межмолекулярной (ковалентная остается в качестве внутримолекулярной);

2) с увеличением разности электроотрицательностей все три отмеченных выше типа связи переходят постепенно в ионную связь.

УПРАЖНЕНИЯ

Упражнения к главе II

1-II. Атомарный водород после облучения светом с длиной волны λ начинает испускать всего три линии. Найти λ .

2-II. Квант света с энергией $E = 15 \text{ эВ}$ вырывает электрон из атома водорода, находящегося в основном состоянии. Найти скорость движения (v) вырванного электрона.

3-II. Доказать, что при больших значениях главного квантового числа $v_{\text{класс}} = v_{\text{квант}}$.

Упражнения к главе III

1-III. Показать, что если фотон при соударении с электроном получает «отдачу назад», то изменение его длины волны $\Delta\lambda = 2 \frac{h}{m_0 c} = 0,0482 \text{ \AA}$, где m_0 — масса электрона.

2-III. Используя соотношение де Бройля, найти радиус первой боровской орбиты атома водорода из условия минимума полной энергии.

3-III. Найти нормировочный множитель B в формуле (III.19).

Упражнения к главе IV

1-IV. Найти нормировочные множители для радиальных функций R_{1s} , R_{2s} и R_{2p} , используя условия нормировки (IV.26).

2-IV. Показать, что $r_{\text{max}}^{2p} = 4a_0$; а $r_{\text{max}}^{3d} = 9a_0$, где $a_0 = \frac{1}{\alpha}$ — боровский радиус.

3-IV. Показать, что средняя потенциальная энергия атома водорода в основном состоянии $\bar{U} = -Ze^2\alpha$.

4-IV. Показать, что средняя кинетическая энергия атома водорода в основном состоянии $\bar{T} = \frac{\alpha^2 a_0 e^2}{2}$.

5-IV. Найти нормировочные коэффициенты функций $\Upsilon(\theta)$.

6-IV. Найти выражения для d -функций (не нормируя), используя формулы (IV.10), (IV.11), (IV.5) и (IV.52).

7-IV. Показать ортогональность волновых функций: а) $1s$ и $2s$ (разные n), б) $2s$ и $2p_z$ (разные l); в) $2p_x$ и $2p_y$ (разные m_l).

Упражнения к главе V

1-V. Рассчитать энергии основных состояний (в эв) гелиоподобных систем в первом порядке теории возмущений [по формуле (V.11)]. Сравнить с экспериментальными значениями:

$E_{\text{He}} = -78,62$ эв; $E_{\text{Li}^+} = -197,14$ эв; $E_{\text{Be}^{2+}} = -369,96$ эв; $E_{\text{B}^{3+}} = -596,4$ эв; $E_{\text{C}^{4+}} = -876,2$ эв и показать, что относительная ошибка в определении энергии уменьшается с ростом Z .

2-V. Рассчитать значения сродства к электрону атома водорода, используя формулы (V.11), (V.19) и следующую формулу, полученную Хиллерасом, с учетом корреляционных поправок для потенциала ионизации гелиоподобной системы:

$$I_{1s(\text{He})} = \frac{M}{M+1} \left(\frac{Z^2}{2} - \frac{5Z}{8} + 0,15744 - \frac{0,00876}{Z} + \frac{0,20274}{Z^2} \right).$$

В приведенной формуле масса ядра (M) и энергия даны в атомных единицах.

3-V. Используя формулу (V.24), показать, что полная энергия атома меньше суммы энергий самосогласованных орбиталей на величину кулоновского взаимодействия.

Упражнения к главе VI

1-VI. Вывести систему термов для конфигураций pd и df .

2-VI. Вывести систему термов для конфигурации d^2 .

3-VI. Используя правило Гунда, найти основные термы следующих атомов и ионов: а) Fe^{2+} ; б) V^{3+} ; в) C ; г) Ce^{2+} ; д) Gd .

4-VI. Вывести систему термов для конфигурации p^3 .

5-VI. Рассчитать энергии термов конфигурации p^3 через интегралы Кондона — Шортли.

6-VI. Рассчитать энергии термов конфигурации d^2 через интегралы Кондона — Шортли (воспользоваться табл. 19 и 20 приложения Д).

7-VI. Вычислить среднее значение $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ при $l = 1$ и $l = 2$.

Упражнения к главе VII

1-VII. Межионные расстояния (r_0) в молекулах: а) LiF ; б) NaCl ; в) CsBr равны, соответственно: а) $1,56^\circ \text{Å}$, б) $2,36 \text{ Å}$, в) $3,07 \text{ Å}$. Определить величину снижения энергии разрыва данных молекул на ионы (U_0) при учете сил отталкивания.

2-VII. По формулам (VII.10) — (VII.12) рассчитать потенциалы ионизации щелочных металлов.

3-VII. Вывести формулу (VII.23).

4-VII. Вычислить по формуле (VII.23) потенциалы ионизации элементов второго периода.

Упражнения к главе VIII

1-VIII. Доказать, что $S \rightarrow 0$ при $R_{AB} \rightarrow \infty$ (см. формулу VIII.15).

2-VIII. Используя формулу (VIII.15), построить график зависимости интеграла перекрывания S_{ss} от межатомного расстояния R_{AB} (в VIII.15 R_{AB} дано в атомных единицах).

3-VIII. Для молекулы водорода параметры кривой Морзе $E(R)$ (VIII.30) следующие: $a = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$; $R_0 = 0,75 \text{ \AA}$, $D = 103 \text{ ккал/моль}$. Найти точки пересечения кривой Морзе с осями: а) абсцисс и б) ординат.

4-VIII. По формуле (VIII.34) оценить параметр a для молекулы водорода, если $D = 103 \text{ ккал/моль}$; $k = 4396 \text{ см}^{-1}$.

5-VIII. Константа ангармоничности в молекуле Cl_2 $x = 0,00707$, а волновое число $k = 565 \text{ см}^{-1}$. Найти энергию диссоциации молекулы Cl_2 на атомы.

6-VIII. Галоген	F	Cl	Br	I
$I, \text{ эв}$	17,42	13,01	11,84	10,45
$e, \text{ эв}$	3,57	3,76	3,54	3,29

Используя значения потенциалов ионизации и сродства к электрону галогенов, найти среднее отношение электроотрицательностей для галогенов по Полингу (см. гл. VIII, § 13) и по Малликену.

7-VIII. Используя приведенные в тексте (§ 13) электроотрицательности (по Полингу) водорода и галогенов, оценить степень ионности (P) молекул HF, HCl, HBr и HI.

Упражнения к главе IX

1-IX. Показать, что если в качестве МО использовать АО одного из атомов в H_2^+ , то ион H_2^+ окажется неустойчивым.

2-IX. Найти нормирующие множители для связывающей и разрыхляющей МО иона H_2^+ .

3-IX. Используя выражение (IX.14), найти энергии (в эв) при межъядерных расстояниях в ионе H_2^+ , равных:

а) $2 a_0$, б) $2,5a_0$, в) $3,0a_0$.

4-IX. Основные термы молекул BN и Si_2 — $^3\Pi$ и $^3\Sigma_g^-$, соответственно. Написать электронные конфигурации для этих термов и объяснить полученные результаты.

5-IX. Для полярной молекулы АВ выполняется равенство $|\beta_{AB}| = |E_A - E_B|$. Найти заряды в атомах А и В, если $E_B > E_A$, а атомы А и В дают в систему по одному электрону.

6-IX. С помощью простого метода МО определить энергии молекулярных орбиталей системы из трех одинаковых атомов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника (исходные АО не вырождены).

7-IX. Показать, что $\Delta\bar{U}_{\text{H}_2^+} > 0$, а $\Delta\bar{T}_{\text{H}_2^+} < 0$, используя формулы (IX.52) и (IX.53).

Упражнения к главе X

1-X. Показать, что при $\theta = 45^\circ$ $E'_\pm = E''_\pm$ (формулы X.13 и X.14), а $E_{\text{полн}}$ — минимальна.

2-X. Используя условия ортогональности и нормировки, получить sp^3 -гибридные орбитали.

3-X. Вывести выражения (X.41) для sp^3 -гибридных орбиталей, одна из которых ориентирована вдоль оси z , а вторая лежит в плоскости $хоz$.

4-X. Вывести выражения для sp^3 -гибридных орбиталей, ориентированных по диагоналям квадрантов.

5-X. Найти интегралы перекрывания sp , sp^2 и sp^3 -углеродных гибридных орбиталей с АО водорода, если $S_{2p\sigma, 1s_H} = 0,55$, а $S_{2s, 1s_H} = 0,48$.

6-X. Связывающие МО в молекуле NH_3 имеют вид:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \left[p_z + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} (h_1 + h_2 + h_3) \right],$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \left[p_x + \frac{\lambda}{\sqrt{6}} (2h_1 - h_2 - h_3) \right],$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \left[p_y + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (h_2 - h_3) \right].$$

Орбиталь ψ_1 — полностью симметричная; орбитали ψ_2 и ψ_3 меняют знаки при отражении в плоскостях $гоу$ и $хоу$, соответственно. Образовать из ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 три эквивалентные орбитали.

Упражнения к главе XI

1-XI. Вычислить с помощью (VIII.43) энергию структуры Кекуле. Показать, что (VIII.43) частный случай формулы (XI.5).

2-XI. Вычислить коэффициенты при АО в МО бутадиена, используя значение E (XI.30). Проверить ортогональность МО.

3-XI. Вычислить те же коэффициенты для МО бутадиена, воспользовавшись формулой (XI.38).

4-XI. Составить вековой детерминант и найти его корни для пентадиенила. Сопоставить полученные результаты с теми, что дает формула (XI.37).

5-XI. Используя формулу (XI.50), вычислить энергии молекулярных орбиталей бензола.

6-XI. Построить молекулярную диаграмму для пиридина, определив порядки π -связей (p_{rs}), индексы реакционной способности (F_r) и заряды на атомах (Q_r), если даны выражения для связывающих МО пиридина:

$$\psi_1 = 0,6463\phi_1 + 0,4131\phi_2 + 0,2949\phi_3 + 0,2589\phi_4 + 0,2949\phi_5 + 0,4131\phi_6,$$

$$\psi_2 = 0,5169\phi_1 + 0,0820\phi_2 - 0,4088\phi_3 - 0,6206\phi_4 - 0,4088\phi_5 + 0,0820\phi_6,$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_6).$$

АО ϕ_1 принадлежит атому азота.

Упражнения к главе XII

1-XII. Составить таблицы умножения для точечных групп: C_2 (операции симметрии E и C_2), C_3 (E , C_3 и C_3^2) и C_s (E и σ_h).

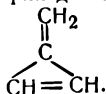
2-XII. Найти числа симметрии для молекул BCl_3 (D_{3h}), CH_4 (T_d) и SF_6 (O_h).

3-XII. Определить, к каким точечным группам относятся ионы ClO_3^- , SO_3^{2-} (пирамидальная структура), SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (тетраэдрическая структура), SiF_6^{2-} (структура октаэдра).

4-XII. На какие неприводимые представления в точечной группе T_d разлагается приводимое представление:

$$\begin{array}{cccccc} E & 6S_4 & 3C_2 & 8C_3 & 6\sigma_d & \\ 7 & -1 & -1 & 1 & -1 & \end{array}$$

5-XII. Составить орбитали симметрии для метиленициклопропана:



6-XII. Вывести возможные комбинации атомных орбиталей для получения гибридных орбиталей в квадратном комплексе: $[\text{MX}_4]$ (атом М расположен в середине квадрата, атомы Х по его вершинам).

7-XII. Вывести формулы (XII.22) и (XII.23) на основе использования формул (IX.41), (IX.42) и приближения (XI.59).

Упражнения к главе XIII

1-XIII. Найти компоненты расщепления термов D и F в тетрагональном поле (D_{4h}).

2-XIII. Найти компоненты расщепления термов G ($L = 4$) и H ($L = 5$) в тетраэдрическом поле (T_d).

3-XIII. Доказать, что прямое произведение $T_2 \times E$ равно сумме $T_1 + T_2$.

4-XIII. Найти симметричные и антисимметричные прямые произведения для конфигураций $(t_{2g})^2$ и $(e_g)^2$ и убедиться в справедливости результатов, приведенных на стр. 220.

5-XIII. Найти значения энергии стабилизации полем лигандов для комплексов типа ML_4 с тетраэдрической координацией лигандов (симметрия T_d) и электронными конфигурациями d^1, d^2, d^3, d^4, d^5 . *Указание:* необходимо учесть обращение уровней t_2 и e в тетраэдре и уменьшение параметра $10Dq$ ($4/9$ от величины расщепления в октаэдре).

6-XIII. Перечислить d^n -конфигурации, в которых не должно наблюдаться понижения симметрии вследствие эффекта Яна — Теллера в октаэдрических (O_h) и тетраэдрических полях.

7-XIII. Составить подходящий по энергии базис для координационных соединений палладия и платины из АО Pd, Pt.

Упражнения к главе XIV

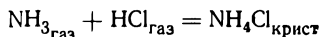
1-XIV. Вычислить константу Маделунга для линейной цепочки однозарядных ионов.

2-XIV. Используя цикл Борна — Габера, найти сродство аммиака к протону, если даны:

1) энергия решетки кристаллического NH_4Cl

$$(-U_0) = 153,3 \text{ ккал/моль};$$

2) тепловой эффект реакции



$$Q = -41,9 \text{ ккал/моль};$$

3) энергия диссоциации HCl $D_{\text{HCl}} = 102,2 \text{ ккал/моль}$;

4) сродство к электрону атома хлора $e_{\text{Cl}} = 3,76 \text{ эв}$;

5) потенциал ионизации атома водорода $I_{\text{H}} = 13,56 \text{ эв}$.

3-XIV. Используя ионные радиусы, приведенные в табл. 16, рассчитать по формуле Капустинского (XIV.9) энергии решеток: а) CaF_2 ; б) MgO .

4-XIV. Используя свойство аддитивности дисперсионных сил, показать, что энергию взаимодействия адсорбированной молекулы с плоской поверхностью можно рассчитать по формуле

$$E = -\frac{\pi \bar{n} A}{6d^3},$$

где A — константа в выражении (XIV.19), d — расстояние между молекулой и плоскостью, \bar{n} — число молекул адсорбента в 1 см³.

5-XIV. Определить, в какой фазе должен кристаллизоваться интерметаллид $\text{Cu}_7\text{Zn}_4\text{Al}_2$.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

Ответы и решения к главе II

1-II. $\lambda = 1030 \text{ \AA}$.

2-II. $v = 0,7 \cdot 10^8 \text{ см/сек}$.

3-II. $v_{\text{класс}} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{e}{2\pi r \sqrt{mr}}$, согласно (II.3).

$$v_{\text{квант}} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{m e^4}{4\pi h^3} \frac{(n_j + n_i)(n_j - n_i)}{n_j^2 n_i^2},$$

при $\Delta n = n_j - n_i = 1$ получим:

$$v_{\text{квант}} = \frac{m e^4}{4\pi h^3} \cdot \frac{(2n + 1) \cdot 1}{n^2 (n + 1)^2},$$

при $n \gg 1$ пренебрегаем единицей. Тогда

$$v_{\text{квант}} = \frac{m e^4 \cdot 2n}{4\pi h^3 n^4} = \frac{e}{2\pi \sqrt{m}} \left(\frac{m e^2}{n^2 h^2} \right)^{1/2} = \frac{e}{2\pi r \sqrt{mr}} = v_{\text{класс}},$$

где использована формула (II.10) для r .

Ответы и решения к главе III

1-III. Закон сохранения энергии дает:

$$h\nu + m_0 c^2 = h\nu' + m c^2 \quad (a),$$

где $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ (b) — масса движущегося со скоростью v электрона.

Так как $v = \frac{c}{\lambda}$ (c), то $v - v' = \frac{c\Delta\lambda}{\lambda\lambda'}$ и (a) преобразуется в

$$\frac{h\Delta\lambda}{\lambda\lambda'} + m_0 c = m c \quad (d).$$

Закон сохранения импульса при отдаче назад дает:

$$\frac{h\nu}{c} = -\frac{h\nu'}{c} + mv \quad \text{или} \quad \frac{h}{\lambda} + \frac{h}{\lambda'} = mv \quad (f).$$

Возводя в квадрат (d) и (f) и вычитая одно из другого, получим:

$$\frac{h^2 (\Delta\lambda)^2}{(\lambda\lambda')^2} + \frac{2m_0 c h \Delta\lambda}{\lambda\lambda'} + m_0^2 c^2 - \frac{h^2 (\lambda + \lambda')^2}{(\lambda\lambda')^2} = m^2 c^2 - m^2 v^2,$$

$$\frac{h^2}{(\lambda\lambda')^2} [(\Delta\lambda)^2 - (\lambda + \lambda')^2] = -\frac{4h^2 \lambda\lambda'}{(\lambda\lambda')^2} = -\frac{4h^2}{\lambda\lambda'},$$

$$m^2 c^2 - m^2 v^2 = m^2 (c^2 - v^2) = \frac{m_0^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} (c^2 - v^2) = m_0^2 c^2.$$

Поэтому

$$\frac{2m_0 c h \Delta \lambda}{\lambda \lambda'} + m_0^2 c^2 = \frac{4h^2}{\lambda \lambda'} + m_0^2 c^2,$$

$$\Delta \lambda = \frac{2h}{m_0 c} \quad (g).$$

Более общая формула рассеивания при эффекте Комптона такова:

$\Delta \lambda = \frac{2h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (k)$, где φ — угол рассеивания. Формула (g) — частный случай формулы (k) при $\varphi = 180^\circ$.

2-III. Поскольку $\rho = \frac{n}{\lambda}$, а $\lambda = l = 2\pi r$ (при $n = 1$), то $\rho = \frac{h}{2\pi r} = \frac{h}{r}$ и

$$E = U_{\text{пот}} + T_{\text{кин}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{p^2}{2m} = -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2}.$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial r} \right)_{r=a_0} = +\frac{e^2}{a_0^2} - \frac{2\hbar^2}{2ma_0^3} = 0,$$

откуда $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ в полном согласии с формулой (II.10).

$$3\text{-III. } B = \sqrt{\frac{2}{l}}.$$

Ответы и решения к главе IV

1-IV. В данном упражнении и в последующих встречаются интегралы типа

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

3-IV.

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \int \psi_{1s} \left| -\frac{Ze^2}{r} \right| \psi_{1s} dV = -Ze^2 (2\alpha^{3/2})^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2\alpha r} r^2 dr = \\ &= -4Ze^2 \alpha^3 \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr = -\frac{4Ze^2 \alpha^3 \cdot 1}{(2\alpha)^2} = -Ze^2 \alpha. \end{aligned}$$

4-IV.

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \int \psi_{1s} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_{1s} dV = (2\alpha^{3/2})^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left\{ \int_0^\infty e^{-\alpha r} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} (e^{-\alpha r}) \right] r^2 dr + \right. \\ &+ \left. \int_0^\infty e^{-\alpha r} \left[\frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (e^{-\alpha r}) \right] r^2 dr \right\} = 4\alpha^3 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[\int_0^\infty \alpha^2 e^{-2\alpha r} r^2 dr - 2\alpha \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr \right] = \\ &= 4\alpha^3 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[\alpha^2 \cdot \frac{1 \cdot 2}{(2\alpha)^3} - 2\alpha \cdot \frac{1}{(2\alpha)^2} \right] = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\alpha^2 a_0 e^2}{2}. \end{aligned}$$

Для сферически симметричной функции $1s$ в ∇^2 используется только радиальная часть (см. IV.4).

6-IV. При $l = 2$ и $m_l = 0$ формулы (IV.10) и (IV.11) дают:

$$\Upsilon(\theta) = \sin^2 \theta \cdot \frac{\partial^0}{\partial \cos \theta} \cdot P_2(\cos \theta) = P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2},$$

$$\Phi(\varphi) = 1 \quad \text{при} \quad m_l = 0.$$

$$\Upsilon(\theta) \Phi(\varphi) = B(3 \cos^2 \theta - 1).$$

$$\text{Учитывая, что } \cos \theta = \frac{z}{r}, \text{ получим: } d_{z^2} = B \frac{3z^2 - r^2}{r^2}.$$

При $m_l = \pm 1$ получим:

$$\Upsilon(\theta) = \sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial(\cos \theta)} [3 \cos^2 \theta - 1] = 3 \cos \theta \cdot \sin \theta.$$

Для $\Phi(\varphi)$ возьмем тригонометрические решения:

$$\Phi_1(\varphi) = \cos \varphi \quad \text{и} \quad \Phi_2(\varphi) = \sin \varphi.$$

Учитывая, что $x = \cos \varphi \sin \theta r$, а $y = \sin \varphi \sin \theta r$, получим:

$$d_{xz} = B \sin \theta \cos \theta \cos \varphi = B \frac{xz}{r^2},$$

$$d_{yz} = B \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = B \frac{yz}{r^2}.$$

При $m_l = \pm 2$ $\Upsilon(\theta) = B \sin^2 \theta$ (гл. IV, § 7)

$$\Phi_1(\varphi) = \cos 2\varphi = \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi,$$

$$\Phi_2(\varphi) = \sin^2 \varphi = 2 \sin \varphi \cos \varphi,$$

$$d_{(x^2-y^2)} = B [\cos^2 \varphi \sin^2 \theta - \sin^2 \varphi \sin^2 \theta] = B \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2},$$

$$d_{xy} = B [\cos \varphi \sin \theta \sin \varphi \sin \theta] = B \cdot \frac{xy}{r^2}.$$

Ответы и решения к главе V

1-V.

Атом, ион	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
$E_{\text{рассч}}, \text{ эВ}$	-74,42	-192,80	-365,31	-591,94	-872,69
$\frac{ E_{\text{рассч}} - E_{\text{эксп}} }{ E_{\text{эксп}} } \cdot 100\%$	5,35	2,20	1,29	0,95	0,51

2-V. Сродство к электрону $e = E_{\text{H}} - E_{\text{H}^-}$ $E_{\text{H}} = -1/2 \text{ а. е. э.}$

$$E'_{\text{H}^-} = -1 + \frac{5}{8} = -0,375 \text{ а. е. э. по формуле (V.11),}$$

$$e_1 = -0,500 + 0,375 = -0,125 \text{ а. е. э.} = -3,5 \text{ эВ} < 0,$$

$$E''_{\text{H}^-} = -1 + \frac{5}{8} - \frac{25}{256} = -0,473 \text{ по (V.15),}$$

$$e_2 = -0,500 + 0,473 = -0,027 \text{ а. е. э.} = -0,735 \text{ эВ} < 0.$$

Поскольку сродство к электрону атома H равно потенциалу ионизации иона H⁺ (см. гл. VII, § 6), то из формулы Хиллерааса, подставляя $Z = 1$, непосредственно получаем:

$$e_3 = \frac{1836}{1837} \left(\frac{1}{2} - \frac{5}{8} + 0,15744 - 0,00876 + 0,00274 \right) \cong 0,0274 \text{ а. е. э.} =$$

$$= 0,75 \text{ эВ} > 0 \quad (M - \text{здесь масса протона}).$$

3-V. Запишем (V.24) для первого электрона следующим образом:

$$H_1^0 \psi_1 + \left\{ \int \frac{|\psi_2|^2 e^2}{r_{12}} dv^2 \right\} \psi_1 = E_1 \psi_1.$$

Умножая слева на ψ_1 и интегрируя, получим:

$$\int \psi_1 H_1^0 \psi_1 dV_1 + \iint \frac{|\psi_2|^2 |\psi_1|^2 e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = E_1 \int \psi_1^2 dV_1,$$

$$H_{11} + e_{12} = E_1.$$

Аналогично для второго электрона: $E_2 = H_{22} + e_{12}$. Сумма энергий равна: $E_1 + E_2 = H_{11} + H_{22} + 2e_{12}$. Полная энергия

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi dV,$$

так как $\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \frac{e^2}{r_{12}}$, а $\Psi = \psi_1 \psi_2$, то:

$$E = \int \psi_1 \hat{H}_1 \psi_1 dV_1 \int |\psi_2|^2 dV_2 + \int |\psi_1|^2 dV_1 \int \psi_2 \hat{H}_2 \psi_2 dV_2 + \iint \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2 e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = H_{11} + H_{22} + e_{12}.$$

Таким образом, $E = E_1 + E_2 - e_{12}$.

Полученный результат носит общий характер, т. е.

$$E = \sum E_i - \sum_{i \neq j} e_{ij},$$

и является следствием того, что кулоновская энергия (e_{ij}) при суммировании энергий самосогласованных орбиталей учитывается дважды: сначала для i -го электрона, а затем для j -го.

Ответы и решения к главе VI

1-VI.

$$pd - {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F,$$

$$df - {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^1G, {}^1H, {}^3P, {}^3D, {}^3F, {}^3G, {}^3H.$$

2-VI.

$${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S.$$

3-VI.

$$a) {}^6D_4; \quad b) {}^3F_2; \quad c) {}^3P_0; \quad d) {}^4I_{3/2}; \quad f) {}^9D_2.$$

4-VI.

$${}^4S, {}^2P, {}^3D.$$

5-VI.

$$E({}^3D) = 3F_0 - 6F_2; \quad E({}^4S) = 3F_0 - 15F_2; \quad E({}^2P) = 3F_0.$$

В соответствии с правилами Гунда ниже всех лежит терм 4S (F_0 и F_2 — положительные величины).

6-VI.

$$\begin{aligned} E({}^3F) &= F_0 - 8F_2 - 9F_4; & E({}^1G) &= F_0 + 4F_2 + F_4; \\ E({}^1D) &= F_0 - 3F_2 + 36F_4; & E({}^3P) &= F_0 + 7F_2 - 84F_4; \\ E({}^1S) &= F_0 + 14F_2 + 126F_4. \end{aligned}$$

В согласии с правилами Гунда основной терм 3F .

7-VI. Так как функция $\frac{1}{r^3}$ от угловых параметров не зависит, то при интегрировании по углам θ и ϕ получим единицы (сферическая гармоника нормирована). Используя $R(r)$, получим:

а) для $2p$ -функции:

$$\left(\frac{\bar{I}}{r^3}\right)_{2p} = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2\sqrt{6}} \alpha^{3/2} (r\alpha) e^{-\alpha r/2} \right]^2 \frac{1}{r^3} \cdot r^2 dr = \frac{\alpha^5}{24} \int_0^\infty e^{-\alpha r} dr =$$

$$= \frac{\alpha^5 \cdot 1}{8 \cdot 3 \cdot \alpha^2} = \frac{\alpha^3}{2^3} \cdot \frac{1}{3}. \text{ Так как } n = 2, (l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right) l = 2 \cdot 3/2 \cdot 1 = 3,$$

а $\alpha = \frac{Z}{a_0}$, то в согласии с (VI.32):

б) для $3d$ -функции:

$$\left(\frac{\bar{I}}{r^3}\right)_{3d} = \int_0^\infty \left[\frac{4}{81\sqrt{30}} \alpha^{5/2} (4\alpha)^2 e^{-\alpha r/3} \right]^2 \frac{1}{r^3} r^2 dr = \frac{\alpha^{7 \cdot 4^2}}{81^2 \cdot 30} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2\alpha r}{3}} dr =$$

$$= \frac{\alpha^{7 \cdot 4^2} \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3}{81^2 \cdot 30 \left(\frac{2}{3} \cdot \alpha\right)^4} = \frac{\alpha^3}{3^3} \cdot \frac{1}{15}, \quad n = 3, \quad \alpha = \frac{Z}{a_0} \text{ и } (l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right) l = 15.$$

Ответы и решения к главе VII

1-VII. U_0 снижается на: а) 22,1%, б) 14,6%; в) 11,3%.

4-VII.

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$I, \text{ эв}$	5,72	7,84	9,73	11,41	12,86	14,10	15,12	15,91

Ответы и решения к главе VIII

1-VIII. Прямая подстановка $R_{AB} = \infty$ в формулу (VIII.15) дает неопределенность вида $0 \cdot \infty$. Применим правило Лопиталья:

$$\frac{\frac{d}{dR} \left(1 + R_{AB} + \frac{R_{AB}^2}{3} \right)}{\frac{d}{dR} (e^{R_{AB}})} = \frac{1 + \frac{2}{3} R_{AB}}{e^{R_{AB}}}.$$

При $R_{AB} = \infty$ получим неопределенность $\frac{\infty}{\infty}$.

Дифференцируем еще раз:

$$\frac{\frac{d}{dR} \left(1 + \frac{2}{3} R_{AB} \right)}{\frac{d}{dR} (e^{R_{AB}})} = \frac{\frac{2}{3}}{e^{R_{AB}}} = 0,$$

при

$$R_{AB} = \infty.$$

3-VIII. а) $0,403 \text{ \AA}$; б) 1137 ккал/моль .

4-VIII. $a = 2,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

5-VIII. $56,9 \text{ ккал/моль}$.

$$7\text{-VIII. } \left(\frac{\chi_{\overline{\Pi}}}{\chi_{\overline{M}}} \right) = 0,186.$$

$$8\text{-VIII. } P_{\text{HF}} = 43\%, P_{\text{HCl}} = 17,2\%; P_{\text{HBr}} = 11,4\%; P_{\text{HI}} = 6,9\%.$$

Ответы и решения к главе IX

1-IX. Пусть $\text{MO} - 1s_A = Ne^{-r_A}$. Поскольку АО нормирована, то для энергии H_2^+ получим:

$$E = \int 1s_A \hat{H} 1s_A dV = \int 1s_A \hat{H}_A 1s_A dV + \int 1s_A \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) 1s_A dV + \\ + \int 1s_A \cdot \frac{e^2}{R_{AB}} \cdot 1s_A dV = E_H + C + \frac{e^2}{R_{AB}},$$

$$\text{где } \hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A}.$$

Энергия связывания (ΔE) равна: $E - E_H = C + \frac{e^2}{R_{AB}}$. Согласно (VIII.24),

$$C = -\frac{1}{R_{AB}} [1 - e^{-2R_{AB}} (1 + R_{AB})]$$

(в атомных единицах).

Поэтому $\Delta E = +e^{-2R_{AB}} \cdot \frac{R_{AB} + 1}{R_{AB}}$ (в атомных единицах $e = 1$). Эта величина

положительна при любых R и монотонно убывает от ∞ до 0, при изменении R_{AB} от 0 до ∞ .

3-IX. а) 1,44 эв, б) 1,76 эв, в) 1,63 эв. Значение б) почти совпадает с минимумом кривой ΔE_s .

4-IX. Конфигурация BN $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^3 (\sigma_{2p2})^1$.

Молекула не имеет центра инверсии, поэтому индексы «g» и «u» отсутствуют. Эта конфигурация обсуждалась как возможная для молекулы C_2 . В BN она реализуется. Проигрыш в энергии при переходе $\pi_{2p} \rightarrow \sigma_{2p2}$ компенсируется выигрышем за счет распаривания электронов.

Конфигурация Si_2

$$(\sigma_{g3s})^2 (\sigma_{g3s}^*)^2 (\sigma_{g3p_z})^2 (\pi_{u2p})^2$$

у молекул элементов третьего периода перекрывание по π -типу значительно слабее, чем у второго периода, и уровень σ_{g2p_z} ниже, чем π_{u2p} . Два электрона на двукратно вырожденной π_{u2p} -орбитали неспарены и дают терм ${}^3\Sigma_g^-$ аналогично тому, как это было в молекуле B_2 .

5-IX. $A^{-0,446}$ $B^{+0,446}$.

6-IX. Из трех атомных орбиталей φ_A , φ_B и φ_C можно сконструировать три МО: ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 :

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= c_{1A}\varphi_A + c_{1B}\varphi_B + c_{1C}\varphi_C \\ \psi_2 &= c_{2A}\varphi_A + c_{2B}\varphi_B + c_{2C}\varphi_C \\ \psi_3 &= c_{3A}\varphi_A + c_{3B}\varphi_B + c_{3C}\varphi_C \end{aligned} \right\} \quad (a)$$

Соответствующий детерминант (при пренебрежении интегралами перекрывания) равен:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} & H_{AC} \\ H_{BA} & H_{BB} - E & H_{BC} \\ H_{CA} & H_{CB} & H_{CC} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (b).$$

Так как все атомы одинаковы, то $H_{AA} = H_{BB} = H_{CC} = E_x$, поскольку они находятся на равном расстоянии друг от друга, то все $H_{ij} = \beta$ равны между собой и (b) превратится в

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

Обозначая $\frac{E_x - E}{\beta} = \gamma$, получим:

$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 1 \\ 1 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0 \quad (d).$$

Вычисление детерминанта дает:

$$(\gamma - 1)^2 (\gamma + 2) = 0 \quad (f),$$

$$\gamma_1 = -2 \quad \gamma_{2,3} = 1.$$

Следовательно, энергии МО равны:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_x + 2\beta \\ E_{2,3} &= E_x - \beta \end{aligned} \right\} \quad (g).$$

Формула (g) использована в тексте (IX.46).

Ответы и решения к главе X

$$\begin{aligned} 1-X. \text{ Найдем } \beta &= H_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dV = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int \rho_x \hat{H} h_A dV + \int \rho_y \hat{H} h_A dV + \int \rho_x \hat{H} h_B dV + \int \rho_y \hat{H} h_B dV \right\}. \end{aligned}$$

Обозначим интеграл между водородной орбиталью и кислородной орбиталью $2p$, направленной к атому Н, через β_{OH}

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\beta_{OH}}{2} [\cos \alpha + \cos (2\theta + \alpha) + \cos (2\theta + \alpha) + \cos \alpha], \quad \theta + \alpha = 45^\circ, \\ \beta &= \beta_{OH} [\cos (45^\circ - \theta) + \cos (45^\circ + \theta)] = 2\beta_{OH} \cos 45^\circ \cos \theta = \sqrt{2} \beta_{OH} \cos \theta, \\ \gamma &= H_{34} = \int \varphi_3 \hat{H} \varphi_4 dV = \frac{1}{2} \left[\int \rho_x \hat{H} h_A dV - \int \rho_y \hat{H} h_A dV - \int \rho_x \hat{H} h_B dV + \right. \\ &\quad \left. + \int \rho_y \hat{H} h_B dV \right] = \frac{\beta_{OH}}{2} [\cos \alpha - \cos (2\theta + \alpha) - \cos (2\theta + \alpha) + \cos \alpha] = \\ &= \beta_{OH} [\cos (45^\circ - \theta) - \cos (45^\circ + \theta)] = 2\beta_{OH} \sin 45^\circ \sin \theta = \sqrt{2} \beta_{OH} \sin \theta. \end{aligned}$$

При $\theta = 45^\circ \cos \theta = \sin \theta$ и $\beta = \gamma$, поэтому $E'_\pm (\theta = 45^\circ) = E''_\pm (\theta = 45^\circ)$. Обозначим $E_H + E_O = \mu$; $(E_H - E_O)^2 = \nu$. Тогда, согласно (X.13) — (X.15),

$$E = \mu - \sqrt{\nu - 4\beta^2} + \mu - \sqrt{\nu + 4\gamma^2} = 2\mu - \sqrt{\nu + 8\beta_{OH}^2 \cos^2 \theta} - \sqrt{\nu + 8\beta_{OH}^2 \sin^2 \theta}.$$

$$0 = \frac{\partial E}{\partial \theta} = \frac{8\beta_{OH}^2 2 \cos \theta \sin \theta}{\sqrt{\nu + 8\beta_{OH}^2 \cos^2 \theta}} - \frac{8\beta_{OH}^2 2 \cos \theta \sin \theta}{\sqrt{\nu + 8\beta_{OH}^2 \sin^2 \theta}}.$$

Отсюда

4-X.

$$\cos^2 \theta = \sin^2 \theta, \quad 0 = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = \cos 2\theta, \quad \theta = 45^\circ.$$

$$\begin{cases} \chi_{111} = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \\ \chi_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z) \\ \chi_{\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z) \\ \chi_{\bar{1}\bar{1}1} = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z). \end{cases}$$

$$5-X. S_{sp, s_H} = 0,728; S_{sp^2 s_H} = 0,725;$$

$$S_{sp^2 s_H} = 0,717.$$

6-X. Функции ψ_1, ψ_2 и ψ_3 преобразуются (по симметрии) как $s(p_z), p_x$ и p_y АО. Поэтому при выводе эквивалентных орбиталей можно воспользоваться выражением (X.40) для гибридных sp^2 -орбиталей.

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\frac{p_z}{\sqrt{3}} + \lambda \frac{h_1 + h_2 + h_3}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x + \right. \\ \left. + \lambda \frac{2h_1 - h_2 - h_3}{3} \right] = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\frac{p_z}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x + \lambda h_1 \right],$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} + \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \right. \\ \left. + \lambda \left(\frac{h_1 + h_2 + h_3}{3} - \frac{2h_1 - h_2 - h_3}{6} + \frac{h_2 - h_3}{2} \right) \right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} + \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \lambda h_2 \right],$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} + \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \right. \\ \left. + \lambda \left(\frac{h_1 + h_2 + h_3}{3} - \frac{2h_1 - h_2 - h_3}{6} - \frac{h_2 - h_3}{2} \right) \right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} - \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \lambda h_3 \right].$$

$$\text{При повороте координат на } 120^\circ \quad p_z \rightarrow p_z, \quad \text{а } p_x \rightarrow p_x \cos 120^\circ + p_y \sin 120^\circ = \\ = -\frac{1}{2} p_x + \frac{\sqrt{3}}{2} p_y; \quad h_1 \rightarrow h_2.$$

Поэтому

$$\chi_1 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\frac{p_z}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(-\frac{1}{2} p_x + \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \right) + \lambda h_2 \right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} + \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \lambda h_2 \right] = \chi_2.$$

Аналогично можно показать, что χ_1 переходит в χ_3 при повороте на -120° (240°), т. е. орбитали χ_1, χ_2 и χ_3 — эквивалентные.

Ответы и решения к главе XI

1-XI. Для структуры Кекуле (B) в формуле (VIII.55) первая сумма равна:

$$I_{12} + I_{34} + I_{68} = 3I.$$

Во второй сумме все интегралы, кроме $I_{23} = I_{45} = I_{16} = I$, равны нулю, так как по условию пренебрегаем обменными интегралами между несоседними атомами.

Поэтому $E_K = Q + 3I - \frac{1}{2} \cdot 3I = Q + 1,5I$, т. е. получаем формулу (XI.10).

Для заданной структуры (типа структуры Кекуле) число циклов x равно числу связей y и коэффициент $\frac{2^x}{2^y}$ равен единице. Поскольку также при $A=B$ все $I(\alpha, \beta)$ (обменные интегралы с одинаковыми спинами) равны нулю, то

$$E = Q + \frac{3}{2} \sum_{ii} I_{ii} - \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij}$$

по связям сумма всех обменных
интегралов

Если из второй суммы выделить обменные интегралы по связям, то получим:

$$E = Q + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \sum_{ii} I_{ii} - \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij} = Q + \sum_{ii} I_{ii} - \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij},$$

по связям по несвязывающим
электронам

т. е. получим формулу (VIII.45).

4-XI. Вековой детерминант для пентадиенила имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Его решения: $E_1 = \alpha$; $E_{2,3} = \alpha \pm \beta$; $E_{4,5} = \alpha \pm \sqrt{3} \beta$. Формула (XI.37) дает:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{6},$$

$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{6} = \alpha + 2\beta \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \alpha + \beta \sqrt{3},$$

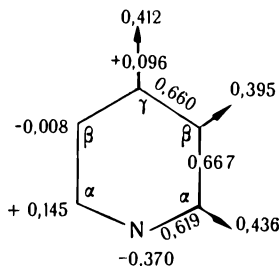
$$E_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{6} = \alpha + 2\beta \cdot \frac{1}{2} = \alpha + \beta,$$

$$E_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{6} = \alpha,$$

$$E_4 = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{6} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta,$$

$$E_5 = \alpha + 2\beta \cos \frac{5\pi}{6} = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{6} = \alpha - \beta \sqrt{3}.$$

Полученные значения E_i совпадают с приведенными выше.
6-XI.



Ответы и решения к главе XII

1-XII.

	E	C_2
E	E	C_2
C_2	C_2	E

	E	C_3	C_3^2
E	E	C_3	C_3^2
C_3	C_3	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	E	C_3

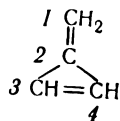
	E	σ_n
E	E	σ_n
σ_n	σ_n	E

2-XII. $\text{BCl}_3 - 12$, $\text{CH}_4 - 24$, $\text{SF}_6 - 48$.

3-XII. ClO_3^- , $\text{SO}_3^{2-} - C_{3v}$; SO_4^{2-} , $\text{PO}_4^{3-} - Td$; $\text{SiF}_6^{2-} - O_h$.

4-XII. $A_2 + T_1 + T_2$.

5-XII. Точечная группа C_{2v} , нумерация атомов



$$A_2 = \begin{cases} f_1 = \varphi_1 \\ f_2 = \varphi_2 \\ f_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 + \varphi_4) \end{cases}, \quad B_2 : f_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_4).$$

6-XII. $d_{x^2-y^2}$ $sp_x p_y$, $d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2} p_x p_y$.

Ответы и решения к главе XIII

1-XIII. $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$; $B_{1g} + A_{2g} + B_{2g} + 2E_g$.

2-XIII. $A + E + T_1 + T_2$; $E + 2T_1 + T_2$.

4-XIII. Указание. Прямые произведения находят по формулам для их характеров:

$$\begin{aligned} \text{симметричные } \chi_S &= \frac{1}{2} \{ [\chi(\hat{S})]^2 + \chi(\hat{S}^2) \}, \\ \text{антисимметричные } \chi_A &= \frac{1}{2} \{ [\chi(\hat{S})]^2 - \chi(\hat{S}^2) \}, \end{aligned}$$

где $[\chi(\hat{S})]^2$ — характер данной операции, возведенный в квадрат, а $\chi(\hat{S}^2)$ — характер «квадрата» данной операции (т. е. дважды повторенной операции симметрии).

Например при $e_g \times e_g$ для операции σ_h : $\chi(\sigma_h) = 2$, $[\chi(\sigma_h)]^2 = 4$, $\sigma_h \times \sigma_h = E_g$, $\chi(\sigma_h^2) = \chi(E_g) = 2$,

$$\chi_S = \frac{1}{2}(4 + 2) = 3, \quad \chi_A = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1.$$

$$5\text{-XIII. } \frac{24}{9}; \quad \frac{48}{9}; \quad \frac{32}{9}; \quad \frac{16}{9}; \quad 0.$$

6-XIII. O_h — d^3 , d^5 , d^8 (слабое поле), d^3 , d^6 , d^8 (сильное поле), Td — d^2 , d^4 , d^7 (сильное поле), d^2 , d^5 , d^7 (слабое поле).

7-XIII. Pd: $4d$, $5s$, $5p$; Pt: $5d$, $6s$, $6p$.

Ответы и решения к главе XIV

$$1\text{-XIV. } a = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \pm \frac{1}{n} \dots \right) = 2 \ln 2 = 1,386.$$

2-XIV. 216,2 ккал/моль.

3-XIV. а) 710 ккал/моль, б) 1033 ккал/моль.

4-XIV. В глубине адсорбента на расстоянии z (ось z перпендикулярна поверхности адсорбента) от молекулы ($z > d$) построим кольцевой зазор радиусом r , толщиной dr и высотой dz . Энергия взаимодействия адсорбента с молекулами в кольце

$$U = U(R) 2\pi r dr dz \bar{n}, \quad (1)$$

где $U(R) = -\frac{A}{R^6}$ — это энергия взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента;

$2\pi r dr dz$ — объем кольца; \bar{n} — число молекул адсорбента в единице объема; R — расстояние от молекулы адсорбата до кольца, равное $R = \sqrt{z^2 + r^2}$. Проинтегрируем сначала выражение (1) по r при постоянном z :

$$U(z) = 2\pi \bar{n} dz \int_0^\infty U(R) r dr. \quad (2)$$

При $z = \text{const}$ из $R^2 = z^2 + r^2$ получим: $2Rdr = 2rdr$; при $r = \infty$ $R = \infty$, при $r = 0$ $R = z$, делая замену переменных в (2), получим:

$$U(z) = 2\pi \bar{n} dz \int_z^\infty \left(-\frac{A}{R^6} \right) R dR = (-2\pi \bar{n} A dz) \int_z^\infty \left(-\frac{1}{4R^4} \right) = \frac{\pi \bar{n} A}{2z^4} dz. \quad (3)$$

Интегрируя теперь по z от d до ∞ , получим:

$$U = \frac{\pi \bar{n} A}{2} \int_d^\infty \frac{dz}{z^4} = -\frac{\pi \bar{n} A}{6d^3}. \quad (4)$$

5-XIV. Электронная концентрация $\text{Cu}_7\text{Zn}_4\text{Al}_2$ равна $\frac{7 \cdot 1 + 2 \cdot 4 + 3 \cdot 2}{7 + 4 + 2} = \frac{21}{13}$, следовательно, по правилам Юм-Розери этот интерметаллид кристаллизуется в γ -фазе.

Приложение А

Важнейшие физические константы и единицы энергии

Заряд электрона $e = 4,80274 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE (атомная единица заряда).

Масса электрона $m = 9,1083 \cdot 10^{-28}$ г (атомная единица массы).

Постоянная Планка $h = 6,6249 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05439 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек} \text{ (атомная единица действия).}$$

Боровский радиус атома Н $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529166 \cdot 10^{-8}$ см (атомная единица длины).

Скорость света $c = 2,997925 \cdot 10^{10}$ см/сек.

$$\text{Постоянная Ридберга } R_\infty = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} = 109737,309 \text{ см}^{-1}.$$

Масса протона $M_p = 1,6725 \cdot 10^{-24}$ г, $\frac{M_p}{m} = 1836,1$ — масса протона в атомных единицах.

$$\text{Постоянная Ридберга для атома водорода } R_H = R_\infty \frac{M_p}{M_p + m} = 109677,576 \text{ см}^{-1}.$$

$$\text{Постоянная тонкой структуры } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 0,00729720.$$

$$\text{Магнетон Бора } \mu = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2727 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/гс.}$$

$$\text{Ядерный магнетон } \mu_n = \frac{e\hbar}{2M_p c} = 5,0502 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/гс.}$$

$$\text{Комптоновская длина волны } \Delta\lambda = \frac{h}{mc} = 24,2621 \cdot 10^{-11} \text{ см.}$$

$$\text{Атомная единица энергии } 1 \text{ а. е. э.} = \frac{e^2}{a_0} = \frac{2R_\infty}{\hbar c} = 4,3592 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27,2094 \text{ эв.}$$

$$\text{Электронвольт } 1 \text{ эв} = 1,60202 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 8066,1 \text{ см}^{-1}; \quad 1 \text{ эв/атом} = 23,056 \text{ ккал/г-атом.}$$

Число Авогадро $N_a = 6,02497 \cdot 10^{23}$ (г-атом) $^{-1}$.

Газовая постоянная $R = 8,31695 \cdot 10^7$ эрг/(град · моль).

$$\text{Константа Больцмана } k = \frac{R}{N_a} = 1,38041 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

$$1 \text{ кал} = 4,1855 \text{ дж} = 4,1855 \cdot 10^7 \text{ эрг.}$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 1,9861 \cdot 10^{-16} \text{ эрг.}$$

Приложение Б

Теория возмущений

Полный гамильтониан \hat{H} равен:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{h}, \quad (\text{Б.1})$$

где \hat{H}^0 — невозмущенный гамильтониан; $\lambda \hat{h}$ — оператор возмущения.
Разложим энергию и волновую функцию по степеням малого параметра λ :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots \quad (\text{Б.2})$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots \quad (\text{Б.3})$$

В отсутствие возмущения

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0. \quad (\text{Б.4})$$

E_n^0 — собственные значения, ψ_n^0 — собственные функции невозмущенного оператора \hat{H}^0 .

Точное решение имеет вид:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n. \quad (\text{Б.5})$$

Подставим в (Б.5) (Б.1), (Б.2) и (Б.3):

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{h}) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots) \quad (\text{Б.6})$$

В (Б.6) соберем члены одинаковой величины по λ .

Получим уравнение (Б.4) при λ^0 ; при λ^1

$$\hat{H}^0 \psi_n' + \hat{h} \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n' + E_n' \psi_n^0, \quad (\text{Б.7})$$

а при λ^2

$$\hat{H}^0 \psi_n'' + \hat{h} \psi_n' = E_n^0 \psi_n'' + E_n' \psi_n' + E_n'' \psi_n^0. \quad (\text{Б.8})$$

Выразим ψ_n' в виде линейной комбинации ортогональных невозмущенных функций:

$$\psi_n' = \sum_m a_m \psi_m^0. \quad (\text{Б.9})$$

Действуя на ψ_n' оператором \hat{H}^0 , согласно (Б.9) получим:

$$\hat{H}^0 \psi_n' = \sum_m a_m E_m^0 \psi_m^0. \quad (\text{Б.10})$$

Подставим (Б.9) и (Б.10) в (Б.7), затем помножим слева уравнение (Б.7) на ψ_n^0 (считая ψ_n^0 действительной) и проинтегрируем.

С учетом ортонормированности невозмущенных волновых функций, т. е. $\int \psi_m^0 \psi_n^0 dV = \delta_{mn}$, получим:

$$a_n E_n^0 + \int \psi_n^0 \hat{h} \psi_n^0 dV = a_n E_n^0 + E_n',$$

откуда

$$E_n' = h_{nn}, \quad (\text{Б.11})$$

где

$$h_{nn} = \int \psi_n^0 \hat{h} \psi_n^0 dV. \quad (\text{Б.12})$$

Таким образом, поправка к энергии в первом порядке теории возмущений равна среднему значению оператора возмущения, вычисленному с невозмущенными волновыми функциями.

Умножая (Б.7) слева на ψ_m^0 и интегрируя, получим:

$$a_m E_m^0 + h_{mn} = E_n^0 a_m,$$

откуда

$$a_m = \frac{h_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (\text{Б.13})$$

при $m \neq n$, где

$$h_{mn} = \int \psi_m^0 \hat{h} \psi_n^0 dV. \quad (\text{Б.14})$$

Формула (Б.13) позволяет рассчитать все коэффициенты a_m в разложении ψ_n' (кроме a_n , который находится из условий нормировки) и, следовательно, найти поправку к волновой функции в первом порядке теории возмущений.

Уравнение (Б.7) можно записать в следующем виде:

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n' = [\hat{h} - E_n'] \psi_n^0. \quad (\text{Б.15})$$

Умножение на ψ_n^0 и интегрирование даст в правой части $h_{nn} - E_n' = 0$, согласно (Б.11), следовательно, интеграл от левой части также равен нулю:

$$\int \psi_n^0 (\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n' dV = 0, \quad (\text{Б.16})$$

т. е. ψ_n' ортогональна к ψ_n^0 .

Полученные выше соотношения справедливы, если невозмущенная волновая функция ψ_n^0 единственная, т. е. n -ное состояние невырождено. При вырождении (l -кратном) собственному значению энергии E_n^0 отвечает набор l линейно независимых волновых функций ψ_{nk}^0 , каждая из которых является решением невозмущенного уравнения Шредингера.

Так как функции ψ_{nk}^0 линейно независимы, то возьмем их линейную комбинацию:

$$\psi_n^0 = \sum_{k=1}^l c_k \psi_{nk}^0. \quad (\text{Б.17})$$

Подставляя (Б.17) в (Б.15) и обозначая далее E_n' через ϵ , получим:

$$\hat{H}^0 - E_n^0 \psi_n' = (\hat{h} - \epsilon) \sum_{k=1}^l c_k \psi_{nk}^0. \quad (\text{Б.18})$$

Умножая (Б.18) слева на ψ_{n1}^0 и интегрируя, получим слева нуль, согласно (Б.16), а справа

$$c_1(h_{11} - \epsilon) + c_2 h_{12} + \dots + c_l h_{1l}.$$

Умножая затем на ψ_{n2}^0 и интегрируя, получим:

$$c_1 h_{21} + c_2(h_{22} - \epsilon) + \dots + c_l h_{2l} = 0.$$

Затем ту же самую процедуру проделаем, умножая на $\psi_{n3}^0, \psi_{n4}^0, \dots, \psi_{nl}^0$, и интегрируя. Получим систему l -линейных однородных уравнений с l -неизвестными (c_1, c_2, \dots, c_l). Эта система имеет нетривиальные (тривиальное решение: $c_1 = c_2 = \dots = c_l = 0$) решения, если соответствующий детерминант, называемый в этом случае вековым, равен нулю:

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \epsilon & h_{12} & \dots & h_{1l} \\ h_{21} & h_{22} - \epsilon & \dots & h_{2l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{l1} & h_{l2} & \dots & h_{ll} - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{Б.19})$$

При вычислении детерминанта получаем l различных значений ϵ и вырождение снимается.

Для атома гелия в детерминанте второго порядка $h_{11} = h_{22} = K$, а $h_{12} = h_{21} = A$. Тогда получим:

$$\begin{vmatrix} K - \epsilon & A \\ A & K - \epsilon \end{vmatrix} = 0,$$

т. е. формулу (V.33) главы V.

Приложение В

Расчет кулоновского интеграла для основного состояния атома гелия

По определению (V.7)

$$K = \int_V \frac{|1s_1^2| |1s_2^2|}{r_{12}} dV, \quad (\text{Б.1})$$

где

$$dV = dV_1 dV_2 = r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2.$$

Орбиталь $1s$ в атомных единицах имеет вид:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}. \quad (\text{Б.2})$$

Вычисление интеграла K удобно вести в два этапа. Сначала проинтегрируем по координатам одного из электронов (первого) и найдем потенциал (U), создаваемый в центре атома сферически симметричным облаком этого электрона, затем, используя полученный результат, вычислим K , проинтегрировав по координатам второго электрона:

$$U = \int \frac{|1s_2^2|}{r_{12}} dV_2. \quad (\text{Б.3})$$

Выберем ось z вдоль радиуса вектора \vec{r}_1 , тогда

$$r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_1}. \quad (\text{Б.4})$$

Используя (В.4), вычислим угловую часть (I) интеграла U :

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_1}} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 = \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x}} 2\pi = \\
 &= 2\pi \left(-\frac{2}{2r_1 r_2} \right) \int_{-1}^{+1} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x} = \frac{2\pi}{r_1 r_2} (\sqrt{(r_1 + r_2)^2} - \sqrt{(r_1 - r_2)^2}) = \\
 &= \begin{cases} \frac{4\pi}{r_2} & \text{при } r_1 < r_2, \\ \frac{4\pi}{r_1} & \text{при } r_1 > r_2, \end{cases} \quad (\text{В.5})
 \end{aligned}$$

при вычислении интеграла I сделана подстановка $x = \cos \theta$ ($x = 1$ при $\theta = 0$ и $x = -1$ при $\theta = \pi$; $dx = -\sin \theta d\theta$) и учтено, что подкоренное выражение во втором корне берется положительным.

Подставляя (В.5) и (В.2) в (В.3), получим:

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{4\pi Z^3}{\pi} \left[\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1 r_1^2} \cdot \frac{1}{r_2} dr_1 + \int_{r_2}^\infty e^{-2Zr_1 r_1^2} \cdot \frac{1}{r_1} dr_1 \right] = \\
 &= 4Z^3 \left[\frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} e^{-2Zr_1 r_1^2} dr_1 + \int_{r_2}^\infty e^{-2Zr_1 r_1^2} dr_1 \right]. \quad (\text{В.6})
 \end{aligned}$$

Интегралы типа $\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1)$ и $\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right)$ легко вычисляются интегрированием по частям. Поэтому для U получим:

$$\begin{aligned}
 U &= 4Z^3 \left\{ \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \left[-\frac{r_1^2}{2Z} - \frac{2r_1}{4Z^2} + \frac{2}{(-2Z)^3} \right] e^{-2Zr_1} + \int_{r_2}^\infty \frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} (-2Zr_1 - 1) \right\} = \\
 &= \frac{1}{r_2} [1 - e^{-2Zr_2} (Zr_2 + 1)]. \quad (\text{В.7})
 \end{aligned}$$

Используя (В.7), вычисляем K , интегрируя по r_2 :

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{Z^3}{\pi} \int_0^\infty e^{-2Zr_2} \cdot \frac{1}{r_2} [1 - e^{-2Zr_2} (Zr_2 + 1)] r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 = \\
 &= \frac{Z^3 4\pi}{\pi} \left[\int_0^\infty e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 - Z \int_0^\infty e^{-4Zr_2} r_2^2 dr_2 - \int_0^\infty e^{-4Zr_2} r_2^2 dr_2 \right] = \\
 &= 4Z^3 \left[\frac{1}{(2Z)^2} - Z \cdot \frac{1 \cdot 2}{(4Z)^2} - \frac{1}{(4Z)^2} \right] = \frac{4Z^3}{4Z^2} \left(1 - \frac{1}{8} - \frac{1}{4} \right) = \frac{5}{8} Z \quad (\text{В.8})
 \end{aligned}$$

в соответствии с формулой (В.9).

При вычислении интегралов использовалась формула

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

(см. упр. 1-IV)

Приложение Г

Вариационный принцип и метод самосогласованного поля

Полная энергия вычисляется по формуле

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV. \quad (\Gamma.1)$$

Применим вариационный принцип:

$$\delta E = \int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi dV + \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi dV = 0. \quad (\Gamma.2)$$

Вариации $\delta \Psi^*$ и $\delta \Psi$ в (Г.2) не независимы, так как Ψ^* и Ψ связаны условием нормировки:

$$\int \Psi^* \Psi dV = 1. \quad (\Gamma.3)$$

Варируя (Г.3), получим:

$$\int \delta \Psi^* \Psi dV + \int \Psi^* \delta \Psi dV = 0. \quad (\Gamma.4)$$

Умножаем (Г.4) на неопределенный множитель Лагранжа λ и складываем с (Г.2):

$$\int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi dV + \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi dV + \lambda \int \delta \Psi^* \Psi dV + \lambda \int \Psi^* \delta \Psi dV = 0. \quad (\Gamma.5)$$

Так как теперь $\delta \Psi^*$ и $\delta \Psi$ независимы, то можно порознь приравнять к нулю члены, содержащие $\delta \Psi^*$ и $\delta \Psi$. Рассмотрим члены с $\delta \Psi^*$.

$$\int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi dV + \lambda \int \delta \Psi^* \Psi dV = \int \delta \Psi^* (H + \lambda) \Psi dV = 0. \quad (\Gamma.6)$$

Так как вариация $\delta \Psi^* \neq 0$ произвольна, то получаем:

$$(\hat{H} + \lambda) \Psi = 0, \quad \hat{H} \Psi = -\lambda \Psi = E \Psi. \quad (\Gamma.7)$$

Это уравнение Шредингера (параметр λ равен энергии с обратным знаком).

Таким образом, если на волновую функцию не накладывать никаких условий (кроме условия нормировки), то вычисление энергии с помощью вариационного принципа эквивалентно решению полного уравнения Шредингера.

Рассмотрим далее для простоты двухэлектронную систему и положим, что полная волновая функция (Ψ) системы равна произведению одноэлектронных, т. е.

$$\Psi = \psi_1 \psi_2. \quad (\Gamma.8)$$

Посмотрим, что дает вариационный принцип при выполнении условия (Г.8) и требований нормировки:

$$\int \psi_1^* \psi_1 dV_1 = 1, \quad (\Gamma.9)$$

$$\int \psi_2^* \psi_2 dV_2 = 1. \quad (\Gamma.10)$$

Полная энергия в этом приближении

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \int \psi_1^* \psi_2^* \left(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_1 \psi_2 dV_1 dV_2 = \\ &= \int \psi_1^* \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 \int \psi_2^* \psi_2 dV_2 + \int \psi_2^* \hat{H}_2^0 \psi_2 dV_2 \int \psi_1^* \psi_1 dV_1 + \iint \frac{e^2 |\psi_1^* \psi_1| |\psi_2^* \psi_2|}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \\ &= \int \psi_1^* \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 + \int \psi_2^* \hat{H}_2^0 \psi_2 dV_2 + \iint \frac{e^2 |\psi_1^* \psi_1| |\psi_2^* \psi_2|}{r_{12}} dV_1 dV_2. \end{aligned} \quad (\Gamma.11)$$

* Если в (Г.11) подставить $\Psi = \psi_1^0 \psi_2^0$ — невозмущенные волновые функции —, то мы получим $E = E_1^0 + E_2^0 + \epsilon$, т. е. (V.10).

Выше было показано, что при соблюдении условия нормировки варьирование по ψ^* и ψ можно проводить независимо.

Проварьируем (Г.11) по ψ_1^* с учетом условия (Г.9). Неопределенный множитель λ равен $(-E_1)$. Получим:

$$\begin{aligned} \delta\psi_1^* \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 + \iint \frac{\delta\psi_1^* \psi_1 | \psi_2^* \psi_2 | e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 - E_1 \int \delta\psi_1^* \psi_1 dV_1 = \\ = \int \delta\psi_1^* \left[\hat{H}_1^0 + \int \frac{| \psi_2^* \psi_2 | e^2}{r_{12}} dV_2 - E_1 \right] \psi_1 dV_1 = 0 \end{aligned} \quad (\text{Г.12})$$

Так как $\delta\psi_1^*$ произвольна, то:

$$\left[\hat{H}_1^0 + \int \frac{| \psi_2^* \psi_2 | e^2}{r_{12}} dV_2 \right] \psi_1 = E_1 \psi_1. \quad (\text{Г.13})$$

Варьирование по ψ_2^* с учетом условия (Г.10) приведет к аналогичному уравнению для второго электрона:

$$\left[\hat{H}_1^0 + \int \frac{| \psi_1^* \psi_1 | e^2}{r_{12}} dV_1 \right] \psi_2 = E_2 \psi_2. \quad (\text{Г.14})$$

Таким образом, получили два уравнения самосогласованного поля Хартри (V.24).

Чтобы получить уравнения Хартри — Фока с помощью вариационного принципа вместо простого произведения волновых функций, необходимо взять антисимметризованное — определитель Слетера (VI.2).

Приложение Д

Коэффициенты a^k и b^k Кондона — Шортли для d -электронов

Таблица 19. Коэффициенты a^k ($l = 2$)

m'_l	m''_l	a^0	a^2	a^4
2	2	1	4/49	1/441
2	1	1	-2/49	-4/441
2	0	1	-4/49	6/441
1	1	1	1/49	16/441
1	0	1	2/49	-24/441
0	0	1	4/49	36/441

Таблица 20. Коэффициенты b^k ($l = 2$)

m'_l	m''_l	b^0	b^2	b^4
± 2	± 2	1	4/49	1/441
± 2	± 1	0	6/49	5/441
± 2	0	0	4/49	15/441
± 1	± 1	1	1/49	16/441
± 1	0	0	1/49	30/441
0	0	1	4/49	36/441
± 2	∓ 2	0	0	70/441
± 2	∓ 1	0	0	35/441
± 1	∓ 1	0	6/49	40/441

Приложение E

Вычисление интегралов, встречающихся при расчете молекулы водорода

Кулоновский интеграл C (VIII.9) вычисляется легко. В приложении B был вычислен потенциал U , создаваемый сферически симметричным зарядом $1s$ -электрона (B.7). Потенциальная энергия равна произведению этого потенциала в месте нахождения второго ядра (протона) на заряд этого ядра ($+e$). Поскольку в атомных единицах $e = 1$, а для атома водорода $Z = 1$, то окончательный результат получим, заменяя в (B.7) r_2 на R — расстояние между ядрами —, а именно:

$$C = \frac{1}{R} [1 - e^{-2R} (1 + R)]. \quad (\text{E.1})$$

Для вычисления интеграла перекрывания S (VIII.12) удобно использовать эллиптические координаты:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{r_A + r_B}{R}, \\ \nu &= \frac{r_A - r_B}{R}. \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

μ изменяется от 1 до ∞ , ν от -1 до $+1$; поскольку ось Z выбирается вдоль оси молекулы, то азимутальный угол ϕ описывает вращение вокруг этой оси.

Элемент объема в эллиптических координатах имеет вид:

$$dV = \frac{R^3}{8} (\mu^2 \nu^2) d\mu d\nu d\phi. \quad (\text{E.3})$$

Для интеграла перекрывания получим:

$$\begin{aligned} S &= \int_V 1s_A 1s_B dV = \frac{1}{\pi} \int_V e^{-r_A + r_B} dV = \frac{R^3}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \left[\int_{-1}^{+1} d\nu \int_1^{\infty} \mu^2 R^{-\mu r} d\mu - \right. \\ &- \left. \int_{-1}^{+1} \nu^2 d\nu \int_1^{\infty} e^{-\mu R} d\mu \right] = \frac{2\pi R^3}{8\pi} \left[2 \int_1^{\infty} e^{-\mu R} \left(-\frac{\mu^2}{R} - \frac{2\mu}{R^2} - \frac{2}{R^3} - \frac{2}{3} \right) \times \right. \\ &\times \left. \int_1^{\infty} e^{-\mu R} \left(-\frac{1}{R} \right) d\mu \right] = \frac{R^3 e^{-R}}{4} \left[2 \left(\frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3} \right) - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{R} \right] = \\ &= e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

(см. Приложение B).

Согласно (E.2) $r_A = \frac{(\mu + \nu)R}{2}$. С учетом этого резонансный интеграл β (VIII.21) равен:

$$\begin{aligned} \beta &= \int_V \frac{1s_A 1s_B}{r_A} dV = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} \int_1^{\infty} \frac{(\mu^2 - \nu^2)^2}{R(\mu + \nu)} e^{-\mu R} d\mu d\nu = \\ &= \frac{2\pi R^3}{8\pi} \left[\int_{-1}^{+1} d\nu \int_1^{\infty} \mu e^{-\mu R} d\mu - \int_{-1}^{+1} \nu d\nu \int_1^{\infty} e^{-\mu R} d\mu \right] = \\ &= \frac{R^3}{2} \left[2 \int_1^{\infty} e^{-\mu R} \frac{(-\mu R - 1)}{R^2} d\mu - 0 \int_1^{\infty} e^{-\mu R} \left(-\frac{1}{R} \right) d\mu \right] = e^{-R} (1 + R). \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Кулоновский интеграл K (VIII.7) вычисляем аналогично интегралу K в приложении В с использованием предварительно вычисленного потенциала U (В.7), однако при интегрировании по координатам второго электрона необходимо учесть, что электрон центрирован на соседнем ядре. Получаем, для K :

$$K = \frac{1}{\pi} \int e^{-2r_{B_2}} U dV_2 = \frac{1}{\pi} \left[\int e^{-2r_{B_2}} \frac{1}{r_{A_2}} dV_2 - \int e^{-2(r_{B_2} + r_{A_2})} \left(1 + \frac{1}{r_{A_2}}\right) dV_2 \right]. \quad (\text{E.6})$$

Опуская индекс «2» и учитывая, что $r_A = \frac{\mu + \nu}{2} R$, а $r_B = \frac{\mu - \nu}{2} R$, получим:

$$\begin{aligned} K &= \frac{R^3}{8\pi} \left[\int_V e^{-(\mu - \nu)R} \frac{(\mu^2 - \nu^2)^2}{(\mu + \nu)R} d\mu d\nu d\varphi - \int_V e^{-2\mu R} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi - \right. \\ &\quad \left. - \int e^{-2\mu R} \frac{(\mu^2 - \nu^2)^2}{(\mu + \nu)R} d\mu d\nu d\varphi \right] = \\ &= \frac{R^3 2\pi}{8\pi} \left[\frac{2}{R} \int_1^\infty \mu e^{-\mu R} d\mu \int_{-1}^{+1} e^{\nu R} d\nu - \frac{2}{R} \int_1^\infty e^{-\mu R} d\mu \int_{-1}^{+1} \nu e^{\nu R} d\nu - \int_1^\infty \mu^2 e^{-2\mu R} d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu + \right. \\ &\quad \left. + \int_1^\infty e^{-2\mu R} d\mu \int_{-1}^{+1} \nu^2 d\nu - \frac{2}{R} \int_1^\infty e^{-2\mu R} \mu d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu + \frac{2}{R} \int_1^\infty e^{-2\mu R} d\mu \int_{-1}^{+1} \nu d\nu \right] = \\ &= \frac{1}{R} \left[1 - e^{-2R} \left(1 + \frac{11}{8} R + \frac{3}{4} R^2 + \frac{1}{6} R^3 \right) \right]. \quad (\text{E.7}) \end{aligned}$$

При $R = 0$ этот интеграл должен обращаться в $K_{\text{атомный}}$, вычисленный в приложении В и равный, согласно (Г.8) $5/8$ при $Z = 1$.

Прямая подстановка $R = 0$ дает неопределенность вида $\frac{0}{0}$. Чтобы раскрыть ее, воспользуемся правилом Лопиталья. Дифференцируя, получим в знаменателе 1, а в числителе:

$$\begin{aligned} -(-2) e^{-2R} \left(1 + \frac{11}{8} R + \frac{3}{4} R^2 + \frac{R^3}{6} \right) - e^{-2R} \left(\frac{11}{8} + 2 \cdot \frac{3}{4} R + 3 \cdot \frac{1}{6} R^2 \right) = \\ = e^{-2R} \left(\frac{5}{8} + \frac{9}{4} R + R^2 + \frac{R^3}{3} \right), \end{aligned}$$

что при $R = 0$ дает $K = 5/8$, в согласии с (В.8).

Равновесное расстояние в молекуле водорода $R_0 = 1.4$ а. е. Вычислим K при $R = 1$ (близком к равновесному):

$$K = 1 \left| 1 - \frac{1}{e^2} \left(1 + \frac{11}{8} + \frac{3}{4} + \frac{1}{6} \right) \right| = 0,54. \quad (\text{E.8})$$

Вычисление обменного интеграла межэлектронного отталкивания A (VIII.16) и (VIII.17) довольно сложно и получающееся выражение весьма громоздко. Гайтлер и Лондон показали, что должно выполняться неравенство

$$A < \frac{5}{8} e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right), \quad (\text{E.9})$$

при $R = 1$ это дает:

$$A < \frac{5}{8} \cdot \frac{1}{e^2} \left(1 + 1 + \frac{1}{3} \right) = 0,198.$$

Таким образом, A существенно меньше K , это и было использовано нами в гл. VIII, § 5 для обоснования неравенства $Q \ll I$.

Приложение Ж

Приближение Борна — Оппенгеймера

Гамильтониан, не содержащий кинетической энергии ядер (см. напр., VIII.4), называется электронным — \hat{H}_{el}^* .

Ядерный гамильтониан (\hat{H}_{nuc})* равен:

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{X_j}^2, \quad (\text{Ж.1})$$

где M_j — масса j -ядра, X_j — его координаты.

\hat{H}_{nuc} выражает только кинетическую энергию ядер, все потенциальные взаимодействия включены в \hat{H}_{el} .

Волновая функция электронов $\Psi(X_j, x_i)$ зависит от координат электронов x_i и ядер X_j , а ядерная волновая функция $U(X_j)$ только от X_j .

При действии \hat{H}_{el} на $\Psi(X_j, x_i)$ получается энергия $E_{el}(X_j)$, зависящая от координат ядер как от параметров¹:

$$\hat{H}_{el}\Psi(X_j, x_i) = E_{el}(X_j)\Psi(X_j, x_i) \quad (\text{Ж.2})$$

Ядерный гамильтониан \hat{H}_{nuc} , действуя на $u(X_j)$, дает энергию E_{nuc} :

$$\hat{H}_{nuc}u(X_j) = E_{nuc}u(X_j). \quad (\text{Ж.3})$$

Полный гамильтониан \hat{H} равен:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc}. \quad (\text{Ж.4})$$

При действии \hat{H} на полную волновую функцию системы Φ получаем полную энергию E , т. е.

$$\hat{H}\Phi = E\Phi. \quad (\text{Ж.5})$$

В приближении Борна — Оппенгеймера разделяются ядерное и электронное движение. Движение ядер медленно по сравнению с движением электронов, поэтому сначала при фиксированных значениях ядер решают уравнение (3.2) для электронного гамильтониана. Затем, пользуясь $E_{el}(X_j)$ как потенциальной функцией для ядерного движения, находят полную энергию:

$$[\hat{H}_{nuc} + E_{el}(X_j)]u(X_j) = E_{BO}u(X_j), \quad (\text{Ж.6})$$

где E_{BO} — полная энергия системы в приближении Борна — Оппенгеймера. Поскольку в приближении Борна — Оппенгеймера движение ядер и электронов считается независимым, то полная волновая функция (Φ_{BO}) в этом приближении равна произведению электронной $\Psi(X_j, x_i)$ и ядерной $u(X_j)$ волновых функций, т. е.

$$\Phi_{BO} = \Psi(X_j, x_i)u(X_j). \quad (\text{Ж.7})$$

Покажем, что E_{BO} и Φ_{BO} являются хорошим приближением к точным значениям E и Φ , определяемым уравнением (3.5).

* *Electron* (англ.) — электрон, *nuclear* (англ.) — ядро.

¹ Для двухатомной молекулы $E(X_j)$ — это ΔE_S (см. VIII. 12).

Подставим Φ_{BO} вместо Φ в уравнение (Ж.5) и, учитывая формулы (Ж.1)—(Ж.7), получим:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Phi_{\text{BO}} &= (\hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc}) \Psi(X_j, x_i) u(X_j) = \hat{H}_{el} [\Psi(X_j, x_i) u(X_j)] + \\ &+ \hat{H}_{nuc} [\Psi(X_j, x_i) u(X_j)] = u(X_j) \hat{H}_{el} \Psi(X_j, x_i) * - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{X_j}^2 \Psi(X_j, x_i) u(X_j) = \\ &= u(X_j) E_{el} \Psi(X_j, x_i) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{X_j} \{u(X_j) \nabla_{X_j} [\Psi(X_j, x_i)] + \\ &+ \Psi(X_j, x_i) \nabla_{X_j} [u(X_j)]\} ** = \Psi(X_j, x_i) E_{el} u(X_j) - \\ &- \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \{u(X_j) \nabla_{X_j}^2 [\Psi(X_j, x_i)] + 2 \nabla_{X_j} [u(X_j)] \nabla_{X_j} [\Psi(X_j, x_i)] + \\ &+ \Psi(X_j, x_i) \nabla_{X_j}^2 [u(X_j)]\} = \Psi(X_j, x_i) [E_{el} + \hat{H}_{nuc}] u(X_j) - \\ &- \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \{u(X_j) \nabla_{X_j}^2 [\Psi(X_j, x_i)] + 2 \nabla_{X_j} [u(X_j)] \nabla_{X_j} [\Psi(X_j, x_i)]\} = E_{\text{BO}} \Phi_{\text{BO}}^{***} - Y.\end{aligned}\tag{Ж.8}$$

Если пренебречь членом Y , то (3.8) совпадает с точным выражением (3.5). Выражения, входящие в Y и находящиеся в фигурных скобках (производные по ядерным координатам), являются величинами того же порядка, что и производные по электронным координатам. Умноженные на $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)$, где m — масса электрона, они дали бы величины порядка кинетической энергии в атомах (т. е. несколько эв). Все они окажутся, однако, меньше в $\frac{m}{M_j}$ раз т. е. более чем на три порядка, вследствие того, что в знаменателе ядерного гамильтониана стоит большая величина M_j — масса ядра. Поэтому пренебрежение вторым членом довольно обосновано, и приближение Борна — Оппенгеймера оправдывается.

Приложение 3

Метод Рутана

Метод самосогласованного поля Хартри — Фока позволяет получить самосогласованные орбитали (ψ_i) и соответствующие значения энергий (E_i) при решении (итерационным способом) уравнения

$$\hat{F}(s) \psi_i(s) = E_i \psi_i(s), \tag{3.1}$$

где $\hat{F}(s)$ — фокиан — сложный интегродифференциальный оператор,

$$\hat{F}(s) = \hat{H}^c(s) + G(s), \tag{3.2}$$

$\hat{H}^c(s)$ — гамильтониан остова:

$$\hat{H}^c(s) = -\frac{\nabla_s^2}{2} - \sum_{a=1}^N \frac{Za}{r_{as}}, \tag{3.3}^*$$

$\left(-\frac{\nabla_s^2}{2}\right)$ — оператор кинетической энергии s -го электрона;

* \hat{H}_{el} не действует на $u(X_j)$.

** Дифференцируем как произведение (дважды).

*** С учетом (Ж.6) и (Ж.7).

$\sum_{a=1}^N \left(-\frac{Z_a}{r_{as}} \right)$ — оператор потенциальной энергии взаимодействия s -ого электрона с остовом из N ядер, Z_a — заряд a -го ядра, r_{as} — расстояние от a -го ядра до s -го электрона.

$\hat{G}(s)$ — оператор межэлектронного взаимодействия:

$$\hat{G}(s) = \sum_j [2K_j(s) - A_j(s)], \quad (3.4)$$

где j — индекс самосогласованной орбитали (как и i),

$K_j(s)$ — кулоновский оператор:

$$K_j(s) = \int \frac{|\psi_j^2(t)|}{r_{st}} dV_t, \quad (3.5)$$

— индекс электрона (как и s). Этот оператор уже встречался нам в уравнении Хартри (см. V.24). Если подействовать оператором $K_j(s)$ на $\psi_i(s)$, затем полученное выражение помножить слева на $\psi_i(s)^*$ и проинтегрировать, то получим кулоновский интеграл (вычисленный с самосогласованными функциями):

$$K_{ij}(st) = \int \psi_i(s) K_j(s) \psi_i(s) dV_s = \iint \frac{|\psi_i^2(s)| |\psi_j^2(t)|}{r_{st}} dV_s dV_t = (ii|jj). \quad (3.6)$$

В сокращенном обозначении двухэлектронного интеграла $(ii|jj)$ сохранены только индексы орбиталей.

$\hat{A}_j(s)$ — обменный оператор,

$$\hat{A}_j(s) \psi_i(s) = \left(\int \frac{\psi_i(t) \psi_i(t)}{r_{st}} \right) dV_t \psi_j(s). \quad (3.7)$$

Умножая (3.7) слева на $\psi_i(s)$ и интегрируя, получим обменный интеграл (вычисленный с самосогласованными орбиталями):

$$A_{ij}(st) = \int \psi_i(s) \hat{A}_j(s) \psi_i(s) dV_s = \iint \frac{\psi_i(s) \psi_j(s) \psi_j(t) \psi_i(t)}{r_{st}} dV_s dV_t = (ij|ji). \quad (3.8)$$

В написанных выше уравнениях используются пространственные, а не спин-орбитали. Эти уравнения справедливы для конфигураций с заполненной оболочкой, где каждая орбиталь занята двумя электронами со спиновыми функциями α и β . При интегрировании по спиновым координатам обменные интегралы для антипараллельных спинов обращаются в нуль, а кулоновские не обращаются (см. VI.13. и VI.14). При одинаковом числе электронов со спинами α и β получим $2N$ кулоновских интегралов и N обменных, где $2N$ — число спин-орбиталей. Это учтено в выражении (3.4).

Метод Рутана состоит в представлении самосогласованных орбиталей ψ_i в виде линейной комбинации базисных орбиталей (φ_v) , т. е.

$$\psi_i = \sum_v c_{iv} \varphi_v. \quad (3.9)$$

Обычно его применяют для расчета молекул. Тогда ψ_i — это самосогласованная МО, рассчитанная в приближении ЛКАО, а φ_v — атомная орбиталь.

Подставляя (3.9) в (3.1), домножая слева на φ_μ (μ как v — индекс АО) и интегрируя, получим уравнения Рутана:

$$\sum_v c_{iv} (F_{\mu v} - S_{\mu v} E_i) = 0, \quad (3.10)$$

* Полагая $\psi_i(s)$ — действительной функцией.

где $S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu \varphi_\nu dV$ (3.11) — интеграл неортогональности (перекрывания) АО:

$$F_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu \hat{F} \varphi_\nu dV = H_{\mu\nu}^c + \sum_j [2 (\mu\nu | jj - (\mu j | j\nu)] , \quad (3.12)$$

$F_{\mu\nu}$ — матричный элемент фокиана.
Одноэлектронные интегралы:

$$H_{\mu\nu}^c = \int \varphi_\mu (s) \hat{H}^c \varphi_\nu (s) dV_s \quad (3.13)$$

называются интегралами остова.

Двухэлектронные интегралы $(\mu\nu | jj)$ и $(\mu j | j\nu)$ выражаются через двухэлектронные интегралы с АО типа

$$(\mu\nu | \kappa\lambda) = \iint \frac{\varphi_\mu (s) \varphi_\nu (s) \varphi_\kappa (t) \varphi_\lambda (t)}{r_{st}} dV_s dV_t \quad (3.14)$$

и коэффициенты $c_{j\kappa}$ и $c_{j\lambda}$ разложения МО через ЛКАО, так что

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_j \sum_\lambda \sum_\kappa c_{j\kappa} c_{j\lambda} [2 (\mu\nu | \lambda\chi) - (\mu\chi | \lambda\nu)]. \quad (3.15)$$

Таким образом, для решения уравнений (3.10) уже необходимо знание коэффициентов $c_{j\kappa}$ и $c_{j\lambda}$ для конструирования $F_{\mu\nu}$, поэтому уравнения Рутана решаются итерационным способом.

В приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП) $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ пренебрегаем всеми двухэлектронными атомными интегралами, зависящими от заряда перекрывания, т. е. не равны нулю только интегралы типа

$$(\mu\mu | \lambda\lambda) = \iint \frac{|\varphi_\mu^2 (s)| |\varphi_\lambda^2 (s)|}{r_{st}} dV_s dV_t. \quad (3.16)$$

С учетом этого

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c - \sum_j c_{j\mu} c_{j\nu} (\mu\mu | \nu\nu), \quad (3.17)$$

при $\mu \neq \nu$ и

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + \sum_j \left[2 \sum_\lambda c_{j\lambda}^2 (\mu\mu | \lambda\lambda) - c_{j\mu}^2 (\mu\mu | \mu\mu) \right]. \quad (3.18)$$

Рассматривая $H_{\mu\nu}^c$, $H_{\mu\mu}^c$, $(\mu\mu/\mu\mu)$ и $(\mu\mu/\lambda\lambda)$ как параметры, получаем полуэмпирический вариант метода Рутана — CNDO** или в π -приближении — ППП¹ (метод Паризера — Парра — Попла, см. гл. XI, § 8).

** CNDO — complete neglect differential overlapping (англ.) — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием.

¹ $(\mu\mu/\mu\mu)$ — соответствуют $\gamma_{\mu\mu}$ метода ППП, а $(\mu\mu/\nu\nu) - \gamma_{\mu\nu}$

Приложение II

Таблицы характеров

C_{4v}	E	$2C_4^2$	$C_2 = C_4^2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	$z, x^2 + y^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	+1	+1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	xy
E	+2	0	-2	0	0	$x, y; R_x, R_y; xz, yz$

C_{6v}	E	$2C_5^2$	$2C_3^2$	$5\sigma_v$	
A_1	+1	+1	+1	+1	$z, x^2 + y^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	R_z
E_1	+2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$x, y; xz, yz; R_x, R_y$
E_2	+2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	$x^2 - y^2, xy$

C_{6v}	E	$2C_6^2$	$2C_3^2$	C_2^2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$z, x^2 + y^2$
A_2	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
B_2	+1	-1	+1	-1	-1	+1	
E_1	+2	+1	-1	-2	0	0	$x, y; xz, yz; R_x, R_y$
E_2	+2	-1	-1	+2	0	0	$x^2 - y^2, xy$

D_{4h}	E	$2C_4^2$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	$x^2 - y^2$
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	xy
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	$R_x, R_y; xz, yz$
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	x, y

D_{6h}	E	$2C'_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h^{xy}	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	R_z
A_{2g}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	z
A_{2u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	
B_{1g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
B_{1u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	
E_{1g}	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	+1	-1	-2	0	0	$R_x, R_y; yz; xz$
E_{1u}	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	-1	+1	+2	0	0	x, y
E_{2g}	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	-1	-1	+2	0	0	$x^2 - y^2, xy$
E_{2u}	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	+1	+1	-2	0	0	

$C_{\infty v}$	E	$2R(\varphi, z)$	$2R(2\varphi, z)$...	$\infty\sigma_v$	
Σ^+	+1	+1	+1	...	+1	$z, x^2 + y^2$
Σ^-	+1	+1	+1	...	-1	R_z
Π	+2	$2 \cos \varphi$	$2 \cos 2\varphi$...	0	$x, y; yz, xz; R_x, R_y$
Δ	+2	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 3\varphi$...	0	$xy; x^2 - y^2$
Φ	+2	$2 \cos 3\varphi$	$2 \cos 4\varphi$...	0	
.	
.	
.	

$D_{\infty h}$	$R\left(\frac{2\pi}{E}, z\right)$	$2R(\varphi, z)$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S(\varphi, z)$...	∞C_2	
Σ_g^+	+1	+1	...	+1	+1	+1	...	+1	$x^2 + y^2 + z^2$
Σ_g^-	+1	+1	...	-1	+1	+1	...	-1	R_z
Σ_u^+	+1	+1	...	+1	-1	-1	...	-1	z
Σ_u^-	+1	+1	...	-1	-1	-1	...	+1	
Π_g^+	+2	+2	...	0	+2	+2	...	0	$yz, xz; R_x, R_y$
Π_g^-	+2	+2	...	0	-2	-2	...	0	x, y
Δ_g^+	+2	+2	...	0	+2	+2	...	0	$x^2 - y^2, xy$
Δ_u^+	+2	+2	...	0	-2	-2	...	0	

ЛИТЕРАТУРА

1. Базилевский М. В. Метод МО и реакционная способность органических молекул. М., «Химия», 1969.
2. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., «Мир», 1964.
3. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., «Мир», 1968.
4. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., «Мир», 1971.
5. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Л., «Химия», 1971.
6. Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. М., ГИТТЛ, 1955.
7. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955.
8. Вудворд Р., Хоффманн Р. Сохранение орбитальной симметрии. М., «Мир», 1971.
9. Гельман Г. Г. Квантовая химия. ОНТИ СССР, 1937.
10. Глестон С. Теоретическая химия. М., Изд-во иностр. лит., 1950.
11. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967.
12. Давтян О. К. Квантовая химия. М., «Вышая школа», 1967.
13. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., «Мир», 1972.
14. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
15. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
16. Козман У. Введение в квантовую химию. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
17. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
18. Коттон Ф. А., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1969.
19. Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965.
20. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М., ГИФМЛ, 1959.
21. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М., «Мир», 1972.
22. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М., «Мир», 1968.
23. Паулинг Л. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
24. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
25. Райс О. К. Электронное строение и химическая связь. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
26. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбиталей. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
27. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. М., «Мир», 1964.
28. Слетер Дж. Электронная структура молекул. М., «Мир», 1965.
29. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М., «Мир», 1965.
30. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М.—Л., Госхимиздат, 1946.
31. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М., «Мир», 1967.
32. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М., «Мир», 1968.
33. Шпольский Э. В. Атомная физика. М.—Л., ГТТЛ, 1950.
34. Шусторович Е. М. Природа химической связи. М., Изд-во АН СССР, 1965.
35. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
36. Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов. М., Металлургиздат, 1955.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Глава I. ИЗ ИСТОРИИ УЧЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Глава II. ПЕРВЫЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМОВ

Глава III. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§ 1. Квантовые свойства электромагнитного излучения	17
§ 2. Волновые свойства частиц	18
§ 3. Волновое уравнение Шредингера	19
§ 4. Микрочастица в потенциальном «ящике»	20
§ 5. Соотношение неопределенностей Гейзенберга	24

Глава IV. АТОМ ВОДОРОДА В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

§ 1. Разделение переменных и решение уравнения Шредингера для атома водорода	26
§ 2. Энергетические уровни водородоподобных атомов	29
§ 3. Анализ радиальной составляющей	30
§ 4. Средние величины в квантовой механике	33
§ 5. Физический смысл квантовых чисел n , l и m_l	34
§ 6. Специфика s -состояний	35
§ 7. Анализ угловой составляющей	37
§ 8. Полные волновые функции ψ_{n,l,m_l}	40
§ 9. Спин электрона	41

Глава V. АТОМ ГЕЛИЯ

§ 1. Применение теории возмущений к атому гелия. Основное состояние	43
§ 2. Вариационный принцип	45
§ 3. Экранирование	46
§ 4. Метод самосогласованного поля	48
§ 5. Учет корреляции электронов	49
§ 6. Возбужденные состояния атома гелия. Снятие вырождения по l	51
§ 7. Обменное вырождение. Расщепление энергетических уровней	52
§ 8. Обменное вырождение. Волновые функции	54
§ 9. Учет спина электрона	56
§ 10. Принцип Паули	57

Глава VI. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

§ 1. Волновые функции многоэлектронных атомов. Запрет Паули	58
§ 2. Периодическая система элементов	60
§ 3. Термы в атомах. Векторная модель атома	61
§ 4. Основной терм. Правила Гунда	66
§ 5. Расчет энергии термов	67
§ 6. Вычисление радиальных интегралов. Функции Слетера	70
§ 7. Спин-орбитальное взаимодействие	72
§ 8. Тонкая структура атомных спектров	74

Глава VII. ДВУХАТОМНЫЕ ИОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

§ 1. Образование молекул из ионов	77
§ 2. Потенциалы ионизации атомов и ионов. Определение. Внешние и внутренние электроны	79
§ 3. Потенциалы ионизации. Изменение в группе	81
§ 4. Поляризуемость	82

§ 5. Потенциалы ионизации. Изменение по периоду	83
§ 6. Сродство к электрону	85
§ 7. Электроотрицательность	86
§ 8. Поляризация ионов	87

Глава VIII. ДВУХАТОМНЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

§ 1. Типы связей и гипотеза Льюиса	88
§ 2. Образование молекулы водорода из двух изолированных атомов. Кулоновский интеграл для молекулы водорода	89
§ 3. Учет тождественности электронов	91
§ 4. Интегралы перекрывания	93
§ 5. Обменный интеграл для молекулы водорода	94
§ 6. Волновые функции молекулы водорода	97
§ 7. Потенциальные кривые и молекулярные спектры двухатомных молекул	99
§ 8. Насыщаемость ковалентной связи	102
§ 9. Поверхность потенциальной энергии	104
§ 10. Правило аддитивности расстояний и энергий	106
§ 11. Полярные молекулы. Электроотрицательность по Полингу	107
§ 12. Полярные молекулы. Ионно-ковалентный резонанс	108

Глава IX. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. УТОЧНЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

§ 1. Введение. Молекулярные орбитали иона H_2^+	113
§ 2. Виды и обозначения молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул	116
§ 3. Возбужденные состояния иона H_2^+ . Корреляционная диаграмма	119
§ 4. Правило непересечения термов	120
§ 5. Принцип построения. Двухатомные молекулы первого периода	121
§ 6. Двухатомные молекулы второго периода в методе МО	122
§ 7. Возбужденные состояния молекулы H_2	125
§ 8. Молекулярные термы	127
§ 9. Термы двухатомных молекул первого и второго периодов	131
§ 10. Электронные переходы в молекулах. Принцип Франка-Кондона	132
§ 11. Гетероатомные молекулы в методе МО	133
§ 12. Изоэлектронные двухатомные молекулы	136
§ 13. Сравнение методов МО и ВС	137
§ 14. Роль потенциальных и кинетических вкладов в энергии химической связи	139
§ 15. Дальнейшее уточнение расчетов иона H_2^+ и молекулы H_2 . Эквивалентность МО- и ВС- методов при строгих расчетах	142

Глава X. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СВЯЗЯМИ

§ 1. Отдельные связи и их свойства	145
§ 2. Метод ВС для многоатомных молекул. Валентность	147
§ 3. Донорно-акцепторная связь	150
§ 4. Направленные валентности. Метод ВС	151
§ 5. Метод МО для молекул H_2X	154
§ 6. Эквивалентные орбитали	156
§ 7. sp -гибридные орбитали	158
§ 8. sp^2 - и sp^3 -гибридные орбитали	160
§ 9. Многоатомные молекулы с кратными связями	163

Глава XI. МОЛЕКУЛЫ С ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СВЯЗЯМИ

§ 1. Свойства сопряженных и ароматических молекул	165
§ 2. Применение метода ВС к ароматическим и сопряженным системам	168

§ 3. Метод МО. Полиены	173
§ 4. Модель свободных электронов для π -сопряженных систем	176
§ 5. Метод МО. Ароматические соединения	178
§ 6. Молекулярные диаграммы. Порядки связей и индексы свободной валентности	180
§ 7. Сопряженные и ароматические соединения с гетероатомами	181
§ 8. Уточненные расчеты сопряженных систем	183
§ 9. π -Делокализация в неорганических соединениях	187
§ 10. Делокализация в σ -системах. Бороводороды	188

Глава XII. УЧЕНИЕ О СИММЕТРИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 1. Элементы симметрии. Операции симметрии	190
§ 2. «Произведение» операций симметрии	193
§ 3. Элементы теории групп	194
§ 4. Таблицы характеров	196
§ 5. Молекулярные орбитали в молекулах типа AB_n с учетом симметрии. Молекулы гидридов	198
§ 6. Молекула CO_2	202
§ 7. Молекулы с сопряженными связями	204
§ 8. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях (правило Вудворда — Гоффмана)	207
§ 9. Применение учения о симметрии при выводе гибридных орбиталей	209

Глава XIII. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ. ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

§ 1. Некоторые особенности d - и f -орбиталей. Понятие «хромофора»	211
§ 2. Основные положения теории кристаллического поля	211
§ 3. Несколько d -электронов. Слабые поля	214
§ 4. Несколько d -электронов. Сильные поля	219
§ 5. Спектры соединений, содержащих ионы переходных металлов. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы	221
§ 6. Объяснение термохимических свойств соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля	224
§ 7. Эффект Яна — Теллера	225
§ 8. Недостатки теории кристаллического поля. Теория поля лигандов: σ -связи в октаэдрическом хромофоре	226
§ 9. π -Связи в октаэдрическом хромофоре	229
§ 10. Некоторые расчетные приемы теории поля лигандов	230
§ 11. Объяснение спектров поглощения соединений переходных металлов с позиций теории поля лигандов	232

Глава XIV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Классификация конденсированных систем по типам химической связи	234
§ 2. Химическая связь в ионных соединениях	235
§ 3. Молекулярные конденсированные системы	240
§ 4. Водородная связь	243
§ 5. Ковалентная связь в твердых телах	246
§ 6. Металлические кристаллы. Модель свободных электронов	250
§ 7. Зонная теория твердых тел	254
§ 8. Переходные металлы	261
§ 9. Сплавы. Интерметаллические соединения	266
Упражнения	269
Ответы и решения	274
Приложения	285

**Яцимирский Константин Борисович,
Яцимирский Виталий Константинович**

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

(на русском языке)

*Допущено Министерством высшего и среднего специального образования
УССР в качестве учебника для студентов химических специальностей
университетов*

Издательское объединение «Вища школа»
Головное издательство

Редакторы *О. В. Мавреник, М. Д. Михайлова*. Литредактор *Н. Г. Кирилова*. Переплет художника *А. В. Никифорова*. Художественный редактор *С. П. Духленко*. Технический редактор *Т. И. Мазюк*. Корректор *Е. Ф. Самойленко*.

Сдано в набор 8.12. 1974 г. Подписано к печати 29.07. 1975 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 2. Печ. л. 19. Уч-изд. л. 20,13. Тираж 9000. Изд. № 1851. БФ 34441.
Цена 80 коп. Зак. № 4—2910.

Головное издательство издательского объединения «Вища школа» 252054, Киев-54,
ул. Гоголевская, 7.

Головное предприятие республиканского производственного объединения «Полиграф-
книга» Госкомиздата УССР, г. Киев, ул. Довженко, 3

