

**ELECTRONS
AND CHEMICAL
BONDING**

Harry B. Gray
Columbia University

W. A. BENJAMIN, INC.
NEW YORK • AMSTERDAM
1965

Г. Грей

ЭЛЕКТРОНЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Перевод с английского
канд. хим. наук М. Н. ВАРГАФТИКА

Под редакцией
доктора хим. наук М. Е. ДЯТКИНОЙ

**Издательство «М И Р»
Москва 1967**

Книга посвящена строению молекул (в основном неорганических соединений), рассматриваемому в рамках наиболее прогрессивного в настоящее время метода молекулярных орбиталей.

Изложение материала очень наглядно, чему способствует большое количество иллюстраций. Помещены справочные таблицы энергии, валентных углов и длины химических связей многих простых молекул, а также таблицы потенциалов ионизации и сродства к электрону у атомов.

Книга рассчитана на студентов младших курсов химических вузов и химиков, интересующихся только качественным аспектом квантовой химии.

Инд. 2-5-4

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время становится очевидным, что основным путем рассмотрения строения неорганических соединений является метод молекулярных орбиталей, причем это относится как к сложным теоретическим расчетам свойств молекул, так и к их качественному описанию. Однако ознакомлению химиков-неоргаников с этим методом рассмотрения строения молекул до сих пор препятствовало отсутствие книг, в которых такой подход был бы проведен последовательно. Упоминания о методе молекулярных орбиталей можно найти теперь почти в каждой книге, посвященной строению и физическим методам исследования молекул. Но обычно излагаются представления и о ионной связи, и о методе валентных связей, и лишь затем оставшееся небольшое число страниц (или строк) предоставляют для рассмотрения метода молекулярных орбиталей. Такой исторический подход плох тем, что при этом создается неправильное представление об относительной роли этих теорий.

Книга Грея полностью посвящена методу молекулярных орбиталей в его качественном аспекте. Во-первых, она отличается новизной изложения от обычных книг; во-вторых, благодаря тому, что автор ограничился только качественным рассмотрением, изложение вполне доступно даже для неподготовленного читателя. Это дает основания рекомендовать книгу Грея самым широким кругам химиков (особенно химиков-неоргаников) и в первую очередь тем, кто преподает неорганическую химию. На наш взгляд, эта книга — незаменимое пособие в начатой перестройке преподавания химии в высшей и даже средней школе, которое должно базироваться на учении о строении молекул. Публикуемая книга дает

возможность просто и доступно, без излишних математических сложностей объяснить, как строятся молекулярные орбитали двухатомных, а затем и многоатомных молекул.

Основы, необходимые для ознакомления с методом молекулярных орбиталей, заложены в главе I, посвященной электронному строению атомов. Хотя этот материал известен обычно довольно хорошо, следует указать, что и здесь автор не ограничился обычным для книг, рассчитанных не на химиков-теоретиков, а на широкие массы химиков-экспериментаторов и преподавателей, изложением. Он ввел ряд представлений, таких, как представление о термах атомов в схеме Расселла — Саундерса. Это облегчает понимание состояний молекул. Очень детально рассмотрены затем двухатомные молекулы. Обсуждение их молекулярных орбиталей можно найти в некоторых вышедших ранее книгах, но в книге Грея дана более правильная современная последовательность орбиталей с учетом конфигурационного взаимодействия, позволяющая объяснить парамагнетизм не только молекулы O_2 , но и V_2 . В остальных главах рассматриваются еще более сложные молекулы — трех- и четырехатомные, тетраэдрические и октаэдрические. Следует, правда, указать, что это рассмотрение проводится без использования теории групп, только на базе интуитивных представлений о симметрии, так что некоторые результаты читателю приходится принимать на веру. Тем, кто хочет ознакомиться с этим вопросом в более строгой форме, можно рекомендовать не ограничиваться книгой Грея, а после ее чтения перейти к более систематическим рассмотрением теории симметрии молекул и ее использованию для построения молекулярных орбиталей, например к книге Джаффе и Орчина «Симметрия в химии».

Книгу Грея вполне можно читать без карандаша в руках, так как главное в ней — это идеи, а не конкретный вид молекулярных орбиталей для той или иной молекулы: усвоению материала существенно поможет решение хорошо подобранных задач, приведенных в конце каждой главы.

М. Дяткина

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга написана на основе моих лекций по теории химической связи, прочитанных в Колумбийском колледже весной 1962 г., и предназначена главным образом для студентов-химиков, желающих получить представление о современных теориях химической связи. Предлагаемый материал рассчитан на один семестр. Книга может быть также использована в качестве дополнительной литературы при изучении обычного курса химии.

Изложению основного предмета — теории химической связи — предшествует краткий обзор теории строения атома (для более детального ознакомления с этим вопросом студентам можно рекомендовать книгу Р. М. Хохштрассера; R. M. Hochstrasser, *Behaviour of electrons in atoms*, Benjamin, New York, 1964 г.).

В остальной части книги каждая глава посвящена обсуждению химической связи в определенном классе молекул. В главах II—VII рассматриваются структуры наиболее типичных молекул, образуемых элементами от водорода до конца второго периода периодической системы. Таким образом, в этой части книги описаны строение и характер связей в двухатомных, линейных и угловых трехатомных, плоских треугольных и тетраэдрических молекулах, а также в молекулах, построенных в виде тригональной пирамиды. Главы VIII и IX представляют собой введение в современные представления о характере связей в молекулах органических веществ и в комплексах переходных металлов. Книга снабжена большим количеством иллюстраций, на которых особым приемом изображены граничные поверхности орбиталей. Мелкие точки, которыми пользовался

художник, применены только для создания трехмерного пространственного эффекта. Плотность электронного облака, которая меняется в зависимости от расстояния от ядра, на наших рисунках не отражена.

Рассмотрение строения атома начинается с теории Бора, а не с уравнения Шредингера. Мне кажется, что большинство студентов оценят возможность изучить развитие атомной теории в XX в., и переход от термина «орбиты» к термину «орбитали» не вызовет серьезных затруднений. Некоторые важные физические величины студент может вычислять, пользуясь простой теорией Бора. В конце первой главы рассмотрены термы многоэлектронных атомов в LSM_LM_S -приближении Расселла — Саундерса.

В настоящей книге химическая связь рассматривается главным образом с точки зрения теории молекулярных орбиталей. Там, где это представляется необходимым, метод МО сравнивается с методом валентных связей и с теорией кристаллического поля. Книга рассчитана на студентов, не имеющих представления о теории групп. Хотя при изложении теории МО используются принципы симметрии, формальные теоретико-групповые методы при этом не привлекаются, и только в главе IX применены символы теории групп. Профессором Карлом Бальхаузенем и автором опубликован конспект вводного курса по теории МО, написанный на несколько более высоком уровне, чем настоящая книга. В этом конспекте уделено большое внимание применению теории групп к вопросам электронного строения молекул.

В настоящую книгу включены упражнения; большинство из них снабжено решениями. Кроме того, в конце каждой главы приводятся несколько дополнительных упражнений и вопросов.

Г. Грей

Нью-Йорк
Март 1964 г. ✓

ЭЛЕКТРОНЫ В АТОМАХ

1-1. Предварительные замечания

Прежде чем приступить к нашей основной задаче — обсуждению характера химической связи в молекулах наиболее важных классов соединений, остановимся кратко на некоторых необходимых для дальнейшего рассмотрения вопросах строения атома. Мы начнем с теории Нильса Бора для атома водорода, поскольку его идеи послужили основой современных теорий строения атома.

1-2. Строение атома водорода по Бору (1913 г.)

По теории Бора, электрон в атоме водорода движется вокруг протона по замкнутой круговой орбите (рис. 1). На этом рисунке m_e — масса электрона, m_n — масса ядра, r — радиус круговой орбиты, а v — линейная скорость движения электрона.

Для того чтобы орбита была устойчивой, должно выполняться следующее условие: центробежная сила, обусловленная вращением электрона, должна быть равна силе притяжения между электроном и ядром:

$$\text{Центробежная сила} = \frac{m_e v^2}{r}. \quad (1)$$

Электрон удерживается на орбите благодаря действию двух различных сил притяжения к ядру — электростатической и гравитационной. Поскольку гравитационное притяжение пренебрежимо мало по сравнению с электростатическим, притяжение можно рассматривать как результат чисто электростатического взаимодействия:

$$\text{Сила электростатического притяжения} = \frac{e^2}{r^2}. \quad (2)$$

Приравнявая выражения (1) и (2), получаем условие устойчивости орбиты:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}. \quad (3)$$

Теперь можно вычислить энергию электрона, движущегося по одной из боровских орбит. Полная энергия равна сумме кинетической T и потенциальной V энергий:

$$E = T + V, \quad (4)$$

где кинетическая энергия движущегося электрона

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2, \quad (5)$$

а энергия электростатического притяжения

$$V = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}. \quad (6)$$

Следовательно, полная энергия определяется уравнением

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r}. \quad (7)$$

Но условие устойчивости орбиты требует, чтобы

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{или} \quad m_e v^2 = \frac{e^2}{r}. \quad (8)$$

Подставляя это значение $m_e v^2$ в уравнение (7), получаем

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}. \quad (9)$$

Теперь, определив радиус орбиты r , можно будет вычислить энергию. В соответствии с уравнением (9) энергия может принимать любые значения от нуля (при $r = \infty$) до бесконечности (при $r = 0$).

Бор высказал предположение о том, что *момент количества движения системы ($m_e v r$) может принимать только некоторые дискретные значения, которые называют квантованными*. Вследствие этого электрон может находиться только на некоторых определенных орбитах.

По теории Бора, момент количества движения должен быть величиной, кратной *единичному кванту* $h/2\pi$ (h — постоянная величина, названная по имени Макса Планка, определение которой будет дано на стр. 13). Матема-

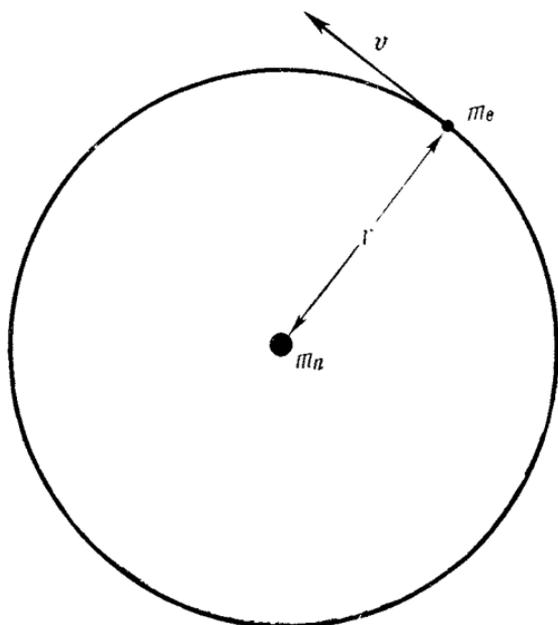


Рис. 1. Строение атома водорода по Бору.

тически *гипотезу Бора* можно представить следующим образом:

$$m_e v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right), \quad (10)$$

где $n=1, 2, 3 \dots$ (все целые числа до бесконечности). Решая уравнение (10) относительно v , получаем

$$v = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{1}{m_e r}. \quad (11)$$

Подставляя полученное значение v в условие для устойчивости орбиты (8), находим

$$\frac{m_e n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{e^2}{r} \quad (12)$$

или

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2}. \quad (13)$$

Уравнение (13) позволяет определить радиусы разрешенных электронных орбит в атоме водорода, выраженные через *квантовые числа* n . Такая орбита может быть охарактеризована величиной энергии, которую можно вычислить, подставив в выражение для энергии (9) значение r из уравнения (13):

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \quad (14)$$

У п р а ж н е н и я

1-1. Вычислите радиус первой боровской орбиты.

Решение. Радиус первой боровской орбиты можно определить непосредственно из уравнения (13).

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2}.$$

Подставляя $n=1$ и значения постоянных, получаем

$$r = \frac{(1)^2 (6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек})^2}{4 (3,1416)^2 (9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ г}) (4,8030 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.})^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Боровский радиус для $n=1$ обозначают a_0 .

1-2. Вычислите скорость движения электрона на первой боровской орбите в атоме водорода

Решение. По уравнению (11),

$$v = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{1}{m_e r}.$$

Подставляя $n=1$ и $r=a_0=0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем

$$v = (1) \frac{(6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек})}{2 (3,1416)} \cdot \frac{1}{(9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ г}) (0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см})} = 2,185 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

1-3. Спектр атома водорода

Наиболее устойчивое состояние атома, обладающее наименьшей энергией, называется *основным состоянием*. Из уравнения (14) видно, что наиболее устойчивому

электронному состоянию атома водорода соответствует квантовое число $n=1$. Состояния с $n>1$ менее устойчивы, чем основное, и поэтому называются *возбужденными состояниями*. Если электрону сообщить нужное количество энергии, то он перейдет с уровня, для которого $n=1$, на уровень с другим значением n . Если это световая энергия, то атом будет поглощать излучение с частотой, точно эквивалентной энергии, необходимой для *перехода из одного квантового состояния в другое*. С другой стороны, возвращение электрона с высшего энергетического уровня в основное состояние ($n=1$) будет сопровождаться излучением света.

Свет с определенными характеристическими частотами, испускаемый или поглощаемый при изменении орбит электрона, можно зарегистрировать на фотопластинке в виде ряда линий. Совокупность линий, наблюдаемых при поглощении света, представляет собой *спектр поглощения*; линии, обнаруженные при излучении, составляют *эмиссионный спектр*.

Планк и Эйнштейн получили уравнение, которое устанавливает связь между частотой ν поглощаемого или испускаемого света и энергией:

$$E = h\nu, \quad (15)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,6256 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек.

Еще задолго до создания теории Бора было известно, что частоты линий в эмиссионном спектре атомарного водорода подчиняются простому соотношению

$$\nu_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (16)$$

где n и m — целые числа, а R_H — *постоянная Ридберга*, названная так по имени исследователя, впервые установившего это эмпирическое соотношение.

Теория Бора позволяет получить уравнение (16) следующим образом. Энергия перехода E_H электрона в атоме водорода из начального состояния I в конечное состояние II представляет собой разность энергий этих состояний:

$$E_H = E_{II} - E_I \quad (17)$$

или, по уравнению (14),

$$E_{\text{H}} = - \frac{2\pi^2 m_e e^4}{n_{\text{II}}^2 h^2} - \left(- \frac{2\pi^2 m_e e^4}{n_{\text{I}}^2 h^2} \right) = \quad (18)$$

$$= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_{\text{I}}^2} - \frac{1}{n_{\text{II}}^2} \right). \quad (19)$$

Подставляя вместо E_{H} эквивалентную ей частоту света из уравнения (15), получим

$$\nu_{\text{H}} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_{\text{I}}^2} - \frac{1}{n_{\text{II}}^2} \right). \quad (20)$$

Уравнение (20) совпадает с эмпирическим соотношением (16) при условии, что $n_{\text{I}} = n$, $n_{\text{II}} = m$, а $R_{\text{H}} = (2\pi^2 m_e e^4)/h^3$. По теории Бора вычислено следующее значение постоянной Ридберга:

$$\begin{aligned} R_{\text{H}} &= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} = \frac{2 (3,1416)^2 (9,1091 \cdot 10^{-28}) (4,8030 \cdot 10^{-10})^4}{(6,6256 \cdot 10^{-27})^3} = \\ &= 3,2898 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}. \end{aligned} \quad (21)$$

Обычно R_{H} выражают не в единицах частоты, а в так называемых *волновых числах* $\bar{\nu}$. Волновые числа связаны с частотой соотношением

$$\nu = c\bar{\nu}, \quad (22)$$

где c — скорость света. Таким образом,

$$R_{\text{H}} = \frac{3,2898 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}}{2,9979 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}} = 109\,737 \text{ см}^{-1}. \quad (23)$$

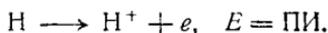
Экспериментальное значение R_{H} , вычисленное с большой степенью точности, составляет $109\,677,581 \text{ см}^{-1}$. Такое согласие теории с экспериментом явилось крупным успехом теории Бора.

Упражнения

1-3. Вычислите потенциал ионизации атома водорода.

Решение Потенциал ионизации (ПИ) атома или молекулы — это энергия, затрачиваемая на образование положительного иона из атома или молекулы в их основном состоянии при полном удалении

одного электрона. В случае атома водорода происходит следующий процесс:



Используем уравнение (19):

$$E_{11} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_{11}^2} \right).$$

В основном состоянии $n_1=1$, в состоянии с полностью удаленным электроном $n_{11}=\infty$. Таким образом,

$$\text{ПИ} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}.$$

Вспомним, что

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2},$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{2a_0} = \frac{2\pi^2 m_e e^2}{h^2}.$$

Тогда

$$\text{ПИ} = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{(4,8030 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.})^2}{2(0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см})} = 2,180 \cdot 10^{-11} \text{ эрг.}$$

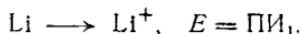
Обычно потенциалы ионизации выражают в электронвольтах. Поскольку $1 \text{ эрг} = 6,2419 \cdot 10^{-11} \text{ эв}$,

$$\text{ПИ} = 2,180 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 13,60 \text{ эв.}$$

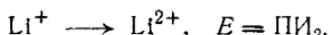
Экспериментальное значение ПИ атома водорода составляет $13,595 \text{ эв}$.

1-4. Вычислите третий потенциал ионизации атома лития

Решение. Атом лития состоит из ядра с зарядом $+3 (Z=3)$ и трех электронов. Первый потенциал ионизации ПИ₁ атома, содержащего больше одного электрона, равен энергии, необходимой для удаления одного электрона. В случае лития



Второй потенциал ионизации — энергия, необходимая для удаления электрона из однозарядного положительного иона Li^+ :



а третий потенциал ионизации — энергия, затрачиваемая на удаление последнего электрона из двухзарядного положительного иона Li^{2+}

Задача о движении одного электрона вокруг ядра с зарядом $+3$ (или $+Z$) аналогична задаче с атомом водорода. Поскольку сила

притяжения равна Ze^2/r^2 , условие устойчивости орбиты можно представить как

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}.$$

Введя это условие в решение, аналогичное решению для атома водорода, и снова используя квантовую гипотезу Бора

$$m_e v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right),$$

находим, что

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e Z e^2}$$

и

$$E = - \frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{n^2 h^2}.$$

Таким образом, для общего случая, когда заряд ядра равен Z , уравнение (19) можно записать в виде

$$E = \frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right)$$

или просто $E = Z^2 E_H$. Для лития $Z=3$ и $PI_3 = (3)^2 (2,180 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}) = 1,962 \cdot 10^{-10} \text{ эрг} = 122,5 \text{ эв}$.

1-5. В эмиссионном спектре атомарного водорода имеется так называемая серия Лаймана. Спектральные линии этой серии возникают при переходе электрона из любых возбужденных состояний на уровень с $n=1$. Вычислите квантовое число n возбужденного состояния электрона, при возврате из которого возникает линия серии Лаймана с частотой $\bar{\nu} = 97\,492,208 \text{ см}^{-1}$.

Решение. Используем уравнение (20)

$$\bar{\nu}_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right),$$

в котором n_{II} — квантовое число начального уровня, а $n_1=1$ по условию для серии Лаймана. Экспериментальное значение

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} = 109\,677,581 \text{ см}^{-1};$$

подставляя его в уравнение (20), получаем

$$97\,492,208 = 109\,677,581 \left(1 - \frac{1}{n_{II}^2} \right), \text{ т. е. } n_{II} = 3.$$

1-4. Необходимость усовершенствования теории Бора

Идея о том, что электрон обращается вокруг ядра по строго определенной орбите подобно тому, как Луна обращается вокруг Земли, оказалась достаточно наглядной и удобной, поэтому теория Бора быстро получила всеобщее признание. Однако вскоре стало ясно, что такая простая теория не может разрешить всех вопросов строения атома. В частности, Зеeman обнаружил, что эмиссионный спектр атома, находящегося в магнитном поле, более сложен, чем спектр такого же атома в отсутствие внешнего магнитного поля. Простая теория Бора не могла объяснить *эффект Зеемана*. Немецкому физiku Зоммерфельду удалось на некоторое время спасти теорию Бора. Зоммерфельд предположил, что электрон может двигаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам. Объединенная теория Бора — Зоммерфельда описывала эффект Зеемана весьма точно.

Но даже теория Бора — Зоммерфельда оказалась бессильной в истолковании целого ряда особенностей спектра многоэлектронных атомов. Это было в период 1920-х годов, который ознаменовался весьма значительными успехами теоретической физики. В те годы благодаря идеям де Бройля, Шредингера и Гейзенберга в основу теории строения атома была положена волновая механика.

1-5. Электронные волны

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль высказал предположение о том, что электроны, подобно световым волнам, движутся волнами. Наименьшие единицы света (*кванты света*) называются *фотонами*. Массу фотона можно вычислить по уравнению Эйнштейна, которое устанавливает эквивалентность массы и энергии:

$$E = mc^2. \quad (24)$$

Вспомним, что, согласно уравнению (15), энергия и частота света связаны между собой соотношением

$$E = h\nu. \quad (25)$$

Комбинируя уравнения (24) и (25), получаем

$$m = \frac{h\nu}{c^2}. \quad (26)$$

Количество движения, или импульс, фотона p определяется выражением

$$p = m\nu = mc. \quad (27)$$

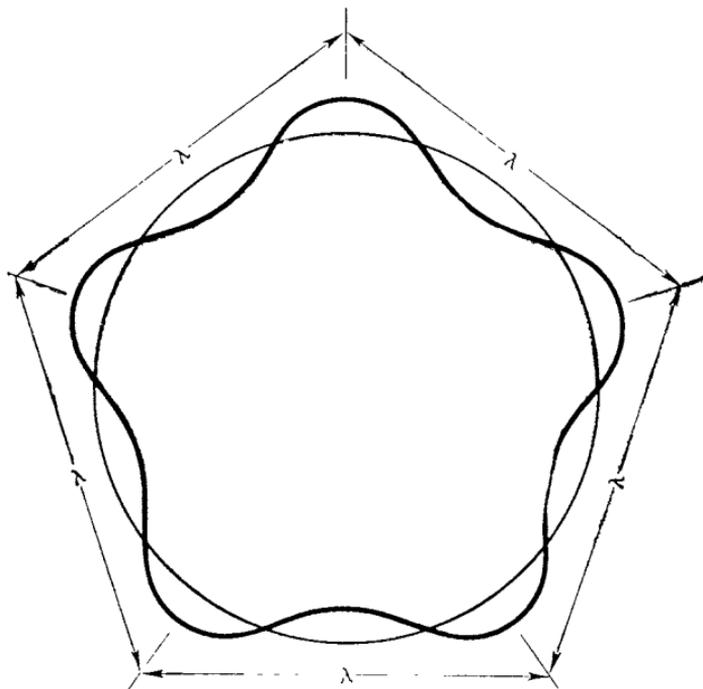


Рис. 2. Стоячая электронная волна с $n = 5$.

Подставляя массу фотона из уравнения (26) в (27), получаем

$$p = \frac{h\nu}{c}. \quad (28)$$

Поскольку частота ν , длина волны λ и скорость v связаны соотношением

$$\lambda = \frac{v}{\nu}, \quad (29)$$

можно записать, что

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (30)$$

Уравнение (30) позволяет определить длину световой или электронной волны. Для того чтобы электрон, двигаясь по круговой боровской орбите, образовал стоячую волну (волновое условие устойчивой орбиты), на длине окружности орбиты должно укладываться целое число волн (см. рис. 2), или:

$$n\lambda = 2\pi r. \quad (31)$$

Подставляя значение λ из уравнения (30), получаем

$$n \left(\frac{h}{p} \right) = 2\pi r$$

или

$$n \left(\frac{h}{2\pi} \right) = rp = \text{Момент количества движения}. \quad (32)$$

Таким образом, *волны де Бройля* позволяют обосновать постулат Бора о квантовании момента количества движения [уравнение (10)].

1-6. Принцип неопределенности

В 1927 г. Дэвиссон и Джермер установили, что при рассеянии электронов кристаллами наблюдается дифракция, аналогичная дифракции рентгеновских лучей. Результаты этих опытов подтвердили предположение де Бройля о том, что электрону присущи такие волновые свойства, как длина волны, частота, фаза и способность к интерференции. Однако они находились в явном противоречии с целым рядом других экспериментальных фактов, в частности с результатами Дж. Дж. Томсона, показавшего, что электрон представляет собой частицу с определенной массой, энергией и моментом количества движения.

Бор сделал попытку разрешить создавшееся противоречие, выдвинув так называемый *принцип дополнительности*. Согласно этому принципу, электрон не может одновременно обладать и волновыми, и корпускулярными

свойствами; однако для описания реального поведения электрона необходимо учитывать и те, и другие свойства, которые взаимно дополняют друг друга.

Вернер Гейзенберг объяснил кажущуюся двойственную природу электрона, предложив другой принцип — *принцип неопределенности*. Основная идея принципа неопределенности Гейзенберга состоит в том, что невозможно в любой данный момент времени определить и положение в пространстве, и импульс электрона. Минимальная возможная неточность при этих определениях равна постоянной Планка, деленной на 4π . В математической формулировке соотношение неопределенности имеет следующий вид:

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi}. \quad (33)$$

Здесь Δp_x — неопределенность в величине импульса, а Δx — неопределенность в положении частицы в пространстве. Таким образом, чем точнее удастся измерить импульс электрона, тем менее точно мы сможем установить его положение в пространстве. Согласно принципу неопределенности, электрон нельзя представлять в виде частицы, движущейся от точки к точке, со строго определенным импульсом в каждой точке пространства. Имеет смысл говорить только о некоторой вероятности пребывания электрона в данной фиксированной точке пространства. В принципе невозможно произвести одновременное измерение с любой желаемой степенью точности таких физических величин, которые позволяют установить, является ли электрон частицей или волной. Таким образом, мы должны принять, что электрон представляет собой одновременно и частицу, и волну.

1-7. Волновая функция

Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, его движение можно описать с помощью волновой функции ψ или $\psi(x, y, z)$ как функции координат x , y и z . Волновая функция может быть положительной, отрицательной или мнимой величиной. Вероятность нахождения электрона в каком-либо элементарном объеме про-

порциональна квадрату абсолютного значения волновой функции, интегрированной по всему данному объему. Таков физический смысл волновой функции. Таким образом, измеренную или вычисленную величину плотности электронного заряда следует относить не к ψ , а к $|\psi|^2$. Иначе говоря,

$$\text{Вероятность } (x, y, z) \propto |\psi(x, y, z)|^2. \quad (34)$$

Следует отметить, что вероятность нахождения электрона в данном элементарном объеме должна выражаться действительным и положительным числом. Величина $|\psi|^2$ всегда удовлетворяет этому условию.

1-8. Волновое уравнение Шредингера

В 1926 г. австрийский физик Эрвин Шредингер предложил уравнение, связывающее энергию системы с ее волновым движением. Уравнение Шредингера обычно записывают в виде

$$H\psi = E\psi, \quad (35)$$

где H — оператор Гамильтона, или гамильтониан (по имени английского физика Гамильтона). Этот оператор представляет в общем виде кинетическую и потенциальную энергию системы. E — числовое значение энергии для любого данного значения ψ . Волновые функции, для которых уравнение Шредингера имеет решение, называются *собственными функциями*; значения энергии E , вычисленные из таких решений, называются *собственными значениями*.

Уравнение Шредингера представляет собой сложное дифференциальное уравнение, и его можно решить точно только для очень простых систем. Одной из таких систем является атом водорода.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода позволяет получить волновые функции общего вида

$$\psi_{nlm_l} = [N][R_{nl}(r)] \left[\Phi_{lm_l} \left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r} \right) \right]. \quad (36)$$

Попытаемся выяснить смысл величин, входящих в это выражение.

1-9. Постоянная нормировки

N в выражении (36) называется *постоянной нормировки*. Эта постоянная определяется из условия

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1, \quad (37)$$

отражающего тот факт, что вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве должна быть равна единице.

1-10. Радиальная часть волновой функции

$R_{nl}(r)$ представляет собой радиальную часть волновой функции. Величина $|R_{nl}(r)|^2$ дает вероятность нахождения электрона на некотором расстоянии r от ядра. С радиальной частью волновой функции связаны два квантовых числа — n и l ; n называется *главным квантовым числом* и определяет среднее расстояние электрона от ядра. Величина ψ_{nlm_l} может являться собственной функцией только при целых значениях n , равных 1, 2, 3 *Квантовое число l* определяет момент количества движения электрона. Величина ψ_{nlm_l} может являться собственной функцией при $l=0, 1, 2, 3, \dots$ до $n-1$.

1-11. Угловая часть волновой функции

$\Phi_{lm_l}(x/r, y/r, z/r)$ представляет собой *угловую часть* волновой функции. С угловой частью волновой функции связаны квантовые числа l и m_l . Число m_l называют *магнитным квантовым числом*. Оно определяет возможные значения проекции момента количества движения электрона на ось z в магнитном поле. Функция ψ_{nlm_l} может быть собственной функцией при $m_l = +l, l-1, l-2, \dots$ до $-l$.

1-12. Орбитали

Собственные функции атома водорода Ψ_{nlm_l} носят название *орбиталей*. В зависимости от значений квантового числа l различают орбитали разных типов. При $l=0$ имеем s -орбиталь, $l=1$ — p -орбиталь, $l=2$ — d -орбиталь и $l=3$ — f -орбиталь. Обозначения s , p , d , f взяты из

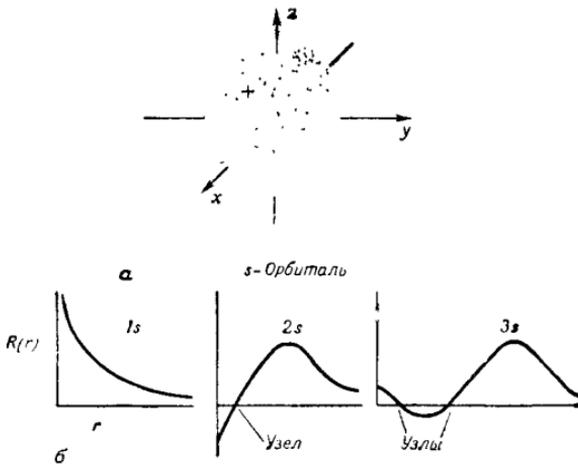


Рис. 3. (а) Граничная поверхность s -орбитали. (б) Зависимость радиальной части волновой функции $R(r)$ от r для $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбиталей. С увеличением r радиальная часть функции $2s$ меняет знак на противоположный. Таким образом, существует точка, в которой радиальная часть функции $2s$ равна нулю. Такую точку называют *узлом*. Радиальная часть функции $3s$ имеет два узла.

спектроскопической терминологии. Орбитали со значениями l больше 3 обозначают буквами в алфавитном порядке, за исключением буквы j . Таким образом, g -орбиталь соответствует $l=4$, h -орбиталь — $l=5$ и т. д.

Орбиталь полностью определена, если для нее указаны тип (s , p , d и т. д.), значения главного квантового числа n и магнитного квантового числа m_l . Значение n указывается перед буквой, означающей l . Значение m_l приводится в виде нижнего индекса, так что полная

сокращенная запись имеет вид nlm_l . При $m_l \neq 0$ орбитали nlm_l являются мнимыми функциями. Обычно удобнее использовать действительные функции, являющиеся линейными комбинациями функций nlm_l . Действительные орбитали атома водорода записывают сокращенно в виде nl с добавлением нижнего индекса, указывающего на

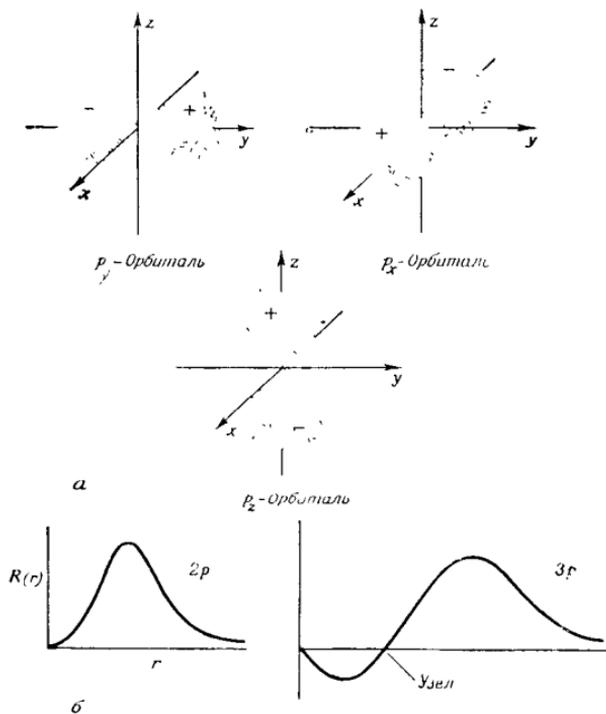


Рис. 4. (а) Граничные поверхности p -орбиталей. (б) Зависимость радиальной части волновой функции $R(r)$ от r для $2p$ - и $3p$ -орбиталей. $3p$ -орбиталь имеет один узел.

угловую зависимость, например $2p_z$. В качестве примера в табл. 1 приведены все орбитали атома водорода для n от 1 до 3.

Часто для наглядности орбитали изображают графически как область пространства, в которой вероятность пребывания электрона достаточно велика. Следует иметь в виду, что плотность электронного облака определяется

квадратом абсолютного значения волновой функции. Плоский рисунок на самом деле изображает объемную границу поверхности, внутри которой находится примерно 90% величины $|\psi|^2$, а знаки + и - относятся к угловой части самой функции ψ . Такие изображения весьма полезны, и их следует запомнить. На рис. 3, 4, 5 и 6

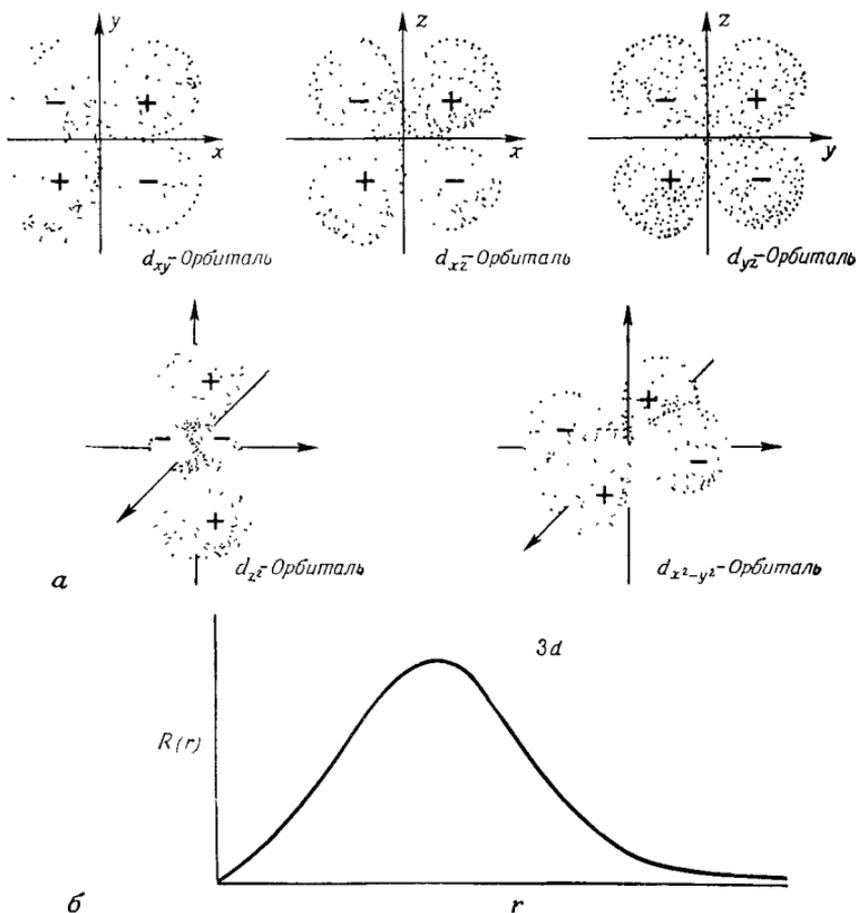


Рис. 5. (а) Граничные поверхности d -орбиталей. (б) Зависимость радиальной части волновой функции $R(r)$ от r для $3d$ -орбитали.

изображены граничные поверхности s -, p -, d - и f -орбиталей, а также кривые распределения радиальных частей соответствующих волновых функций.

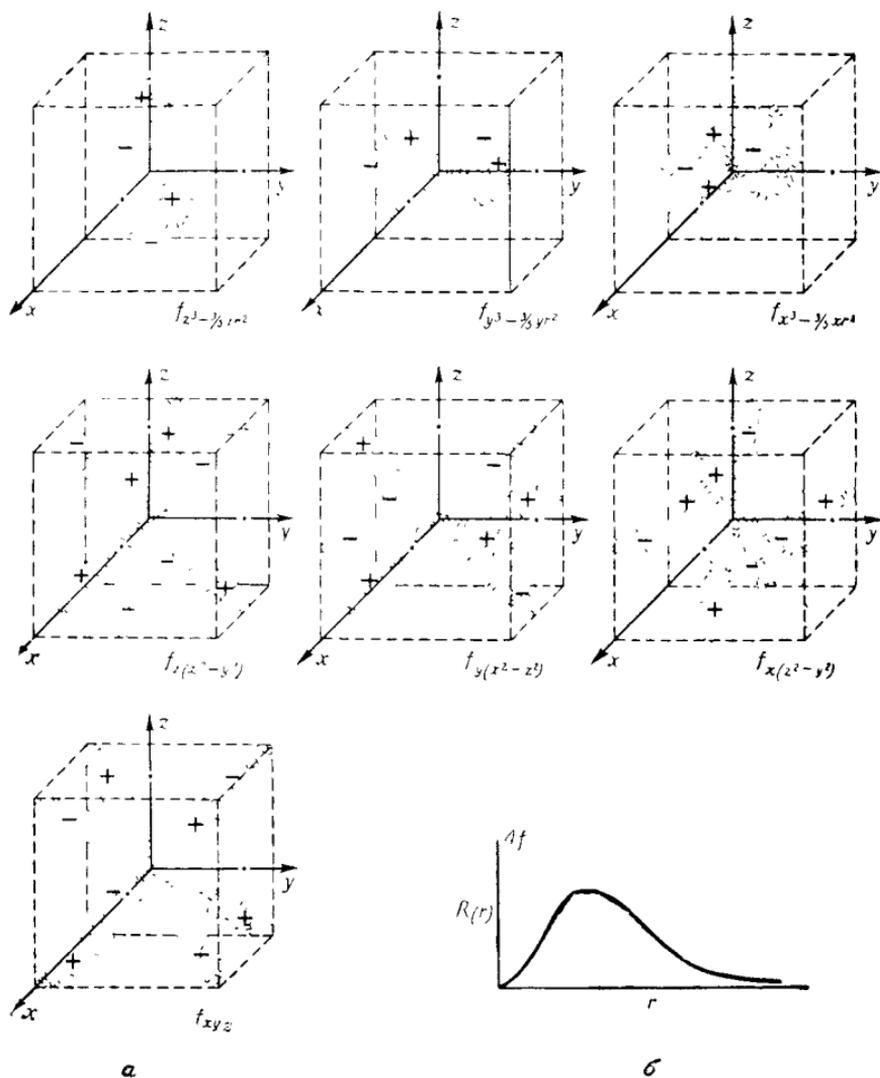


Рис 6 (а) Граничные поверхности f -орбиталей. (б) Зависимость радиальной части волновой функции $R(r)$ от r для $4f$ -орбитали.

Таблица 1

Важнейшие орбитали атома водорода^а

Квантовые числа орбиталей			Обозначение орбиталей	Радиальная функция ^б $R_{nl}(r)$	Угловая функция ^в $\Phi_{lm_l}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
n	l	m_l			
1	0	0	1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	0	2s	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	(1) ^г	2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(x/r)}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	0	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	(-1) ^г	2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(y/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18r+2r^2)e^{-r/3}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	(1) ^г	3p _x	$\frac{4}{81\sqrt{6}}(6r-r^2)e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{3}(x/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	0	3p _z	$\frac{4}{81\sqrt{6}}(6r-r^2)e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	(-1) ^г	3p _y	$\frac{4}{81\sqrt{6}}(6r-r^2)e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{3}(y/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3	2	(2) ^г	3d _{x²-y²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}r^2e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}[(x^2-y^2)/r^2]}{4\sqrt{\pi}}$

^а Радиальная и угловая функции нормированы к единице; r выражен в атомных единицах (т. е. в единицах a_0 ; см. упражнение 1-1).

^б Для перехода к радиальной функции одноэлектронного атома с любым зарядом ядра Z радиус r заменяют величиной Zr/a_0 и каждую функцию умножают на $(Z/a_0)^{3/2}$.

^в Часто выражают в сферических координатах как функцию θ и ϕ . Для перехода к этим координатам x заменяют выражением $r \sin \theta \cos \phi$; $y = r \sin \theta \sin \phi$ и $z = r \cos \theta$.

^г Действительным функциям x , y , $x^2 - y^2$, xz , yz и xu нельзя приписывать значения m_l .

Продолжение табл. I

Квантовые числа орбиталей			Обозначение орбиталей	Радиальная функция ^б $R_{nl}(r)$	Угловая функция ^в $\Phi_{lm_l}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
n	l	m_l			
3	2	(1) ^г	$3d_{xz}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{30}(xz/r^2)}{2\sqrt{2\pi}}$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)/r^2}{4\sqrt{\pi}}$
3	2	(-1) ^г	$3d_{yz}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{30}(yz/r^2)}{2\sqrt{2\pi}}$
3	2	(-2) ^г	$3d_{yx}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}(xy/r^2)}{2\sqrt{\pi}}$

1-13. Спин электрона

Движение электрона вокруг ядра в атоме водорода полностью определяется значениями трех квантовых чисел — n , l и m_l . Для объяснения некоторых тонких эффектов в спектре атома водорода Гаудсмит и Уленбек в 1925 г. выдвинули гипотезу о наличии у электрона так называемого спина (явления, аналогичного вращению Земли вокруг собственной оси при движении ее по орбите вокруг Солнца). Спин электрона подчиняется правилам квантования, а величина его кратна $1/2$. В связи с этим к нашему набору квантовых чисел следует добавить еще два квантовых числа — s и m_s . Величину s называют *спиновым квантовым числом*, или просто *спином*, и для одного электрона s равно $1/2$. Квантовое число m_s связано с s точно таким же образом, как m_l связано с l , а его значение может быть равно $+1/2$ или $-1/2$.

1-14. Теория многоэлектронных атомов

Точное решение уравнения Шредингера до сих пор не было получено ни для одного из атомов с двумя или более электронами. Орбитали многоэлектронных атомов

отличаются от орбиталей атома водорода, тем не менее можно ожидать, что число орбиталей и характер их угловых частей будут такими же, как и для атома водорода. Поэтому для описания электронного строения многоэлектронных атомов можно использовать орбитали атома водорода. При таком способе описания каждый электрон характеризуют набором четырех квантовых чисел — n , l , m_l и m_s (s всегда равно $1/2$). Кроме того, всегда должен соблюдаться принцип Паули: в одном и том же квантовом состоянии, характеризуемом определенными значениями четырех квантовых чисел, не может одновременно находиться более одного электрона.

Таким образом, при описании электронного строения атома мы заполняем или, как говорят, заселяем орбитали атома водорода таким числом электронов, которое имеется у данного атома. Один электрон можно поместить на любую орбиталь. Два электрона, если они обладают разными значениями m_s ($+1/2$ и $-1/2$), могут иметь одинаковые значения всех орбитальных квантовых чисел n , следовательно, занимать одну орбиталь. Максимальное число электронов, которыми можно заселить различные орбитали, приводится в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики s -, p -, d - и f -орбиталей

Тип орбитали	Орбитальные квантовые числа	Число орбиталей данного типа	Максимальное число электронов на орбиталях данного типа
s	$l = 0; m_l = 0$	1	2
p	$l = 1; m_l = 1, 0, -1$	3	6
d	$l = 2, m_l = 2, 1, 0, -1, -2$	5	10
f	$l = 3; m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$	7	14

Группы орбиталей s , p , d , f и т. д. иногда называют *подоболочками*. Группа подоболочек, имеющая одно и то же значение n , образует *оболочку*.

Изучение электронных конфигураций основных состояний многоэлектронных атомов представляет очень большой интерес. Для определения основного состояния многоэлектронного атома орбитали заполняют электронами в порядке возрастания их энергии до тех пор, пока

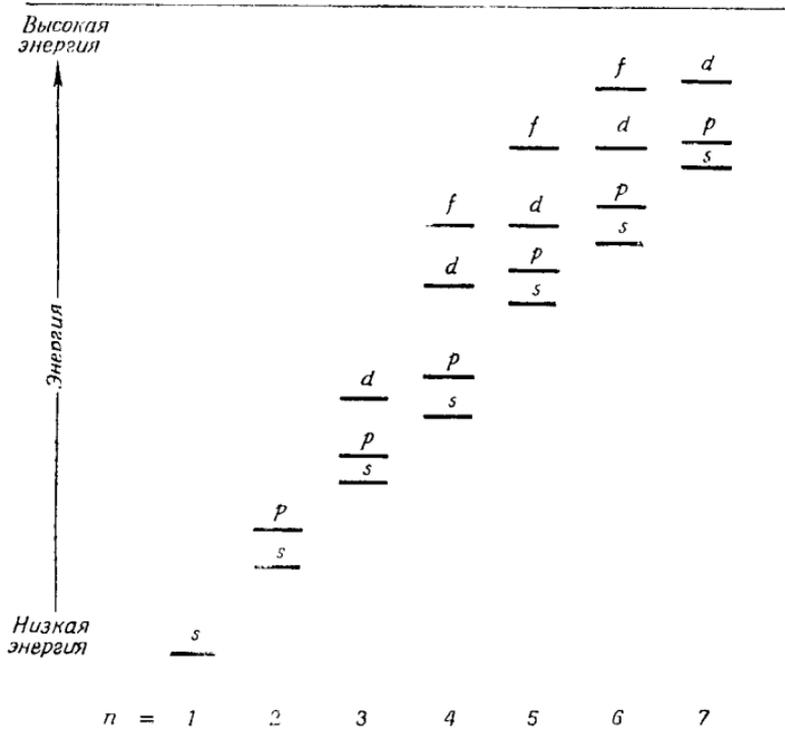


Рис. 7. Энергетические уровни орбиталей нейтральных атомов.

не будут размещены все электроны. На основании экспериментальных данных установлено, что для различных орбиталей в многоэлектронных нейтральных атомах энергия возрастает в такой последовательности: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f \sim 6d$. На рис. 7 приведена диаграмма, на которой изображены энергетические уровни для различных орбиталей нейтрального атома.

1-15. Термы Расселла — Саундерса

Состояние многоэлектронного атома удобно описать с помощью полного углового орбитального момента L и полного спина S (прописные буквы всегда употребляются для систем электронов; квантовые числа отдельных электронов обозначают строчными буквами). Рассмотрим схему Расселла — Саундерса LSM_LM_S более подробно.

Для системы, состоящей из n электронов, вводим определение:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + \dots + m_{l_n}, \quad (38)$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + \dots + m_{s_n}. \quad (39)$$

Кроме того, между L и M_L , S и M_S существуют следующие соотношения:

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L, \quad (40)$$

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S. \quad (41)$$

В качестве примера рассмотрим атом Li. *Атомный номер* (число протонов или электронов в нейтральном атоме) лития равен 3. Следовательно, орбитальная электронная конфигурация атома Li в основном состоянии имеет вид $(1s)^2(2s)^1$. Для определения термина LSM_LM_S основного состояния поступаем следующим образом:

1. Находим возможные значения M_L :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3},$$

$$m_{l_1} = m_{l_2} = m_{l_3} = 0 \text{ (для всех } s\text{-электронов),}$$

$$M_L = 0.$$

2. Находим возможные значения L :

$$M_L = 0,$$

$$L = 0.$$

3. Находим возможные значения M_S :

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3},$$

$$m_{s_1} = +\frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = -\frac{1}{2}, \quad m_{s_3} = \pm\frac{1}{2},$$

$$M_S = +\frac{1}{2} \text{ или } -\frac{1}{2}.$$

4. Находим возможные значения S :

$$M_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2},$$

$$S = \frac{1}{2}.$$

Терм Расселла — Саундерса сокращенно записывается как ^{2S+1}L . Верхний левый индекс показывает число различных значений M_S при любых возможных состояниях. Его часто называют *спиновой мультиплетностью*. Как и в случае одноэлектронных орбиталей, различные значения L обозначаются буквенными символами. (Значению $L=0$ соответствует терм S , $L=1$ — терм P , $L=2$ обозначается как D , $L=3$ — F и т. д.) В принятых обозначениях терм основного состояния атома лития ($L=0$, $S=1/2$) записывается как 2S . В одном из возбужденных состояний литий имеет электронную конфигурацию $(1s)^2(2p)^1$. Для этой конфигурации $M_L=1, 0, -1$ ($L=1$), а $M_S = \pm 1/2$ ($S=1/2$). Следовательно, термом такого возбужденного состояния является терм 2P .

Конечно, атом лития — весьма простой пример. Нахождение термов основного и возбужденных состояний сложных электронных систем — более трудная задача. При этом существенную помощь может оказать составление таблицы возможных значений M_L и M_S . Рассмотрим такую более универсальную процедуру на примере атома углерода.

В атоме углерода имеется 6 электронов, и орбитальная конфигурация основного состояния записывается как $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Используем ее для нахождения терма основного состояния.

Прежде всего составим таблицу по образцу, показанному на рис. 8, а. В левый столбец выпишем возможные значения M_L , а в верхнюю строку — возможные значения M_S . Будем рассматривать только электроны на незаполненных подоболочках. Заполненные оболочки и подоболочки мы можем не принимать во внимание, поскольку их вклад в величины M_L и M_S всегда равен нулю (убедитесь в этом, прежде чем составлять таблицу). Для атома углерода будем рассматривать конфигурацию $(2p)^2$. У каждого из этих двух p -электронов $l=1$, и,

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	$(1,1)$ Паули	$(1,1)$	
1	$(1,0)$	$(1,0)$ $(1,0)$	$(1,0)$
0	$(1,-1)$	$(1,-1)$ $(1,-1)$ $(0,0)$	$(1,-1)$
-1	$(-1,0)$	$(-1,0)$ $(-1,0)$	$(-1,0)$
-2		$(-1,-1)$	

а

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		$(1,1)$	
1	$(1,0)$	$(1,0)$ $(1,0)$	$(1,0)$
0	$(1,-1)$	$(1,-1)$ $(1,-1)$ $(0,0)$	$(1,-1)$
-1	$(-1,0)$	$(-1,0)$ $(-1,0)$	$(-1,0)$
-2		$(-1,-1)$	

б

Рис. 8. (а) Таблица микросостояний M_L, M_S для орбитальной конфигурации $(2p)^2$. (б) Таблица микросостояний M_L, M_S для орбитальной конфигурации $(2p)^2$ после вычеркивания шести микросостояний с $M_S = 1$ и $M_S = -1$ и трех произвольных микросостояний с $M_S = 0$, относящихся к терму 3P .

следовательно, m_l может принимать значения, равные $+1$, 0 и -1 . Поэтому возможны значения M_L от $+2$ до -2 .

У каждого из двух p -электронов m_s может быть $+1/2$ или $-1/2$. Следовательно, для M_S возможны значения 1 , 0 и -1 .

Следующим этапом выпишем все разрешенные комбинации (называемые *микросостояниями*) значений m_l и m_s для двух p -электронов и разместим эти микросостояния в «ящики» с соответствующими значениями M_L и M_S . В общем виде такие микросостояния записываются так:

$$\begin{pmatrix} m_{s_1} m_{s_2} \dots m_{s_n} \\ m_{l_1} m_{l_2} \dots m_{l_n} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} + \text{ для } m_s = +\frac{1}{2}, \\ - \text{ для } m_s = -\frac{1}{2}. \end{array}$$

Микросостояние, которое мы поместили в «ящик» с $M_L=2$, $M_S=1$, обозначим $(\overset{+}{1}, \overset{+}{1})$. Но поскольку оба рассматриваемых электрона имеют одинаковые значения n и l ($n=2$ и $l=1$), это состояние не разрешено принципом Паули, и его следует вычеркнуть из таблицы.

Переходя к «ящику» с $M_L=1$ и $M_S=1$, помещаем в него разрешенное состояние $(\overset{+}{1}, \overset{+}{0})$. Оба электрона могут иметь $m_l=+1$ и, следовательно, $M_L=2$, если только значения m_s неодинаковы. Поэтому микросостояние $(\overset{+}{1}, \overset{+}{1})$ является разрешенным и помещается в «ящик» с $M_L=2$ и $M_S=0$. Эта процедура продолжается до тех пор, пока вся таблица не окажется заполненной.

Из заполненной таблицы можно выписать $2^{2s+1}L$ -термы. Начнем слева сверху. Для микросостояния с $M_L=1$ и $M_S=1$ $L=1$ и $S=1$; следовательно, это терм 3P . Из уравнений (40) и (41) видно, что терм с $L=1$ и $S=1$ включает все возможные комбинации значений $M_L=1, 0, -1$ и $M_S=1, 0, -1$. Поэтому к 3P -терму наряду с микросостоянием $M_L=1, M_S=1$ должны также относиться следующие микросостояния: $M_L=0, M_S=1$; $M_L=-1, M_S=1$; $M_L=1, M_S=0$; $M_L=0, M_S=0$; $M_L=-1, M_S=0$; $M_L=1, M_S=-1$; $M_L=0, M_S=-1$; $M_L=-1, M_S=-1$.

$M_S = -1$. Таким образом, терм 3P включает всего девять микросостояний. Исключив из таблицы эти девять микросостояний, мы получаем новую таблицу, изображенную на рис. 8, б.

В верхней строке имеем микросостояние с $M_L = 2$, $M_S = 0$, которое принадлежит терму 1D , поскольку $L = 2$ и $S = 0$. Терм 1D должен включать также микросостояния $M_L = 1$, $M_S = 0$; $M_L = 0$, $M_S = 0$; $M_L = -1$, $M_S = 0$; $M_L = -2$, $M_S = 0$. Если исключить эти пять комбинаций термина 1D , то останется еще одно микросостояние в «ящике» с $M_L = 0$, $M_S = 0$. Это микросостояние определяется значениями $L = 0$, $S = 0$ и принадлежит терму 1S .

Таким образом, мы получаем три термина: 3P , 1D и 1S , которые охватывают все разрешенные микросостояния электронной конфигурации $(2p)^2$. Терм основного состояния всегда имеет максимальную мультиплетность спина. Таково *первое правило Гунда*. Следовательно, основное состояние атома углерода характеризуется термом 3P .

Термы 1D и 1S относятся к возбужденным состояниям орбитальной электронной конфигурации $(2p)^2$. *Второе правило Гунда* гласит, что из двух состояний с одинаковой мультиплетностью спина более устойчивым обычно является состояние с большим значением L . Действительно, в случае атома углерода состояние 1D более устойчиво, чем 1S .

Упражнения

1-6. Найдите термы основного и возбужденных состояний для наиболее устойчивой орбитальной электронной конфигурации атома титана.

Решение. Атомный номер титана 22. Наиболее устойчивая орбитальная электронная конфигурация $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^2$. Единственная незаполненная подоболочка — $3d$. Обратимся к табл. 3

для M_L, M_S -значений конфигурации $(3d)^2$. Микросостояние $(2, 1)$ принадлежит терму 3F , в котором насчитывается всего 21 микросостояние. В ящике с $M_L = 1, M_S = 1$ имеются два микросостояния. Здесь появляется также терм 3P . Микросостояние $(2, 2)$ относятся к терму 1G . Термы 1D и 1S включают остальные микросостояния в столбце с $M_S = 0$.

Терм основного состояния должен иметь максимальную спиновую мультиплетность; следовательно, это должен быть терм 3F или

Таблица 3

Значения M_L , M_S для конфигурации $(3d)^2$

M_L	M_S		
	1	0	-1
4		$\begin{smallmatrix} + \\ (2, 2) \end{smallmatrix}$	
3	$\begin{smallmatrix} + \\ (2, 1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (2, 1) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (2, 1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (2, 1) \end{smallmatrix}$
2	$\begin{smallmatrix} + \\ (2, 0) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (2, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (2, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (1, 1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (2, 0) \end{smallmatrix}$
1	$\begin{smallmatrix} + \\ (1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (2, -1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (2, -1) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (2, -1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (2, -1) \end{smallmatrix}$
0	$\begin{smallmatrix} + \\ (2, -2) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (1, -1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (2, -2) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (2, -2) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (1, -1) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (1, -1) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (0, 0) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (2, -2) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (1, -1) \end{smallmatrix}$
-1	$\begin{smallmatrix} + \\ (-1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (1, -2) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (-1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (-1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (-2, 1) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (-2, 1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (-1, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (1, -2) \end{smallmatrix}$
-2	$\begin{smallmatrix} + \\ (-2, 0) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (-2, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (-2, 0) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} + \\ (-1, -1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (-2, 0) \end{smallmatrix}$
-3	$\begin{smallmatrix} + \\ (-2, -1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (-2, -1) \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} - \\ (-2, -1) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (-2, -1) \end{smallmatrix}$
-4		$\begin{smallmatrix} + \\ (-2, -2) \end{smallmatrix}$	

3P . Но состояние 3F отвечает большему значению углового момента ($L=3$) и предпочтительнее в качестве основного состояния. Действительно, экспериментально найдено, что у атома титана термом основного состояния является 3F . Первое возбужденное состояние отвечает терму 3P , а состояния 1G , 1D и 1S еще более неустойчивы.

1-7. С помощью табл. 4 найдите термы орбитальной электронной конфигурации $(3d)^1(4d)^1$ и определите наиболее устойчивое состояние.

Решение. Задача в случае $(3d)^1(4d)^1$ мало отличается от случая $(3d)^2$. Оба электрона являются электронами d -типа с $l=2$, но у одного $n=3$, а у другого $n=4$. Таким образом, состояние $(2,2)$ принципом Паули уже не запрещается, поскольку квантовые числа n для них различны.

Подсчет состояний облегчается добавлением индекса 4 к значению m_l для $4d$ -электрона.

Из таблицы для конфигурации $(3d)^1(4d)^1$ выписываем следующие термы: 3G , 3F , 3D , 3P , 3S , 1G , 1F , 1D , 1P и 1S . На основании правил о спиновой мультиплетности и угловом моменте заключаем, что наиболее устойчивым должно быть состояние 3G .

1-16. Потенциалы ионизации

Потенциал ионизации (сокращенно ПИ) атома представляет собой минимальную энергию, необходимую для полного удаления электрона из атома. Такой процесс можно записать следующим образом:

Атом + ПИ (энергия) \rightarrow

\rightarrow Однозарядный положительный ион + Электрон. (42)

Для всех атомов, кроме атома водорода, возможна дальнейшая ионизация. Энергию, затрачиваемую на удаление первого электрона, обозначают ПИ₁, последующие потенциалы ионизации обозначают ПИ₂, ПИ₃, ПИ₄ и т. д. Совершенно очевидно, что для любого атома возможно столько потенциалов ионизации, сколько у него имеется электронов.

В табл. 5 приведены первые потенциалы ионизации атомов. Легко понять, что первый потенциал ионизации ПИ₁ всегда является наименьшим из всех значений для данного атома, так как отрицательно заряженную частицу легче отделить от нейтрального атома, чем от положительно заряженного иона.

Значения M_L , M_S для конфигурации $(3d)^1(4d)^1$

M_L	M_S		
	1	0	-1
4	$(\overset{+}{2}, \overset{+}{2}_4)$	$(\overset{+}{2}, \bar{2}_4) (\bar{2}, \overset{+}{2}_4)$	$(\bar{2}, \bar{2}_4)$
3	$(\overset{+}{2}, \overset{+}{1}_4) (\overset{+}{2}_4, \overset{+}{1})$	$(\overset{+}{2}, \bar{1}_4) (\bar{2}, \overset{+}{1}_4)$ $(\overset{+}{2}_4, \bar{1}) (\bar{2}_4, \overset{+}{1})$	$(\bar{2}, \bar{1}_4) (\bar{2}_4, \bar{1})$
2	$(\overset{+}{2}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{2}_4, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{1}, \overset{+}{1}_4)$	$(\overset{+}{2}, \bar{0}_4) (\bar{2}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{2}_4, \bar{0})$ $(\bar{2}_4, \overset{+}{0}) (\bar{1}, \bar{1}_4) (\bar{1}, \overset{+}{1}_4)$	$(\bar{2}, \bar{0}_4) (\bar{2}_4, \bar{0})$ $(\bar{1}, \bar{1}_4)$
1	$(\overset{+}{1}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{1}_4, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{2}, \bar{1}_4) (\overset{+}{2}_4, \bar{1})$	$(\overset{+}{1}, \bar{0}_4) (\bar{1}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{1}_4, \bar{0})$ $(\bar{1}_4, \overset{+}{0}) (\bar{2}, \bar{1}_4) (\bar{2}, \bar{1}_4)$ $(\overset{+}{2}_4, \bar{1}) (\bar{2}_4, \bar{1})$	$(\bar{1}, \bar{0}_4) (\bar{1}_4, \bar{0})$ $(\bar{2}, \bar{1}_4) (\bar{2}_4, \bar{1})$

0	$(\overset{+}{1}, \overset{+}{-1}_4) (\overset{+}{1}_4, \overset{+}{-1})$ $(\overset{+}{2}, \overset{+}{-2}_4) (\overset{+}{2}_4, \overset{+}{-2})$ $(\overset{+}{0}, \overset{+}{0}_4)$	$(\overset{+}{1}, \overset{+}{-1}_4) (\overset{+}{-1}_4, \overset{+}{1}_4) (\overset{+}{1}_4, \overset{+}{-1})$ $(\overset{+}{1}_4, \overset{+}{-1}) (\overset{+}{2}, \overset{+}{-2}_4) (\overset{+}{2}, \overset{+}{-2}_4)$ $(\overset{+}{2}_4, \overset{+}{-2}) (\overset{+}{2}_4, \overset{+}{-2}) (\overset{+}{0}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{0}, \overset{+}{0}_4)$	$(\bar{1}, \bar{-1}_4) (\bar{1}_4, \bar{-1})$ $(\bar{2}, \bar{-2}_4) (\bar{2}_4, \bar{-2})$ $(\bar{0}, \bar{0}_4)$
-1	$(\overset{+}{-1}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{-1}_4, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{-2}, \overset{+}{1}_4) (\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{1})$	$(\overset{+}{-1}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{-1}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{-1}_4, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{-1}_4, \overset{+}{0}) (\overset{+}{-2}, \overset{+}{1}_4) (\overset{+}{-2}, \overset{+}{1}_4)$ $(\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{1}) (\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{1})$	$(\bar{-1}, \bar{0}_4) (\bar{-1}_4, \bar{0})$ $(\bar{-2}, \bar{1}_4) (\bar{-2}_4, \bar{1})$
-2	$(\overset{+}{-2}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{-1}, \overset{+}{-1}_4)$	$(\overset{+}{-2}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{-2}, \overset{+}{0}_4) (\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{0})$ $(\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{0}) (\overset{+}{-1}, \overset{+}{-1}_4)$ $(\overset{+}{-1}, \overset{+}{-1}_4)$	$(\bar{-2}, \bar{0}_4) (\bar{-2}_4, \bar{0})$ $(\bar{-1}, \bar{-1}_4)$
-3	$(\overset{+}{-2}, \overset{+}{-1}_4) (\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{-1})$	$(\overset{+}{-2}, \overset{+}{-1}_4) (\overset{+}{-2}, \overset{+}{-1}_4)$ $(\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{-1}) (\overset{+}{-2}_4, \overset{+}{-1})$	$(\bar{-2}, \bar{-1}_4) (\bar{-2}_4, \bar{-1})$
-4	$(\overset{+}{-2}, \overset{+}{-2}_4)$	$(\overset{+}{-2}, \overset{+}{-2}_4) (\overset{+}{-2}, \overset{+}{-2}_4)$	$(\bar{-2}, \bar{-2}_4)$

Таблица 5

Электронные конфигурации и потенциалы ионизации атомов

Z	Атом А	Орбитальная электронная конфигурация атома А	Терм основного состояния	$\text{ПИ}_1, \text{эВ}^a$
1	H	1s	2S	13,595
2	He	1s ²	1S	24,580
3	Li	[He] 2s	2S	5,390
4	Be	[He] 2s ²	1S	9,320
5	B	[He] 2s ² 2p	2P	8,296
6	C	[He] 2s ² 2p ²	3P	11,264
7	N	[He] 2s ² 2p ³	4S	14,54
8	O	[He] 2s ² 2p ⁴	3P	13,614
9	F	[He] 2s ² 2p ⁵	2P	17,42
10	Ne	[He] 2s ² 2p ⁶	1S	21,559
11	Na	[Ne] 3s	2S	5,138
12	Mg	[Ne] 3s ²	1S	7,644
13	Al	[Ne] 3s ² 3p	2P	5,984
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²	3P	8,149
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³	4S	11,0
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	3P	10,357
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	2P	13,01
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	1S	15,755
19	K	[Ar] 4s	2S	4,339
20	Ca	[Ar] 4s ²	1S	6,111
21	Sc	[Ar] 4s ² 3d	2D	6,56
22	Ti	[Ar] 4s ² 3d ²	3F	6,83
23	V	[Ar] 4s ² 3d ³	4F	6,74
24	Cr	[Ar] 4s3d ⁵	7S	6,763
25	Mn	[Ar] 4s ² 3d ⁵	6S	7,432
26	Fe	[Ar] 4s ² 3d ⁶	5D	7,90
27	Co	[Ar] 4s ² 3d ⁷	4F	7,86
28	Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸	3F	7,633
29	Cu	[Ar] 4s3d ¹⁰	2S	7,724
30	Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	1S	9,391
31	Ga	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p	2P	6,00
32	Ge	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	3P	7,88

Продолжение табл. 5

Z	Атом А	Орбитальная электронная конфигурация атома А	Терм основного состояния	ΠI_1 , эв ^а
33	As	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	4S	9,81
34	Se	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	3P	9,75
35	Br	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	2P	11,84
36	Kr	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	1S	13,996
37	Rb	[Kr] 5s	2S	4,176
38	Sr	[Kr] 5s ²	1S	5,692
39	Y	[Kr] 5s ² 4d	2D	6,5
40	Zr	[Kr] 5s ² 4d ²	3F	6,95
41	Nb	[Kr] 5s4d ⁴	6D	6,77
42	Mo	[Kr] 5s4d ⁵	7S	7,10
43	Tc	[Kr] 5s ² 4d ⁵	6S	7,28
44	Ru	[Kr] 5s4d ⁷	5F	7,364
45	Rh	[Kr] 5s4d ⁸	4F	7,46
46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰	1S	8,33
47	Ag	[Kr] 5s4d ¹⁰	2S	7,574
48	Cd	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰	1S	8,991
49	In	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p	2P	5,785
50	Sn	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	3P	7,342
51	Sb	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	4S	8,639
52	Te	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	3P	9,01
53	I	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	2P	10,454
54	Xe	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	1S	12,127
55	Cs	[Xe] 6s	2S	3,893
56	Ba	[Xe] 6s ²	1S	5,210
57	La	[Xe] 6s ² 5d	2D	5,61
58	Ce	[Xe] 6s ² 4f5d	3H	6,91 ⁶
59	Pr	[Xe] 6s ² 4f ³	4I	5,76 ⁶
60	Nd	[Xe] 6s ² 4f ⁴	5I	6,31 ⁶
61	Pm	[Xe] 6s ² 4f ⁵	6H	
62	Sm	[Xe] 6s ² 4f ⁶	7F	5,6 ⁶
63	Eu	[Xe] 6s ² 4f ⁷	8S	5,67 ⁶
64	Gd	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d	9D	6,16 ⁶
65	Tb	[Xe] 6s ² 4f ⁹ ?	6H	6,74 ⁶

Продолжение табл. 5

Z	Атом А	Орбитальная электронная конфигурация атома А	Терм основного состояния	III, эв ^а
66	Dy	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	5I	6,82 ^б
67	Ho	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	4I	
68	Er	[Xe] 6s ² 4f ¹²	3H	6,08 ^в
69	Tm	[Xe] 6s ² 4f ¹³	2F	5,81 ^г
70	Yb	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	1S	6,2 ^б
71	Lu	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d	2D	5,0 ^б
72	Hf	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	3F	
73	Ta	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	4F	7,88
74	W	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	5D	7,98
75	Re	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	6S	7,87
76	Os	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	5D	8,7
77	Ir	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	4F	9,0
78	Pt	[Xe] 6s ⁴ f ¹⁴ 5d ⁹	3D	9,0
79	Au	[Xe] 6s ⁴ f ¹⁴ 5d ¹⁰	2S	9,22
80	Hg	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	1S	10,43
81	Tl	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p	2P	6,106
82	Pb	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	3P	7,415
83	Bi	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	4S	7,287
84	Po	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴	3P	8,43
85	At	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵	2P	
86	Rn	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	1S	10,746
87	Fr	[Rn] 7s	2S	
88	Ra	[Rn] 7s ²	1S	5,277
89	Ac	[Rn] 7s ² 6d	2D	
90	Th	[Rn] 7s ² 6d ²	3F	6,95 ^а
91	Pa	[Rn] 7s ² 5f ² 6d	4K	
92	U	[Rn] 7s ² 5f ³ 6d	5L	6,1 ^а
93	Np	[Rn] 7s ² 5f ⁴ 6d	6L	
94	Pu	[Rn] 7s ² 5f ⁶	7F	5,1 ^е
95	Am	[Rn] 7s ² 5f ⁷	8S	6,0 ^ж
96	Cm	[Rn] 7s ² 5f ⁷ 6d	9D	
97	Bk	[Rn] 7s ² 5f ⁹	6H	
98	Cf	[Rn] 7s ² 5f ¹⁰	5I	
99	Es	[Rn] 7s ² 5f ¹¹	4I	

Продолжение табл 5

Z	Атом А	Орбитальная электронная конфигурация атома А	Терм основного состояния	ПИ ₁ , эв ^а
100	Fm	[Rn] 7s ² 5f ¹²	³ H	
101	Md	[Rn] 7s ² 5f ¹³	² F	
102	No	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴	¹ S	
103	Lw	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d	² D	

^а Все данные, за исключением указанных особо, взяты из материалов НБС (Moore C. E., Atomic Energy Levels, NBS Circular 467, 1949, 1952 and 1958)

^б Moeller T., The Chemistry of the Lanthanides, Reinhold Publishers, New York, 1963, p. 37.

^в Ионов Н. И., Мицев М. А., ЖЭТФ, 40, 741 (1961).

^г Blaise J., Vetter R., C. R., 256, 630 (1963).

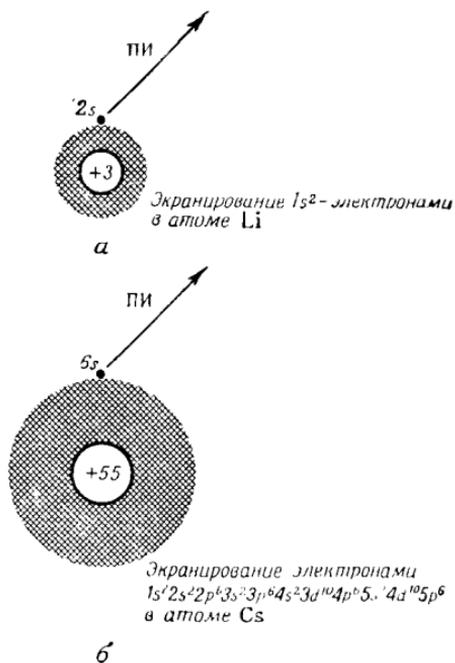
^д Zimbov K. F., Bull. Boris Kidrich Inst. Nucl. Sci., 13, 17 (1962).

^е Dawton R. H. U. M., Wilkinson K. L., Atomic Energy Research Estab. (Gt. Brit.), GR/R, 1906 (1956).

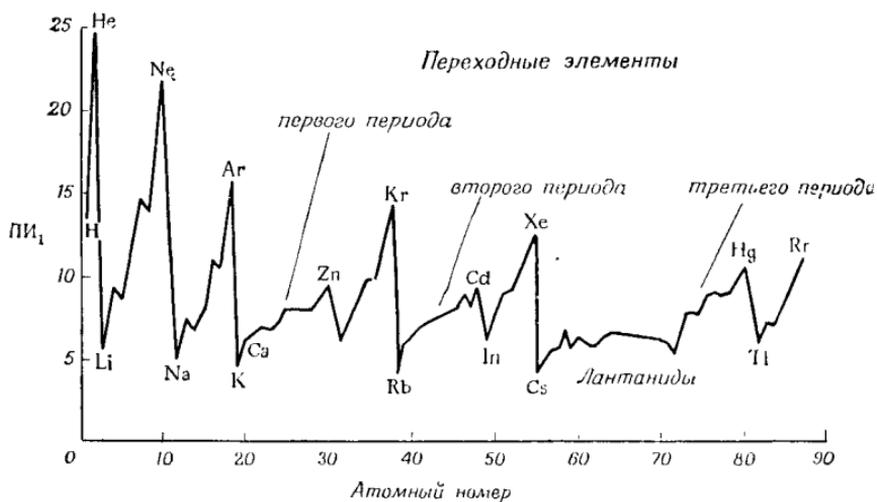
^ж Fred M., Tompkins F. S., J. Opt. Soc. Am., 47, 1076 (1957).

В каждой группе периодической таблицы потенциал ионизации уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Возьмем, например, атомы лития и цезия. В основном состоянии литий, у которого ПИ₁=5,390 эв, имеет электронную конфигурацию [He]2s. У атома цезия ПИ₁=3,893 эв, а его электронная конфигурация — [Xe]6s. 2s-Электрон атома Li находится вблизи ядра значительно большее время, чем 6s-электрон атома Cs. В результате эффективный заряд ядра Z_{эф}, действующий на 2s-электрон в атоме Li, значительно больше, чем Z_{эф}, действующий на 6s-электрон в атоме Cs (см. рис. 9).

Если проследить по периодам периодической таблицы, то можно видеть, что ПИ, как правило, возрастают слева направо, причем наименьшие значения ПИ характерны для атомов щелочных металлов, а наибольшие — для атомов инертных газов. Однако это правило в ряде случаев нарушается, поскольку у атомов с заполненными или наполовину заполненными подоболочками потенциалы ионизации оказываются выше ожидаемых. Например, атом Be ([He]2s²) имеет ПИ₁=9,320 эв, а у



Р и с. 9. Удаление электрона из атома лития (а) и из атома цезия (б).



Р и с. 10. Зависимость потенциала ионизации атомов от атомного номера.

атома В ($[\text{He}]2s^22p^1$) $\text{ПИ}_1 = 8,296 \text{ эв}$; N ($[\text{He}]2s^22p^2$) имеет $\text{ПИ}_1 = 14,54 \text{ эв}$, а у O ($[\text{He}]2s^22p^4$) $\text{ПИ}_1 = 13,614 \text{ эв}$. Возрастание эффективного заряда ядра от Li к Ne приводит к увеличению потенциала ионизации от $5,390 \text{ эв}$ для Li до $21,559 \text{ эв}$ для Ne. Неравномерность этого возрастания обусловлена тем, что при переходе от Li к Ne электроны, которые попадают на $2s$ - и $2p$ -орбитали, не могут полностью экранировать друг друга от возрастающего заряда ядра.

На рис. 10 показано изменение потенциала ионизации атомов с увеличением атомного номера.

1-17. Средство к электрону

Средство к электрону (сокращенно СЭ) атома представляет собой энергию, которая выделяется (или затрачивается, если средство отрицательно) при присоединении к атому электрона с образованием отрицательного иона. Таким образом, можно записать:

Атом + Электрон \rightarrow

\rightarrow Однозарядный отрицательный ион + СЭ (энергия).

(43)

К сожалению, из-за больших экспериментальных трудностей точные значения СЭ известны лишь для немногих атомов. Перечень этих значений приводится в табл. 6.

Атомы галогенов обладают сравнительно высокими СЭ, поскольку отрицательные галоген-ионы имеют устойчивые заполненные электронные оболочки. Атомы с заполненными подоболочками часто имеют отрицательные СЭ. Примером могут служить атомы Be, Mg и Zn.

Интересно отметить, что атомы группы азота с электронной конфигурацией $s^2p^3(^4S)$ имеют очень низкие значения СЭ. Это служит дополнительным доказательством повышенной устойчивости наполовину заполненных подоболочек.

Сродство атомов к электрону

Атом А	Орбитальная электронная конфигурация атома А	СЭ, эв	Орбитальная электронная конфигурация иона А ⁻
H	1s	0,747 ^a	He
F	[He] 2s ² 2p ⁵	3,45 ^b	Ne
Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	3,61 ^b	Ar
Br	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	3,36 ^b	Kr
I	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	3,06 ^b	Xe
O	[He] 2s ² 2p ⁴	1,47 ^в	[He] 2s ² 2p ⁵
S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	2,07 ^г	[Ne] 3s ² 3p ⁵
Se	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	(1,7) ^д	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
Te	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	(2,2) ^д	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
N	[He] 2s ² 2p ³	(-0,1) ^е	[He] 2s ² 2p ⁴
P	[Ne] 3s ² 3p ³	(0,7) ^е	[Ne] 3s ² 3p ⁴
As	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	(0,6) ^е	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
C	[He] 2s ² 2p ²	1,25 ^ж	[He] 2s ² 2p ³
Si	[Ne] 3s ² 3p ²	(1,63) ^е	[Ne] 3s ² 3p ³
Ge	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	(1,2) ^е	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
B	[He] 2s ² 2p	(0,2) ^а	[He] 2s ² 2p ²
Al	[Ne] 3s ² 3p	(0,6) ^а	[Ne] 3s ² 3p ²
Ga	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p	(0,18) ^е	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
In	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p	(0,2) ^е	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Be	[He] 2s ²	(-0,6) ^а	[He] 2s ² 2p
Mg	[Ne] 3s ²	(-0,3) ^а	[Ne] 3s ² 3p
Li	[He] 2s	(0,54) ^а	[He] 2s ²
Na	[Ne] 3s	(0,74) ^а	[Ne] 3s ²
Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	(-0,9) ^е	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p
Cd	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰	(-0,6) ^е	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p

^a Skinner H. A., Pritchard H. O., Trans Faraday Soc., **49**, 1254 (1953).^b Berry R. S., Riemann C. W., J. Chem. Phys., **38**, 1540 (1963).^в Branscomb L. M., Nature, **182**, 248 (1958).^г Branscomb L. M., Smith S. J., J. Chem. Phys., **25**, 598 (1956).^д Pritchard H. O., Chem. Revs., **52**, 529 (1953).^е Ginsburg A. P., Miller J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 351 (1958).^ж Seman M. L., Branscomb L. M., Phys. Rev., **125**, 1602 (1962).

Дополнительные упражнения

1. (а) Сравните скорость электрона на четвертой боровской орбите и радиус этой орбиты со скоростью электрона и радиусом первой боровской орбиты. (б) Выведите выражение для скорости электрона на боровской орбите в зависимости только от главного квантового числа n .

2. Вычислите энергию электрона на боровской орбите с $n=3$.

3. Вычислите второй потенциал ионизации для атома He.

4. Вычислите частоты первых трех линий серии Лаймана (линии с наиболее низкой частотой).

5. Серия Бальмера в спектре атома водорода образуется за счет переходов электрона с высших уровней на уровень с $n=2$. Определите, какие из линий серии Бальмера попадают в видимую часть спектра (видимый свет имеет длины волн от 4000 до 7000 Å).

6. Соблюдая принцип Паули и правила Гунда, определите орбитальные конфигурации и число неспаренных электронов в основном состоянии следующих атомов: а) Ni; б) S; в) Ca; г) Fe; д) Br.

7. Найдите термы следующих орбитальных конфигураций и в каждом случае определите терм с самой низкой энергией: а) $2s$; б) $2p^3$; в) $2p^23s$; г) $2p3p$; д) $2p3d$; е) $3d^3$; ж) $3d^5$; з) $3d^9$; и) $2s4f$; к) $2p^5$; л) $3d^34s$.

8. Найдите терм основного состояния для следующих атомов: а) Si; б) Mn; в) Rb; г) Ni.

ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

2-1. Ковалентная связь

Молекулой мы называем любое устойчивое образование из двух или более атомов. Простейшая нейтральная молекула образуется из двух атомов водорода и представляет собой молекулу водорода H_2 . Молекула H_2 гомонуклеарная, так как оба атомных ядра, участвующих в образовании молекулы, идентичны.

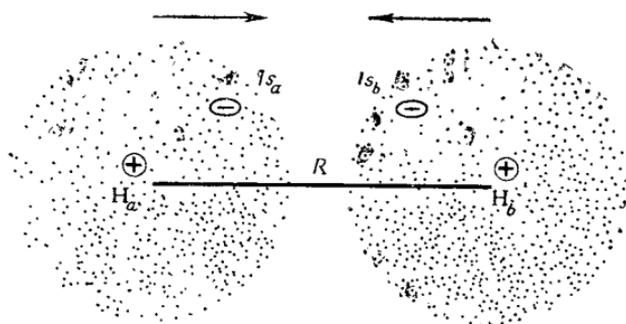


Рис. 11. Схематическое изображение двух сближающихся атомов водорода.

Совокупность сил, удерживающих два атома водорода в молекуле H_2 , описывают словом *связь*. Эта связь достаточно сильна, поскольку при обычной температуре водород существует исключительно в виде молекул. Только при очень высоких температурах молекулы H_2 распадаются на атомы. Попробуем представить себе образование связи в молекуле H_2 при сближении двух атомов водорода, как это показано на рис. 11. Если атомы подойдут друг к другу на достаточно близкое расстояние, между ними возникают электростатические силы двух типов. Во-первых, сила притяжения между яд-

ром одного атома (H_a) и электроном другого атома ($1s_b$) и сила притяжения между ядром атома H_b и электроном $1s_a$; во-вторых, силы отталкивания между ядрами H_a и H_b и между электронами $1s_a$ и $1s_b$.

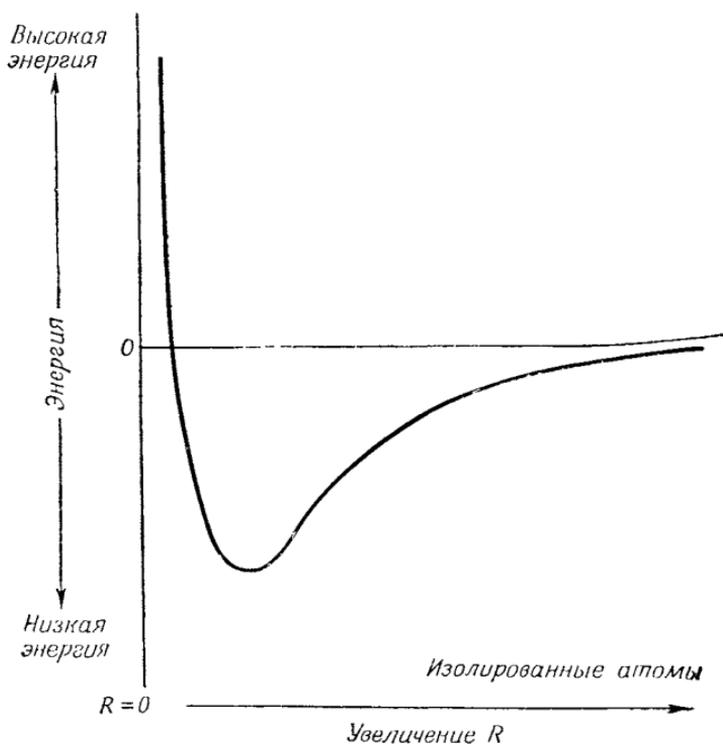


Рис. 12. Зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами.

Соотношение между притяжением и отталкиванием меняется при изменении расстояния $H_a—H_b$. На достаточно больших расстояниях преобладают силы притяжения, причем сближение атомов (до определенного предела) способствует возрастанию роли этих сил. При дальнейшем уменьшении расстояния $H_a—H_b$ начинают преобладать силы отталкивания, которые резко возрастают на очень коротких расстояниях.

Происходящие при этом изменения энергии системы показаны на рис. 12. Энергия уменьшается до тех пор,

пока увеличение сил отталкивания на очень коротких расстояниях между ядрами не приводит к ее возрастанию. Минимум на энергетической кривой отвечает *наиболее устойчивому межъядерному расстоянию в молекуле H_2* , а также *показывает выигрыш в энергии такой системы по сравнению с энергией двух изолированных атомов.*

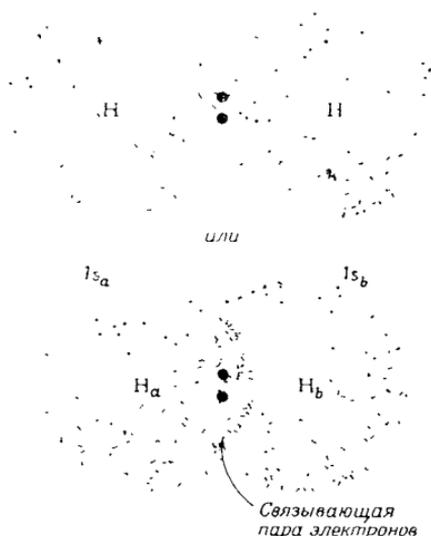


Рис. 13. Связь в молекуле водорода за счет пары электронов.

Одна из наиболее ранних удачных попыток объяснить образование химической связи за счет взаимодействия электронов принадлежит американскому физико-химику Дж. Н. Льюису. Согласно Льюису, каждый из двух атомов, вступающих в химическую связь, предоставляет в общее владение по одному электрону, так что пара электронов принадлежит одновременно двум атомам. При этом атомы стремятся достроить свои электронные оболочки по конфигурации следующего инертного газа. Таким образом, атомы в молекуле водорода, по теории Льюиса, удерживаются вместе парой электронов (рис. 13). При этом пара электронов принадлежит обоим атомам водорода, и каждый из них приоб-

ретаел устойчивую конфигурацию гелия $1s^2$. Такая связь, в которой пара электронов обобщена между обоими атомами, называется *ковалентной связью*.

Начиная с этой главы весь последующий материал книги посвящен изложению современных представлений о химической связи в некоторых важных классах молекул. Особое внимание будет уделено теории молекулярных орбиталей, хотя мы часто будем сравнивать выводы, полученные на основании этой теории, с результатами метода валентных связей. Среди большого количества исследователей, способствовавших развитию обеих этих теорий, следует особо отметить имена Р. С. Малликена (теория молекулярных орбиталей) и Лайнуса Полинга (метод валентных связей).

2-2. Теория молекулярных орбиталей

Согласно методу молекулярных орбиталей, электрон в молекуле можно описать волновой функцией, охватывающей несколько центров (ядер атомов). В наиболее простом приближении *молекулярная орбиталь* представляет собой *линейную комбинацию атомных орбиталей*. В рамках этого приближенного метода предполагается, что, когда электрон молекулы находится в непосредственной близости от какого-либо атома, молекулярная волновая функция приблизительно равна атомной орбитали этого атома. Молекулярная орбиталь образуется в результате простого сложения или вычитания соответствующих атомных орбиталей. Указанный метод расчета обычно называют методом ЛКАО—МО, по начальным буквам выражения *линейная комбинация атомных орбиталей — молекулярные орбитали*. Метод молекулярных орбиталей мы будем в дальнейшем называть сокращенно методом МО.

Достаточно устойчивые атомные орбитали, которые используются для образования связи, называются *валентными орбиталями*. Валентными считаются не только те орбитали, которые можно использовать для достижения атомом электронной структуры следующего инертного газа, но также и любые другие достаточно устойчивые орбитали, даже если при их использовании

конфигурация инертного газа не будет достигнута. Например, $1s$ -орбиталь атома водорода является валентной, а $2s$ - и $2p$ -орбитали нельзя использовать для образования прочной связи из-за их слишком высокой энергии.

2-3. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали

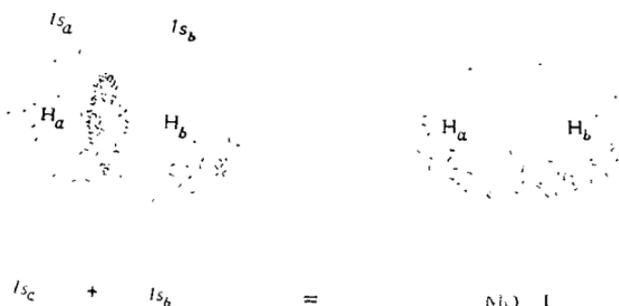
Рассмотрим схему образования связи по теории МО на примере простейшей молекулы, которая состоит из двух протонов и одного электрона. Это так называемый молекулярный ион водорода, H_2^+ . Каждый атом водорода в молекуле H_2^+ имеет валентную $1s$ -орбиталь (см. рис. 14). Между двумя ядрами ясно видна область *перекрывания* этих атомных орбиталей. Такое перекрывание получается в результате простого сложения или вычитания орбиталей атомов при построении молекулярных орбиталей.

Линейную комбинацию двух атомных $1s$ -орбиталей можно осуществить двумя различными способами. Во-первых, их можно сложить (см. рис. 15). Глядя на рисунок, легко убедиться в том, что электрон на МО I значительную часть времени проводит в области перекрывания между ядрами H_a и H_b . В результате сила притяжения между электроном и ядрами достигает очень большой величины, и электрон на такой МО *более устойчив*, чем на $1s$ -орбитали любого изолированного атома. Такого рода МО мы называем *связывающей*. Указанная МО симметрична относительно оси, проходящей через оба ядра. Действительно, если через ядра H_a и H_b провести стрелку и затем вращать ее вместе с молекулой вокруг собственной оси, то внешний вид МО останется неизменным при любом повороте (рис. 16). *Такую орбиталь с цилиндрической симметрией называют молекулярной σ -орбиталью**. σ -Связывающие МО сокращенно обозначаются $\sigma^{св}$.

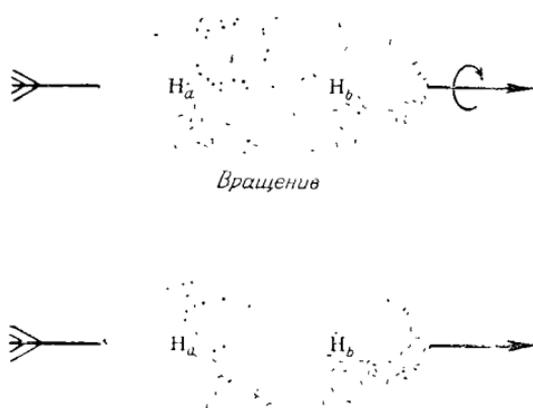
* В действительности молекулярной σ -орбиталью является любая молекулярная орбиталь, не имеющая узловых плоскостей, которая содержит ось, соединяющую ядра.



Р и с. 14. Перекрывание $1s$ -орбиталей двух атомов водорода в ионе H_2^+ .



Р и с. 15. Схема образования связывающей МО в ионе H_2^+ .



Р и с. 16. Вращение связывающей МО в ионе H_2^+ вокруг оси, проходящей через ядра.

Вторая возможность построения линейной комбинации состоит в вычитании атомных $1s$ -орбиталей водорода друг из друга (рис. 17). Этот тип МО имеет узел в области между двумя ядрами. Таким образом, электрон, находящийся на МО II, никогда не будет находиться посередине между ядрами; вместо этого он будет пребывать в основном вне области перекрывания. Электрон на МО II менее устойчив, чем электрон на $1s$ -орбитали изолированного атома водорода. О такой орбитали принято говорить, что она является *разрыхляющей*. Разрыхляющая МО обладает цилиндрической симметрией и, таким образом, также является σ -орбиталью. Ее обозначают $\sigma^{\text{разр}}$.

2-4. Энергетические уровни молекулярных орбиталей

Приближенные волновые функции для молекулярных $\sigma^{\text{св}}$ - и $\sigma^{\text{разр}}$ -орбиталей можно записать следующим образом:

$$\psi(\sigma^{\text{св}}) = N^{\text{св}}(1s_a + 1s_b), \quad (44)$$

$$\psi(\sigma^{\text{разр}}) = N^{\text{разр}}(1s_a - 1s_b). \quad (45)$$

Уравнения (44) и (45) являются аналитическими выражениями для молекулярных орбиталей, изображенных на рис. 15 и 17. Значения констант $N^{\text{св}}$ и $N^{\text{разр}}$ в этих уравнениях определяются из условия нормировки:

$$\int |\psi|^2 dx dy dz = \int |\psi|^2 d\tau = 1. \quad (46)$$

Вычислим $N^{\text{св}}$. Подставив $\psi(\sigma^{\text{св}})$ в уравнение (46), получим

$$\begin{aligned} \int [\psi(\sigma^{\text{св}})]^2 d\tau = 1 &= \int [N^{\text{св}}(1s_a + 1s_b)]^2 d\tau = \\ &= (N^{\text{св}})^2 \left[\int (1s_a)^2 d\tau + \int (1s_b)^2 d\tau + 2 \int (1s_a)(1s_b) d\tau \right]. \end{aligned} \quad (47)$$

В случае, если атомные орбитали $1s_a$ и $1s_b$ уже нормированы,

$$\int (1s_a)(1s_a) d\tau = \int (1s_b)(1s_b) d\tau = 1. \quad (48)$$

Интеграл, включающий произведение $1s_a$ и $1s_b$, называется *интегралом перекрывания* и обозначается буквой S :

$$S = \text{Интеграл перекрывания} = \int (1s_a)(1s_b) d\tau. \quad (49)$$

Таким образом, уравнение (47) приводится к виду

$$(N^{cb})^2 [2 + 2S] = 1, \quad (50)$$

откуда

$$N^{cb} = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}. \quad (51)$$

В нашей приближенной схеме при определении постоянной нормировки можно пренебречь величиной

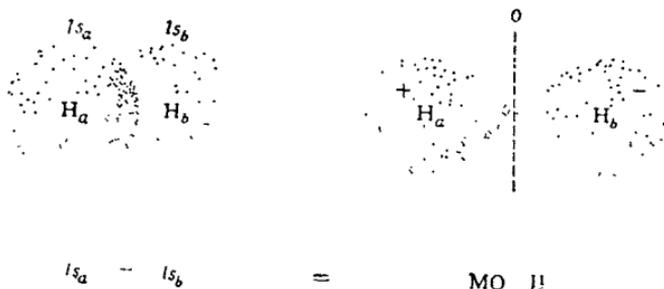


Рис. 17. Схема образования разрыхляющей МО в ионе H_2^+ .

интеграла перекрывания*. Произвольно выбирая положительный знак в уравнении (51), получаем

$$N^{cb} = \sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (52)$$

* Такое предположение в случае H_2^+ приводит на самом деле к довольно заметной ошибке. Интеграл перекрывания между $1s_a$ и $1s_b$ в H_2^+ в действительности равен 0,590. При таком значении S постоянная нормировки $N^{cb} = 0,560$, что существенно отличается от $N^{cb} = 0,707$, вычисленного при условии $S = 0$. Однако в большинстве других случаев перекрывание значительно меньше (обычно порядка 0,2—0,3), и подобное предположение не приводит к существенной ошибке.

Точно таким же образом можно вычислить величину $N^{\text{разр}}$, подставив уравнение (45) в (46) и решая его относительно $N^{\text{разр}}$. В результате

$$N^{\text{разр}} = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}} \quad (53)$$

или при $S=0$

$$N^{\text{разр}} = \sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (54)$$

Таким образом, приближенные молекулярные орбитали для H_2^+ имеют следующий вид:

$$\psi(\sigma^{\text{св}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a + 1s_b), \quad (55)$$

$$\psi(\sigma^{\text{разр}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a - 1s_b). \quad (56)$$

Для вычисления энергии этих молекулярных орбиталей воспользуемся уравнением Шредингера

$$H\psi = E\psi. \quad (57)$$

После умножения обеих частей уравнения (57) на ψ и последующего интегрирования получим

$$\int \psi H \psi d\tau = E \int \psi^2 d\tau. \quad (58)$$

Поскольку $\int \psi^2 d\tau = 1$, уравнение (58) сводится к виду

$$E = \int \psi H \psi d\tau. \quad (59)$$

Подставляя (55) в уравнение (59), получаем

$$\begin{aligned} E[\psi(\sigma^{\text{св}})] &= \int [\psi(\sigma^{\text{св}})] H [\psi(\sigma^{\text{св}})] d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \int (1s_a + 1s_b) H (1s_a + 1s_b) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \int (1s_a) H (1s_a) d\tau + \frac{1}{2} \int (1s_b) H (1s_b) d\tau + \\ &+ \frac{1}{2} \int (1s_a) H (1s_b) d\tau + \frac{1}{2} \int (1s_b) H (1s_a) d\tau. \end{aligned} \quad (60)$$

Не вычисляя отдельные интегралы в уравнении (60), упростим это выражение, введя следующие обозначения:

$$q_a = \int (1s_a) H (1s_a) d\tau, \quad (61)$$

$$q_b = \int (1s_b) H (1s_b) d\tau, \quad (62)$$

$$\beta = \int (1s_a) H (1s_b) d\tau = \int (1s_b) H (1s_a) d\tau. \quad (63)$$

В случае молекулы H_2^+ , поскольку $1s_a$ и $1s_b$ представляют собой эквивалентные атомные орбитали,

$$q_a = q_b = q. \quad (64)$$

Назовем q_a и q_b *кулоновскими интегралами*. Кулоновский интеграл представляет собой энергию, необходимую для отрыва электрона с данной атомной орбитали в поле действия ядер и остальных электронов молекулы. Иногда его называют *валентным потенциалом ионизации*.

Интеграл β носит название *обменного интеграла*. В некоторых случаях его называют также *резонансным* или *ковалентным интегралом*. Ранее было показано, что электрон, находящийся на молекулярной орбите $\sigma^{\text{св}}$, значительную часть времени проводит в области перекрывания между обоими ядрами. Находясь в этой области пространства, электрон приобретает дополнительную устойчивость благодаря действию сил притяжения к ядрам. Обменный интеграл β представляет собой величину такой дополнительной стабилизации при образовании ковалентной связи.

Упростив уравнение (60), мы получаем окончательно

$$E[\psi(\sigma^{\text{св}})] = q + \beta. \quad (65)$$

Таким же путем находим энергию разрыхляющей молекулярной орбитали $\sigma^{\text{разр}}$. Подстановка в уравнение (59) дает

$$E[\psi(\sigma^{\text{разр}})] = \frac{1}{2} \int (1s_a - 1s_b) H (1s_a - 1s_b) d\tau = q - \beta. \quad (66)$$

Полученный результат показывает, что разрыхляющая орбиталь менее устойчива, чем связывающая, на величину, равную -2β . Находясь на молекулярной

орбитали $\sigma^{\text{разр}}$, электрон имеет очень малую вероятность пребывания в энергетически выгодной области перекрытия атомных орбиталей. Значительно большую часть времени он проводит на периферии молекулы, где энергия намного выше, чем в средней ее части.

Соотношение между энергиями молекулярных орбиталей удобно представить на диаграмме. Такая диаграмма для H_2^+ показана на рис. 18. Валентные орбитали

Орбиталь H_a Молекулярные орбитали Орбиталь H_b

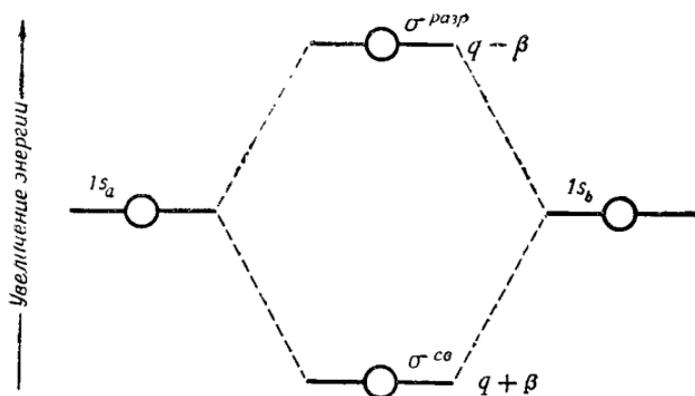


Рис. 18. Энергетические уровни МО иона H_2^+ .

атомов расположены по краям диаграммы; их положение соответствует величине их *кулоновской энергии*. Наиболее устойчивым валентным орбиталям отвечает нижняя часть диаграммы. Поскольку кулоновские энергии орбиталей $1s_a$ и $1s_b$ одинаковы, эти орбитали находятся на одном уровне.

Энергии молекулярных орбиталей указаны в средней части диаграммы. Нетрудно видеть, что орбиталь $\sigma^{\text{св}}$ более устойчива, чем исходные валентные $1s$ -орбитали, а орбиталь $\sigma^{\text{разр}}$ соответственно менее устойчива.

Очевидно, что электрон в основном состоянии H_2^+ будет занимать более устойчивую молекулярную орбиталь, т. е.

$$\text{Основное состояние } \text{H}_2^+ = \sigma^{\text{св}}.$$

Упражнение

2-1. Вычислите энергии орбиталей σ^{c^*b} и σ^{raap} молекулы H_2^+ с учетом интеграла перекрывания S . Покажите, что если интеграл перекрывания отличен от нуля, дестабилизация σ^{raap} превышает стабилизацию σ^{c^*b} .

2-5. Молекула водорода

Электронное строение молекул, имеющих больше одного электрона, можно представить следующим образом. Составив линейные комбинации валентных орбиталей атомов, входящих в молекулу, найдем молекулярные орбитали, а затем разместим все имеющиеся электроны на наиболее устойчивых молекулярных орбиталях. Выше мы уже нашли молекулярные орбитали для системы из двух протонов и двух атомных $1s$ -орбиталей. Эти орбитали пригодны для рассмотрения молекул H_2^+ , H_2 , H_2^- и т. д. В молекуле водорода имеется два электрона, которые, судя по диаграмме энергетических уровней (рис. 18), лучше всего поместить на уровень σ^{c^*b} . Однако такое размещение в соответствии с принципом Паули осуществимо лишь в том случае, если электроны имеют разные спиновые квантовые числа (m_s). Таким образом, основное состояние $H_2 = (\sigma^{c^*b})^2$ или $[\sigma^{c^*b}(m_s = +1/2)][\sigma^{c^*b}(m_s = -1/2)]$, или в сокращенном виде $(\overset{+}{\sigma^{c^*b}})(\overset{-}{\sigma^{c^*b}})$.

Представление о характере связи в молекуле H_2 , полученное по методу МО, оказывается аналогичным представлению Льюиса о связи, образованной за счет пары электронов (рис. 13). Используя упомянутую идею Льюиса, мы будем считать, что любая нормальная связь между двумя атомами должна осуществляться с помощью двух электронов. В таком случае общее количество связей в молекуле определится следующим образом:

$$\text{Число связей} = \frac{(\text{Число электронов на связывающих МО}) - (\text{Число электронов на разрыхляющих МО})}{2} \quad (67)$$

Можно полагать, что один электрон, находящийся на разрыхляющей МО, понижает устойчивость системы на

2-7. Энергии связей в H_2^+ и H_2

Другой полезной экспериментальной величиной, отражающей электронное строение молекул, является *энергия диссоциации связи*. В случае связи между двумя атомами *стандартная энергия диссоциации связи* определяется как *энергия, необходимая для разрыва молекулы на изолированные атомы в их основном состоянии*, т. е.



Энергия связи измеряется в *ккал/моль* и обозначается символом *D*. Молекула H_2 с одной целой σ -связью обладает большей энергией связи, чем H_2^+ . Это также является следствием общего правила, согласно которому энергия связи в аналогичных молекулах возрастает с увеличением числа связей.

2-8. Магнитные свойства H_2^+ и H_2

В зависимости от поведения в магнитном поле различают вещества *парамагнитные* и *диамагнитные*. Парамагнитное вещество втягивается в магнитное поле с силой, пропорциональной произведению напряженности поля и его градиента. Диамагнитное вещество, наоборот, выталкивается из магнитного поля.

Атомы или молекулы, имеющие неспаренные электроны ($S \neq 0$), парамагнитны. Поскольку электрон обладает спином, неспаренный электрон создает *постоянный магнитный момент*. Наряду с постоянным спиновым магнитным моментом может возникать постоянный орбитальный магнитный момент за счет движения электрона вокруг ядра (или нескольких ядер в случае молекулы). Помимо постоянного парамагнитного момента, в атомах или молекулах, помещенных во внешнее магнитное поле, *наводится индуцированный магнитный момент*. Такой индуцированный момент всегда направлен противоположно действию поля и способствует выталкиванию вещества из магнитного поля. Величина этого выталкивания является мерой диамагнетизма атома или молекулы.

Парамагнетизм атомов и небольших молекул, возникающий за счет неспаренных электронов, обычно больше индуцированного диамагнетизма; такие вещества втягиваются в магнитное поле. Атомы или молекулы, не обладающие неспаренными электронами ($S=0$), всегда диамагнитны и выталкиваются из магнитного поля.

Ион H_2^+ имеет один неспаренный электрон ($S=1/2$) и поэтому парамагнитен. В молекуле H_2 электроны спарены ($S=0$), и она диамагнитна.

2-9. Гомонуклеарные двухатомные молекулы элементов второго периода периодической системы

Перейдем теперь к атомам элементов, расположенных во втором периоде периодической системы элементов Менделеева, а именно Li, Be, B, C, N, O, F и Ne.

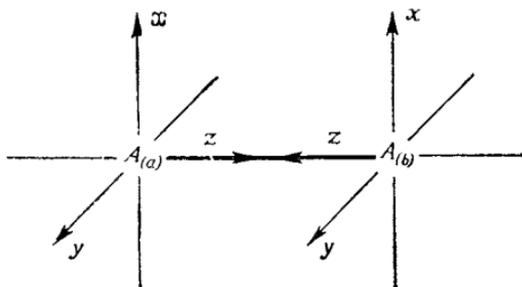


Рис. 20. Система координат для молекулы типа A_2 .

Валентными орбиталями этих атомов являются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали. Прежде всего необходимо выбрать систему координат для любой гомонуклеарной молекулы типа A_2 , ввиду того что различные $2p$ -орбитали по-разному ориентированы в пространстве. В качестве *единой оси для всех молекул* мы выбираем ось z (рис. 20). Молекулярные орбитали будут получаться при сложении или вычитании атомных орбиталей, способных перекрываться между собой.

σ -Орбитали

Как видно из рис. 21, $2s$ - и $2p_z$ -орбитали могут перекрываться, давая молекулярные σ -орбитали. Нор-

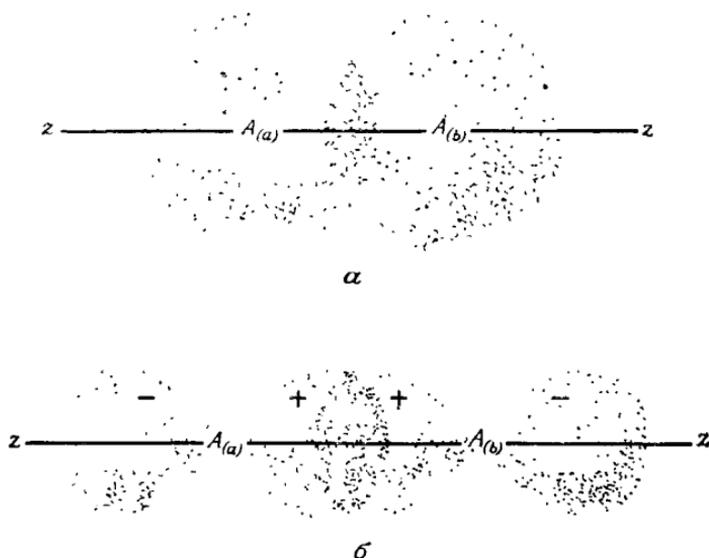


Рис. 21. (а) Перекрывание двух валентных $2s$ -орбиталей молекулы A_2 . (б) Перекрывание двух валентных $2p_z$ -орбиталей молекулы A_2 .

мированные функции для них имеют следующий вид:

$$\psi(\sigma_s^{cb}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a + 2s_b), \quad (69)$$

$$\psi(\sigma_s^{pazp}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a - 2s_b), \quad (70)$$

$$\psi(\sigma_z^{cb}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{z_a} + 2p_{z_b}), \quad (71)$$

$$\psi(\sigma_z^{pazp}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{z_a} - 2p_{z_b}). \quad (72)$$

Отметим, что молекулярные σ_z -орбитали симметричны относительно оси z .

π-Орбитали

Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ не обладают осевой симметрией относительно оси z . При перекрывании двух $2p_x$ -орбиталей возникает молекулярная орбиталь, изображенная на рис. 22. По одну сторону от оси z такая молекулярная волновая функция имеет знак $+$, по другую сторону — знак $-$. Таким образом, при повороте на 180° вокруг оси z эта орбиталь меняет знак на противоположный. Исходная орбиталь может быть при этом получена умножением функции на -1 . Иначе говоря, такая орбиталь имеет, как показано на рис. 23, узловую плоскость, совпадающую с плоскостью xy . Молекулярные орбитали такого типа носят название *π-орбиталей*. Очевидно, что при перекрывании двух атомных $2p_y$ -орбиталей получается молекулярная π-орбиталь, для которой узловой плоскостью является плоскость xz . Существуют π-связывающие ($\pi^{св}$) и π-разрыхляющие ($\pi^{разр}$) молекулярные орбитали; более устойчивые $\pi^{св}$ -орбитали характеризуются повышенной плотностью электронов в области между двумя ядрами (по обе стороны от узловой плоскости). Менее устойчивая $\pi^{разр}$ -орбиталь в области между ядрами имеет узел. На рис. 24 показаны граничные поверхности молекулярных σ- и π-орбиталей для молекул типа A_2 , образованных за счет валентных $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов. Нормированные волновые функции для π-МО имеют следующий вид:

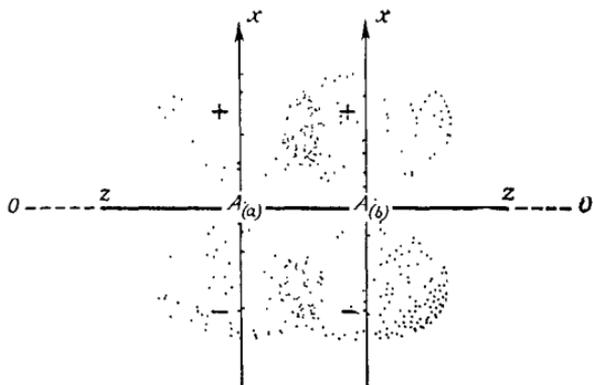
$$\psi(\pi_x^{св}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x_a} + 2p_{x_b}), \quad (73)$$

$$\psi(\pi_x^{разр}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x_a} - 2p_{x_b}), \quad (74)$$

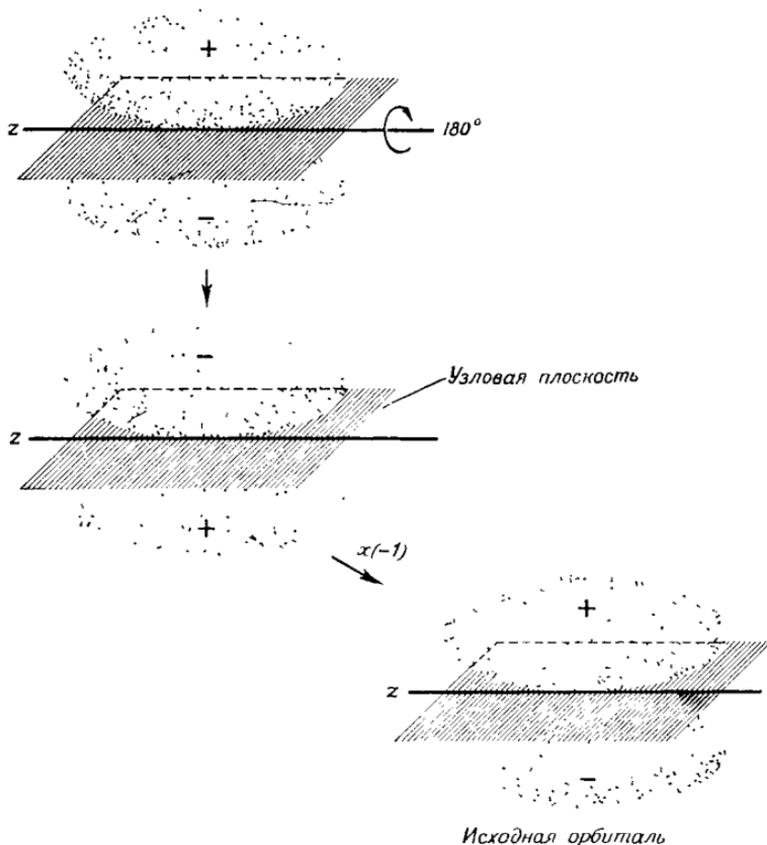
$$\psi(\pi_y^{св}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y_a} + 2p_{y_b}), \quad (75)$$

$$\psi(\pi_y^{разр}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y_a} - 2p_{y_b}). \quad (76)$$

Составим теперь диаграмму энергетических уровней таких молекулярных орбиталей. Известно, что в многоэлектронных атомах $2s$ -уровень значительно более устойчив, чем $2p$. Например, в эмиссионном спектре атома



Р и с. 22. Перекрытие $2p_x$ -орбиталей в молекуле A_2 .



Р и с. 23. Поворот π -МО на 180° вокруг оси, проходящей через ядра.

лития имеется красная линия с энергией 1,85 эв, обусловленная переходом электрона с $2p$ -орбитали на $2s$.

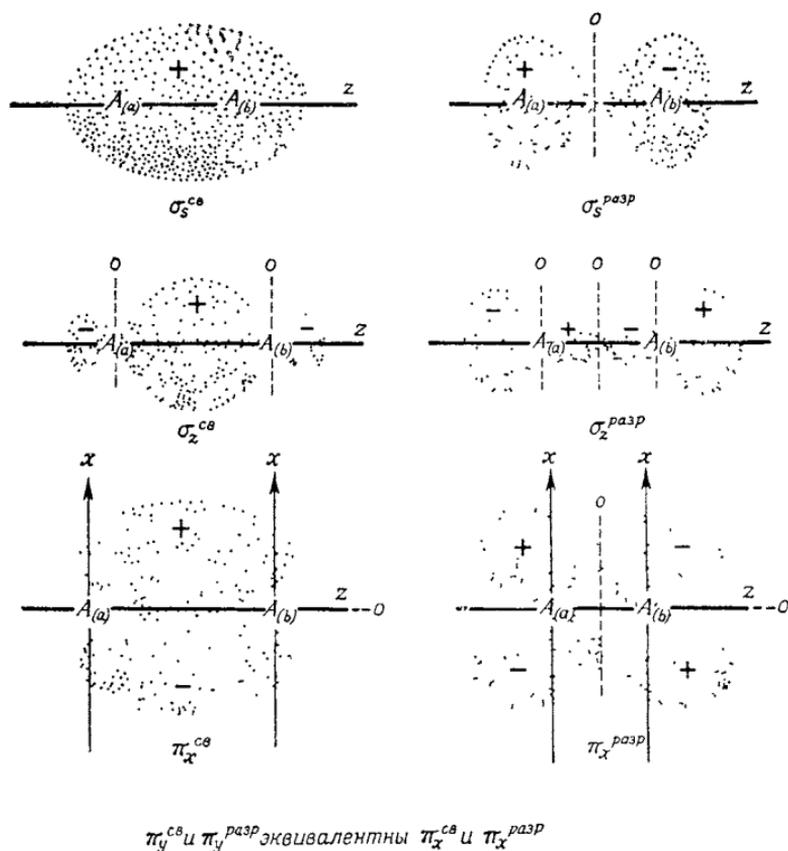


Рис. 24. Граничные поверхности σ - и π -МО, образованных за счет валентных s - и p -орбиталей в гомонуклеарной двухатомной молекуле.

В атоме фтора разность энергий $2s$ - и $2p$ -уровней превышает 20 эв. Поэтому на диаграмме энергетических уровней $2p$ -орбиталь следует поместить выше $2s$ -орбитали*. Далее изобразим $\sigma^{св}$ -, $\sigma^{разр}$ -, $\pi^{св}$ -, и $\pi^{разр}$ -орбитали,

* Энергии орбиталей нейтральных атомов приведены в приложении

учитывая большую устойчивость связывающих и меньшую устойчивость разрыхляющих энергетических уровней. Такие диаграммы приведены на рис. 25.

Относительное расположение σ_z^{cb} - и π_{xy}^{cb} -уровней в общем случае неопределенно. Если энергии σ_z^{cb} - и π_{xy}^{cb} -уровней отличаются значительно, то, вероятно, σ_z^{cb} -орбиталь более устойчива, чем π_{xy}^{cb} , как это изображено на рис. 25. Следует подчеркнуть, что при достаточно большой разности энергий $2s$ - и $2p$ -уровней молекулярную σ_s -орбиталь с хорошим приближением можно считать составленной только из двух атомных $2s$ -орбиталей. В случае же малой разности энергий между $2s$ - и $2p$ -уровнями, применяя метод ЛКАО—МО, их следует учитывать совместно. В таком случае наиболее устойчивой МО окажется комбинация

$$\Psi(\sigma_s^{cb}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\tau^2)}} (2s_a + \tau 2p_{z_a} + 2s_b + \tau 2p_{z_b}),$$

где коэффициент τ меньше единицы и является мерой относительного участия $2p$ -орбитали в σ_s^{cb} -МО.

Дополнительная стабилизация σ_s^{cb} и σ_s^{pazp} за счет такой гибридизации должна сопровождаться дестабилизацией σ_z^{cb} - и σ_z^{pazp} -уровней, причем эти орбитали приобретают частичный $2s$ -характер. Этот эффект схематически изображен на рис. 26.

В конечном счете любая заметная s — p -гибридизация приводит к тому, что σ_z^{cb} -орбиталь становится менее устойчивой, чем π_{xy}^{cb} (рис. 25, б). В дальнейшем мы увидим, что у всех двухатомных молекул, для которых имеются надежные экспериментальные данные, σ_z^{cb} -орбиталь менее устойчива, чем $\pi_{x,y}^{cb}$.

На рис. 25 энергетические уровни орбиталей π_x^{cb} и π_y^{cb} изображены одинаковыми. Интегралы перекрывания для этих орбиталей равны между собой. Таким образом, молекулярные орбитали π_x^{cb} и π_y^{cb} имеют

одинаковую энергию, или, в общепринятой терминологии, являются *вырожденными*.

Используя полученные представления об энергетических уровнях молекулярных орбиталей, рассмотрим

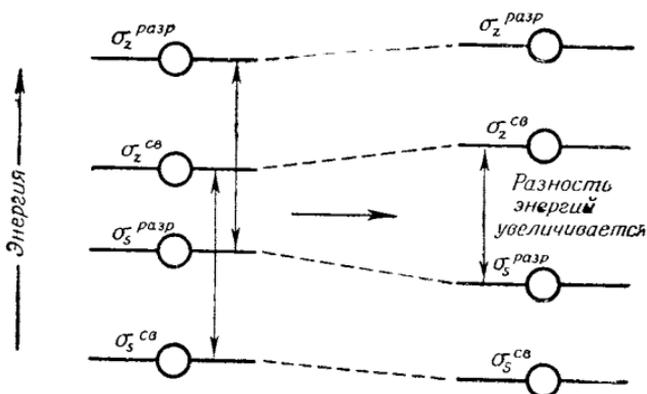


Рис. 26. Схема влияния взаимодействия $\sigma_s - \sigma_z$ на энергию уровней $\sigma_s^{св}$, $\sigma_s^{разр}$, $\sigma_z^{св}$ и $\sigma_z^{разр}$.

электронное строение молекул типа A_2 , состоящих из элементов второго периода периодической системы.

Молекула Li_2

В атоме лития имеется один валентный $2s$ -электрон. Разность энергий $2s$ - и $2p$ -состояний невелика, поэтому связывающая МО $\sigma_s^{св}$ в молекуле Li_2 , несомненно, приобретает заметный p -характер. Основное состояние молекулы имеет электронную конфигурацию $(\sigma_s^{св})^2$, так как оба валентных электрона находятся на $\sigma_s^{св}$ -МО. Отсутствие неспаренных электронов в этой молекуле доказано экспериментально. Поскольку на связывающей МО находятся два электрона, а разрыхляющая МО не занята, в Li_2 имеется одна чистая связь. Длина этой связи равна 2,67 Å. Заметное увеличение межатомного расстояния по сравнению с расстоянием в молекуле H_2 ($R=0,74$ Å) в некоторой мере обусловлено экранированием валентных $\sigma_s^{св}$ -электронов электронами на

внутренних $1s$ -орбиталях. Такое экранирование должно уменьшать взаимное притяжение между ядром и валентными электронами. Кроме того, в молекуле Li_2 проявляется взаимное отталкивание двух $1s$ -электронных пар — эффект, отсутствующий в молекуле H_2 и также способствующий увеличению межатомного расстояния. Энергии связей в H_2 и Li_2 составляют соответственно 103 и 25 ккал/моль. Понижение энергии связи в случае Li_2 , несомненно, тоже обусловлено наличием внутренних $1s$ -электронных пар.

Молекула Be_2

Валентная конфигурация атома бериллия $2s^2$. Молекула Be_2 должна иметь электронную конфигурацию $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2$, которая соответствует отсутствию связей $[(2-2)/2=0]$. Как и следует ожидать, молекула Be_2 не обнаружена.

Молекула B_2

Валентная конфигурация атома бора $2s^2 2p^1$. Электронная конфигурация молекулы B_2 определяется относительным расположением молекулярных уровней σ_z^{cb} и $\pi_{x,y}^{cb}$. Экспериментальные данные указывают на наличие в молекуле B_2 двух неспаренных электронов, находящихся на уровне $\pi_{x,y}^{cb}$. Таким образом, в основном состоянии B_2 имеет электронную конфигурацию $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^2$, что соответствует одной результирующей связи. Межатомное расстояние в B_2 составляет 1,59 Å, энергия связи равна 69 ккал/моль.

Молекула C_2

Валентная конфигурация атома углерода $2s^2 2p^2$. Молекулярные уровни σ_z^{cb} и $\pi_{x,y}^{cb}$ располагаются таким образом, что конфигурации $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^4$ и $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^3(\sigma_z^{cb})$ энергетически почти эквивалентны. В настоящее время принято считать основным состоянием с конфигурацией $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^4$ (выигрыш в

энергии по сравнению со второй возможной конфигурацией не превышает 0,1 эв). Количество неспаренных электронов в указанном состоянии равно нулю. Данная конфигурация отвечает наличию двух π -связей. Это означает, что σ_z^{cb} должна иметь в C_2 значительно более высокую энергию, чем $\pi_{x,y}^{cb}$, так как низшее состояние конфигурации $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^3(\sigma_z^{cb})$ имеет два неспаренных электрона (вспомните первое правило Гунда). Наличие в C_2 двух связей согласуется с найденным экспериментально значением энергии связи 150 ккал/моль и межатомным расстоянием R 1,31 Å.

Молекула N_2

Валентная конфигурация атома азота $2s^22p^3$. В соответствии с экспериментально установленным диамагнетизмом молекулы N_2 ее электронная конфигурация имеет вид $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^4(\sigma_z^{cb})^2$. В молекуле азота три результирующие связи (одна σ и две π). Такое количество связей является максимальным для молекул типа A_2 . Молекула отличается очень большой устойчивостью, исключительно высоким значением энергии связи (225 ккал/моль) и очень коротким межатомным расстоянием ($R=1,10$ Å).

Часто встречается утверждение, что высшим занятым уровнем в молекуле N_2 является уровень $\pi_{x,y}^{cb}$. Однако известно, что ионизация молекулы N_2 приводит к образованию иона N_2^+ , в котором отсутствует не $\pi_{x,y}^{cb}$, а σ_z^{cb} -электрон и электронная конфигурация которого имеет вид $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{cb})^4(\sigma_z^{cb})$. Таким образом, высшей занятой орбиталью в N_2 следует считать σ_z^{cb} .

Молекула O_2

Конфигурация основного состояния атома кислорода $2s^22p^4$. Электронная конфигурация молекулы O_2 $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\sigma_z^{cb})^2(\pi_{x,y}^{cb})^4(\pi_x^{разр})(\pi_y^{разр})$. Два электрона на орбиталях $\pi_{x,y}^{разр}$ имеют в основном состоянии одинаковый спин. Таким образом, молекула O_2 имеет два

неспаренных электрона. Действительно, молекула O_2 парамагнитна, и найденная экспериментально величина ее парамагнетизма отвечает наличию двух неспаренных электронов. Предсказание парамагнетизма молекулы кислорода с помощью метода молекулярных орбиталей вызвало большой интерес к этой теории, поскольку в рамках представлений Льюиса об образовании химической связи наличие двух неспаренных электронов в молекуле O_2 было совершенно необъяснимо.

В молекуле кислорода имеются две связи (одна σ , другая π). Энергия связи в O_2 составляет 118 ккал/моль, межатомное расстояние равно 1,21 Å. Весьма интересно и поучительно проследить, как меняется межатомное расстояние при изменении числа электронов на уровне $\pi_{x,y}^{\text{разр}}$. Точное значение R в нейтральной молекуле составляет 1,2074 Å. Межатомное расстояние в молекулярном ионе O_2^+ , который получается при удалении одного электрона с уровня $\pi_{x,y}^{\text{разр}}$ понижено до 1,1227 Å. Уменьшение межатомного расстояния обусловлено тем, что формально число связей в этом случае возрастает с двух до $2\frac{1}{2}$. Наоборот, введение дополнительного электрона на уровень $\pi_{x,y}^{\text{разр}}$ при образовании иона O_2^- сопровождается увеличением расстояния до 1,26 Å. В двухзарядном ионе O_2^{2-} величина R возрастает еще больше, достигая 1,49 Å. Это согласуется с предсказанным теорией МО числом связей в этих ионах — $1\frac{1}{2}$ для O_2^- и 1 для O_2^{2-} .

Молекула F_2

Конфигурация атома фтора $2s^2 2p^5$. Электронная конфигурация молекулы F_2 $(\sigma_s^{\text{св}})^2 (\sigma_s^{\text{разр}})^2 (\sigma_z^{\text{св}})^2 (\pi_{x,y}^{\text{св}})^4 (\pi_{x,y}^{\text{разр}})^4$, что отвечает образованию одной результирующей связи и отсутствию неспаренных электронов. Такая структура согласуется с диамагнетизмом молекулярного фтора, энергией связи, равной 36 ккал/моль, и межатомным расстоянием R 1,42 Å.

Молекула Ne₂

Неон обладает заполненной электронной оболочкой с конфигурацией 2s²2p⁶. Гипотетическая молекула Ne₂ должна была бы иметь конфигурацию $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\sigma_z^{св})^2(\pi_{x,y}^{св})^4(\pi_{x,y}^{разр})^4(\sigma_z^{разр})^2$, соответствующую отсутствию связей. До настоящего времени нет никаких экспериментальных данных, которые указывали бы на возможность существования устойчивой молекулы неона.

2-10. Другие молекулы A₂

При обсуждении строения любых молекул типа A₂ можно воспользоваться диаграммой энергетических уровней МО для молекул элементов второго периода периодической системы (рис. 25), изменив соответствующим образом значение квантового числа n.

Молекулы Na₂, K₂, Rb₂, Cs₂

Двухатомные молекулы всех щелочных металлов в основном состоянии имеют конфигурацию $(\sigma_s^{св})^2$ с одной σ-связью. Все они диамагнитны. Межатомные расстояния и энергии связей в молекулах Li₂, Na₂, K₂, Rb₂ и Cs₂ приведены в табл. 7. При переходе от Li₂ к Cs₂ межатомное расстояние равномерно возрастает, а энергия

Таблица 7

Межатомные расстояния и энергии связей в молекулах щелочных металлов ^а

Молекула	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
Li ₂	2,672	25
Na ₂	3,078	17,3
K ₂	3,923	11,8
Rb ₂		10,8
Cs ₂		10,4

^а Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. II.5.1.

связи понижается. Эти изменения, по-видимому, связаны с экранированием валентных $\sigma_{\zeta}^{\text{в}}$ -электронов электронами внутренних слоев, которое возрастает от Li_2 к Cs_2 .

Молекулы Cl_2 , Br_2 , I_2

Основное состояние молекул галогенов отвечает конфигурации $(\sigma_s^{\text{св}})^2(\sigma_s^{\text{разр}})^2(\sigma_z^{\text{св}})^2(\pi_{x,y}^{\text{св}})^4(\pi_{x,y}^{\text{разр}})^4$, в которой имеется одна σ -связь. Все молекулы диамагнитны. В табл. 8 приведены энергии связей и межатомные расстояния в молекулах хлора, брома и йода. Величина R возрастает от фтора к йоду, однако энергия связи меняется нерегулярно: увеличиваясь от фтора к хлору, при дальнейшем переходе от хлора к йоду она снова уменьшается. Повышенная прочность молекулы хлора по сравнению с молекулой фтора, по-видимому, обусловлена меньшим взаимным отталкиванием электронных пар на π -орбиталях в Cl_2 . Существует также мнение, что ослабление отталкивания связано с частичным включением в π -МО пустых атомных $3d$ -орбиталей хлора. В результате такого $p_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействия электронные пары распространяются в большем объеме пространства, и их взаимное отталкивание понижается. К такому объяснению можно, однако, и не прибегать, поскольку из спектроскопических данных известно, что взаимное отталкивание $2p$ -электронов в атоме фтора значительно сильнее, чем отталкивание $3p$ -электронов в атоме хлора.

Таблица 8

Межатомные расстояния и энергии связей в молекулах галогенов^a

Молекула	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
F_2	1,418	36
Cl_2	1,988	57,07
Br_2	2,283	45,46
I_2	2,667	35,55

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1.

2-11. Символы термов линейных молекул

Электронные состояния линейных молекул можно классифицировать по значениям момента количества движения и спина, т. е. по термам, аналогичным термам Расселла — Саундерса для атомов. При выборе системы координат ось двухатомной молекулы принимается за ось z . Атомные орбитали, из которых образована молекулярная орбиталь, имеют одинаковые значения квантового числа m_l . Таким образом, разным типам МО соответствуют определенные значения m_l (см. табл. 9).

Таблица 9

Обозначения квантовых чисел МО
в линейных молекулах

Молекулярные орбитали	m_l	Атомные орбитали
σ	0	s, p_z, d_{z^2}
π	± 1	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}
δ	± 2	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$

Термы молекул записываются в виде

$$^{2S+1}|M_L|,$$

где S имеет тот же смысл, что и для атомов. Обозначения различных M_L -состояний приведены в табл. 10.

Таблица 10

Символы состояний и соответствующие им значения M_L в линейных молекулах

Состояние	M_L
Σ	0
Π	± 1
Δ	± 2
Φ	± 3

Разберем процедуру нахождения термов многоэлектронных молекул на двух примерах.

Пример 2-1

Терм основного состояния молекулы H_2 определяем следующим образом.

1. Находим M_L . Два электрона располагаются на $\sigma^{св}$ -МО (см. рис. 18), что соответствует конфигурации $(\sigma^{св})^2$. Это наиболее устойчивое состояние молекулы H_2 МО σ -типа, поэтому для каждого электрона $m_l=0$. Следовательно,

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = 0 + 0 = 0.$$

Такое состояние обозначается Σ .

2. Находим M_S . Поскольку $m_l=0$ для обоих электронов, они должны обладать различными значениями m_s (принцип Паули). Таким образом,

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0,$$

т. е. $M_S=0$, $S=0$ Терм Σ представляет собой $^1\Sigma$.

На примере молекулы H_2 мы убедились в том, что заполненным молекулярным орбиталям всегда соответствуют значения $M_L=0$ и $M_S=0$, так как на любой заполненной орбитали каждому положительному значению m_l соответствует равное ему по абсолютной величине отрицательное значение m_l . Это правило справедливо и в отношении m_s : на заполненных орбиталях всегда находятся пары электронов с противоположными спинами. Это обстоятельство заметно упрощает определение термов многоэлектронных молекул, поскольку значительная часть электронов на различных МО обычно представляет собой пары с противоположными спинами.

Пример 2-2

Определим теперь терм основного состояния молекулы O_2 . Электронная конфигурация O_2 представляет собой $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\sigma_z^{св})^2(\pi_{x,y}^{св})^4(\pi_{x,y}^{разр})^2$. Все орбитали, кроме $\pi_{x,y}^{разр}$, за-

* В случае некоторых линейных молекул полное описание терма требует дополнительных обозначений, связанных с типом симметрии молекулярной волновой функции. В частности, полный терм основного состояния H_2 представляет собой $^1\Sigma_g^-$. Подробное описание этих обозначений приводится в книге Wallhausen C. J., Gray H. B., *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, 1964, Chap. 3.

полнены и отвечают значению $M_L=0$. Два электрона на $\pi_{x,y}^{\text{разр-МО}}$ можно расположить различными способами, как указано в табл. 11.

Таблица 11

Значения M_L, M_S к примеру 2-2

M_L	M_S		
	1	0	-1
2		$(\overset{-}{\pi}_1 \overset{-}{\pi}_{-1})$	
1			
0	$(\overset{+}{\pi}_1 \overset{+}{\pi}_{-1})$	$(\overset{+}{\pi}_1 \overset{-}{\pi}_{-1})$ $(\overset{-}{\pi}_1 \overset{-}{\pi}_{-1})$	$(\overset{-}{\pi}_1 \overset{-}{\pi}_{-1})$
-1			
-2		$(\overset{+}{\pi}_{-1} \overset{-}{\pi}_{-1})$	

Здесь имеется терм с $M_L=+2, -2$ и $M_S=0$ ($S=0$). Его символ ${}^1\Delta$. Затем имеется терм с $M_L=0$ и $M_S=+1, 0, -1$ ($S=1$). Его обозначение ${}^3\Sigma$. Наконец, остается одно микросостояние с $M_L=0$ и $M_S=0$ ($S=0$). Это ${}^1\Sigma$ -терм.

Основное состояние может представлять собой ${}^1\Delta, {}^3\Sigma$ или ${}^1\Sigma$. В соответствии с первым правилом Гунда основное состояние должно иметь наибольшую мультиплетность спина. Следовательно, основным состоянием является ${}^3\Sigma$. Это состояние отвечает наличию двух неспаренных электронов. Как уже упоминалось ранее, такое предсказание на основании теории МО хорошо согласуется с результатами магнитных измерений, согласно которым молекула O_2 парамагнитна, и величина ее парамагнетизма соответствует двум неспаренным электронам ($S=1$). Спектроскопические данные также указывают на то, что основное состояние молекулы O_2 отвечает терму ${}^3\Sigma$.

В табл. 12 перечислены термы основных состояний и некоторые другие характеристики различных гомонуклеарных молекул.

Таблица 12

Свойства гомонуклеарных двухатомных молекул^а

Молекула	Основное состояние	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
Ag ₂	$1\Sigma ?$		39
As ₂	1Σ		91
Au ₂	$1\Sigma ?$		52
B ₂	3Σ	1,589	69
Bi ₂	1Σ		39,2
Br ₂	1Σ	2,283	45,46
C ₂	$1\Sigma (3\Pi) \delta$	1,3117	150
Cd ₂	$1\Sigma ?$		2,1
Cl ₂	1Σ	1,988	57,07
Cl ₂ ¹	2Π	1,891	
Cs ₂	1Σ		10,4
Cu ₂	1Σ		47
D ₂	1Σ	0,7416	
F ₂	1Σ	1,418	36
Ga ₂			35
Ge ₂			65
H ₂	1Σ	0,7415	103,24
H ₂ ⁺	2Σ	1,06	61,06
He ₂ ⁺	2Σ	1,08	
Hg ₂	1Σ		3,2
I ₂	1Σ	2,6666	35,55
K ₂	1Σ	3,923	11,8
Li ₂	1Σ	2,672	25
N ₂	1Σ	1,0976	225,0
N ₂ ⁺	2Σ	1,116	
Na ₂	1Σ	3,078	17,3
O ₂	3Σ	1,20741	117,96
O ₂ ⁺	2Π	1,1227	
O ₂ ⁻	$2\Pi ?$	1,26	
O ₂ ²⁻	$1\Sigma ?$	1,49	
P ₂	1Σ	1,8943	116,0

Продолжение табл. 12

Молекула	Основное состояние	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
Pb ₂			23
Rb ₂	¹ Σ		10,8
S ₂	³ Σ	1,887	83
Sb ₂	¹ Σ		69
Se ₂	³ Σ	2,152	65
Si ₂		2,252	75
Sn ₂			46
Te ₂		2,59	53
Zn ₂	¹ Σ?		6

^a Герцберг Г., Спектры двухатомных молекул, Издательство, 1954, табл. 39, Cottrell I. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1; Sutton L. E., Ed, Interatomic Distances, Special Publication № 11, The Chemical Society, London, 1958.

^б Краткое обсуждение основного состояния молекулы С₂ можно найти в книге Linnett J. W., Wave Mechanics and Valency, Methuen, London, 1960, p. 134.

2-12. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы

Двухатомные молекулы, состоящие из атомов разных элементов, называются *гетеронуклеарными*. В качестве примера рассмотрим молекулу гидрида лития LiH.

Валентные орбитали лития $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$, валентная орбиталь водорода $1s$. На рис. 27 показано перекрывание $1s$ -орбитали атома водорода с $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталями атома лития. Прежде всего определим типы молекулярных орбиталей. $1s$ -Орбиталь H и $2s$ - и $2p_z$ -орбитали Li являются валентными σ -орбиталями. Таким образом, для образования МО можно использовать комбинации атомных $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей лития с $1s$ -орбиталью водорода. Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ лития являются валентными π -орбиталями, и они не могут взаимодействовать с $1s$ -орбиталью атома водорода, принадлежащей к σ -типу. Перекрывание между этими орбиталями, как видно из рис. 27, равно нулю.

Рассмотрим систему σ -МО подробнее $2s$ -Уровень Li более устойчив, чем $2p$, поэтому можно полагать, что

σ^{cv} -МО образуется главным образом за счет $1s$ -орбитали атома водорода и $2s$ -орбитали атома лития.

Важно также отметить, что $1s$ -орбиталь водорода значительно более устойчива, чем $2s$ -орбиталь лития.

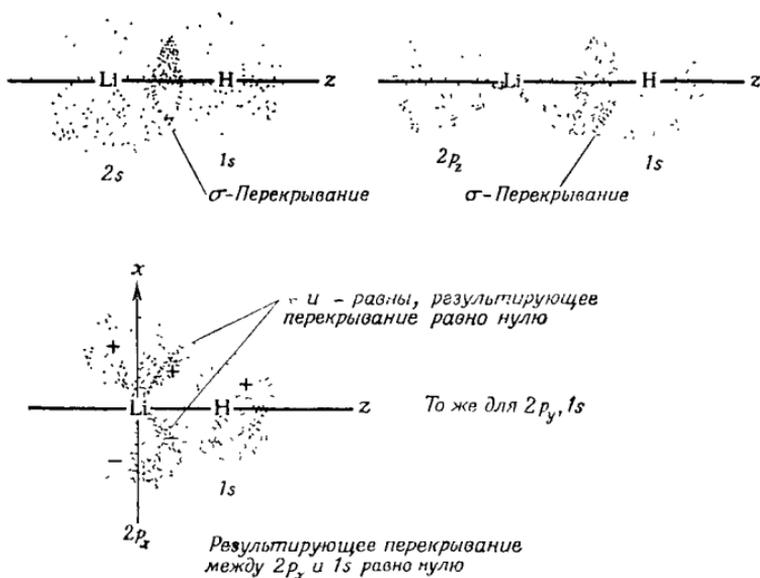


Рис. 27. Перекрывание $1s$ -орбитали атома водорода с валентными орбиталями атома лития.

В свободных атомах разность энергий этих уровней очень велика, так как первый потенциал ионизации лития ($1s^2 2s \rightarrow 1s^2$) равен 5,4 эв, а водорода 13,6 эв. Вследствие значительно большей устойчивости $1s$ -орбитали водорода электрон, находящийся на σ^{cv} -МО, будет проводить большую часть своего времени вблизи атома водорода.

σ^{cv} -Орбиталь изображена на рис. 28. Аналитически эту орбиталь можно представить следующим образом:

$$\psi(\sigma^{cv}) = C_1 2s + C_2 2p_z + C_3 1s. \quad (77)$$

В данном случае $C_3 > C_1 > C_2$, а числовые значения этих коэффициентов ограничены условием нормировки [уравнение (46)].

Вследствие того, что в образовании МО могут участвовать и $2s$ -, и $2p_z$ -орбитали атома Li, должны существовать два разрыхляющих $\sigma^{\text{разр}}$ -уровня: один за счет $2s$, другой за счет $2p_z$. Обе $\sigma^{\text{разр}}$ -орбитали располагаются

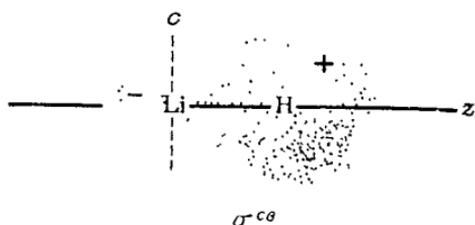


Рис. 28. Граничная поверхность связывающей σ -МО в молекуле LiH.

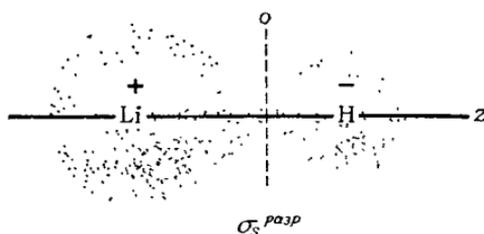
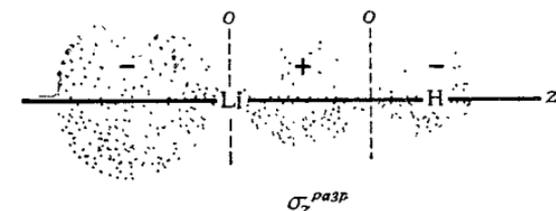


Рис. 29. Граничные поверхности $\sigma_s^{\text{разр}}$ - и $\sigma_z^{\text{разр}}$ -МО в молекуле LiH.



основном вблизи атома Li, как показано на рис. 29. Их приближенные волновые функции следующие:

$$\psi(\sigma_s^{\text{разр}}) = C_4 2s - C_5 1s, \quad C_4 > C_5, \quad (78)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{разр}}) = C_6 2p_z - C_7 1s, \quad C_6 > C_7. \quad (79)$$

2-13. Схема энергетических уровней МО гидрида лития LiH

Такая схема изображена на рис. 30. В левой части диаграммы находятся валентные орбитали атома лития, причем $2p$ -уровень расположен выше $2s$ -уровня. Справа

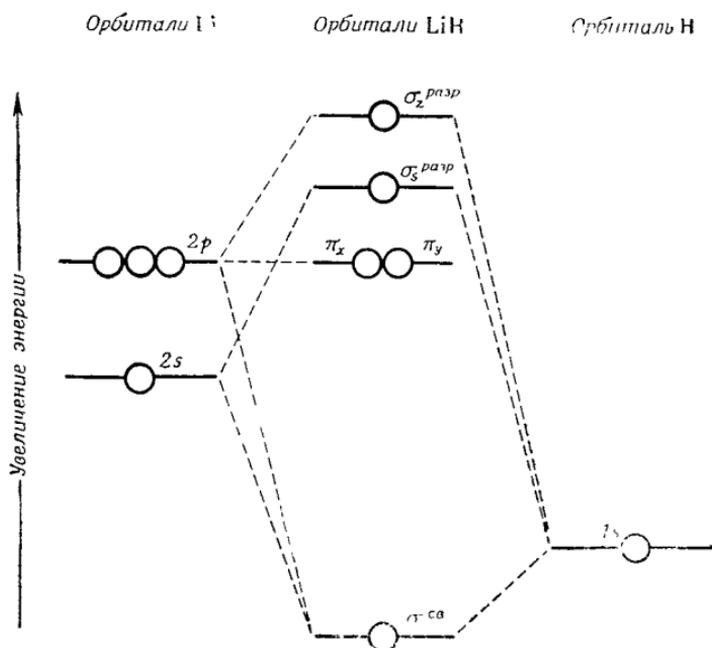


Рис. 30 Энергетические уровни орбиталей молекулы LiH.

показан $1s$ -уровень атома водорода, который лежит ниже $2s$ -уровня Li в соответствии с разностью их энергий.

В середине диаграммы находятся уровни $\sigma^{св}$ - и $\sigma^{разр}$ -МО. $\sigma^{св}$ -Орбиталь несколько более устойчива, чем атомная $1s$ -орбиталь H. На диаграмме ясно видно, что эта МО образуется в основном за счет $1s$ -орбитали. Участие в ней $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей значительно меньше. $\sigma_{2s}^{разр}$ -МО менее устойчива, чем валентная $2s$ -орбиталь Li. Она образована из $2s$ -орбитали лития и $1s$ -орбитали водорода, причем главным образом за счет $2s$ -орбитали атома ли-

тия $\sigma_z^{p^+p^-}$ -Орбиталь менее устойчива, чем $2p_z$, и она имеет заметно выраженный $2p_z$ -характер.

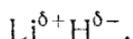
Уровень атомных $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей Li совпадает с уровнем МО π -типа. В атоме H нет валентных орбиталей, способных участвовать в образовании π -орбиталей, поэтому такие орбитали могут образоваться только за счет $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей лития.

2-14. Основное состояние LiH

Связь в молекуле LiH образуется за счет двух электронов: одного валентного электрона водорода ($1s$) и одного валентного электрона атома лития ($2s$). Разместим эти электроны на МО, пользуясь диаграммой энергетических уровней (рис. 30). Расположив оба электрона на σ^{c^b} -МО, получаем основное состояние с конфигурацией

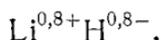
$$(\sigma^{c^b})^2 = 1\Sigma.$$

Оба электрона на σ^{c^b} -МО проводят в области ядра атома водорода значительно большую часть времени, чем в области ядра атома лития, вследствие чего центры тяжести положительных и отрицательных зарядов молекулы в основном состоянии не совпадают. Поэтому на Li возникает частичный положительный, а на H — частичный отрицательный заряд:



В предельном случае, если бы оба электрона постоянно находились только вблизи атома H, молекула превратилась бы в два иона, Li^- и H^- , при этом $\delta=1$. Такие молекулы называются *ионными*. Ионные двухатомные молекулы образуются только в том случае, если валентная орбиталь одного атома значительно устойчивее валентной орбитали другого атома. Вероятно, молекула LiH не принадлежит к такому предельному типу молекул, и она имеет лишь *частично ионный характер*. Степень ионности можно определить, вычислив коэффициенты C_1 , C_2 и C_3 в уравнении (77). К сожалению, такой расчет слишком сложен, чтобы его можно было привести

в настоящей книге. По данным одного из таких расчетов, распределение зарядов таково:



т. е. связь в молекуле LiH на 80% имеет ионный характер.

2-15. Дипольные моменты

Разделение зарядов в основном состоянии гетеронуклеарных двухатомных молекул типа LiH обуславливает наличие в них *электрического дипольного момента*. Дипольный момент равен произведению заряда на расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов:

$$\text{Дипольный момент} = \mu = eR. \quad (80)$$

Обычно R выражают в сантиметрах, а e — в электростатических единицах (эл. ст. ед.); тогда μ выражается также в эл. ст. ед. Заряд электрона равен $4,8 \times 10^{-10}$ эл. ст. ед., а расстояния — порядка 10^{-8} см (1 Å). Дипольный момент — величина порядка 10^{-18} эл. ст. ед. Удобно выражать дипольный момент в единицах Дебая (D), так как $1D = 10^{-18}$ эл. ст. ед. Если в качестве первого приближения принять, что центры тяжести разделенных зарядов совпадают с ядрами, то вместо R в уравнение (80) можно просто подставить межатомное расстояние, или длину связи в молекуле.

Поскольку дипольные моменты определяют экспериментально, ионный характер связи в гетеронуклеарных двухатомных молекулах можно оценить количественно. Дипольный момент LiH равен 5,9 единиц Дебая (5,9 D). Поскольку $R = 1,60$ Å (т. е. $1,60 \cdot 10^{-8}$ см), для чисто ионной структуры дипольный момент должен быть равен 7,7 D . Таким образом, частичный заряд на ядрах будет приблизительно 0,77, т. е. связь в молекуле LiH на 77% ионная. Эта величина хорошо согласуется со значением, вычисленным теоретически и приведенным в конце предыдущего раздела (80%).

В табл. 13 приводятся дипольные моменты некоторых двухатомных молекул.

Таблица 13

Дипольные моменты некоторых
двухатомных молекул^a

Молекула	Дипольный момент, D
LiH	5,88
HF	1,82
HCl	1,07
HBr	0,79
HI	0,38
O ₂	0
CO	0,12
NO	0,15
ICl	0,65
BrCl	0,57
FCI	0,88
FBr	1,29
KF	8,60
KI	9,24

^a Mc Clellan A. L., Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman, San Francisco, 1963.

2-16. Электроотрицательность

Если валентная орбиталь одного атома более устойчива, чем валентная орбиталь другого атома двухатомной молекулы, то такую орбиталь называют более *электроотрицательной*. Полезное понятие электроотрицательности ввел в 30-х годах американский химик Лайнус Полинг. В широком смысле электроотрицательность можно определить как способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Однако можно полагать, что различные атомные орбитали обладают различной электроотрицательностью, и, следовательно, электроотрицательность атома может быть различной в зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании связи.

Далее, электроотрицательность атома в молекуле обычно тем выше, чем больше положительный заряд на данном атоме в молекуле.

Значения электроотрицательности по Полингу определяются путем сравнения энергии диссоциации различных молекул, содержащих данный атом. Энергия диссоциации (D) молекулы LiH составляет 58, для Li_2 25 и для H_2 103 ккал/моль. Мы знаем, что связи в молекулах Li_2 и H_2 относятся к разряду чисто ковалентных связей, т. е. в обеих молекулах электроны на $\sigma^{\text{ов}}$ -уровнях принадлежат в равной мере обоим атомам. Если бы связь в LiH была чисто ковалентной, то величина D_{LiH} определялась бы как среднее геометрическое из D_{H_2} и D_{Li_2} :

$$D_{\text{LiH}} \stackrel{?}{=} \sqrt{D_{\text{H}_2} \cdot D_{\text{Li}_2}}. \quad (81)$$

Среднее геометрическое составляет только 51 ккал/моль, на 7 ккал/моль меньше истинного значения D_{LiH} . Этот результат является следствием общего правила, что энергия диссоциации молекулы AB почти всегда больше, чем среднее геометрическое из энергии диссоциации молекул A_2 и B_2 . Еще более ярким примером является молекула BF . Энергии диссоциации для B_2 , F_2 и BF равны соответственно 69, 36 и 195 ккал/моль. Среднее геометрическое равно:

$$D_{\text{BF}} \stackrel{?}{=} \sqrt{69 \cdot 36} = 50 \neq 195. \quad (82)$$

«Избыточная» энергия связи в молекуле AB , по-видимому, обусловлена электростатическим притяжением между частично ионизированными формами A и B :



Полинг назвал эту «избыточную» энергию связи в молекуле с частично ионным характером *ионной энергией резонанса*. Обозначив ее Δ , получаем выражение

$$\Delta = D_{\text{AB}} - \sqrt{D_{\text{A}_2} \cdot D_{\text{B}_2}}. \quad (83)$$

Разность электроотрицательностей двух атомов, A и B , определяется как

$$\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}} = 0,208 \sqrt{\Delta}, \quad (84)$$

Электроотрицательность атомов ¹

Таблица 14

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	
H 2,20																	
Li 0,98	Be 1,57												B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31												Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33		Mo 2,16			Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05		I 2,66	
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10			W 2,36			Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02			
		Ce 1,12	Pr 1,13 (III)	Nd 1,14 (III)		Sm 1,17 (III)		Gd 1,20 (III)		Dy 1,22 (III)	Ho 1,23 (III)	Er 1,24	Tm 1,25 (III)		Lu 1,27 (III)		
					U 1,38 (III)	Np 1,36 (III)	Pu 1,28 (III)										

^a Allred A. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961). Римские цифры обозначают состояние окисления атома в молекулах, использованных для расчета электроотрицательности

где χ_A и χ_B — значения электроотрицательности атомов А и В, а коэффициент 0,208 позволяет выразить электроотрицательность в электроновольтах, если энергии диссоциации выражены в ккал/моль. Для того чтобы значения электроотрицательности для различных атомов в выбранной шкале менялись в не слишком широком интервале, используется квадратный корень из Δ , а не сами значения Δ . Поскольку с помощью уравнения (84) можно определить лишь разность электроотрицательностей атомов, электроотрицательность какого-то одного атома должна быть выбрана произвольно в качестве начала отсчета. По шкале Поллинга наиболее электроотрицательному элементу фтору приписана величина электроотрицательности (ЭО), равная 4. В табл. 14 приведены наиболее современные значения ЭО атомов, вычисленные по методу Поллинга.

Американский физик Р. С. Малликен предложил другой метод оценки ЭО. По Малликену, ЭО определяется как среднее арифметическое из потенциалов ионизации и сродства к электрону для данного атома, т. е.

$$\text{ЭО} = \frac{\text{ПИ} + \text{ЭС}}{2}. \quad (85)$$

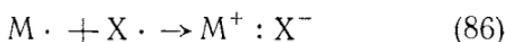
Уравнение (85) позволяет одновременно учитывать способность атома удерживать свой валентный электрон и способность приобретать избыточный электрон. Разумеется, значения ЭО, вычисленные по уравнению (85), численно отличаются от значений, определенных по методу Поллинга, однако, если принять для фтора величину ЭО, равную 4, и соответственно пересчитать ЭО для остальных элементов, то между обеими шкалами наблюдается хорошее согласие*.

2-17. Ионная связь

Рассмотрим предельный случай неравномерного распределения заряда электронной пары на МО, когда электроотрицательность одного из атомов очень велика,

* Не надо, однако, забывать, что обе шкалы выражены в различных единицах измерения.

а второй атом обладает очень низким потенциалом ионизации (соответственно и малой ЭО). В таком случае электрон, первоначально принадлежавший атому с низким значением ПИ, практически полностью переходит к атому с высокой ЭО:



Связь в молекуле, в которой электрон почти полностью переходит к одному из атомов, называется *ионной*. Примером такой ионной двухатомной молекулы может служить молекула фтористого лития LiF, которую в довольно хорошем приближении можно описать структурой Li⁺F⁻. Энергия, необходимая для полного разделения ионов в двухатомной молекуле (рис. 31), определяется с помощью следующего соотношения:



Рис. 31. Диссоциация ионной молекулы на ионы.

Потенциальная энергия = Электростатическая энергия + Энергия вандерваальсова взаимодействия.

Энергия электростатического притяжения между ионами равна

$$\frac{q_1 q_2 e^2}{R}, \quad (87)$$

где q_1 и q_2 — частичные заряды на атомах M и X, а R — межатомное расстояние.

Энергия вандерваальсова взаимодействия состоит из двух частей. Наиболее существенной частью является энергия взаимного отталкивания между электронами заполненных орбиталей взаимодействующих атомов, которое проявляется на сравнительно коротких расстояниях. Такое взаимное отталкивание электронных пар иллюстрировано рис. 32. Мы уже раньше упоминали о взаимном отталкивании заполненных внутренних орбиталей при сравнении энергии связей в H_2 и Li_2 .

Для силы отталкивания обычно используется аналитическое выражение

$$\text{Вандерваальсово отталкивание} = be^{-aR}, \quad (88)$$

где a и b — постоянные величины для каждой конкретной системы. Заметим, что при больших значениях R сила отталкивания становится очень малой.

Вторая часть вандерваальсовой энергии представляет собой энергию притяжения. Такое притяжение

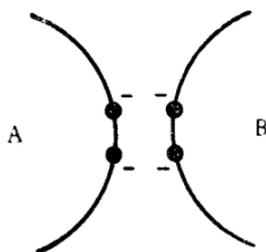


Рис. 32. Взаимное отталкивание электронов на заполненных орбиталях. Такое отталкивание особенно велико, когда заполненные орбитали перекрываются (вспомните принцип Паули).

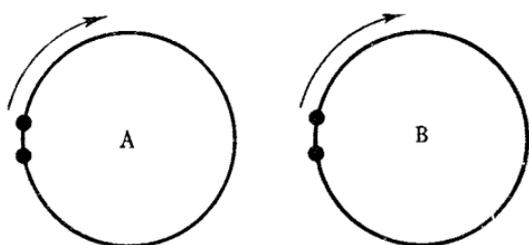


Рис. 33. Схема взаимодействия между мгновенными наведенными диполями, приводящего к слабому притяжению (лондоновские дисперсионные силы).

имеет место в случае, когда электроны на занятых орбиталях двух различных атомов перемещаются согласованно, по возможности избегая встречи на близком расстоянии. Например, электроны на орбиталях атомов М и Х могут согласовать свое движение таким образом, как это изображено на рис. 33. При этом возникают мгновенные наведенные диполи, между которыми действуют силы взаимного притяжения. Потенциальная энергия такого притяжения известна как дисперсионная энергия Лондона, величина которой определяется выражением

$$\text{Энергия Лондона} = -\frac{d}{R^6}, \quad (89)$$

где d — постоянная величина, характерная для данной системы. Энергия дисперсионного притяжения убывает обратно пропорционально расстоянию в шестой степени. Тем не менее такое убывание с ростом R происходит медленнее, чем убывание отталкивания по закону be^{-aR} . Таким образом, на достаточно больших расстояниях силы Лондона обеспечивают больший вклад в величину вандерваальсова взаимодействия, чем силы отталкивания.

2-18. Простая ионная модель галогенидов щелочных металлов

Полную величину потенциальной энергии ионной молекулы галогенида щелочного металла можно представить следующим образом:

$$ПЭ = -\frac{q_1 q_2 e^2}{R} + be^{-aR} - \frac{d}{R^6}. \quad (90)$$

Для вычисления потенциальной энергии по уравнению (90) нужно знать значения констант a , b и d . Точные значения этих констант для ионов щелочных металлов и галогенов неизвестны. Однако ионы как щелочных металлов, так и галогенов имеют электронную конфигурацию инертных газов. Например, если рассматривать LiF как ионную молекулу, то ион Li^+ изоэлектронен с инертным газом гелием, а F^- — с неоном. Таким образом, вандерваальсово взаимодействие в LiF можно принять примерно равным вандерваальсову взаимодействию между атомами инертных газов — гелия и неона. Такая приближенная оценка с помощью пар инертных газов, разумеется, применима и к другим молекулам галогенидов щелочных металлов.

Вандерваальсово взаимодействие между атомами инертных газов поддается измерению, благодаря чему можно получить константы a , b и d . Эти значения приведены в табл. 15. Вычислив по уравнению (90) потенциальную энергию, мы можем теперь определить энергию связи в LiF.

Таблица 15

Энергетические параметры вандерваальсова взаимодействия
между атомами инертных газов^a

Пара взаимодействующих атомов	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>
He—He	2,10	6,55	2,39
He—Ne	2,27	33	4,65
He—Ar	2,01	47,9	15,5
He—Kr	1,85	26,1	21,85
He—Xe	1,83	42,4	33,95
Ne—Ne	2,44	167,1	9,09
Ne—Ar	2,18	242	30,6
Ne—Kr	2,02	132	42,5
Ne—Xe	2,00	214	66,1
Ar—Ar	1,92	350	103,0
Ar—Kr	1,76	191	143,7
Ar—Xe	1,74	310	222,1
Kr—Kr	1,61	104	200
Kr—Xe	1,58	169	310
Xe—Xe	1,55	274	480

^a Все значения параметров приведены в атомных единицах. Данные из статьи Mason E. A., J. Chem. Phys., 23, 49 (1955).

Пример

Для вычисления энергии связи сначала вычислим энергию диссоциации молекулы LiF на ионы:



Вычислим эту энергию в атомных единицах (*ae*). За атомную единицу длины принят борковский радиус a_0 , или 0,529 Å. Атомная единица заряда равна заряду электрона. Константы *a*, *b* и *d* приведены в табл. 15 в атомных единицах. Наконец, атомная единица энергии равна 27,21 эв. Межатомное расстояние в LiF равно 1,52 Å, что составляет $1,52/0,529 = 2,88$ *ae*. Для Li^+F^- $q_1 = q_2 = 1$ *ae*, а $e^2 = 1$ *ae*.

При подстановке этих значений в уравнение (90) получаем

$$\text{ПЭ} = -\frac{1}{2,88} + 33e^{(-2,27)(2,88)} - \frac{4,65}{(2,88)^6}$$

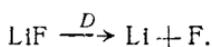
или

$$ПЭ = -0,347 + 33 (0,00144) - \frac{4,65}{571}$$

или

$$ПЭ = -0,308 \text{ эв} = -8,38 \text{ эв.}$$

В соответствии с этим энергия, необходимая для отдаления Li^+ от F^- , составляет 8,38 эв. Эта энергия называется *координатной энергией связи*. Но нам необходимо вычислить стандартную энергию диссоциации на атомы, относящуюся к процессу



Для этого необходимо отнять электрон от иона F^- и присоединить его к иону Li^+ :



Очевидно, что энергию D можно вычислить по уравнению

$$D = -ПЭ - \text{ПИ}_1 + \text{ЭС}.$$

Поскольку $\text{ПИ}_1(Li) = 5,39 \text{ эв}$, а $\text{ЭС}(F) = 3,45 \text{ эв}$, окончательно получаем

$$D_{LiF} = 8,38 - 5,39 + 3,45 = 6,44 \text{ эв.}$$

Полученная величина $D = 6,45 \text{ эв}$, или 149 ккал/моль , довольно хорошо согласуется с экспериментальным значением $D = 137 \text{ ккал/моль}$.

Экспериментальные значения энергии связи и меж-атомного расстояния в молекулах галогенидов щелочных металлов приведены в табл. 16. Связь в этих молекулах наиболее близка к типу чисто ионной связи, поскольку атомы щелочных металлов имеют наименьшие значения ПИ, а у атомов галогенов весьма высокие ЭС. Наиболее полный перенос электрона ожидается в случае CsF и минимальный — в молекуле LiI . Связь в молекуле LiI должна быть в значительной степени ковалентной.

Таблица 16

Характеристики связей в молекулах галогенидов щелочных металлов^a

Молекула	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
CsF	2,345	121
CsCl	2,906	101
CsBr	3,072	91
CsI	3,315	75
KF	2,139 ^б	118
KCl	2,667	101
KBr	2,821	91
KI	3,048	77
LiF	1,520 ^б	137
LiCl	2,029 ^б	115
LiBr	2,170	101
LiI	2,392	81
NaF	1,846 ^б	107
NaCl	2,361	98
NaBr	2,502	88
NaI	2,712	71
RbF	2,242 ^б	119
RbCl	2,787	102
RbBr	2,945	90
RbI	3,177	77

^a Терм основного состояния ¹Σ. Данные из книги Cottrill T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1.

^б Приблизительные значения; см Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, p. 532.

2-19. Общий случай молекулы АВ

Рассмотрим связь в любой двухатомной молекуле типа АВ при условии, что атом В более электроотрицателен, чем А, и что у обоих атомов имеются валентные *s*- и *p*-орбитали. Энергетические уровни молекулярных орбиталей для АВ показаны на рис. 34. В соответствии

с различной электроотрицательностью атомов А и В s - и p -орбитали атома В расположены ниже s - и p -орбиталей атома А. Связывающие и разрыхляющие σ - и π -МО образуются в АВ таким же образом, как и в моле-

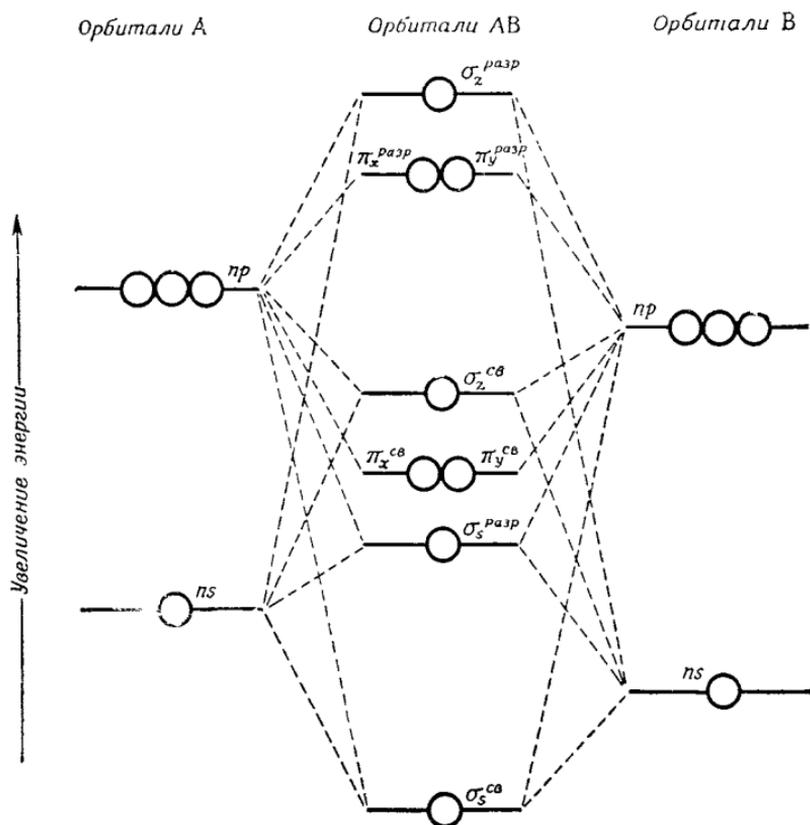


Рис. 34. Энергетические уровни орбиталей молекулы АВ. Атом В более электроотрицателен, чем атом А.

кулах типа A_2 , с той лишь разницей, что вклад атомных орбиталей В в связывающие МО больше, а в разрыхляющие МО меньше, чем вклад орбиталей атома А. Это означает, что электроны на связывающих МО проводят большую часть времени вблизи более электроотрицательного атома В. Находясь на малоустойчивой

разрыхляющей МО, они должны проводить большую часть времени в области менее электроотрицательного

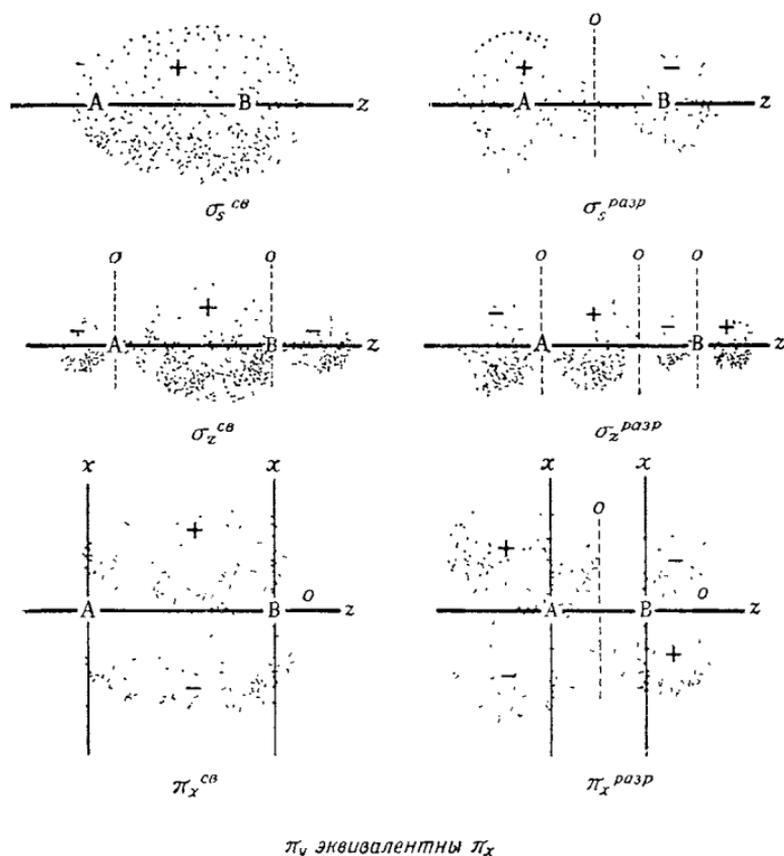


Рис. 35. Граничные поверхности МО молекулы АВ. Атом В более электроотрицателен, чем атом А.

атома А. На рис. 35 изображены граничные поверхности молекулярных орбиталей молекулы АВ.

Молекула BN (8 валентных электронов)

Электронная конфигурация основного состояния молекулы BN представляет собой $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{св})^3(\sigma_z^{св})$, что отвечает терму ${}^3\Pi$ и формальному образованию двух связей ($1/2\sigma$, $3/2\pi$). Таким образом, молекула BN в смы-

сле электронного строения аналогична молекуле C_2 . Межатомные расстояния в C_2 и BN составляют соответственно 1,31 и 1,28 Å. Энергия связи в BN (92 ккал/моль) меньше, чем в C_2 (150 ккал/моль).

Молекулы BO , CN , CO^+ (9 валентных электронов)

Конфигурация основного состояния всех трех молекул представляет собой $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{св})^1(\sigma_z^{св})$, что соответствует терму ${}^2\Sigma$. Формально в молекулах $2\frac{1}{2}$ связи, т. е. на $\frac{1}{2}$ связи меньше, чем в BN . Межатомные расстояния короче, чем в BN (или в C_2) и составляют 1,20 Å в BO , 1,17 Å в CN и 1,115 Å в CO^+ . Энергии связи выше, чем в BN : 185 ккал/моль для BO и 188 ккал/моль для CN .

Молекулы CO , NO^+ , CN^- (10 валентных электронов)

Все три молекулы изоэлектронны молекуле N_2 , и их основное состояние описывается термом ${}^1\Sigma$. Конфигурация $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{св})^1(\sigma_z^{св})^2$ отвечает формальному образованию одной σ - и двух π -связей. Межатомные расстояния возрастают в ряду $NO^+ < CO < CN^-$ и составляют соответственно 1,062, 1,128 и 1,14 Å. По сравнению с молекулами предыдущего типа межатомные расстояния в молекулах с 10 валентными электронами с тем же зарядом, как и следовало ожидать, короче. Энергия связи в молекуле CO составляет 255,8 ккал/моль, что даже превышает энергию связи в молекуле N_2 (225 ккал/моль).

Молекула NO (11 валентных электронов)

Основное состояние молекулы NO описывается термом ${}^2\Pi$ и имеет конфигурацию $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_{x,y}^{св})^1(\sigma_z^{св})^2(\pi_{x,y}^{разр})$. Поскольку одиннадцатый электрон находится на разрыхляющей $\pi^{разр}$ -МО, формальное число связей на $\frac{1}{2}$ меньше, чем в NO^+ , и составляет только $2\frac{1}{2}$. Межатомное расстояние равно 1,15 Å, т. е. больше, чем в случае CO и NO^+ . Энергия связи в NO равна 162 ккал/моль, что значительно ниже энергии связи в молекуле CO .

Характеристики связей некоторых гетеронуклеарных молекул приводятся в табл. 17.

Таблица 17

Свойства гетеронуклеарных двухатомных молекул^a

Молекула	Основное состояние	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
AlBr	$^1\Sigma$	2,295	99
AlCl	$^1\Sigma$	2,13	118
AlF	$^1\Sigma$	1,65	158
AlH	$^1\Sigma$	1,6482	67
AlI	$^1\Sigma$		90
AlO	$^2\Sigma$	1,6176	138
AsN	$^1\Sigma$		115
AsO	$^2\Pi$		113
BBr	$^1\Sigma$	1,88	97
BCl	$^1\Sigma$	1,715	117
BF	$^1\Sigma$	1,262	195
BH	$^1\Sigma$	1,2325	70
BN	$^3\Pi$	1,281	92
BO	$^2\Sigma$	1,2049	185
BaO	$^1\Sigma$	1,940	130
BeCl	$^2\Sigma$	1,7	69
BeF	$^2\Sigma$	1,3614	92
BeH	$^2\Sigma$	1,3431	53
BeO	$^1\Sigma$	1,3308	124
BrCl	$^1\Sigma$	2,138	52,1
BrF	$^1\Sigma$	1,7555	55
BrH	$^1\Sigma$	1,408	66,5
BrH ⁺	$^2\Pi$	1,459	
CF	$^2\Pi$?	1,270	106
CH	$^2\Pi$	1,1198	80
CN	$^2\Sigma$	1,1718	188
CN ⁺		1,1727	
CN ⁻		1,14	
CO	$^1\Sigma$	1,1282	255,8
CO ⁺	$^2\Sigma$	1,1151	
CP	$^2\Sigma$	1,562	138
CS	$^1\Sigma$	1,5349	166
CSe	$^1\Sigma$?	1,66	115
CaO	$^1\Sigma$	1,822	100
ClF	$^1\Sigma$	1,6281	60,5

Продолжение табл. 17

Молекула	Основное состояние	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
CsH	$^1\Sigma$	2,494	42
GaCl	$^1\Sigma$	2,208	115
GaF	$^1\Sigma$	1,775	142
GeO	$^1\Sigma$	1,650	157
HCl	$^1\Sigma$	1,2744	102,2
HCl ⁺	$^2\Pi$	1,3153	
HD	$^1\Sigma$	0,7413	
HF	$^1\Sigma$	0,9175	134
HI	$^1\Sigma$	1,608	70,5
HS	$^2\Pi$	1,3503	80
IBr	$^1\Sigma$		41,90
ICl	$^1\Sigma$	2,32070	49,63
IF	$^1\Sigma$	1,985	46
InBr	$^1\Sigma$	2,5408	85
InCl	$^1\Sigma$	2,4012	104
InF	$^1\Sigma$	1,9847	125
InH	$^1\Sigma$	1,8376	57
InI	$^1\Sigma$	2,86	65
KH	$^1\Sigma$	2,244	43
LiH	$^1\Sigma$	1,5953	58
MgO	$^1\Sigma$	1,749	92
NH	$^3\Sigma$	1,038	85
NH ⁺	$^2\Pi$	1,084	
NO	$^2\Pi$	1,150	162
NO ⁺	$^1\Sigma$	1,0619	
NP	$^1\Sigma$	1,4910	
NS	$^2\Pi$	1,495	115
NS ⁺		1,25	
NaI	$^1\Sigma$	1,8873	47
NaK	$^1\Sigma$		14,3
NaRb	$^1\Sigma$		13,1
OH	$^2\Pi$	0,9706	101,5
OH ⁺	$^3\Sigma$	1,0289	
PH	$^3\Sigma$	1,4328	
PN	$^1\Sigma$	1,4910	138

Продолжение табл. 17

Молекула	Основное состояние	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
PO	$^2\Pi$	1,448	125
PbH	$^2\Pi$	1,839	42
PbO	$^1\Sigma$	1,922	94
PbS	$^1\Sigma$	2,3348	75
RbH	$^1\Sigma$	2,367	39
SO	$^3\Sigma$	1,4933	119
SbO	$^2\Pi$		74
SiF	$^2\Pi$	1,603	88
SiH	$^2\Pi$	1,520	74
SiN	$^2\Sigma$	1,572	104
SiO	$^1\Sigma$	1,509	185
SiS	$^1\Sigma$	1,929	148
SnH	$^2\Pi$	1,785	74
SnO	$^1\Sigma$	1,838	132
SnS	$^1\Sigma$	2,06	110
SrO	$^1\Sigma$	1,920	83
TlBr	$^1\Sigma$	2,6181	78
TlCl	$^1\Sigma$	2,4848	87
TlF	$^1\Sigma$	2,0844	109
TlH	$^1\Sigma$	1,870	46
TlI	$^1\Sigma$	2,8136	65

^a Герцберг Г., Спектры двухатомных молекул, Издательство ИЛ, 1953, табл. 39; Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 1151; Sutton L. E., Ed., Interatomic Distances, Special Publication, № 11, The Chemical Society, London, 1958.

Дополнительные упражнения

1. Найдите терм основного состояния для а) B_2 ; б) F_2 ; в) C_2 ; г) S_2 .
2. Проанализируйте характеристики связей в молекулах N_2 , P_2 , As_2 , Sb_2 и Bi_2 на основании их электронных конфигураций.
3. Проанализируйте характеристики связей в молекулах Cl_2 и Cl_2 на основе теории МО.

4. Вычислите энергии связи в следующих молекулах: а) CsF; б) CsBr; в) NaI; г) KCl. Сравните полученные результаты с экспериментальными значениями, приведенными в табл. 16.

5. Определите термы основного состояния для BeF и BeO. Вычислите энергию связи в молекуле BeO, считая связь чисто ионной.

6. Проанализируйте характеристики связей в двухатомных молекулах межгалогенных соединений ClF, BrCl, ICl, IBr и т. д.

7. Проанализируйте характеристики связей в NO, PO, AsO и SbO.

8. Опишите образование связей в молекулах галогеноводородов (HF, HCl, HBr и HI) с помощью теории МО. Проанализируйте характеристики связей в этих молекулах.

ЛИНЕЙНЫЕ ТРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

3-1. Молекула BeH_2

Рассмотрим молекулярные орбитали BeH_2 , очень простой линейной трехатомной молекулы. Как и в случае двухатомных молекул, примем ось симметрии молекулы (линию, соединяющую все три атома) за ось z , как показано на рис. 36. Атом бериллия имеет валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали, атом водорода — валентную $1s$ -орбиталь. МО в молекуле BeH_2 образуются за счет $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей Be и $1s$ -орбиталей H_a и H_b путем составления их линейных комбинаций. При этом атомным $1s_a$ - и $1s_b$ -орбиталям приписывается тот же знак (+ или —), который имеет перекрывающаяся с ними часть $2s$ -, $2p_z$ -функции. В результате образуются связывающие МО, для которых плотность электронного облака повышена в области между ядрами. Поскольку $2s$ -орбиталь не меняет знака по всей граничной поверхности, в выражение для связывающей МО с ее участием должна входить сумма $(1s_a + 1s_b)$ (см. рис. 37). $2p_z$ -Орбиталь имеет две области с противоположными знаками, и для образования связывающей комбинации орбитали атома H должны быть взяты в виде разности $(1s_a - 1s_b)$ (рис. 38).

Таким образом получают две различные $\sigma^{\text{св}}$ -МО, которые описываются следующими волновыми функциями:

$$\psi(\sigma_s^{\text{св}}) = C_1 2s + C_2 (1s_a + 1s_b), \quad (91)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{св}}) = C_3 2p_z + C_4 (1s_a - 1s_b). \quad (92)$$

Разрыхляющие МО, соответствующие функциям $\psi(\sigma_s^{\text{св}})$ и $\psi(\sigma_z^{\text{св}})$, в области между ядрами имеют узлы. Их по-

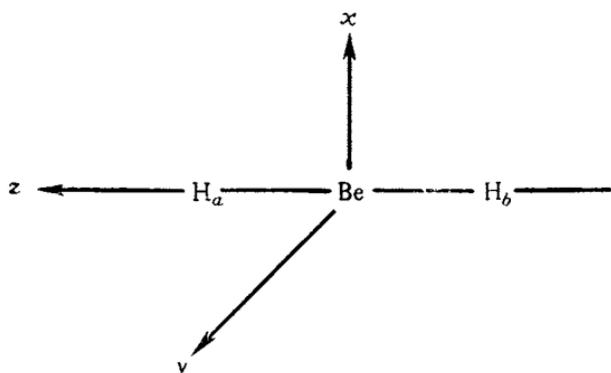


Рис 36. Система координат для молекулы BeH_2 .

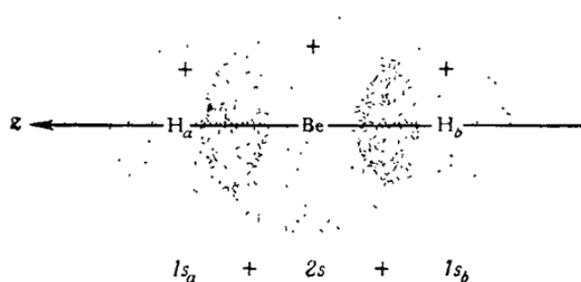


Рис 37. Перекрывание $1s$ -орбиталей атомов водорода с $2s$ -орбиталью атома бериллия.

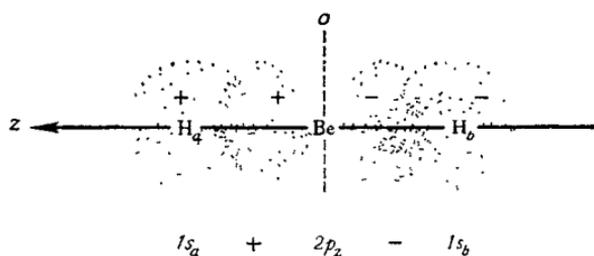


Рис. 38. Перекрывание $1s$ -орбиталей атомов водорода с $2p_z$ -орбиталью атома бериллия.

лучают, вычитая из $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей бериллия сумму $(1s_a + 1s_b)$ и разность $(1s_a - 1s_b)$ соответственно:

$$\psi(\sigma_s^{\text{разр}}) = C_5 2s - C_6 (1s_a + 1s_b), \quad (93)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{разр}}) = C_7 2p_z - C_8 (1s_a - 1s_b). \quad (94)$$

Для более точного описания этих $\sigma^{\text{св}}$ - и $\sigma^{\text{разр}}$ -орбиталей нужно определить числовые значения коэффициентов для Ве и Н в уравнениях (91) — (94). Ни один из существующих приближенных методов вычисления коэффициентов не может быть описан в настоящей книге из-за сложности математического аппарата. Эти коэффициенты можно оценить чисто качественно. Орбитали бериллия $2s$ и $2p_z$ значительно менее устойчивы, чем орбитали $1s$ атомов водорода (Н более электроотрицателен, чем Ве), поэтому электроны на связывающих МО значительную часть времени будут пребывать около ядра Н и реже — около ядра Ве. Это означает, что $2C_2^2 > C_1^2$ и $2C_4^2 > C_3^2$. Находясь на разрыхляющей орбитали, электрон должен чаще быть около Ве, т. е. $C_5^2 > 2C_6^2$ и $C_7^2 > 2C_8^2$. (Более подробное объяснение соотношений между коэффициентами приводится в упражнении 3-1.)

Орбитали бериллия $2p_x$ и $2p_y$ не принимают участия в образовании связей, поскольку в линейной молекуле они являются орбиталями π -типа, а водород не имеет атомных орбиталей, способных к π -взаимодействию. Эти орбитали в ВеН_2 являются *несвязывающими*. Граничные поверхности орбиталей молекулы ВеН_2 изображены на рис. 39.

3-2. Энергетические уровни молекулы ВеН_2

Схема энергетических уровней МО молекулы ВеН_2 , приведенная на рис. 40, составлена следующим образом. В левой части диаграммы расположены валентные орбитали центрального атома, причем более устойчивый $2s$ -уровень располагается ниже $2p$ -уровня. Орбитали $1s$ двух атомов водорода находятся в правой части диаграммы. Вследствие различия в электроотрицательности $1s$ -уровни водорода расположены ниже $2s$ - и $2p$ -

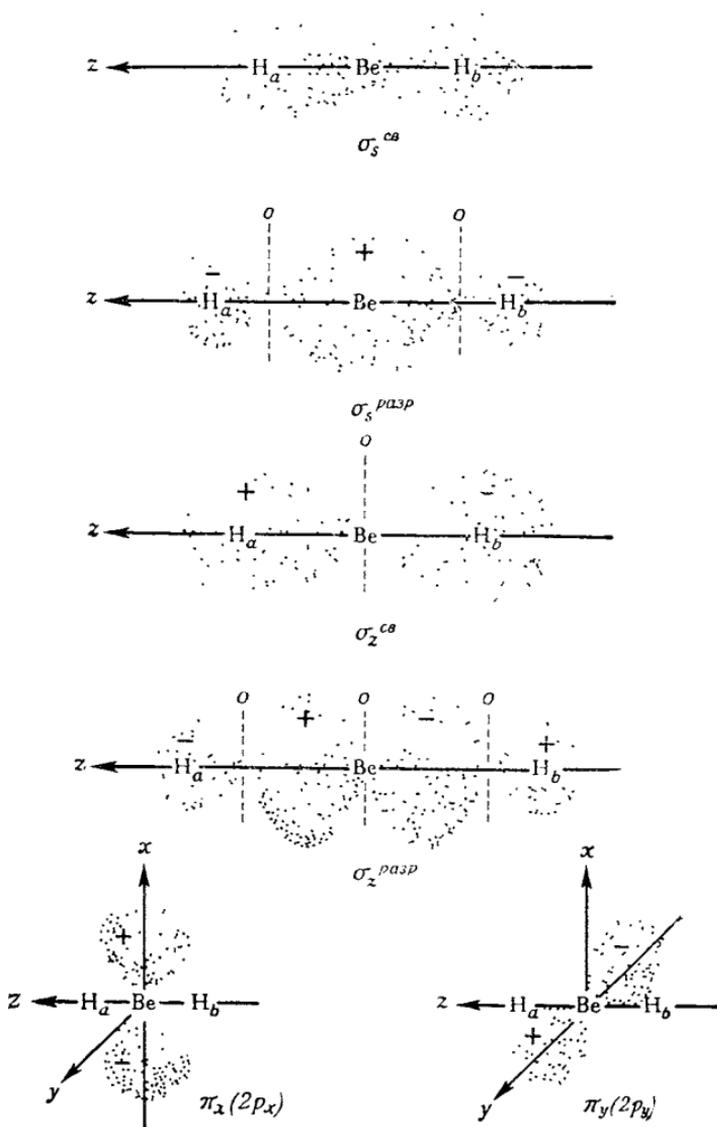


Рис. 39. Граничные поверхности МО молекулы BeH_2 .

уровней атома бериллия. В середине диаграммы находятся молекулярные орбитали — связывающие, разрыхляющие и несвязывающие. Как обычно, связывающие МО устойчивее соответствующих атомных орбиталей, а

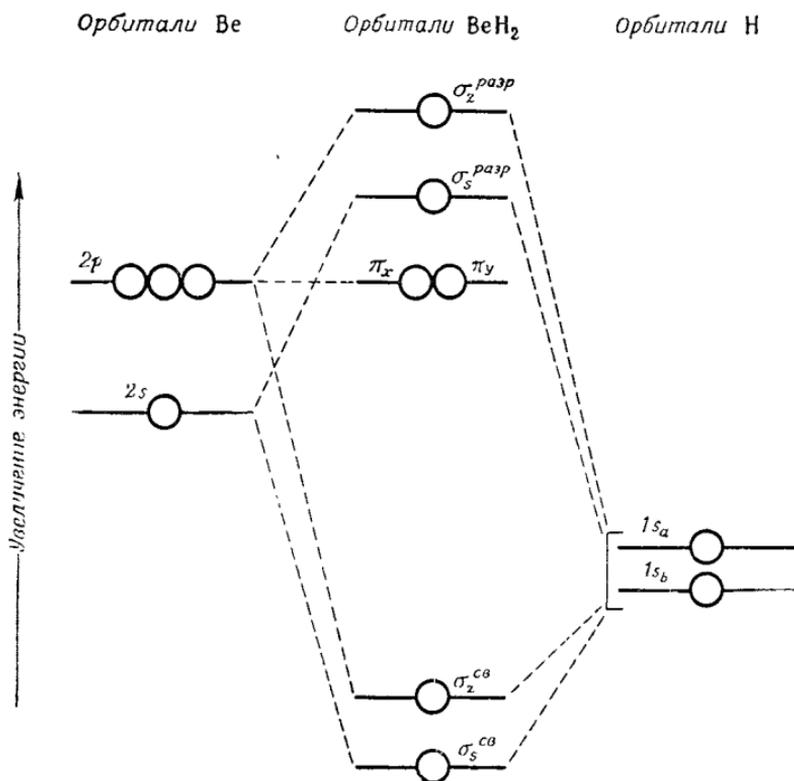


Рис. 40. Энергетические уровни МО молекулы BeH₂.

разрыхляющие менее устойчивы, чем соответствующие атомные уровни. Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ атома Be являются несвязывающими, и их уровень остается неизменным. Эти орбитали перемещают без изменения в колонку МО.

Основное состояние молекулы BeH₂ определяем, заполняя валентными электронами наиболее устойчивые МО (см. рис. 40). Всего имеется четыре валентных электрона — два от бериллия ($2s$)² и по одному от каждого

атома водорода. Следовательно, основное состояние представляет собой

$$(\sigma_s^{\text{cB}})^2 (\sigma_z^{\text{cB}})^2 = 1\Sigma.$$

У п р а ж н е н и е

3-1. Предположим, что плотность заряда электронного облака распределена в σ^{cB} -МО следующим образом.

$$\sigma_s^{\text{cB}} : \text{Be } 30\%, \quad 2\text{H } 70\%,$$

$$\sigma_z^{\text{cB}} : \text{Be } 20\%, \quad 2\text{H } 80\%.$$

Вычислите волновые функции для σ_s^{cB} и σ_z^{cB} , а также полное распределение заряда в молекуле BeH_2 .

Решение. Поскольку условие нормировки требует, чтобы

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1, \text{ для } \sigma_s^{\text{cB}} \text{ имеем}$$

$$\begin{aligned} \int |\psi(\sigma_s^{\text{cB}})|^2 d\tau &= C_1^2 \int (2s)^2 d\tau + C_2^2 \int (1s_a)^2 d\tau + \\ &+ C_2^2 \int (1s_b)^2 d\tau + 2C_1C_2 \int (2s)(1s_a) d\tau + \\ &+ 2C_1C_2 \int (2s)(1s_b) d\tau + 2C_2^2 \int (1s_a)(1s_b) d\tau = 1. \end{aligned}$$

Если каждая из атомных орбиталей $2s$, $1s_a$ и $1s_b$ нормирована отдельно, то

$$\begin{aligned} \int |\psi(\sigma_s^{\text{cB}})|^2 d\tau &= \\ &= C_1^2 + C_2^2 + C_2^2 + \text{Интеграл перекрытия} = 1. \end{aligned}$$

Принимая интеграл перекрытия равным нулю, получаем окончательно

$$\int |\psi(\sigma_s^{\text{cB}})|^2 d\tau = C_1^2 + 2C_2^2 = 1.$$

Вероятность нахождения электрона на орбитали σ_s^{cB} при обследовании всего пространства равна, конечно, 1. Уравнение $C_1^2 + 2C_2^2 = 1$ показывает, каким образом распределена полная вероятность член C_1^2 представляет собой вероятность нахождения электрона на орбитали σ_s^{cB} в области ядра Be, а член $2C_2^2$ — вероятность пребывания этого электрона около ядер H. Поскольку указано, что плотность электронного облака около атома Be составляет 30%, а около атомов H — 70% (для орбитали σ_s^{cB}), то вероятности равны соответ-

ственно 0,30 для Ве и 0,70 для атомов Н. Отсюда находим значения коэффициентов C_1 и C_2

$$\begin{aligned} C_1^2 &= 0,30 & \text{или} & & C_1 &= 0,548, \\ 2C_2^2 &= 0,70 & \text{или} & & C_2 &= 0,592. \end{aligned}$$

Аналогично для орбитали σ_z^{cb} имеем уравнение $C_3^2 + 2C_4^2 = 1$; снова определяем коэффициенты, исходя из заданного условия о распределении плотности электронного заряда:

$$\begin{aligned} C_3^2 &= 0,20 & \text{или} & & C_3 &= 0,447, \\ 2C_4^2 &= 0,80 & \text{или} & & C_4 &= 0,632. \end{aligned}$$

Таким образом, вычисленные волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} \psi(\sigma_s^{cb}) &= 0,548(2s) + 0,592(1s_a + 1s_b), \\ \psi(\sigma_z^{cb}) &= 0,447(2p_z) + 0,632(1s_a - 1s_b). \end{aligned}$$

Конфигурация основного состояния ВеH_2 $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_z^{cb})^2$. Распределение этих четырех валентных электронов вокруг атомов Ве и Н находим следующим образом:

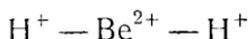
$$\begin{array}{l} \text{Ве} \quad \sigma_s^{cb} : 2 \text{ электрона} \cdot C_1^2 = 2 \cdot 0,30 = 0,60 \\ \quad \sigma_z^{cb} : 2 \text{ электрона} \cdot C_3^2 = 2 \cdot 0,20 = 0,40 \end{array}$$

Всего 1 электрон

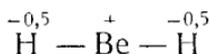
$$\begin{array}{l} \text{H}_a = \text{H}_b \quad \sigma_s^{cb} : 2 \text{ электрона} \cdot C_2^2 = 2 \cdot 0,35 = 0,70 \\ \quad \sigma_z^{cb} : 2 \text{ электрона} \cdot C_4^2 = 2 \cdot 0,40 = 0,80 \end{array}$$

Всего 1,5 электрона на Н

Молекула ВеH_2 , лишенная четырех валентных электронов, представляла бы собой



Разместив валентные электроны описанным выше способом, получим окончательное распределение.



Существенно отметить, что плотность электронного облака на нормированной молекулярной орбитали в области данного ядра определяется квадратом коэффициента при данной атомной орбитали (в предположении нулевого перекрытия).

3-3. Теория валентных связей в применении к BeH_2

Рассматривая молекулу BeH_2 в рамках метода МО, мы считали, что четыре валентных электрона делокализованы между всеми тремя атомами и располагаются на молекулярных орбиталях. Граничные поверхности

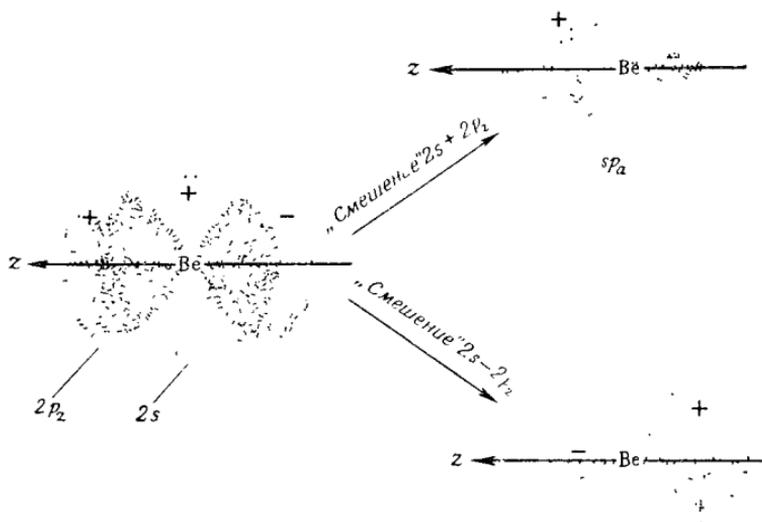


Рис. 41. Образование двух гибридных sp -орбиталей.

этих орбиталей изображены на рис. 39 (σ_s^{cb} и σ_z^{cb}). Однако электронное строение молекулы BeH_2 можно представить иначе. Будем считать, что четыре валентных электрона локализованы попарно на двух одинаковых связывающих орбиталях. Объединяя атомные $2s$ - и $2p_z$ -орбитали бериллия, образуем две одинаковые гибридные орбитали (см. рис. 41). Эти гибридные орбитали, sp_a и sp_b , хорошо перекрываются с орбиталями $1s_a$ и $1s_b$ водорода соответственно. При этом получаются две эквивалентные связывающие орбитали (см. рис. 42):

$$\psi_1 = C_1 sp_a + C_2 1s_a, \quad (95)$$

$$\psi_2 = C_1 sp_b + C_2 1s_b. \quad (96)$$

Представления об эквивалентных гибридных σ -орбиталях центрального атома оказываются особенно

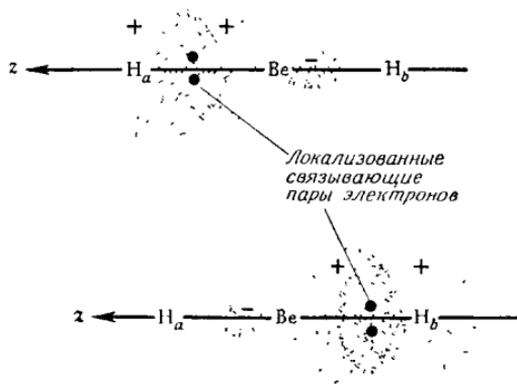


Рис. 42. Образование валентных связей в молекуле BeH_2 с участием двух гибридных sp -орбиталей атома бериллия.

полезными при рассмотрении σ -связей в плоских треугольных и тетраэдрических молекулах.

Упражнение

3-2. Покажите, что общее описание молекулы BeH_2 в методе МО эквивалентно описанию методом валентных связей при условии, что в уравнениях (91) и (92) $C_1=C_3$ и $C_2=C_4$ (Постройте локализованные функции ψ_1 и ψ_2 , исходя из молекулярных волновых функций)

3-4. Линейные трехатомные молекулы с π -связями

В качестве примера рассмотрим строение молекулы CO_2 . Эта молекула изображена в принятой стандартной системе координат на рис. 43. CO_2 является примером линейной трехатомной молекулы, у которой валентные орбитали всех трех атомов имеют одно и то же значение квантового числа n , т. е. принадлежат к ns - и np -типу. Образование σ -связей происходит за счет $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей углерода и $2p_z$ -орбиталей атомов кис-

лорода*. В результате получаются такие же σ -орбитали, как и в случае BeH_2 , с той лишь разницей, что атомы кислорода используют для построения МО в основном

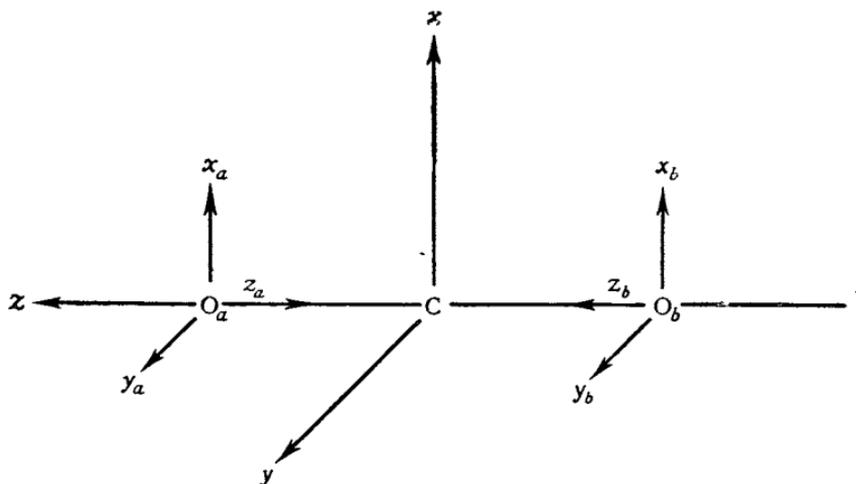


Рис. 43. Система координат для молекулы CO_2 .

$2p_z$ -орбитали вместо $1s$ -орбиталей атомов водорода. Получаем следующие σ -волновые функции:

$$\psi(\sigma_s^{\text{св}}) = C_1 2s + C_2 (2p_{z_a} + 2p_{z_b}), \quad (97)$$

$$\psi(\sigma_s^{\text{разр}}) = C_3 2s - C_1 (2p_{z_a} + 2p_{z_b}), \quad (98)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{св}}) = C_5 2p_z + C_6 (2p_{z_a} - 2p_{z_b}), \quad (99)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{разр}}) = C_7 2p_z - C_8 (2p_{z_a} - 2p_{z_b}). \quad (100)$$

π -МО образуются за счет валентных $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей всех трех атомов. Найдем сначала орбитали π_x .

* В атоме кислорода валентными орбиталями являются $2s$ и $2p$. Использование наряду с $2p_z$ атомных $2s$ -орбиталей кислорода приводит к значительно более точному виду σ -МО. Однако для простоты при образовании σ -МО мы будем учитывать только $2p_z$ -орбитали атома кислорода.

Исходя из атомных $2p_x$ -орбиталей кислорода, можно получить две различные линейные комбинации:

$$2p_{x_a} + 2p_{x_b}, \quad (101)$$

$$2p_{x_a} - 2p_{x_b}. \quad (102)$$

Из рис. 44 видно, что комбинация $(2p_{x_a} + 2p_{x_b})$ перекрывается с орбиталью $2p_x$ углерода. Поскольку направления x и y эквивалентны, получаем однотипные $\pi^{св.}$ - и $\pi^{разр.}$ -орбитали:

$$\Psi(\pi_x^{св.}) = C_9 2p_x + C_{10}(2p_{x_a} + 2p_{x_b}), \quad (103)$$

$$\Psi(\pi_y^{св.}) = C_9 2p_y + C_{10}(2p_{y_a} + 2p_{y_b}), \quad (104)$$

$$\Psi(\pi_x^{разр.}) = C_{11} 2p_x - C_{12}(2p_{x_a} + 2p_{x_b}), \quad (105)$$

$$\Psi(\pi_y^{разр.}) = C_{11} 2p_y - C_{12}(2p_{y_a} + 2p_{y_b}). \quad (106)$$

Суммарное перекрывание комбинации $(2p_{x_a} - 2p_{x_b})$ с $2p_x$ -орбиталью атома углерода (см. рис. 44) равно нулю, поэтому в нашей схеме МО эта орбиталь является *несвязывающей*. На ее основе получаем нормированные волновые функции:

$$\Psi(\pi_x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x_a} - 2p_{x_b}), \quad (107)$$

$$\Psi(\pi_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y_a} - 2p_{y_b}). \quad (108)$$

Граничные поверхности различных МО для молекулы CO_2 изображены на рис. 45. На рис. 46 приведена схема энергетических уровней CO_2 . Обратите внимание на то, что атомные орбитали кислорода устойчивее орбиталей атома углерода. Пользуясь указанной схемой, можно расположить все 16 валентных электронов ($2s^2 2p^2$ атома С и $2s^2 2p^4$ атомов О). В результате получаем основное состояние молекулы CO_2 :

$$(2s_a)^2 (2s_b)^2 (\sigma_s^{св.})^2 (\sigma_z^{св.})^2 (\pi_{x,y}^{св.})^4 (\pi_{x,y})^4, \quad 1 \Sigma.$$

В этом состоянии четыре электрона находятся на $\sigma^{св}$ -орбиталях и четыре электрона — на $\pi^{св}$ -орбиталях. Таким образом, в молекуле CO_2 имеются две σ - и две

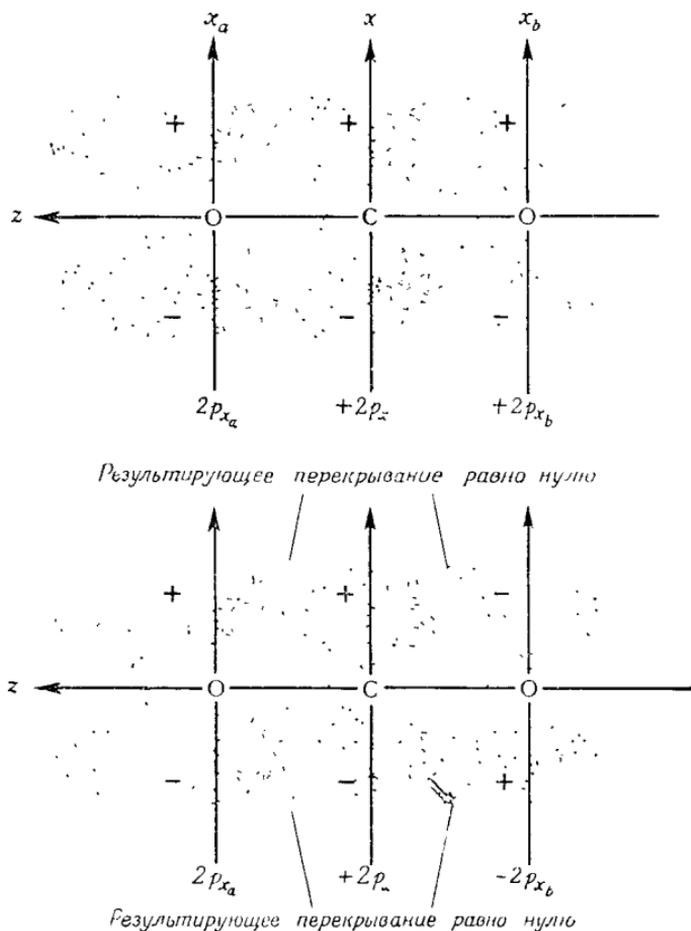


Рис. 44. Перекрывание $2p_x$ -орбиталей атома углерода с $2p_x$ -орбиталями двух атомов кислорода

π -связи. Такой же результат получается при рассмотрении молекулы CO_2 по методу валентных связей (рис. 47).

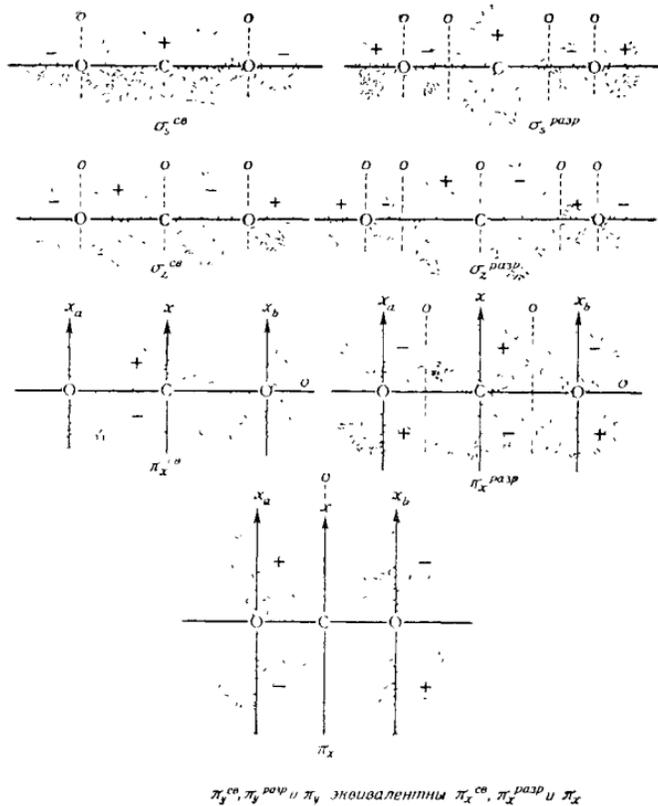


Рис. 45. Граничные поверхности МО молекулы CO_2 .

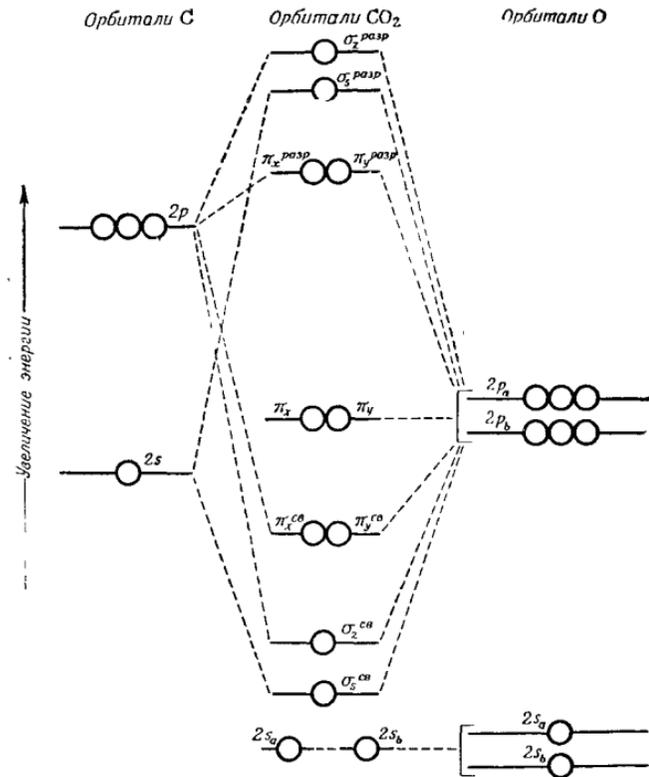


Рис. 46. Энергетические уровни орбиталей молекулы CO_2 .

3-5. Характеристика связей в молекуле CO_2

Длина связи C—O в молекуле CO_2 равна 1,162 Å, т. е. больше, чем в молекуле CO . Это вполне объяснимо,

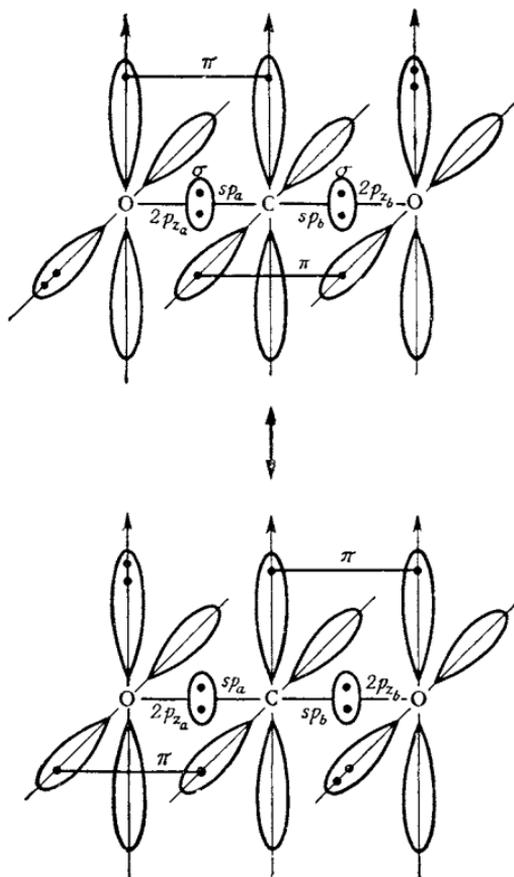
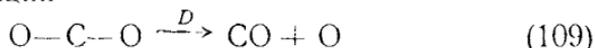


Рис. 47. Строение молекулы CO_2 по методу валентных связей.

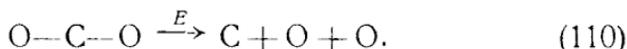
если вспомнить, что связь между углеродом и кислородом в CO тройная ($\text{C}\equiv\text{O}$), а в CO_2 двойная ($\text{C}=\text{O}$).

Энергию связи в CO_2 можно определить двумя способами. Энергия диссоциации связи, которая была введена в гл. II, относится к случаю, когда разрывается

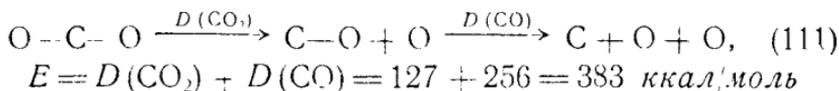
связь между двумя атомами. Для молекулы CO_2 тепловой эффект реакции



отвечает диссоциации на один атом кислорода и молекулу CO ; он равен 127 ккал/моль. Однако среднюю энергию связи $\text{C}=\text{O}$ можно определить только в результате полного расщепления молекулы CO_2 на атомы в их основном состоянии, причем должны разорваться обе связи между углеродом и водородом:



Средняя энергия связи $\text{C}=\text{O}$ ($E_{\text{ср}}$) равна половине энергии диссоциации на атомы ($E/2$). Очевидно, E равна сумме $D(\text{CO}_2)$ и $D(\text{CO})$:



и

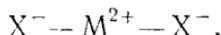
$$E/2 = E_{\text{ср}} \simeq 192 \text{ ккал/моль}.$$

В таблицах энергии связей мы будем пользоваться обоими обозначениями -- D и $E_{\text{ср}}$.

В табл. 18 приводятся термы основного состояния, межатомные расстояния и энергии связей ряда линейных трехатомных молекул.

3-6. Ионные трехатомные молекулы. Галогениды щелочноземельных металлов

Молекулы, состоящие из атомов щелочноземельных металлов (Be , Mg , Ca , Sr , Ba) и галогенов, вероятно, лучше всего могут быть описаны с помощью ионной модели, поскольку разница в электроотрицательности между атомами этих металлов и атомами галогенов достаточно велика. Таким образом, связь в рассматриваемых молекулах можно представить следующим образом:



В качестве примера рассмотрим расчет энергии связи в молекуле CaCl_2 .

Таблица 18

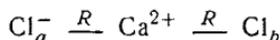
Свойства линейных трехатомных молекул^a

Молекула	Основное состояние	Связь	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
BeBr ₂	¹ Σ	BrBe—Br Be—Br		89 (<i>E</i> _{ср})
BeCl ₂	¹ Σ	ClBe—Cl Be—Cl	1,74	147 (<i>D</i>) 109 (<i>E</i> _{ср})
BeI ₂	¹ Σ	IBe—I Be—I		69 (<i>E</i> _{ср})
CO ₂	¹ Σ	OC—O C—O	1,162	127 (<i>D</i>) 192 (<i>E</i> _{ср})
COS	¹ Σ	OC—S	1,561	128 (<i>D</i>)
CS ₂	¹ Σ	SC—S C—S	1,554	128 (<i>E</i> _{ср})
CSe ₂	¹ Σ	C—Se		112 (<i>E</i> _{ср})
CaCl ₂	¹ Σ	ClCa—Cl Ca—Cl	2,54	176 (<i>D</i>) 113 (<i>E</i> _{ср})
CdBr ₂	¹ Σ	BrCd—Br	2,39	76 (<i>D</i>)
CdCl ₂	¹ Σ	ClCd—Cl	2,23	84 (<i>D</i>)
CdI ₂	¹ Σ	ICd—I	2,58	50 (<i>D</i>)
HCN	¹ Σ	HC—N H—CN	1,153 1,065	207 (<i>D</i>) 114 (<i>D</i>)
HgBr ₂	¹ Σ	BrHg—Br Hg—Br	2,43	72 (<i>D</i>) 44 (<i>E</i> _{ср})
HgBrI	¹ Σ	BrHg—I		64 (<i>D</i>)
HgCl ₂	¹ Σ	ClHg—Cl Hg—Cl	2,30	81 (<i>D</i>) 54 (<i>E</i> _{ср})
HgClBr	¹ Σ	BrHg—Cl		77 (<i>D</i>)
HgClI	¹ Σ	IHg—Cl ClHg—I		75 (<i>D</i>) 63 (<i>D</i>)
HgF ₂	¹ Σ	FHg—F Hg—F		100 (<i>D</i>) 66 (<i>E</i> _{ср})
HgI ₂	¹ Σ	IHg—I Hg—I	2,60	60 (<i>D</i>) 35 (<i>E</i> _{ср})
NO ₂ ⁺	¹ Σ	N—O	1,10	
MgCl ₂	¹ Σ	ClMg—Cl Mg—Cl	2,18	136 (<i>D</i>) 99 (<i>E</i> _{ср})
SiS ₂	¹ Σ	Si—S		70 (<i>E</i> _{ср})
ZnCl ₂	¹ Σ	ClZn—Cl	2,12	96 (<i>D</i>)
ZnI ₂	¹ Σ	IZn—I		53 (<i>D</i>)

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1.

Пример

Определим среднюю энергию связи Ca—Cl в CaCl₂:



В молекуле CaCl₂ (как и в любой молекуле MX₂) действуют две равные по величине силы притяжения, Ca²⁺—Cl_a⁻ и Ca²⁺—Cl_b⁻, каждая на расстоянии R. Кроме того, Cl_a⁻ и Cl_b⁻ испытывают взаимное отталкивание на расстоянии 2R. Суммарную электростатическую энергию можно записать как

$$\text{Электростатическая энергия} = -\frac{2e^2}{R} - \frac{2e^2}{R} + \frac{e^2}{2R} = -\frac{3,5e^2}{R}.$$

На одну связь приходится половина этой величины, т. е. $-1,75 e^2/R$. Энергию вандерваальсова взаимодействия можно приближенно определить как энергию взаимного притяжения между атомами соответствующих инертных газов (см. гл. II). В нашем случае и иону Cl⁻,

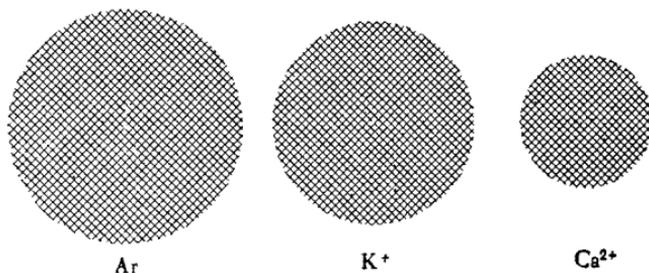


Рис. 48. Эффективные радиусы Ar, K⁺ и Ca²⁺.

и иону Ca²⁺ соответствует один и тот же инертный газ — аргон. Однако размеры двухзарядного иона типа M²⁺ намного меньше размеров атома изоэлектронного инертного газа (см. рис. 48). Поэтому вандерваальсово взаимодействие в молекуле типа MX₂ может отличаться от взаимодействия между парами атомов инертных газов в большей степени, чем в случае молекул типа MX. Вероятно, истинная величина вандерваальсова отталкивания несколько меньше величины, определенной таким путем.

Окончательное выражение для энергии каждой связи имеет вид

$$\text{ПЭ} = -\frac{1,75e^2}{R} + be^{-aR} - \frac{d}{R^6}.$$

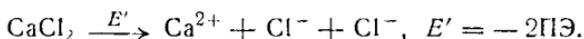
Межатомное расстояние Ca—Cl в CaCl₂ равно 2,54 Å, или 4,82 ае. Найдя по табл. 15 параметры для пары Ag—Ag, записываем

$$\text{ПЭ} = \frac{-1,75}{4,82} + 350e^{(-1,92)(1,82)} - \frac{103}{(4,82)^6}$$

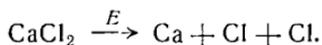
или

$$\text{ПЭ} = -0,337ае = -9,17 \text{ эв.}$$

Половина энергии, необходимой для диссоциации CaCl₂ на ионы, равна 9,17 эв:



Для определения средней энергии связи $E_{\text{ср}}$ рассмотрим процесс



Для этого процесса

$$E = E' + 2\text{СЭ}(\text{Cl}) - \text{ПИ}_1(\text{Ca}) - \text{ПИ}_2(\text{Ca}) \quad \text{и} \quad E_{\text{ср}} = \frac{E}{2}.$$

Подставив в это выражение $\text{СЭ}(\text{Cl}) = 3,61 \text{ эв}$, $\text{ПИ}_1(\text{Ca}) = 6,11 \text{ эв}$, $\text{ПИ}_2(\text{Ca}) = 11,87 \text{ эв}$ и $E' = 18,34 \text{ эв}$, получаем $E = 7,58 \text{ эв}$ или 175 ккал/моль и $E_{\text{ср}}(\text{Ca—Cl}) \simeq 88 \text{ ккал/моль}$. Это значение $E_{\text{ср}}$ можно сопоставить с экспериментальным значением, равным 113 ккал/моль . По-видимому, чисто ионная модель для молекулы CaCl₂ оправдывает себя в меньшей степени, чем в случае галогенидов щелочных металлов. Вообще галогениды щелочноземельных металлов обладают значительно более «ковалентным характером», чем галогениды щелочных металлов. Поэтому при расчете энергии связи в CaCl₂ следовало бы учесть заметный вклад энергии ковалентной структуры.

Энергии связей для некоторых галогенидов щелочноземельных металлов приведены в табл. 18.

Дополнительные упражнения

1. Определите терм основного состояния молекулы N₃.
2. Вычислите энергию связи Be—Cl в BeCl₂. Второй потенциал ионизации атома бериллия $\text{ПИ}_2 = 18,21 \text{ эв}$.
3. Рассмотрите характер связей в молекулах CO₂, CS₂ и CSe₂ с помощью метода МО. Сравните характеристики связей в этих молекулах.

* В настоящее время установлено, что молекулы галогенидов Ba, фторида и хлорида Sr и фторида Ca нелинейны. Это можно объяснить только в том случае, если считать, что связи в молекулах галогенидов щелочноземельных металлов в значительной степени ковалентные и в их образовании у Ba, Sr, Ca (но не Mg и Be) принимают участие не только *ns*- и *np*-, но и *nd*-орбитали. — *Прим. ред*

ПЛОСКИЕ ТРЕУГОЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

4-1. Молекула BF_3

Молекула трехфтористого бора построена как плоский треугольник, причем все углы между связями* F—B—F равны 120° . В атоме бора имеются валентные

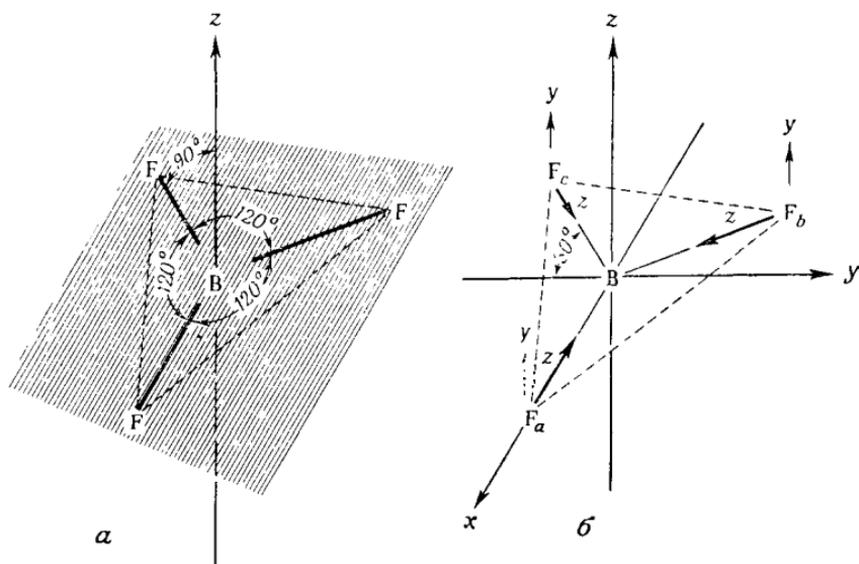


Рис. 49. Система координат для молекулы BF_3 .

$2s$ - и $2p$ -орбитали, которые могут перекрываться с $2s$ - и $2p$ -орбиталями фтора. На рис. 49 изображена система координат, удобная для рассмотрения характера связей в молекуле BF_3 .

* Термин «углы между связями» означает угол между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов.

От каждого атома фтора нужна только одна валентная σ -орбиталь. Мы будем рассматривать только атомные $2p$ -орбитали (АО), так как в полученных МО можно заменить $2p$ -АО любой линейной комбинацией $2s$ - и $2p$ -АО фтора. Можно, однако, полагать, что весьма устойчивая $2s$ -орбиталь атома фтора не участвует заметным образом в образовании σ -связи. Потенциал ионизации для электрона на $2s$ -орбитали фтора превышает 40 эв.

4-2. Молекулярные σ -орбитали

Молекулярные σ -орбитали образуются за счет $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей атома бора и $2p_{z_a}$ -, $2p_{z_b}$ - и $2p_{z_c}$ -орбиталей атомов фтора. Нам надо найти такую линейную комбинацию $2p_{z_a}$, $2p_{z_b}$ и $2p_{z_c}$, которая дает максимальное перекрывание с орбиталями $2s$, $2p_x$ и $2p_y$. $2s$ -Орбиталь атома бора изображена на рис. 50. С этой орбиталью перекрывается комбинация $(2p_{z_a} + 2p_{z_b} + 2p_{z_c})$. Таким образом, МО, соответствующими $2s$ -орбитали бора, являются

$$\psi(\sigma_s^{cb}) = C_1 2s + C_2 (z_a + z_b + z_c), \quad (112)$$

$$\psi(\sigma_s^{разр}) = C_3 2s - C_4 (z_a + z_b + z_c), \quad (113)$$

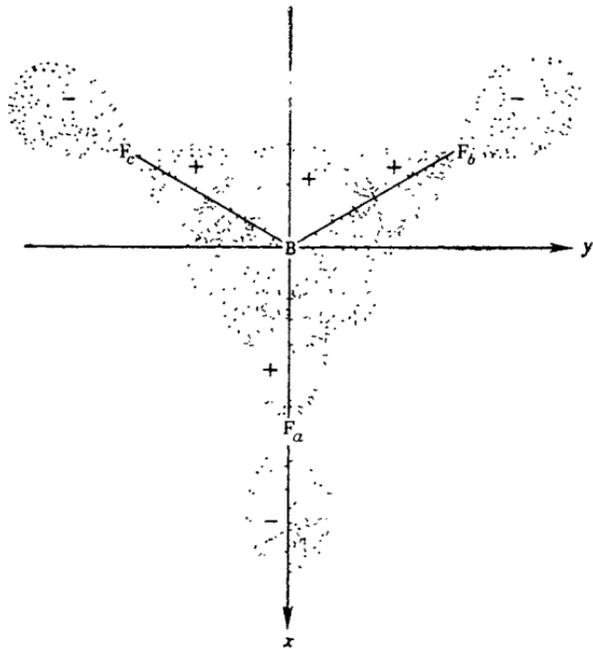
где $z_a = 2p_{z_a}$, $z_b = 2p_{z_b}$ и $z_c = 2p_{z_c}$.

Орбиталь $2p_y$ атома бора изображена на рис. 51. Ее положительная и отрицательная ветви перекрываются с комбинацией $(z_b - z_c)$. Соответствующие МО имеют вид

$$\psi(\sigma_y^{cb}) = C_5 2p_y + C_6 (z_b - z_c), \quad (114)$$

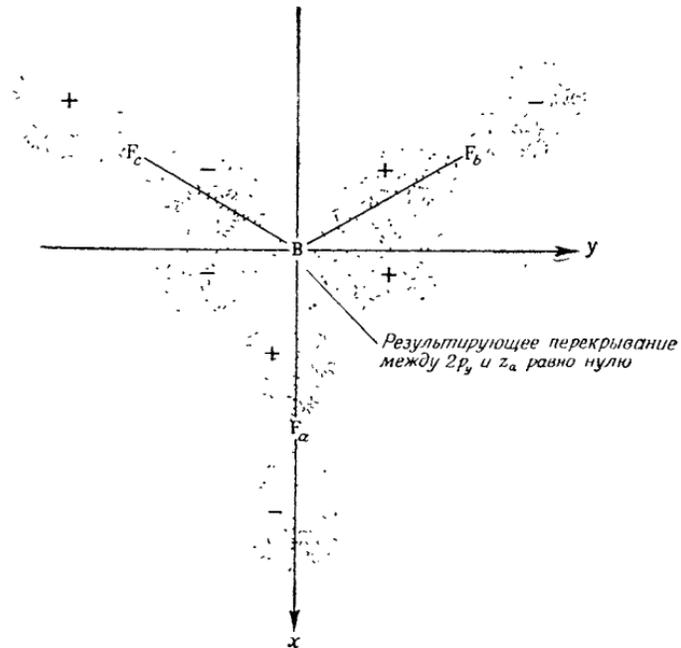
$$\psi(\sigma_y^{разр}) = C_7 2p_y - C_8 (z_b - z_c). \quad (115)$$

Орбиталь $2p_x$ атома бора показана на рис. 52. С ней хорошо перекрывается комбинация $(z_a - z_b - z_c)$. Однако в этом случае появляется некоторое осложнение: перекрывание z_a -, z_b - и z_c -орбиталей с $2p_x$ неодинаково. Если z_a непосредственно перекрывается с положительной ветвью $2p_x$, то орбитали z_b и z_c располагаются под



$$2s + z_a + z_b + z_c$$

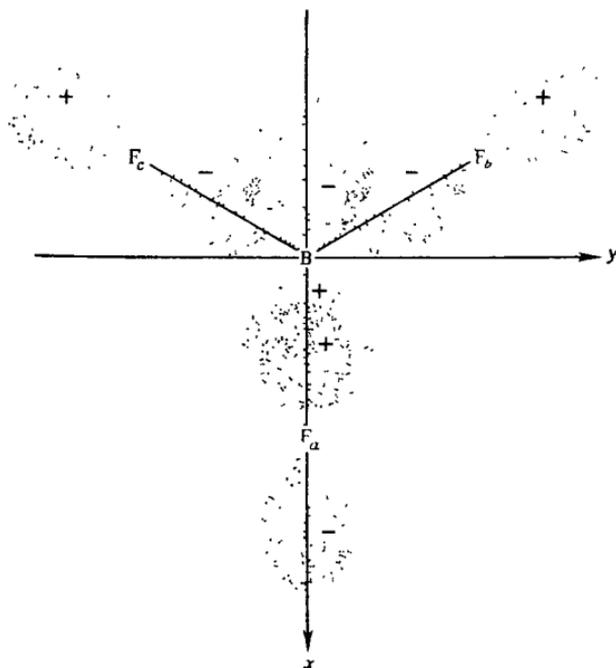
Рис. 50. Перекрывание $2s$ -орбитали атома бора с $2p_z$ -орбиталями атомов фтора.



$$2p_y + z_b - z_c$$

Рис. 51. Перекрывание $2p_y$ -орбитали атома бора с $2p_z$ -орбиталями атомов фтора.

углом 60° к линии наибольшего распространения отрицательной ветви этой орбитали. Поэтому нам необходимо найти ту часть орбитали $2p_x$, которая расположена



$$2p_x + z_a - z_b - z_c$$

Рис. 52. Перекрывание $2p_x$ -орбитали атома бора с $2p_z$ -орбиталями атомов фтора

вдоль направления z_b . Эта часть находится просто умножением на $\cos 60^\circ$, или $1/2$. Таким образом, сумма $z_b + z_c$ дает такую же величину интеграла перекрывания, как и одна орбиталь z_a . Соответствующая комбинация представляет собой $(z_a - \frac{1}{2}z_b - \frac{1}{2}z_c)$, а молекулярные σ -орбитали имеют вид

$$\Psi(\sigma_x^{\text{св}}) = C_9 2p_x + C_{10} \left(z_a - \frac{1}{2}z_b - \frac{1}{2}z_c \right), \quad (116)$$

$$\Psi(\sigma_x^{\text{разр}}) = C_{11} 2p_x - C_{12} \left(z_a - \frac{1}{2}z_b - \frac{1}{2}z_c \right). \quad (117)$$

4.3. Молекулярные π -орбитали

Молекулярные π -орбитали образуются за счет $2p_z$ -орбитали атома бора и $2p_y$ -орбиталей атомов фтора. Как видно из рис 53, с орбиталью $2p_z$ перекрывается

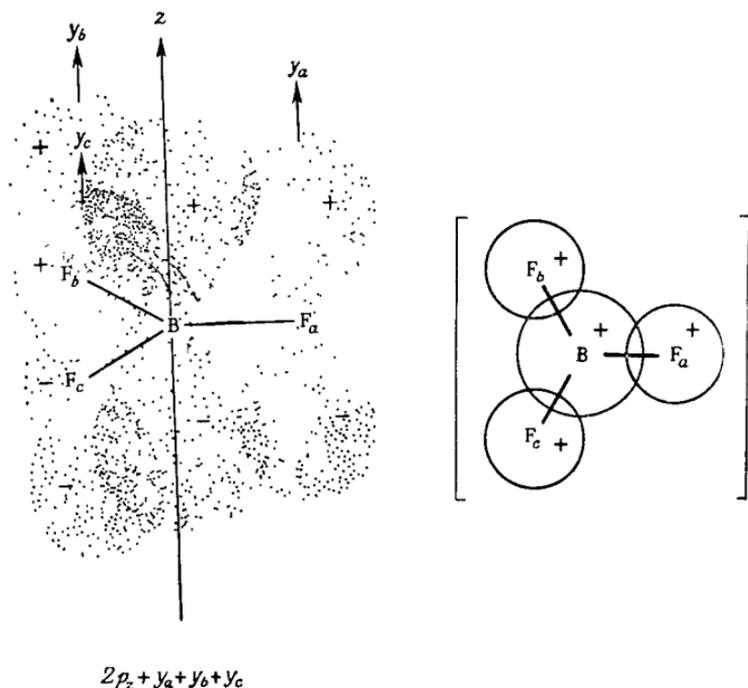


Рис. 53. Перекрывание $2p_z$ -орбитали атома бора с $2p_y$ -орбиталями атомов фтора.

комбинация $(y_a + y_b + y_c)$. Таким образом, связывающие и разрыхляющие π -МО могут быть описаны как

$$\Psi(\pi_z^{\text{св}}) = C_{13} 2p_z + C_{14} (y_a + y_b + y_c), \quad (118)$$

$$\Psi(\pi_z^{\text{разр}}) = C_{15} 2p_z - C_{16} (y_a + y_b + y_c). \quad (119)$$

Поскольку в молекуле имеются три орбитали $2p_y$ (по одной от каждого атома фтора), из них можно образо-

вать еще две независимые линейные комбинации: $(y_a - y_c)$ и $(y_a - 2y_b + y_c)$. Однако, как видно из рис. 54,

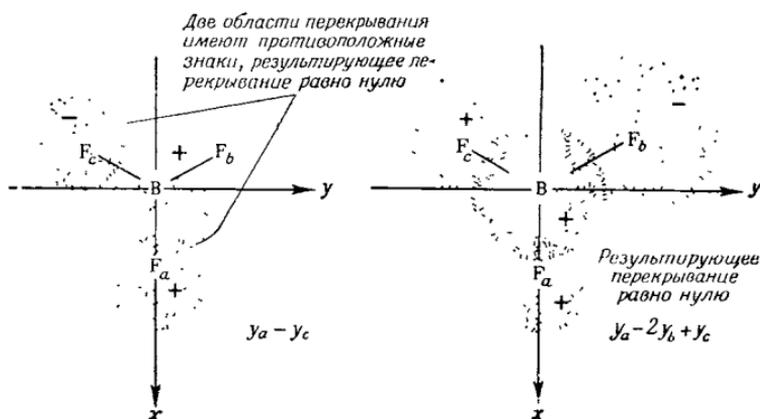


Рис. 54. Две комбинации $2p_y$ -орбиталей атомов фтора с $2p_z$ -орбиталью атома бора, соответствующие нулевому перекрыванию.

они не перекрываются с $2p_z$ -орбиталью атома бора. Таким образом, имеем еще две несвязывающие орбитали:

$$\psi(\pi_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_a - y_c), \quad (120)$$

$$\psi(\pi_2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (y_a - 2y_b + y_c). \quad (121)$$

4-4. Энергетические уровни молекулы BF_3

Схема энергетических уровней МО молекулы BF_3 приведена на рис. 55. Валентные орбитали атома фтора устойчивее орбиталей атома бора, поэтому электроны на связывающих МО проводят больше времени в области ядер атомов фтора. В плоской треугольной молекуле типа BF_3 σ_x - и σ_y -орбитали являются вырожденными. Поскольку это никак не следует из вида уравнений (114) — (117), пояснение дается в специальном разделе

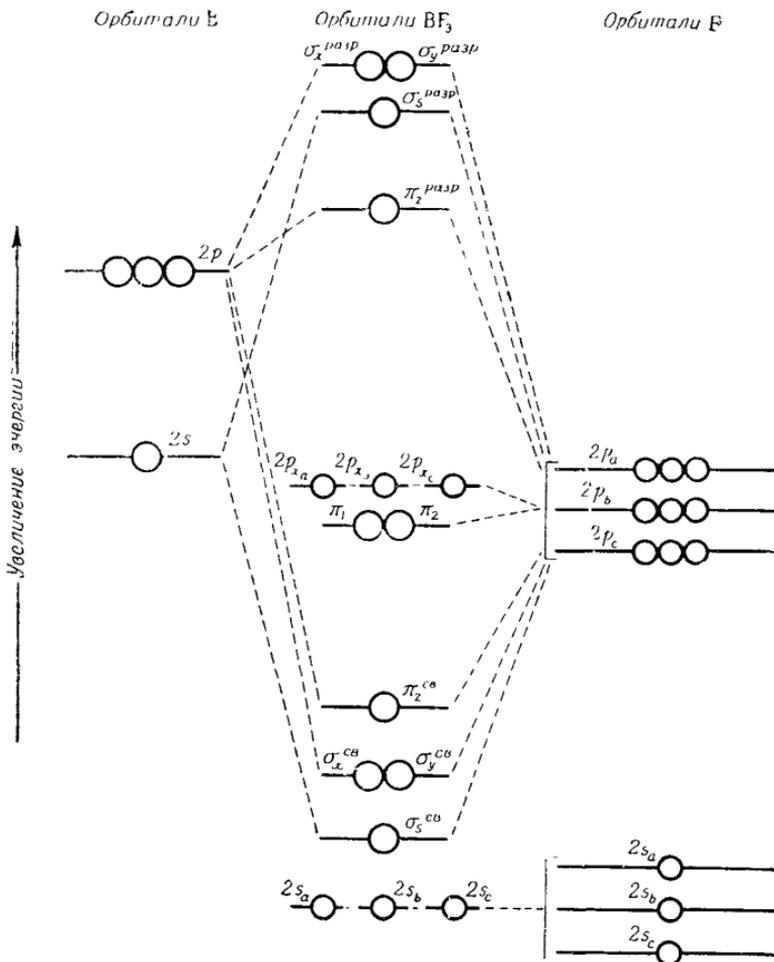


Рис. 55. Энергетические уровни орбиталей молекулы BF_3 .

4-5. Эквивалентность σ_x - и σ_y -орбиталей

Обозначим величину полного перекрытия нормированной комбинации $\sqrt{\frac{2}{3}} \left(z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c \right)$ с $2p_x$ символом $S(\sigma_x)$, а полное перекрытие $\frac{1}{\sqrt{2}} (z_b - z_c)$ с $2p_y$ — $S(\sigma_y)$. Непосредственное σ -перекрытие, например

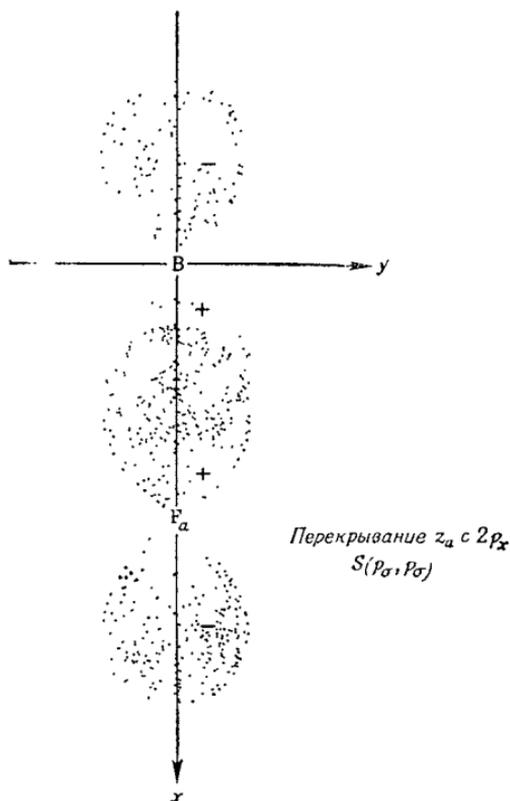


Рис. 56. Непосредственное σ -перекрытие между двумя p -орбиталями.

перекрытие между z_a и $2p_x$ (рис. 56), обозначим $S(p_\sigma, p_\sigma)$. Выразим значения $S(\sigma_x)$ и $S(\sigma_y)$ через

$S(p_\sigma, p_\sigma)$:

$$\begin{aligned} S(\sigma_x) &= \sqrt{\frac{2}{3}} \int (2p_x) \left(z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c \right) d\tau = \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[S(p_\sigma, p_\sigma) + \frac{1}{2} \cos 60^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \cos 60^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) \right] = \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{2} \right) [S(p_\sigma, p_\sigma)] = \sqrt{\frac{3}{2}} S(p_\sigma, p_\sigma), \end{aligned} \quad (122)$$

$$\begin{aligned} S(\sigma_y) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int (2p_y) (z_b - z_c) d\tau = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos 30^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) + \cos 30^\circ S(p_\sigma, p_\sigma)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \right) [S(p_\sigma, p_\sigma)] = \sqrt{\frac{3}{2}} S(p_\sigma, p_\sigma). \end{aligned} \quad (123)$$

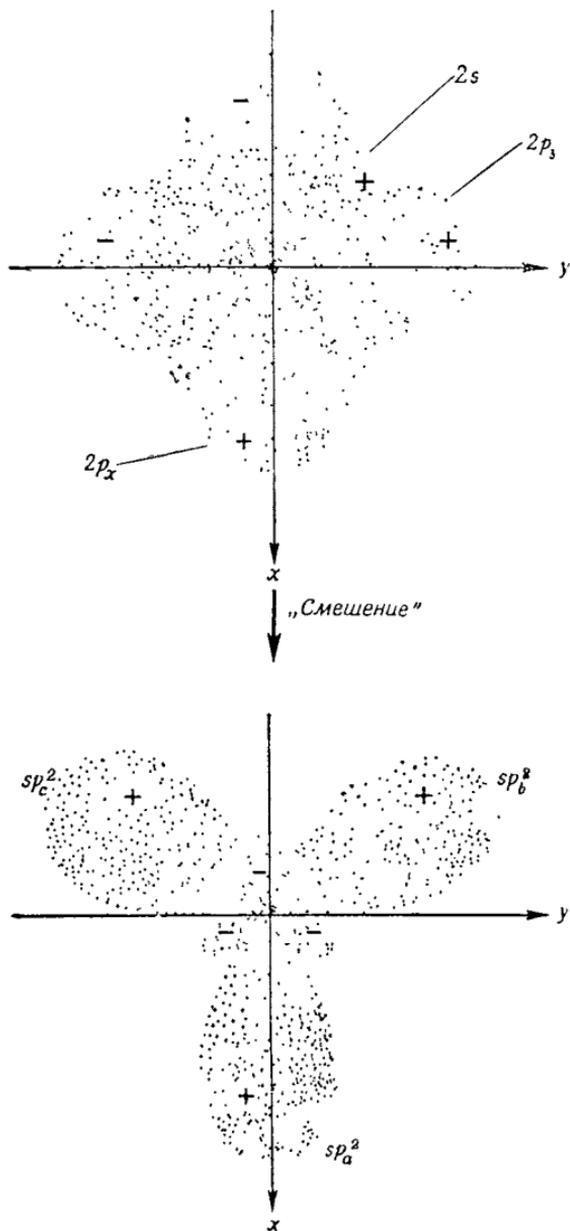
Поскольку интегралы перекрывания для σ_x и σ_y одинаковы, а исходные атомные орбитали бора и фтора находятся на одном и том же энергетическом уровне, очевидно, что в плоских треугольных молекулах σ_x - и σ_y -орбитали являются вырожденными. Однако если углы между тремя связями отличаются от 120° , это вырождение снимается.

4-6. Основное состояние молекулы BF_3

В рассматриваемой молекуле имеется всего 24 валентных электрона [по семь от каждого атома фтора ($2s^2 2p^5$) и 3 от атома бора ($2s^2 2p$)]. Помещая эти электроны на наиболее устойчивые молекулярные орбитали, получаем конфигурацию основного состояния:

$$(2s_a)^2 (2s_b)^2 (2s_c)^2 (\sigma_s^{\text{cb}})^2 (\sigma_x^{\text{cb}})^2 (\sigma_y^{\text{cb}})^2 (\pi_z^{\text{cb}})^2 (\pi_1)^2 (\pi_2)^2 \\ (2p_{x_a})^2 (2p_{x_b})^2 (2p_{x_c})^2, \quad S = 0.$$

Три полные σ -связи обеспечиваются шестью электронами на σ^{cb} -орбиталях. Кроме того, два электрона на π_z^{cb} -орбиталях соответствуют еще одной π -связи. Длина связи В—F в молекуле BF_3 составляет 1,291 Å, энергия связи равна 154 ккал/моль.



Р и с. 57. Образование трех гибридных sp^2 -орбиталей.

4-7. Молекула BF_3 в методе валентных связей

Описание молекулы BF_3 в методе МО можно сравнить с описанием в методе валентных связей (ВС). В рамках метода ВС молекула BF_3 содержит три эквивалентные гибридные sp^2 -орбитали, образованные за счет $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей атома бора (рис. 57).

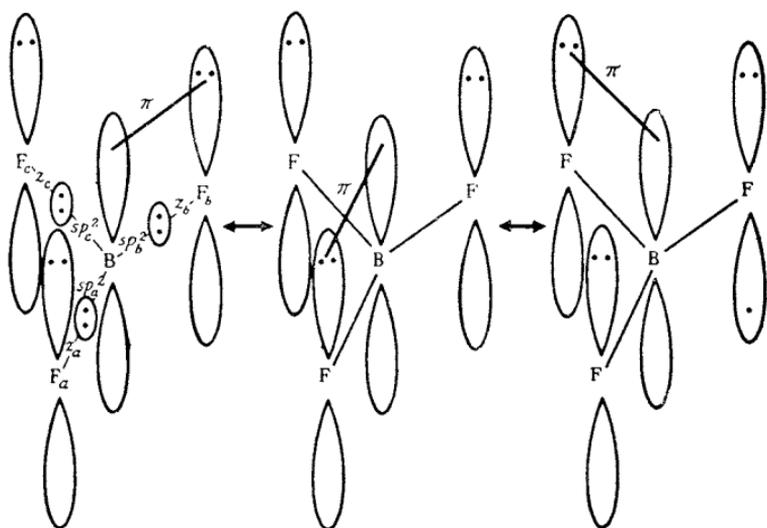


Рис. 58. Строение молекулы BF_3 по методу валентных связей.

Каждая sp^2 -орбиталь на $1/3$ носит s -характер и на $2/3$ — p -характер. Эти три гибридные орбитали перекрываются с тремя атомными $2p_z$ -орбиталями бора и могут, таким образом, вместить три пары электронов σ -связей. Кроме того, при перекрывании $2p_z$ -орбитали бора с одной из трех $2p_y$ -орбиталей фтора образуется одна π -связь. Таким образом, молекулу BF_3 можно изобразить с помощью трех резонансных структур (рис. 58). Заметим, что в этих структурах пара электронов π -связи как бы движется вокруг «кольца», что эквивалентно одной паре электронов на делокализованной молекулярной орбитали π_z^{CB} .

У п р а ж н е н и е

4-1. Найдите волновую функцию для трех эквивалентных гибридных sp^2 -орбиталей.

Решение. При составлении волновой функции удобно воспользоваться системой координат, приведенной на рис 49. При этом три орбитали будут направлены к атомам a , b и c . Орбитали sp^2 образуются за счет атомных орбиталей s , p_x и p_y . Каждая гибридная орбиталь на $1/3$ носит s -характер. Для образования связи с атомом a используется одна из p -орбиталей, а именно p_x (p_y не перекрывается с a). Каждая из орбиталей sp^2 на $2/3$ носит p -характер, поэтому волновая функция для sp_a^2 представляет собой

$$\psi(sp_a^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x.$$

Оставшаяся третья орбиталь p_x равномерно поделена между b и c . Поскольку еще совсем не была использована орбиталь p_y , а она хорошо перекрывается с b и c , распределим ее равномерно между b и c с тем, чтобы sp_b^2 и sp_c^2 имели на $2/3$ p -характер. Выбирая знаки перед функциями таким образом, чтобы большие и равные доли были направлены к b и c , получаем

$$\begin{aligned}\psi(sp_b^2) &= \sqrt{\frac{1}{3}} s - \sqrt{\frac{1}{6}} p_x + \sqrt{\frac{1}{2}} p_y, \\ \psi(sp_c^2) &= \sqrt{\frac{1}{3}} s - \sqrt{\frac{1}{6}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y.\end{aligned}$$

На рис 57 изображены граничные поверхности sp_a^2 , sp_b^2 и sp_c^2 . Связывающие орбитали представляют собой комбинации орбиталей sp^2 с соответствующими σ -орбиталями атомов a , b и c :

$$\begin{aligned}\Psi_a &= c_1 \psi(sp_a^2) + c_2 z_a, \\ \Psi_b &= c_1 \psi(sp_b^2) + c_2 z_b, \\ \Psi_c &= c_1 \psi(sp_c^2) + c_2 z_c.\end{aligned}$$

4-8. Другие плоские треугольные молекулы

Во многих плоских треугольных молекулах центральными атомами являются элементы группы бора. Кроме того, такая структура характерна для некоторых молекул и комплексных ионов, например SO_3 , NO_3^- и CO_3^{2-} .

Таблица 19

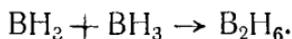
Свойства плоских треугольных молекул^a

Молекула	Связь	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи $E_{\text{ср}}$, ккал/моль
BF_3	B—F	1,291	154
BCl_3	B—Cl	1,74	109
BBr_3	B—Br	1,87	90
BH_3	B—H		93
$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	B—C	1,56	89
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	Al—C		61
$\text{B}(\text{OR})_3$ ^b	B—OR	1,38	128
SO_3	S—O	1,43	104
NO_3^-	N—O	1,22	
CO_3^{2-}	C—O	1,29	
VO_3^-	V—O	1,38	

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1.

^b R=CH₃, или C₂H₅, R=H, 1,36 Å.

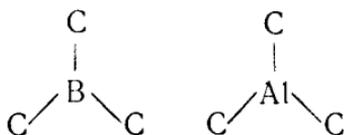
В табл. 19 перечислен ряд молекул, имеющих форму правильного треугольника. В частности, еще одним примером может служить молекула BH_3 , которая более устойчива в виде димера:



Характер связей в молекуле диборана описан в ряде книг*.

* Например, Cotton F. A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., — Interscience Publishers, New York, 1962. p. 200—203, Lipscomb W. N., Boron Hydrides, Benjamin, New York, 1963, Chap 2, Ballhausen C. J., Gray H. B., Introductory Notes on Molecular-Orbital Theory. New York, 1965, Chap. 7.

В молекулах $B(CH_3)_3$ и $Al(CH_3)_3$ имеется правильная треугольная группировка вокруг центрального атома:



Координация каждого атома углерода — тетраэдрическая (см. главу V).

Дополнительные упражнения

1. В большинстве случаев связь с центральным атомом удобно представлять с помощью нормированной линейной комбинации орбиталей. Например, в плоской треугольной молекуле орбитали $2s$ соответствует комбинация $(z_a + z_b + z_c)$. Нормированная комбинация представляет собой $\frac{1}{\sqrt{3}}(z_a + z_b + z_c)$. Нормируйте комбинации $(z_b - z_c)$ и $(z_a - \frac{1}{2}z_b - \frac{1}{2}z_c)$.

2. Покажите эквивалентность описания плоских треугольных молекул методами МО и ВС при условии, что в уравнениях (112), (114) и (116) $C_1 = C_5 = C_9$ и $C = \sqrt{3}C_2 = \sqrt{2}C_6 = \sqrt{\frac{3}{2}}C_{10}$. Можно ли ожидать, что в общем случае $C_1 = C_5$, $C_5 = C_9$, $\sqrt{3}C_2 = \sqrt{2}C_6$, $\sqrt{2}C_6 = \sqrt{\frac{3}{2}}C_{10}$? Ответ поясните.

ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

5-1. Молекула CH_4

Молекула метана CH_4 построена в виде тетраэдра, как изображено на рис. 59. Правильный тетраэдр можно получить, если атом углерода поместить в центре куба, а атом водорода — в его противоположных вершинах. Начало координат совместим с центром куба, а оси x , y и z направим перпендикулярно его граням. Для образования σ -МО можно использовать все валентные орбитали атома углерода — $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$.

На рис. 60 показано перекрывание атомной $2s$ -орбитали углерода с $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода. Такому перекрыванию отвечает линейная комбинация атомных $1s$ -орбиталей ($1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d$). В результате получаем две МО:

$$\psi(\sigma_s^{\text{CB}}) = C_1 2s + C_2 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d), \quad (124)$$

$$\psi(\sigma_s^{\text{PA3P}}) = C_3 2s - C_4 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d). \quad (125)$$

Перекрывание $2p_z$ -орбитали углерода с четырьмя $1s$ -орбиталями изображено на рис. 61. Положительная область $2p_z$ -орбитали перекрывается с $1s_a$ - и $1s_b$ -, а отрицательная — с $1s_c$ - и $1s_d$ -орбиталями. Соответствующая линейная комбинация имеет вид ($1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d$).

Орбитали углерода $2p_x$ и $2p_y$ перекрываются с четырьмя $1s$ -орбиталями точно так же, как и $2p_z$ (рис. 62). Соответствующие линейные комбинации $1s$ -орбиталей — ($1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c$) для $2p_y$ и ($1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d$) для $2p_x$. В результате получают следующие МО:

$$\psi(\sigma_z^{\text{CB}}) = C_5 2p_z + C_6 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d), \quad (126)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{PA3P}}) = C_7 2p_z - C_8 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d), \quad (127)$$

$$\psi(\sigma_y^{\text{CB}}) = C_9 2p_y + C_{10} (1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c), \quad (128)$$

$$\psi(\sigma_y^{\text{PA3P}}) = C_{11} 2p_y - C_{12} (1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c), \quad (129)$$

$$\psi(\sigma_x^{\text{CB}}) = C_{13} 2p_x + C_{14} (1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d), \quad (130)$$

$$\psi(\sigma_x^{\text{PA3P}}) = C_{15} 2p_x - C_{16} (1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d). \quad (131)$$

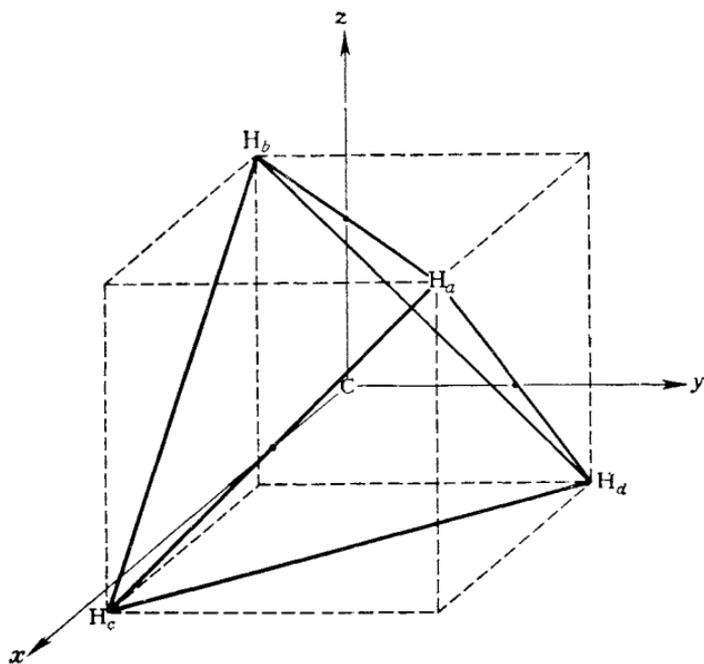


Рис. 59. Система координат для молекулы CH_4 .

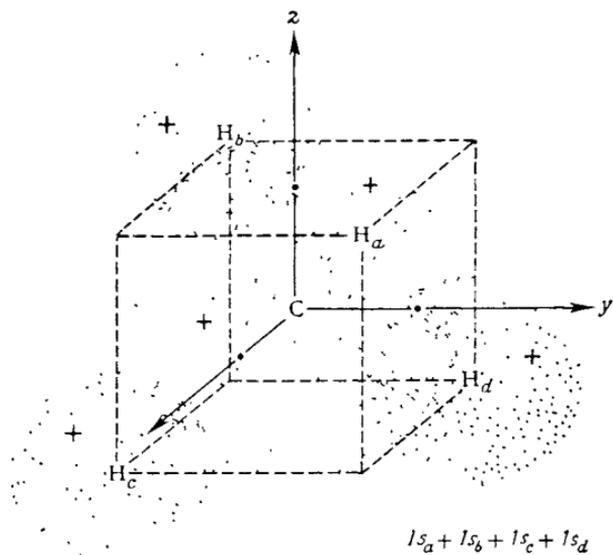


Рис. 60. Перекрывание $2s$ -орбитали атома углерода с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

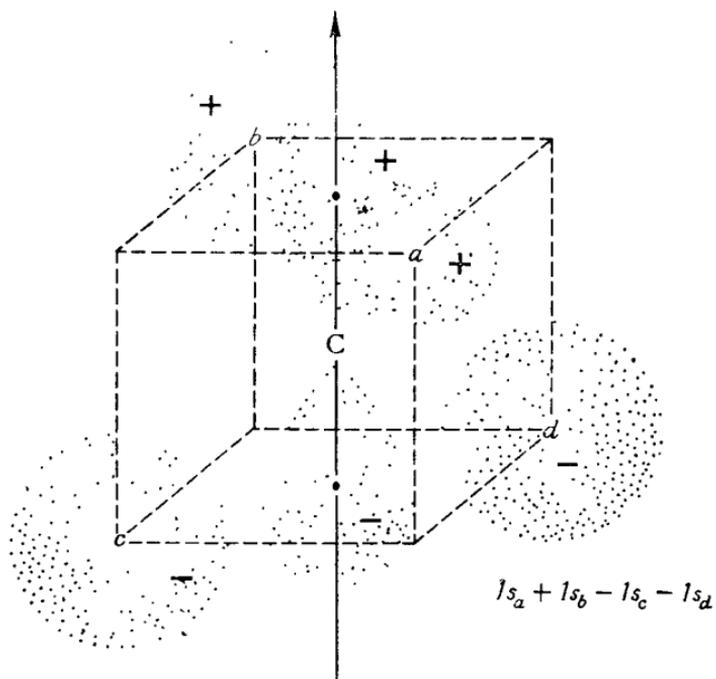


Рис. 61. Перекрывание $2p_x$ -орбитали атома углерода с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

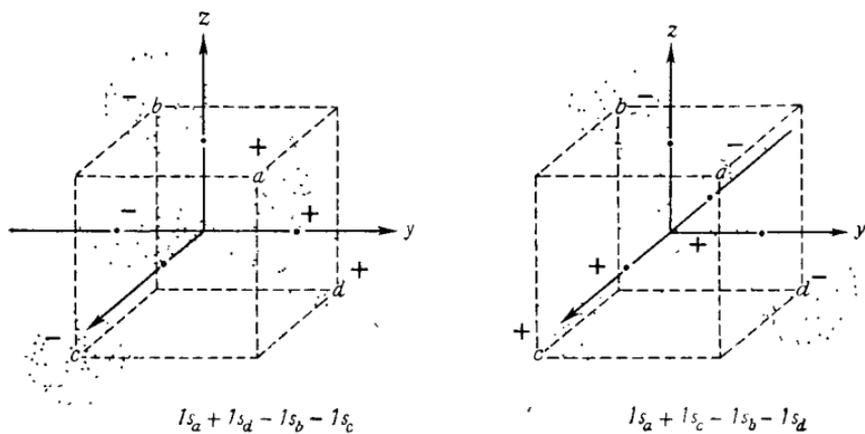


Рис. 62. Перекрывание $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей атома углерода с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

5-2. Основное состояние молекулы CH_4

Схема энергетических уровней МО молекулы CH_4 приведена на рис. 63. Интегралы перекрывания орбиталей

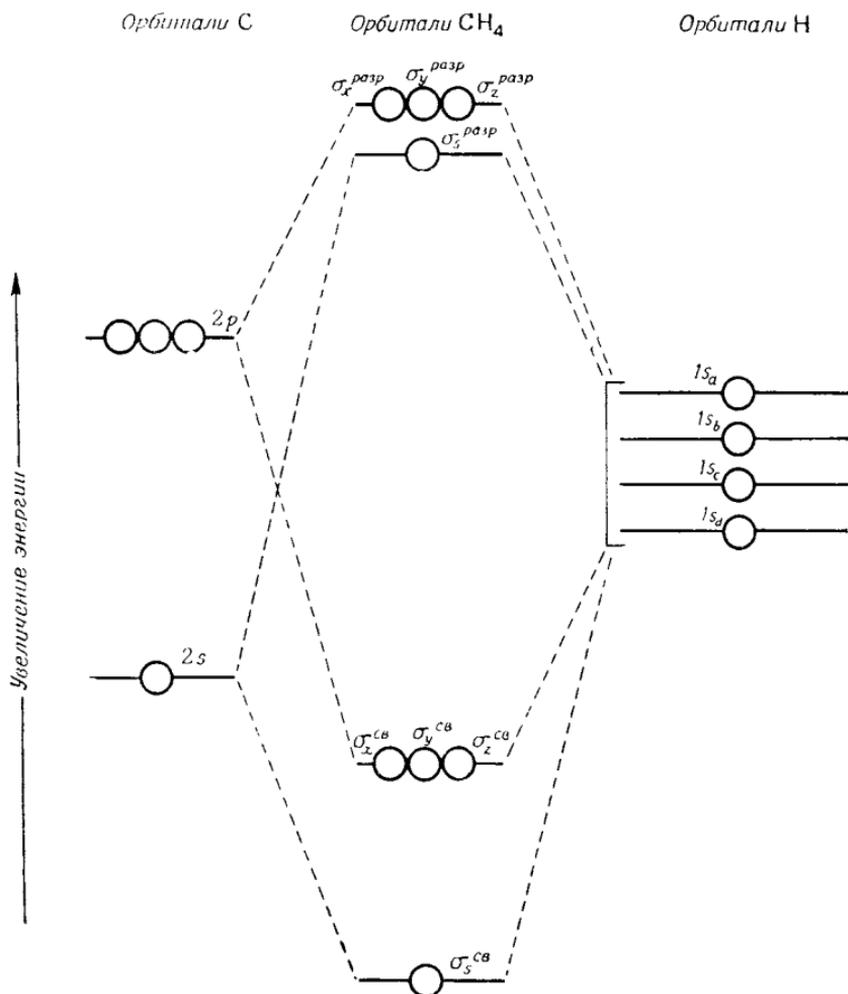


Рис. 63. Энергетические уровни орбиталей молекулы CH_4 .

σ_x , σ_y и σ_z равны между собой, поэтому эти три МО являются энергетически вырожденными (равенство интегралов перекрывания ясно из рис. 61 и 62).

В молекуле метана имеется восемь валентных электронов — четыре электрона атома углерода ($2s^2 2p^2$) и четыре электрона атомов водорода ($1s$). Таким образом, основное состояние отвечает следующему заполнению МО:

$$(\sigma_s^{сн})^2 (\sigma_x^{св})^2 (\sigma_y^{св})^2 (\sigma_z^{св})^2, \quad S=0.$$

Это формально отвечает наличию четырех σ -связей. Средняя энергия связи С—Н составляет 99,3 ккал/моль, расстояние С—Н в молекуле CH_4 равно 1,093 Å.

5-3. Углы в тетраэдре

Угол между связями Н—С—Н в молекуле метана составляет $109^\circ 28'$. Для сравнения можно вычислить соответствующий угол в правильном тетраэдре, пользуясь

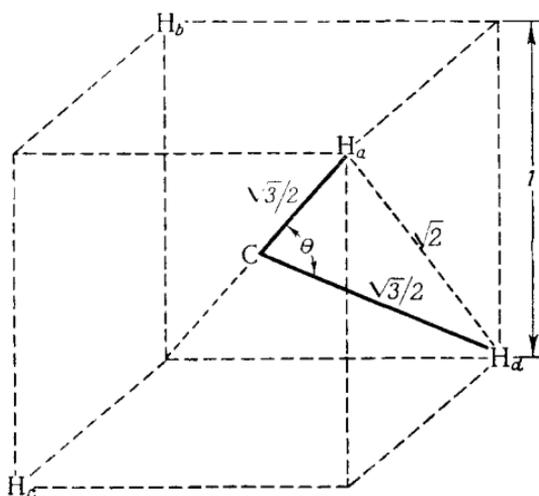


Рис. 64. Кубическая модель для определения угла в тетраэдре.

обычными тригонометрическими соотношениями. Пусть молекула CH_4 находится в центре куба, изображенного на рис. 64. С помощью теоремы Пифагора определяем длины отрезков, соответствующих связям С—Н_а и С—Н_б, и угол θ между ними. В результате получаем

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{3}}{3} \quad \text{или} \quad \theta = 109^\circ 28'. \quad (132)$$

5-4. Молекула CH_4 в методе валентных связей

Объединяя атомные орбитали $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$, можно получить четыре эквивалентные орбитали, локали-

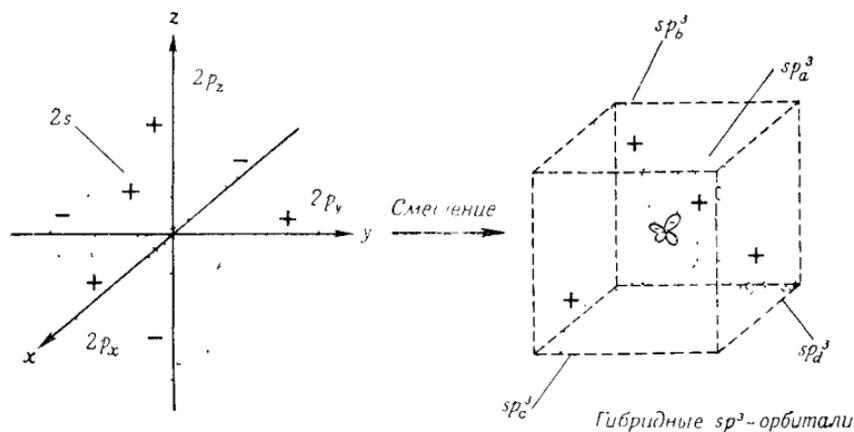


Рис. 65. Образование четырех гибридных sp^3 -орбиталей.

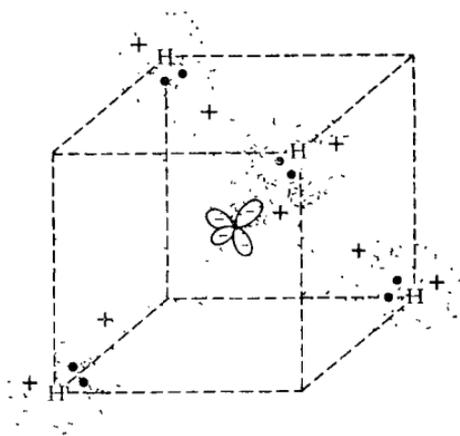


Рис. 66. Строение молекулы CH_4 по методу валентных связей.

зованные на атоме углерода. Такие орбитали носят название гибридных sp^3 -орбиталей; схематически они показаны на рис. 65. Каждая такая гибридная sp^3 -орбиталь на $1/4$ имеет s - и на $3/4$ — p -характер.

Четыре sp^3 -орбитали направлены к углам правильного тетраэдра и, следовательно, полностью пригодны для образования четырех локализованных связывающих орбиталей с четырьмя $1s$ -орбиталями атомов водорода. Структура молекулы CH_4 в методе ВС показана на рис. 66.

Упражнение

5-1. Ниже приведены нормированные волновые функции четырех эквивалентных гибридных sp^3 -орбиталей (в системе координат, принятой на рис. 65):

$$\Psi(sp_a^3) = \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{3}{4}}(p_x + p_y + p_z),$$

$$\Psi(sp_b^3) = \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{3}{4}}(-p_x - p_y + p_z),$$

$$\Psi(sp_c^3) = \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{3}{4}}(p_x - p_y - p_z),$$

$$\Psi(sp_d^3) = \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{3}{4}}(-p_x + p_y - p_z).$$

Используя процедуру, описанную в упражнении 4-1, покажите, как получаются эти волновые функции.

5-5. Другие тетраэдрические молекулы

Элементы группы углерода (углерод, кремний, германий, олово и свинец) легко образуют четыре σ -связи с четырьмя присоединенными атомами. Центральный атом в таких молекулах имеет тетраэдрическое окружение. Связи образуются за счет одной s и трех p валентных орбиталей центрального атома и соответствующей валентной орбитали каждого из четырех окружающих атомов.

Тетраэдрическое строение характерно для целого ряда кислородсодержащих анионов, в частности SO_4^{2-} и SiO_4^- . В табл. 20 приводятся свойства некоторых представителей группы тетраэдрических молекул

Свойства тетраэдрических молекул а

Молекула	Связь	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи $E_{\text{ср}}$, ккал/моль
CH ₄	CH ₃ —H	1,093	101 (D)
	C—H		99,3
CF ₄	C—F	1,36	116
CCl ₄	C—Cl	1,761	78,2
CBr ₄	CBr ₃ —Br	1,912	< 50 (D)
SiH ₄	Si—H	1,48 ^{a)}	76
SiF ₄	Si—F	1,54	135
SiCl ₄	Si—Cl	2,02	91
SiBr ₄	Si—Br	2,15	74
SiI ₄	Si—I	2,43	56
Si(CH ₃) ₄	Si—C	1,93	72
Si(C ₂ H ₅) ₄	Si—C		60
GeCl ₄	Ge—Cl	2,08	81
GeBr ₄	Ge—Br	2,32	66
GeI ₄	Ge—I	2,48	51
SnCl ₄	Sn—Cl	2,30	76
SnBr ₄	Sn—Br		65
Sn(CH ₃) ₄	Sn—C	2,18	
Sn(C ₂ H ₅) ₄	Sn—C		54
Pb(CH ₃) ₄	Pb—C	2,30	
Pb(C ₂ H ₅) ₄	Pb—C		31
SO ₄ ²⁻	S—O	1,49	
ClO ₄ ⁻	Cl—O	1,44	
NH ₄ ⁺	N—H	1,03	
BH ₄ ⁻	B—H	1,22	
BF ₄ ⁻	B—F	1,43	

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1.

Дополнительные упражнения

1. Опишите связь в молекуле CF_4 в терминах МО и постройте диаграмму энергетических уровней МО. Вокруг какого ядра или каких ядер электроны $\sigma^{\text{св}}$ -орбиталей проводят больше времени? Можно ли ожидать, что связи С—F имеют частично ионный характер? Чему равен дипольный момент молекулы CF_4 ? Ответ поясните.

2. При каких условиях описание молекулы CH_4 методами МО и ВС совпадает? Постройте связывающие волновые функции валентных связей, изображенных на рис. 66, пользуясь уравнениями (126), (127) и (130).

3. Какую структуру имеют ионы BH_4^- и NH_4^+ ? Можно ли описать эти молекулы с помощью орбиталей молекулы CH_4 ? Какой частично ионный характер можно ожидать у связей В—Н, С—Н, N—H? Оцените коэффициенты в уравнениях (124) и (131) для молекул BH_4^- , CH_4 и NH_4^+ .

Глава VI

МОЛЕКУЛЫ, ИМЕЮЩИЕ ФОРМУ ТРИГОНАЛЬНОЙ ПИРАМИДЫ

6-1. Молекула NH_3

Типичным примером молекулы, построенной в виде тригональной пирамиды, является молекула аммиака NH_3 . Эта молекула изображена на рис. 67. Три атома водорода находятся в плоскости x, y и образуют основание тригональной пирамиды, в вершине которой расположен атом азота. Линии связей N—H образуют с осью z угол θ . Кроме того, проекция связи N—H_a совпадает с осью x , а проекции связей N—H_b и N—H_c образуют угол 30° с осью y (соответственно с положительным и отрицательным ее направлениями). Таким образом, проекция молекулы NH_3 на плоскость x, y напоминает плоскую треугольную молекулу (сравните с рис. 49), но центральный атом расположен выше этой плоскости.

Связи в молекуле NH_3 образуются за счет валентных $1s$ -орбиталей атомов водорода и $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома азота. Начнем рассмотрение со связей $1s—2p$.

На рис. 68 показано перекрывание $2p_z$ -орбитали атома азота с тремя $1s$ -орбиталями атомов водорода. Для обеспечения такого перекрывания пригодна комбинация $(1s_a + 1s_b + 1s_c)$. Соответствующие σ_z -МО имеют вид

$$\psi(\sigma_z^{\text{св}}) = C_1 2p_z + C_2(1s_a + 1s_b + 1s_c), \quad (133)$$

$$\psi(\sigma_z^{\text{разр}}) = C_3 2p_z - C_4(1s_a + 1s_b + 1s_c). \quad (134)$$

Перекрывание орбитали $2p_y$ с $1s_a$ и $1s_b$ показано на рис. 69. Ему соответствует комбинация $(1s_b - 1s_c)$ и следующие σ_y -МО:

$$\psi(\sigma_y^{\text{св}}) = C_5 2p_y + C_6(1s_b - 1s_c), \quad (135)$$

$$\psi(\sigma_y^{\text{разр}}) = C_7 2p_y - C_8(1s_b - 1s_c). \quad (136)$$

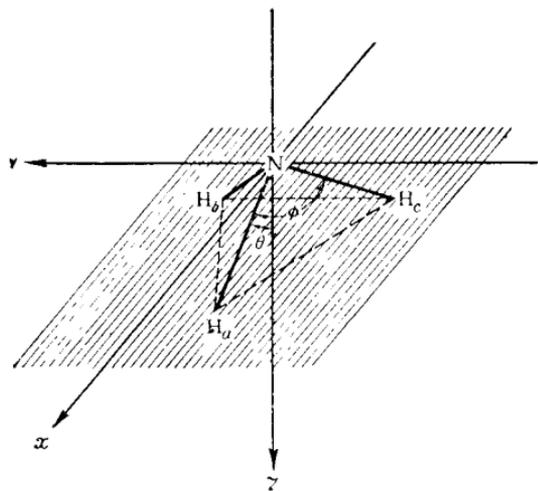


Рис. 67. Система координат для молекулы NH_3 .

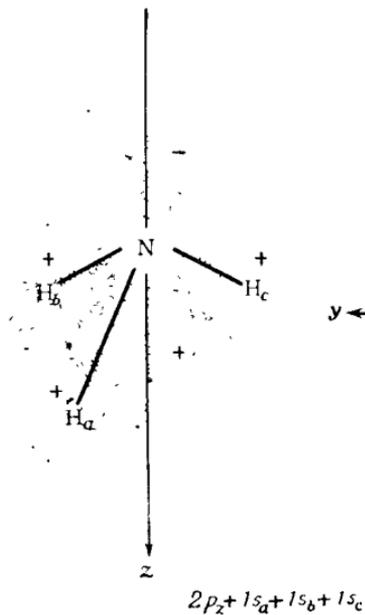


Рис. 68. Перекрывание $2p_z$ -орбитали атома азота с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

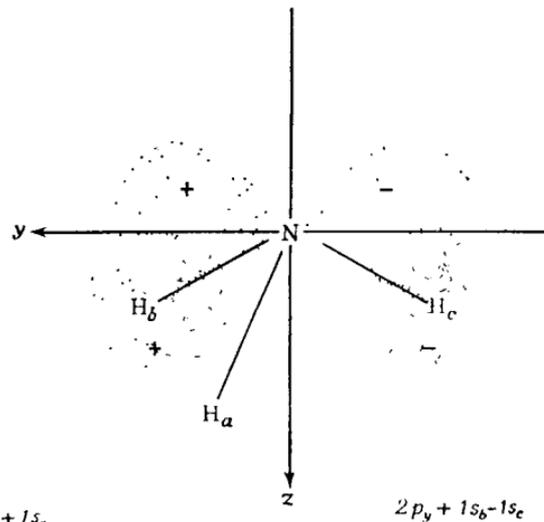


Рис. 69. Перекрывание $2p_y$ -орбитали атома азота с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

На рис. 70 показано перекрывание $2p_x$ -орбитали с орбиталями $1s_a$, $1s_b$ и $1s_c$. Поскольку $1s_b$ и $1s_c$ образуют угол 60° с отрицательным направлением оси x , величина их перекрывания с $2p_x$ составляет только поло-

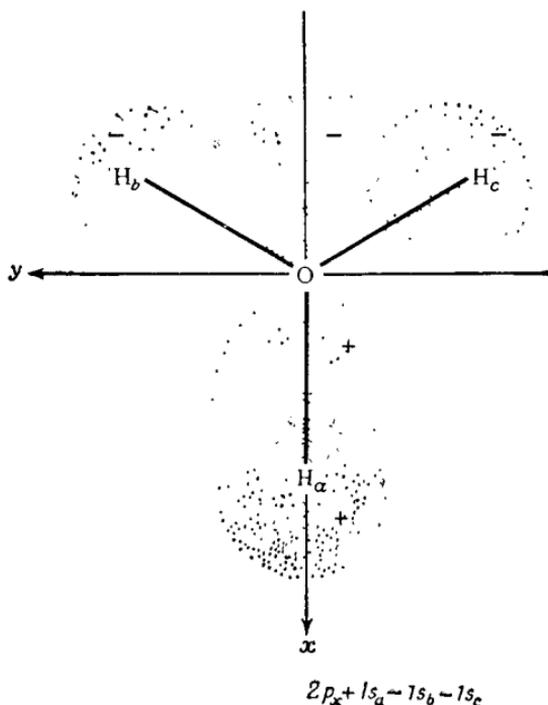


Рис. 70. Перекрывание $2p_x$ -орбиталей атома азота с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

вину ($\cos 60^\circ = \frac{1}{2}$) величины перекрывания $1s_a$ с $2p_x$ (см. раздел 4-2). Этому отвечает комбинация $(1s_a - \frac{1}{2}1s_b - \frac{1}{2}1s_c)$. σ_x -МО представляют собой

$$\psi(\sigma_x^{\text{св}}) = C_9 2p_x + C_{10} \left(1s_a - \frac{1}{2} 1s_b - \frac{1}{2} 1s_c \right), \quad (137)$$

$$\psi(\sigma_x^{\text{разр}}) = C_{11} 2p_x - C_{12} \left(1s_a - \frac{1}{2} 1s_b - \frac{1}{2} 1s_c \right). \quad (138)$$

6-2. Перекрывание в σ_x -, σ_y - и σ_z -МО

Интегралы перекрывания в σ_x -, σ_y - и σ_z -МО нетрудно вычислить. Непосредственное перекрывание валентных $2p$ - и $1s$ -орбиталей показано на рис. 71. Обозначим его

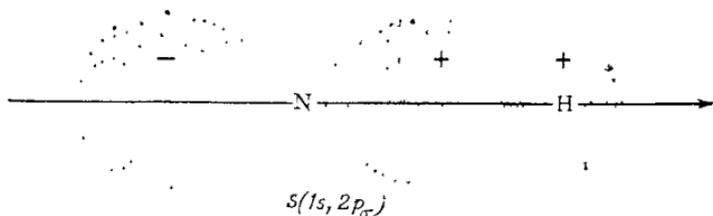


Рис. 71. Непосредственное σ -перекрывание между s - и p -орбиталями.

величину $S(1s, 2p_\sigma)$. Все остальные интегралы перекрывания можно выразить через $S(1s, 2p_\sigma)$:

$$\begin{aligned}
 S(\sigma_z) &= \int 2p_z \frac{1}{\sqrt{3}} (1s_a + 1s_b + 1s_c) d\tau = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\cos \theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos \theta S(1s, 2p_\sigma) + \\
 &+ \cos \theta S(1s, 2p_\sigma)] = \sqrt{3} \cos \theta S(1s, 2p_\sigma), \quad (139)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S(\sigma_y) &= \int 2p_y \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_b - 1s_c) d\tau = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos 30^\circ \sin \theta S(1s, 2p_\sigma) + \\
 &+ \cos 30^\circ \sin \theta S(1s, 2p_\sigma)] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta S(1s, 2p_\sigma), \quad (140)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S(\sigma_x) &= \int 2p_x \sqrt{\frac{2}{3}} \left(1s_a - \frac{1}{2} 1s_b - \frac{1}{2} 1s_c\right) d\tau = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{3}} [\sin \theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos 60^\circ \sin \theta S(1s, 2p_\sigma) + \\
 &+ \cos 60^\circ \sin \theta S(1s, 2p_\sigma)] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta S(1s, 2p_\sigma). \quad (141)
 \end{aligned}$$

Важно отметить, что из уравнений (139), (140) и (141) следует эквивалентность σ_x - и σ_y -МО; следовательно, их энергии при любом значении угла θ должны быть равны между собой. В случае, когда угол $\theta=90^\circ$,

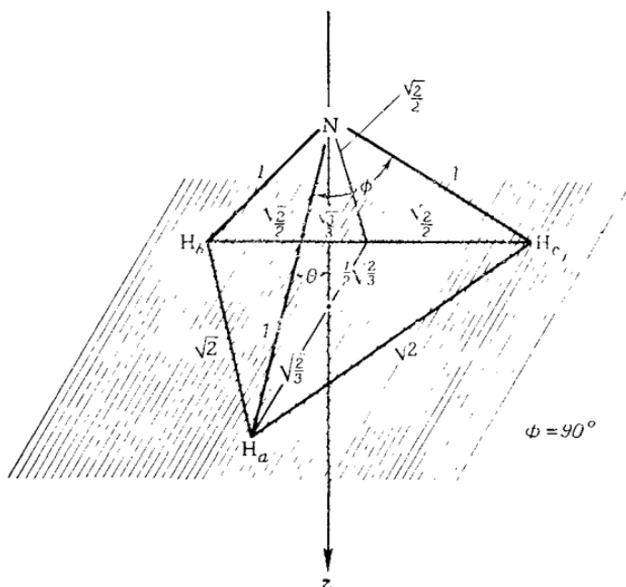


Рис. 72. Геометрические соотношения в молекуле NH_3 при условии, что угол $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ равен 90° .

молекула становится плоской треугольной (см. раздел 4-5), и для нее

$$S(\sigma_z) = 0,$$

$$S(\sigma_y) = S(\sigma_x) = \sqrt{\frac{3}{2}} S(1s, 2p_\sigma).$$

Рассмотрим теперь случай, когда угол между связями $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ равен 90° (на рис. 67 угол $\phi=90^\circ$). Приняв расстояние $\text{N}-\text{H}_a$ за единицу, определим остальные расстояния из геометрических соотношений

(рис. 72). Поскольку $\phi=90^\circ$, $\cos \theta = \frac{\sqrt{3}}{3}$ и $\sin \theta = \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Таким образом, уравнения (139), (140) и (141) сводятся к виду

$$S(\sigma_z) = S(\sigma_y) = S(\sigma_x) = S(1s, 2p_0). \quad (142)$$

Иначе говоря, в случае, когда $\phi = 90^\circ$, молекулярные орбитали σ_x , σ_y и σ_z становятся одинаковыми. Это неудивительно, так как атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$

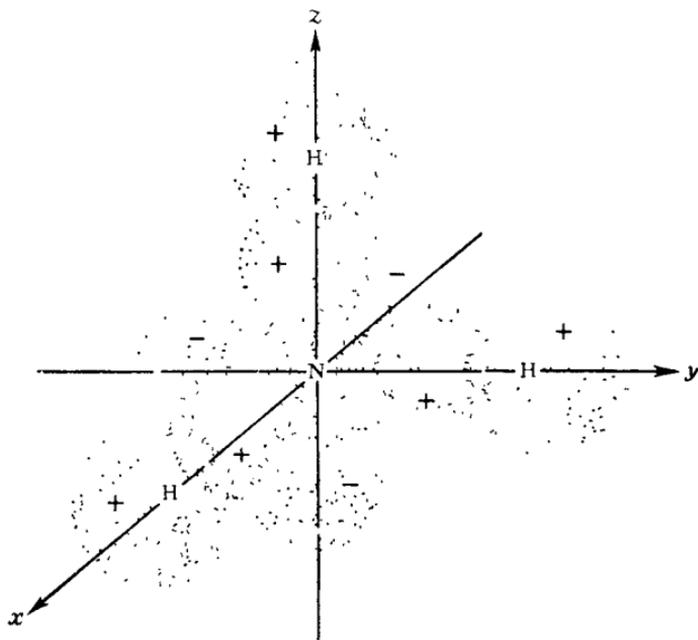


Рис. 73. Схема образования связей в молекуле NH_3 с участием только $2p$ -орбиталей атома азота.

расположены под углом 90° друг к другу, а при условии $\phi = 90^\circ$ орбитали $1s$ можно расположить вдоль осей x , y и z , как это показано на рис. 73. Орбиталь каждого атома водорода перекрывается с одной $2p$ -орбиталью азота, как это и следует из уравнения (142). При любом другом значении угла ϕ интеграл перекрывания в σ_x , σ_y и σ_z -МО становится меньше.

6-3. Отталкивание между электронами и углы между связями Н—N—Н в молекуле NH₃

Угол между связями Н—N—Н в молекуле аммиака в действительности равен 107°, т. е. на 17° больше угла, отвечающего наивыгоднейшему перекрыванию 2*p*- и 1*s*-орбиталей. Можно думать, что такое отклонение обусловлено взаимным отталкиванием трех пар электронов

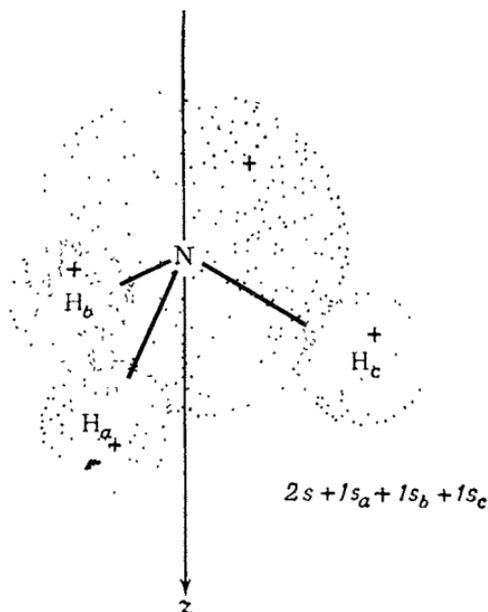


Рис. 74. Перекрывание 2*s*-орбитали атома азота с 1*s*-орбиталями атомов водорода.

на связывающих σ -орбиталях и одной несвязывающей пары электронов (так называемой неподеленной пары). Вследствие этого четыре пары электронов стремятся расположиться в пространстве таким образом, чтобы действие сил отталкивания сводилось к минимуму. В частности, уменьшению взаимного отталкивания может способствовать включение в связывающие МО валентной 2*s*-орбитали атома азота. Перекрывание 1*s*-орбиталей с 2*s*-орбиталью азота показано на рис. 74.

Пригодная для такого перекрывания комбинация $1s$ -орбиталей представляет собой $(1s_a + 1s_b + 1s_c)$, т. е. комбинацию, использованную для образования σ_z -МО [уравнения (133) и (134)].

Таким образом, в $\sigma_z^{св}$ - и $\sigma_z^{разр}$ -МО появляется «примесь» σ_s -орбитали, в результате чего образуются три новые МО, которые можно обозначить как $\sigma_s^{св}$, σ_z и $\sigma_z^{разр}$.

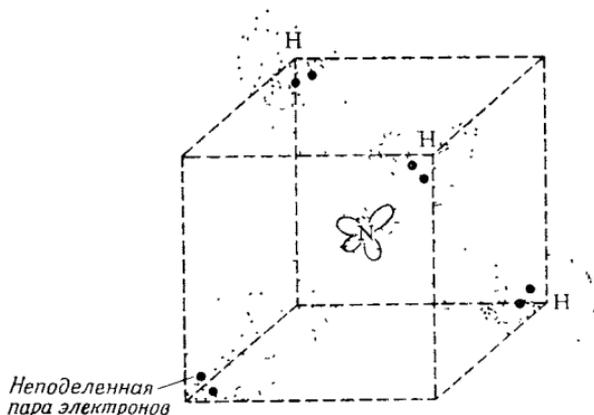


Рис. 75. Строение молекулы NH_3 по методу валентных связей с использованием гибридных sp^3 -орбиталей атома азота.

Примесь $2s$ -характера в связях N—H приводит к увеличению угла H—N—H от 90° до 107° . Расширение угла происходит следующим образом. Наилучший угол для чистых $2p$ -связей равен 90° . Наиболее выгодный угол для чистой $2s$ -связи равен 120° , так как наилучшее расположение трех $1s$ -орбиталей атомов водорода вокруг $2s$ -орбитали отвечает плоскому равностороннему треугольнику ($1s$ -орбитали располагаются при этом дальше всего друг от друга, но не достигают такого же полного перекрывания с $2s$ -орбиталью, как и с $2p$.) В результате такого включения $2s$ -характера в «чистые» $2p$ -связи и происходит расширение угла H—N—H .

Рассматривая молекулу NH_3 методом ВС, можно прийти к выводу, что три локализованные связывающие пары и одна неподеленная пара электронов образуют четыре равноценные sp^3 -орбитали, направленные к вер-

шинам тетраэдра. При таком расположении достигается наибольшее удаление всех четырех пар электронов друг от друга. Такое тетраэдрическое строение молекулы NH_3 показано на рис. 75. Некоторое отклонение угла N—H—N от тетраэдрического (107° вместо $109^\circ 28'$) рассматривается как следствие неэквивалентности связывающих и несвязывающей пар электронов.

6-4. Углы между связями в других молекулах, построенных в виде тригональной пирамиды

Углы H—P—H и H—As—H в молекулах PH_3 и AsH_3 составляют соответственно 94 и 92° . По-видимому, это указывает на значительно большее участие p -орбиталей фосфора и мышьяка в трех связывающих МО.

Таблица 21

Свойства молекул, построенных в виде тригональной пирамиды ^a

Молекула AB_3	Угол B—A—B , град	Межатомное рас- стояние A—B , Å	Энергия связи A—B $E_{\text{ср}}$, ккал/моль
NH_3	107	1,014	93,4
NF_3	103	1,37	65
NCl_3			46
PH_3	94	1,42	77
PF_3	104		117
PCl_3	100	2,04	78
PBr_3	100	2,20	63
PI_3		2,47	44
AsH_3	92	1,52	59
AsF_3	102	1,71	111
AsCl_3	98	2,16	70
AsBr_3		2,33	58
AsI_3		2,54	43
SbCl_3	104	2,48	67
BiCl_3		2,48	67
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$		2,30	31

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.5.1.; Sutton L. E., Ed., Interatomic Distances, Special Publication № 11, The Chemical Society, London, 1958.

Можно полагать, что при переходе от атома азота к фосфору и мышьяку взаимное отталкивание связывающих электронных пар должно заметно уменьшаться. Это предположение вполне разумно, так как из спектральных данных для атомов азота, фосфора и мышьяка следует, что взаимное отталкивание валентных электронов на p -орбиталях уменьшается в ряду $N > P > As$. Тригалогениды азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута также построены в виде тригональной пирамиды. Во всех молекулах этого ряда валентный угол находится в пределах от 95 до 105° (см. табл. 21).

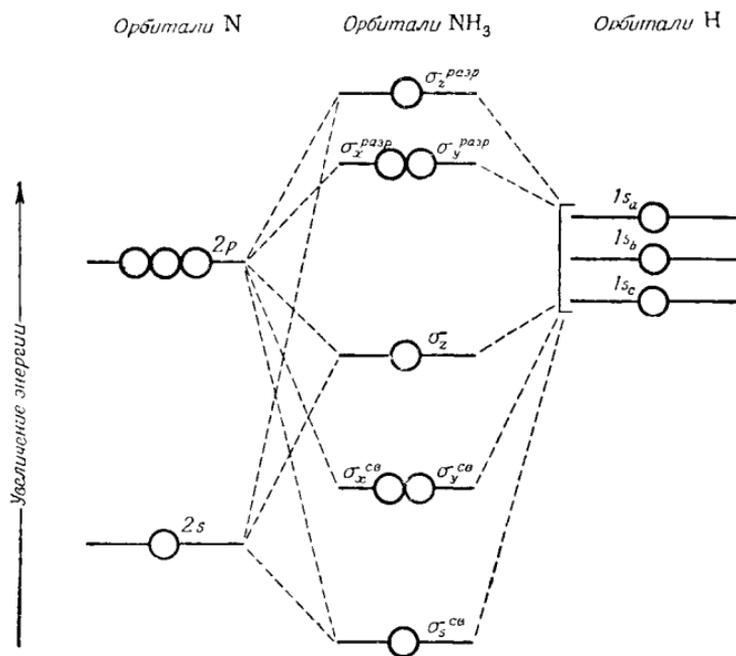
6-5. Основное состояние молекулы NH_3

Схема энергетических уровней МО молекулы аммиака приведена на рис. 76. Орбитали σ_x и σ_y энергетически вырождены. При наличии восьми валентных электронов конфигурация основного состояния представляет собой

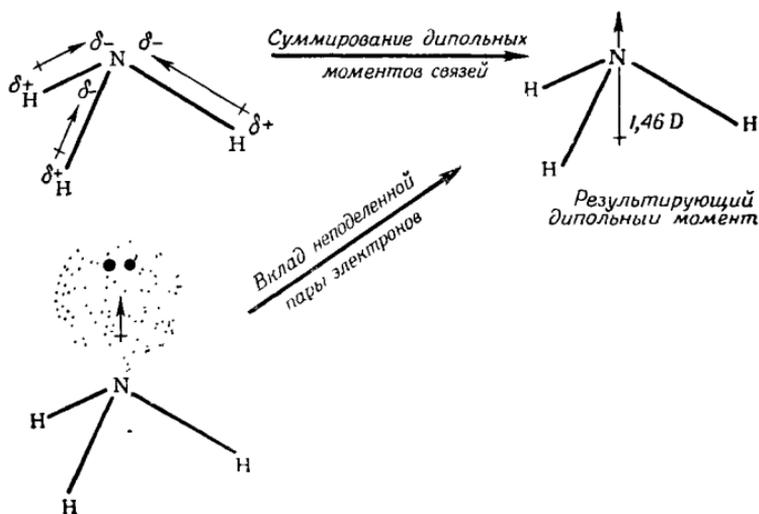
$$(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_x^{cb})^2(\sigma_y^{cb})^2(\sigma_z)^2, \quad S = 0.$$

Таким образом, формально в молекуле NH_3 имеются три σ -связи. Расстояние $N-H$ равно $1,014 \text{ \AA}$, средняя энергия связи $N-H$ составляет $93,4 \text{ ккал/моль}$. Электроны, находящиеся на связывающих МО, проводят около атома азота больше времени, чем около атомов водорода. Это означает, что в основном состоянии на атоме азота находится небольшой отрицательный, а на атомах водорода — небольшие положительные заряды. Таким образом, каждая связь $N-H$ обладает некоторым дипольным моментом (рис. 77). Составляя векторную сумму трех дипольных моментов связей, можно получить дипольный момент молекулы NH_3 . Следует учесть, однако, что полная величина дипольного момента молекулы NH_3 , равная $1,46 D$, включает также и момент неподеленной пары электронов на σ_z -орбитали (см. рис. 77).

Дипольные моменты некоторых молекул, построенных в виде тригональной пирамиды, приведены в табл. 22.



Р и с. 76 Энергетические уровни орбиталей молекулы NH_3 .



Р и с. 77. Векторные составляющие дипольного момента NH_3 .

Таблица 22

Дипольные моменты некоторых молекул, построенных в виде тригональной пирамиды ^a

Молекула	Дипольный момент, <i>D</i>
NH ₃	1,47
NF ₃	0,23
PH ₃	0,55
PF ₃	1,03
PCl ₃	0,79
PBr ₃	0,61
AsH ₃	0,15
AsF ₃	2,82
AsCl ₃	1,99
AsBr ₃	1,67
AsI ₃	0,97
SbCl ₃	3,93
SbBr ₃	2,48
SbI ₃	1,59

^a McClellan A. L., Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman, San Francisco, 1963

Дополнительные упражнения

1. Почему дипольный момент молекулы NH₃ больше, чем дипольный момент молекулы PH₃? Почему дипольный момент PF₃ больше, чем дипольный момент PCl₃?

2. Как построены ионы CH₃⁻ и H₃O⁺? Рассмотрите характер связей в этих ионах.

УГЛОВЫЕ ТРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

7-1. Молекула H_2O

Наиболее простым примером угловой трехатомной молекулы является молекула воды H_2O . Известно, что валентный угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ в этой молекуле равен 105° .

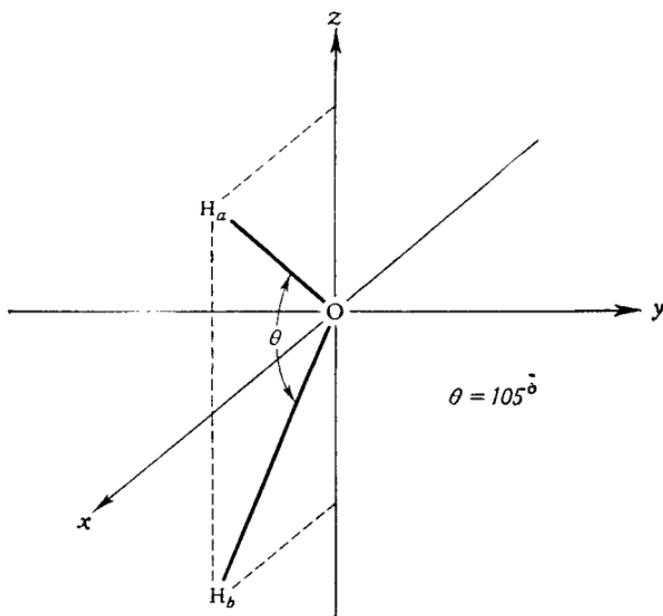


Рис. 78. Система координат для молекулы H_2O .

Для нахождения МО молекулы H_2O удобно совместить начало координат с атомом кислорода, а атомы водорода расположить в плоскости x, z (рис. 78). Конфигурацию молекулы H_2O можно представить следующим образом. Поместим атомы водорода на оси z по обе стороны от атома кислорода. Будем поворачивать обе связи

$O-H_a$ и $O-H_b$ в плоскости x, z одновременно до тех пор, пока угол $H-O-H$ (угол θ) не станет равным 105° . Удобно отвести каждый атом водорода на одинаковое расстояние от оси z так, чтобы ось x делила угол

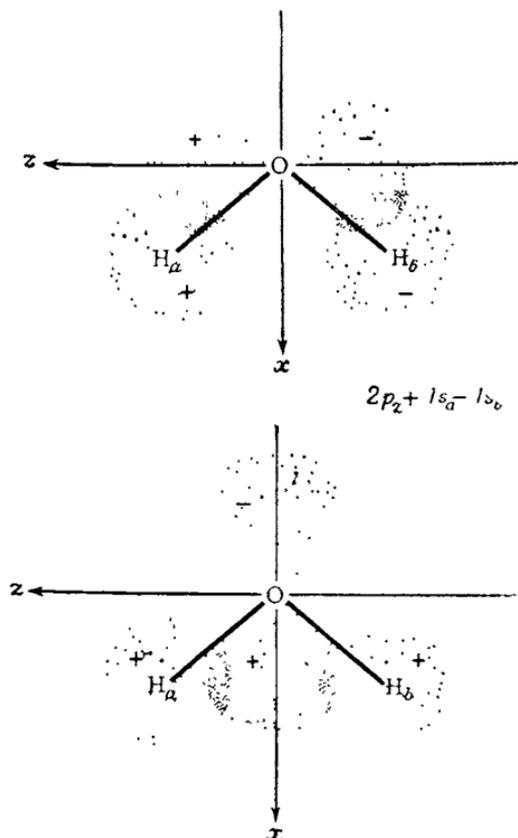


Рис. 79. Перекрывание $2p_z$ - и $2p_x$ -орбиталей атома кислорода с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

θ пополам. Подобное построение можно применить для любой угловой трехатомной молекулы, независимо от величины угла θ . Для нахождения σ -МО указанная система координат весьма удобна.

Валентными в данной молекуле являются $2s$ - и $2p$ -орбитали атома кислорода и $1s$ -орбитали атомов водо-

рода. На рис. 79 показано перекрывание $2p$ -орбиталей с двумя $1s$ -орбиталями. Такому перекрыванию отвечает следующий набор волновых функций:

$$\psi(\sigma_x^{CB}) = C_1 2p_x + C_2(1s_a + 1s_b), \quad (143)$$

$$\psi(\sigma_x^{PA3P}) = C_3 2p_x - C_4(1s_a + 1s_b), \quad (144)$$

$$\psi(\sigma_z^{CB}) = C_5 2p_z + C_6(1s_a - 1s_b), \quad (145)$$

$$\psi(\sigma_z^{PA3P}) = C_7 2p_z - C_8(1s_a - 1s_b). \quad (146)$$

$2p_y$ -Орбиталь атома кислорода не перекрывается ни с $1s_a$, ни с $1s_b$ и, таким образом, является в нашей

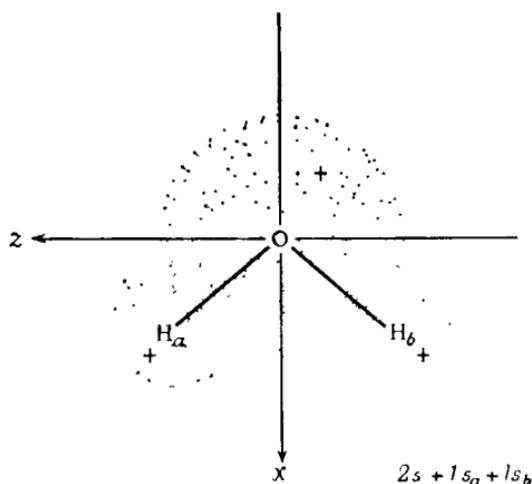


Рис. 80. Перекрывание $2s$ -орбитали атома кислорода с $1s$ -орбиталями атомов водорода.

схеме несвязывающей. Отметим, что $2p_y$ пригодна для образования π -связи, однако атомы водорода не имеют валентных π -орбиталей.

На рис. 80 показано перекрывание $2s$ -орбитали с $1s_a$ и $1s_b$. Для составления соответствующей волновой функции (σ_s -МО) пригодна та же комбинация ($1s_a + 1s_b$), которая используется и в σ_x -МО. Благодаря этому в МО σ_x должна появиться «примесь» орбитали σ_s .

В результате образуются три новые МО: связывающая орбиталь, орбиталь почти не связывающая и разрыхляющая. Мы обозначим эти МО символами σ_s^{CB} , σ_x и $\sigma_x^{разр}$ соответственно.

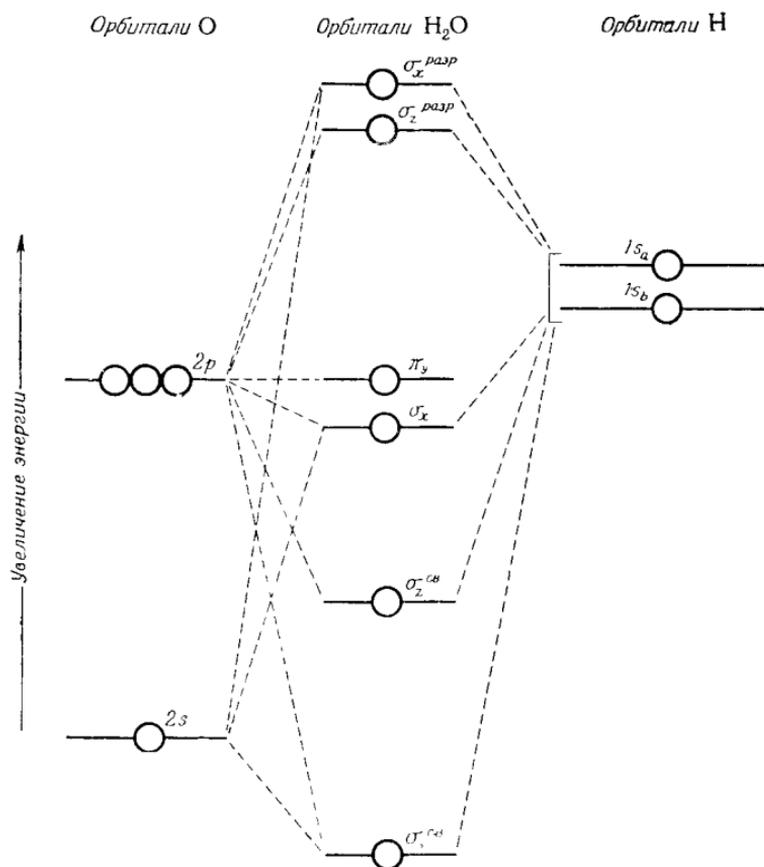


Рис. 81. Энергетические уровни орбиталей молекулы H₂O.

На рис. 81 показана схема энергетических уровней МО. Атомная 1s-орбиталь водорода расположена выше атомных 2s- и 2p-орбиталей кислорода. Можно заметить, что σ_z^{CB} -МО более устойчива, чем σ_x -МО, вследствие взаимодействия σ_x с σ_s^{CB} .

7-2. Основное состояние молекулы H_2O

В молекуле воды имеется восемь валентных электронов: два от каждого атома водорода и шесть электронов ($2s^2 2p^4$) атома кислорода. Основное состояние представляет собой

$$(\sigma_s^{\text{св}})^2 (\sigma_z^{\text{св}})^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y)^2, \quad S = 0.$$

Заметим, что все электроны спарены и молекула H_2O диамагнитна. Четыре электрона двух $\sigma^{\text{св}}$ -МО обеспечивают две σ -связи.

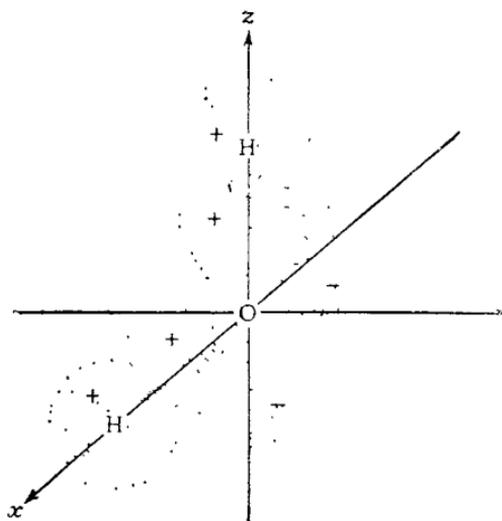


Рис. 82. Схема образования связей в молекуле H_2O с участием только $2p$ -орбиталей атома кислорода.

Если бы в образовании σ -связей принимали участие только атомные орбитали $2p_x$ и $2p_z$, то можно было бы ожидать, что валентный угол равен 90° . При этом орбитали $2p_x$ и $2p_z$ должны одинаково перекрываться с орбиталями атомов водорода. Легко видеть, что атомы водорода в этом случае должны находиться на осях x и z (рис 82). Одно из возможных объяснений отклонения

валентного угла от прямого угла на 15° состоит в том, что в связывании принимает участие также и $2s$ -орбиталь. Можно наглядно продемонстрировать такое увеличение валентного угла, если разместить восемь валентных электронов (аналогично молекуле NH_3) на четырех гибридных sp^3 -орбиталях, как это показано на рис. 83.

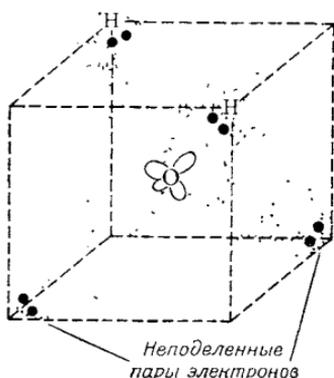


Рис. 83. Строение молекулы H_2O по методу валентных связей с использованием гибридных sp^3 -орбиталей атома кислорода.

т. е. к величине, ожидаемой в случае чистых p -связей, и составляет 92° . Связь в этой молекуле, вероятно, значительно ближе к чистой $3p-1s$ -связи. Это хорошо согласуется с тем фактом, что взаимное отталкивание электронов на $3p$ -орбиталях атома серы слабее, чем отталкивание электронов на $2p$ -орбиталях атома кислорода.

Вследствие различия в электроотрицательности атомов водорода и кислорода электроны на $\sigma^{\text{св.}}$ -МО молекулы H_2O проводят в области атома кислорода больше времени, чем вблизи атомов водорода. Благодаря этому в основном состоянии молекулы H_2O на атомах водорода появляется частичный положительный, а на атоме кислорода — отрицательный заряд (рис. 84).

Тот факт, что угол в молекуле H_2O оказывается меньше 109° , можно рассматривать как результат различия в отталкивании электронных пар на связывающих и несвязывающих орбиталях. Поскольку неподеленные пары электронов более склонны к отталкиванию, чем пары на связывающих МО, угол между последними несколько уменьшается, достигая 105° .

Валентный угол в молекуле H_2S значительно ближе к 90° ,

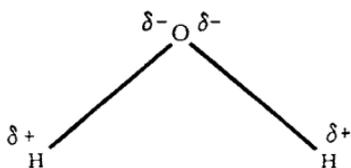


Рис. 84. Распределение зарядов в основном состоянии молекулы H_2O .

Дипольный момент молекулы H_2O равен 1,844 D . Как видно из рис. 85, величина этого дипольного момента

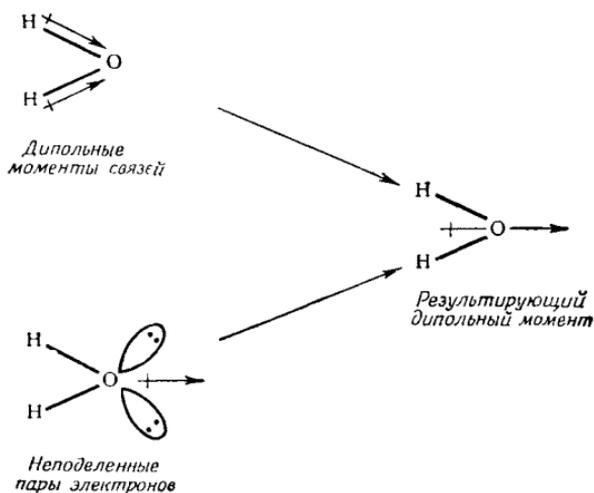


Рис. 85. Векторные составляющие дипольного момента молекулы H_2O .

определяется не только моментами связей, но и наличием у атома кислорода двух неподеленных пар электронов. Дипольный момент каждой связи $\text{O}-\text{H}$, возникающий за счет разделения зарядов ($\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$), имеет

Таблица 23

Дипольные моменты некоторых угловых трехатомных молекул^a

Молекула	Дипольный момент, D
H_2O	1,844
H_2S	0,92
SO_2	1,633
NO_2	0,39
O_3	0,52

^a M c C l e l l a n A. L., Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman, San Francisco, 1963

сравнительно небольшую величину. Однако вследствие того, что молекула H_2O нелинейна, моменты связей при суммировании дают результирующий дипольный момент.

В табл. 23 приведены значения дипольных моментов некоторых угловых трехатомных молекул.

7-3. Угловые трехатомные молекулы с π -связями. Молекула NO_2

Примером угловой трехатомной молекулы с σ - и π -связями является молекула NO_2 . При выборе системы координат совместим ее начало с атомом азота, а атомы

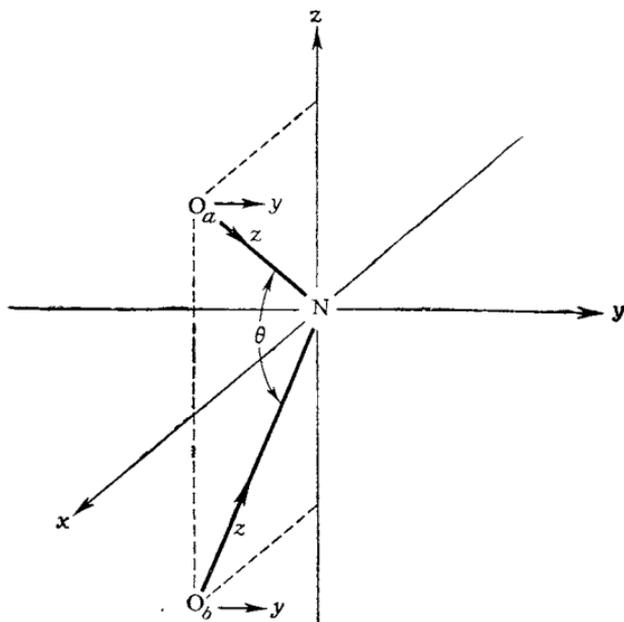


Рис. 86. Система координат для молекулы NO_2 .

кислорода расположим в плоскости x, z симметрично относительно оси x . Валентный угол O—N—O обозначим θ .

При определении молекулярных орбиталей мы будем учитывать валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали атома азота и $2p$ -орбитали атомов кислорода.

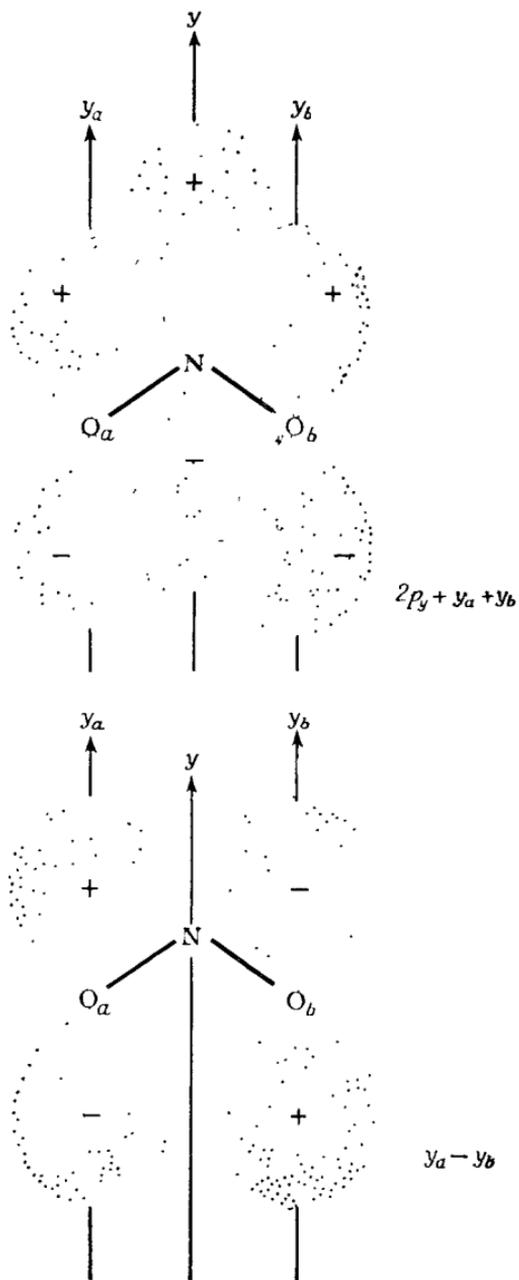


Рис. 87. Комбинации атомных орбиталей, входящих в π -МО молекулы NO₂.

7-4. σ -Орбитали

σ -МО образуются за счет валентных $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_z$ -орбиталей азота и орбиталей $2p_{z_a}$ и $2p_{z_b}$ атомов кислорода. Такие σ -орбитали полностью аналогичны орбиталам молекулы H_2O . Энергия этих МО возрастает в последовательности σ_s^{cb} , σ_z^{cb} , σ_x , $\sigma_z^{разр}$, $\sigma_x^{разр}$ (см. рис. 86).

7-5. π -Орбитали

$2p_y$ -Орбиталь азота перекрывается с $2p_{y_a}$ - и $2p_{y_b}$ -орбиталями атомов кислорода (см. рис. 87). При сложении этих орбиталей получается связывающая МО:

$$\psi(\pi_y^{cb}) = C_1 2p_y + C_2 (y_a + y_b). \quad (147)$$

Разрыхляющая МО имеет узлы между атомом азота и атомами O_a и O_b :

$$\psi(\pi_y^{разр}) = C_3 2p_y - C_4 (y_a + y_b). \quad (148)$$

Существует вторая комбинация атомных орбиталей O_a и O_b ($2p_{y_a} - 2p_{y_b}$). Эта комбинация не перекрывается с $2p_y$ -орбиталью азота и поэтому представляет собой несвязывающую МО:

$$\psi(\pi_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_a - y_b). \quad (149)$$

$2p_x$ -Орбитали обоих атомов кислорода также являются несвязывающими. Приближенная схема энергетических уровней всех МО молекулы NO_2 показана на рис. 88.

7-6. Основное состояние молекулы NO_2

В молекуле NO_2 содержится семнадцать валентных электронов — пять электронов азота и по шесть электронов от каждого из двух атомов кислорода. Размещая их на МО, приведенных на рис. 88, получаем следующую конфигурацию основного состояния:

$$(2s_a)^2 (2s_b)^2 (\sigma_s^{cb})^2 (\sigma_z^{cb})^2 (\pi_y^{cb})^2 (2p_{x_a})^2 (2p_{x_b})^2 (\pi_y)^2 (\sigma_x), \quad S = \frac{1}{2}.$$

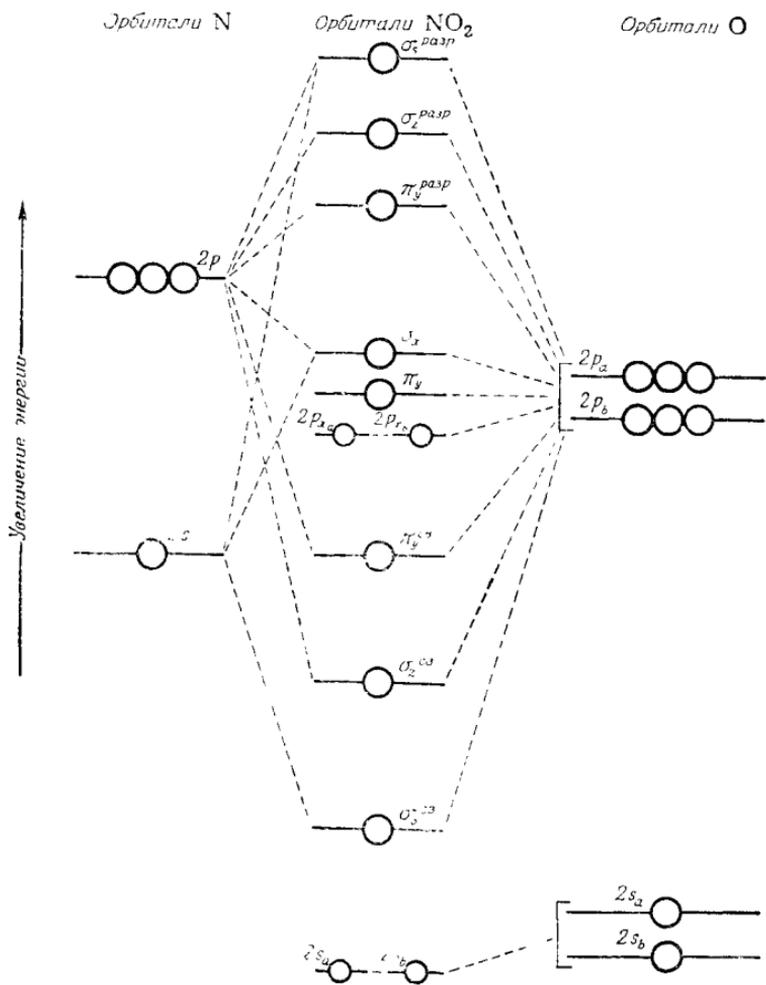


Рис. 88. Энергетические уровни орбиталей молекулы NO_2 .

Благодаря наличию одного неспаренного электрона молекула NO_2 парамагнитна. Изучение спектра электронного парамагнитного резонанса подтвердило, что неспаренный электрон в основном состоянии молекулы NO_2 находится на σ -МО. Электронная конфигурация основного состояния отвечает формальному наличию двух σ - и одной π -связи. Интересно сравнить полученную схему МО с двумя возможными эквивалентными структурами, которые можно получить для молекулы

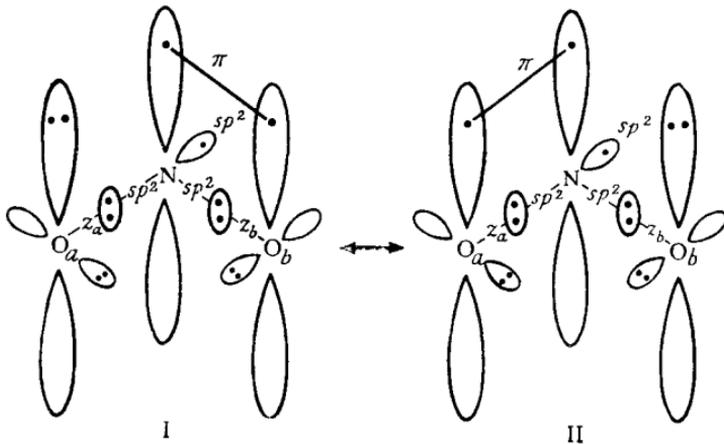


Рис. 89. Строение молекулы NO_2 по методу валентных связей.

NO_2 , пользуясь методом ВС (см. рис. 89). Вследствие резонанса структур I и II π -связь делокализована между всеми тремя атомами, что равноценно одной связывающей молекулярной π -орбитали (рис. 87). Неспаренный электрон находится на одной из гибридных sp^2 -орбиталей, которые аналогичны σ_z -МО. Неподеленная пара на $2p_y$ принадлежит атомам O_a и O_b , что соответствует двум электронам на несвязывающей π_y -МО (см. рис. 87).

Расстояние $\text{N}—\text{O}$ в молекуле NO_2 составляет 1,20 Å (сравните с расстоянием в молекуле NO , равным 1,13 Å). Этот факт находит объяснение в схеме МО, согласно которой в молекуле NO_2 на каждую связь NO приходится только $1/2$ связи, а в NO — $1\frac{1}{2}$ связи. Энергия диссоциации по связи $\text{O}—\text{NO}$ составляет 72 ккал/моль.

В табл. 24 приведены характеристики связей для ряда угловых трехатомных молекул.

Таблица 24

Свойства угловых трехатомных молекул^a

Молекула AB ₂	Угол В—А—В, град	Связь	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
H ₂ O	105	HO—H O—H	0,958	117,5 (D) 110,6 (E _{cp})
H ₂ S	92	H—SH H—S	1,334	90 (D) 83 (E _{cp})
H ₂ Se	91	H—Se	1,47	66 (E _{cp})
H ₂ Te	90	H—Te		57 (E _{cp})
HOCl	113	HO—Cl		60 (D)
HOBr		HO—Br		56 (D)
HOI		HO—I		56 (D)
OF ₂	102	O—F	1,41	45,3 (E _{cp})
OCl ₂	115	O—Cl	1,68	49 (E _{cp})
ClO ₂	117	OCl—O Cl—O	1,484	57 (D) 60 (E _{cp})
BrO ₂		O—BrO Br—O		70 (D) 60 (E _{cp})
NO ₂	132	O—NO	1,20	72 (D)
NOCl	116	Cl—NO	1,95	37 (D)
NOBr	117	Br—NO	2,14	28 (D)
SO ₂	120	S—O	1,43	119 (E _{cp})
SeCl ₂		Se—Cl		58 (E _{cp})
O ₃	117	O—O	1,278	
NO ₂ ⁻	115	N—O	1,24	

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. 11.3.1; Sutton L. E., Ed., Interatomic Distances, Special Publication, № 11, The Chemical Society, London, 1958.

Дополнительные упражнения

1. Опишите электронное строение следующих молекул: а) O₃; б) ClO₂; в) ClO₂⁺; г) OF₂.

2. Какое строение можно ожидать у иона амида NH₂⁺, молекулы SCl₂, молекулы XeF₂?

СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

8-1. Введение

Атом углерода обладает замечательной способностью образовывать связи не только с атомами водорода, но и с другими атомами углерода.

Валентными орбиталями углерода являются орбитали $2s$ и $2p$. В случае, если атом углерода образует только σ -связи, он должен иметь тетраэдрическое окружение (за счет гибридных sp^3 -орбиталей). Характер связи в

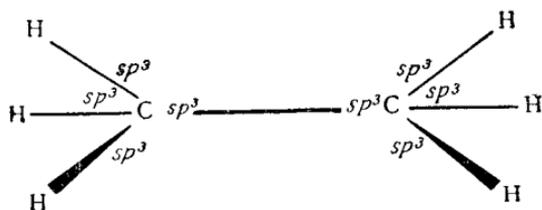


Рис. 90. Строение молекулы C_2H_6 по методу валентных связей

простейшей тетраэдрической молекуле, CH_4 , был уже рассмотрен в главе V. Замещая один атом водорода группой $-CH_3$, получаем молекулу этана C_2H_6 . В этой молекуле имеется, как показано на рис. 90, одна $C-C$ -связь. Путем последовательного замещения атомов водорода группами $-CH_3$ можно построить молекулы разнообразных углеводородов, в которых каждый атом углерода образует четыре σ -связи за счет своих гибридных sp^3 -орбиталей.

Во многих молекулах органических соединений углерод дает σ -связи только за счет своих двух или трех валентных орбиталей. Остальные атомные орбитали используются для образования π -связей. В настоящем

разделе дается описание характера связей в некоторых важных атомных группировках, содержащих углерод с π -валентными орбиталями.

Таблица 25

**Гибридные орбитали углерода
в молекулах органических соединений**

Число атомов, присоединенных к углероду	σ -Связывающие орбитали	Структурное окружение атома углерода
4	sp^3	Тетраэдрическое
3	sp^2	Плоское треугольное
2	sp	Линейное

В молекулах органических соединений σ -связи атома углерода обычно описываются в рамках метода ВС с помощью гибридных орбиталей, перечень которых приведен в табл. 25. π -Связи рассматривают с помощью молекулярных орбиталей. Схемы энергетических уровней относятся только к энергиям π -МО. Такой подход оправдан тем, что σ -связывающие орбитали обычно значительно устойчивее π -связывающих орбиталей. Электроны на π -молекулярных орбиталях химически и спектроскопически значительно более активны.

8-2. Молекула C_2H_4

Структура молекулы этилена C_2H_4 показана на рис. 91. Молекула этилена плоская, причем атом углерода связан с двумя атомами водорода и с другим атомом углерода. Поскольку каждый атом углерода окружен тремя атомами, можно считать, что σ -связи образуются за счет гибридных sp^2 -орбиталей. При этом у каждого атома углерода остается по одной $2p_x$ -орбитали, направленной перпендикулярно плоскости молекулы.

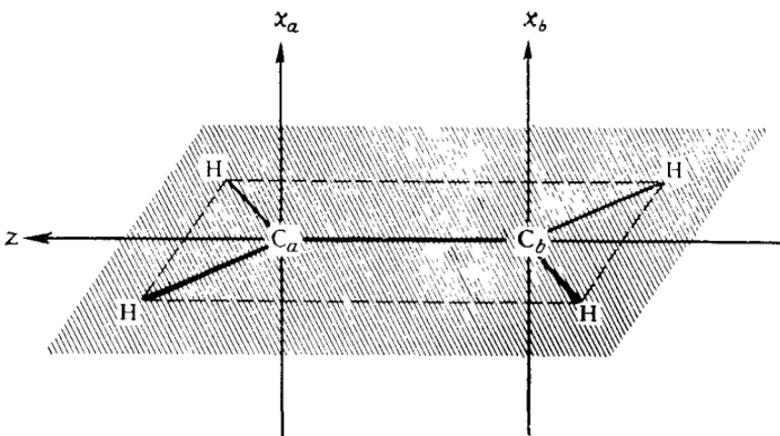


Рис. 91. Система координат для молекулы C_2H_4

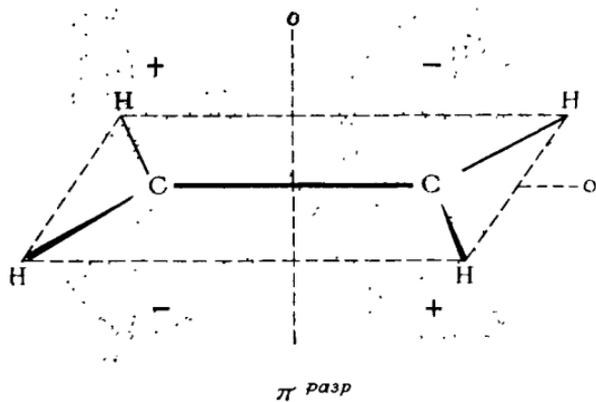
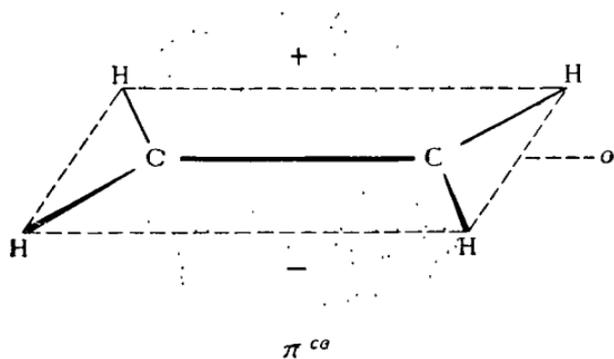


Рис. 92. Граничные поверхности π -МО C_2H_4 .

Их можно использовать для образования связывающей и разрыхляющей МО:

$$\psi(\pi^{св}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_a + x_b), \quad (150)$$

$$\psi(\pi^{разр}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_a - x_b). \quad (151)$$

На рис. 92 изображены граничные поверхности $\pi^{св}$ - и $\pi^{разр}$ -МО.

8-3. Энергетические уровни молекулы C_2H_2

Энергии $\pi^{св}$ - и $\pi^{разр}$ -МО вычисляются таким же образом, как и энергии $\sigma^{св}$ - и $\sigma^{разр}$ -МО в молекуле водорода (см. раздел 2-4):

$$\begin{aligned} E[\psi(\pi^{св})] &= \int \psi(\pi^{св}) H \psi(\pi^{св}) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \int (x_a + x_b) H (x_a + x_b) d\tau = q_c + \beta_{cc}, \end{aligned} \quad (152)$$

$$E[\psi(\pi^{разр})] = \frac{1}{2} \int (x_a - x_b) H (x_a - x_b) d\tau = q_c - \beta_{cc}. \quad (153)$$

Таким образом, схема энергетических уровней π -МО молекулы этилена практически не отличается от схемы σ -МО молекулы водорода. На рис. 93 приведена такая диаграмма для молекулы C_2H_4 .

8-4. Основное состояние молекулы C_2H_4

В молекуле C_2H_4 имеется двенадцать валентных электронов — восемь от двух атомов углерода ($2s^2 2p^2$) и по одному от каждого из четырех атомов водорода. Как видно из рис. 94, десять из них используются для образования σ -связей, два электрона занимают π -МО. Таким образом, основное состояние представляет собой $(\pi^{св})^2$, что отвечает одной π -связи. На рис. 95 дано обычное изображение связи в молекуле C_2H_4 .

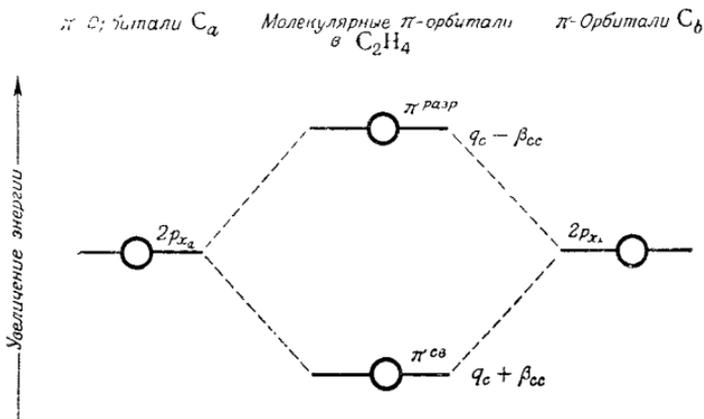
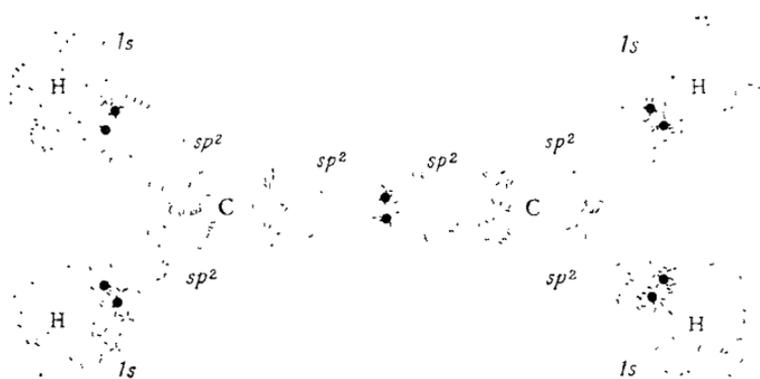


Рис 93. Энергетические уровни π -орбиталей молекулы C_2H_4 .



5 σ -связывающих пар = 10 электронов

Рис. 94. σ -Связи в молекуле C_2H_4 по методу валентных связей.

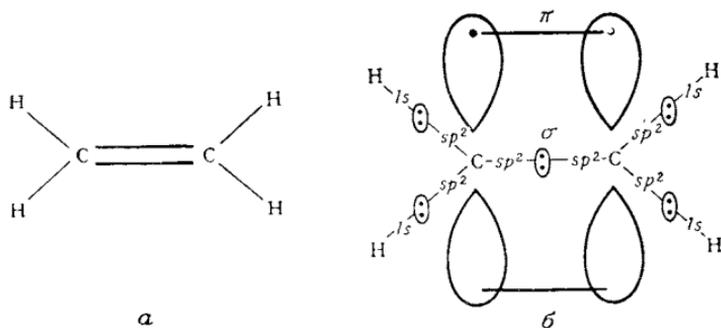


Рис. 95. Общепринятая схема связей в молекуле C_2H_4 .

8-5. Молекула этилена с «изогнутыми» связями

Помимо рассмотренного представления о двойной С=С-связи, как о совокупности σ - и π -связей, ее можно сформулировать также с помощью эквивалентных «изогнутых» («банановых») связей. Построить такие эквивалентные связи можно, например, составив следующие линейные комбинации σ^{cb} - и π^{cb} -МО:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\sigma_{cc}^{cb}) + \psi(\pi_{cc}^{cb})], \quad (154)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\sigma_{cc}^{cb}) - \psi(\pi_{cc}^{cb})]. \quad (155)$$

Эквивалентные орбитали ψ_1 и ψ_2 изображены на рис. 96. Если при составлении функций ψ_1 и ψ_2 использовать в качестве σ -связывающих гибридные sp^2 -орбитали (раздел 8-2), то углы Н—С—Н и Н—С—С получаются равными 120° .

Если последовательно рассматривать молекулу C_2H_4 , применяя теорию ВС, то все связи должны быть образованы за счет одинаковых sp^3 -орбиталей углерода. Две sp^3 -орбитали используются для связи с атомами водорода, а с помощью двух других атомы углерода соединяются между собой. Таким образом, молекулу C_2H_4 можно изображать способом, указанным на рис. 97. Валентный угол Н—С—Н в такой модели составляет $109^\circ 28'$, а угол Н—С=C $125^\circ 16'$.

Истинная величина угла Н—С—Н в молекуле этилена равна 117° . Вследствие плоского строения молекулы угол Н—С=C равен $121,5^\circ$. Эти значения намного ближе к величине угла между эквивалентными sp^2 -орбиталями (120°), чем к величинам углов, определяемых тетраэдрической моделью. Однако в некоторых других молекулах

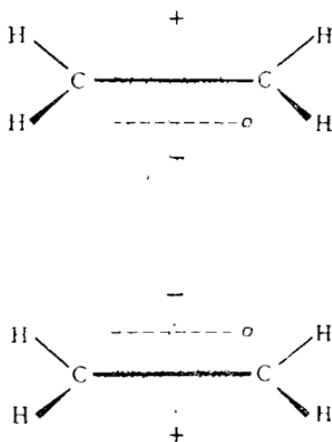


Рис. 96. Эквивалентные орбитали в молекуле C_2H_4 , образованные из σ^{cb} - и π^{cb} -орбиталей.

с двойной связью $C=C$ угол $H-C=C$ действительно близок к 125° .

Кратные связи в таких молекулах, как N_2 , H_2CO и C_2H_2 , можно представить либо в виде эквивалентных изогнутых связей, либо как комбинацию связей σ - и

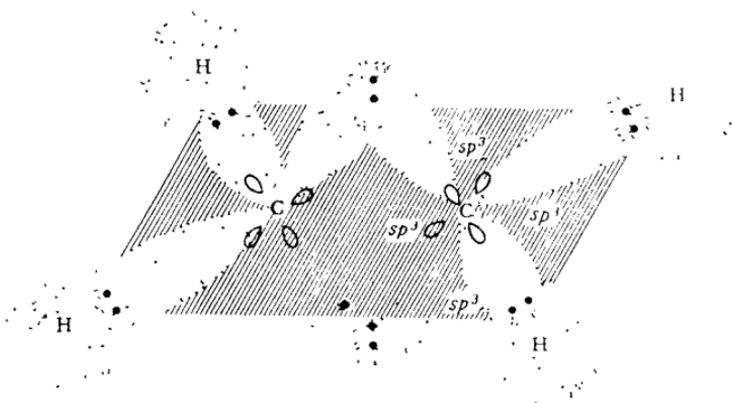
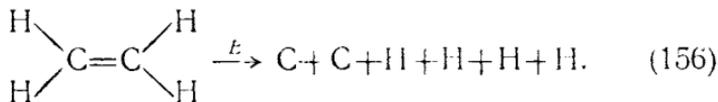


Рис. 97. Эквивалентные орбитали в молекуле C_2H_4 , образованные из sp^3 -орбиталей атомов углерода.

π -типа. Для более подробного ознакомления с вопросом об эквивалентных орбиталях рекомендуем обратиться к дополнительной литературе*.

8-6. Характеристика двойной связи $C=C$

В молекуле этилена имеются связи двух типов: связи $C-H$ и связь $C=C$. Поэтому для получения величины $E_{cp}(C=C)$ необходимо знать величину $E_{cp}(C-H)$ для процесса



При вычислении $E_{cp}(C=C)$ значение $E_{cp}(C-H)$ обычно принимают равным $98,7$ ккал/моль, что весьма близко к средней энергии связи $C-H$ в молекуле CH_4 .

* Pople J. A. Quart. Rev., XI, 273 (1957), Pauling L., Nature of Chemical Bond, Corn. Univ. Press, N. Y., 1960

В табл. 26 приводятся энергии связи и межатомные расстояния для некоторых групп атомов. В тех случаях, когда это не оговорено особо, энергия связи является средней для ряда соединений данного типа.

Таблица 26

Характеристики связей в органических группировках^a

Связь	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи, ккал/моль
C—H	1,08	98,7
C—C	1,54	82,6
C=C	1,35	145,8
C≡C	1,21	199,6
C—C (в C ₂ H ₆)	1,543	83 (D)
C=C (в C ₂ H ₄)	1,353	125 (D); 142,9 (E _{ср})
C≡C (в C ₂ H ₂)	1,207	230 (D), 194,3 (E _{ср})
C—N	1,47	72,8
C=N		147
C≡N	1,14	212,6
C—O	1,43	85,5
C=O (в альдегидах)	1,22	176
C=O (в кетонах)	1,22	179
C=O (в H ₂ CO)	1,21	166
C—F (в CF ₄)	1,36	116
C—Si [в Si (CH ₃) ₄]	1,93	72
C—S (в C ₂ H ₅ SH)	1,81	65
C—S (в CS ₂)	1,55	128
C—Cl	1,76	81
C—Br	1,94 (в CH ₃ Br)	68 (в C ₂ H ₅ Br)
C—I (в CH ₃ I)	2,14	51

^a Cottrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, табл. II.5.1.

Средняя энергия двойной связи C=C составляет 145,8 ккал/моль, что почти вдвое больше величины E_{ср} для ординарной связи C—C (82,6 ккал/моль). Межатомное расстояние C=C заметно меньше по сравнению с расстоянием C—C (1,54 Å) и составляет 1,35 Å.

8-7. Значение β_{cc} в молекуле C_2H_4

При возбуждении одного электрона с орбитали π^{cb} на $\pi^{разр}$ молекула C_2H_4 переходит в первое возбужденное состояние с конфигурацией $(\pi^{cb}) (\pi^{разр})$. Мы уже знаем, что разность энергий орбиталей π^{cb} и $\pi^{разр}$ составляет $-2\beta_{cc}$. Такое возбуждение молекулы C_2H_4 происходит при поглощении света с длиной волны, равной 1650 Å. Поскольку длина волны 1650 Å соответствует частоте 60 600 cm^{-1} или энергии, равной 174 ккал/моль, можно определить величину β_{cc} :

$$\begin{aligned} -2\beta_{cc} &= 60\,600 \text{ см}^{-1} \text{ или } 174 \text{ ккал/моль,} \\ \beta_{cc} &= 30\,300 \text{ см}^{-1} \text{ или } -87 \text{ ккал/моль.} \end{aligned} \quad (157)$$

8-8. Молекула формальдегида H_2CO

Простейшей молекулой, содержащей двойную связь $C=O$, является молекула формальдегида H_2CO . Будем считать, что σ -связи в этой молекуле образуются за счет гибридных sp^2 -орбиталей атома углерода. Оставшаяся атомная $2p_x$ -орбиталь углерода участвует в π -связи с атомом кислорода (см. рис. 98), образуя две π -МО:

$$\psi(\pi_x^{cb}) = C_1x_C + C_2x_O, \quad (158)$$

$$\psi(\pi_x^{разр}) = C_3x_C - C_4x_O. \quad (159)$$

Вследствие большей электроотрицательности кислорода можно ожидать, что $(C_2)^2 > (C_1)^2$ и $(C_3)^2 > (C_4)^2$. Поскольку в связях σ -типа использованы $2p_z$ -орбитали кислорода, остающиеся $2p_y$ -орбитали являются несвязывающими МО π -типа. Схема энергетических уровней МО молекулы формальдегида приведена на рис. 99.

8-9. Основное состояние молекулы H_2CO

Рассматриваемая молекула содержит двенадцать валентных электронов: четыре электрона углерода, шесть электронов кислорода ($2s^22p^4$) и два электрона атомов водорода. Шесть из них участвуют в образовании σ -связей, а два электрона на $2s$ -орбитали кислорода являются

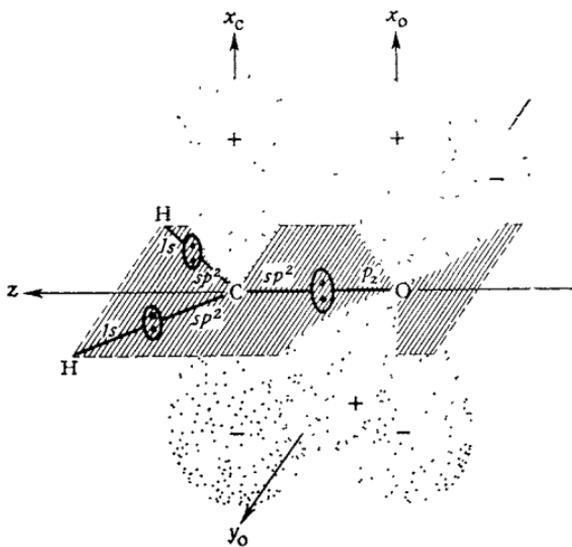


Рис. 98. Орбитали молекулы H_2CO .

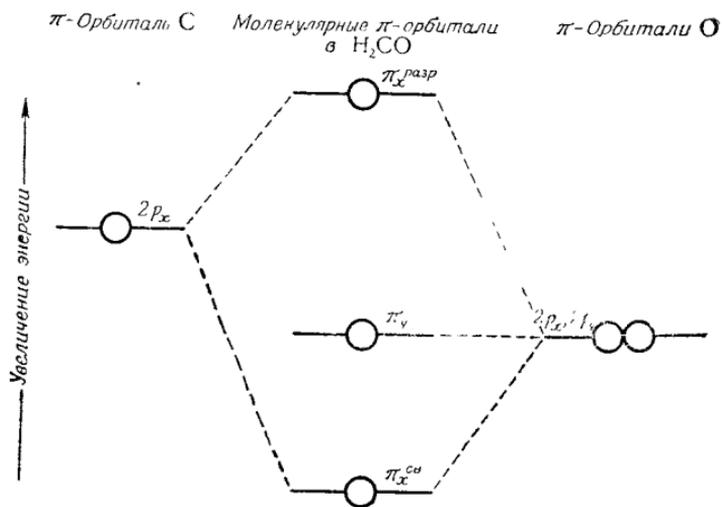


Рис. 99. Энергетические уровни π -орбиталей в молекуле H_2CO .

неподеленной парой. Остаются четыре электрона, которые располагаются на π -орбиталях (рис. 99). Конфигурация основного состояния представляет собой $(\pi_x^{\text{CB}})^2(\pi_y)^2$.

Атомы углерода и кислорода связаны одной σ - и одной π -связью. Электронное строение молекулы H_2CO показано на рис. 100.

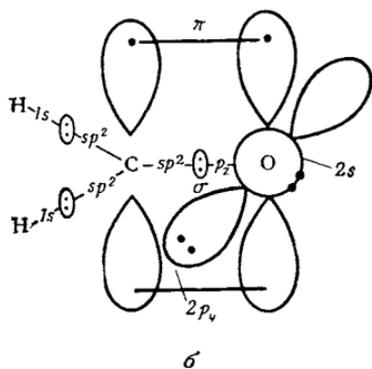
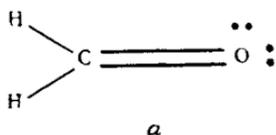


Рис. 100. Общепринятая схема связей в молекуле H_2CO .

Карбонильная группа ($\text{C}=\text{O}$) встречается во многих органических соединениях — альдегидах, кетонах, сложных эфирах, карбоновых кислотах и амидах. Простейшим кетоном является ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$. Энергия связи $\text{C}=\text{O}$ в H_2CO равна 166 ккал/моль. При замещении $\text{C}-\text{H}$ -связи связью $\text{C}=\text{O}$ энергия связи $\text{C}=\text{O}$ возрастает. Средняя энергия связи $\text{C}=\text{O}$ составляет в альдегидах 176 ккал/моль, в кетонах 179 ккал/моль. Каждое из этих средних значений более чем вдвое превышает величину $E_{\text{ср}}$ ординарной

$\text{C}-\text{O}$ -связи (85,5 ккал/моль). Межатомное расстояние $\text{C}=\text{O}$ является промежуточным между расстояниями $\text{C}-\text{O}$ (1,43 Å) и $\text{C}\equiv\text{O}$ (1,13 Å) и составляет 1,22 Å.

8-10. Переходы $n \rightarrow \pi^{\text{разр}}$ карбонильной группы

Поглощение света с длиной волны 2700—3000 Å сопровождается возбуждением электрона с орбитали π_y на орбиталь $\pi_x^{\text{разр}}$. Вследствие этого карбонильная группа имеет весьма характерный спектр поглощения. Поскольку такие переходы совершаются с несвязывающего уровня на разрыхляющую π -орбиталь, их принято обозначать как переходы $n \rightarrow \pi^{\text{разр}}$.

8-11. Молекула ацетилена C_2H_2

На рис. 101 изображена структура молекулы ацетилена. За счет гибридных sp -орбиталей углерода образуются σ -связи, а оставшиеся у каждого атома углерода две взаимно перпендикулярные $2p$ -орбитали участвуют в связях π -типа. π -МО данной молекулы совершенно

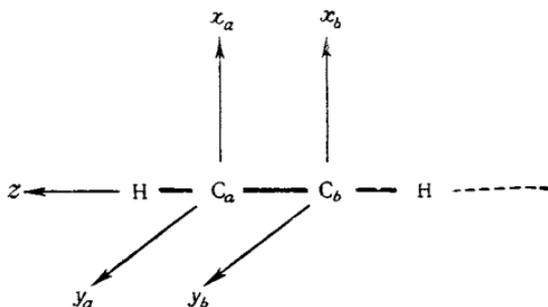


Рис. 101. Система координат для молекулы C_2H_2 .

аналогичны соответствующим орбиталям двухатомных гомонуклеарных молекул:

$$\psi(\pi_x^{св}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_a + x_b), \quad (160)$$

$$\psi(\pi_y^{св}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_a + y_b), \quad (161)$$

$$\psi(\pi_x^{разр}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_a - x_b), \quad (162)$$

$$\psi(\pi_y^{разр}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_a - y_b). \quad (163)$$

Схема энергетических уровней π -МО молекулы ацетилена приведена на рис. 102.

8-12. Основное состояние молекулы C_2H_2

Молекула C_2H_2 содержит десять валентных электронов. Шесть из них образуют σ -связи, а расположение остальных четырех электронов в основном состоянии

отвечает конфигурации $(\pi_x^{cb})^2(\pi_y^{cb})^2$. Таким образом, два атома углерода связаны тремя связями — одной σ и двумя π , как это изображено на рис. 103.

Энергия связи $C\equiv C$ больше энергии связей $C-C$ и $C=C$, но меньше, чем для $C\equiv O$, и составляет

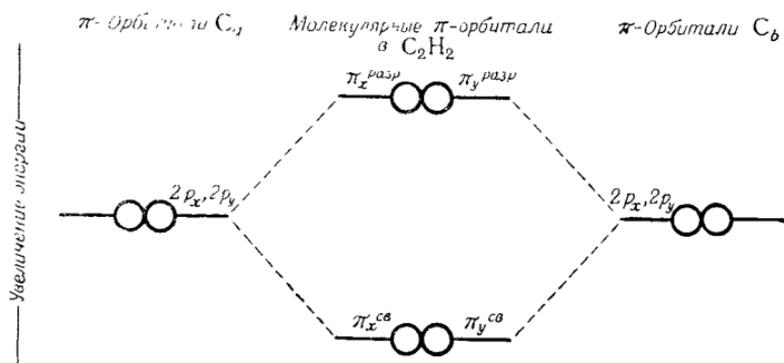


Рис. 102 Энергетические уровни орбиталей молекулы C_2H_2 .

199,6 ккал/моль. Межатомное расстояние $C\equiv C$ равно 1,21 Å, т. е. короче, чем для связей $C=C$ и $C-C$.

8-13. Молекула CH_3CN

В молекулах органических соединений часто встречается нитрильная группа $C\equiv N$. Простейший органический нитрил CH_3CN называется ацетонитрилом; его строение показано на рис. 104. π -Связи группы $C\equiv N$ образуются аналогично π -связям в системе $C\equiv C$. Энергия связи $C\equiv N$ больше энергии связи $C\equiv C$ (212,6 ккал/моль); расстояние $C\equiv N$ равно 1,14 Å.

8-14. Молекула C_6H_6

Молекула бензола — плоская, как это показано на рис. 105. Каждый атом углерода связан σ -связью с двумя атомами углерода и с одним атомом водорода за

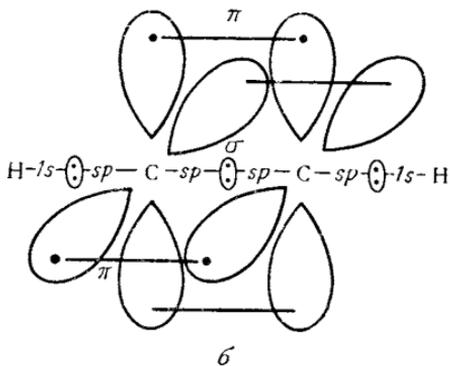
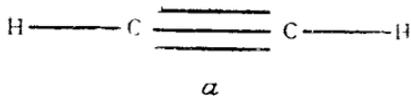


Рис. 103. Общепринятая схема связей в молекуле C_2H_2 .

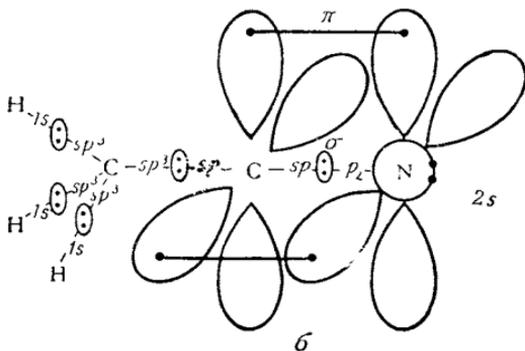
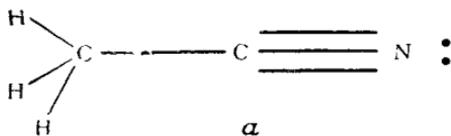


Рис. 104. Общепринятая схема связей в молекуле CH_3CN .

счет своих гибридных sp^2 -орбиталей. Кроме того, у каждого атома углерода остается по одной $2p$ -орбитали, способной к образованию π -связи (рис. 105). При наличии шести валентных орбиталей можно построить шесть π -МО. Наиболее устойчива связывающая орбиталь, на

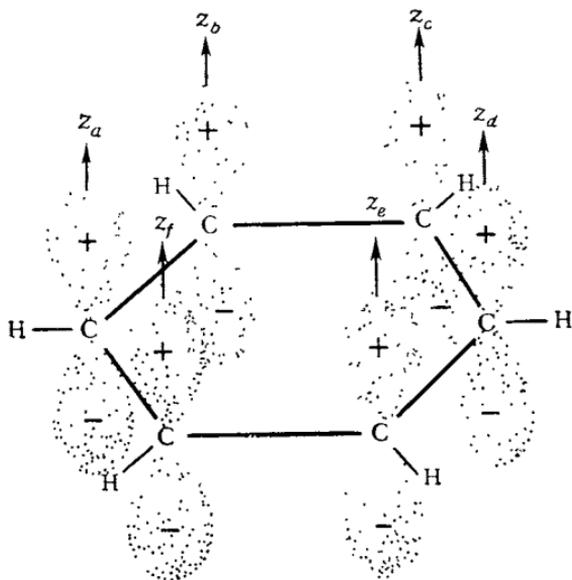


Рис. 105. Строение π и валентные π -орбитали молекулы C_6H_6

которой плотность электронного облака повышена в области между каждой парой атомов углерода:

$$\Psi(\pi_1^{cb}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_a + z_b + z_c + z_d + z_e + z_f). \quad (164)$$

Наименее устойчивой является разрыхляющая МО с узлами между каждой парой атомов углерода:

$$\Psi(\pi_3^{p43p}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_a - z_b + z_c - z_d + z_e - z_f). \quad (165)$$

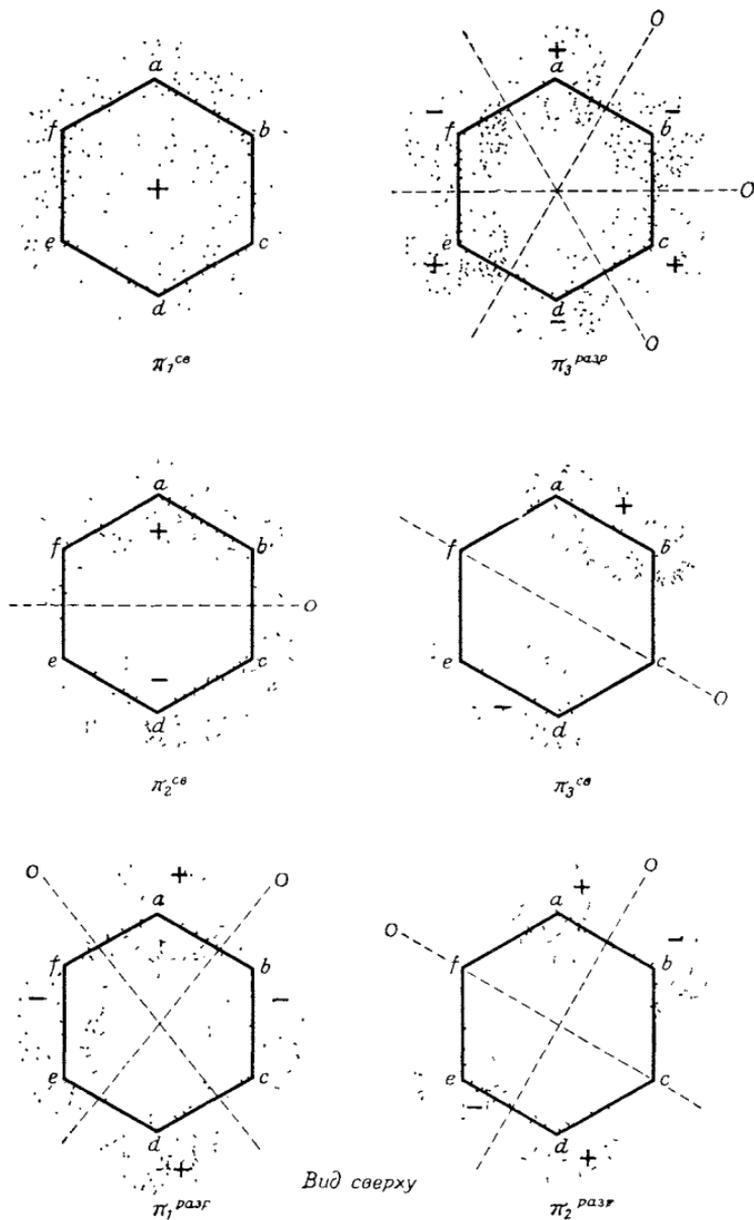


Рис. 106. Граничные поверхности π -МО C_6H_6 (вид сверху).

Остальные МО* имеют энергии, промежуточные между энергиями π_1^{cb} и π_3^{p3p} :

$$\Psi(\pi_2^{cb}) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2z_a + z_b - z_c - 2z_d - z_e + z_f), \quad (166)$$

$$\Psi(\pi_3^{cb}) = \frac{1}{2}(z_a + z_b - z_d - z_e), \quad (167)$$

$$\Psi(\pi_1^{p3p}) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2z_a - z_b - z_c + 2z_d - z_e - z_f), \quad (168)$$

$$\Psi(\pi_2^{p3p}) = \frac{1}{2}(z_a - z_b + z_d - z_e). \quad (169)$$

На рис. 106 изображены различные МО молекулы бензола

8-15. Энергии молекулярных орбиталей C_6H_6

Как уже указывалось, наиболее устойчивой орбиталью бензола является $\Psi(\pi_1^{cb})$. Энергию этой МО вычисляют следующим образом:

$$\begin{aligned} E[\Psi(\pi_1^{cb})] &= \int \Psi(\pi_1^{cb}) H \Psi(\pi_1^{cb}) d\tau = \\ &= \frac{1}{6} \int (z_a + z_b + z_c + z_d + z_e + z_f) H \times \\ &\times (z_a + z_b + z_c + z_d + z_e + z_f) d\tau = \\ &= \frac{1}{6} \left[6q_c + 12\beta_{cc} + 2 \int z_a H z_c d\tau + \right. \\ &+ 2 \int z_a H z_d d\tau + 2 \int z_a H z_e d\tau + \\ &+ 2 \int z_b H z_d d\tau + 2 \int z_b H z_e d\tau + \\ &+ 2 \int z_b H z_f d\tau + 2 \int z_c H z_e d\tau + 2 \int z_c H z_f d\tau + \\ &\left. + 2 \int z_d H z_f d\tau \right]. \quad (170) \end{aligned}$$

Иначе говоря, раскрывая интеграл, мы получаем шесть кулоновских интегралов типа $\int z_a H z_a d\tau$ и двенадцать

* Правила нахождения МО бензола весьма просты, но требуют учета принципов симметрии и ортогональности, которые в настоящей книге не рассматриваются.

обменных интегралов, содержащих соседние p -орбитали (типа $\int z_a H z_b d\tau$). Остальные интегралы составлены из p -орбиталей атомов углерода, не связанных между собой σ -связями (таким, как $\int z_a H z_c d\tau$). Можно полагать, что последние интегралы значительно меньше первых восемнадцати. В часто используемом приближенном методе

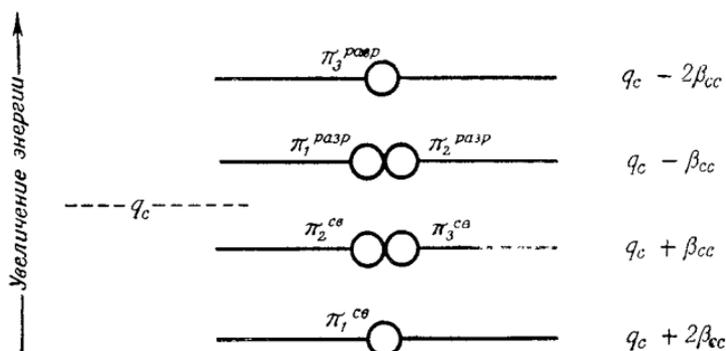


Рис. 107. Энергетические уровни π -МО C_6H_6 .

Хюккеля эти интегралы принимают равными нулю и, таким образом, получают

$$E[\psi(\pi_1^{c^o})] = q_c + 2\beta_{cc}. \quad (171)$$

Схема энергетических уровней молекулы C_6H_6 приведена на рис. 107.

8-16. Основное состояние молекулы C_6H_6

В молекуле C_6H_6 имеется тридцать валентных электронов. Двадцать четыре из них участвуют в образовании σ -связей (шести связей $C-C$ и шести связей $C-H$), остальные шесть находятся на π -МО, изображенных на рис. 107. Основное состояние отвечает конфигурации $(\pi_1^{c^o})^2 (\pi_2^{c^o})^2 (\pi_3^{c^o})^2$, что соответствует трем полным π -связям. Каждая связь $C-C$ включает одну полную σ -связь и по-

ловину π -связи. Межатомное расстояние С—С в бензоле является промежуточным между расстояниями С—С и С=С и составляет 1,397 Å

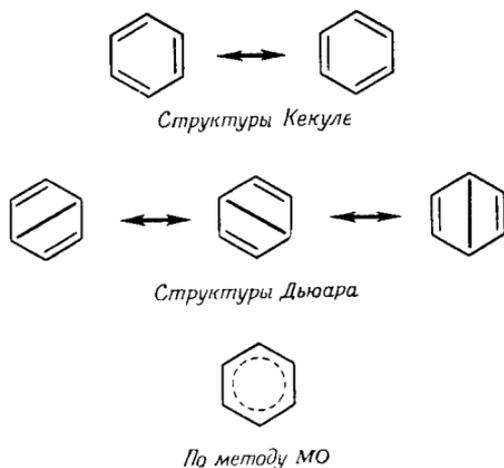


Рис. 108. Общепринятое изображение связей в молекуле С₆Н₆.

На рис. 108 показаны наиболее привычные схемы образования связей в молекуле бензола.

8-17. Энергия резонанса в молекуле С₆Н₆

Молекула бензола более устойчива, чем это можно было бы ожидать для системы, содержащей шесть обычных σ - и три π -связи между атомами углерода. Дополнительная устойчивость этой молекулы обусловлена делокализацией трех π -связей между всеми шестью атомами углерода. Такая делокализация очевидна при рассмотрении молекулярных орбиталей (рис. 106) или структур с валентными связями (рис. 108).

С точки зрения теории МО полный выигрыш энергии за счет образования π -связей определяется в единицах β_{cc} следующим образом:

$$\begin{array}{l}
 2 \text{ электрона (на } \pi_1^{cB}) \cdot 2\beta_{cc} = 4\beta_{cc} \\
 2 \text{ электрона (на } \pi_2^{cB}) \cdot \beta_{cc} = 2\beta_{cc} \\
 2 \text{ электрона (на } \pi_3^{cB}) \cdot \beta_{cc} = 2\beta_{cc}
 \end{array}$$

Всего $8\beta_{cc}$

Сравним полученную величину с энергией трех изолированных π -связей (для любой из структур Кекуле на рис. 108).

Электрон на $\pi^{св}$ -орбитали имеет более низкую энергию, чем на атомной $2p$ -орбитали, на $\beta_{сс}$ (см. раздел 8-3). Для шести электронов на изолированных $\pi^{св}$ -орбиталях выигрыш энергии составит $6 \times \beta_{сс} = 6\beta_{сс}$. Таким образом, делокализация трех π -связей в молекуле C_6H_6 повышает устойчивость π -электронной системы на $8\beta_{сс} - 6\beta_{сс} = 2\beta_{сс}$.

Такова вычисленная величина энергии резонанса в бензоле. Существует еще так называемая экспериментальная энергия резонанса. В случае молекулы бензола она определяется как разность полной энергии всех связей $C-C$, $C=C$ и $C-H$ и экспериментально определенной теплоты образования молекулы C_6H_6 . Эта разность показывает, что молекула бензола приблизительно на 40 ккал/моль устойчивее суммы энергий шести $C-H$, трех $C-C$ и трех изолированных связей $C=C$.

Таким образом, значение $\beta_{сс}$, вычисленное по экспериментальной энергии резонанса, составляет -20 ккал/моль. Это значение гораздо меньше величины, определенной на основании спектральных данных для C_2H_4 (-87 ккал/моль). Это является общим правилом: значения β , определенные по энергии резонанса, всегда оказываются значительно меньше спектроскопических.

Дополнительные упражнения

1. Вычислите энергии π -МО молекулы C_2H_2 .
2. Опишите молекулы C_2H_2 , H_2CO , HCN с помощью «изогнутых» связей.

Глава IX

СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ВАЛЕНТНЫХ *d*-ОРБИТАЛЕЙ

9-1. Введение

Известно большое количество структур, в которых центральный атом использует для образования связывающих орбиталей также и свои валентные *d* орбитали. Обычно такие молекулы или ионы имеют форму плоского квадрата, тригональной бипирамиды, квадратной пирамиды или октаэдра; примеры таких структур приведены на рис. 109. Особенно устойчивыми валентными *d*-орбиталями обладают атомы или ионы переходных металлов. Не подлежит сомнению, что связи между атомами переходных металлов и различными молекулами и атомами в комплексных соединениях образуются с участием *d*-орбиталей. Настоящая глава посвящена описанию характера связей между атомами металлов и лигандами в комплексных соединениях различных типов

9-2. Октаэдрический комплексный ион $Ti(H_2O)_6^{3+}$

Трехвалентный титан (например, в виде иона Ti^{3+}) образует устойчивый комплекс с шестью молекулами воды. Как видно из рис. 110, структурное окружение титана в этом комплексном ионе октаэдрическое.

Атом титана имеет пять $3d$ -, одну $4s$ - и три $4p$ -валентные орбитали, которые могут участвовать в образовании МО. Каждая молекула H_2O предоставляет одну σ -орбиталь, которую можно ориентировочно считать гибридной sp^3 -орбиталью (см. главу VIII). Не уточняя в дальнейшем ее s - и p -характер, будем рассматривать ее просто как σ орбиталь.

* Лигандами называются атомы или группы атомов, связанные с атомом металла в комплексных соединениях.

Атомными орбиталями титана, способными принимать участие в образовании σ -МО, являются орбитали $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$. Орбиталь $4s$ по всей

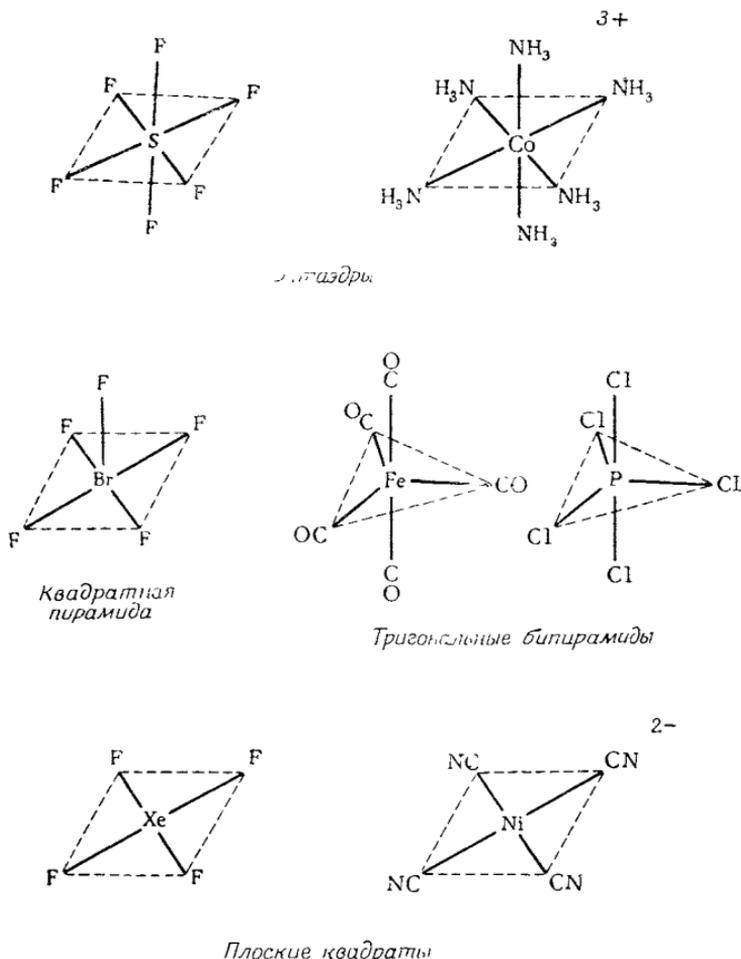
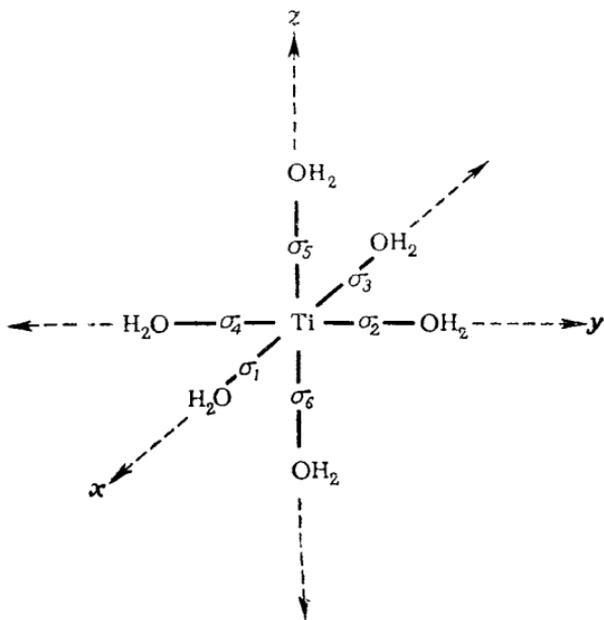


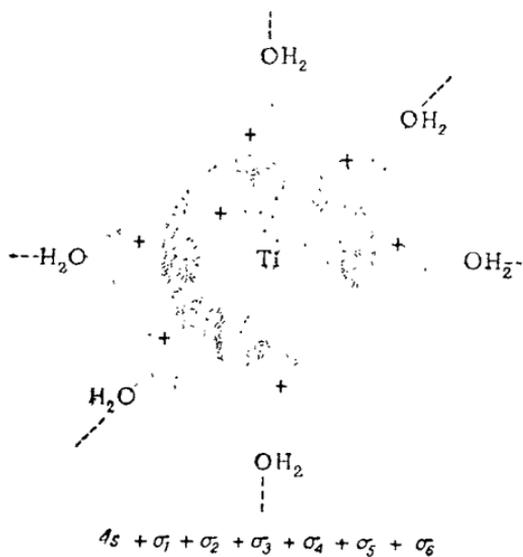
Рис. 109. Примеры структур со связями, образованными с участием *d*-орбиталей.

граничной поверхности имеет один и тот же знак, поэтому для перекрывания с ней используется следующая линейная комбинация орбиталей лигандов:

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6. \quad (172)$$



Р и с. 110. Система координат для иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$.



Р и с. 111. Перекрывание $4s$ -орбитали атома титана с σ -орбиталями молекул воды

Картина соответствующего перекрывания изображена на рис. 111. Волновая функция в этом случае имеет вид

$$\Psi(\sigma_s) = c_1 4s + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6). \quad (173)$$

При нахождении остальных МО следует учитывать знаки различных ветвей *p*- и *d*-орбиталей центрального атома. Соответствующая процедура выбора знаков для σ -орбиталей лигандов иллюстрирована на рис. 112. Волновые функции представляют собой

$$\Psi(\sigma_x) = c_3 4p_x + c_4(\sigma_1 - \sigma_3), \quad (174)$$

$$\Psi(\sigma_y) = c_3 4p_y + c_4(\sigma_2 - \sigma_4), \quad (175)$$

$$\Psi(\sigma_z) = c_3 4p_z + c_4(\sigma_5 - \sigma_6), \quad (176)$$

$$\Psi(\sigma_{x^2-y^2}) = c_5 3d_{x^2-y^2} + c_6(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4), \quad (177)$$

$$\Psi(\sigma_{z^2}) = c_7 3d_{z^2} + c_8(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4). \quad (178)$$

9-3. Энергетические уровни иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Как показывает рис. 112, в октаэдрическом комплексе орбитали $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$ эквивалентны друг другу. Соответствующие им σ_x -, σ_y - и σ_z -МО являются энергетически вырожденными. Хотя это и неясно из рис. 112, орбитали $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ также эквивалентны друг другу, и образованные с их участием $\sigma_{x^2-y^2}$ - и σ_{z^2} -МО также энергетически вырождены. Обоснование эквивалентности атомных орбиталей $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ будет приведено в конце этой главы. Если учесть еще и образование σ -орбитали, то можно представить себе следующий полный набор σ -МО в октаэдрическом комплексе: σ_s ; σ_x , σ_y , σ_z ; $\sigma_{x^2-y^2}$, σ_{z^2} .

При построении σ -МО не были использованы три валентные орбитали центрального атома: $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xy}$. Как мы увидим в дальнейшем, эти атомные орбитали расположены таким образом, что способны участвовать только в π -связях. Однако поскольку молекула H_2O не является π -связывающим лигандом, мы будем считать орбитали $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xy}$ в $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ несвязывающими. Совершенно очевидно, что все три указанные орбитали в октаэдрическом комплексе эквивалентны друг другу и в нашем случае образуют группу вырожденных МО — π_{xz} , π_{yz} и π_{xy} .

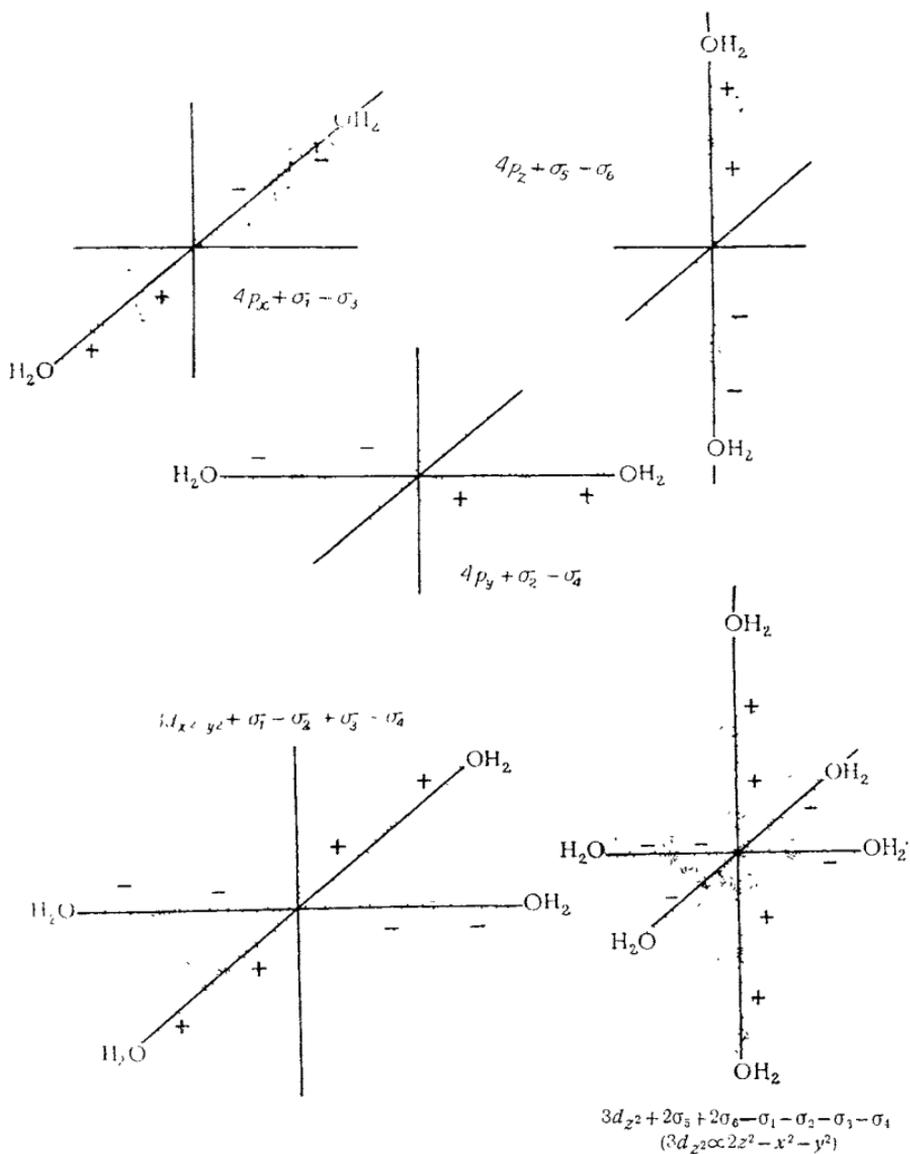


Рис. 112. Перекрывание $3d$ - и $4p$ -орбиталей титана с σ -орбиталями молекул воды.

Прежде чем перейти к построению диаграммы энергетических уровней иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, следует отметить, что орбиталь $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ более устойчива, чем любая из атомных орбиталей центрального атома. Подобная ситуация в комплексах переходных металлов встречается весьма часто, и обычно на схемах энергетических уровней валентные σ -орбитали лигандов располагаются ниже валентных орбиталей центрального атома. Следует также учесть, что энергия атомных орбиталей переходных металлов обычно возрастает в последовательности $nd < (n+1)s < (n+1)p$.

Диаграмма энергетических уровней иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ изображена на рис. 113. Из нее следует, что рассматриваемый ион имеет три набора связывающих и три набора разрыхляющих МО. Уровень несвязывающих $\pi(d)$ -орбиталей расположен между уровнями связывающих $\sigma(d)$ - и разрыхляющих $\sigma(d)$ -МО. Относительные энергии трех связывающих групп σ -МО неизвестны. Указанный на рис. 113 порядок расположения МО основан на расчетах, которые в настоящей книге не приводятся.

9-4. Основное состояние иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Мы должны разместить все валентные электроны на МО, пользуясь диаграммой энергетических уровней (рис. 113). При этом будем считать, что комплекс строится из иона Ti^{3+} и шести незаряженных молекул H_2O . Каждая из шести валентных σ -орбиталей молекул воды вносит по два электрона (всего двенадцать электронов). Ион Ti^{3+} имеет только один валентный электрон ($3d$)¹, так что комплекс содержит тринадцать валентных электронов. Располагая их на МО в соответствии со схемой энергетических уровней (рис. 113), получаем следующее основное состояние иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$:

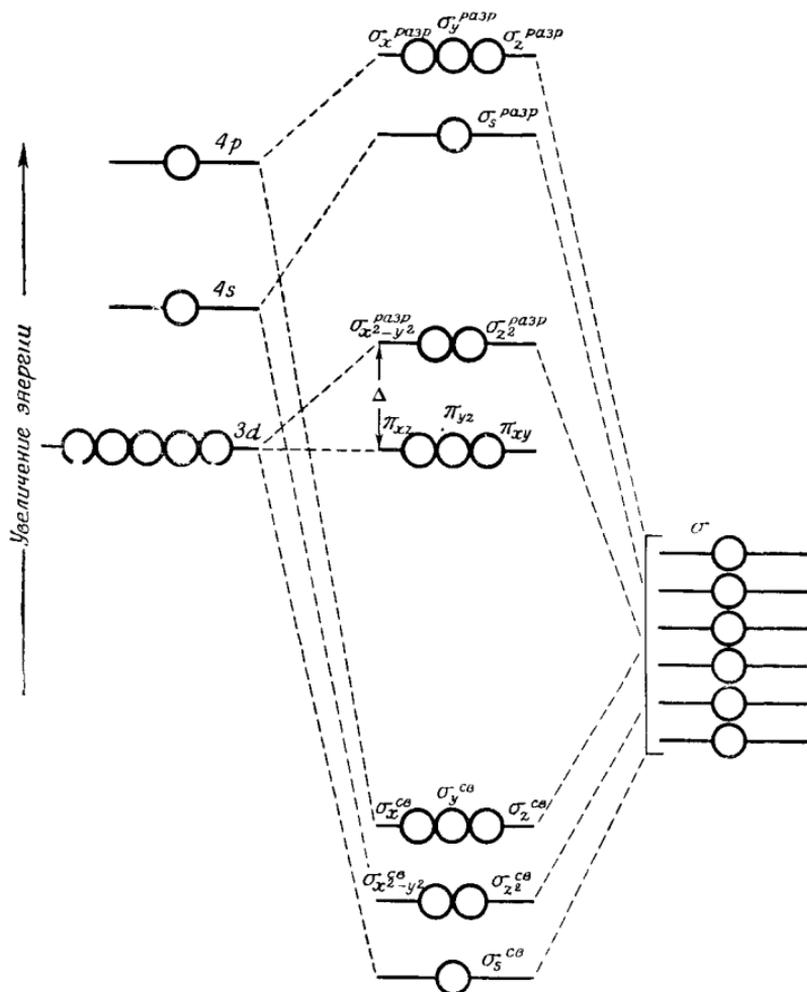
$$(\sigma_s^{\text{св}})^2 (\sigma_{x,y,z}^{\text{св}})^6 (\sigma_{x^2-y^2, z^2}^{\text{св}})^4 (\pi_{xz, yz, xy})^1, \quad S = \frac{1}{2}.$$

Мы видим, что на $\pi(d)$ -уровне находится один неспаренный электрон. В соответствии с этим ион $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ парамагнитен с суммарным спином $S = 1/2$.

Орбитали Ti

Орбитали $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Орбитали H_2O



Р и с. 113. Энергетические уровни орбиталей иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Электроны на $\sigma^{св}$ -МО в основном локализованы на молекулах H_2O , поскольку валентные σ -орбитали этих молекул значительно устойчивее орбиталей центрального атома. С другой стороны, несвязывающие и разрыхляющие орбитали локализованы главным образом вблизи атома металла. В последующих разделах основное внимание будет уделено молекулярным орбиталям, образованным за счет валентных $3d$ -орбиталей атомов переходных металлов.

9-5. Электронный спектр иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$

Разность энергий уровней $\sigma^{разр}(d)$ и $\pi(d)$ обычно обозначается как Δ или $10Dq$. Возбуждение электрона с уровня $\pi(d)$ на $\sigma^{разр}(d)$ сопровождается поглощением

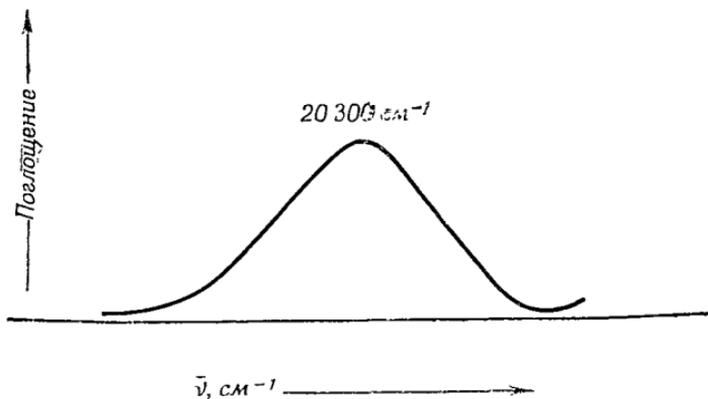


Рис. 114. Спектр поглощения $Ti(H_2O)_6^{3+}$ в видимой области.

света в видимой области спектра. Вследствие этого ион $Ti(H_2O)_6^{3+}$ имеет фиолетово-красную окраску. На рис. 114 приведен спектр поглощения иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$. Максимум поглощения отвечает длине волны 4930 \AA или частоте $20\,300 \text{ см}^{-1}$. Обычно значения Δ выражают в см^{-1} ; таким образом, можно сказать, что величина Δ для $Ti(H_2O)_6^{3+}$ равна $20\,300 \text{ см}^{-1}$.

Окраска многих других комплексов переходных металлов также обусловлена подобными $d-d$ -переходами.

9-6. Описание иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$ методом ВС

Систему локализованных связей в ионе $Ti(H_2O)_6^{3+}$ можно составить из шести эквивалентных гибридных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра. Для этого используем шесть валентных орбиталей атома титана, способных к σ -перекрыванию: $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$. Таким путем получаем шесть гибридных d^2sp^3 -орбиталей, каждая из которых имеет на одну треть d -, на одну шестую s - и наполовину p -характер.

Возвращаясь к рис. 110, составим линейные комбинации валентных d -, s - и p -орбиталей таким образом, чтобы направить их большие ветви в сторону шести лигандов. Сначала образуем орбитали, направленные к лигандам V и VI, и назовем их соответственно ψ_5 и ψ_6 . Для этого можно использовать орбитали металла $3d_{z^2}$, $4s$ и $4p_z$. Выбрав коэффициенты при этих орбиталях так, чтобы ψ_5 и ψ_6 имели заданный вклад d -, s - и p -функций, получаем следующие функции гибридных орбиталей:

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_z, \quad (179)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_z. \quad (180)$$

Положительный коэффициент при $4p_z$ в ψ_5 позволяет направить большую ветвь этой функции в сторону лиганда V, а отрицательный коэффициент при $4p_z$ в ψ_6 — к лиганду VI.

Орбитали, направленные к лигандам I и III, составяем из атомных орбиталей $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$ и $4p_x$. Орбитали, направленные к II и IV, образуются из орбиталей $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$ и $4p_y$. Определение коэффициентов при $4s$ и $4p$ не вызывает никаких затруднений. Несколько сложнее распределить одну треть d -характера между $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$ для каждой гибридной орбитали. Заметим, что в выражениях (179) и (180) для ψ_5 и ψ_6 орбиталь $3d_{z^2}$ уже использована на две трети. Таким образом, оставшуюся одну треть необходимо равномерно распределить между ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 . Следовательно, каждой из указанных функций необходимо придать на

одну двенадцатую характер $3d_{z^2}$ и на одну четверть характер $3d_{x^2-y^2}$. Выбирая знаки коэффициентов в соответствии с направлением большей ветви функции в сторону лиганда, получаем

$$\psi_1 = \frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x, \quad (181)$$

$$\psi_2 = -\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_y, \quad (182)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x, \quad (183)$$

$$\psi_4 = -\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_y. \quad (184)$$

Теперь на полученных шести d^2sp^3 -орбиталях можно разместить шесть пар σ -электронов молекул воды. Это соответствует образованию шести локализованных связей. Описанная здесь схема локализованных валентных связей для иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ в его основном состоянии показана на рис. 115. Необобщенный электрон может занять любую из d -орбиталей, не использованных для построения гибридных орбиталей. Соответствующая диаграмма валентных связей изображена на рис. 115.

9-7. Описание иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ с помощью теории кристаллического поля

Рассматривая комплекс переходного металла в рамках теории кристаллического поля, будем считать, что каждый лиганд представляет собой точечный заряд или точечный диполь, а расположение лигандов в поле центрального атома соответствует симметрии данного комплекса. Такая модель изображена на рис. 116. Естественно, что каждый точечный заряд или точечный диполь создает вокруг себя электростатическое поле. Нас будет интересовать влияние электростатического поля на энергетические уровни d -орбиталей металла-комплексообразователя.

Проследим за тем, какие изменения произойдут в энергии $3d$ -орбиталей иона Ti^{3+} , если поместить его в октаэдрическое поле точечных диполей (молекул воды).

Прежде всего благодаря появлению отрицательных зарядов вблизи данного иона энергии всех d -орбиталей должны возрасти. Однако более существенным является

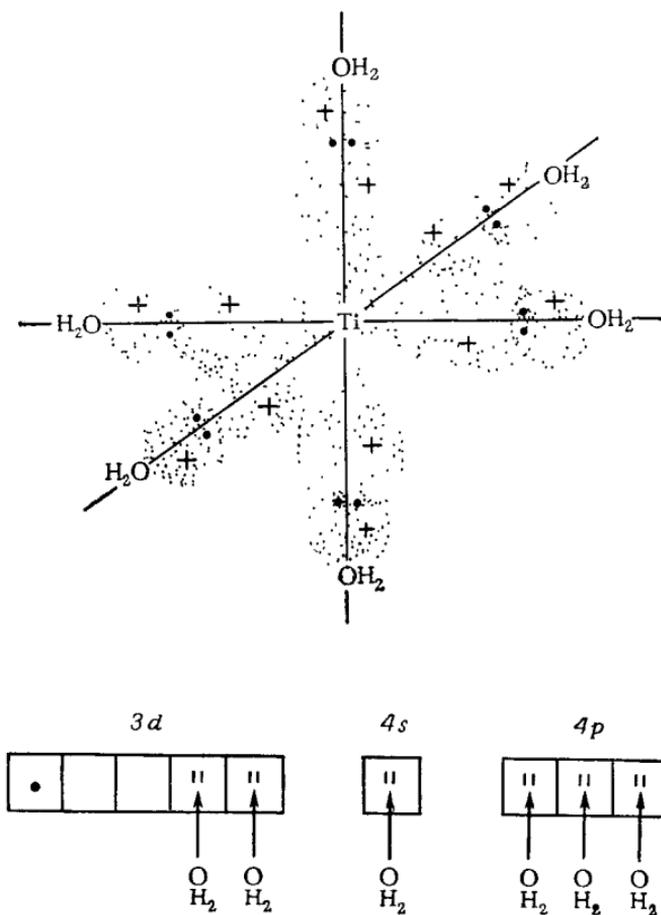


Рис. 115. Строение иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ по методу валентных связей.

то, что энергия двух орбиталей ($3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$), направленных непосредственно в сторону отрицательных зарядов, возрастет на большую величину, чем энергия остальных трех d -орбиталей ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xy}$), которые направлены в области пространства между отрицатель-

ными зарядами. В результате этого в октаэдрическом кристаллическом поле происходит «расщепление» уровней d -орбиталей, как это показано на рис. 117. Расщепление d -уровней удобно описывать с помощью теории

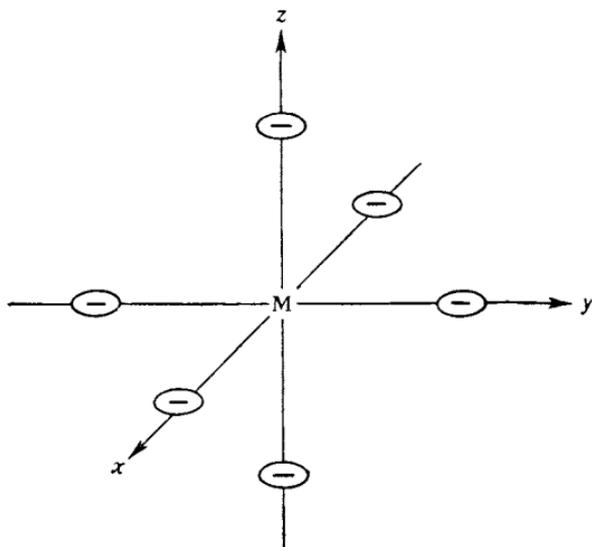


Рис. 116. Октаэдрическое поле точечных зарядов

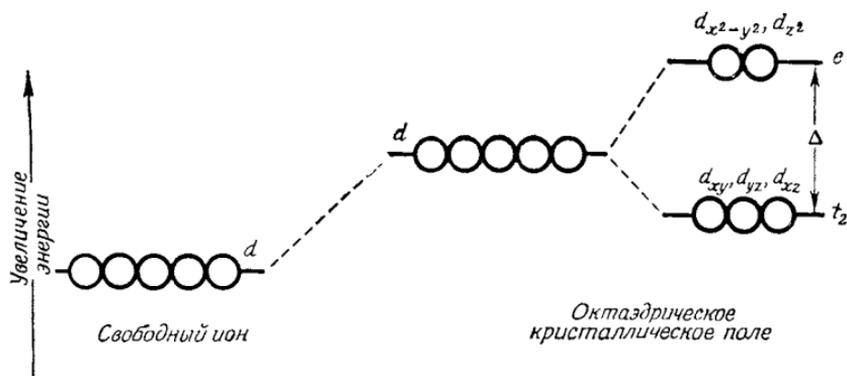


Рис. 117. Расщепление d -уровней центрального атома в октаэдрическом поле

групп. Орбитали $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$ образуют вырожденный ряд, обозначаемый символом e , а орбитали $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и

$3d_{xy}$ — вырожденный ряд t_2 . Разность энергий между e и t_2 обозначается как Δ или $10Dq$.

Единственный d -электрон иона Ti^{3+} в основном состоянии находится на более устойчивых орбиталях t_2 . Возбуждение этого электрона с t_2 на e сопровождается появлением в спектре полосы, показанной на рис. 114.

9-8. Соответствие между результатами, полученными с помощью теории молекулярных орбиталей, теории валентных связей и теории кристаллического поля

Теория ВС и теория кристаллического поля позволяют описать различные части общей диаграммы моле-

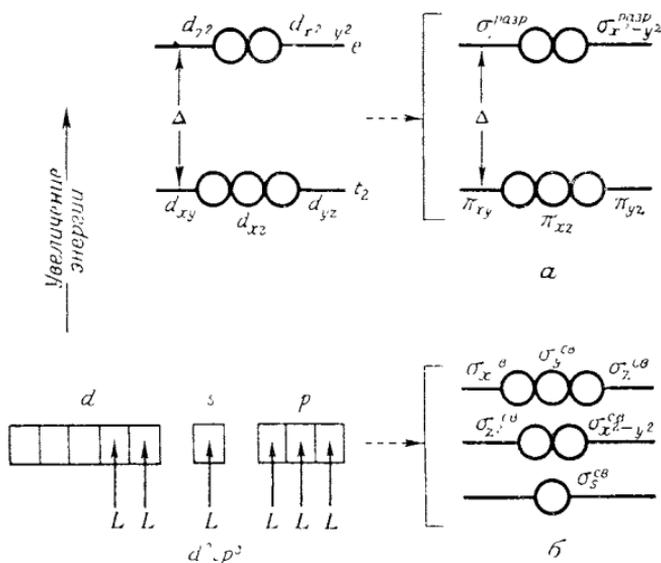


Рис. 118. Сопоставление теорий МО, ВС и кристаллического поля при описании электронного строения комплексов переходных металлов

а — расщепление d -уровней в кристаллическом поле — разность уровней σ^{d^3sp} (d и π)-МО, *б* — связывающие орбитали в методе ВС — $\sigma^{св}$ -МО

кулярных орбиталей (см рис. 118). Образование связывающих σ -МО сравнительно хорошо передается в рамках метода ВС с помощью шести гибридных связываю-

щих d^2sp^3 -орбиталей. Однако метод ВС не учитывает возможности образования разрыхляющих орбиталей и, следовательно, непригоден для объяснения электронных спектров комплексных соединений. Найденные с помощью теории кристаллического поля уровни t_2 и e соответствуют $\pi(d)$ - и $\sigma^{\text{разр}}(d)$ -МО. Диаграмма, приведенная на рис. 118, показывает соотношение между результатами применения указанных трех теорий к комплексам переходных металлов.

9-9. Типы π -связывания в комплексных соединениях

Орбитали d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} в октаэдрических комплексах могут быть использованы для образования π -связей. Рассмотрим комплекс, в состав которого в качестве ли-

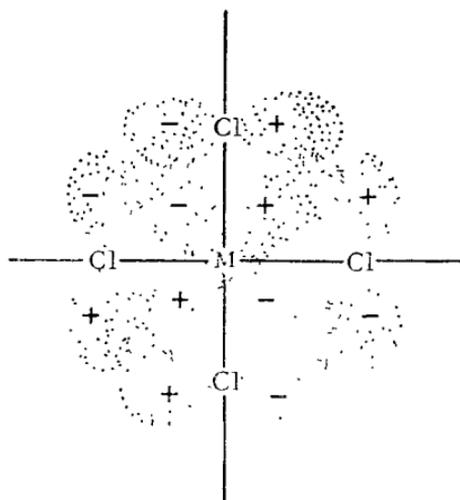


Рис. 119. Перекрывание d_{π} -орбитали центрального атома с четырьмя π -орбиталями лигандов в октаэдрическом комплексе.

гандов входят шесть ионов Cl^- . Как показывает рис. 119, каждая d_{π} -орбиталь центрального атома перекрывается с четырьмя π -орбиталями лигандов. При образовании связывающей МО некоторая часть электронного заряда лиганда Cl^- переносится на центральный атом. Такому

связь можно назвать π -связью «от лиганда к металлу» ($L \rightarrow M$), или донорно-акцепторной π -связью. π -МО, образованные главным образом за счет орбиталей центрального атома, малоустойчивы и являются разрыхляющими.

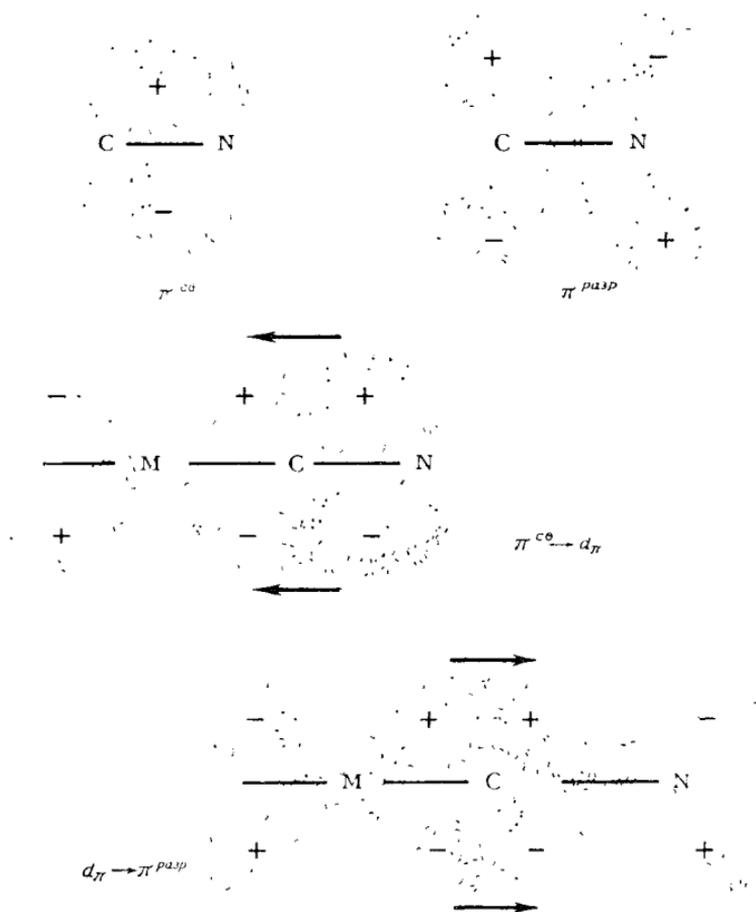


Рис. 120. Типы π -связей между CN^- и d_{π} -орбиталью центрального атома

Если в координационную сферу входят двухатомные лиганды, например CN^- , то возникает возможность образования π -связей двух разных типов. Возвращаясь к главе II, вспомним, что анион CN^- имеет заполненную

$\pi^{\text{св.}}$ - и пустую $\pi^{\text{разр.}}$ -МО (см. рис. 120). За счет $\pi^{\text{св.}}$ -орбитали лиганда и орбиталей $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{xy}$ центрального атома возникает донорно-акцепторная π -связь $L \rightarrow M$. Но кроме того, электроны на $\pi(d)$ -уровне металла могут быть делокализованы на незанятую $\pi^{\text{разр.}}$ -орбиталь иона CN^- , препятствуя накоплению на атоме металла слишком большого отрицательного заряда. Связь этого типа понижает плотность электронов вблизи центрального атома и может быть названа π -связью «от металла к лиганду» ($M \rightarrow L$). Такую связь часто называют дативной связью. Дативное взаимодействие понижает энергию $\pi(d)$ -уровня и делает его менее разрыхляющим. На рис. 120 изображены оба возможных типа π -связи между d_{π} -орбиталями и CN^- .

9-10. Плоские квадратные комплексы

Примером плоского квадратного комплекса может служить ион PtCl_4^{2-} . На рис. 121 изображена система координат, удобная для рассмотрения характера связи в этом комплексе.

Валентными орбиталями металла, пригодными для образования σ -МО, являются $5d_{x^2-y^2}$, $5d_{z^2}$, $6s$, $6p_x$ и $6p_y$. Ясно, что из двух валентных $d\sigma$ -орбиталей орбиталь $5d_{x^2-y^2}$ способна к более эффективному взаимодействию с четырьмя валентными σ -орбиталями лигандов, нежели орбиталь $5d_{z^2}$, поскольку последняя ориентирована главным образом вдоль оси z .

Орбитали $5d_{xz}$, $5d_{yz}$ и $5d_{xy}$ обеспечивают образование π -связей с лигандами. При этом можно заметить, что орбиталь $5d_{xy}$ взаимодействует с валентными π -орбиталями всех четырех лигандов, а эквивалентные друг другу орбитали $5d_{xz}$ и $5d_{yz}$ перекрываются с орбиталями только двух лигандов. На рис. 122 изображено перекрывание всех $5d$ -орбиталей металла с валентными орбиталями лигандов.

Построим теперь приближенную диаграмму энергетических уровней иона PtCl_4^{2-} .

Не пытаясь уточнить расположение всех энергетических уровней, определим энергетические зоны, в которых

они могут находиться. Такая упрощенная диаграмма приведена на рис. 123. Наиболее устойчивыми являются связывающие σ -МО, состоящие в основном из σ -орбиталей атомов хлора и в значительной мере локализованные у последних. Выше расположены π -МО, также в большой степени включающие π -орбитали четырех атомов Cl.

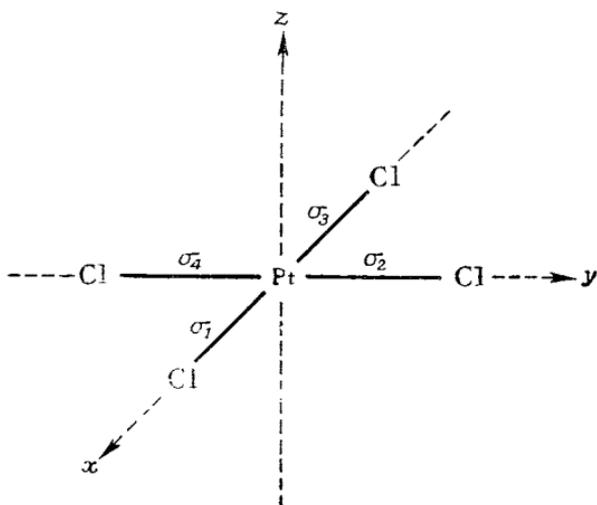


Рис. 121. Система координат для иона PtCl_4^{2-} .

Разрыхляющие МО, соответствующие указанным связывающим σ - и π -МО, расположены в средней части диаграммы. Они состоят в основном из валентных $5d$ -орбиталей центрального атома.

Наибольшей энергией в этой группе МО, несомненно, обладает сильно разрыхляющая орбиталь $\sigma_{\lambda^2 - \lambda^2}^{\text{разр}}$. Поскольку атомная орбиталь $5d_{xy}$ взаимодействует со всеми четырьмя орбиталями лигандов (см. рис. 122), соответствующая ей МО $\pi_{xy}^{\text{разр}}$ располагается выше, чем $\pi_{xz}^{\text{разр}}$ и $\pi_{yz}^{\text{разр}}$. Слабо разрыхляющая МО $\sigma_z^{\text{разр}}$, вероятно, находится между $\pi_{xy}^{\text{разр}}$ и $\pi_{xz, yz}^{\text{разр}}$. Независимо от расположения МО $\sigma_z^{\text{разр}}$ характерной особенностью энергетических уровней плоского квадратного комплекса является то, что одна из пяти разрыхляющих МО обладает значи-

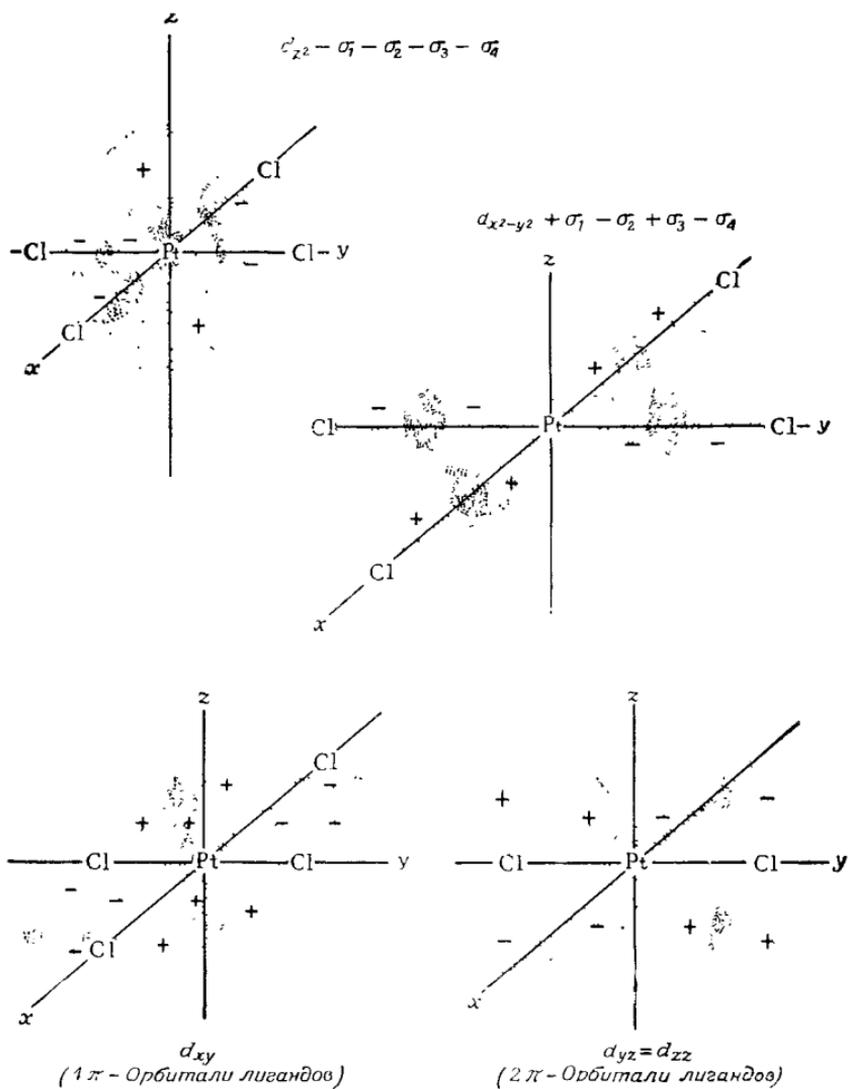


Рис. 122. Перекрывание валентных d -орбиталей центрального атома с валентными орбиталями лигандов в плоском квадратном комплексе.

тельно более высокой энергией, чем остальные четыре, энергии которых сравнительно близки между собой.

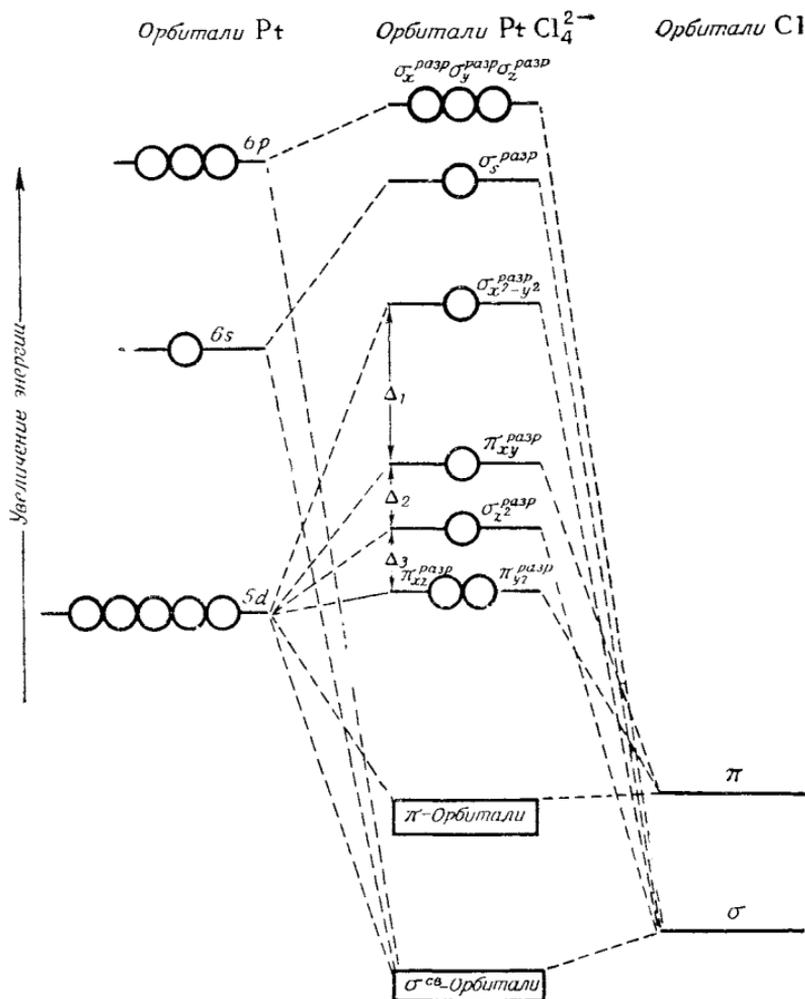


Рис. 123 Энергетические уровни орбиталей иона PtCl_4^{2-} .

У двухвалентной платины валентными являются восемь $5d$ -электронов, а у четырех ионов хлора — восемь σ - и шестнадцать π -электронов. Таким образом, основ-

ное состояние иона PtCl_4^{2-} представляет собой

$$(\sigma_{\text{св}})^8 (\pi)^{16} (\pi_{xz, yz}^{\text{разр}})^4 (\sigma_z^{\text{разр}})^2 (\pi_{xy}^{\text{разр}})^2, \quad S = 0.$$

Комплекс диамагнитен, так как все восемь валентных электронов центрального атома находятся на наиболее устойчивых *d*-уровнях и спарены.

При рассмотрении данной схемы легко видеть, что для образования плоского квадратного комплекса наилучшей электронной конфигурацией центрального атома является d^8 . Это хорошо согласуется с тем фактом, что ионы металлов с валентной конфигурацией d^8 , как правило, координируются с четырьмя лигандами, расположенными в вершинах квадрата.

9-11. Тетраэдрические комплексы

Примером тетраэдрического комплекса может служить молекула VCl_4 . Система координат для нее приведена на рис. 124. Участие валентных *s*- и *p*-орбиталей

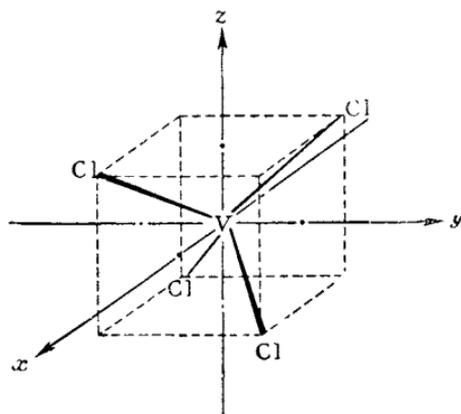


Рис. 124. Система координат для молекулы VCl_4 .

в образовании МО тетраэдрической молекулы обсуждалось выше (см. главу V). Для образования σ -МО пригодны валентные $4s$ - и $4p$ -орбитали ванадия. Для участия в образовании σ -МО пригодны также $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xy}$ -орбитали. В терминах метода ВС из указанных орбиталей можно образовать гибридные sp^3 - и sd^3 -орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. Орбитали

$3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ перекрываются с орбиталями лигандов в меньшей степени и способны лишь к образованию π -МО.

На рис. 125 приведена упрощенная диаграмма энергетических уровней комплекса VCl_4 . Наиболее устойчивыми являются связывающие σ - и π -уровни, локализованные главным образом на лигандах. Разрыхляющие

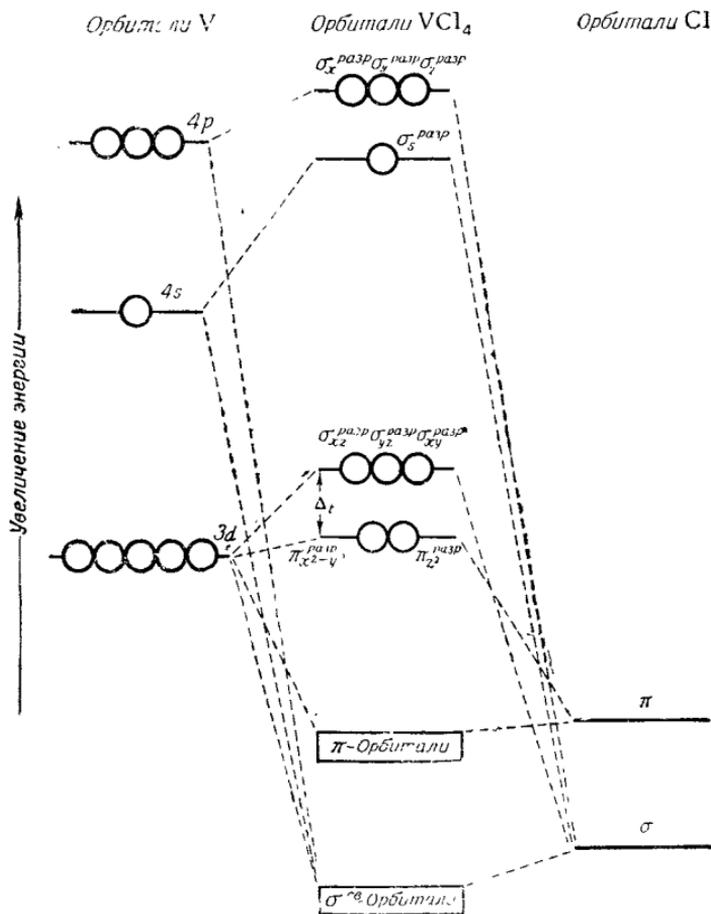


Рис. 125 Энергетические уровни орбиталей молекулы VCl_4 .

МО, образованные в основном за счет $3d$ -орбиталей, распадаются на две группы. Менее устойчива группа МО, в состав которых входят валентные орбитали $3d_{xz}$, $3d_{yz}$

и $3d_{xy}$, МО на основе $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$ несколько более устойчивы. Разность энергий уровней $\sigma^{\text{разр}}(d)$ и $\pi^{\text{разр}}(d)$ в тетраэдрическом комплексе обозначим Δ_t .

Размещая двадцать четыре валентных электрона лигандов (8σ и 16π) и один валентный электрон четырехвалентного ванадия ($3d^1$), получаем следующее основное состояние:

$$[\sigma^{\text{св}}]^8 [\pi]^{16} [\pi^{\text{разр}}(d)]^1, \quad S = \frac{1}{2}.$$

В соответствии с полученным результатом молекула VCl_4 парамагнитна и содержит один необобщенный электрон.

Возбуждение электрона с уровня $\pi^{\text{разр}}(d)$ на $\sigma^{\text{разр}}(d)$ сопровождается поглощением света с длиной волны 9000 см^{-1} . Таким образом, разность энергий Δ_t для VCl_4 равна 9000 см^{-1} .

9-12. Значение Δ

Величина расщепления уровней МО, образованных за счет валентных d -орбиталей, является важной характеристикой электронной структуры комплексов. В табл. 27 приведены значения Δ для ряда октаэдрических, плоских квадратных и тетраэдрических комплексов. Величина Δ зависит от нескольких факторов. Наиболее важными из них являются геометрия комплекса, природа лигандов, заряд центрального атома и главное квантовое число n валентных d -орбиталей. Рассмотрим влияние каждого из этих факторов отдельно.

Геометрия комплекса

Путем экстраполяции значений Δ , приведенных в табл. 27, можно прийти к выводу, что при прочих равных условиях величина расщепления d -уровней понижается в такой последовательности:

Плоский квадрат > Октаэдр > Тетраэдр

$$1,3 \Delta_0 \qquad \Delta_0 \qquad 0,45 \Delta_0$$

Согласно теории МО, расщепление d -уровней характеризуется различие в силе σ - и π -связывания и определяется

Значения Δ для некоторых комплексов
переходных металлов

Октаэдрические комплексы	Δ , см^{-1}
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	20 300 а
TiF_6^{3-}	17 000 б
$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	17 850 а
$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	12 400 в
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	17 400 в
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	21 600 в
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	26 600 г
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	34 150 г
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	35 000 г
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33 800 г
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	18 200 в
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	22 900 в
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	34 800 г
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9 300 в
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	8 500 в
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	10 800 в
RhCl_6^{3-}	20 300 в
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	34 100 в
RhBr_6^{3-}	19 000 в
IrCl_6^{3-}	25 000 в
$\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	40 000 з

Продолжение табл. 27

Тетраэдрические комплексы		Δ , см^{-1}		
VCl_4		9 000 ^а		
CoCl_4^{2-}		3 300 ^е		
CoBr_4^{2-}		2 900 ^е		
CoI_4^{2-}		2 700 ^е		
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$		4 700 ^е		
Плоские квадратные комплексы ^ж	Δ_1 , см^{-1}	Δ_2 , см^{-1}	Δ_3 , см^{-1}	Δ , см^{-1}
PdCl_4^{2-}	19 150	6200	1450	26 800
PdBr_4^{2-}	18 450	5400	1350	25 200
PtCl_4^{2-}	23 450	5900	4350	33 700
PtBr_4^{2-}	22 150	6000	3550	31 700
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	24 950	9900	650	35 500

^а Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд во «Мир», Москва, 1964, гл. 10,

^б Bedon H., Hogner S. M., Tyree S. Y., Inorg. Chem., 3, 647 (1964).

^в Jørgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding, Pergamon Press, London, 1962, табл. 11.5 1.

^г Gray H. B., Beach N. A., J. Am. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).

^д Грей Г. Б., Неопубликованные данные

^е Среднее из значений, приведенных в книге (в) и в статье Cotton F. A., Goodgame D. M. L., Goodgame M., J. Am. Chem. Soc., 83, 4690 (1961).

^ж Gray H. B., Ballhausen C. J., J. Am. Chem. Soc., 85, 260 (1963).

как разность энергий $\sigma_{\text{разр}}$ и π (или $\pi_{\text{разр}}$)-МО. Наименьшая величина расщепления в тетраэдрических комплексах объясняется тем, что *d*-орбитали не участвуют в сильном σ -связывании. В октаэдрических и плоских квадратных комплексах *d*-орбитали принимают участие в образовании связывающих σ -МО. Однако в силу того, что атомные орбитали d_{xz} и d_{yz} в плоских квадратных комплексах взаимодействуют только с двумя орбиталями

лигандов (в отличие от четырех в октаэдре, см. рис. 119), полная величина расщепления в этом случае ($\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$) всегда больше, чем в октаэдрическом комплексе.

Природа лиганда. Спектрохимический ряд

Расположение лигандов в спектрохимическом ряду отвечает их способности к расщеплению молекулярных $\sigma^{\text{разр}}(d)$ - и $\pi(d)$ -уровней. В комплексах с такими высокоактивными в спектрохимическом отношении лигандами,

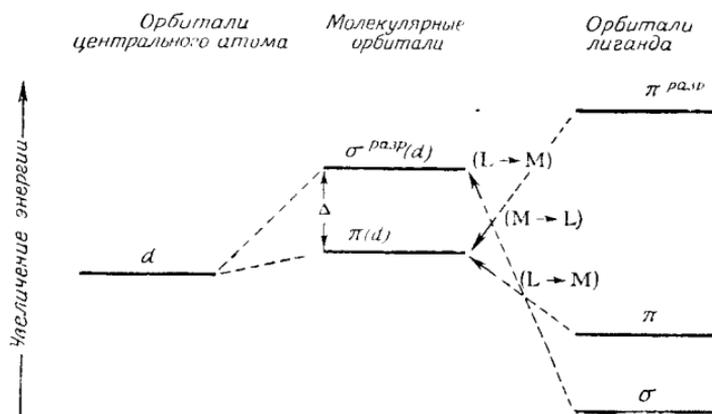


Рис. 126. Влияние взаимодействия σ -, π - и $\pi^{\text{разр}}$ -орбиталей лиганда с d -уровнем центрального атома на разность энергий Δ

как CN^- и CO , величина Δ составляет приблизительно $30\,000\text{ см}^{-1}$. С другой стороны, лиганды Br^- и I^- вызывают весьма слабое расщепление d -уровней, часто меньше $10\,000\text{ см}^{-1}$. Основные типы связей центрального атома с лигандами были уже рассмотрены ранее. На рис. 126 показано влияние различных типов связи на величину Δ . Мы видим, что прочная σ -связь $\text{L} \rightarrow \text{M}$ дестабилизирует $\sigma^{\text{разр}}(d)$, повышая значение Δ . Сильное взаимодействие $\text{L} \rightarrow \text{M}$ по π -типу дестабилизирует $\pi(d)$, понижая значение Δ . Наоборот, сильное π -взаимодействие $\text{M} \rightarrow \text{L}$ стабилизирует уровень $\pi(d)$, вызывая увеличение Δ . Интересно отметить, что спектрохимический ряд хорошо согласуется со способностью лигандов к об-

Главное квантовое число валентных d -орбиталей

С изменением n значения Δ для однотипных комплексов возрастают в последовательности $3d < 4d < 5d$. Например, для комплексов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ величина Δ составляет соответственно 22 900, 34 100 и 40 000 см^{-1} . По-видимому, валентные $5d$ - и $4d$ -орбитали участвуют в образовании σ -связей в большей степени, чем $3d$ -орбитали.

9-13. Магнитные свойства комплексов. Лиганды слабого и сильного поля

Рассмотрим более подробно электронные конфигурации октаэдрических комплексов металлов, имеющих более одного валентного электрона. Возвращаясь к разделу 9-5, находим, что ионы металлов, имеющие один, два или три валентных электрона, обладают следующими электронными конфигурациями: $\pi(d)$, $S = \frac{1}{2}$; $[\pi(d)]^2$, $S = 1$; $[\pi(d)]^3$, $S = \frac{3}{2}$. Для металлов с четырьмя d -электронами существуют две возможные конфигурации в зависимости от величины Δ в комплексе. В случае, если Δ меньше энергии спаривания двух d -электронов на $\pi(d)$ -уровне, все четыре электрона не спарены, что отвечает конфигурации $[\pi(d)]^3[\sigma^{\text{разр}}(d)]^1$. Лиганды, вызывающие такое небольшое расщепление, называются лигандами *слабого поля*.

В случае, если величина Δ превышает энергию, необходимую для спаривания электронов, четвертый электрон предпочитает перейти на более устойчивый $\pi(d)$ -уровень и спариться с одним из трех имеющихся там электронов. При этом конфигурация основного состояния имеет вид $[\pi(d)]^4$ с двумя неспаренными электронами ($S=1$). Лиганды, вызывающие такое расщепление, при котором электрону выгоднее занять более устойчивый $\pi(d)$ -уровень, называются лигандами *сильного поля*.

При заполнении $\pi(d)$ - и $\sigma^{\text{разр}}(d)$ -уровней конфигурации d^4 , d^5 , d^6 и d^7 могут иметь одно из двух возможных значений S в зависимости от величины Δ в комплексе.

В этих случаях комплексы с большими значениями *S* называются *высокоспиновыми*, а с меньшими значениями *S* — *низкоспиновыми*. У высокоспиновых комплексов парамагнетизм больше, чем у низкоспиновых. В табл. 28 приводятся примеры октаэдрических комплексов с различными конфигурациями $[\pi(d)]^x[\sigma^{\text{разр}}(d)]^y$.

Таблица 28

Электронные конфигурации октаэдрических комплексов

Электронная конфигурация центрального атома	Электронное строение комплекса	Пример
$3d^1$	$[\pi(d)]^1$	$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$3d^2$	$[\pi(d)]^2$	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$3d^3$	$[\pi(d)]^3$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$3d^4$ низкоспиновая	$[\pi(d)]^1$	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$
высокоспиновая	$[\pi(d)]^3[\sigma^{\text{разр}}(d)]$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
$3d^5$ низкоспиновая	$[\pi(d)]^5$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
высокоспиновая	$[\pi(d)]^3[\sigma^{\text{разр}}(d)]^2$	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
$3d^6$ низкоспиновая	$[\pi(d)]^6$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
высокоспиновая	$[\pi(d)]^4[\sigma^{\text{разр}}(d)]^2$	CoF_6^{3-}
$3d^7$ низкоспиновая	$[\pi(d)]^6[\sigma^{\text{разр}}(d)]$	$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$
высокоспиновая	$[\pi(d)]^5[\sigma^{\text{разр}}(d)]^2$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
$3d^8$	$[\pi(d)]^6[\sigma^{\text{разр}}(d)]^2$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
$3d^9$	$[\pi(d)]^6[\sigma^{\text{разр}}(d)]^3$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

В первом переходном ряду наиболее прочные октаэдрические комплексы образуют ионы $\text{Cr}^{3+}(d^3)$, $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ и $\text{Co}^{3+}(d^6, \text{низкоспиновый})$. Существование многочисленных комплексов Cr^{3+} и Co^{3+} хорошо согласуется с тем фактом, что при конфигурациях $[\pi(d)]^3$ и $[\pi(d)]^6$ имеются наиболее благоприятные условия для образования

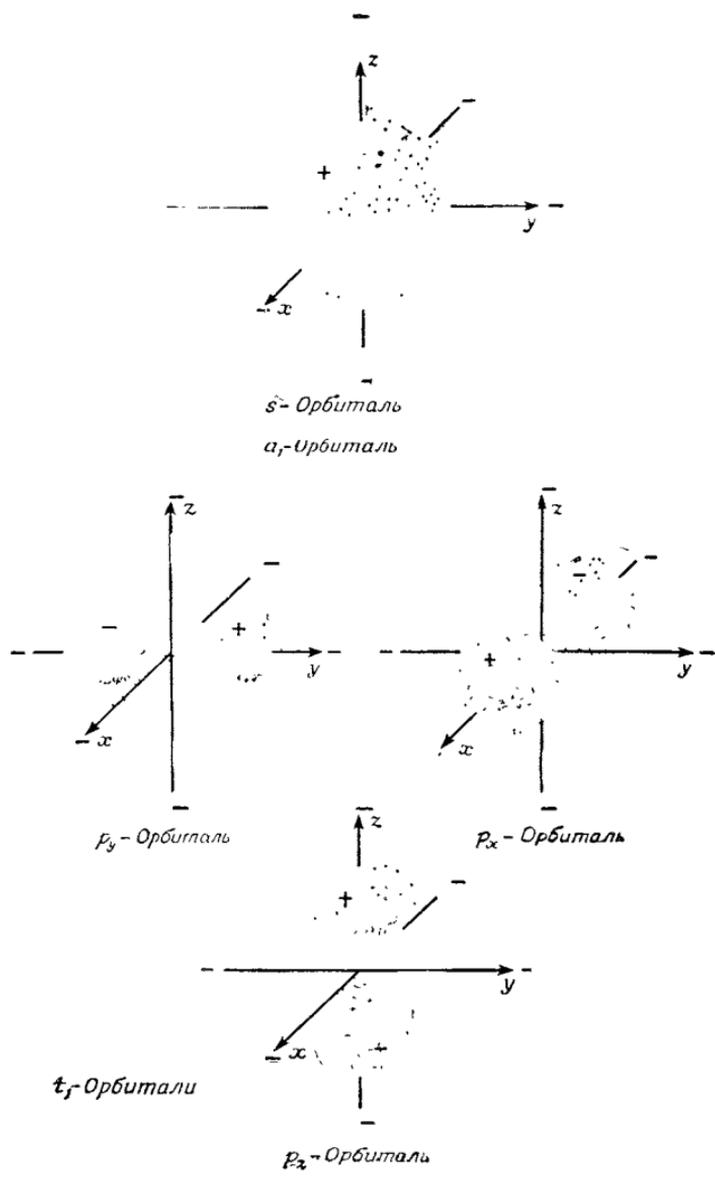
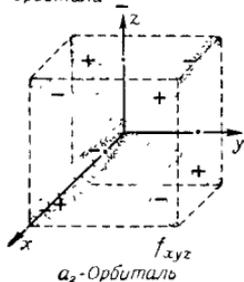
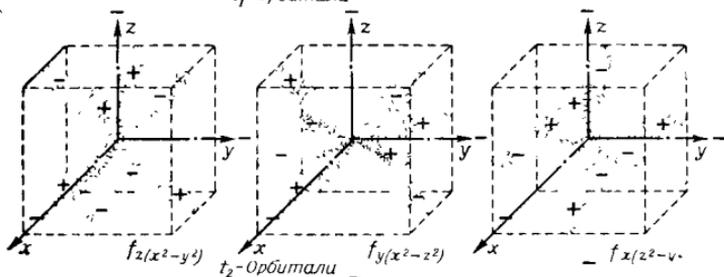
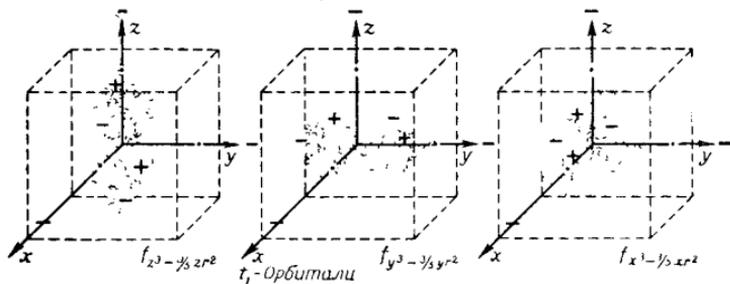
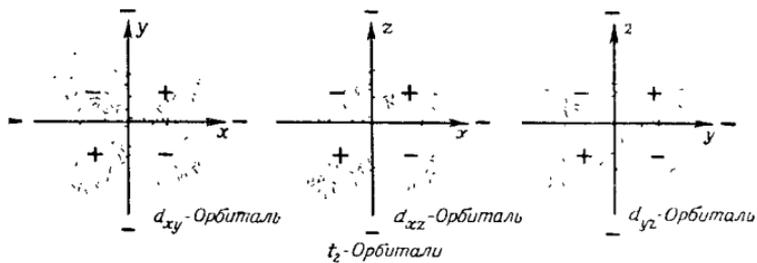
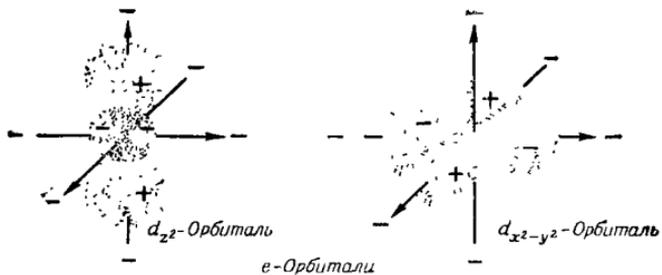


Рис. 127. Расщепление s -, p -, d - и f -уровней в октаэдрическом кристаллическом поле.



Продолжение рис. 127

устойчивых $\pi(d)$ -МО. Конфигурация $[\pi(d)]^6[\sigma^{\text{разр}}(d)]^2$ устойчива только при сравнительно низких значениях Δ .

Расщепление d -уровней в тетраэдрических комплексах обычно невелико. Вследствие этого ионы металлов первого переходного ряда не образуют низкоспиновых тетраэдрических комплексов. Известно большое количество тетраэдрических комплексов двухвалентного кобальта ($3d^7$), например CoCl_4^{2-} , $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$. Устойчивость таких комплексов можно объяснить тем, что при конфигурации $[\pi^{\text{разр}}(d)]^4[\sigma^{\text{разр}}(d)]^3$ возможно наиболее выгодное использование устойчивого $\pi^{\text{разр}}(d)$ -уровня.

9-14. Электронные спектры октаэдрических комплексов

Спектр иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ является весьма простым, поскольку единственно возможным $d-d$ -переходом в этом комплексе является переход $\pi(d) \rightarrow \sigma^{\text{разр}}(d)$. Теперь мы должны выяснить, появления скольких полос можно ожидать в электронных спектрах комплексов, в которых ион металла имеет более одного d -электрона. В данном случае удобно воспользоваться моделью теории кристаллического поля. Будем определять расщепление термов свободного иона в октаэдрическом поле.

В качестве примера рассмотрим спектр иона $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Валентной конфигурацией иона V^{2+} является $3d^3$. Определим термы свободного иона с конфигурацией d^3 (см. главу I). Этими термами являются 4F , 4P , 2G , 2D и 2S . В соответствии с правилами Гунда основным состоянием должно быть 4F . Поскольку переходы между состояниями с различными значениями S запрещены (так называемый запрет по спину), нам нужно рассматривать только расщепление термов 4F и 4P в октаэдрическом поле. При этом учтем, что термы свободного иона и одноэлектронные орбитали с тем же значением момента количества движения расщепляются в кристаллическом поле на одинаковое число уровней. Иначе говоря, терм D расщепляется на два уровня (назовем их T_2 и E) точно так же, как d -орбитали расщепляются на уровни t_2 и e .

На рис. 127 изображены *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали в октаэдрическом поле. Характер расщепления, который можно определить по рис. 127, приведен в табл. 29. Из этих данных видно, что терм 4F расщепляется на три уровня — 4A_2 , 4T_2 и 4T_1 ; терм 4P не расщепляется, он просто переходит в уровень 4T_1 .

Диаграмма энергетических уровней, необходимая для рассмотрения спектра $V(H_2O)_6^{2+}$, приведена на рис. 127. В соответствии со вторым правилом Гунда терм 4P располагается выше термина 4F . Известно, что для иона V^{2+} терм 4P выше, чем 4F , на $11\,500\text{ см}^{-1}$. Относительные энергии трех уровней, возникающих из термина 4F , можно вычислить. Результаты этого вычисления представлены на рис. 128 в единицах параметра октаэдрического расщепления Δ .

Основным состоянием иона $V(H_2O)_6^{2+}$ является 4A_2 . Из схемы энергетических уровней видно, что возможны три перехода: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. Спектр $V(H_2O)_6^{2+}$ изображен на рис. 129. В соответствии с предсказанием теории в нем действительно наблюдаются три полосы поглощения. Энергии переходов, указанных на диаграмме энергетических уровней, приведены в табл. 30.

Первую полосу поглощения при $12\,300\text{ см}^{-1}$ можно отнести к переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. При этом получаем значение $\Delta = 12\,300\text{ см}^{-1}$. Используя полученную величину Δ и значение $E({}^4F - {}^4P) = 11\,500\text{ см}^{-1}$ для $V(H_2O)_6^{2+}$, можно вычислить энергии остальных двух переходов и

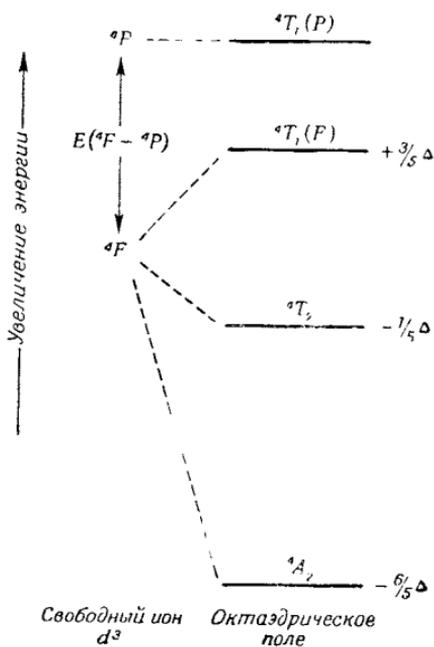


Рис. 128 Энергетические уровни иона с конфигурацией d^5 в октаэдрическом поле

сравнить их с экспериментальными данными, как это сделано в табл. 31.

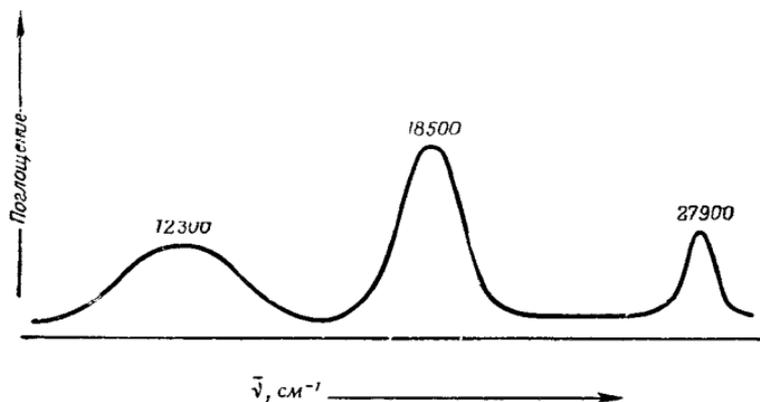


Рис. 129. Электронный спектр поглощения $V(H_2O)_6^{2+}$.

На рис. 130 приведены диаграммы энергетических уровней для нескольких важных d -электронных конфигураций.

Таблица 29

Расщепление уровней

Тип орбитали	Число уровней	Отнесение уровней по симметрии	Степень вырождения уровней
s	1	a_1	1
p	1	t_1	3
d	2	t_2	3
		e	2
f	3	a_2	1
		t_2	3
		t_1	3

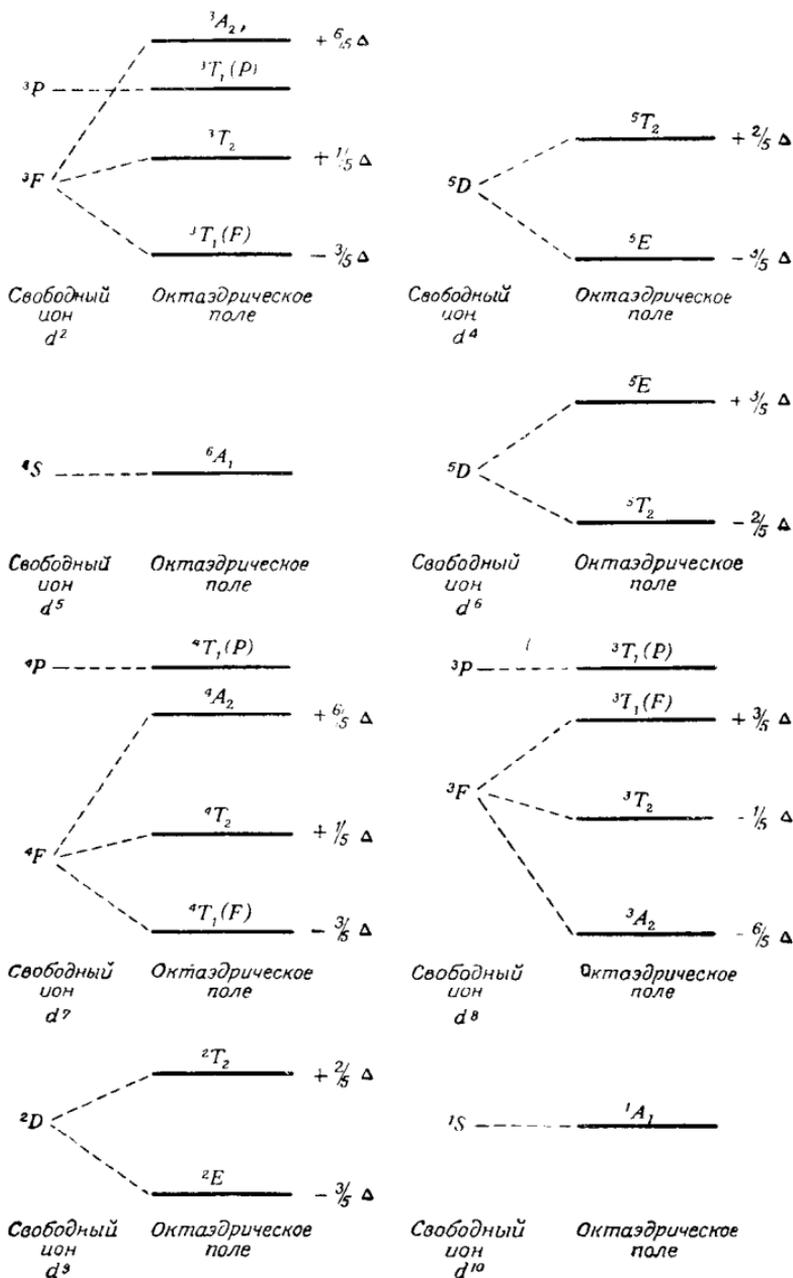


Рис. 130. Энергетические уровни ионов металла с различными конфигурациями d^{1z} в октаэдрическом поле.

Таблица 30

Выражения энергии для трех
возможных переходов в $V(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Переход	Энергия
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Δ
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$	$\frac{9}{5}\Delta$
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	$\frac{6}{5}\Delta + E({}^4F - {}^4P)$

Таблица 31

Сопоставление вычисленных значений энергии переходов
с экспериментальными значениями для $V(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Переход	Значение энергии перехода, см^{-1}	
	вычисленное	экспериментальное ^a
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	(12 300)	12 300
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$	22 140	18 500
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	26 260	27 900

^a J Ø r g e n s e n C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding, Pergamon Press, London, 1962, p. 290.

У п р а ж н е н и е

9-1. Докажите эквивалентность d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей в октаэдрическом комплексе

Решение. С целью доказательства вычислим интегралы перекрывания $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталей с соответствующими нормированными комбинациями орбиталей лигандов. Интегралы перекрывания $S(d_{x^2-y^2})$ и $S(d_{z^2})$ выразим через стандартный двухцентровый интеграл перекрывания между d_{z^2} - и σ -орбиталью лиганда (рис. 131). Обозначим эту величину $S(\sigma, d_\sigma)$. Из табл. 27 находим угловые функции для $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} :

$$d_{z^2} = c(3z^2 - r^2) \quad (185)$$

и

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{3} c (x^2 - y^2), \quad (186)$$

где $c = \sqrt{5}/(4\sqrt{\pi}r^2)$. Нормированные комбинации орбиталей лигандов имеют вид

$$d_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2z_5 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_3 - z_4) \quad (187)$$

и

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (z_1 - z_2 + z_3 - z_4). \quad (188)$$

Прежде всего вычислим $S(d_{x^2-y^2})$:

$$S(d_{x^2-y^2}) = \int \sqrt{3} c (x^2 - y^2) \frac{1}{2} (z_1 - z_2 + z_3 - z_4) d\tau. \quad (189)$$

Преобразование этого интеграла в стандартный двухцентровый интеграл перекрывания $S(\sigma, d_\sigma)$ достигается путем поворота системы

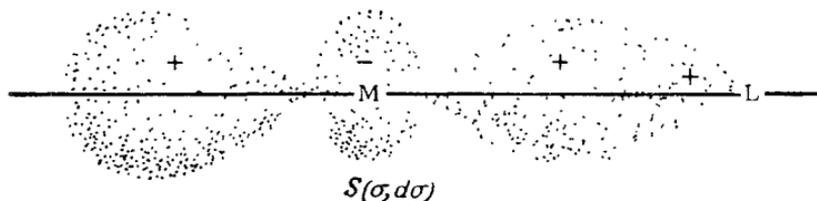


Рис. 131. Непосредственное перекрывание *d*-орбитали центрального атома с валентной σ -орбиталью лиганда

координат центрального атома для согласования ее с системой координат каждого из лигандов I, II, III и IV. Пользуясь обозначениями рис. 132, производим следующие преобразования координат:

<u>М с I</u>	<u>М с II</u>	<u>М с III</u>	<u>М с IV</u>
$z \rightarrow y$	$z \rightarrow x$	$z \rightarrow -x$	$z \rightarrow -y$
$x \rightarrow -z$	$x \rightarrow y$	$x \rightarrow z$	$x \rightarrow -x$
$y \rightarrow x$	$y \rightarrow -z$	$y \rightarrow -y$	$y \rightarrow z$

Таким образом

$$\frac{\sqrt{3}}{2} c (x^2 - y^2) z_1 \rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} c (z^2 - x^2) \sigma, \quad (190)$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{2} c (x^2 - y^2) z_2 \rightarrow -\frac{\sqrt{3}}{2} c (y^2 - z^2) \sigma, \quad (191)$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} c (x^2 - y^2) z_3 \rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} c (z^2 - y^2) \sigma, \quad (192)$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{2} c (x^2 - y^2) z_4 \rightarrow -\frac{\sqrt{3}}{2} c (x^2 - z^2) \sigma. \quad (193)$$

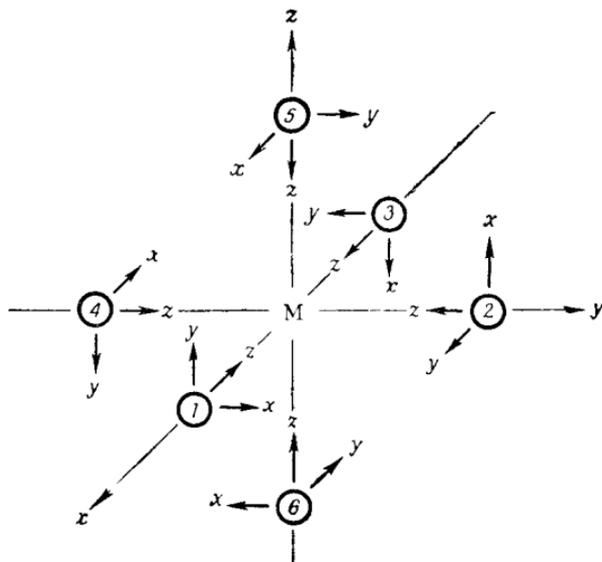


Рис. 132. Система координат для октаэдрического комплекса.

Складывая все четыре преобразованных выражения, получаем

$$\begin{aligned} S(d_{x^2-y^2}) &= \int \sqrt{3} c (2z^2 - x^2 - y^2) \sigma d\tau = \\ &= \int \sqrt{3} c (3z^2 - r^2) \sigma d\tau = \sqrt{3} S(\sigma, d_0). \end{aligned} \quad (194)$$

Далее вычисляем $S(d_{z^2})$:

$$S(d_{z^2}) = \int c (3z^2 - r^2) \frac{1}{2\sqrt{3}} (2z_5 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_3 - z_4) d\tau. \quad (195)$$

Интегралы с участием z_5 и z_6 представляют собой простые двух-центровые интегралы перекрывания (рис. 131):

$$\int c(3z^2 - r^2) \frac{1}{2\sqrt{3}} (2z_5 + 2z_6) d\tau = \frac{2}{\sqrt{3}} S(\sigma, d_\sigma). \quad (196)$$

Интегралы, включающие z_1 , z_2 , z_3 и z_4 , преобразуются в $S(\sigma, d_\sigma)$ таким же путем, как и при вычислении $S(d_{x^2-y^2})$:

$$-c(3z^2 - r^2) z_1 \rightarrow -c(3y^2 - r^2) \sigma, \quad (197)$$

$$-c(3z^2 - r^2) z_2 \rightarrow -c(3x^2 - r^2) \sigma, \quad (198)$$

$$-c(3z^2 - r^2) z_3 \rightarrow -c(3x^2 - r^2) \sigma, \quad (199)$$

$$-c(3z^2 - r^2) z_4 \rightarrow -c(3y^2 - r^2) \sigma. \quad (200)$$

Объединяя четыре преобразованных выражения, получаем

$$\begin{aligned} \int c(3z^2 - r^2) \frac{1}{2\sqrt{3}} (-z_1 - z_2 - z_3 - z_4) d\tau &= \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \int c(6x^2 + 6y^2 - 4r^2) \sigma d\tau = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \int c(3z^2 - r^2) \sigma d\tau = \frac{1}{\sqrt{3}} S(\sigma, d_\sigma). \end{aligned} \quad (201)$$

Наконец, складывая результаты, полученные в (196) и (201), находим

$$S(d_{z^2}) = \frac{2}{\sqrt{3}} S(\sigma, d_\sigma) + \frac{1}{\sqrt{3}} S(\sigma, d_\sigma) = \sqrt{3} S(\sigma, d_\sigma). \quad (202)$$

Следовательно,

$$S(d_{z^2}) = S(d_{x^2-y^2}) = \sqrt{3} S(\sigma, d_\sigma). \quad (203)$$

Таким образом, интегралы перекрывания орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} с соответствующими нормированными комбинациями орбиталей лигандов одинаковы, и эти валентные орбитали в октаэдрическом комплексе эквивалентны друг другу.

Дополнительные упражнения

1. При каких условиях описание σ -связей в октаэдрическом комплексе методами МО и ВС эквивалентно? Выведите волновые функции для валентных связей, изображенных на рис. 115, из функций МО.

2. Постройте волновые функции методами МО и ВС для σ -связей в плоском квадратном комплексе. В каком случае полученные выражения совпадут?

3. Какой комплекс имеет более высокое значение Δ :

$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ или $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$? $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ или CoF_6^{3-} ?
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ или $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$? PdCl_4^{2-} или PtCl_4^{2-} ? PtI_4^{2-}
 или PtCl_4^{2-} ? VCl_4 или CoCl_4^{2-} ? VCl_4 или CoF_6^{3-} ? PdCl_4^{2-}
 или RhCl_6^{3-} ? $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ или $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$?

4. Найдите количество неспаренных электронов в каждом из следующих комплексов:

- а) VF_6^{3-} ; б) FeCl_4^- ; в) NiCl_4^{2-} (тетраэдр); г) PdCl_4^{2-} ;
 д) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; е) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; ж) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; з) TiF_6^{3-} ;
 и) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; к) RhCl_6^{3-} ; л) IrCl_6^{2-} .

5. Объясните, почему ион Zn^{2+} в водном растворе бесцветен. Почему ион Mn^{2+} имеет бледно-розовую окраску?

6. В спектре $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ наблюдаются полосы поглощения при 10 750, 17 500 и 28 200 см^{-1} . Вычислите этот спектр, пользуясь соответствующей диаграммой (рис. 130) и значением $\Delta E(^3F - ^3P)$ для иона Ni^{2+} , равным 15 800 см^{-1} . Дайте обоснованное отнесение всех трех полос поглощения в спектре.

7. Составьте схему энергетических уровней четырех состояний, образованных из 3F и 3P в октаэдрическом поле для иона с конфигурацией d^2 (см. рис. 130), если величина Δ составляет 20 000 см^{-1} . Предложите разумное значение $\Delta E(^3F - ^3P)$. Дайте общую характеристику спектра поглощения для иона с конфигурацией d^2 в октаэдрическом поле, если значения Δ составляют 8000, 12 000 и 18 000 см^{-1} .

Заключение

Теория химической связи в элементарном изложении может показаться совершенно ясной и окончательно разработанной. Подобная точка зрения весьма опасна и ее следует избегать. На самом деле наши познания в области химической связи все еще находятся на ранней стадии развития. Правильнее было бы сказать, что при-

ближенные теории, которыми мы пользуемся в настоящее время, помогают нам ориентироваться в большом количестве экспериментальных данных и, следовательно, предоставляют в наше распоряжение работоспособный язык для обсуждения «правил» образования химической связи. Однако теорию, способную дать точное описание сил, которые удерживают атомы в молекуле, и количественно предсказать все свойства многоатомных молекул, предстоит еще разработать.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бальхаузен К, Введение в теорию поля лигандов, изд-во «Мир», Москва, 1964.
- 2 Ballhausen C J, Gray H B, Molecular-Orbital Theory, Benjamin, New York, 1964
- 3 Cartmell E, Fowles G W. A, Valency and Molecular Structure, 2nd ed., Butterworths Scientific Publications, London, 1961.
- 4 Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, Inc-Interscience Publishers, New York, 1963.
- 5 Коулсон Ч, Валентность, изд-во «Мир», Москва, 1965.
- 6 Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, Издательство, Москва, 1948.
- 7 Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов, Издательство, 1948.
- 8 Lippett J. W., Wave Mechanics and Valency, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960
- 9 Ордел Л, Введение в химию переходных металлов, Издательство, Москва, 1964
- 10 Parr R. G., The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963
- 11 Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
- 12 Rice F. O., Teller E., The Structure of Matter, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949.

ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ *

Постоянная Планка h	$6,6256 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек
Скорость света c	$2,997925 \cdot 10^{10}$ см/сек
Масса покоя электрона m_e	$9,1091 \cdot 10^{-28}$ г
Заряд электрона e	$4,80298 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. ($\text{см}^{3/2}/\text{сек}$)
Боровский радиус a_0	0,529167 Å
Число Авогадро N	$6,0247 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹ (физическая шкала)

Коэффициенты пересчета

Энергия

$$1 \text{ электронвольт (эв)} = 8066 \text{ см}^{-1} = 23,069 \text{ ккал/моль}$$

$$1 \text{ атомная единица (ae)} = 27,21 \text{ эв} = 4,3592 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = \\ = 2,1947 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} = 627,71 \text{ ккал/моль}$$

Длина

$$1 \text{ ангстрем (Å)} = 10^{-8} \text{ см}$$

* Значения, рекомендованные Национальным бюро стандартов США; см. J. Chem. Educ., **40**, 642 (1963).

ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В данной книге предложен ряд схем энергетических уровней молекулярных орбиталей. Для лучшего понимания этих диаграмм и построения аналогичных схем МО в других случаях желательно знать относительные энергии валентных орбиталей. Энергии ионизации атомных орбиталей, приведенные в табл. 32, вычислены в Колумбийском колледже д-ром Арленом Вистом и Гарольдом Бэшем. Эти данные представляют собой одноэлектронные энергии ионизации валентных орбиталей данного атома, определенные из средних значений энергии основного и ионизированного состояния конфигурации (т. е. средней энергии всех термов, относящихся к данной конфигурации).

Таблица 32

Энергии ионизации с атомных орбиталей
Конфигурация атомов s или s^2p^n ; энергия выражена в 10^3 см^{-1}

Атом	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
H	110						
He	198						
Li		44					
Be		75					
B		113	67				
C		157	86				
N		206	106				
O		261	128				
F		374	151				

Атом	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
Ne		391	174				
Na				42			
Mg				62			
Al				91	48		
Si				121	63		
P				151	82		
S				167	94		
Cl				204	111		
Ar				236	128		
K						35	
Ca						49	
Zn						76	
Ga						102	48
Ge						126	61
As						142	73
Se						168	87
Br						194	101
Kr						222	115

Атом	$3d^{n-1}4s \rightarrow 3d^{n-2}4s$ 3d	$3d^{n-1}4s \rightarrow 3d^{n-1}$ 4s	$3d^{n-1}4p \rightarrow 3d^{n-1}$ 4p
Sc	38	46	26
Ti	45	49	27
V	51	51	28
Cr	58	53	28
Mn	64	55	29
Fe	70	57	30
Co	76	59	31
Ni	81	61	31
Cu	86	62	32

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	7
Глава I. Электроны в атомах	9
1-1 Предварительные замечания	9
1-2. Строение атома водорода по Бору (1913 г)	9
1-3. Спектр атома водорода	12
1-4. Необходимость усовершенствования теории Бора	17
1-5. Электронные волны	17
1-6. Принцип неопределенности	19
1-7. Волновая функция	20
1-8. Волновое уравнение Шредингера	21
1-9. Постоянная нормировки	22
1-10. Радиальная часть волновой функции	22
1-11. Угловая часть волновой функции	22
1-12. Орбитали	23
1-13. Спин электрона	28
1-14. Теория многоэлектронных атомов	28
1-15. Термы Расселла — Саундерса	31
1-16. Потенциалы ионизации	37
1-17. Средство к электрону	45
Дополнительные упражнения	47
Глава II. Двухатомные молекулы	48
2-1. Ковалентная связь	48
2-2. Теория молекулярных орбиталей	51
2-3. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали	52
2-4. Энергетические уровни молекулярных орбиталей	54
2-5. Молекула водорода	59
2-6. Длины связей в H_2^+ и H_2	60
2-7. Энергии связей в H_2^+ и H_2	61

2-8	Магнитные свойства H_2^+ и H_2	61
2-9.	Гомонуклеарные двухатомные молекулы элементов второго периода периодической системы	62
2-10	Другие молекулы A_2	73
2-11.	Символы термов линейных молекул	75
2-12	Гетеронуклеарные двухатомные молекулы	79
2-13.	Схема энергетических уровней МО гидроида лития LiH	82
2-14.	Основное состояние LiH	83
2-15.	Дипольные моменты	84
2-16.	Электроотрицательность	85
2-17	Ионная связь	88
2-18	Простая ионная модель галогенидов щелочных металлов	91
2-19	Общий случай молекулы АВ	94
	Дополнительные упражнения	100
Глава III. Линейные трехатомные молекулы		102
3-1.	Молекула BeH_2	102
3-2.	Энергетические уровни молекулы BeH_2	104
3-3.	Теории валентных связей в применении к BeH_2	109
3-4.	Линейные трехатомные молекулы с π -связями	110
3-5.	Характеристика связей в молекуле CO_2	115
3-6	Ионные трехатомные молекулы Галогениды щелоч- земельных металлов	116
	Дополнительные упражнения	119
Глава IV Плоские треугольные молекулы		120
4-1	Молекула BF_3	120
4-2	Молекулярные σ -орбитали	121
4-3.	Молекулярные π -орбитали	124
4-4.	Энергетические уровни молекулы BF_3	125
4-5	Эквивалентность σ_x - и σ_y -орбиталей	127
4-6	Основное состояние молекулы BF_3	128
4-7.	Молекула BF_3 в методе валентных связей	130
4-8.	Другие плоские треугольные молекулы	131
	Дополнительные упражнения	133
Глава V. Тетраэдрические молекулы		134
5-1	Молекула CH_4	134
5-2.	Основное состояние молекулы CH_4	137

5-3	Углы в тетраэдре	138
5-4	Молекула CH_4 в методе валентных связей	139
5-5	Другие тетраэдрические молекулы	140
	Дополнительные упражнения	142
Глава VI. Молекулы, имеющие форму тригональной пирамиды		143
6-1	Молекула NH_3	143
6-2	Перекрытие в $\sigma_{\text{с-}}$, $\sigma_{\text{н-}}$ и $\sigma_{\text{з-}}$ -МО	146
6-3	Отталкивание между электронами и углы между связями H—N—H в молекуле NH_3	149
6-4	Углы между связями в других молекулах, построенных в виде тригональной пирамиды	151
6-5	Основное состояние молекулы NH_3	152
	Дополнительные упражнения	154
Глава VII. Угловые трехатомные молекулы		155
7-1	Молекула H_2O	155
7-2	Основное состояние молекулы H_2O	159
7-3	Угловые трехатомные молекулы с π -связями. Молекула NO_2	162
7-4	σ -Орбитали	164
7-5	π -Орбитали	154
7-6	Основное состояние молекулы NO_2	164
	Дополнительные упражнения	167
Глава VIII. Связи в молекулах органических соединений		168
8-1	Введение	168
8-2	Молекула C_2H_4	169
8-3	Энергетические уровни молекулы C_2H_4	171
8-4	Основное состояние молекулы C_2H_4	171
8-5	Молекула этилена с «изогнутыми» связями	173
8-6	Характеристика двойной связи $\text{C}=\text{C}$	174
8-7	Значение $\beta_{\text{с}}$ в молекуле C_2H_4	176
8-8	Молекула формальдегида H_2CO	176
8-9	Основное состояние молекулы H_2CO	176
8-10	Переходы $n \rightarrow \tau^{\text{пал}}$ карбонильной группы	178
8-11	Молекула ацетилена C_2H_2	179
8-12	Основное состояние молекулы C_2H_2	179
8-13	Молекула CH_3CN	180
8-14	Молекула C_6H_6	180
8-15	Энергии молекулярных орбиталей C_6H_6	184
8-16	Основное состояние молекулы C_6H_6	185

8-17. Энергия резонанса в молекуле C_6H_6	186
Дополнительные упражнения	187
<i>Глава IX. Связи с участием валентных d-орбиталей</i>	188
9-1. Введение	188
9-2. Октаэдрический комплексный ион $Ti(H_2O)_6^{3+}$	188
9-3. Энергетические уровни иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$	191
9-4. Основное состояние иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$	193
9-5. Электронный спектр иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$	195
9-6. Описание иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$ методом ВС	196
9-7. Описание иона $Ti(N_2O)_6^{3+}$ с помощью теории кристаллического поля	197
9-8. Соответствие между результатами, полученными с помощью теории молекулярных орбиталей, теории валентных связей и теории кристаллического поля	200
9-9. Типы d -связывания в комплексных соединениях	201
9-10. Плоские квадратные комплексы	203
9-11. Тетраэдрические комплексы	207
9-12. Значение Δ	209
9-13. Магнитные свойства комплексов. Лиганды слабого и сильного поля	214
9-14. Электронные спектры октаэдрических комплексов	218
Дополнительные упражнения	225
Заключение	226
Рекомендуемая литература	227
Физические константы	228
Приложение. Энергии ионизации атомных орбиталей	229

Г. Грей

ЭЛЕКТРОНЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редактор *В. И. Шеманина*

Художник *С. Р. Ципорин*

Художественный редактор *Е. И. Вескова*

Технический редактор *А. В. Грушин*

Корректор *А. Я. Шехтер*

Сдано в производство 30/IX 1966 г.

Подписано к печати 16/I 1967 г.

Бумага 84×108¹/₃₂. 3.69 бум. л., 12.39 усл. печ. л.,

10.46 уч.-изд. л. Изд. № 3/3884

Цена 90 коп. Зак. 358

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени
Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров
СССР, Измайловский проспект, 29