

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
**Российский химико-технологический университет**  
**им. Д.И. Менделеева**  
**Конспект лекций по квантовой химии**  
**В.Г. Цирельсон**

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ**  
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Оглавление

	Введение.....
1	Орбитальная картина химической связи.....
1.1	Конструктивная и деструктивная интерференция орбиталей
1.2	Молекулярные орбитали и их классификация
1.3	Молекулярные энергетические диаграммы
1.4	Электронные конфигурации двухатомных молекул
1.5	Анализ заселенностей орбиталей
2	Пространственное распределение электронной плотности
2.1	Деформационная электронная плотность
2.2	Топологическая теория межатомных взаимодействий
2.3	Электростатический и энергетический аспекты описания химической связи
2.3.1	Силы в молекулах
2.3.2	Распределение электронной энергии в молекулах
3	Многоатомные молекулы
3.1	Локализация и гибридизация орбиталей
3.2	Модель отталкивания электронных пар и строение молекул

- 3.3 Химическая связь в координационных соединениях.....  
переходных элементов.....
- 3.3.1 Теория кристаллического поля
- 3.3.2 Комплексы сильного и слабого полей.
- 3.3.3 Энергия стабилизации кристаллическим полем
- 3.3.4 Теория поля лигандов
- 3.3.5 Эффект Яна-Теллера
- 4. Квантово-химический анализ межмолекулярных взаимодействий
- 4.1 Оценка энергии межмолекулярного взаимодействия
- 4.2 Оценка ван-дер-ваальсовых атомных радиусов
- 4.3 Донорно-акцепторные молекулярные комплексы
- 4.4 Специфические невалентные взаимодействия
- 4.5 Водородная связь
- 4.6 Понятие о супрамолекулярной химии
- 5 Библиографический список

© Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева, 2004

© Цирельсон В.Г., 2004

## **Введение**

Квантовая механика изучает свойства многоэлектронных систем, не прибегая к представлениям, лежащим вне формального квантово-механического описания. Система взаимодействующих частиц рассматривается в квантовой механике как единое целое, а характеристики ее свойств вычисляются как средние значения соответствующих операторов. В то же время, историческое развитие теории химического строения привело к ряду полуклассических представлений, понятий и концепций, долгое время не находивших адекватного квантово-механического описания, но выдержавших

испытание практикой. Среди них, в частности, представление о том, что все тела состоят из атомов (Демокрит, Дальтон), которые вступают в определенные отношения, т. е. взаимодействуют между собой, причем свойства (сорт или тип) атомов в совокупности определяют результирующую картину их взаимодействия. Именно на этой основе сформировались представления о химической связи между атомами, использующие целый спектр разнородных характеристик электронной структуры. С помощью этих представлений обычно и обсуждаются физические причины, приводящие к образованию стабильной равновесной многоэлектронной системы, энергия которой ниже, чем сумма энергий составляющих ее атомов или многоатомных фрагментов в свободном состоянии.

Отсутствие единого подхода связано с тем, что оператора химической связи не существует. Поэтому строго определить в рамках квантовой механики, что такое химическая связь не удастся. Волновое уравнение Шредингера допускает лишь приближенное деление молекулы или кристалла на фрагменты (атомы, функциональные группы, кластеры и т.д.), свойства и взаимодействия которых объясняют свойства всей системы. Поэтому попытки максимально адекватно объяснить свойства системы через свойства ее частей привели к весьма сложной и непоследовательной системе взаимодополняющих классических и квантово-химических представлений. Понадобились значительные усилия, чтобы разработать схемы трактовки результатов квантово-химических расчетов, согласующиеся с продуктивной эмпирической идеей аддитивности химических свойств веществ. Такие схемы, степень строгости которых различна, особенно важны для разработки теоретических основ создания веществ с требуемыми свойствами: это невозможно сделать без понимания того, как свойства фрагментов определяют свойства системы в целом.

В последние годы, благодаря успехам квантовой химии, в этой области достигнут значительный прогресс, объяснены многие факты, долгие годы вызывавшие серьезные дискуссии. Ниже изложены основные современные воззрения на химическую связь и межмолекулярные взаимодействия. Мы предполагаем, что читатель освоил материал, изложенный в учебных пособиях [1-4], и будем использовать этот материал без дополнительных ссылок.

С формальной точки зрения квантово-механическое описание единообразно для всех систем, однако конкретные межатомные и межмолекулярные взаимодействия характеризуются весьма широким диапазоном энергий: 1-1100 кДж/моль. Поэтому их принято делить по типам химических связей, среди которых ионные, ковалентные, металлические, донорно-акцепторные и водородные связи; выделяют также невалентные и специфические взаимодействия. Такая классификация носит приближенный характер, и ее обоснование является важным аспектом квантовой химии. Особую роль при этом играет анализ электронной плотности (ЭП)  $\rho(\mathbf{r})$ , которая связана с многоэлектронной волновой функцией соотношением

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) &= \left\langle \Psi \left| e \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle = \\ &= e \int \dots \int_{r_1, s_1} \dots \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) \times \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) d\mathbf{r}_1 ds_1 \dots = \\ &= Ne \int \dots \int_{r_1, s_1} \dots \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) d\mathbf{r}_1 ds_1 \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $e \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  - оператор локальной плотности электрона в точке  $\mathbf{r}_i$ ,  $e$  - заряд электрона,  $\mathbf{R}_0$  - многомерный вектор координат ядер при равновесной ядерной конфигурации молекулы. Интегрирование по спиновым перемен-

ным в (1) эквивалентно суммированию по направлениям спинов. Суммирование по электронам вследствие их неразличимости заменено в (1) умножением на число электронов  $N$ . Из выражения (1) следует, что ЭП есть средняя по межэлектронным взаимодействиям плотность  $N$  электронов в основном состоянии. ЭП зависит только от координаты рассматриваемой точки пространства  $r$ , тогда как волновая функция зависит от координат и спинов всех электронов, т.е. от  $4N$  переменных. Для каждого типа химической связи можно выделить характерные особенности электронной плотности: мы уделим этому вопросу особое внимание.

Говоря о химической связи (характерные энергии равны 100-1100 кДж/моль) и межмолекулярных взаимодействиях (энергии 1-100 кДж/моль), мы будем анализировать как результат взаимодействия между атомами и молекулами внутри стабильных систем, находящихся в равновесии, так и причины образования таких систем.

## **1. Орбитальная картина химической связи**

### **1.1. Конструктивная и деструктивная интерференция орбиталей**

Образование стабильной химической системы из атомов, т.е. образование химической связи, есть результат электростатического взаимодействия электронов и ядер, приводящего к взаимному проникновению атомных электронных облаков, и действия квантово-механических эффектов: интерференции волновых функций, делокализации электронов и обмена. Приближение, в котором каждая молекулярная орбиталь (МО)  $\varphi_i(r)$  представляется линейной комбинацией атомных орбиталей  $\chi_\mu(r)$  (ЛКАО), позволяет интерпретировать химическую связь в терминах орбитальных представлений, отражающих совокупность перечисленных выше эффек-

тов. Математически приближение МО ЛКАО записывается следующим образом:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}(r). \quad (2)$$

Коэффициенты  $c_{i\mu}$ , принимающие как положительные, так и отрицательные значения, определяют вклад каждой атомной орбитали (АО)  $\chi_{\mu}(r)$  в МО  $\varphi_i(r)$ . Одна и та же АО по-разному входит в разные МО, поэтому коэффициенты  $c_{i\mu}$  при АО  $\chi_{\mu}$  для каждой МО различны.

МО и АО есть одноэлектронные функции (орбитали), которые приближенно описывают поведение каждого из электронов в молекулах и атомах, соответственно. Приближение МО ЛКАО (2) опирается на принцип суперпозиции и отражает волновую природу электронов. Поэтому можно заключить, что МО (2) формируются в результате взаимного проникновения или *интерференции* АО, причем эта интерференция может носить как *конструктивный* (взаимодействие АО происходит в фазе, т.е. коэффициенты  $c_{i\mu}$  имеют одинаковые знаки), так и *деструктивный* (взаимодействие АО происходит в противофазе и коэффициенты  $c_{i\mu}$  имеют разные знаки) характер. Соответственно, образуются связывающие МО, обладающие более низкой энергией, и антисвязывающие (или разрыхляющие) МО, энергия которых выше. Если интерференция очень мала, МО формируются преимущественно из орбиталей атомного характера: такие МО называются несвязывающими: они описывают, например, остовные электроны и неподеленные электронные пары. Возможное число и тип МО в системе определяется принципом Паули.

На рис. 1 показано, как некоторые МО формируются из  $1s$ -,  $2p_x$ - и  $2p_y$ -АО. Отметим, что разрыхляющая МО имеет на одну узловую плоскость больше, чем соответствующая связывающая МО.

Рис. 1. Схема формирования связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из атомных орбиталей.

В многоатомных системах одна и та же МО может иметь как связывающий, так и разрыхляющий характер в разных точках пространства, в зависимости от характера вклада соответствующих АО.

Электронная плотность молекулы в приближении МО ЛКАО записывается следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu}^* c_{j\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

т.е. ЭП есть сумма вкладов, связанных с плотностью электронов на атомных орбиталях и интерференцией АО. Степень и характер взаимного проникновения АО количественно характеризуют с помощью интегралов перекрывания  $S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) dV$ ;  $-1 < S_{\mu\nu} < 1$ .

## 1.2. Молекулярные орбитали и их классификация

Расчет молекулярных орбиталей и определение с их помощью различных характеристик молекул – не единственная цель квантово-химических вычислений: не менее важна задача химической трактовки результатов. Чтобы приблизиться к решению последней задачи, рассмотрим, что представляют собой МО двухатомных молекул, составленных из элементов второго периода периодической таблицы Менделеева ( $Z < 10$ ).

Минимальный ЛКАО базис для расчета МО таких двухатомных молекул состоит из 1s, 2s и 2p атомных орбиталей. На каждый атом приходится по пять АО, а полное число АО равно десяти. Чтобы найти коэффициенты  $c_{i\mu}$  разложения МО по АО (2), необходимо решить уравнения Хартри-Фока-Ру-тана. С формальной точки зрения задача сводится к решению

секулярного уравнения десятого порядка, в результате чего получают 10 различных МО. Их заполнение определяется числом электронов в молекуле. Расчет основного состояния молекул  $\text{Li}_2$  и  $\text{LiH}$  по методу Рутана [2] в минимальном базисе слейтеровских АО ( $p_z$  орбиталь атома  $\text{Li}$  направлена вдоль оси молекулы), дает в порядке возрастания энергии следующие МО, занятые электронами:

$\text{Li}_2$ :

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 0.706(1s_{\text{Li}} + 1s_{\text{Li}}) + 0.009(2s_{\text{Li}} + 2s_{\text{Li}}) + 0.0003(2p_{z\text{Li}} + 2p_{z\text{Li}}); \\ \varphi_2 &= 0.709(1s_{\text{Li}} - 1s_{\text{Li}}) + 0.021(2s_{\text{Li}} - 2s_{\text{Li}}) + 0.003(2p_{z\text{Li}} + 2p_{z\text{Li}}); \\ \varphi_3 &= -0.059(1s_{\text{Li}} + 1s_{\text{Li}}) + 0.530(2s_{\text{Li}} + 2s_{\text{Li}}) + 0.114(2p_{z\text{Li}} - 2p_{z\text{Li}}).\end{aligned}\quad (4)$$

$\text{LiH}$ :

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 0.991(1s_{\text{Li}}) + 0.032(2s_{\text{Li}}) - 0.007(2p_{z\text{Li}}) + 0.007(1s_{\text{H}}); \\ \varphi_2 &= -0.174(1s_{\text{Li}}) + 0.447(2s_{\text{Li}}) - 0.349(2p_{z\text{Li}}) - 0.545(1s_{\text{H}}).\end{aligned}\quad (5)$$

Сравнивая коэффициенты, которые описывают вклады АО в МО, можно выявить АО, вносящие определяющий вклад в химическую связь. Кроме того, в двухатомных молекулах АВ  $s_{\text{A}}$ -АО могут образовывать МО только с  $s_{\text{B}}$ - и  $p_{x, \text{B}}$ -АО (ось  $x$  системы координат и ось молекулы совпадают): интеграл перекрывания  $s_{\text{A}}$ - и  $p_{\text{B}, x}$ -функций отличен от нуля (рис. 2). Аналогичное взаимодействие  $s_{\text{A}}$ -АО с  $p_{\text{B}, y}$ - и  $p_{\text{B}, z}$ -АО невозможно, так как в этом случае интеграл перекрывания равен нулю из-за симметрии орбиталей.

Для того, чтобы вклад АО в МО был значителен, необходимо выполнение следующих условий:

- энергии АО должны быть сравнимы по величине;



- АО должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы (т.е. соответствующий интеграл перекрывания не должен быть равным нулю).

Рис. 2. Взаимная симметрия атомных орбиталей и участие s- и p-АО в образовании химических связей.

Итак, симметрия АО играет особую роль. Можно показать, что каждой МО отвечают определенные собственные значения оператора углового момента относительно молекулярной оси, операторов инверсии координат электронов относительно центра на этой же оси и операторов отражения координат электронов относительно как плоскости, проходящей через ядра, так и плоскости, перпендикулярной линии связи. Существенными характеристиками свойств симметрии являются:

- симметрия МО относительно оси молекулы;
- симметрия МО относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы;
- симметрия МО относительно центра инверсии молекулы;
- тип АО, в которые переходят МО при увеличении межъядерного расстояния.

Рассмотрим классификацию по симметрии и сложившиеся обозначения МО на примере гомоядерных двухатомных молекул. Величина проекции орбитального момента каждого электрона в этих молекулах на молекулярную ось равна  $\pm\lambda\hbar$ , т.е. определяется квантовым числом  $\lambda$ , аналогичным магнитному квантовому числу в атоме. Соответственно, МО, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы, называют  $\sigma$ -орбиталями ( $\lambda=0$ ), антисимметричные относительно такого отражения МО называют  $\pi$ -орбиталями ( $\lambda=1$ ). МО с  $\lambda=2, 3, \dots$  называются  $\delta$ -,  $\phi$ -МО и т.д.

Все МО помечаются также индексами  $g$  и  $u$  (*gerade* – четный, *ungerade* – нечетный), указывающими, сохраняет ( $g$ ) или меняет ( $u$ ) МО знак при инверсии относительно центра симметрии молекулы (табл. 1). Четность и нечетность МО лежат, в частности, в основе правил отбора разрешенных электронных переходов: возможны переходы  $u \leftrightarrow g$  и невозможны переходы  $u \leftrightarrow u$  и  $g \leftrightarrow g$ .

Кроме свойств симметрии, каждая МО определяется также типом АО, из которых она построена и в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния. Это находит отражение в обозначениях: например, запись  $\sigma_g 1s$  означает, что данная  $\sigma$ -МО четная, построена из  $1s$ -АО и переходит в них при  $R_{AB} \rightarrow \infty$  (состояние разъединенных атомов). Полезно также знать, в какую АО перейдет МО при  $R_{AB} \rightarrow 0$  (состояние объединенных атомов). Диаграмма, показывающая зависимость энергий МО от межъядерного расстояния, называется *корреляционной диаграммой*. Корреляционные диаграммы для гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул приведены на рис. 3 и 4. При их построении учитывают, что уровни одинаковой симметрии ( $\sigma$ ,  $\pi$ , ... и  $g$ ,  $u$ ) не пересекаются (правило непересечения Вигнера-Неймана). Абсолютные значения энергий МО для каждой конкретной молекулы разные, поэтому корреляционные диаграммы указывают лишь тенденции в изменении орбитальной энергии при изменении межъядерного расстояния. Так, рис. 3 и 4 показывают, что энергии связывающих МО с уменьшением межъядерного расстояния повышаются, в то время как энергии разрыхляющих МО становятся ниже.

Для равновесной ядерной конфигурации конкретной молекулы рассматривают диаграмму, сопоставляющую уровни энергии МО с энергиями образовавших их АО. Именно такие диаграммы нашли широкое применение в химии, так как они в концентрированной форме позволяют охарактеризовать орбитальную картину электронного строения молекул. В частно-

сти, они демонстрируют основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул без конкретного расчета. Обобщенная схема уровней энергии МО для гомоядерных двухатомных молекул ( $Z \leq 10$ ) дает следующий порядок энергий МО (ось  $x$  направлена вдоль межъядерного вектора):

$$\begin{aligned} \sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_{zu} 2p = \pi_{yu} 2p \\ < \sigma_g 2p < \pi_{zg}^* 2p = \pi_{yg}^* 2p < \sigma_u^* 2s \end{aligned} \quad (6)$$

В конкретных молекулах МО  $\sigma_g 2p$  и вырожденные МО  $\pi_{z(y)u} 2p$  имеют близкие энергии и могут меняться местами в ряду (6).

Рис. 3. Корреляционная диаграмма для орбиталей гомоядерной двухатомной молекулы

Рис. 4. Корреляционная диаграмма для орбиталей гетероядерной двухатомной молекулы

Подобно тому, как это имеет место в атомах, классифицируют электронные термы гомоядерных двухатомных молекулах [3]. Классификация атомных термов осуществляется по значениям полного орбитального момента. В молекулах поле ядер не обладает центральной симметрией и, следовательно, полный орбитальный момент может не сохраняться. Однако в двухатомных молекулах аксиальная симметрия поля ядер обуславливает сохранение проекции полного орбитального момента на ось молекулы. Это позволяет классифицировать электронные термы по значениям этой проекции. Мы не будем останавливаться на этом вопросе подробно.

### 1.4. Электронные конфигурации двухатомных молекул

Электронная конфигурация молекулы указывает способ размещения электронов на МО с учетом принципа Паули и правила Хунда. Схема заполнения валентных МО в гомоядерных двухатомных молекулах типа  $A_2$ , построенных из элементов с атомным номером  $Z < 9$ , приведена на рис. 5. Рассмотрим подробнее электронные конфигурации этих молекул. Для оценки кратности связи  $P$  будем использовать определение Герцберга

$$P = (n - n^*)/2, \quad (7)$$

которое согласуется с химическими представлениями о характере связей в гомоядерных молекулах ( $n$  и  $n^*$  — число электронов на связывающих и разрыхляющих МО, соответственно). В табл. 2 приведены энергии диссоциации  $D_e$ , равновесные расстояния  $R_e$  и кратности связей  $P$  молекул  $A_2$ .

Молекула  $H_2$  имеет два электрона на связывающей  $\sigma_g 1s$ -МО и конфигурация основного состояния этой молекулы  $(\sigma_g 1s)^2$ . Связь простая, распределение электронной плотности в молекуле симметрично относительно центра межъядерного расстояния (см. ниже рис. 11,а). Такая связь называется *ковалентной*.

Молекула  $He_2$  с конфигурацией  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$  имеет два электрона на связывающей и два на разрыхляющей МО, которые в сумме формально не дают связи. Молекула  $He_2$  в основном состоянии не существует, но ее возбужденные состояния  $He_2$  стабильны и наблюдались спектроскопически. Также устойчив ион молекулы гелия  $He_2^+$ , причем его энергия диссоциации и равновесное расстояние близки к аналогичным характеристикам молекулы  $H_2$  (табл. 2).

В молекуле  $Li_2$  два связывающих электрона на валентной МО образуют ординарную связь с симметричным распределением электронов. Конфигурация основного состояния  $(\sigma 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$ . Молекула ста-

бильна, энергия ее диссоциации из-за экранирования ядра внутренними электронами намного больше, чем в  $H_2$  (табл.2). Энергия  $\sigma_{1s}$ -МО близка к энергии  $1s$ -АО, а сумма электронных распределений связывающей и разрыхляющей МО практически совпадает с простым наложением атомных плотностей. МО  $1s$  называются *внутренними* или *остовными* МО.

Молекула  $Be_2$  с электронной конфигурацией основного состояния  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$  экспериментально не обнаружена (возбужденные состояния этой молекулы наблюдались спектроскопически).

Молекула  $B_2$  стабильна. Минимум энергии  $B_2$  соответствует электронной конфигурации  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi_y 2p)^1(\pi_z 2p)^1$ : при этом мультиплетность состояния максимальна, что согласуется с правилом Хунда. Парамагнетизм молекулы  $B_2$  обнаружен экспериментально.

Молекула  $C_2$  имеет конфигурацию  $(\sigma 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$ : четыре валентных электрона на связывающих МО образуют двойную связь. Энергии занятых  $\pi 2p$ - и вакантной  $\sigma 2p$ -МО отличаются по величине всего на  $\sim 0,1$  эВ, однако именно приведенная электронная конфигурация отвечает экспериментально установленному диамагнетизму молекулы  $C_2$ .

Молекула  $N_2$  с шестью связывающими электронами, образующими тройную связь  $N \equiv N$ , имеет конфигурацию основного состояния  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_u 2p_z)^2$ . На рис.6 показаны диаграмма уровней энергии и фотоэлектронный спектр молекулы  $N_2$  (фотоэлектронная спектроскопия измеряет энергетический спектр электронов, выбитых из вещества потоком моноэнергетического излучения или частиц). Таким образом, квантово-химические расчеты позволяют соотнести линии в фотоэлектронных спектрах с энергиями МО веществ, что весьма полезно для трактовки сложных фотоэлектронных спектров.

Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней (а) и фотоэлектронный спектр (б) молекулы  $N_2$ .

Молекула  $O_2$  имеет конфигурацию основного состояния  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_u 2p_z)^2(\pi_g^* 2p_y)^1(\pi_g^* 2p_z)^1$ , причем энергия  $(\sigma 2p)$ -МО (как и в молекуле  $F_2$ ) ниже, чем энергия  $(\pi 2p)$ -МО. Четыре связывающих валентных электрона образуют в молекуле  $O_2$  двойную связь. Два электрона на  $\pi^* 2p$ -МО имеют, согласно правилу Хунда, параллельные спины, т.е. основное состояние молекулы  $O_2$  является триплетным (суммарный спин отличен от нуля) и она обладает магнитным моментом. Тот факт, что молекулярный кислород представляет собой парамагнетик, подтвержден экспериментом: жидкий кислород притягивается к полюсам магнита. Таким образом, метод МО объясняет парамагнетизм молекулы  $O_2$ .

Молекула  $F_2$  с ординарной  $\sigma$ -связью имеет электронную конфигурацию  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_g 2p)^4(\pi_u^* 2p)^4$ .

Молекула  $Ne_2$ , с формально нулевой кратностью связи, нестабильна.

Прослеживается общая тенденция (табл. 2): при увеличении кратности связи энергия диссоциации двухатомной молекулы увеличивается, а равновесное расстояние уменьшается. Кроме того, энергия диссоциации показывает, связывающей или разрыхляющей является данная МО. Действительно, связывающей является такая МО, удаление с которой *всех* электронов приводит к ослаблению химической связи или к ее исчезновению. В противоположность этому, полная энергия молекулы не позволяет судить, связывающей или разрыхляющей является данная МО, поскольку заполнение электронами молекулярных орбиталей обоих типов понижает полную энергию молекулы.

Рассмотрим теперь электронные конфигурации некоторых *гетероядерных молекул* типа АВ, построенных из элементов с  $Z < 9$ . Их валентные электронные конфигурации, энергии диссоциации  $D_e$ , равновесные расстояния и кратности связей приведены в табл. 3.

Молекула LiH – простейшее гетероатомное соединение с энергией связи, лежащей между энергиями связи молекул  $Li_2$  и  $H_2$ . Два  $1s$  электрона Li образуют несвязывающую (остовную) МО, экранирующую ядро Li, тогда как  $2s$ -АО Li и  $1s$  АО H, перекрываясь в фазе, образуют связывающую  $\sigma$ -МО, обеспечивающую ординарную связь. Ядро H сильнее притягивает электроны, в результате чего молекула приобретает дипольный момент  $5,9D$  ( $D$  - единица измерения дипольного момента 1 Дебай, равная  $3,3556 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Такие связи с асимметричным распределением электронной плотности и дипольным моментом называются *ионными* (частично ион

Молекула HF имеет электронную конфигурацию, где только одна орбиталь  $\sigma_{sH}2p_{xF}$  молекулярная: остальные сохраняют свой атомный характер и образуют остов атома F. Электроны несколько смещены к атому F (дипольный момент равен  $1,8 D$ ) и связь в молекуле HF – полярно-ковалентная (частично ионная) ординарная.

Молекула LiF также имеет только одну связывающую МО  $\sigma_{sLi}2p_{xF}$ . Электроны сильно смещены к атому F (дипольный момент равен  $6,3 D$ ) и связь в молекуле LiF – ионная ординарная.

Молекула CO имеет тройную связь с небольшим смещением электронов к атому O: ее дипольный момент равен  $-0,122 D$ . Электронная конфигурация этой молекулы, которая изоэлектронна молекуле  $N_2$ , может быть также записана в виде  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ ,

На рис. 7 приведена схема уровней энергии валентных МО молекулы CO и их пространственное распределение (МО каждого типа нумеруются

по мере возрастания их энергии). Как видим, энергетические характеристики однозначно связаны с пространственной организацией МО.

Рис.7. Пространственное распределение валентных молекулярных орбиталей и диаграмма энергетических уровней молекулы CO.

### 1.5. Анализ заселенностей орбиталей

Химическую связь можно охарактеризовать количественно, оценивая вклады различных АО в МО. При изучении квантовой химии молекул [1] отмечалось, что, используя приближение МО ЛКАО, удобно ввести матрицу плотности или матрицу зарядов-порядков связей  $\mathbf{P}$  с элементами

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{i\mu}c_{i\nu} \quad (8)$$

(суммирование ведется по занятым МО). Электронная часть энергии молекулы с закрытыми оболочками записывается с помощью этой матрицы весьма компактно:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \{h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]\}. \quad (9)$$

Мы используем здесь стандартные обозначения [1]:  $h_{\mu\nu}$  – одноэлектронные интегралы, описывающие кинетические энергии электронов и потенциальные энергии их притяжения к ядрам,  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  – интегралы электрон-электронного взаимодействия,  $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$  – обменные интегралы.

Матрица плотности описывает распределение электронной плотности по молекуле в орбитальном приближении (3) следующим образом (закрытые оболочки):



$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \sum_\mu \sum_\nu c_{j\mu} c_{j\nu} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) = 2 \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Перепишем выражение (10) таким образом, чтобы выделить вклады АО атомов А и В (рис. 8):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_I \sum_J \sum_\alpha \sum_\beta P_{\alpha\beta}(I,J) \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}), \quad \alpha \in I, \beta \in J. \quad (11)$$

Рис. 8. Иллюстрация к разделению между атомами орбитальных вкладов в электронную плотность на примере двухатомной молекулы.

Индексы I и J в выражении (11) нумеруют атомы, а  $\alpha$  и  $\beta$  - АО, принадлежащие этим атомам. Интегрируя левую и правую части выражения (11), имеем:

$$N = 2 \sum_I \sum_J \sum_\alpha \sum_\beta P_{\alpha\beta}(I,J) S_{\alpha\beta}(I,J) = 2 \sum_I \sum_\alpha P_{\alpha\alpha}(I,I) + 2 \sum_I \sum_J \sum_\alpha \sum_\beta P_{\alpha\beta}(I,J) S_{\alpha\beta}(I,J), \quad I \neq J \quad (12)$$

(интеграл перекрывания  $S_{\alpha\beta}(I,J)=1$ , если  $\alpha=\beta$ ,  $I=J$ ). Таким образом, полное число электронов молекулы N в приближении МО ЛКАО оказывается формально распределенным по атомам и связям между ними. Величина  $2P_{\alpha\alpha}(I,I)$  есть электронная заселенность орбитали  $\alpha$ , центрированной на атоме А, а величина  $2P_{\alpha\beta}(I,J)S_{\alpha\beta}(I,J)$  есть электронная заселенность перекрывания орбиталей  $\alpha$  и  $\beta$ , центрированных на атомах I и J.

Малликен предложил оценивать электронные заселенности атомов, деля заселенности перекрывания орбиталей между каждой рассматриваемой парой атомов поровну. Тогда полная электронная заселенность атомной орбитали  $\alpha \in I$  равна  $2P_{\alpha\alpha}(I) + \sum_\alpha P_{\alpha\beta}(I,J)S_{\alpha\beta}(I,J)$ , а полное число электронов, приписываемых атому I, определяется соотношением

$$Q_I = 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J), \quad I < J, \alpha < \beta. \quad (13)$$

В результате, эффективный заряд атома  $q_I$  в единицах «число электронов», определяется как разность  $q_I = Z_I - Q_I$ , где  $Z_I$  – атомный номер атома А.

Полная межатомная электронная заселенность связи

$$q_{IJ} = 2 \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J), \quad \alpha \in I, \beta \in J. \quad (14)$$

характеризует прочность связи между парами атомов I и J в молекуле.

Описанный анализ электронных заселенностей орбиталей по Малликену дает лишь приближенную оценку распределения заряда по молекуле: получаемые величины зависят от используемых при расчете метода и базиса, а деление электронов между атомами без учета природы последних неправомерно. Кроме того, в ортогональном базисе все электроны оказываются формально распределенными только между атомами: в этом случае говорят об анализе электронных заселенностей по Лёвдину. Тем не менее, анализ заселенностей орбиталей по Малликену проводится всеми современными квантово-химическими программами и используется вместе с другими результатами расчета.

Величины  $2P_{\alpha\alpha}$ , следуя Коулсону, называют *орбитальными зарядами*, а  $2P_{\alpha\beta}$  – *орбитальными порядками связей*: отсюда и происходит название матрицы **P**. Знак  $2P_{\alpha\beta}$  определяет конструктивная или деструктивная интерференция имеет место при взаимодействии данной пары АО. Полный порядок связи между атомами находят как сумму вкладов от перекрывания соответствующих АО.

## 2. Пространственное распределение электронной плотности

Анализ электронной плотности (ЭП) есть прямой метод исследования химической связи. Однако, рассматривая непосредственно функцию электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  (1), трудно различить детали электронного распределения на фоне доминирующего вклада атомных ЭП (рис. 9,а). Поэтому для анализа используют некоторые вспомогательные функции, к изучению которых мы переходим.

### 2.1. Деформационная электронная плотность

По мере сближения атомов друг с другом при образовании молекулы их электронная структура перестраивается. Уже на очень больших расстояниях из-за дальнедействующего влияния атом ориентируется в поле соседних атомов таким образом, что действующая на данный атом электростатическая сила, оказывается направленной в сторону атомов, создающих электрическое поле. К такому же эффекту приводят как электростатическое взаимодействие сферических атомов, так и поляризационное и дисперсионное взаимодействия, которые можно рассчитать по теории возмущений. Последние два эффекта вызывают также гибридизацию орбиталей и промотирование атома в некоторое промежуточное валентное состояние. После того, как атомы сблизятся на расстояние менее  $7\text{\AA}$ , начинают проявляться квантово-механические эффекты: интерференция волновых функций, делокализация электронов по всей молекуле и обмен. Таким образом атом «готовится» к образованию химической связи.

Рис. 9. Полная (а) и деформационная (б) электронные плотности молекулы водорода при разных межъядерных расстояниях. Равновесное межъядерное расстояние равно  $1,4\text{\AA}$ . Здесь и далее непрерывные линии соединяют точки с избыточной по отношению к суперпозиции сферических атомов

электронной плотностью, а прерывистые - с недостаточной электронной плотностью.

Увидеть результат действия всех этих факторов на карте полной ЭП невозможно (рис.9,а) Чтобы в концентрированном виде представить, как изменилось электронное распределение при образовании молекулы из атомов, используют деформационную электронную плотность  $\delta\rho(r)$ . Эта функция имеет следующий простой вид:

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{мол}}(r) - \sum_I \rho_I(r), \quad (15)$$

где  $\rho_{\text{мол}}$  - ЭП молекулы,  $\sum_I \rho_I(r)$  - сумма ЭП свободных атомов, ядра которых расположены там же, где и ядра реальной молекулы.

На рис. 9,б, где дана карта деформационной ЭП для молекулы  $\text{H}_2$ , уже хорошо видны все особенности образования молекулы водорода из атомов по мере их сближения. Наиболее часто деформационную ЭП рассчитывают для равновесной ядерной конфигурации. В этом случае сумма ЭП свободных атомов называется *промолекулой* и обозначается  $\rho_{\text{пром}}$ . Промолекула является удобным вспомогательным модельным понятием, хотя ее нельзя описать детерминантом из атомных волновых функций, для нее также несправедливы теоремы вириала и Гельмана-Фейнмана (см. ниже), а также принцип Паули и т. д.

Электронные конфигурации атомов в промолекуле можно определить разными способами. В простейшем случае выбирают промолекулу в виде совокупности атомов со сферически усредненными ЭП. В этом случае  $\delta\rho$  называется *стандартной деформационной ЭП*. Заметим, что классическая электростатическая (кулоновская) энергия взаимодействия сферических атомов (кроме атомов H) отрицательна, а силы, действующие на

ядра в промолекуле, связывающие. Поэтому промолекула всегда стабильна относительно атомов, удаленных на бесконечное расстояние.

Атомы входят в промолекулу как свободные, и каждый из них должен находиться в низшем энергетическом (основном) состоянии. Электронная волновая функция такого атома может быть:

- пространственно невырожденной, когда каждому электрону приписывается «своя» АО (атомы H, Li, N, ...);

-  $n$ -кратно пространственно вырожденной, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Вырождение имеет место в атомах с частично заполненной электронами  $p$ -подоболочкой (атомы B, C, O, F;  $n=3$ ). ЭП этих атомов в основном состоянии несферична, однако экспериментально определить, какие именно  $p$ -,  $d$ - и т.д. орбитали заняты электронами, невозможно. Поэтому состояние таких свободных атомов есть линейная комбинация «чистых» основных состояний с одинаковой энергией, но с различным размещением электронов на вырожденных АО. ЭП таких атомов в промолекуле следует рассматривать как статистическое среднее ЭП «чистых» состояний. Например, свободный атом C имеет три электронные конфигурации с одинаковой энергией:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0$ ,  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^0(2p_y)^1(2p_z)^1$  и  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^0(2p_z)^1$ . Усредненная электронная конфигурация атома углерода следующая:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^{2/3}(2p_y)^{2/3}(2p_z)^{2/3}$ . Обратим внимание, что электронные заселенности АО в «усредненном» атоме могут быть нецелочисленными.

Рис.10. Деформационные плотности ординарных (а – ацетилен  $C_2H_6$ ), двойных (б - этилен  $C_2H_4$ ) и тройных (в - этан  $C_2H_2$ ) связей C – C. С ростом кратности связи пик ДЭП удлиняется в направлении, перпендикулярном линии связи. Электронная конфигурация атома C в промолекуле:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^{2/3}(2p_y)^{2/3}(2p_z)^{2/3}$

Как это следует из определения, стандартная деформационная ЭП характеризует полное (внутри- и межатомное) перераспределение электронов в молекуле или кристалле относительно сферических атомов, гипотетически составляющих ту же систему.

На рис. 10-13 приведены карты деформационной ЭП для различных химических связей. Анализируя их, видим, что величины положительных максимумов и отрицательных минимумов ЭП в областях  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей на стандартных картах деформационной ЭП зависят от соотношения величин эффектов взаимного проникновения атомных (сферических) электронных облаков и квантово-механических эффектов интерференции волновых функций, электронной делокализации и обмена.

Рис. 11. Деформационная электронная плотность ионных и полярных связей. Электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому. Пик электронной плотности, отвечающий участию  $\pi$ -АО в образовании двойной связи Be-O, удлинен в направлении, перпендикулярном линии связи. Позади ядер атомов F и O видны концентрации электронной плотности, отвечающие неподеленным парам.

Важное влияние на характер распределения ЭП оказывают также узлы волновых функций. По мере увеличения главного квантового числа (и, следовательно, числа узлов) у  $\sigma$ -орбиталей требование ортогональности интерферирующих волновых функций в совокупности с принципом Паули снижает величину  $\sigma$ -плотности электронов в пространстве между ядрами.

Рис.12. Стандартная деформационная электронная плотность в тройных связях: пики электронной плотности удлинены в направлении, перпендику-

лярном линии связи. Позади положений ядер видны пики, отвечающие неподеленным электронным парам.

Рис.13. Стандартная деформационная электронная плотность в одинарной ( $F_2$ ) и двойной ( $O_2$ ) связях, образованных атомами с более чем наполовину заполненными электронными оболочками. Электронные конфигурации атомов в молекуле: O:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^{4/3}(2p_y)^{4/3}(2p_z)^{4/3}$ ;  
F:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^{5/3}(2p_y)^{5/3}(2p_z)^{5/3}$ .

В то же время, возрастает роль ЭП, связанной с  $\pi$ -,  $\delta$ - и т. д. орбиталями, которые создают стабилизирующее электрическое поле на ядрах. Из-за этого, например, ковалентная связь с участием атомов C, N, O, F более прочна, чем с участием атомов Si, P, S, Cl.

Обобщенный анализ карт деформационной ЭП приводит к следующим выводам. Электроны концентрируются там, где в молекуле имеет место конструктивная интерференция АО. При наличии  $\pi$ -связей пики  $\delta\rho$  удлиняются в направлении, перпендикулярном линии связи. ЭП также возрастает по сравнению с суперпозицией сферических атомов на хорошо локализованных несвязывающих МО (например, МО, описывающих неподеленные электронные пары) и в некоторых областях разрыхляющих МО, полностью занятых электронами. В районе занятых электронами разрыхляющих МО и близ узловых поверхностей МО ЭП уменьшается. При взаимодействии атомов разного сорта (полярная ковалентная связь) ЭП смещается к более электроотрицательному атому.

## 2.2. Топологическая теория межатомных взаимодействий

Иной подход к анализу химической связи дает топологическая теория молекулярной и кристаллической структуры, разработанная Бейдером др. Этот подход, в отличие от концепции деформационной ЭП, имеет существенное преимущество: получаемые результаты не зависят от промолулы.

Топологическая теория – обширная наука, охватывающая как статические, так и динамические аспекты строения и трансформации молекул. Ее положения, существенные для проблемы химической связи, следующие. Электронная плотность  $\rho(r)$  есть скалярная функция, имеющая максимумы, минимумы и седловые точки (рис. 14). Эти особенности можно

Рис. 14. Распределение электронной плотности в молекуле бензола (а) и топологические характеристики критических точек (б)

охарактеризовать полем градиента ЭП  $\nabla\rho(r,R)$  (Рис. 15-16), среди которого выделяют критические точки ЭП, точки, где градиент ЭП  $\nabla\rho(r)$  равен нулю. Сорт и количество критических точек определяют строение многоэлектронной системы и взаимодействия в ней. Чтобы охарактеризовать сорт критической точки, вычисляют вторые производные ЭП, которые составляют симметричную действительную матрицу размером  $3\times 3$  (гессиан):

$$\nabla^2\rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (16)$$



Рис. 15. Структура поля градиентных линий для критических точек молекулярной электронной плотности

Рис. 16. Молекула  $S_2N_2$ : трехмерное изображение распределения электронной плотности (а), поле градиента электронной плотности (б) и карта электронной плотности, на которой видны «следы» разделяющих атомы поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (в). Критические точки связи обозначены точками, циклическая критическая точка – треугольником.

Главные компоненты кривизны ЭП в критической точке (собственные значения гессиана  $\lambda_i$ ) определяют ранг  $p$  и признак  $q$  критической точки  $\{p, q\}$ ; ранг есть число ненулевых собственных значений, признак равен алгебраической сумме их знаков. Для ЭП  $p = 3$  и здесь возможны всего четыре невырожденные критические точки ЭП:  $(3, -3)$ ,  $(3, -1)$ ,  $(3, 1)$ ,  $(3, 3)$ .

Критические точки  $(3, -3)$  отвечают локальным максимумам ЭП, которые совпадают с положениями ядер. На ядрах заканчиваются градиентные траектории, указывающие направления возрастания ЭП; совокупность таких траекторий определяет область пространства многоэлектронной системы, которая называется бассейном соответствующего ядра. Совокупность ядра и ЭП в пределах его бассейна определяет атом в химической системе. В итоге пространство молекулы или кристалла оказывается разделенным на бассейны, каждый из которых содержит только одно ядро. Каждая пара смежных бассейнов разделяется межатомной поверхностью  $S(r)$ , поток вектора  $\nabla\rho$  через которую равен нулю:

$$\nabla_\rho(r) \cdot n(r) = 0, \quad r \in S(r), \quad (17)$$

где  $n(r)$  – единичный вектор, нормальный к поверхности в точке  $r$ . Принципиальным обстоятельством является то, что свойства такого топологического атома могут быть получены из вариационного принципа, т.е. такая модель согласуется с квантовой механикой.

Пример поверхности нулевого потока вектора  $\nabla\rho$  в молекуле LiH приведен на рис. 17, а атомы, ограниченные такими поверхностями в этой молекуле, изображены на рис. 18. Отметим, что форма бассейнов связанных атомов, определенная согласно (17), далека от сферической. Таким образом, весьма распространенное представление атомов как сферических тел, не отвечает физической реальности.

Рис. 17. Поверхность нулевого потока градиента электронной плотности молекулы LiH: двухмерное и трехмерное изображения

Рис. 18. Трехмерное изображение атомных бассейнов в молекуле LiH

Поверхности нулевого потока ЭП позволяют разделить молекулы на атомы и атомные фрагменты. На рис. 19 показано, как такое разделение позволяет выделить метильные и метиленовые группы в нормальных алканах. «Следы» поверхностей нулевого потока ЭП определяют метильные и метиленовые группы, а также атомы H. Например, в молекуле изобутана (рис. 19, g) видны 3 метильные группы и атом H сверху.

Рис. 19. Формы молекул, ограниченные уровнем ЭП 0.001 а.е. (a)-(f) нормальные алканы от метана до гексана; (g) изобутан; (h) неопентан; (i) циклопропан; (j) циклобутан.

Интеграл электронной плотности по объему атомного бассейна, ограниченному поверхностью нулевого потока градиента ЭП, дает электронную заселенность атома  $Q_I$ . Тогда заряд атома  $q_I$  по Бейдеру можно вычислить следующим образом:  $q_I = Z_I - Q_I$ , где  $Z_I$  – атомный номер атома I.

Атомные заряды по Бейдеру, как и заряды по Малликену или Левдину (см. раздел 1.5), не являются строго определенными величинами, так как зависят от способа определения (табл. 4). Они дают лишь грубую оценку распределения электронного заряда по молекуле. В то же время, заряды правильно передают это распределение: в этом можно убедиться, проанализировав рис. 20, где приведены атомные заряды по Бейдеру в двухатомных молекулах АВ.

Таблица 4

В силу условия (17) любая межатомная поверхность образуется градиентными траекториями, которые заканчиваются в критической точке связи  $(3, -1)$ , лежащей на этой же поверхности. Положение этой критической точки обозначается  $r_b$ . Собственный вектор гессиана, отвечающий положительной кривизне в точке  $r_b$ , задает исходные направления двух градиентных траекторий, которые заканчиваются в двух соседних ядрах. Они определяют линию связи: ЭП вдоль этой линии максимальна по отношению к любым малым боковым смещениям (рис. 21). Существование линии связи является необходимым условием образования связи между атомами в стабильной равновесной системе. Совокупность линий связи дает молекулярный граф, однозначно описывающий структуру молекулы, которая полностью определяется информацией, содержащейся в электронной плотности. Молекулярные графы молекул углеводородов изображены на рис. 22.

Рис. 20. Заряды на атомах в двухатомных молекулах АВ (А и В = Li, Be, B, C, N, O, F), найденные интегрированием электронной плотности по атомным бассейнам, ограниченным поверхностью нулевого потока градиента ЭП. Величины зарядов упорядочены по мере возрастания электроотрицательности атома В, причем слева от «опорного» атома они отрицательны, а справа – положительны.

Рис. 21. Топология электронной плотности вдоль линии связи между атомами А и В;  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$ ,  $\mathbf{u}_3$  – собственные векторы гессиана электронной плотности, направленные перпендикулярно линии связи ( $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$ ) и параллельно ей ( $\mathbf{u}_3$ ).

Рис. 22. Молекулярные графы для некоторых молекул, сгенерированные распределением электронной плотности. Критические точки связи обозначены черными точками.

Собственные векторы, отвечающие двум положительным собственным значениям гессиана, вычисленным в критической точке (3,1), генерируют поверхность, на которой ЭП минимальна именно в этой точке. Такая ситуация реализуется в циклических молекулах, именно поэтому точка (3,1) называется циклической критической точкой (рис.15). Точка (3,3) соответствует локальному минимуму ЭП: собственные векторы, отвечающие трем его положительным собственным значениям, порождают бесконечное число градиентных траекторий, заключенных в области пространства, ограниченной несколькими циклами; это имеет место в клеточных молекулах.

Плоская циклическая молекула  $S_2N_2$ , изображенная на рис. 16, является примером системы, в которой реализуются все типы критических точек, кроме точки минимума. Критические точки связи лежат на линиях S-N, таким образом, атомы S и N являются непосредственно связанными; на линиях S-S и N-N таких точек нет. В центре цикла ЭП минимальна, здесь находится критическая точка (3,1) и это единственное место, где соприкасаются бассейны пары атомов S и пары атомов N, химическая связь между которыми отсутствует. На рис. 16 хорошо видно, что у атома с большей

электроотрицательностью расстояние от ядра до критической точки (3, -1) вдоль линии связи больше. Таким образом, размер бассейна и электроотрицательность атома коррелируют.

Установлено, что значение ЭП в критической точке (3, -1) коррелирует с длиной линии связи  $L$  (которая в общем случае не совпадает с длиной межъядерного вектора  $R$ ) и с кратностью связи по Льюису-Полингу  $n$ . Эти зависимости имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_b &= aL + d, \\ n &= \exp[A(\rho_b - B)], \end{aligned} \quad (18)$$

величины коэффициентов  $a$ ,  $d$ ,  $A$  и  $B$  зависят от базиса, в котором рассчитана ЭП и от сорта связанных атомов. Для связей углерод-углерод такие зависимости приведены на рис. 23: они позволяют по электронной плотности установить кратность связей С-С, не прибегая к орбитальным представлениям.

Рис.23. Соотношения между электронной плотностью в критической точке связи  $\rho_b$  и межъядерным вектором  $R$  (а) и кратностью связи  $n$  (б) для связей С-С.

Электронные плотности  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей пространственно не разделяются и критические точки (3, -1) наблюдаются как на простых, так и на кратных связях. Однако форма распределения ЭП в поперечном сечении для этих связей различна; соответственно различается здесь и кривизна ЭП в разных направлениях. Для оценки асимметрии распределения ЭП в этой плоскости, проявляющейся на картах  $\delta\rho$  в виде удлинения избыточного пика, в топологической теории используется параметр эллиптичности:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1, \quad |\lambda_1| > |\lambda_2|. \quad (19)$$

ЭП быстрее уменьшается вдоль направления наибольшей кривизны. Если пренебречь взаимным влиянием связей и межмолекулярным взаимодействием, то можно ожидать для ординарных связей  $\lambda_1 = \lambda_2$  и  $\varepsilon = 0$ . Если для кратных связей  $\varepsilon$  отлично от нуля, то этот параметр дает оценку  $\pi$ -характера связи (табл. 5). Однако при наличии обоих указанных факторов,  $\varepsilon > 0$  для формально ординарных связей, например для связи С-О в молекуле  $\alpha$ -щавелевой кислоты, в которой существенны эффекты сопряжения, и для связи С-С в кристалле этана, где проявляется воздействие ближайших соседей. Таким образом, интерпретация причин ненулевой эллиптичности связи требует учета многих обстоятельств.

Ценную химическую информацию содержит лапласиан ЭП  $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ . Если ЭП в данной точке превышает среднее значение ЭП в соседних точках, то  $\nabla^2\rho < 0$ ; в противном случае  $\nabla^2\rho > 0$ . Разность между локальным значением и средним в ближайшей окрестности максимальна в критических точках ЭП. Таким образом, электроны концентрируются в регионах, где  $\nabla^2\rho < 0$  и деконцентрируются там, где  $\nabla^2\rho > 0$ . Рис. 24 и рис. 25 показывают, что лапласиан электронной плотности выявляет неявные особенности химической связи, скрытые в электронной плотности молекул. В молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{S}_2\text{N}_2$  отрицательные значения  $\nabla^2\rho$  проявляются в межъядерном пространстве вдоль линии ковалентных связей О-Н и S-N, где наличествует малая положительная кривизна ЭП вдоль этой линии ( $\lambda_3 > 0$ ) и большая отрицательная кривизна в других направлениях. Кроме того, лапласиан электронной плотности явно очерчивает области неподеленных электронных пар атомов О (рис. 24) и N (рис. 25) и концентрацию электронов на связях О-Н.

Таблица 5

Топологические характеристики связей в критических точках (3, -1)  
для молекул этана, этилена и ацетилена

Рис.24. Распределение электронной плотности и лапласиан электронной плотности (изображена функция  $\nabla^2\rho<0$ ) в плоскости ядер молекулы воды.

Рис. 25. Лапласиан электронной плотности (изображена функция  $\nabla^2\rho<0$ ) в плоскости ядер молекулы  $S_2N_2$ . Полярно-ковалентный характер связи S-N проявляется в сдвиге максимума отрицательного лапласиана к атому N.

Важной характеристикой химической связи является значение лапласиана ЭП в критической точке связи: оно определяется соотношением между отрицательными и положительными собственными значениями гессиана  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , и, таким образом, зависит от характера химической связи. Эта характеристика позволяет естественным образом разделить все атомные взаимодействия на два класса, в зависимости от распределения ЭП между ядрами. Если для ЭП здесь характерно доминирование отрицательной кривизны ( $\nabla^2\rho<0$ ), то это означает, что ЭП концентрируется вокруг критической точки (3,-1) и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. Если же положительная кривизна ЭП доминирует в точке  $r_b$  ( $\nabla^2\rho>0$ ), то ЭП оказывается смещенной к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрированной в атомных бассейнах. Это отражает действие принципа Паули. Такие атомные взаимодействия считаются взаимодействиями по типу замкнутых оболочек. Общую картину распределения лапласиана электронной плотности в химических связях разных типов иллюстрирует рис. 26.

Рис. 26. Распределение лапласиана электронной плотности в ковалентных ( $N_2$ ), полярно-ковалентных (NO), ионных (KF) и ван-дер-ваальсовых ( $Ar_2$ ) химических связях.

Конечно, приведенное разделение носит достаточно грубый характер, а названия взаимодействий не отражают реального многообразия их проявлений. Тем не менее, табл. 6 показывает, что такое разделение охватывает большинство разновидностей химических связей. Отметим, что по мере возрастания кратности связи, сжатие электронной плотности к линии связи увеличивается, и лапласиан ЭП принимает все более отрицательные значения (табл. 6 и 7).

Таблица 6.

Характеристики атомных взаимодействий в терминах свойств электронной плотности и плотности кинетической энергии в критической точке связи  
(все величины даны в атомных единицах)

Лапласиан ЭП прямо связан с локальными вкладами в электронную энергию молекулы и кристалла плотностей кинетической  $g(\mathbf{r})$  и потенциальной  $v(\mathbf{r})$  энергий:

$$(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}), \quad (20)$$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i \nabla \varphi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (21)$$

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_a [Z_a e^2 / (r - R_a)] \rho(\mathbf{r}) + V_{en} + V_{nn}, \quad (22)$$

где  $n_i$  – числа заселенности естественных орбиталей  $\varphi_i(\mathbf{r})$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  – электронная плотность,  $Z_a$  – атомный номер ядра  $a$ ,  $e$  и  $m$  заряд и масса электрона,  $V_{en}$  и  $V_{nn}$  – плотности электронно-ядерной энергии притяжения и ядерной энергии отталкивания, соответственно. Поскольку в стабильных системах  $g > 0$ , а  $v < 0$ , то в областях, где происходит концентрация электро-



нов, плотность потенциальной энергии выше. Для взаимодействий ковалентного типа потенциальная энергия электронов в области, окружающей точку  $r_b$ , по меньшей мере, в два раза будет превосходить кинетическую энергию. Для взаимодействий по типу замкнутых оболочек в области, окружающей критическую точку связи, доминирует кинетическая энергия, а области, где доминирует потенциальная энергия, оказываются пространственно разделенными.

Таблица 7

Топологические и энергетические характеристики ковалентных и полярно-ковалентных связей в терминах локальных свойств электронной плотности и плотности и энергии

Чтобы приблизиться к более адекватному описанию атомных взаимодействий, рассмотрим плотность локальной электронной энергии:

$$h_e(r) = g(r) + v(r). \quad (23)$$

Знак  $h_e$  однозначно показывает, что кинетическая или потенциальная энергия доминирует в той или иной точке пространства. Если в межъядерной области доминирует  $v(r)$ , то  $h_e(r_c) < 0$ : это свидетельствует, что аккумуляция электронов здесь является стабилизирующей. В противном случае распределение ЭП в межъядерной области дестабилизирует систему и  $h_e(r_c) > 0$  (см. табл.7). Таким образом, локальная энергия электронов  $h_e$  также является важной характеристикой связывания в многоэлектронных системах.

Эмпирический материал, примеры которого даны в табл. 5-7, позволил сформулировать признаки наличия ковалентной химической связи между парой атомов. Ковалентная связь образуется, если:

1) между атомами существует критическая точка (3, -1) (необходимое условие);

2) плотность локальной электронной энергии  $h_e$  в этой точке отрицательна (достаточное условие).

Дать аналогичные определения ионной, водородной и ван-дер-ваальсовой связям, отделив их друг от друга, пока не удастся. Для всех этих связей характерны положительные значения плотности локальной электронной энергии в критической точке связи, поэтому в рамках топологического анализа их приходится объединять под общим названием взаимодействий типа замкнутых оболочек.

### **2.3. Электростатический и энергетический аспекты описания химической связи**

Нерелятивистский гамильтониан многоэлектронной многоядерной системы состоит из членов, описывающих кинетические и потенциальные энергии электронов и ядер. Сложились два подхода к описанию взаимодействий в таких системах – электростатический или силовой (*binding*) и энергетический (*bonding*). Электростатический подход ищет объяснение химической связи в терминах сил, действующих в молекулах на электроны и ядра. Эти силы подчиняются закону Кулона, однако межэлектронные взаимодействия происходят таким образом, чтобы удовлетворялся принцип Паули (влияние магнитных сил, обусловленных наличием электронного и ядерного спинов, на полную энергию пренебрежимо мало, не говоря уже о гравитационных силах). В энергетическом подходе для объяснения природы химической связи анализируют изменения кинетической и потенциальной энергий. Оба подхода являются взаимодополняющими и во многом опираются на две важных теоремы – теорему вириала и теорему Гельмана-Фейнмана.

*Теорема вириала* устанавливает соотношение между полной энергией многоэлектронной системы и ее кинетической и потенциальной компонентами. Можно показать, что средние значения кинетической и потенциальной энергий ( $G$  и  $V$ , соответственно) в системе с произвольной ядерной конфигурацией связаны соотношением:

$$2G + V + \sum_l \mathbf{R}_{\alpha l} \cdot \mathbf{F}_{\alpha l}(\mathbf{r}) = 0. \quad (24)$$

Здесь  $\mathbf{R}_{\alpha l}$  –  $\alpha$ -компонента координаты ядра  $l$ ,  $\mathbf{F}_{\alpha l}$  –  $\alpha$ -компонента вектора силы, действующей на это ядро,  $\alpha = x, y, z$ . Величина  $\sum_l \mathbf{R}_l \cdot \mathbf{F}_l(\mathbf{r})$  называется *вириалом сил*, действующих на ядра системы. Вириал сил есть скалярная величина, измеряемая в единицах энергии. Если система находится в равновесии, действующие на ядра силы равны нулю.

Для равновесной ядерной конфигурации получаем из (24) следующее соотношение для средних значений компонент полной энергии:

$$V + 2G = 0 \quad \text{или} \quad -V = 2G \quad (25)$$

Полная энергия системы равна сумме потенциальной и кинетической энергии  $E = G + V$ ; отсюда следует соотношение:

$$E = -G. \quad (26)$$

Соотношения (25) и (26) выражают содержание теоремы вириала для любой многоэлектронной системы в целом в состоянии равновесия. Для каждой точки системы теорема вириала имеет вид (20). Интегрируя выражение (20) с помощью теоремы Остроградского-Гаусса

$$\int_{-\infty}^{\infty} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) dV = \oint \nabla \rho \cdot d\mathbf{S}, \quad (27)$$

соотношения (25) и (26) можно записать и для частей, из которых образуется многоэлектронная система (для атомов или молекул), если последние удовлетворяют условию нулевого потока градиента электронной плотности (17). Именно поэтому теорема вириала полезна при анализе природы химической связи.

Рассмотрим с позиции теоремы вириала процесс образование молекулы. Для бесконечно удаленных атомов (состояние 1) и для стабильной молекулы (состояние 2) выполняются соотношения:

$$G_1 = - (1/2)V_1, G_2 = - (1/2)V_2. \quad (28)$$

Изменение компонент энергии при образовании молекулы (при абсолютном нуле) равно:

$$\Delta G = - (1/2) \Delta V. \quad (29)$$

Соответствующее изменение полной энергии

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V, \quad (30)$$

используя теорему вириала, легко связать с изменением кинетической и потенциальной энергий:

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V = - (1/2)\Delta V + \Delta V = (1/2)\Delta V, \quad (31)$$

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V = \Delta G - 2\Delta G = - \Delta G.$$

Из (31) видно, что изменение полной электронной энергии системы имеет тот же знак, что и изменение потенциальной энергии. При образовании молекулы из атомов полная энергия понижается по сравнению с суммой атомных энергий; это сопровождается понижением полной потенциальной энергии (напомним, что в равновесной системе  $V < 0$ ). Одновременно ки-

нетическая энергия  $G > 0$  повышается, но ее соответствующее изменение вдвое меньше по величине. Таков общий баланс изменений средних компонент энергии, сопровождающих образование молекулы.

*Теорема Гельмана-Фейнмана* гласит: для точной и хартри-фоковской волновой функции справедливо соотношение

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi dV, \quad (32)$$

где  $\lambda$  – некоторый параметр, от которого зависит энергия. Если в качестве параметров в (32) используются ядерные координаты  $\lambda = R_a$ , входящие в выражение для потенциальной энергии (кинетическая энергия электронов и межэлектронное взаимодействие явно не зависят от координат ядер), то для ядра  $\alpha$  молекулы имеем:

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}} = -Z_\alpha \int \rho(\vec{r}) \frac{(\vec{R}_\alpha - \vec{r})}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta(\neq \alpha)} Z_\alpha Z_\beta \frac{\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta}{R_{\alpha\beta}^3}, \quad (33)$$

где  $\rho(r)$  - электронная плотность, а  $Z_\alpha$  - заряд ядра  $\alpha$ . Производная  $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha}$  описывает силу, действующую на ядро  $\alpha$  в молекуле. Ее компонента по оси координат  $x$  равна

$$F_{x\alpha} = -Z_\alpha \int \rho(\vec{r}) \frac{(x_\alpha - x)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta(\neq \alpha)} Z_\alpha Z_\beta \frac{x_\alpha - x_\beta}{R_{\alpha\beta}^3}. \quad (34)$$

Можно заключить, что силу, действующую на ядро  $\alpha$ , можно рассматривать классически как сумму электростатического взаимодействия ядра  $\alpha$  с электронной плотностью  $\rho$  и с другими ядрами. Поэтому теорему Гельмана-Фейнмана, записанную в форме (34), называют также *электростатической теоремой*.

В классической электростатике показано, что статическая система электрических зарядов не может быть в равновесии (теорема Ирншоу). Тем не менее, если энергия стационарного состояния молекулы получена с помощью вариационного принципа, то ее значение, вычисленное как среднее значение гамильтониана – как требует квантовая механика, – и такое, вычисленное интегрированием сил, действующих на ядра, по мере их сближения из бесконечности в равновесное положение (т.е. классически), эквивалентны. Именно поэтому «правильная» квантово-химическая электронная плотность, отвечающая минимуму энергии, в принципе позволяет получить корректное значение энергии с помощью формул классической электростатики.

### 2.3.1. Силы в молекулах

В равновесных системах силы, действующие на ядра, равны нулю и анализируя соответствующее электронное распределение, можно выявить некоторые черты химической связи. Рассмотрим применение силового подхода к двухатомным молекулам с помощью функции

$$f(\mathbf{r}) = \frac{Z_1}{r_1^2} \cos\theta_1 + \frac{Z_2}{r_2^2} \cos\theta_2. \quad (35)$$

Она описывает проекцию на межъядерную ось полной кулоновской силы, действующей в точке  $\mathbf{r}$  на ядра с зарядами  $Z_i$  со стороны единичного отрицательного заряда (рис. 27).

Рис. 27. Выбор системы координат при определении сил, действующих на ядра в двухатомной молекуле.

Силу  $F(R)$ , действующую на ядра, разделенные расстоянием  $R$ , можно записать через ЭП в виде

$$F(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(r) \rho(r) dV \quad (36)$$

В состоянии равновесия  $R = R_e$  и  $F(R_e) = 0$ . Если принять, что  $\rho(r) > 0$  (отвлекаясь от того, что эта функция описывает распределение отрицательного заряда), то знак вклада в значение силы  $F(R)$  определяется в каждой точке  $r$  знаком проекции полной силы  $f(r)$  в этой точке. Отрицательный заряд в областях, где  $f(r) > 0$ , уменьшает значение  $F$  («связывает» ядра), а в областях, где  $f(r) < 0$ , увеличивает значение  $F$ . Области, в которых  $f(r) > 0$  и  $f(r) < 0$ , называются *связывающими* и *антисвязывающими*, соответственно.

В итоге, пространство молекулы можно разделить на связывающую область, в которой ЭП создает электростатические силы, действующие на ядра по направлению друг к другу, и на антисвязывающую область, в которой силы, действующие на ядра, стремятся их раздвинуть. Граничная поверхность, разделяющая связывающую и антисвязывающую области, определяется условием

$$F_{xa} = F_{xb}. \quad (37)$$

Для гомоядерной двухатомной молекулы эта поверхность имеет вид двухплоскостного гиперboloида. Связывающие и антисвязывающие области для ковалентной и ионной связи показаны на рис.28.

Рис. 28. Связывающие и антисвязывающие области в гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекулах с точки зрения сил, действующих на ядра.

Взаимодействие пары атомов сопровождается индуцированием на каждом из них дипольного момента; электронные плотности атомов при

этом несколько смещаются друг к другу. Очевидно, что для стабильности системы необходимо, чтобы ЭП в связывающей области при  $R = R_e$  создавала силы, компенсирующие отталкивание ядер и действие на ядра ЭП в антисвязывающих областях.

В большинстве случаев, как мы уже убедились (рис. 10-13), образование химической связи сопровождается накоплением ЭП в пространстве между ядрами, которое и отождествляется со связывающей областью: электронный заряд в этом районе стремится приблизить ядра друг к другу. Электроны, находящиеся вне межъядерной области, наоборот стремятся удалить ядра друг от друга, поэтому эти области часто определяют как антисвязывающие. На основании этих простых аргументов долгое время считалось, что требование  $\delta r > 0$  для деформационной ЭП в связывающей области является необходимым (но недостаточным) для образования стабильной системы. Однако имеются примеры стабильных систем (таких как молекула  $F_2$ ), для которых характерно наличие минимума  $\delta r$  между ядрами на карте стандартной деформационной ЭП. Можно привести и обратный пример: на стандартной карте  $\delta r$  неустойчивой молекулы  $Be_2$  имеется пик повышенной (по сравнению с суперпозицией сферических атомов) ЭП. В итоге карта  $\delta r$  для  $Be_2$  топографически аналогична картам для стабильных двухатомных молекул, таких как  $O_2$  или  $N_2$ .

Помимо этого, можно считать твердо установленным, что в некоторых двухядерных молекулах  $\delta r > 0$  не только между ядрами: максимумы  $\delta r$  имеются, например, за ядрами и там, где концентрируются электроны неподделенных пар (рис.10-13). Другими словами, при образовании системы из атомов электроны перетекают и в несвязывающую с точки зрения силового подхода область. Такое перераспределение ЭП для двухатомных молекул подтверждается и экспериментальными данными по дифракции электронов на молекулах в газовой фазе.



Таким образом, возникновение стабильной системы обеспечивается весьма тонким и нетривиальным балансом сил, действующих на ядра, и соответствующим перераспределением ЭП. Рассмотрим эти силы с позиции перераспределения ЭП, происходящего при образовании химической связи. Для этого запишем силу (36), действующую на ядро в двухатомной молекуле, через ЭП промолекулы  $\rho_{\text{пром}}$  и деформационную ЭП  $\delta\rho$  ( $\rho = \rho_{\text{пром}} + \delta\rho$ ) в виде

$$F(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(r) \rho_{\text{пром}}(r) dV - \frac{1}{2} \int f(r) \delta\rho(r) dV. \quad (38)$$

Поскольку функция  $\rho_{\text{пром}}$  знакопостоянна (положительна с учетом ранее принятого знака для  $\rho$ ) во всем пространстве, а  $\delta\rho$  – знакопеременная функция, совпадение областей, в которых функции  $f$  и  $\delta\rho$  имеют одинаковые знаки, должно способствовать стабилизации системы. По этой причине, в частности, области  $\delta\rho < 0$  в антисвязывающей в силовом смысле области за атомными ядрами на самом деле отвечают связыванию. И, действительно, на картах  $\delta\rho$  многих молекул имеются минимумы за ядрами на продолжениях линий связи (см., например, рис. 10 и 13).

Полезно проанализировать различие в природе связывания в молекулах  $N_2$  и  $F_2$ . В молекуле  $N_2$  на карте стандартной  $\delta\rho$  (рис. 12) наблюдается существенная концентрация избыточной ЭП вблизи межъядерной оси и на ее продолжении за ядрами. В молекуле  $F_2$  (рис. 13) имеются минимумы  $\delta\rho$  между ядрами и позади их. Это приводит к различиям в подынтегральных выражениях в последнем члене в (38), которые иллюстрирует рис. 29. В молекуле  $N_2$  основной вклад в положительное значение интеграла  $\int f(r) \delta\rho(r) dV$ , отвечающее связыванию, вносит связывающая область между ядрами, где  $f(r) > 0$  и  $\delta\rho(r) > 0$ . Наоборот, в молекуле  $F_2$  основное значение этого интеграла определяется областями позади ядер, где  $f(r) < 0$  и  $\delta\rho(r) < 0$ .

0, и областями, тороидально охватывающими линию связи вокруг ядер. Таким образом, в обеих молекулах важное значение имеют деформации ЭП вблизи атомных ядер и вдали от линии связи. Подчеркнем, что характер перераспределения электронов при образовании молекул  $N_2$  и  $F_2$  их атомов совершенно различен, но в обоих случаях он ведет к суммарной стабилизации системы. Отсюда ясно, что при анализе химической связи нужно рассматривать распределение ЭП не только в межъядерном пространстве, но и во всех областях исследуемой системы.

Рис. 29. Распределение функции  $f(r)\delta\rho(r)$  для молекул  $N_2$  (а) и  $F_2$  (б). Положительным значениям отвечают непрерывные линии.

Проведенный анализ нельзя считать строгим, так как он основан на разделении ЭП на функции  $\rho_{\text{пром}}$  и  $\delta\rho$ , которые порознь не подчиняются вариационному принципу. В связи с этим иногда целесообразно рассчитывать силовое действие на ядра отдельных молекулярных орбиталей: это позволяет соотнести силы и связывающие, несвязывающие и антисвязывающие МО, придав интерпретации ясный смысл.

Силы, действующие на ядра, сильно зависят от числа валентных электронов во взаимодействующих атомах и соответственно от главного, орбитального и магнитного квантовых чисел волновых функций, описывающих эти электроны. Именно эти характеристики во многом определяют особенности распределения  $\delta\rho$ , которые обычно и пытаются соотнести с характером химической связи. Например, в молекулах, состоящих из легких атомов от Н до F,  $\sigma$ -плотность атомных остовов поляризуется в направлении, противоположном дипольной деформации валентных электронных оболочек. В таких молекулах результирующее действие электро-

статических сил, порождаемых  $\sigma$ -МО, почти равно нулю. Именно такое распределение ЭП иллюстрирует случай  $\sigma$ -МО молекулы  $N_2$  (рис. 30).

Рис. 30. Составляющие деформационной электронной плотности молекулы  $N_2$ , связанные с  $\sigma$ -взаимодействием: *a* – двухэлектронный вклад валентных МО  $[(\rho_{MO}(3\sigma_{g,u}) - \Sigma\rho_{AO}(2p_{x,y}))]$ ; *b* – восьмиэлектронный вклад (остов и неподеленные электронные пары)  $[(\rho_{MO}(1\sigma_{g,u}, 2\sigma_{g,u}) - \Sigma\rho_{AO}(1s, 2s))]$ . Непрерывные линии соединяют точки с избыточной электронной плотностью.

С другой стороны, при взаимодействии атомов, имеющих 3s- и 3p-электроны во внешней оболочке, конструктивная интерференция в области  $\sigma$ -связи будет более слабой, чем у атомов второго периода таблицы Менделеева из-за большего числа узлов у радиальных волновых функций. В то же время  $\pi$ -взаимодействие атомов в обоих случаях не должно существенно отличаться. Поэтому, если в молекулах с более тяжелыми атомами есть занятые электронами  $\pi$ -орбитали, то они дают заметный вклад в связывание, поскольку влияние  $\sigma$ -орбиталей в значительной степени взаимно компенсируется.

Укажем, что силовой подход непригоден для рассмотрения метастабильных состояний, энергия которых выше энергии отдельных атомов: ведь значение силы, действующей на ядро, и в этом случае может быть равным нулю. На вершине энергетического барьера химической реакции, разделяющего исходные и конечные продукты, сила также равна нулю. Заметим также, что если явно учесть, что ЭП системы  $\rho$  везде отрицательна (а не положительна, как это предполагалось выше), то связывающие и антисвязывающие области, которыми оперирует силовой подход, следует поменять местами, поскольку заряд ядер в обеих схемах положителен.

### 2.3.2. Распределение электронной энергии в молекулах

Концепция силового связывания не может исчерпывающим образом объяснить возникновение или отсутствие химической связи, поскольку она не позволяет сделать какие-либо выводы относительно изменения энергии при образовании связи. Перераспределение ЭП, однако, происходит таким образом, что минимизируется полная электронная энергия, причем изменяются как ее кинетическая, так и потенциальная составляющие. Чтобы описать этот процесс, необходимо привлечение иного, энергетического, подхода к анализу природы химической связи.

“Шредингеровская” (т.е. отвечающая оператору кинетической энергии в уравнении Шредингера) плотность кинетической энергии электронов в базисе естественных орбиталей, в котором одноэлектронная матрица плотности диагональна, имеет вид:

$$t(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (39)$$

Здесь

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i \nabla \varphi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \sum_i \frac{\nabla \rho_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i(\mathbf{r})}, \quad (40)$$

$\rho_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r})$  - электронные плотности, а  $\lambda_i$  - числа электронной заселенности естественных орбиталей  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Функция  $g(\mathbf{r})$  есть квазиклассическая положительная плотность кинетической энергии, фигурирующая в теореме вириала (20). Второй член в (39) описывает квантово-механический вклад в “шредингеровскую” плотность кинетической энергии  $t(\mathbf{r})$ : он может принимать разный знак в разных областях пространства. Как мы видим, в теореме вириала (20) фигурируют оба кинетических члена - как  $g(\mathbf{r})$ , так и  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ . Интеграл от  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  по всему пространству равен нулю,

поэтому среднее значение кинетической энергии  $t$  равно среднему значению функции  $g$ .

Первый обстоятельный энергетический анализ природы ковалентной связи принадлежит Рюденбергу, рассмотревшему молекулу  $H_2$  и ион  $H_2^+$ . Однако впоследствии оказалось, что выводы, полученные для этих двух простейших систем, нельзя перенести на более сложные молекулы. В молекуле  $H_2$  и ионе  $H_2^+$  электроны в основном состоянии занимают только связывающие МО, не имеющие узлов, в них нет  $\pi$ -связей и неподеленных электронных пар и т.д. Таким образом, молекула  $H_2$  не может служить образцом при изучении природы химической связи.

Молекула  $N_2$  дает пример многоэлектронной системы общего вида. Плотность кинетической энергии  $g(r)$  в межъядерном пространстве определяется как связывающими, так и разрыхляющими МО, которые заняты электронами (рис. 31). Наличие узловых поверхностей у разрыхляющих  $\sigma$ -МО в центре межъядерного расстояния (где МО быстро меняются) приводит к заметному вкладу их градиента в компоненту плотности кинетической энергии, параллельную линии связи. Профиль разности  $\delta g(r) = g(r)_{\text{мол}} - g_{\text{атом}}(r)$  показывает (рис. 31,б), что кинетическая энергия в центре межъядерного пространства, где в молекуле  $N_2$  аккумулируются электроны, увеличивается по сравнению с суммой кинетических энергий отдельных атомов. В окрестностях ядер картина распределения  $\delta g$  сложнее. Плотность кинетической энергии оказывается меньше суммы атомных плотностей энергии как в области уменьшения ЭП, со стороны связывающей (в силовом подходе) области, так и в областях концентрации ЭП позади ядер, т. е. в антисвязывающих областях, отождествляемых с положением неподеленных электронных пар атомов N. Таким образом, концентрация электронов вдоль оси двухатомной молекулы в антисвязывающих областях понижает кинетическую энергию относительно отдельных атомов.

Рис. 31. Распределение кинетической энергии  $g(r)$  вдоль оси молекулы  $N_2$  (а) и соответствующая разностная функция  $\delta g(r) = g(r)_{\text{мол}} - g_{\text{атом}}(r)$  (б).

Как видно из выражений (39) – (40), “шредингеровская” плотность кинетической энергии электронов  $t(r)$  зависит не только от градиентов естественных орбиталей, но и от лапласиана ЭП. В некоторой точке пространства знаки функций  $\nabla^2\rho(r)$  и  $t(r)$  могут как совпадать, так и отличаться, причем знак  $t(r)$  зависит от знака произведения  $\nabla\varphi \cdot \nabla\varphi^*$ . Принято говорить, что для образования химической связи необходима благоприятная контраградиентность орбиталей, описывающих связь.

В табл. 6 приведены отношения значений компонент кинетической энергии, параллельных линии связи  $g_{||}(r_B)$  и перпендикулярных ей  $g_{\perp}(r_B)$  в критических точках (3, -1) для молекул с разными типами химической связи. Можно заметить, что для атомных взаимодействий ковалентного типа  $g_{||}(r_B) < g_{\perp}(r_B)$ , тогда как для взаимодействий по типу замкнутых оболочек  $g_{||}(r_B) > g_{\perp}(r_B)$ . Кроме того, плотность кинетической энергии, приходящаяся в критической точке (3, -1) на единицу электронного заряда,  $g(r_B)/\rho(r_B) > 1$  для взаимодействий по типу замкнутых оболочек и  $g(r_C)/\rho(r_C) < 1$  для взаимодействий ковалентного типа. Это означает, что если положительная кривизна ЭП в критической точке связи велика в результате смещения ЭП к ядрам, то величина  $g(r_B)/\rho(r_B)$  также достаточно велика, а величина ее компоненты, параллельной линии связи, превышает величину перпендикулярной компоненты. Для ковалентных взаимодействий наблюдается обратная картина и отношение  $g(r_B)/\rho(r_B)$  мало. Заметим, что значение  $g(r_B)/\rho(r_B)$  для молекулы  $H_2$  аномально мало: эта молекула нетипична и по значению этого параметра.

Отметим специфичность атомных взаимодействий в молекуле  $F_2$ . В критической точке связи  $\rho(r_B) = 0,386$  а.е.,  $\nabla^2\rho(r_B) = -0,045$  а.е.,  $\lambda_1 = \lambda_2 = -1,118$ ,  $\lambda_3 = 2,190$  а.е.  $g(r_B) = 0,353$  а.е. Отношение  $g(r_B)/\rho(r_B)$  равно 0,91, что близко к величине этого параметра в молекулах  $N_2$  и  $O_2$ , однако  $g_{\perp}(r_B)/g_{\parallel}(r_B) = 0,074$ , а это значительно меньше, чем в случае атомных взаимодействий ковалентного типа (табл. 6).

Важную информацию дает анализ перераспределения плотности потенциальной энергии (22), обусловленного образованием молекулы. Так, рис. 32 показывает, что образование молекулы  $C_2N_4O_3H_2$  ( $\beta$ -форма 5-нитро-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-она) сопровождается значительным понижением потенциальной энергии на связях и в областях неподеленных электронных пар. Вместе с понижением потенциальной энергии вблизи ядер, это играет и стабилизирующую роль и обеспечивает выполнение теоремы вириала.

Рис. 32. Перераспределение плотности потенциальной энергии при образовании молекулы  $C_2N_4O_3H_2$ : прерывистые линии указывают области, в которых плотность потенциальной энергии в молекуле более отрицательна, чем в промолекуле.

Резюмируем наш анализ физической природы химической связи. Электростатические эффекты являются первопричиной образования химической связи из-за связывающих сил, действующих на ядра в промолекуле. Однако конкретный тип образующейся химической связи, определяемый сортом и числом взаимодействующих атомов, формируется под контролем принципа Паули в результате квантово-механической интерференции электронных атомных облаков. Эта интерференция может носить как конструктивный, так и деструктивный характер. Результирующее рас-

пределение ЭП отражает совокупность всех этих факторов и определяет энергетические особенности образовавшейся химической связи. Именно поэтому характеристики ЭП используются для идентификации химических связей.

### 3. Многоатомные молекулы

Молекулы, образованные из нескольких атомов, характеризуются, в общем случае, нелинейной и неплоской ядерной конфигурацией. МО этих молекул представляют собой делокализованные одноэлектронные функции, построенные из АО разных атомов (канонические МО). Такие МО не позволяют объяснить простым образом строение молекул, трансферабельность и аддитивность свойств функциональных групп. Чтобы проанализировать структуру и химическую связь в многоатомных молекулах, существует ряд полуколичественных или качественных представлений и моделей. Рассмотрим основные из них.

#### 3.1. Локализация и гибридизация орбиталей

Изучая метод Хартри-Фока-Рутана [1], мы отмечали, что получаемые многоэлектронная волновая функция и энергия инвариантны относительно линейного ортогонального преобразования  $A$  занятых электронами спин-орбиталей (такое преобразование не изменяет длины векторов и углов между ними и переводит один ортонормированный базис в другой ортонормированный). Воспользуемся этим свойством и с помощью ортогонального преобразования построим из канонических МО  $\varphi_j$  (т.е. МО, непосредственно следующих из решения уравнений Рутана) другой набор МО  $\phi_i = \sum A_{ij} \varphi_j$ . При этом потребуем, чтобы кулоновское отталкивание каждой



пары электронов на новых МО  $i$  и  $j$  было минимально. Это эквивалентно выполнению требования

$$\iint \phi_i^2 (1/r_{ij}) \phi_j^2 = \min. \quad (41)$$

В результате осуществляется переход от канонических к локализованным молекулярным орбиталям (ЛМО), которые описывают хорошо локализованные электроны атомных остовов, электроны, максимально участвующие в связях, неподеленные электронные пары и т.д. Понятно, что кулоновское взаимодействие между электронами на разных ЛМО минимально.

Рассмотрим пример молекулы метана  $\text{CH}_4$ . Четыре связывающие валентные канонические МО в минимальном базисе охватывают все пять ядер молекулы и имеют вид:

$$\begin{aligned} \uparrow\downarrow \quad \phi_1 &= a(\text{C}2s) + b(1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2 + 1s\text{H}_3 + 1s\text{H}_4) \\ \uparrow\downarrow \quad \phi_2 &= a(\text{C}2p_x) + b(1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2 - 1s\text{H}_3 - 1s\text{H}_4) \\ \uparrow\downarrow \quad \phi_3 &= a(\text{C}2p_y) + b(1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2 + 1s\text{H}_3 - 1s\text{H}_4) \\ \uparrow\downarrow \quad \phi_4 &= a(\text{C}2p_z) + b(1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2 - 1s\text{H}_3 + 1s\text{H}_4) \end{aligned} \quad (42)$$

Локализованные на связях С–Н двухцентровые МО показаны на рис. 33,а. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (a/2)[\text{C}2s + \text{C}2p_x + \text{C}2p_y + \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1 \\ \phi_2 &= (a/2)[\text{C}2s + \text{C}2p_x - \text{C}2p_y - \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1 \\ \phi_3 &= (a/2)[\text{C}2s - \text{C}2p_x + \text{C}2p_y - \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1 \\ \phi_4 &= (a/2)[\text{C}2s - \text{C}2p_x - \text{C}2p_y + \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1. \end{aligned} \quad (43)$$

Можно заметить, что вклады от атома С в ЛМО представляют собой линейные комбинации валентных  $2s$  и  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  АО. Поскольку молекула  $\text{CH}_4$  высокосимметрична,  $a = 1$  и эти АО, называемые гибридными, эквивалентны и направлены вдоль связей С–Н:

$$\begin{aligned}
 h_1 &= (1/2)[ C2s + C2p_x + C2p_y + C2p_z] \\
 h_1 &= (1/2)[ C2s + C2p_x - C2p_y - C2p_z] \\
 h_1 &= (1/2)[ C2s - C2p_x + C2p_y - C2p_z] \\
 h_1 &= (1/2)[ C2s - C2p_x - C2p_y + C2p_z]
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

Такие орбитали известны как  $sp^3$ -гибридные АО. Они действительно отвечают областям концентрации электронов на связях С–Н, судя по распределению лапласиана электронной плотности (рис. 33,б).

Рис. 33. Гибридные  $sp^3$ -орбитали молекулы метана (а) и соответствующая им концентрация электронов вдоль межъядерных векторов С–Н, проявляющаяся в лапласиане электронной плотности (б).

Концепция гибридизации орбиталей – удобный математический прием, широко применяющийся в структурной химии при трактовке характера ковалентных связей в многоядерных молекулах. В общем случае гибридные АО неэквивалентны. Конкретный тип гибридизации АО диктуется геометрией молекулы (а не наоборот!), а также принципом максимального перекрывания орбиталей. Согласно этому принципу наиболее прочные связи образуются в направлении наибольшего перекрывания гибридных АО. Табл. 8 иллюстрирует различные случаи гибридизации АО, обусловленные строением молекул.

Таблица 8.

Гибридные орбитали для разных случаев строения молекул

### 3.2. Модель локализованных электронных пар и строение молекул

Сиджвик и Пауэлл, основываясь на приближении ЛМО, занятых парами электронов, предложили модель отталкивания электронных пар, которая впоследствии была развита Гиллеспи и Найхолмом. Основные предположения этого подхода, *применимого только к соединениям непреходных элементов*, сводятся к следующему.

Конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки, занимающих как связывающие, так и несвязывающие МО. Ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

#### Таблица 9.

Конфигурация связей центрального атома А в зависимости от числа электронных пар  $q$  на его валентных орбиталях

Требование, чтобы центры тяжести облаков электронных пар были максимально удалены друг от друга, при числе электронных пар от 2 до 12 приводит к возможным конфигурациям связей, перечисленным в табл. 9. Геометрия молекул, имеющих такое же расположение электронных пар, приведена в таблице 10, а гибридные орбитали для некоторых случаев приведены в таблице 11.

#### Таблица 10.

Геометрическое строение молекул без кратных связей  $AX_mE_n$

Существуют простые правила, облегчающие использование модели электронных пар.

- а) Неподделенная электронная пара занимает больший объем, чем связывающая пара ординарной связи.
- в) Объем связывающей электронной пары уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда (точнее – разности электроотрицательностей центрального атома и лиганда).
- г) Электронные пары двойной или тройной связей занимают больший объем, чем электронная пара ординарной связи.

#### Таблица 11.

##### Гибридные орбитали для разных случаев строения молекул

- б) Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: n–n, n–b, b–b (n – неподделенная электронная пара, b - связывающая электронная пара).

Модель локализованных электронных пар дает приближенный качественный метод предсказания структуры молекул. В последние годы эта модель нашла обоснование в топологической теории электронной плотности. Рис. 34, где изображен лапласиан ЭП, выявляющий области концентрации электронов в молекулах  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{SF}_6$ , может служить ясной иллюстрацией этого утверждения. Лиганды в этих молекулах одинаковы, а центральные атомы имеют электроотрицательности по Полингу 2,0 2,5 и 2,5, соответственно. Рис. 34 показывает, что связывающая пара электронов в молекуле  $\text{BF}_3$ , где разность электроотрицательностей центрального атома и лиганда максимальна, действительно занимает наименьший объем, тогда как в молекулах  $\text{CF}_4$  и  $\text{SF}_6$  эти объемы примерно равны. Также ясно видно, что объем неподделенных электронных пар атомов F всех молекул больше объема, занимаемого связывающими парами электронов.

Рис. 34. Распределение лапласиана электронной плотности в молекулах  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{SF}_6$ , показывающее положения и объемы электронных пар.

### **3.3. Химическая связь в координационных соединениях переходных металлов**

К координационным соединениям относят такие, где можно выделить центральный комплексообразующий атом, связанный с окружающими его несколькими группами атомов. Последние называются лигандами, причем их число превышает число связей, которые может образовывать центральный атом за счет своих неспаренных электронов. Число атомов, непосредственно окружающих центральный атом, называется координационным числом (КЧ). Основные типы координационных полиэдров приведены в табл. 12.

Химическая связь в координационных соединениях образуется либо при интерференции дважды занятых электронами АО лигандов и вакантных АО центрального атома (донорно-акцепторная связь), либо при образовании многоцентровых связывающих МО, делокализованных в пределах координационного узла. Координационные соединения могут образовываться как непереходными, так и переходными (d- и f-) элементами. В зависимости от природы взаимодействующих атомов, возможны различные способы описания химической связи в координационных соединениях. Мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением соединений координационных 3d-элементов.

#### **3.3.1. Теория кристаллического поля**

Простейший способ описания химической связи в координационных соединениях дает теория кристаллического поля (ТКП). В ее рамках электронное строение комплекса объясняется в терминах возмущения АО электростатическим полем лигандов. Это возмущение полагается малым, описывается оператором электростатического взаимодействия

$$V = \sum_i \frac{Z_a q_i}{r_{ai}} \quad (42)$$

( $q_i$  – заряд лиганда  $i$ ,  $r_{ai}$  – расстояние от ядра центрального атома  $a$  до лиганда  $i$ ) и приводит лишь к расщеплению энергетических уровней центрального атома. Распределение валентных электронов по расщепленным энергетическим уровням центрального атома определяется его сортом, величиной отталкивания этих электронов от лигандов, считающихся отрицательными точечными зарядами, взаимодействием электронов между собой. Таким образом, электронная конфигурация центрального атома  $a$  рассматривается явно, тогда как лиганды – феноменологически.

Все АО свободного иона энергетически равноценны. Они сохраняют свою эквивалентность и в гипотетическом сферически-симметричном поле лигандов: в этом поле их общий уровень лишь поднят над уровнем в свободном ионе на некоторую величину  $\varepsilon$  в силу взаимодействия с отрицательно заряженными лигандами. В октаэдрическом поле лигандов радиальные части волновых функций для всех d-АО одинаковы, однако по угловым характеристикам они делятся на две неравноценные группы. Стандартный выбор координатной системы для этого случая указан на рис. 35. К одной из них, трижды вырожденной и обозначаемой  $t_{2g}$ , принадлежат  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -АО (табл. 13). Если единственный d-электрон рассматриваемого центрального иона остается в комплексе на одной из этих орбиталей, он оказывается более удаленным от расположенных по координатным

осям одноименно заряженных лигандов, чем в том случае, если бы  $d^1$ -электрон занимал дважды вырожденные  $e_g$ -орбитали ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ).

Величина расщепления  $t_{2g}$  и  $e_g$ -уровней рассматривается обычно обозначается  $10Dq$  или  $\Delta$ :

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq. \quad (43)$$

Принимая за нуль отсчета энергию пятикратно вырожденного энергетического уровня  $d$ -электронов в сферически-симметричном поле лигандов  $\varepsilon$ , можно оценить относительную стабилизацию электронов на  $t_{2g}$  и дестабилизацию на  $e_g$ -уровнях в единицах  $Dq$  (рис. 36).

Таблица 12.

Основные типы полиэдров в координационных соединениях переходных металлов с КЧ центрального атома от 2 до 8

Рис. 35. Расположение и нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе

Таблица 13

Различные представления симметрии для атомных  $d$ -орбиталей

Обозначая энергию стабилизации и дестабилизации как

$$E_{стаб} = \varepsilon - E(t_{2g}) \quad \text{и} \quad E_{дестаб} = E(e_g) - \varepsilon \quad (44)$$

получаем:

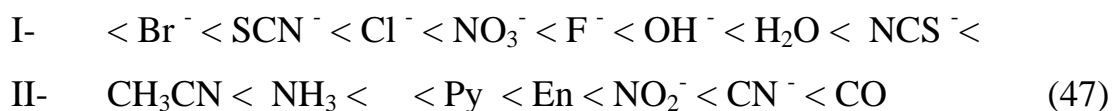
$$E_{стаб} = \frac{2}{5} \Delta = 4Dq, \quad E_{дестаб} = \frac{3}{5} \Delta = 6Dq. \quad (45)$$

Рис. 36. Расщепление энергетических уровней валентных  $d$ -электронов в октаэдрическом поле лигандов.

Представленный качественный подход позволяет получить картину расщепления уровней в полях иной симметрии (рис. 37). При тетраэдрической координации центрального иона (четыре лиганда) также имеет место расщепление энергетических уровней d-орбиталей. При этом положение электрона на e-орбиталях оказывается энергетически более выгодным, чем на t-орбиталях. Действительно, в тетраэдре лиганды находятся на диагоналях вписанного в сферу куба, а в октаэдре – на его гранях. Величина расщепления уровней меньше, чем в случае октаэдрической координации и равна

$$\Delta_{тетр} = -\frac{4}{9} \Delta_{окт.} \quad (46)$$

Точные относительные значения расщеплений отдельных уровней дает лишь количественный квантово-химический расчет. Их также можно оценить по экспериментальным спектрам поглощения. Обобщение соответствующих данных позволили сформулировать ряд правил, связывающих величину  $\Delta$  с типом центрального иона и лиганда. Важнейшее из них – правило спектрохимического ряда: величина  $\Delta$  возрастает слева направо в ряду наиболее характерных лигандов, причем указанный порядок один и тот же для различных центральных ионов:



(Py – пиридин, En – этилендиамин).

Рис.37 Расщепление уровней валентных d-электронов в полях различной симметрии.



При одинаковом лигандном окружении наибольшая величина  $\Delta$  соответствует комплексам центральных ионов с наибольшими зарядами. Величина  $\Delta$  для комплексов ионов переходных металлов, принадлежащих к разным периодам периодической системы, но имеющих одинаковую электронную оболочку, примерно постоянна при однотипном лигандном окружении.

### 3.3.2. Комплексы сильного и слабого полей

Оценка величины расщепления энергетических уровней  $\Delta$  и относительных энергий d-орбиталей позволяет дать простое описание распределения нескольких электронов по d-орбиталям центрального иона. Как и в случае многоэлектронных атомов, необходимо количественно оценить два главных (часто противоположных) эффекта: стремление электронов образовать полностью заполненную оболочку и тенденцию к образованию конфигурации с максимальным числом неспаренных электронов (правило Хунда). От того, как распределены электроны в незамкнутой оболочке центрального атома, зависит число неспаренных электронов в комплексе и, следовательно, его магнитные свойства.

Рассмотрим правильное октаэдрическое расположение одинаковых лигандов относительно центрального иона. Расщепление уровней энергии d-орбиталей в этом случае показано на рис. 3б, а варианты размещения электронов – в табл. 14. Для конфигураций  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  и  $d^{10}$  есть только один способ размещения электронов на  $t_{2g}$  и  $e_g$ -уровнях, при котором требования максимальной мультиплетности и максимального количества электронов на низшем энергетическом уровне удовлетворяются одновременно. Однако для  $d^4$ -,  $d^5$ -,  $d^6$ -,  $d^7$ -конфигураций возможны два способа размещения электронов. В первом случае низший  $t_{2g}$ -уровень заселяется

настолько полно, насколько это допускает общее число электронов. Во втором определяющим служит требование наибольшего числа неспаренных электронов.

Величина расщепления  $t$ - и  $e$ -уровней  $\Delta$  определяет, как будет заполнена электронная оболочка центрального иона. Если значение  $\Delta$  велико (это возможно в случае сильного электростатического поля, порождаемого, например, лигандами в правой части спектрохимического ряда), то центральный ион сформирует электронную оболочку с низким суммарным спином, когда на нижнем  $t$ -уровне находится наибольшее число электронов. Соответствующие комплексы называются низкоспиновыми.

В слабых полях лигандов (левая часть спектрохимического ряда) величины расщеплений относительно невелики. В этом случае электронная оболочка центрального атома имеет максимальное число неспаренных электронов и обладает высоким суммарным спином (или максимальной мультиплетностью). Комплексы такого типа называются высокоспиновыми.

Величины магнитных моментов комплексов зависят как от числа неспаренных электронов, так и от спин-орбитального взаимодействия. Если последнее невелико, то измеряя магнитный момент октаэдрических комплексов, можно отнести комплекс к высокоспиновому или низкоспиновому типу.

Тетраэдрическое поле лигандов весьма слабое, и низкоспиновые тетраэдрические комплексы неизвестны.

### **3.3.3. Энергия стабилизации кристаллическим полем**

Модель сильного и слабого полей лигандов, а также данные об относительных энергиях d-орбиталей в полях различной симметрии позволяют в рамках ТКП объяснить предпочтительность того или иного типа координации в зависимости от электронной конфигурации центрального иона. Для этого используется понятие *энергии стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП): она оценивается в единицах  $Dq$  по отношению к нерасщепленному электронному уровню в поле лигандов сферической симметрии. Данные табл. 15 показывают, что для электронных конфигураций  $d^0$ - и  $d^{10}$ , а также для конфигурации  $d^5$  в случае слабого поля лигандов ЭСКП равна нулю. Поэтому для комплексов соответствующих центральных ионов характерны лишь октаэдрическая и тетраэдрическая координации, ожидаемые на основании модели отталкивания электронных пар. Из табл.15 видна также особая устойчивость октаэдрического полиэдра для ионов  $d^6$  в сильном кристаллическом поле.

Таблица 15

ЭСКП (в единицах  $Dq$ ) для комплексов с различными электронными конфигурациями центральных ионов полях лигандов разной симметрии

\* Тетраэдрические комплексы сильных полей неизвестны, поэтому данные расчета для них не приводятся.

Укажем, что нельзя прямо сравнивать ЭСКП для низко- и высокоспиновых комплексов. В последнем случае электроны центрального иона стремятся занимать отдельные орбитали, и на каждый электрон выигрывается энергия, равная обменному интегралу  $K_{ij}$ . Это частично компенсирует (или даже превышает) потерю в орбитальной энергии. Впрочем, теория кристаллического поля носит качественный характер и при оценке ЭСКП дает не численные результаты, а тенденции.

### 3.3.4. Теория поля лигандов

Теория кристаллического поля, рассматривающая только АО центрального иона в поле точечных заряженных лигандов, не позволяет провести анализ деталей связывания в комплексах, описать электронное строение  $\pi$ -комплексов, донорно-акцепторные связи и т.д. Более общий подход к рассмотрению электронной структуры комплексов связан с расчетами волновых функций комплекса как целого на основе метода МО; он называется *теорией поля лигандов*. Важная особенность этого подхода состоит в том, что ввиду обычно высокой симметрии координационного узла МО молекулы или иона координационного соединения классифицируются по симметричным свойствам. Общую схему образования МО из орбиталей лигандов часто можно построить, не проводя конкретных расчетов.

Ограничимся рассмотрением МО координационных соединений атомов переходных металлов третьего периода с лигандами, обеспечивающими связывание за счет  $\sigma$ -орбиталей. Такие лиганды (например, лиганды  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ) используют для связывания с центральным атомом комплекса неподеленную пару электронов или пару электронов на  $s$ -орбитали. Наиболее характерный тип координации в этом случае октаэдрический. Координационные связи в комплексе  $\text{ML}_6^{n+}$  (M - переходный металл, а L-лиганд), образуются при донировании электронов с  $\sigma$ -орбиталей лигандов на вакантные  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -орбитали металла. Полный минимальный базис валентных АО состоит из 15 орбиталей: девяти – металла, шести – лигандов; их ориентация относительно координатных осей показана на рис. 38. Только такие комбинации лигандных АО, которые направлены вдоль осей координат, будут формировать  $\sigma$ -МО с соответствующими орбиталями металла. Указанные комбинации  $\sigma$ -АО лигандов называются групповыми орбиталями. Они представлены в табл. 16.

Рис. 38. Взаимное расположение орбиталей центрального атома и лигандов в октаэдрическом комплексе, обеспечивающее образование  $\sigma$ -МО (а) и препятствующее ему (б). Показаны также групповые  $\sigma$ -орбитали лигандов (в).

Рис. 38, а, в иллюстрирует выбор групповой орбитали е-симметрии, комбинирующейся с  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью металла. Из этого рисунка ясно, почему любая комбинация  $\sigma$ -орбиталей лигандов дает нулевое перекрывание с  $t_{2g}$  d-орбиталями металла.

Таблица 16

Валентные орбитали металла и групповые орбитали лигандов в октаэдрическом комплексе  $ML_6^{k+}$  (связывающие комбинации)

Корреляционная диаграмма МО октаэдрического  $\sigma$ -комплекса, согласующаяся с данными расчетов, приведена на рис. 39. Она учитывает орбитальные взаимодействия валентных s- p- и d-АО (их общее число равно 9) с 6-ю симметризованными  $\sigma$ -орбиталями лигандов L. Подходящие по симметрии 6 АО центрального атома образуют с орбиталями лигандов 6 связывающих ( $a_{1g}$ ,  $t_{u1}$ ,  $1e_g$ ) и 6 разрыхляющих МО. 3  $t_{2g}$ -орбитали центрального атома, имеющие иную симметрию, образуют несвязывающие МО. Если каждый из шести лигандов октаэдрического комплекса вносит по 2  $\sigma$ -электрона, то устойчивой конфигурацией центрального атома будет 6-электронная. В целом, на связывающих и несвязывающих МО можно разместить 18 электронов. Этот факт объясняет известное в координационной химии *правило 18 электронов*: в устойчивых комплексах переходных ме-

таллов  $ML_n$  общее число электронов на связях M-L и несвязывающих электронов центрального атома равно 18.

Рис. 39. Диаграмма энергетических уровней октаэдрического комплекса с  $\sigma$ -связями.

Существует немало отклонений от правила 18 электронов. Например, плоские тетракоординированные и трикоординированные комплексы переходных металлов устойчивы при 16-электронной координации.

### 3.3.5. Эффект Яна-Теллера

Приближение Борна-Оппенгеймера позволяет, разделив движение электронов и ядер, использовать для анализа химических проблем только электронное уравнение Шредингера. Существует, однако, важный случай, когда поверхности потенциальной энергии, отвечающие различным электронным состояниям, настолько близки (или даже касаются друг друга), что электронные состояния в результате ядерного движения смешиваются (происходит вырождение состояний). Возникают объединенные электронно-ядерные состояния, называемые вибронными, и электронное движение становится уже более неотделимо от ядерного.

Анализ показывает, что системы, где волновая функция вырождена (например, октаэдрические и плоские комплексы d-элементов), структурно неустойчивы: всегда существуют деформации ядерной конфигурации, понижающие ее симметрию и снимающие вырождение – *эффект Яна-Теллера*.

Пересечение адиабатических поверхностей (эффект Яна-Теллера первого порядка) имеет место в высокосимметричных системах с частично заполненными связывающими и несвязывающими МО. Встречается

также ситуация, когда вырождение электронных состояний отсутствует, но орбитальное вырождение сохраняется – псевдоэффект Яна-Теллера.

Структурные деформации высокосимметричных координационных полиэдров многих комплексных соединений из-за эффектов Яна-Теллера могут носить как статический, так и динамический характер. В первом случае происходит стабилизация структуры за счет понижения симметрии. Во втором случае искажение сравнительно мало и приводит к структурам, занимающим неглубокие минимумы на поверхности потенциальной энергии системы: эти структуры совершают быстрые переходы между несколькими эквивалентными ядерными конфигурациями, т.е. находятся в состоянии вырожденного динамического равновесия. Характер искажений, вызванных эффектом Яна-Теллера, зависит от того, насколько сильно уменьшение энергии системы зависит от деформации ядерной конфигурации. Если эта зависимость значительна и обеспечивает достаточную стабилизацию при понижении симметрии комплекса, соответствующее структурное искажение имеет статический характер.

Рис. 40. Двукратно вырожденное электронное состояние октаэдрического комплекса с центральным атомом  $\text{Cu}^{2+}$  формируется равновероятными электронными конфигурациями (а)  $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$  и (б)  $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$ .

Примером статического эффекта Яна-Теллера служат октаэдрические комплексы иона  $\text{Cu}^{2+}$ , такие как  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ . Атомы меди в кристаллах этих соединений лежат в центре искаженного октаэдра: например, в кристалле  $\text{CuCl}_2$  длины четырех экваториальных связей  $\text{Cu}-\text{Cl}$  равны 2,30 Å, а остальных двух связей 2,95 Å. Причиной этому является то обстоятельство, что девять 3d-электронов центрального иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  могут разместиться на орбиталях  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -типа двумя способами (рис. 40,а,

б). Поэтому основное электронное состояние октаэдрических комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  является дважды вырожденным ( ${}^2E_g$ ) и эффект Яна-Теллера первого порядка должен привести либо к удлинению, либо к сжатию октаэдра. Такое искажение называется *тетрагональным* (рис. 41). Конкретный вид искажения иногда можно установить с помощью анализа электростатических взаимодействий (в общем случае требуется решение уравнения Шредингера, описывающего ядерное движение). Так, если в электронной конфигурации частично заполненной будет  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, лиганды в экваториальных положениях 1, 2, 3, 4 (см. рис. 35) будут сильнее притягиваться к центральному иону, что приведет к увеличению расстояний  $M-L_5$ ,  $M-L_6$  по сравнению с остальными. Именно такое тетрагональное искажение имеет место в кристаллах  $\text{CuCl}_2$ . Таким образом, электронная заселенность и симметрия высшей занятой орбитали играет важную роль в проявлении эффекта Яна-Теллера.

Рис. 41. Тетрагональное искажение октаэдрического комплекса вследствие эффекта Яна-Теллера. При частичном заполнении электронами  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали центрального атома лиганды в экваториальной плоскости будут располагаться ближе к центральному иону, при обратной ситуации – дальше.

Другой пример статического эффекта Яна-Теллера дает структура координационного узла высокоспинового комплекса  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  в кристалле  $\text{MnF}_3$ . Октаэдр, образуемый атомами F, здесь ромбически искажен вследствие двукратного вырождения  $(t_{2g})^3(e_g)$ -конфигурации и характеризуется тремя различными длинами связей Mn-F: 1.79, 1.91 и 2.09 Å.



При электронном вырождении, обусловленном заполнением электронами  $t_{2g}$ - орбиталей, эффект Яна-Теллера выражен значительно слабее и обычно носит динамический характер.

#### **4. Квантово-химический анализ межмолекулярных взаимодействий**

Межмолекулярные взаимодействия определяют механизм столкновений молекул и некоторые стадии химических реакций. Они также определяют существование молекулярных жидкостей и твердых тел и их свойства: термодинамические и кинетические характеристики, энергию сцепления, равновесную геометрию, фононные спектры и др. Межмолекулярные взаимодействия обусловлены слабыми дальнедействующими силами и лежат в пределах 1-40 кДж/моль, что, по крайней мере, на порядок меньше, чем энергия внутримолекулярной связи. Напомним, что уравнение Ван-дер-Ваальса, описывающее состояние реальных газов, содержит константу, учитывающую притяжение молекул. Поэтому силы притяжения между нейтральными атомами и молекулами на расстояниях, превышающих  $5 \text{ \AA}$ , называют ван-дер-ваальсовыми. Источниками сведений о межмолекулярных взаимодействиях служат эксперименты по рассеянию атомных и молекулярных пучков, термофизические измерения свойств жидкостей и газов, измерения энергий сублимации, фононных спектров и упругих характеристик кристаллов, спектроскопические измерения колебательно-вращательных спектров, времен спиновой и спиново-решеточной релаксации. Все эти методы дают лишь косвенную информацию, и не позволяют установить природу взаимодействий, что является задачей квантовой химии.

##### **4.1. Оценка энергии межмолекулярного взаимодействия**

Существуют два подхода к квантово-химическому описанию межмолекулярных взаимодействий. Первый из них состоит в вариационном расчете комплекса ABC... и составляющих его молекул А, В, С, ... Энергия межмолекулярного взаимодействия

$$E_{\text{межмол}} = E(\text{ABC}...) - [E(\text{A}) + E(\text{B}) + E(\text{C}) + \dots] \quad (48)$$

– маленькая величина, равная ~1% от полной энергии системы, и для ее расчета необходимо очень точно вычислять энергии каждого из компонентов. По той же причине, что и в случае расчета энергии диссоциации молекул, здесь необходим учет электронной корреляции. Кроме того, чтобы описать потенциальную поверхность вдали от равновесия ( $R > 5 \text{ \AA}$ ), нужен широкий базисный набор, близкий к хартри-фоковскому пределу.

Вычисляя энергию взаимодействия молекул вариационным методом, следует иметь в виду, что набор базисных функций, относящихся ко всем молекулам, более широк, чем базис, в котором рассчитывалась каждая молекула в отдельности. Поэтому возникает ошибка, известная как суперпозиционная ошибка базиса. Она ведет к искусственному занижению энергии комплекса, т.е. к завышенной энергии взаимодействия. Чтобы исправить эту ошибку, энергию отдельной молекулы рассчитывают в базисе, который содержит функции, центрированные на атомных центрах соседних молекул. При этом полагают, что заряды ядер последних равны нулю и берут число электронов равным таковому в рассматриваемой молекуле. Величину суперпозиционной ошибки и ее зависимость от учета электронной корреляции иллюстрирует табл. 17.

Таблица 17.

Суперпозиционные ошибки

при расчете энергии межмолекулярного взаимодействия

Другой подход состоит в использовании теории возмущений: отдельные молекулы описываются гамильтонианами  $H_A$  и  $H_B$  (рассмотрим случай двух молекул), а межмолекулярное взаимодействие  $V$  – малое на больших расстояниях – считается возмущением. Тогда

$$H = H_0 + V, \quad (49)$$

$$V = - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (50)$$

где  $H_0 = H_A + H_B$ , а и в нумеруют ядра,  $i$  и  $j$  – электроны (используются атомные единицы). На расстояниях  $R > 7 \text{ \AA}$  обменом можно пренебречь: тогда волновая функция комплекса  $\Psi$  есть произведение волновых функций молекул  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$ , а соответствующее уравнение Шредингера имеет вид

$$(H_A + H_B) \Psi_{An} \Psi_{Bm} = (E_{An} + E_{Bm}) \Psi_{An} \Psi_{Bm}, \quad (51)$$

квантовые числа  $n$  и  $m$  характеризуют состояния изолированных молекул.

Энергия прямого электростатического взаимодействия невозмущенных молекул равна

$$E_0 = \langle \Psi_{An} \Psi_{Bm} | V | \Psi_{An} \Psi_{Bm} \rangle \quad (52)$$

т.е. представляет собой среднее значение оператора возмущения, вычисленное с невозмущенными волновыми функциями (нулевой порядок теории возмущений). Выражение (52) можно переписать через электронные плотности молекул в виде

$$E_{\text{el}}^{(1)} = - \sum_a Z_a \int \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{aj}} dV_j - \sum_b Z_b \int \rho_{mm}^A(i) \frac{1}{r_{bi}} dV_i + \int \rho_{mm}^A(i) \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dV_i dV_j + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (53)$$

когда ясно видны члены, ответственные за электрон-электронное и ядер-ядерное отталкивание молекул и их электрон-ядерное притяжение.

Вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, связанные со взаимной поляризацией молекул, описываются первым и вторым порядками теории возмущений. Выражение для поляризационной энергии имеет вид:

$$E_{\text{pol}}^{(2)} = - \sum_{n,m}' \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} = E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)} \quad (54)$$

В (54) можно выделить два разных по физическому содержанию члена:

$$E_{\text{ind}}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_0^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A} \quad (55)$$

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{m, n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} \quad (56)$$

Индукционная энергия  $E_{\text{инд}}$  отвечает взаимодействию невозмущенной молекулы А с поляризованной ею молекулой В и наоборот. Энергия  $E_{\text{инд}}$  для молекул в основном состоянии всегда отрицательна, т.е. отвечает притяжению. Для нейтральных молекул индукционные силы обычно малы (за исключением длинных молекул с сопряженными связями и некоторых биополимеров).

Дисперсионная энергия  $E_{\text{дисп}}$  отвечает взаимодействию двух взаимно поляризованных электронных распределений. Она определяется квантово-

механическими флуктуациями электронной плотности и требует для расчета учета электронной корреляции. Для молекул в основном состоянии энергия  $E_{\text{дисп}} < 0$ , т.е. отвечает притяжению.

На расстояниях между молекулами  $R > 7 \text{ \AA}$  их электронные плотности перекрываются слабо, и каждый из перечисленных вкладов в энергию взаимодействия может быть приближенно представлен суммой первых членов разложения энергии в ряд Тейлора по степеням величины  $1/R$ . Это приводит к возникновению так называемых мультипольных моментов распределения заряда  $\int r^n \sigma(r) dV$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\sigma(r)$  – полная плотность заряда), которые позволяют использовать для практических расчетов различные полуэмпирические методы, а также распределение электронной плотности, измеренное с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Рассмотрим использование последнего подхода для так называемого кристаллохимического дизайна, задачей которого является конструирование новых веществ с заданными свойствами. Необходимым условием для этого является адекватное понимание картины межмолекулярных взаимодействий, определяющее упаковку молекул в кристалле. Пример мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , легко образующей комплексы с различными молекулами и обладающей в кристалле нелинейными оптическими свойствами, позволяет понять суть подхода. Упаковка молекул мочевины в кристалле показана на рис. 42. Молекулы расположены парами «голова к хвосту», образуя за счет водородных связей ленты вдоль оси  $c$  тетрагональной кристаллической ячейки. Плоскость каждой ленты перпендикулярна плоскости другой ленты, ориентированной в противоположном направлении. Расчет помогает понять причину такой организации кристалла. В табл. 18 показаны вычисленные значения энергий взаимодействия молекулы 1 с соседними молекулами мочевины в кристалле. Они показывают, что максимальное взаимодействие имеет место именно вдоль оси  $c$ , а следующее по величине

– между молекулами в соседних лентах. Это и приводит к наблюдаемой упаковке молекул в кристалле. Уместно добавить, что расчет дает полную энергию межмолекулярного взаимодействия ( $-90,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), весьма близкую к экстраполированной к 0 К энергии сублимации кристалла мочевины ( $98,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Рис. 42. Упаковка молекул мочевины в кристалле (штриховые линии - водородные связи). Цифры нумеруют молекулы, расположенные по мере удаления от 1-й молекулы.

Таблица 18

Энергии взаимодействия пар молекул мочевины  
в кристалле ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ )

При изучении взаимодействия больших молекул, представляющих биологический и фармакологический интерес, часто используют приближенные схемы. В одной из них молекулярный комплекс разбивается на молекулярные фрагменты, волновая функция каждого из которых выбирается как детерминант Слейтера, составленный из дважды занятых электронами орбиталей. Центры локализации и параметры орбиталей варьируются, чтобы обеспечить минимум энергии фрагмента (орбитали после этого не являются «правильными», ибо оказываются центрированными на связях и т.д.). Полученные оптимизированные функции используются затем для расчета МО комплекса методом самосогласованного поля (ССП). При этом удастся получить хорошие результаты при малом базисе.

В другом методе базис составляют из локализованных гибридных АО (тем самым большое число многоцентровых интегралов в методе СПП становится пренебрежимо малым по величине), к которым добавляют функции, центрированные на связях. Взаимодействие описывается с по-

мощью теории возмущений, что автоматически учитывает электронную корреляцию. Опыт показывает, что для приемлемой оценки энергии межмолекулярного взаимодействия достаточно ограничиться 3-им порядком теории возмущений.

#### 4.2. Оценка ван-дер-ваальсовых атомных радиусов

Когда молекулы в кристалле или жидкости связаны лишь ван-дер-ваальсовыми силами, то расстояния между ними определяются так называемыми ван-дер-ваальсовыми радиусами контактирующих атомов. Эти величины являются приближенными, обычно они определяются статистической обработкой данных рентгеноструктурного анализа в предположении, что радиусы либо аддитивны и  $R_{AB} = R_A + R_B$  (Полинг), либо для них справедливо среднегеометрическое соотношение  $R_{AB} = 2(R_A R_B)^{1/2}$  (Зефиров, Зоркий).

Таблица 19

Ван-дер-ваальсовы радиусы некоторых атомов (Å)

Квантово-химический способ оценки этих величин также приближенный и состоит в следующем. Результаты многих расчетов показывают, что типичная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия нейтральных молекул примерно равна  $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Тогда расчетом энергии пар атомов можно определить расстояние  $R = 2R_{\text{вдв}}$  между ними, при котором воспроизводится указанное значение энергии. Значения ван-дер-ваальсовых радиусов, полученные разными способами, даны в табл. 19.

#### 4.3. Донорно-акцепторные молекулярные комплексы

Среди молекулярных комплексов в жидкой и твердой фазах – групп связанных между собой молекул – встречаются такие, в которых одни из молекул, обладающие слабо связанными электронами, являются донорами, а другие – акцепторами электронов. Доноры и акцепторы могут быть различными. Примерами донорно-акцепторных комплексов служат системы бензол-иод, хинон-гидрохинон,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  и др. Доноры служат восстановителями или основаниями Льюиса, акцепторы – окислителями или кислотами Льюиса. Эти свойства проявляются только для определенных пар в комплексе: одно и то же соединение может быть как донором (бензол по отношению к молекуле иода), так и акцептором (бензол по отношению к щелочному металлу).

Волновая функция основного состояния донорно-акцепторного комплекса представляет собой линейную комбинацию антисимметризованных произведений нейтральных и ионизированных молекул:  $\Psi_A \Psi_D$  и  $\Psi_A^- \Psi_D^+$ . Величина вклада ионизированных состояний зависит от степени переноса электронов от одной молекулы к другой: перенос заряда стабилизирует систему. Отметим, что понятие «перенос заряда» следует понимать в том же смысле, что и понятие «валентная структура» в методе валентных связей: речь идет о включении в волновую функцию вклада состояний, отвечающих ионизированным молекулам комплекса. Реальное смещение электронов, конечно, имеет место, хотя точно определить его количественно невозможно.

Энергию взаимодействия донора и акцептора можно представить в виде суммы

$$\Delta E = \Delta E_{\text{геом}} + \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{обм}} + \Delta E_{\text{поляр}} + \Delta E_{\text{перенос заряда}} \quad . (57)$$



Составляющие энергии  $\Delta E_{\text{геом}}$ ,  $\Delta E_{\text{эл}}$ ,  $\Delta E_{\text{обм}}$ ,  $\Delta E_{\text{поляр}}$ ,  $\Delta E_{\text{перенос заряда}}$  описывают вклады, связанные с геометрическим искажением структуры при образовании комплекса, электростатическим взаимодействием, обменным отталкиванием, поляризацией и переносом заряда внутри комплекса. Последние два вклада можно визуализировать.

Рассмотрим комплекс  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ . Молекула  $\text{NH}_3$  имеет неподеленную электронную пару на атоме азота, а акцептор  $\text{BH}_3$  имеет вакантную  $2p$ -орбиталь с низкой энергией. Вклады в энергию взаимодействия приведены в табл. 20. Изменения в электронной плотности, обусловленные составляющими  $\Delta E_{\text{поляр}}$  и  $\Delta E_{\text{перенос заряда}}$ , можно визуализировать.  $\Delta E_{\text{поляр}}$  есть разность между энергией мономеров, описываемых антисимметризованным и простым (функция Хартри) произведением волновых функций каждого из них.  $\Delta E_{\text{перенос заряда}}$  есть разность между энергией комплекса и энергией мономеров, описываемых антисимметризованным произведением волновых функций каждого из них. Соответствующее перераспределение ЭП в приведено на рис. 43. Поляризация приводит к смещению электронов к молекуле  $\text{BH}_3$  и, одновременно, к смещению ЭП внутри этой молекулы из-за отталкивания от неподеленной электронной пары атома азота. Перенос заряда в основном обусловлен смещением электронов на занятую электронами  $p$ -АО атома бора. Величина переноса заряда по Малликену  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{BH}_3$  равна 0,262 э.

Таблица 20.

Величины энергетических вкладов в энергию образования  
комплекса  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  (ХФ/6-31G\*, ккал/моль).

Рис. 43. Строение комплекса  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  (а) и перераспределение электронной плотности, связанное со взаимной поляризацией мономеров (б) и пе-

реносом заряда  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{BH}_3(\text{в})$ . Значения изоповерхностей электронной плотности  $\pm 0,005$  а.е..

#### 4.4. Специфические невалентные взаимодействия

В молекулярных кристаллах встречаются ситуации, когда кратчайшие расстояния между соседними молекулами меньше, чем сумма ван-дерваальсовых радиусов контактирующих атомов. Такие факты говорят о существовании некоторых дополнительных взаимодействий между этими атомами, которые называют специфическими невалентными взаимодействиями. Понять происхождение этих взаимодействий без квантово-химического анализа невозможно.

Пример кристаллического молекулярного хлора является хорошей иллюстрацией сказанного. Молекулы  $\text{Cl}_2$  образуют в ромбической элементарной ячейке кристалла слои, параллельные плоскости  $bc$  (рис. 44, а), причем кратчайшие расстояния между соседними молекулами в этой плоскости равно  $3,284 \text{ \AA}$ . Это намного меньше, чем удвоенный ван-дерваальсов радиус атома  $\text{Cl}$  ( $3,6 \text{ \AA}$ ). Многочисленные расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле  $\text{Cl}_2$ , игнорировавшие наличие короткого контакта  $\text{Cl}-\text{Cl}$ , оказались безуспешными. Топологический анализ электронной плотности кристалла  $\text{Cl}_2$ , выполненный по результатам расчета методом Хартри-Фока, показал, что между ближайшими атомами в слое имеется критическая точка (3,-1). Это говорит о том, что в кристалле  $\text{Cl}_2$  действительно имеет место некоторое связывающее взаимодействие между молекулами. Картина лапласиана ЭП (рис. 44, б, в, г) прояснила механизм этого взаимодействия. Оказывается, области концентрации электронов в валентных оболочках атомов  $\text{Cl}$ , связанные с его неподеленными электронными парами, направлены на области пониженной электронной

плотности в соседних молекулах слоя. Из-за этого притяжение электронных пар к ядрам соседних атомов увеличено, что и приводит к укороченным контактам Cl-Cl. Интересно, что такой характер взаимодействия проявляется уже в димере  $(Cl_2)_2$  (рис. 44, в).

Рис. 44. Строение кристалла  $Cl_2$  (а) и лапласиан электронной плотности в кристалле (б) и молекулярном димере  $(Cl_2)_2$  (в).

#### 4.5. Водородная связь

Атом водорода обладает особой способностью образовывать внутри и между молекулами мостиковые связи  $X-H \cdots Y$ , соединяясь одновременно с двумя другими атомами, чаще всего с атомами C, O, N, S, Cl. Одна из этих связей по крайней мере на порядок слабее, чем обычная химическая связь (ее энергия составляет 10-40 кДж/моль) и называется водородной связью. H-связь играет исключительную роль в биологических системах, где с ее помощью реализуется взаимодействие между различными функциональными группами в жизненно важных молекулах (рис. 45). Водородная связь проявляет себя в снижении частоты валентных колебаний группы X-H и в зависимости химического сдвига протона от окружения или природы растворителя.

Рис. 45.  $\alpha$ -спираль; точками показаны водородные связи

Общий подход к описанию водородной связи не отличается от такового в случае межмолекулярных взаимодействий. Здесь также выделяют электростатическое взаимодействие невозмущенных молекул, поляризацию, перенос заряда, обменное и дисперсионное взаимодействия. Однако,

расстояния между атомами, соединенными атомом Н, лежат в пределах 2,4 – 3,0 Å. Это большой разброс расстояний, поэтому говорят о сильной, промежуточной и слабой водородной связи. В первом случае трехцентровое взаимодействие X-H...Y с делокализацией электронной плотности доминирует и без привлечения квантово-химических представлений объяснить структуру Н-связи невозможно. В последнем случае для качественных заключений достаточно использовать электростатический подход, который, впрочем, не объясняет направленный характер водородной связи.

Ясно, что форма потенциальной энергии атома Н определяется расстоянием X-H...Y, т.е. силой связи. Симметричные связи наиболее прочны.

Рис. 46. Молекулярный кластер, моделирующий кристалл дигидрата  $\alpha$ -щавелевой кислоты и деформационные электронные плотности для кластера и составляющих его молекул, связанных водородными связями.

Распределение ЭП в водородных связях иллюстрирует пример кристалла дигидрата  $\alpha$ -щавелевой кислоты (рис. 46), где присутствуют сильная Н-связь  $O_3...H_1-O_1$  (2,487 Å) и две слабые связи  $O_3-H_3...O_2$  (2,826 Å) и  $O_3-H_2...O_2$  (2,830 Å). Атомы  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  принадлежат молекуле воды. Для сильной Н-связи характерна небольшая поляризация ЭП неподеленной пары атома  $O_3$  к атому  $H_1$ ; одновременно в результате интерференции и обмена уменьшается ЭП в области, близкой к атому  $H_1$ . ЭП кластера в более слабых Н-связях близка к суперпозиции ЭП отдельных молекул. Такие наблюдения важны для правильного моделирования Н-связей в конкретных случаях.

Найдены корреляции между особенностями электронной плотности в критической точке водородной связи (значениями кривизны ЭП вдоль

связи  $\lambda_3$  и перпендикулярными ей  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) и величинами кинетической и потенциальной энергий. Они показывают (рис. 47), что по мере возрастания ковалентной составляющей водородной связи потенциальная энергия в критической точке принимает все более отрицательные значения. Возрастание кинетической энергии связано со смещением электронной плотности к атомным бассейнам связанных молекул.

Рис. 47. Корреляции между плотностью кинетической энергии (а) и плотностью потенциальной энергии (б) в критических точках водородных связей и кривизной электронной плотности в этих точках.

#### 4.6. Понятие о супрамолекулярной химии

В 70-е годы XX века возникло новое мощное направление, изучающее химическое, физическое и биологическое поведение молекулярных ансамблей, обусловленное невалентными межмолекулярными взаимодействиями, – супрамолекулярная химия. Эта наука изучает следующие основные проблемы:

- Молекулярное распознавание – выбор данной молекулой молекул субстрата и их последующее связывание.
- Супрамолекулярный катализ – преобразование связанных фрагментов в продукты в рамках рассматриваемой супермолекулы.
- Супрамолекулярные приборы – структурную организацию молекулярных систем, позволяющую им выполнять последовательность элементарных операций и реагировать на сигналы определенным образом.

- Программируемые супрамолекулярные системы – контролируемую самоорганизацию супрамолекулярных фрагментов, сопровождающуюся их строго определенным поведением.

Общим для всех этих проблем является то, что строительными блоками в сложных системах служат молекулы, объединяемые межмолекулярными силами. Для исследования супрамолекулярных систем могут быть применены все рассмотренные выше методы.

### Вопросы для самопроверки

1. Какова роль фаз атомных орбиталей при образовании МО?
2. Что такое конструктивная и деструктивная интерференция атомных орбиталей? Приведите примеры.
3. Охарактеризуйте основные представления орбитальной картины химической связи.
4. В чем состоит приближение МО ЛКАО?
5. Является ли условие одинаковой симметрии взаимодействующих АО необходимым для образования химической связи? Поясните ответ рисунками.
6. Молекулярные орбитали и их симметричная классификация.
7. Какой из молекулярных ионов (радикалов) имеет большую по сравнению с соответствующей электронейтральной молекулой энергию диссоциации: а)  $N_2^+$ ,  $N_2^-$ ; б)  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ; в)  $F_2^{2+}$ ,  $F_2^+$ ;  $F_2^-$ , г)  $B_2^+$ ,  $B_2^-$ ? Обоснуйте ответ.
8. В чем состоит анализ заселенностей орбиталей по Малликену?
9. Понятие о зарядах и порядках связей.

10. Опишите основные черты химической связи в двухатомных молекулах.
11. Опишите электронные конфигурации двухатомных молекул.
12. Пространственное распределение электронной плотности и его особенности для ковалентной и ионной связей.
13. Что такое деформационная электронная плотность?
14. В чем суть топологической теории химической связи?
15. Параметры критических точек в распределении электронной плотности как характеристики химической связи.
16. Лапласиан электронной плотности как характеристика химической связи.
17. Какой знак лапласиана электронной плотности характерен для критической точки ковалентной связи ?
18. Каков тип критической точки в межъядерном пространстве характерен для химической связи?
19. Электростатический аспект описания химической связи. Теорема Гельмана-Фейнмана.
20. Энергетический аспект описания химической связи. Теорема вириала.
21. Локализация и гибридизация орбиталей (15 баллов).
22. Дайте орбитальное обоснование модели отталкивания электронных пар Гиллеспи.
23. Модель отталкивания электронных пар и строение молекул.
24. Теория кристаллического поля.
25. Что такое параметр расщепления в теории кристаллического поля?
26. Что такое сильное и слабое поля лигандов ?
27. Комплексы сильного и слабого полей. Магнитные свойства комплексов.

28. В каких случаях ЭСКП в сильном и слабом поле лигандов одинаковы?
29. Каков критерий устойчивости координатного соединения в теории кристаллического поля.
30. Теория поля лигандов.
31. Нарисуйте связывающие МО, представляющие собой линейные комбинации d-АО иона (атома) комплексообразователя и  $\sigma$ -МО лигандов в октаэдрическом комплексе.
32. В чем состоит эффект Яна-Теллера?
33. Как оценить величины ван-дер-ваальсовых атомных радиусов?
34. Донорно-акцепторные молекулярные комплексы.
35. Специфические невалентные взаимодействия.
36. Водородная связь.
37. Одноэлектронные волновые функции в кристаллах и методы их расчета.
38. Качественная картина зонной структуры кристаллов. Уровень Ферми.
39. Зонная структура твердых тел и обусловленные ею свойства.

### **Библиографический список**

#### **Основная литература**

1. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. Многоэлектронный атом. Учеб. пособие. - М.: РХТУ, 2004.- 55с.
2. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. Квантовая химия молекул. Учеб. пособие. -М.: РХТУ, 2000.- 110 с.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. - Ростов: Феникс, 1997. -557с.



4. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. -М.: Наука. 1982.- 311с.

### Дополнительная литература

1. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. -М.: ВИНТИ, 1993.-268с.
2. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. -М: Мир, 1979.
3. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. -М: Мир, 1980.
4. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. -Л: Химия, 1986.
5. Бейдер Р. Атомы в молекулах – квантовая теория. -М: Мир, 2001. -532с.
6. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. -М.: Мир, 2001. – 518с.
7. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. -М: «Гардарика», 1999. –389с.
8. Popelier P.L.A. Atoms in Molecules: an Introduction. Pearson, H., Ed.- London, 2000.

Страниц 111

Рисунков 47

Таблиц 20

Формул 57