

**ХАРАКТЕРИСТИКИ МО, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ $1s$ -,
 $2s$ - И $2p$ -АО
ДЛЯ ГОМОЯДЕРНОЙ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ**

Комбинация АО	Символ, показы- вающий значение проекции момента импульса	Инвер- сия	Связевые свойства
$1s_a + 1s_b$	σ	g	Связывающая
$1s_a - 1s_b$	σ	u	Разрыхляющая
$2s_a + 2s_b$	σ	g	Связывающая
$2s_a - 2s_b$	σ	u	Разрыхляющая
$2p_{za} + 2p_{zb}$	σ	g	Связывающая
$2p_{za} - 2p_{zb}$	σ	u	Разрыхляющая
$2p_{xa} + 2p_{xb}$ } $2p_{ya} + 2p_{yb}$ }	π	u	Связывающая
$2p_{xa} - 2p_{xb}$ } $2p_{ya} - 2p_{yb}$ }	π	g	Разрыхляющая

Таблица 2.

Характеристики основного состояния гомоядерных молекул

Молекула	Кратность связи P	D_e , эВ	R_e , Å	Молекула	Кратность связи P	D_e , эВ	R_e , Å
H^+	1/2	2.8	1.06	C_2	2	6.4	1.24
H_2	1	4.75	0.74	N_2^+	2 1/2	8.9	1.12
He_2^+	1/2	3.0	1.08	N_2	3	9.9	1.10
He_2	0	—	—	O_2^+	2 1/2	6.6	1.12
Li_2	1	1.13	2.67	O_2	2	5.2	1.21
Be_2	0	—	—	F_2	1	1.4	1.42

B ₂	1	3.0	1.59	Ne ₂	0	-	-
----------------	---	-----	------	-----------------	---	---	---

Таблица 3.
Электронные конфигурации и характеристики связи некоторых
гетероядерных молекул

Молекула	Валентная электронная конфигурация	Длина связи, Å	Кратность связи	D _e [*] , эВ
LiH	$(2s_{Li}1s_H)^2$	1,595	1	1,5
HF	$(2s_F)^2(2p_{yF})^2(2p_{zF})^2(\sigma_{sH}-2p_{xF})^2$	0,917	1	4,4
LiF	$(1s_{Li})^2(1s_F)^2(2s_F)^2(2p_F)^2(2p_F)^2(\sigma_{sLi}-p_{xF})^2$	1,564	1	4,1
CN	$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^1$	1,172	2,5	8,2
CO	$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$	1,128	3	11,1
NO	$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi^* 2p)$	1,151	2,5	7,0

Заряды на атомах в топологической теории определяются интегрированием Э в пределах бассейнов.

Пример: Заряды на атомах в молекуле H₂O, вычисленные разными способами и в разных базисах

Метод/ Базис	Малликен	Левдин	Бейдер	
HF/STO-3G	O	-0.366	-0.253	-0.821

	H	0.183	0.127	0.411
HF/4-31G	O	-0.785	-0.569	-0.998
	H	0.393	0.284	0.499
HF/6-31G**	O	-0.674	-0.454	-1.226
	H	0.337	0.227	0.613
MP2/6-31G**	O	-0.647	-0.438	-1.162
	H	0.323	0.219	0.581

Вывод: величины атомных зарядов зависят от способа их определения

Таблица 5

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

Связь	$R_e, \text{Å}$	$\rho, \text{э}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho, \text{э}\cdot\text{Å}^{-5}$	$\lambda_1, \text{э}\cdot\text{Å}^{-5}$	$\lambda_2, \text{э}\cdot\text{Å}^{-5}$	$\lambda_3, \text{э}\cdot\text{Å}^{-5}$	ϵ
C-C	1.530	1.52	-9.94	-9.11	-9.11	8.28	0.00
C=C	1.322	2.25	-22.30	-16.12	-13.23	7.04	0.22
C≡C	1.194	2.69	-30.46	-15.46	-15.46	0.46	0.00
C-H (C ₂ H ₆)	0.960	1.55	-8.78	-13.01	-13.01	16.24	0.00
C-H (C ₂ H ₄)	1.071	1.40	-5.47	-13.22	-5.24	12.99	1.52
C-H (C ₂ H ₂)	1.043	1.42	-7.12	-10.26	-10.24	13.38	0.00

Таблица 6. Характеристики атомных взаимодействий в терминах свойств электронной плотности и плотности кинетической энергии в критической точке связи

Характеристики ЭП в критической точке r_b						Характеристики кинетической энергии (a.e.)		
$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1/λ_3	$g_{\perp}(r_b)/g_{ }(r_b)$	$g(r_b)/\rho(r_b)$	

СВЯЗИ КОВАЛЕНТНОГО ТИПА

0.2728	-1.3784	-0.9917	-0.9917	0.6049	1.64	-	0.06	
0.1250	-0.1983	-0.0998	-0.0998	0.0014	71.3	4.65	0.40	
0.7219	-3.0500	-1.9337	-1.9337	0.8175	2.37	17.89	0.87	
0.5933	-2.0353	-1.6460	-1.6460	1.2568	1.31	5.11	0.88	
0.5513	-1.0127	-1.4730	-1.4730	1.9333	0.76	2.85	0.88	

СВЯЗИ ПО ТИПУ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК

0.0367	0.2501	-0.0774	-0.0774	0.4049	0.19	0.000	1.47	
0.0543	0.4655	-0.0897	-0.0897	0.6449	0.14	0.090	1.94	
0.0198	0.0623	-0.0247	-0.0240	0.1110	0.223	0.415	0.81	

Таблица 7. Топологические и энергетические характеристики ковалентных связей в терминах локальных свойств электронной плотности и плотности и энергии

молекула	связь	$\rho(r_b)$ э·Å ⁻³	$\nabla^2\rho(r_b)$ э·Å ⁻³	g (r _b)		h _e (r _b) a.e.
				v (r _b) a.e.		
LiH	Li—H	0.274	3.786	0.041	-0.043	-0.002
BeH ₂	Be—H	0.604	4.138	0.606	-0.890	-0.284
CH ₄	C—H	1.870	-23.579	0.039	-0.245	-0.206
H ₂ O	O—H	2.639	-58.842	0.082	-0.528	-0.446
HF	H—F	2.729	-92.607	0.099	-0.862	-0.763
F ₂	F—F	2.606	-0.045	0.353	-0.717	-0.364
CO	C≡O	3.421	23.608	1.159	-2.074	-0.915

Таблица 8.

Гибридные орбитали для разных случаев строения молекул

Гибридная орбиталь	Форма молекулы	Пример
sp	Линейная	BeH_2
sp^2	Плоская тригональная	BCl_3
sp^3	Тетраэдрическая	CH_4
dsp^2	Плоский квадрат	K_2PtCl_4
d^2sp^3	Октаэдрическая	SF_6
dsp^3	Тригональная бипирамида	PCl_5
d^4sp^3	Додекаэдр	$K_4Mo(CN)_8$

Таблица 9.

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

q	Конфигурация	q	Конфигурация
2	Линейная или уголковая	8	Квадратная антипризма
3	Равносторонний треугольник	9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами
4	Тетраэдр		
5	Тригональная бипирамида, квадратная пирамида	10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
6	Октаэдр	11	Икосаэдр без одной вершин
7	Октаэдр с дополнительной вершиной; Пентагональная бипирамида		

	Тригональная призма с дополнительной вершиной	12	Икосаэдр
--	--	----	----------

Таблица Геометрия структуры молекул типа AX_mE_n без кратных связей

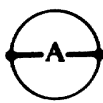















Общее число электронных пар	Тип AX_mE_n	Конфигурация		Примеры	
2	AX_2			$BeH_2, HgCl_2$	
3	AX_3			$BF_3, Al(CH_3)$ $SnCl_2$	
	AX_2E				
4	AX_4			CH_4, BH_4^- NH_3, H_3O^+	
	AX_3E				
5	AX_2E_2			H_2O, SCl_2	
	AX_5				
	AX_4E				PCl_5
	AX_3E_2				
6	AX_2E_3			SCl_4 ClF_3 XeF_2	
	AX_6				
	AX_5E				SF_6 IF_5
	AX_4E_2				
7	AX_7			XeF_4 IF_7	
	AX_6E				
8	AX_8			$Ba(H_2O)_6, TaF_8^{3-}$	

Таблица 11.

Гибридные орбитали для разных случаев строения молекул

Гибридная орбиталь	Форма молекулы	Пример
sp	Линейная	BeH_2
sp^2	Плоская тригональная (равносторонний треугольник)	BCl_3
sp^3	Тетраэдрическая	CH_4, CF_4
dsp^2	Плоский квадрат	K_2PtCl_4
d^2sp^3	Октаэдрическая	SF_6
dsp^3	Тригональная бипирамида	PCl_5
d^4sp^3	Додекаэдр	$K_4Mo(CN)_8$

Таблица 12.

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

КЧ	Конфигурация связей	Тип гибридизации	Пример молекулы
2	Линейная	sp, dp	$[Ag(NH_3)_2]^+$;
	Угловая	ds	
3	Треугольная	sp^2, ds^2, dp^2	$Fe[N(SiMe_3)_2]_3$;
	Пирамидальная	d^2p	$Mo(CO)_3$
4	Тетраэдрическая	sp^3, d^3s	$Ni(CO)_4$;
	Плоская	dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	Тригональная бипирамида	$d_z^2 sp^3, d^3 sp$	$Fe(CO)_5$
	Квадратная пирамида	$d_{x^2-y^2} sp^3, d^3 sp, d^4 s$	$[MnCl_5]^{2-}$

6	Октаэдрическая	d^2sp^3	$Cr(CO)_6$;
	Тригональная призма	d^4sp, d^5p, d^3p^3	$Re[(Ph_2C_2S_2)_3]$
	Пентагональная бипирамида	d^3sp^3	$[Mo(CN)_7]^{5-}$; $[UO_2F_5]^{3-}$
7	Одношапочный октаэдр	d^5sp, d^4sp^2	$Mo[(CN(трет-$
8	Додекаэдр	d^4sp^3	$[Mo(CN)_8]^{4-}$
	Квадратная антипризма	d^5p^3	$[TaF_8]^{3-}$

Таблица 13

Представления симметрии для d-орбиталей при различных случаях симметрии

Координационное число	Конфигурация	Точечная симметрия	d-АО и их симметричные обозначения				
			d_z^2	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4	Тетраэдр	T_d	e	e	t_2	t_2	t_2
4	Квадрат	D_{4h}	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e	e
5	Квадратная пирамида	C_{4v}	a_1	b_1	b_2	e	e
5	Тригональная бипирамида	D_{3h}	a_1	e'	e'	e''	e''
6	Октаэдр	O_h	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}

Таблица 14. Распределение электронов в октаэдрических комплексах для слабого и сильного поля лигандов, рассчитанные экспериментальные значения магнитных моментов комплексов.

Число элект-ронов	Централь-ный ион	Слабое поле лигандов			Сильное поле л	
		электронная конфигурация	число неспарен-ных элект-ронов	теоре-тичес-кий маг-нитный мо-мент β_M	эксперимен-тальный маг-нитный мо-мент β_M	электронная конфигурация
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	$(t_g)^1$	1	1,73	1,65—1,78	—
2	V ³⁺	$(t_g)^1(t_g)^1$	2	2,83	2,75—2,85	—
3	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	$(t_g)^1(t_g)^1(t_g)^1$	3	3,87	3,7—4,0	—
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	$(t_g)^1(t_g)^1(t_g)^1(e_g)^1$	4	4,90	4,75—5,00	$(t_g)^2(t_g)^1(t_g)^1$
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	$(t_g)^1(t_g)^1(t_g)^1(e_g)^1(e_g)^1$	5	5,92	5,65—6,10	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^1$
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	$(t_g)^2(t_g)^1(t_g)^1(e_g)^1(e_g)^1$	4	4,90	4,3—5,7	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2$
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^1(e_g)^1(e_g)^1$	3	3,87	4,3—5,2	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^1$
8	Ni ²⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^1(e_g)^1$	2	2,83	2,8—3,5	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^1(e_g)^1$
9	Cu ²⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^1$	1	1,73	1,7—2,2	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^1$
10	Zn ²⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^2$	0	0	0	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^2$

Таблица 15. ЭСКП для комплексов центральных ионов с различными электронными конфигурациями (в единицах Dq) в различных полях лигандов

Центральный ион		Октаэдр		Квадрат		Тетраэдр*
электронная конфигурация	примеры	слабое поле	сильное поле	слабое поле	сильное поле	слабое поле
d^0	$\text{Na}^+, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0	0
d^1	$\text{Ti}^+, \text{V}^{4+}, \text{U}^{4+}$	-4	-4	-5,14	-5,14	-2,67
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	-8	-8	-10,28	-10,28	-5,34
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	-12	-12	-14,56	-14,56	-3,56
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	-6	-16	-12,28	-19,70	-1,78
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Os}^{3+}$	0	-20	0	-24,84	0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$	-4	-24	-5,14	-29,12	-2,67
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Rh}^{2+}$	-8	-18	-10,28	-26,56	-3,56
d^8	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$	-12	-12	-14,56	-24,56	-3,56
d^9	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$	-6	-6	-12,28	-12,28	-1,76
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$	0	0	0	0	0

* Поскольку тетраэдрические комплексы сильных полей неизвестны, данные расчета для них не приводятся.

Таблица 16

Валентные орбитали металла и групповые орбитали лигандов

в октаэдрическом комплексе ML_6^{k+} (связывающие комбинации)

Металл	Лиганд	Представление симметрии
$4s$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}
$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	t_{1u}
$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	
$4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	
$3d_z^2$ ($3d_{z^2-x^2-y^2}$)	$\frac{1}{\sqrt{12}}(-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$	e_g
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	
$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$	-	t_{2g}