

Я.К. СЫРКИН и М.Е. ДЯТКИНА

Я.К. СЫРКИН
и
М.Е. ДЯТКИНА

ХИМИЧЕСКАЯ
СВЯЗЬ И
СТРОЕНИЕ
МОЛЕКУЛ

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
и
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

1946

ГОСХИМИЗДАТ • 1946

Я. К. СЫРКИН и М. Е. ДЯТКИНА

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

*Допущено Всесоюзным Комитетом
по делам Высшей школы при СНК СССР
в качестве учебного пособия
для химических факультетов университетов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1946 ЛЕНИНГРАД

В книге изложено современное состояние вопроса о природе химических сил и о валентности. Наряду с теорией книга содержит экспериментальные данные по энергиям связей, межатомным расстояниям, частотам колебаний, дипольным моментам и другим характеристикам молекул, полученным путем применения физических методов исследования.

Книга рассчитана на широкий круг химиков. Главы 16, 17 и 18 предназначены для лиц, желающих познакомиться с математической стороной вопроса и с расчетными методами.

Книга является учебным пособием для химических факультетов университетов по курсу „Строение вещества“.

К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания
и отзывы об этой книге по адресу:
Москва, Новая пл. 10, подъезд 11. Госхимиздат.*

Отв. редактор *Х. С. Багдасарьян*

Техн. редактор *М. С. Лурье*

Сдано в набор 25/VIII 1945 г.

Подписано к печати 2/IV 1946 г.

А 01190.

Ф ормат 60×92¹/₁₆.

Печатных листов 36³/₄.

Уч.-издат. листов 51.

Типогр. знаков в 1 печ. листе 51.200.

Тираж 10 000 экз.

Заказ № 1565.

Цена 30 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Глава I. Атом водорода	
1. Атом Резерфорда-Бора	9
2. Волновые свойства материи	12
3. Волновое уравнение	14
4. Уравнение Шредингера	17
5. Атом водорода в волновой механике	20
Глава II. Периодическая система	
6. Переход к многоэлектронным атомам	29
7. Запрет Паули и электронные уровни	31
8. Распределение электронов в атомах	33
9. Периодичность свойств	49
Потенциалы ионизации 51. Сродство к электрону 54. Электроотрицательность 55.	
Глава III. Гомеополярная (ковалентная) связь	
10. Развитие учения о химической связи	58
11. Молекулярный ион водорода H_2^+	60
12. Молекула водорода H_2	74
13. Учет принципа Паули	80
14. Результаты расчета молекулы водорода	85
Глава IV. Насыщаемость и направленность валентностей	
15. Насыщаемость валентностей. Локализованные связи	89
16. Направленные валентности	93
17. Гибридизация	96
18. σ - и π -связи	99
Глава V. Резонанс валентных структур	
19. Бензол	104
20. Сопряженные связи	108
21. Нафталин	110
22. Другие ароматические углеводороды	116
23. Свободные радикалы	120
Бирадикалы 123.	
Глава VI. Резонанс гомео- и гетерополярного состояний	
24. Гетерополярная связь	125
25. Связи промежуточного типа	129
26. Валентные состояния	134
Водород 135. Гелий 135. Литий 135. Бериллий 135. Бор 136. Кислород 137. Углерод 139. Азот 141. Фтор 145. Внеш- ний резонанс 146. Сера 149. Фосфор 152. Хлор 152.	
27. Альтернирующая полярность	153

Глава VII. Метод молекулярных орбит

28. Молекулярные орбиты	157
29. Распределение электронов в двухатомных молекулах . . .	162
30. Трехэлектронная связь	166
31. Молекулярные орбиты в многоатомных молекулах	167
32. Сопоставление двух методов	168

Глава VIII. Спектральные данные по двухатомным молекулам

33. Общая характеристика молекулярных спектров	171
34. Потенциальные кривые	175
35. Опытный материал	180
Двухатомные молекулы из одинаковых атомов 182. Гидриды 184. Оксиды и нитриды 186. Молекулярные ионы 188. Изотопные молекулы 189.	
36. Орто- и параводород	191

Глава IX. Частоты колебаний и межатомные расстояния в многоатомных молекулах

37. Эффект Рамана-Мандельштама-Ландсберга	197
38. Характеристические частоты	202
Карбонильная связь 204. Двойная связь $C \equiv C$ 209. Тройная связь $C \equiv C$ 212. Связи с азотом 212. Аналитические применения Раман-эффекта 213.	
39. Межатомные расстояния	215
Связи CC 215. Связь CH 218. Связи CO 218. Связь CS 220. Связи CN 220. Связи $CHal$ 224. Связи NN , NO и OO 226.	
40. Ковалентные радиусы	227

Глава X. Дипольные моменты

41. Диэлектрическая поляризация	232
42. Рефракция	237
Неорганические соединения 237. Органические соединения 241.	
43. Дипольные моменты и ионный характер связей	247
44. Полярность углеводородов	256
45. Дипольные моменты соединений алифатического ряда . . .	259
Галогенозамещенные 260. Альдегиды 263. Нитрилы 264.	
46. Дипольные моменты соединений ароматического ряда . . .	265
Знак и направление момента 269. Дизамещенные бензола 270. Производные дурола и мезитилена 274. Производные нафталина 275. Гетероциклические соединения 278. Дипольный момент свободного радикала 281.	
47. Дипольные моменты и конфигурация	282
Диполярная структура аминокислот 283.	

Глава XI. Энергии связей

48. Аддитивность энергий связей в органических соединениях .	285
49. Отклонения от аддитивности	291
Изомерный эффект 291. Энергия резонанса 294. Кето-энольная таутомерия 302.	
50. Энергии связей в неорганических соединениях	303

Глава XII. Межмолекулярное взаимодействие

51. Ван-дер-ваальсовы силы	311
52. Ван-дер-ваальсовы молекулярные соединения	320
53. Молекулярные соединения с участием новых валентных состояний	321
54. Водородная связь	325
Ассоциация в растворах 330. Диоксанный эффект 332. Свойства жидкостей с водородными связями 333.	
55. Внутримолекулярная водородная связь	336
56. Внутреннее вращение	340

Глава XIII. Химическая связь в кристаллах

57. Элементы	348
Типы структур 348. Неметаллы 351. Металлы 357. Сплавы 362.	
58. Молекулярные кристаллы	367
Лед 370.	
59. Координационные решетки	371
60. Ионные кристаллы	374
61. Расстояния в ионных кристаллах	381
Ионные радиусы 382.	
62. Галогениды	388
63. Гидриды, оксиды, гидроксиды и анионы кислородных кислот	393
64. Силикаты	400
65. Сульфиды и некоторые другие соединения	406

Глава XIV. Комплексные соединения

66. Валентные состояния атомов с <i>d</i> -электронами	410
Направленность валентностей 415.	
67. Магнитные свойства	418
68. Карбонилы металлов	430
69. Нитрозилы и нитрокомплексы	438
70. Цианиды	441
71. Галогениды	452
72. Аммиакаты и гидраты	455
73. Внутрикмплексные соединения	463
74. Выводы	467

Глава XV. Строение бороводородов

75. Диборан B_2H_6	469
76. Другие бороводороды	473

Глава XVI. Расчет трехэлектронной проблемы по методу Слетера. Энергия активации

77. Взаимодействие атома с молекулой	480
78. Метод Слетера	481
79. Энергия активации	504

Глава XVII. Многоэлектронная проблема. Энергия резонанса

80. Четырехэлектронная проблема	509
81. Вычисление элементов векового уравнения методом остров Паулинга	512
Расчет молекул бутадиепта, бензола и фульвена 515.	
82. Вычисление энергии резонанса по методу молекулярных орбит	524
83. Сравнение вычисленных энергий резонанса с опытными значениями	526
84. Цветность	527

Глава XVIII. Математические дополнения

85. Решение уравнения Шредингера для атома водорода (к гл. I)	529
86. Направленные валентности (к гл. IV)	536
87. Гибридные функции (к гл. IV)	540
88. Колебательные и вращательные уровни (к гл. VIII)	545
89. Уравнение Клаузиуса-Моссотти (к гл. X)	549
90. Уравнение Ланжевена-Дебая (к гл. X)	553
91. Дипольные моменты связей (к гл. X)	555
92. Деформационный, ориентационный и дисперсионный эффекты (к гл. XII)	559
93. Нулевая энергия электронного газа (к гл. XIII)	564

Авторский указатель	568
Указатель соединений	572
Предметный указатель	586



ПРЕДИСЛОВИЕ

Еще недавно наши знания о микромире атомов и молекул были очень ограничены. В настоящее время положение существенно изменилось. Современная квантовая (волновая) механика позволила понять природу химической связи, зависимость валентности от электронной структуры атомов, насыщаемость и направленность валентностей, природу межмолекулярного взаимодействия, происхождение энергии активации, природу цветности и в некоторых случаях механизм химических реакций. Вместо формальной структурной теории XIX в. и примитивных электростатических представлений начала XX в. мы располагаем гораздо более совершенной физической теорией, которая может служить отправной точкой для дальнейшего успешного развития учения о химической связи и строении молекул.

Большой размах и развитие в настоящее время получили и экспериментальные методы изучения молекул, которые дают возможность определять энергии связей, межатомные расстояния, валентные углы, частоты колебаний, энергетические уровни, дипольные и магнитные моменты, конфигурацию атомов в кристаллах и другие свойства. Большие успехи достигнуты именно благодаря тесной связи теории и эксперимента. Уже сейчас имеющийся опытный материал и новые идеи в области строения молекул могут плодотворно применяться в самых разнообразных областях физической, неорганической и органической химии.

В последнее время в США, Англии и других странах появилось довольно много монографий, посвященных проблеме химической связи, теории органической химии и современным физическим методам исследования молекул. Это указывает на то, что в данной области уже накопился достаточный материал, представляющий значительный интерес для широких кругов химиков.

Настоящая книга представляет собой попытку заполнить существующий пробел по этому вопросу в русской химической литературе. Она рассчитана на широкий круг химиков, работающих в различных областях химии и интересующихся современными структурными представлениями. Мы попытались изложить как применение идей квантовой механики к химическим проблемам, так и экспериментальный материал в области строения молекул. В гл. III мы подробно остановились на теории Гейтлера и Лондона, лежащей в основе наших представлений о гомеоплярной химической связи. Изложение ведется так, чтобы читатель смог следить за всеми деталями математических выкладок и развитием физических идей. Это позволяет читателю критически отнестись к предмету, поскольку он видит все приближения и упрощения, которые делаются в ходе выводов для получения окончательных результатов. Хотя эта глава изобилует математическими формулами, чтение ее

не требует специальных математических познаний. По нашему мнению подробное ознакомление с теорией Гейтлера и Лондона необходимо для химика, желающего познакомиться с современным состоянием учения о химической связи.

В последующих главах при рассмотрении теории насыщаемости и направленности валентностей, резонанса валентных структур, резонанса гомеоплярного и ионного состояний, валентных состояний атомов мы ограничились изложением основных идей, отсылая читателя, интересующегося расчетными деталями, к математическим дополнениям и к главам XVI и XVII, где дан подробный расчет многоэлектронной проблемы по методу Слетера.

При изложении экспериментального материала мы не ставили себе задачу дать сводку всех имеющихся результатов, а выделили лишь то, что по нашему мнению нужно для понимания структуры молекул.

Авторы выражают благодарность рецензенту издательства проф. А. А. Жуховицкому за ряд замечаний, а также проф. М. Н. Олевскому, прочитавшему математическую часть книги.

ГЛАВА I

АТОМ ВОДОРОДА

1. Атом Резерфорда-Бора

Физические открытия конца XIX и начала XX вв. привели к заключению, что атом не является неделимым. Экспериментально было доказано, что каждый атом состоит из ядра очень малых размеров, порядка 10^{-12} — 10^{-13} см, в котором сосредоточена подавляющая часть его массы. В поле ядра двигаются электроны — атомы отрицательного электричества, с зарядом e , равным $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. и массой $9,1 \cdot 10^{-28}$ г. Атомы разных элементов отличаются друг от друга массой, зарядом ядра и числом электронов.

Бор впервые высказал предположение, что заряд ядра в единицах e представляет порядковый номер элемента. Впоследствии эту идею развил Ван-ден-Брок. Открытие Мозли было веским доводом в пользу такого предположения. Наконец, прямыми опытами Чадвик в 1923 г. доказал, что порядковый номер равен заряду ядра и, следовательно, числу электронов в атоме. Опыты Резерфорда привели к созданию ядерной модели атома. Исходя из этой модели, Бор попытался построить динамику атома. При этом ему пришлось дополнить классическую механику новыми постулатами.

Мы знаем атом как стабильную систему из ядра и электронов. Классическая электродинамика не может объяснить стабильность такой системы. На почве старых представлений нельзя построить устойчивый атом. Статическая модель противоречит опытам Резерфорда. Она неприемлема для физиков, видящих в атоме сложную динамику, отражающуюся в спектре, и бессильна в вопросах химической связи.

Ядерная модель атома Резерфорда была динамической: электроны двигаются по орбитам вокруг ядра, к которому они притягиваются по закону Кулона. Напрашивалась аналогия между атомом и планетной системой. Однако такая динамическая модель противоречит классической электродинамике, так как атом с электроном, вращающимся вокруг ядра, представляет собой миниатюрную антенну, излучающую энергию, в результате чего электрон должен упасть на ядро. Боровский атом водорода стабилен с точки зрения классических представлений лишь в течение 10^{-11} сек., после чего электрон должен упасть на ядро. Обычная планетарная модель с электронными орбитами — это, быть может, простой и наглядный механический образ, но, к сожалению, он очень далек от действительности.

Стабильность атома, его существование в дискретных состояниях, способность поглощать энергию лишь определенными порциями — все

то, что вытекает из спектральных данных и из опытов Франка и Герца, составило содержание новых постулатов атомной механики. Бор постулировал, что атому присуще многообразие стационарных состояний и дополнил, таким образом, старую механику новыми квантовыми условиями. Из всего бесчисленного множества орбит, по которым могут двигаться электроны, в боровском атоме водорода разрешаются только те, для которых выполняется квантовое условие, а именно: момент количества движения электрона по орбите, mvr может принимать не произвольные, а только строго определенные значения:

$$mvr = \frac{n\hbar}{2\pi}, \quad (1)$$

где m — масса электрона, v — скорость, r — радиус орбиты, \hbar — постоянная Планка, так называемый универсальный квант действия, равный $6,6 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек, а n — целые положительные числа (1, 2, 3, 4...). Согласно Бору электрон, двигаясь по таким орбитам, не излучает электромагнитной энергии.

Для этих избранных орбит Бор пишет наряду с уравнением (1) условие уравнивания центростремительной (кулоновской) силы и центробежной:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона.

Уравнения (1) и (2) приводят к следующему выражению для радиуса дозволённых орбит:

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{4\pi^2me^2}. \quad (3)$$

Электрон может двигаться только по орбитам, радиусы которых относятся друг к другу, как квадраты целых чисел. Радиус первой орбиты равен:

$$a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2me^2} = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (4)$$

радиус второй орбиты равен $4a$, радиус третьей орбиты равен $9a$ и т. д. Потенциальная энергия атома равна:

$$V = -\frac{e^2}{r}; \quad (5)$$

кинетическая энергия равна:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r}. \quad (6)$$

Отсюда полная энергия равна:

$$E = V + T = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2me^4}{n^2\hbar^2}. \quad (7)$$

При переходе с более далекой орбиты (с энергией E_2) на более близкую (с энергией E_1), электрон излучает квант света с энергией

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2me^4}{\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (8)$$

где ν — частота испускаемого света.

Отсюда:

$$v = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (9)$$

где R — константа Ридберга, равная $\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$.

Блестящим успехом теории Бора было то, что формулы (8) и (9) прекрасно подтвердились на опыте и, таким образом, впервые было дано теоретическое выражение для константы Ридберга.

Модель атома водорода приводит к главному квантовому числу n , от которого зависит энергия. Зоммерфельд развил боровскую теорию в сторону наглядной механической детализации. Сложное движение электрона Зоммерфельд разлагает на простые движения соответственно числу степеней свободы. Каждое простое движение квантуется. В результате наряду с круговыми орбитами появляются эллиптические. Орбиты ориентируются во внешнем поле. Вместо одного квантового числа состояние атома определяется тремя числами — n , l и m ; из них l связано с моментом количества движения электрона по орбите, а m — с ориентацией орбиты в магнитном поле.

Теория Бора имеет большое значение для спектроскопии, но в решении проблемы химической связи она оказалась бессильной: она не давала возможности подойти к структуре даже простейших молекул. Попытки Паули¹ и Ниссена² произвести расчет на основании теории Бора простейшей молекулярной системы, т. е. молекулярного иона водорода H_2^+ , состоящего из одного электрона, движущегося в поле двух ядер, привели к неудовлетворительным результатам. В рамках теории Бора эта молекула, существующая реально (энергия связи 61 ккал), оказалась нестабильной. Теория Бора натолкнулась на ряд непреодолимых трудностей также при расчете молекулы водорода. Позднее оказалось, что даже в применении к спектроскопии теория Бора недостаточна.

В атоме Бора новое искусственным образом сочетается со старым. Постулаты Бора являются привеском к старой механике. В этой искусственной связи недостаток теории Бора. Классическая теория вообще оказалась бессильной перед атомной динамикой. Откуда эта беспомощность? Как всегда, при наличии противоречий необходимо пересмотреть основные понятия и избавиться от того, что принималось не критически, а в силу „привычки“.

Недостаточность классической теории происходит от того, что она различие микро- и макро-мира сводит просто к масштабам. Представление об орбитах и миниатюрных планетных системах является явно неудовлетворительным.

Квантовые условия дискретности, которые в теории Бора вводятся в атом извне и накладываются на классическую механику, должны непосредственно вытекать из правильно сформулированной общей теории. Роль такой теории сыграла квантовая или волновая механика, творцами которой являются де-Бройль, Шредингер, Гейзенберг и Дирак.

¹ Pauli, Ann. d. Phys. 68, 177 (1922).

² N i e s s e n, Dissertation, Utrecht, 1922.

2. Волновые свойства материи

Создание современной атомной механики стало возможным благодаря принципиально новой идее, высказанной де-Бройлем¹ относительно волнового характера материи. Если раньше атомы и электроны трактовались как дискретные частицы, то, согласно новой идее, им приписывается двойственность в том смысле, что частицы могут обладать как корпускулярными, так и волновыми свойствами. Такого рода двойственность уже ранее была обнаружена при изучении световых явлений.

Развитие учения о свете прошло несколько этапов. Ньютон представлял себе свет как совокупность корпускул, т. е. частиц, подчиняющихся законам механики, творцом которой был сам Ньютон. С этой точки зрения было дано объяснение законов распространения и преломления света. Однако опыты по интерференции и дифракции света заставили отказаться от корпускулярной и перейти к волновой теории. Последняя полностью объясняла весь опытный материал того времени, вследствие чего корпускулярная теория была отвергнута и забыта до начала XX в., когда положение существенно изменилось.

Появились экспериментальные данные, не укладывающиеся в рамки волновой теории. Укажем на закономерности, наблюдаемые в явлениях фотоэффекта и эффекта Комптона, которые можно объяснить, если рассматривать лучистую энергию как поток отдельных частиц или квантов света — фотонов. Энергия каждого кванта света однозначно определяется частотой ν и равна $h\nu$ (где h — постоянная Планка). Количество движения фотона равно $\frac{h\nu}{c}$ (где c — скорость света).

При рассмотрении всей совокупности опытного материала казалось, что одни явления, например дифракция и интерференция, могут быть объяснены только с волновой точки зрения, тогда как другие явления, например фотоэффект и эффект Комптона, требуют признания корпускулярной природы света. До работы де-Бройля эта двойственность была обнаружена только для световых явлений, и никому не приходило в голову, что атомы и электроны, корпускулярная природа которых была подтверждена всей совокупностью физического и химического опыта, тоже могут обладать волновыми свойствами, т. е. тоже обнаруживать двойственную природу.

Де-Бройль предположил, что с движущейся материальной частицей ассоциируется волна, длина которой λ определяется выражением

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (10)$$

где m — масса частицы, v — ее скорость.

Опытные данные подтвердили гипотезу де-Бройля. В 1927 г. Девиссон и Джермер² экспериментально обнаружили на кристаллах никеля дифракцию электронов. Явление это оказалось совершенно сходным с дифракцией рентгеновских лучей на кристаллических решетках. Ди-

¹ de Broglie, Ann. de Physique, 10, 3, 22 (1925).

² Davisson and Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927); Proc. Nat. Acad. Sci. 14, 317, 619 (1927).

фракционные картины не оставляют сомнений в волновом характере обоих явлений.

В опытах Девиссона и Джермера и впоследствии Томсона¹ было подвергнуто проверке соотношение де-Бройля (10). Подтверждением правильности соотношения де-Бройля может служить сравнение расстояний в решетках, полученных из рентгеновских данных, с расстояниями, найденными из опытов по дифракции электронов с использованием формулы (10) (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Межатомные расстояния, определенные рентгенографически и электронографически

Вещество	Расстояния в Å, определенные из дифракции		Вещество	Расстояния в Å, определенные из дифракции	
	рентгеновских лучей	электронов		рентгеновских лучей	электронов
Алюминий . .	4,063	4,035	Железо . . .	2,87	2,85
Золото	4,06	3,99—4,20	Серебро . . .	4,08	4,11
Платина . . .	3,91	3,89	Медь	3,60	3,66
Свинец	4,92	4,99	Олово	2,86	2,86

Результаты опытов по дифракции электронов являются несомненно триумфом соотношения де-Бройля. Впоследствии опыты Девиссона и Джермера были многократно повторены разными исследователями, и в настоящее время дифракция электронов, наряду с дифракцией рентгеновских лучей, стала мощным методом исследования структуры молекул и кристаллов.

Формула де-Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$ была первоначально подтверждена дифракцией электронов. В позднейших опытах Эстермана и Штерна² была обнаружена также дифракция α -частиц (ионов He^{++}), масса которых, как известно, в 7360 раз больше массы электрона. Таким образом, соотношение де-Бройля оказывается применимым не только к электронам, но и к любым другим частицам. Однако длина волн де-Бройля для частиц с большой массой чрезвычайно мала. Действительно, формула де-Бройля приводит к следующим значениям для длин волн, ассоциированных с различными материальными частицами (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что уже для частицы с массой в 1 г длина де-бройлевской волны крайне мала и для экспериментального обнаружения ее необходима дифракционная решетка с периодом 10^{-27} см, в то время как кристаллы, используемые в качестве дифракционных решеток, обладают периодом порядка расстояния между атомами, т. е. 10^{-8} см.

¹ Thomson, Proc. Roy. Soc., A 117, 600 (1928); 119, 651 (1928); обзор см. Thomson and Cochraine, Theory and Practice of Electron Diffraction, London 1939.

² Esterman, Stern, Z. Phys. 61, 95 (1930).

ТАБЛИЦА 2

Длины волн, ассоциированных с материальными частицами

Частица	Масса, г	Скорость, см/сек	Длина волны де-Бройля, см
Электрон медленный	$9 \cdot 10^{-28}$	1	7,27
То же	$9 \cdot 10^{-28}$	100	0,0727
Электрон, уск. пот. 1 V	$9 \cdot 10^{-28}$	$5,94 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^{-7}$
То же, уск. пот. 100 V	$9 \cdot 10^{-28}$	$5,94 \cdot 10^8$	$1,22 \cdot 10^{-8}$
α -Частица, уск. пот. 100 V	$6,6 \cdot 10^{-24}$	$6,94 \cdot 10^6$	$1,43 \cdot 10^{-10}$
То же, из радия	$6,6 \cdot 10^{-24}$	$1,51 \cdot 10^9$	$6,56 \cdot 10^{-13}$
Частица в 1 г со скоростью 1 см/сек	1	1	$6,6 \cdot 10^{-27}$
Теннисный мяч	46	2500	$5,71 \cdot 10^{-32}$

Естественно поэтому, что волновые свойства макрочастиц никогда не были обнаружены. Применение классической механики к крупным частицам по этой причине нигде не вступало в противоречие с опытом. Микромеханика должна быть сформулирована так, чтобы учесть волновые свойства материи. Она должна быть применима и к любым макро-частицам, переходя в пределе в уравнения классической механики.

3. Волновое уравнение

В качестве иллюстрации волновых процессов обычно рассматривается распространение волн вдоль струны, которые возникают, если вывести какой-либо участок струны из положения равновесия, или возникновение волн на поверхности воды, вызванное, например, брошенным камнем. Если в упругой среде имеется колеблющаяся частица, то ее колебания будут передаваться от одной точки к другой, что приводит к возникновению волн.

Для изучения законов распространения волн естественно обратиться к рассмотрению движения частиц, являющихся источниками волнового процесса, т. е. упругих вибраторов или осцилляторов. Вибратор совершает колебания под влиянием силы, стремящейся вернуть его к положению равновесия. В случае гармонического осциллятора эта возвращающая сила прямо пропорциональна смещению:

$$F = -k\psi, \quad (11)$$

где F — сила, ψ — смещение, k — коэффициент пропорциональности, так называемая константа возвращающей силы. Знак минус показывает, что при смещении частицы возвращающая сила тянет ее обратно.

По второму закону Ньютона произведение массы частицы на ускорение равно действующей на нее силе:

$$m \frac{d^2\psi}{dt^2} = F. \quad (12)$$

Из (11) и (12) следует, что

$$m \frac{d^2\psi}{dt^2} = -k\psi. \quad (13)$$

Функциями, удовлетворяющими этому дифференциальному уравнению, являются, например, синус и косинус

$$\psi = a \sin \omega t, \quad (14)$$

где a и ω — некоторые постоянные величины. В этом нетрудно убедиться, подставив эту функцию в уравнение (13). Вычислим для этого ее производные по времени:

$$\frac{d\psi}{dt} = a\omega \cos \omega t, \quad (15)$$

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = -a\omega^2 \sin \omega t. \quad (16)$$

Из (13), (14) и (16) следует, что

$$m \frac{d^2\psi}{dt^2} = -m a \omega^2 \sin \omega t = -k\psi = -ka \sin \omega t. \quad (17)$$

Таким образом, при

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (18)$$

функция

$$\psi = a \sin \sqrt{\frac{k}{m}} t \quad (19)$$

действительно удовлетворяет уравнению гармонического колебания. Решением уравнения будет также косинус

$$\psi = b \cos \omega t. \quad (20)$$

Уравнению (13) удовлетворяет и линейная комбинация приведенных выше решений, т. е. сумма их с произвольными коэффициентами. Действительно, если

$$\psi = a \sin \omega t + b \cos \omega t, \quad (21)$$

то при

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

имеем:

$$m \frac{d^2\psi}{dt^2} = -k\psi. \quad (13)$$

Это свойство уравнений подобного типа, т. е. то, что сумма или любая линейная комбинация частных решений также является решением (принцип суперпозиции), будет играть в дальнейшем весьма существенную роль. Решение уравнения (13) можно записать и в более сжатой форме:

$$\psi = A e^{i\omega t},$$

или

$$\psi = B e^{-i\omega t}$$

или, наконец, в общем виде

$$\psi = A e^{i\omega t} + B e^{-i\omega t}. \quad (22)$$

Это нетрудно проверить двукратным дифференцированием.

Очевидно, что введение комплексных функций, содержащих мнимую единицу $i = \sqrt{-1}$, не вносит ничего „мнимого“ в описываемые процессы, — это лишь в некоторых случаях более удобная математическая форма записи.

Решение дифференциального уравнения второго порядка (13) должно содержать две константы, определяемые из дополнительных условий задачи. Напишем, например, решение уравнения в виде:

$$\psi = a \cos(\omega t - \varphi), \quad (23)$$

где a и φ — неопределенные постоянные.

Тогда в момент времени $t = \frac{\varphi}{\omega} \cos(\omega t - \varphi)$ примет максимальное значение, равное единице, и смещение будет равно a . Максимальное смещение a называется *амплитудой колебания*. В момент времени $t = 0$ смещение $\psi_0 = a \cos \varphi$. Таким образом, φ означает начальную фазу колебания, а $\omega t + \varphi$ означает фазу в момент времени t . Величина $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, называемая *круговой частотой*, является мерой числа колебаний, а $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ означает число колебаний в единицу времени или *частоту*. Обратная величина частоты $T = \frac{1}{\nu}$ называется *периодом колебания*.

Осциллятор, находящийся в одной точке упругой среды, будет передавать колебания смежным с ним точкам. Их колебания будут подчиняться тому же уравнению (13), но с другой начальной фазой: в среде будет распространяться волна. Если скорость ее распространения равна c , то точка, находящаяся на расстоянии $\lambda = cT$ от источника колебаний, будет колебаться в одной с ним фазе. Расстояние λ называется *длиной волны*.

Пусть из точки A (рис. 1) распространяются поперечные колебания с амплитудой a в направлении $A \rightarrow B$. Точка M , находящаяся на расстоянии x от A , займет через время t положение M_1 . Расстояние $MM_1 = \psi$. Если время распространения колебаний от A до M равно τ , а точка A уже колеблется в течение времени t , то время колебания точки M равно:

$$t - \tau.$$

Уравнение колебательного движения будет в этом случае:

$$\psi = a \sin 2\pi\nu(t - \tau). \quad (24)$$

Но $\tau = \frac{x}{c}$, где c — скорость распространения колебания. Отсюда

$$\psi = a \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{\nu x}{c} \right) = a \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right). \quad (25)$$

Из уравнения (25) находим:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 \psi \quad (26)$$

и

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \quad (27)$$

Для трехмерного случая уравнения (27) и (26) принимают вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}; \quad (28)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi. \quad (29)$$

Это и есть так называемое *волновое уравнение*.

Уравнения (28) и (29) можно переписать в другой форме:

$$\Delta \psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}; \quad (30)$$

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi. \quad (31)$$

Здесь Δ так называемый оператор Лапласа, обозначающий, что от функции ψ необходимо взять сумму вторых производных по x , y и z , т. е. символ Δ обозначает сокращенную запись для выражения:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

4. Уравнение Шредингера

Для построения атомной механики есть разные пути. Можно использовать представление о волновых свойствах материальных частиц и соотношение де-Бройля. Кроме этого метода, принадлежащего Шредингеру, есть и другие методы, предложенные Дираком и Гейзенбергом. Все эти методы являются эквивалентными, но отличаются различной сложностью математического аппарата. В этой книге мы пользуемся методом Шредингера (что делает и большинство авторов) не из-за принципиальных преимуществ этого метода, а потому, что он проще в математическом отношении.

В основе волновой механики лежит уравнение Шредингера. К этому уравнению можно подойти, если ввести соотношение де-Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (10)$$

в волновое уравнение (31), известное из классической физики.

Перед тем как подставить выражение для λ в (31), мы несколько преобразуем его. Кинетическая энергия равна

$$T = E - V = \frac{mv^2}{2}, \quad (32)$$

где T — кинетическая энергия частицы, V — потенциальная энергия, E — полная энергия.

Из уравнения (32) следует, что

$$v = \sqrt{\frac{2}{m} (E - V)}. \quad (33)$$

Подставив полученное выражение для скорости в уравнение (10), можно связать длину де-Бройлевской волны с энергией частицы:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}}. \quad (34)$$

Остается сделать лишь последний шаг и подставить выражение для длины волны в волновое уравнение (31). При этом получается *волновое уравнение Шредингера* для одной частицы:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (35)$$

Эта операция никоим образом не может рассматриваться как вывод уравнения Шредингера.

Прежде всего возникает вопрос о физическом смысле функции ψ применительно к материальным частицам.

Познакомимся с толкованием, которое дает современная физика, на конкретном примере. Применим уравнение Шредингера к электрону в атоме водорода. Для этого достаточно подставить в уравнение (35) вместо потенциальной энергии ее значение $-\frac{e^2}{r}$, где r — расстояние электрона от ядра

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (36)$$

При решении этого уравнения мы получим ψ как функцию от координат электрона. Выражение для ψ не отвечает какому-нибудь привычному физическому образу, с которым мы встречаемся, например, в боровской модели атома, тогда как ψ^2 имеет наглядный смысл¹, а именно $\psi^2 dv$, (где dv — элемент объема, равный $dx dy dz$) означает вероятность того что электрон находится в объеме dv , т. е., что его координаты лежат между x и $x + dx$, y и $y + dy$, z и $z + dz$.

Наши сведения об электроне в атоме носят статистический характер. Электрон не локализован. Он может находиться в любой области вокруг ядра, правда с разной степенью вероятности в разных местах.

Если вероятность нахождения электрона в некоторой области пространства равна $1/10$, то это можно истолковать так, что электрон в своем движении проводит в этой области $1/10$ часть времени, тогда как $9/10$ времени он находится в других местах. Возможна, однако, и другая наглядная интерпретация. Вообразим, что электрон „размазан“ по всему пространству в виде непрерывного „облака“; тогда вероятность нахождения его в данной области, равная $1/10$, означает, что в этой области всегда пребывает $1/10$ часть всего облака, т. е. $\psi^2 dv$ дает ту долю всего заряда, которая находится в объеме dv .

¹ Точнее, наглядный смысл надо приписать выражению $\psi\psi^*$, где ψ^* — комплексно-сопряженная функция. Если напишем комплексную функцию в форме $\psi = a + bi$, то сопряженная с ней ψ^* имеет вид $a - bi$. Для $\psi = e^{i\varphi}$ сопряженная функция будет $\psi^* = e^{-i\varphi}$. Произведение $\psi\psi^* = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2$ всегда является действительным. Для действительных функций $\psi\psi^* = \psi^2$. Для упрощения мы будем в дальнейшем рассматривать только действительные функции. Это отнюдь не уменьшает общности наших выводов, так как все свойства ψ -функций могут быть доказаны как для действительных, так и для комплексных функций; для последних, правда, несколько более сложно.

Эта величина пропорциональна плотности электронного облака в данном участке.

Из этого видно существенное отличие механики волновой от механики классической и боровской. Уравнения классической механики дают возможность вычисления точных значений координат и скоростей для любого момента времени t , если известны их начальные значения. Бор получил уравнение, по которому, казалось, тоже можно было точно рассчитать траекторию и скорость электрона. Волновая механика, как видим, приводит совсем к другому результату. Она вместо определенной орбиты дает только вероятность пребывания электрона в разных участках пространства вокруг ядра.

Можно показать, что попытка локализации боровской орбиты встречает непреодолимые трудности. Действительно, для установления „орбиты“ необходимо определить хотя бы две точки траектории электрона, т. е. „осветить“ атом светом, длина волны которого имеет тот же порядок величины, что и размер орбиты, т. е. 10^{-8} см. Квант света соответствующей длины волны имеет частоту $3 \cdot 10^{18}$ сек $^{-1}$ и, следовательно, энергию $E = h\nu = 285\,000$ ккал (в расчете на 1 грамм-атом). Между тем потенциал ионизации атома водорода, т. е. работа удаления электрона на бесконечное расстояние, равняется 312 ккал. Это значит, что при освещении атом получает в 913 раз больше энергии, чем нужно для ионизации, и вместо того чтобы „увидеть“ траекторию электрона, мы отбросим электрон на бесконечно большое расстояние от ядра. Очевидно, что поставленный опыт не даст нам никаких сведений об орбите в боровском смысле.

Статистический характер квантово-механических выводов не представляет ничего неприятного для химика. Действительно, если квантовая механика может объяснить, как будет видно дальше, процесс сближения атомов и показать, что двум атомам энергетически выгодно соединиться в молекулу, то тем самым будет дан удовлетворительный ответ на вопрос о природе химических сил.

Физическая интерпретация квадрата функции ψ налагает на нее некоторые требования. Так как $\psi^2 dv$ определяет вероятность нахождения электрона в объеме dv или, в другой трактовке, — долю электронного облака, приходящуюся на объем dv , то, очевидно, ψ^2 , а также ψ должно в данной точке иметь одно значение, а не несколько, т. е. функция ψ должна быть однозначной.

Далее ψ должно обращаться в нуль на бесконечности: $\psi_\infty = 0$, так как, хотя электрон в атоме водорода можно себе представить размазанным, но естественно, что на очень больших расстояниях от ядра плотность облака должна быстро убывать, стремясь к нулю. Кроме того, функция ψ должна быть непрерывной.

Если просуммировать все значения вероятностей для всех областей пространства, т. е. взять интеграл от ψ^2 по всему объему, то мы должны получить единицу, так как вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства равна достоверности

$$\int \psi^2 dv = 1. \quad (37)$$

Это соотношение называется условием нормировки к единице.

Уравнение Шредингера с указанными дополнительными условиями имеет решение не при любых, а только при определенных значениях величины E . В математике давно уже были известны подобные уравнения, которые встречаются в ряде проблем математической физики. Решения этих уравнений с дополнительными условиями существуют только для так называемых собственных или характеристических значений параметров. Каждому собственному значению соответствует одна или несколько собственных функций, являющихся решением уравнения. Так, из решения уравнения колебаний струны следует, что возможны только такие колебания, при которых вдоль струны укладывается целое число полуволин:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{L}{n},$$

где λ — длина волны, L — длина струны, n — любое целое число: 1, 2, 3...

Уравнение Шредингера также имеет решение только для вполне определенных дискретных значений E . Как и в случае струны, собственные значения связаны с целыми числами. Квантование энергии, которое было в теории Бора постулатом, появляется в новой механике автоматически, как результат решения математической задачи. В этом сам Шредингер видит преимущество волновой механики по сравнению с боровской. В своей работе, озаглавленной „Квантование как проблема собственных значений“¹, он пишет:

„В этом сообщении я хочу показать, сперва для простейшего случая атома водорода, что обычные правила квантования могут быть заменены другим постулатом, в котором не содержится никаких упоминаний о целых числах. Напротив, введение целых чисел происходит столь же естественным путем, как, например, при решении задачи о колеблющейся струне, где число узлов является целочисленным. Новая концепция может быть обобщена, и я полагаю, что она глубоко проникает в истинную природу квантовых законов“.

5. Атом водорода в волновой механике

Строгое решение уравнения Шредингера для атома водорода² приводит к заключению, что энергия атома может принимать только дискретные значения, которые определяются выражением, совпадающим с формулой Бора (7). То, что было в теории Бора наиболее ценным, а именно возможность теоретического вычисления константы Ридберга, сохранилось и в новой механике.

Набор собственных значений E дает возможные энергетические уровни, которые отвечают определенным состояниям атома. Каждому состоянию соответствуют свои собственные функции, описывающие поведение электрона в атоме. Зная эти функции, можно найти вероятность пребывания электрона в разных местах и представить себе вид электронного облака, отвечающего данному состоянию. Основное состояние атома соответствует минимальной энергии. Более высокие значения энергии отвечают возможным возбужденным состояниям.

¹ Schrödinger, Ann. d. Phys. 79, 361 (1926).

² См. гл. XVIII, 85.

В боровской механике основное состояние означало, что электрон движется по первой орбите ($n = 1$). Возбужденным состояниям отвечали более далекие орбиты ($n = 2, 3$ и т. д.).

Как показывает решение уравнения Шредингера, состояние электрона в атоме водорода определяется тремя квантовыми числами: n , l и m соответственно трем степеням свободы движения в пространстве.

Число n , от которого зависит энергия, называется главным квантовым числом. Для данного n число l (побочное квантовое число) может принимать все целочисленные значения от 0 до $n - 1$. При данном l третье квантовое число m (магнитное) может принимать все целочисленные значения от $+l$ до $-l$. Всего таких значений имеется $2l + 1$, а именно: $+l, +l - 1, +l - 2 \dots + 2, +1, 0, -1, -2 \dots -l$.

В волновой механике целочисленность n , l и m и ограничение возможных значений l и m получаются автоматически. Наименьшее значение l равно нулю. В теории Бора l определяло малую полуось эллиптической орбиты. Поэтому счет l начинался с единицы. Значение $l = 0$ было невозможно, так как эллипс, соответствующий этому значению, вырождается в прямую, и электрон в своем движении должен пронизывать ядро. Так как спектроскопический опыт требовал введения l , равного нулю, то в построенной спектроскопистами векторной модели атома это значение уже фигурировало, хотя оно и противоречило тому наглядному смыслу, который приписывался числу l . Таким образом опыт ввел коррективы в теорию Бора.

Квантовая механика, как видим, лучше передает спектроскопический опыт, чем боровская. Наглядная трактовка n , l и m , связанная с осями эллиптических орбит и их ориентацией, теперь отпадает. Можно сказать лишь, что главное квантовое число n связано по формуле (7) с полной энергией атома в данном состоянии, а l и m с моментом количества движения. Момент количества движения равен $\sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$, а его проекция на ось z равна $\frac{mh}{2\pi}$ (в теории Бора соответственно получались значения $\frac{lh}{2\pi}$ и $\frac{mh}{2\pi}$).

Если n равно единице, то l может быть равно только нулю. Если $n = 2$, то l может иметь два значения: $l = 0$ и $l = 1$. Состояния с $l = 0$ (при любом n) называются s -состояниями, а с $l = 1$ называются p -состояниями. Электроны в этих состояниях называются s - и p -электронами. При $l = 0$ m может быть равно только нулю. При $l = 1$ m может иметь три значения: 0, $+1$ и -1 . Таким образом, в пределах одного главного квантового числа возможно одно s -состояние и три p -состояния.

Для главного квантового числа $n = 3$ возможны следующие состояния: одно с $l = 0$ (s -состояние), три с $l = 1$ (p -состояния с $m = 0, +1, -1$) и пять с $l = 2$ ($m = 0, +1, -1, +2, -2$), всего девять состояний. Состояния с $l = 2$ называются d -состояниями.

Состояния с $l = 3$ называются f -состояниями. Их может быть семь: ($m = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$).

Легко найти общее число состояний для любого n . Каждому значению l соответствует $2l + 1$ состояний с разными m , а каждому n , в свою

очередь, n значений l . Просуммировав $(2l + 1)$ по всем возможным значениям l , т. е. от 0 до $n-1$, найдем полное число состояний с данным n :

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (38)$$

Как будет видно далее, число n^2 играет большую роль в периодической системе. Полная система низших состояний атома водорода от $n=1$ до $n=4$ приведена в табл. 3.

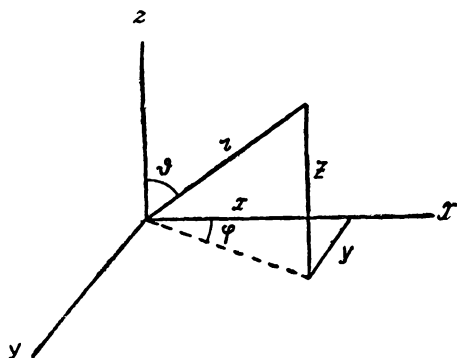


Рис. 2. Связь сферических координат r , ϑ , φ с декартовыми x , y , z .

Энергия атома водорода зависит только от n — главного квантового числа, но не от l и m . Для $n=2$ возможны 4 состояния: $l=0$, $m=0$ и $l=1$, $m=0$, $+1$, -1 . Энергии их равны, но описывающие их функции отличаются друг от друга. Здесь мы впервые встречаемся с явлением вырождения. Оно заключается в том, что одному значению энергии отвечает не одна, а несколько функций, т. е. не одно, а несколько состояний.

Явление вырождения играет в волновой механике и, в частности, в проблеме химической связи большую роль.

В табл. 4 приведены решения уравнения Шредингера для первых трех энергетических уровней атома водорода. Функции ψ выражены через расстояние электрона от ядра r и углы ϑ и φ , определяющие направление в пространстве. Связь сферических координат r , ϑ , φ с декартовыми x , y , z видна из рис. 2.

ТАБЛИЦА 3
Состояния электрона в атоме водорода

$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$
	$l = 1$	$m = 0, m = +1, m = -1$
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$
	$l = 1$	$m = 0, m = +1, m = -1$
	$l = 2$	$m = 0, m = +1, m = -1, m = +2, m = -2$
$n = 4$	$l = 0$	$m = 0$
	$l = 1$	$m = 0, m = +1, m = -1$
	$l = 2$	$m = 0, m = +1, m = -1, m = +2, m = -2$
	$l = 3$	$m = 0, m = +1, m = -1, m = +2, m = -2, m = +3, m = -3$

ТАБЛИЦА 4

Волновые функции атома водорода

 $(a - \text{радиус первой боровской орбиты, равный } 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ см})$

$n = 1, l = 0, m = 0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$
$n = 2, l = 0, m = 0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$
$n = 2, l = 1, m = 0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \vartheta$
$n = 2, l = 1, m = \pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \vartheta \cos \varphi$
	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \vartheta \sin \varphi$
$n = 3, l = 0, m = 0$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi a^3}} \left(27 - 18\frac{r}{a} + 2\frac{r^2}{a^2}\right) e^{-\frac{r}{3a}}$
$n = 3, l = 1, m = 0$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a^3}} \left(6 - \frac{r}{a}\right) \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{3a}} \cos \vartheta$
$n = 3, l = 1, m = \pm 1$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a^3}} \left(6 - \frac{r}{a}\right) \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{3a}} \sin \vartheta \cos \varphi$
	$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a^3}} \left(6 - \frac{r}{a}\right) \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{3a}} \sin \vartheta \sin \varphi$
$n = 3, l = 2, m = 0$	$\psi_{3d_z} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi a^3}} \frac{r^2}{a^2} e^{-\frac{r}{3a}} \left(3 \cos^2 \vartheta - 1\right)$
$n = 3, l = 2, m = \pm 1$	$\psi_{3d_{x+z}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a^3}} \frac{r^2}{a^2} e^{-\frac{r}{3a}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$
	$\psi_{3d_{y+z}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a^3}} \frac{r^2}{a^2} e^{-\frac{r}{3a}} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
$n = 3, l = 2, m = \pm 2$	$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r^2}{a^2} e^{-\frac{r}{3a}} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$
	$\psi_{3d_{x+y}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r^2}{a^2} e^{-\frac{r}{3a}} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi$

Каждому состоянию отвечает определенное распределение электрона, т. е. свой вид электронного облака. Как мы увидим дальше, это весьма существенно для химии, так как связи между атомами образуются преимущественно в направлениях наибольшей плотности электронных облаков.

Для основного состояния $1s$ ($n = 1; l = 0$) функция ψ зависит только от расстояния от ядра r , но не от углов ϑ и φ . Функция ψ_{1s} изображена на рис. 3 (верхняя кривая). Вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра или, точнее, в шаровом слое между r и $r + dr$ равна:

$$D(r) dr = \psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a}} dr. \quad (39)$$

Она не зависит от углов ϑ и φ . Это означает, что атом водорода в основном состоянии обладает сферической симметрией, т. е. одинаково ве-

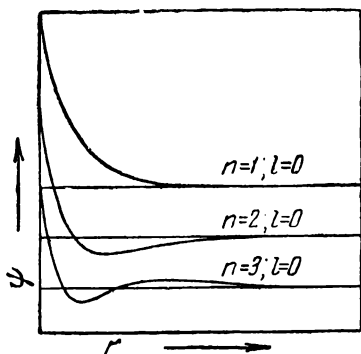


Рис. 3. Зависимость ψ_{1s} , ψ_{2s} и ψ_{3s} от r .

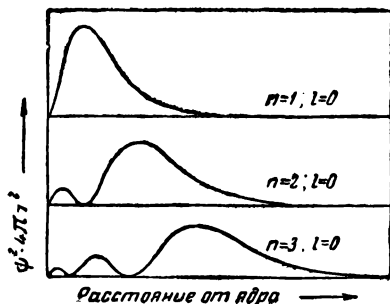


Рис. 4. Вероятность нахождения электрона в зависимости от расстояния от ядра для состояний $1s$, $2s$ и $3s$.

роятно найти электрон на равных расстояниях от ядра, независимо от направления.

Функция $D = \psi^2 \cdot 4\pi r^2$ изображена на рис. 4 (верхняя кривая). Этот график позволяет сделать интересные выводы о вероятности нахождения электрона в атоме. Функция имеет максимум, т. е. существует область, где вероятнее всего найти электрон. Положение максимума можно найти, приравняв производную $\frac{dD}{dr}$ нулю:

$$\frac{dD}{dr} = \frac{8}{a^3} r e^{-\frac{2r}{a}} - \frac{8}{a^4} r^2 e^{-\frac{2r}{a}} = 0. \quad (40)$$

Из (40) получается, что

$$r = a = 0,528 \text{ \AA}, \quad (41)$$

т. е. максимальная плотность электронного облака находится на расстоянии от ядра, точно равном боровскому радиусу первой орбиты.

Если в атоме Бора электрон мог находиться только на этом расстоянии от ядра, то в волновой механике данное местоположение лишь

наиболее вероятно; с меньшей степенью вероятности электрон может оказаться и в других местах. Электрон может находиться на любом расстоянии от ядра, но из рис. 4 видно, что после максимума соответствующая вероятность быстро падает с увеличением расстояния.

Теперь мы можем представить себе атом водорода в основном состоянии следующим образом. Ядро окружено непрерывным электронным облаком, имеющим форму шара (рис. 5). Вероятность нахождения электрона в некотором шаровом слое возрастает по мере удаления от ядра, достигает наибольшего значения на расстоянии $0,528 \text{ \AA}$ и затем спадает. Уже на расстоянии в 1 \AA плотность невелика. Это квантовомеханическое представление атома водорода существенно отличается от боровского.

Перейдем к рассмотрению возбужденных состояний атома водорода. При $n=2l$ может быть равно нулю или единице. В первом случае, в состоянии с $n=2, l=0, m=0$, функция ψ_{2s} также зависит только от радиуса, но не от углов ϑ и φ , т. е. электронное облако тоже обладает сферической симметрией.

Однако функция $2s$ -электрона сильно отличается от функции $1s$ -электрона. Функция ψ_{1s} равна нулю только на бесконечности. Функция ψ_{2s} обращается в нуль еще и при некотором конечном значении r (рис. 3, средняя кривая). В точке, где $\psi=0, \psi^2$ или вероятность нахождения электрона также равна нулю (рис. 4, средняя кривая).

Электронное облако $2s$ -электрона можно себе представить следующим образом. Плотность этого облака по мере удаления от ядра возрастает и проходит через невысокий максимум, затем спадает до нуля, далее снова увеличивается и проходит через второй более высокий максимум, положение которого соответствует радиусу второй боровской орбиты. Суммарное электронное облако имеет вид шарика, окруженного сферической оболочкой (рис. 5).

При $l=1$ волновые функции зависят уже не только от расстояния электрона от ядра, но и от направления, т. е. от углов ϑ и φ .

В чем заключается отличие p -электронов от рассмотренных выше s -электронов?

В теории Бора-Зоммерфельда эллиптические орбиты с одним и тем же значением n , но разными l отличались своим эксцентриситетом, т. е. степенью вытянутости. При этом $\frac{l}{n}$ представляло отношение малой полуоси эллипса к большой. Однако квантовая механика заставляет отказаться от боровских и зоммерфельдовских орбит.

Энергетически, при одном и том же главном квантовом числе, p -состояния не отличаются от s -состояний, так как полная энергия зависит только от n . Однако момент количества движения будет различным для разных l .

Если изобразить ψ -функции графически, то оказывается, что при $l=1$ электронное облако имеет форму более или менее вытянутой „восьмерки“ (рис. 5 и 6). Вместо сферической симметрии s -электронов возникает некоторое преимущественное направление с наибольшей плотностью. Это обстоятельство будет играть в дальнейшем важную роль, так как оно связано с образованием направленных валентностей.

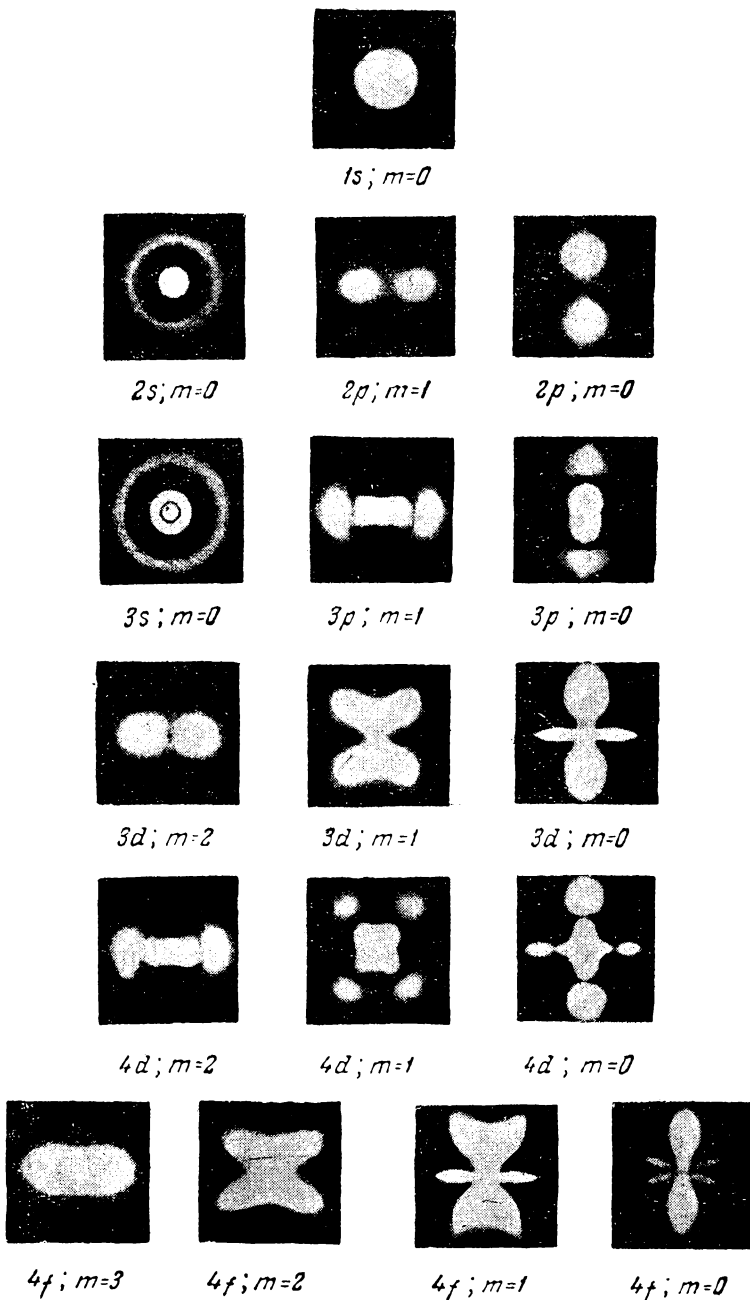


Рис. 5. Вид электронных облаков по Уайту.

Волновые функции с одинаковым l и разными значениями m описывают такие состояния, у которых моменты количества движения одинаковы, но различно ориентированы в пространстве. В старой квантовой

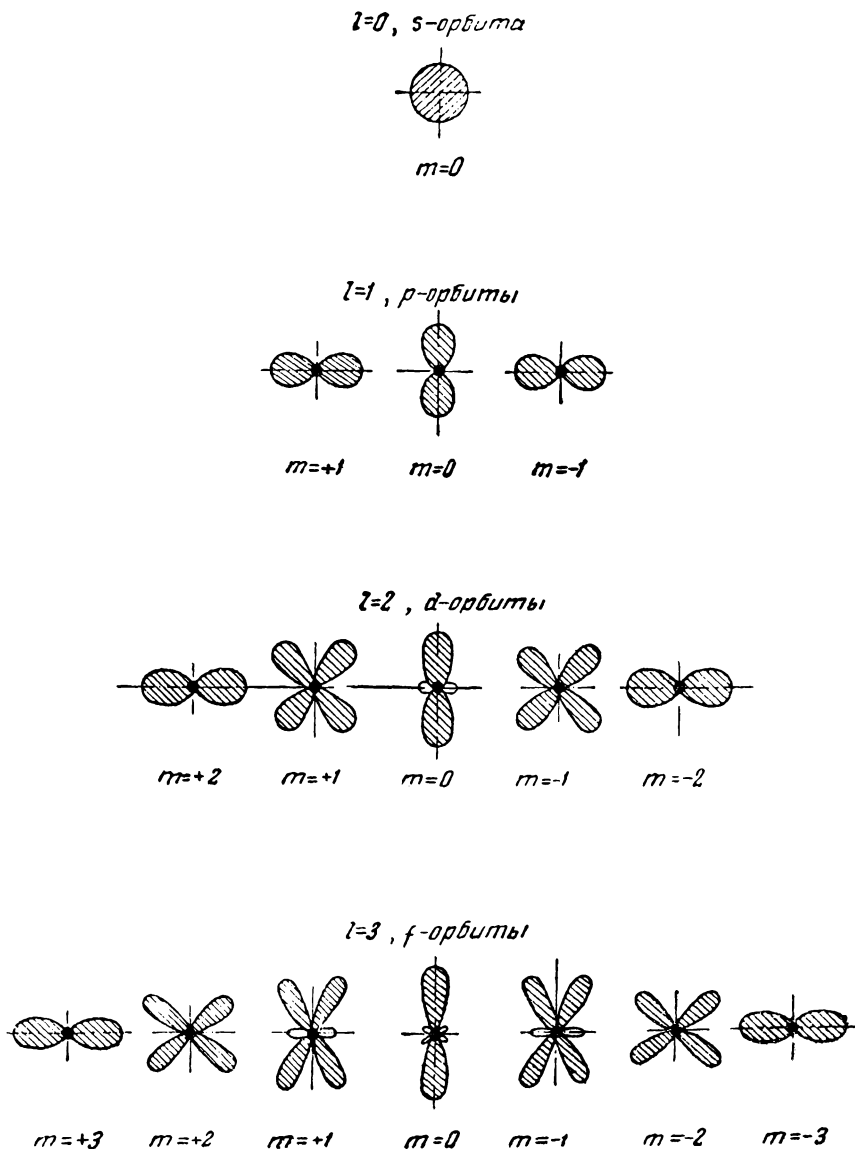


Рис. 6. Модели электронных облаков.

теории это соответствовало разным ориентациям плоскости орбиты по отношению к фиксированной оси. При $m = \pm l$ плоскость орбиты перпендикулярна к этой оси, а при других значениях m наклонена под

разными углами. Согласно волновой механике „восьмерки“ облаков p -электронов с разными m перпендикулярны друг к другу.

Рассмотрим свойства электронов с главным квантовым числом $n = 3$. В этом случае облако $3s$ -электрона также обладает сферической симметрией. То же относится к любым s -состояниям независимо от главного квантового числа.

При $n = 3$, $l = 0$ волновая функция обращается в нуль два раза (кроме $r = \infty$), так что существуют две области, в которые электрон не попадает при своем движении. Облако $3s$ -электрона помимо внутреннего шара имеет две внешние сферические оболочки (рис. 5). Последний максимум совпадает с радиусом третьей боровской орбиты. Облака p -электронов с $n = 3$ сходны с рассмотренными выше для $2p$ -состояний.

При $n = 3$ впервые появляются d -состояния ($l = 2$). Таких состояний пять: $m = +2, +1, 0, -1, -2$. В состояниях с $m = \pm l$ (т. е. $m = \pm 2$ для d -электронов, $m = \pm 3$ для f -электронов и т. д.) электронные облака имеют форму восьмерок (рис. 5 и 6). При $l = 2$ и $m = \pm 1$ имеются два равноправных преимущественных направления (соответственно двум осям, около которых сконцентрированы восьмерки). В случае $l = 2$ и $m = 0$ два направления, как видно из рис. 6, неравноценны.

ГЛАВА II

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

6. Переход к многоэлектронным атомам

Наши знания о строении атомов позволяют объяснить закон периодичности, лежащий в основе таблицы Менделеева.

То, что сделано Менделеевым, иногда недостаточно оценивалось. Не следует думать, что Менделеев просто написал на карточках свойства элементов, составил нечто вроде картотеки, и при этом заметил, что при расположении элементов по величине атомных весов наблюдается периодическая повторяемость свойств.

При составлении таблицы Менделееву пришлось преодолеть значительные трудности. Из 64 элементов, которые были в то время известны, далеко не все уложились в таблицу. Менделееву пришлось изменить ряд атомных весов, принятых в то время. Урану приписывался атомный вес 120; Менделеев исправил это число, поставив вместо него 240. В связи с этим для окиси урана он предложил формулу UO_3 вместо формулы Пелиго U_2O_3 . Атомный вес бериллия был исправлен с 13 на 9, индия — с 75,6 на 113, тория — с 116 на 232, церия — с 92 на 138. Были исправлены и установлены также атомные веса платины, осмия, иридия, золота, титана, лантана, итрия и эрбия. Чтобы уложить элементы в систему, пришлось в ряде случаев изменить установленный порядок чередования. Нужно было, конечно, глубокое убеждение в верности закона, чтобы решиться на изменение общепринятых в то время атомных весов и формул.

Однако нельзя сказать, чтобы в периодической системе в ее первоначальной форме не было шероховатостей. Иод и теллур, кобальт и никель располагались не в надлежащем порядке.

Были попытки дать периодической зависимости количественную форму, но это никому не удавалось. Рост атомных весов в периодической системе весьма неровен. Периодическое чередование свойств осуществляется то через 8, то через 18 элементов (длинные и короткие периоды). Все это создает впечатление, что здесь имеет место скорее некоторая качественная закономерность. Если в качестве периодически повторяемого свойства взять валентность, то и здесь закономерность отнюдь не проста. Ход валентности — сложная функция даже в пределах одного периода. Кроме того, валентность не является строго определенным, раз навсегда фиксированным свойством атома. Известно много элементов с переменной валентностью, чему не было объяснений.

Часть трудностей была снята открытием Мозли и систематикой элементов по атомным номерам. Теллур и иод, аргон и калий, располо-

жившиеся в периодической таблице вопреки своим атомным весам, благодаря открытию Мозли оказались на своих местах.

Наряду с трудностями периодическая система знала и триумфы. Наблюдения Релея, что азот из воздуха тяжелее азота, полученного из химических соединений, навели, как известно, Рамзай на мысль о том, что в воздухе содержатся еще неизвестные, утяжеляющие его газы. После открытия аргона Рамзай и Томсон предсказали существование и других газов. Это предсказание оправдалось очень скоро и в периодической таблице без необходимости передвинуть или сдвинуть какие-либо элементы появилась новая, нулевая группа. К тому же эти новые, ни с чем не соединяющиеся элементы нашли себе в системе очень подходящее место. Они оказались между крайними металлами и неметаллами. Неон попал между фтором и натрием, аргон — между хлором и калием, криптон — между бромом и рубидием и ксенон — между иодом и цезием.

Нулевая группа указывает на то, что период кончается элементом с нулевой валентностью, что здесь имеет место завершение какого-то этапа в построении атома.

Расположение всех элементов по одному признаку (по атомным номерам) было большим шагом вперед. Достаточно взглянуть на таблицу, чтобы видеть, что речь идет не о случайном совпадении, а о какой-то сложной закономерности. Если это так, то возникает вопрос: отражением каких законов является периодическая система элементов? Этот вопрос оставался открытым до появления квантовой механики.

В предыдущей главе было показано, что волновая механика дает удовлетворительное описание строения атома водорода. Рассмотренная проблема была сравнительно несложной, так как в атоме водорода есть только один электрон и выражение для потенциальной энергии имеет простую форму $-\frac{e^2}{r}$. Уравнение Шредингера удалось решить в этом случае точно.

Во всяком другом атоме имеется уже не один, а несколько электронов. Если бы поведение одного электрона в многоэлектронном атоме не зависело от присутствия других, т. е. определялось бы только взаимодействием с ядром, то уравнение Шредингера можно было бы разделить на несколько (по числу электронов) водородоподобных уравнений. В выражениях для энергии заряд ядра e был бы заменен на Ze , где Z — порядковый номер.

Однако помимо взаимодействия с ядром электроны взаимодействуют и между собой. Они отталкиваются по закону Кулона; энергия отталкивания равна $\frac{e^2}{r_{ik}}$, где r_{ik} — расстояние между двумя электронами. Потенциальная энергия многоэлектронного атома состоит из членов $-\frac{Ze^2}{r_i}$ (где r_i — расстояние электрона от ядра), выражающих энергию взаимодействия каждого электрона с ядром, и членов $\frac{e^2}{r_{ik}}$, передающих энергию отталкивания электронов друг от друга. Наличие последних членов чрезвычайно затрудняет точное решение уравнения Шредингера.

Однако, не решая уравнения Шредингера для атомов со многими электронами, можно все же получить некоторые сведения о распределении и поведении электронов, воспользовавшись известными результатами для атома водорода. Пренебрежение взаимодействием электронов позволяет рассматривать любой атом как „водородоподобный“. Конечно, таким путем нельзя прийти к правильным значениям для энергетических уровней, но можно получить качественную картину, составить систематику атомов и подойти к объяснению периодичности свойств. Проверкой правильности выводов является в основном спектроскопический опыт, а также химические закономерности, выраженные в периодической системе элементов.

7. Запрет Паули и электронные уровни

Выше были найдены возможные состояния электрона в атоме водорода (табл. 3). Такой же набор состояний имеется в водородоподобных атомах. Возникает существенный вопрос о том, как можно разместить несколько электронов по этим состояниям. Опытные факты требуют введения некоторых ограничений.

Существует закон, известный под названием запрета Паули, согласно которому в одном состоянии может находиться не больше двух электронов. Он был открыт, правда, не в связи с периодической системой, но имеет для нее решающее значение. Известных нам трех квантовых чисел n , l и m недостаточно для описания поведения электрона. Оказывается, что помимо массы и заряда электрон обладает еще новым свойством: он имеет механический момент, равный $\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi}$,

и магнитный момент. Это свойство электрона, называемое *спином*, было открыто Уленбеком и Гаудсмитом¹ при объяснении расщепления линий в спектре, т. е. так называемого явления мультиплетности.

В уравнении Шредингера спин не фигурирует². Чтобы объяснить закономерности, наблюдающиеся в спектрах, нужно предположить, что σ , т. е. значение проекции собственного момента электрона на ось орбитального момента количества движения, также квантуется. σ может принимать только два значения: $\sigma = +\frac{1}{2}$ и $\sigma = -\frac{1}{2}$ (в единицах $\frac{h}{2\pi}$).

Эти два значения соответствуют двум возможным ориентациям спин-момента электрона по отношению к моменту количества движения. Вектор s устанавливается либо параллельно к вектору l , либо антипараллельно. В первом случае суммарный вектор равен $l + \frac{1}{2}$, во втором $l - \frac{1}{2}$.

¹ U h l e n b e c k, G o u d s m i t, Naturwiss. 13, 953 (1925); Nature 117, 264 (1926); Physica 6, 273 (1926).

² Это является недостатком уравнения Шредингера. Спин электрона появляется только в релятивистской квантовой механике Дирака. Уравнение Дирака, известное в настоящее время для одной частицы, приводит к четырем квантовым числам для электрона, одно из которых связано со спином.

Если у каждого из двух электронов $\sigma = +\frac{1}{2}$, то говорят, что их спины ориентированы *параллельно*. Это обозначается двумя стрелками, направленными в одну сторону ($\uparrow\uparrow$). Два электрона, у одного из которых $\sigma = +\frac{1}{2}$, а у другого $\sigma = -\frac{1}{2}$, называются электронами с *антипараллельными* спинами ($\uparrow\downarrow$).

Кроме прежних трех степеней свободы, у электронов появляется четвертая — спин. В боровской модели планетарного атома введение спина или, как говорили прежде, „вращающегося“ электрона означало „суточное“ движение электрона вокруг своей оси. Надо помнить, однако, что этот квази-наглядный образ так же далек от действительности, как и сами боровские орбиты.

Таким образом, для характеристики электрона к трем квантовым числам n , l и m нужно добавить еще одно квантовое число σ , равное $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

Согласно запрету Паули в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами. Они должны друг от друга отличаться хотя бы одним квантовым числом. Иначе говоря, если у двух электронов в атоме квантовые числа n , l и m совпадают, то их спины должны быть антипараллельны. Каждое состояние с определенными значениями n , l и m называют иногда ячейкой или, пользуясь боровской терминологией, „орбитой“. Поскольку термин „орбита“ укоренился в квантовой механике, мы будем пользоваться им в дальнейшем. Нужно помнить, однако, что речь идет не о боровской орбите, а о некотором состоянии электрона, описываемом волновой механикой с помощью трех квантовых чисел. В одной ячейке может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами.

Принцип Паули является фундаментальным законом природы. Он имеет, как мы увидим дальше, существенное значение для химии. В частности, периодическая система вытекает из принципа Паули, устанавливающего определенное распределение электронов по возможным состояниям.

При построении периодической системы необходимо выяснить, в каком порядке электроны занимают возможные состояния, т. е. в какую ячейку попадает последний электрон, когда мы от атома с порядковым номером Z переходим к следующему атому с порядковым номером $Z+1$.

Каждый электрон стремится занять состояние с минимальной энергией. Как было указано выше, в атоме водорода энергия зависит только от главного квантового числа n по формуле (7) (гл. I). В реальных многоэлектронных атомах зависимость энергии от квантовых чисел более сложна. Она определяется не только главным квантовым числом n , но в пределах данного n также и побочным квантовым числом l . Как правило, s -электрон ($l=0$) связан прочнее, чем p -электрон ($l=1$), а для удаления d -электрона ($l=2$) нужно затратить меньше энергии, чем в случае p -электрона.

Для больших квантовых чисел энергетические соотношения делаются еще более сложными. Так, например, уровень $4s$ ($n=4$, $l=0$) энергетически выгоднее, чем уровень $3d$ ($n=3$, $l=2$). Это не поз-

воляет построить систему элементов, т. е. дать распределение электронов в атомах, на основании одной только водородоподобности. В каждом отдельном случае нужно апеллировать к спектроскопическому опыту. Последовательность расположения состояний электронов

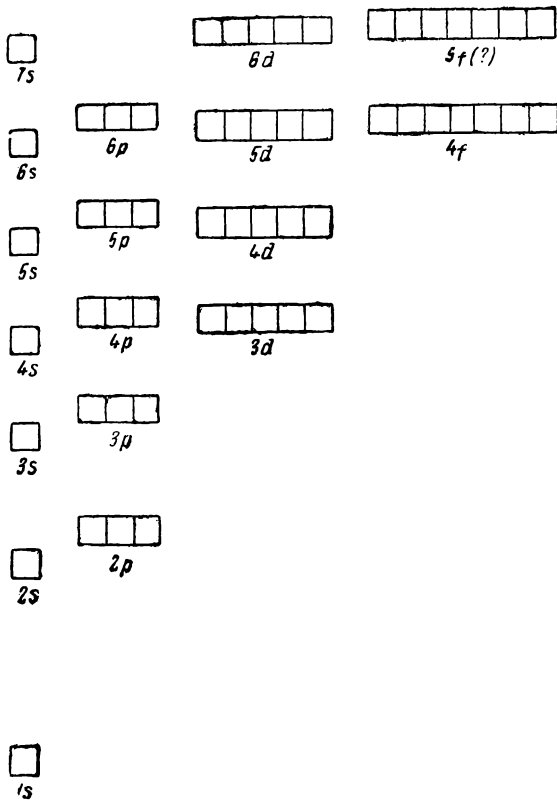


Рис. 7. Порядок заполнения электронных уровней.

в реальных атомах, основанная на экспериментальных значениях энергии спектроскопических *термов* (уровней), для большинства случаев может быть представлена схемой, изображенной на рис. 7.

8. Распределение электронов в атомах

Четыре квантовых числа можно изобразить так:

- 1) $n = 1, 2, 3, 4 \dots^1$;
- 2) $l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1 = s, p, d, f \dots$
- 3) каждому l отвечает $2l + 1$ значений магнитного числа m от $+l$ до $-l$;

4) наконец, каждой орбите с данными n, l и m отвечают два электрона: один с $\sigma = +\frac{1}{2}$, другой с $\sigma = -\frac{1}{2}$. Эти соображения сразу дают ключ ко всей периодической системе.

¹ В обозначениях, принятых в рентгенографии, численную нумерацию заменяют буквами $K, L, M, N, O \dots$

ТАБЛИЦА 5
Распределение электронов по ячейкам

		K		L		M		N		
n	l	m	1	2		3		4		
			0	0	1	0	1	0	1	0
			0	0	0	0	0	0	0	0
Ориентация спинов	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Формулы уровней	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴
	2	8	18	32						
Число электронов в оболочке с данным l										

Если $n = 1$, то $l = 0$, $m = 0$, σ равно или $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$, т. е. при $n = 1$ (на первой орбите) не может быть больше двух электронов. Очевидно, третий электрон с $n = 1$ также имел бы $l = 0$, $m = 0$, и σ равное или $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$, т. е. полностью имитировал бы один из первых электронов, что по постулату Паули запрещено.

В периодической системе элементов это соответствует тому, что в первом периоде имеется всего лишь два элемента — водород и гелий. Слово „период“ мы пока связали с главным квантовым числом, число элементов — с количеством электронов, заполняющих данный уровень. После того как в оболочке с главным квантовым числом 1 оказывается два электрона, она замыкается.

Если квантовое число $l = 0$ (s-состояние), то момент количества движения равен нулю. В замкнутой s-ячейке суммарный спин также равен нулю (спины отдельных электронов антипараллельны). Очевидно, что результирующий момент $l + s$ также будет равен нулю. Заполненность уровня и равенство результирующего момента нулю являются характеристической оболочки атома инертного газа.

Соответственно, электронная формула водорода в основном состоянии будет:

H 1s,

а гелия

He 1s².

Цифра слева означает главное квантовое число, буква — значение l , а показатель — общее число электронов с данным l .

Перейдем к $n = 2$. Теперь l может иметь два значения: 0 и 1, т. е. возможны s - и p -орбиты. При $l = 0$ m также равно нулю. В этом состоянии могут быть два электрона с $\sigma = +\frac{1}{2}$ и $\sigma = -\frac{1}{2}$. При $l = 1$ возможны три значения m : $+1$, 0 и -1 . Каждому из них отвечает $\sigma = +\frac{1}{2}$ и $\sigma = -\frac{1}{2}$. Таким образом, в пределах главного квантового числа 2 может быть два s - и шесть p -, всего восемь электронов. Этот результат сразу позволяет построить второй период системы Менделеева.

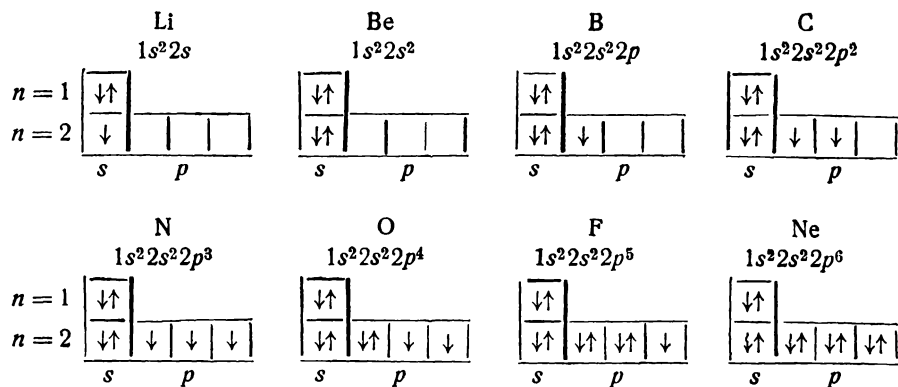
При $n = 3$ имеются два s -электрона, шесть p - и дополнительно еще десять d -электронов, так как кроме $l = 0$ и $l = 1$ в этом случае возможно и $l = 2$ с пятью значениями m ($+2, +1, 0, -1, -2$), каждому из которых соответствуют два значения: $\sigma = +\frac{1}{2}$ и $\sigma = -\frac{1}{2}$; общее количество электронов с $n = 3$ составляет, следовательно, $2 + 6 + 10 = 18$.

Вообще для одного главного квантового числа может быть не более двух s -, шести p -, десяти d -, четырнадцати f -электронов. Общее число электронов для данного n равно $2n^2$. Таким образом, введение спина привело к удвоению числа возможных состояний (гл. 1, формула 38).

Возможное распределение электронов по ячейкам в водородоподобном атоме систематизировано в табл. 5.

Ряд чисел 2, 8, 18, 32..., выведенный из принципа Паули, как легко видеть, связан с числами элементов в периодах менделеевской таблицы.

Перейдем к составлению электронных формул для второго периода. Ниже приводится распределение электронов в основных состояниях атомов, начиная с лития и кончая неонам.



В атоме лития первые два электрона занимают состояние $1s$. Третий по принципу Паули может попасть лишь в ячейку с главным квантовым числом, равным двум. Он занимает состояние с минимальной энергией $2s$.

В атоме бериллия четыре электрона. Они занимают попарно состояния $1s$ и $2s$. В атоме бора пятый электрон входит в $2p$ -ячейку. Следующие два электрона у атомов углерода и азота занимают по одному, остальные две $2p$ -ячейки. После того как в каждой $2p$ -ячейке имеется уже по одному электрону, в атомах кислорода, фтора и неона последовательно заполняются оставшиеся в этих ячейках места (см. приведенную выше схему). С образованием конфигурации атома неона полностью заполняется оболочка с $n = 2$. Все восемь мест для электронов заняты. Соответственно этому второй период содержит восемь элементов.

Восьмой элемент второго периода, неон, обладает рядом особенностей. О замкнутой оболочке было уже сказано при рассмотрении атома гелия. Она характеризуется равенством нулю суммарного спина, момента количества движения и сферической симметрией. Опыт позволяет связать заполненность оболочки с химической инертностью.

Теми же свойствами обладает и замкнутая оболочка неона.

Из электронной формулы атома неона следует равенство суммарного спина нулю. В атоме имеется 6 восьмерок p -электронов, образующих суммарное облако со сферической симметрией. Момент количества движения атома в целом также равен нулю.

Существенным для химика свойством неона является его химическая инертность. Нулевая валентность гелия и неона связана с тем, что все электроны этих атомов спарены друг с другом.

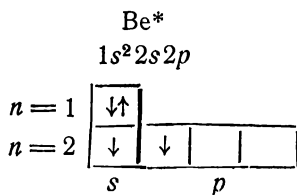
У остальных элементов второго периода имеется следующее число неспаренных электронов:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1	0	1	2	3	2	1	0

Число холостых электронов у атома весьма существенно для химии, так как оно определяет его валентность. Действительно, у водорода и лития имеется один неспаренный электрон, они одновалентны; гелий и неон, все электроны которых спарены, нульвалентны; кислород, имеющий два холостых электрона, двухвалентен; азот трехвалентен. Известен также двухвалентный углерод.

Но в ряде случаев кажется, что между валентностью и числом неспаренных электронов нет соответствия. Бериллий фактически двухвалентен; бор трехвалентен; углерод в большинстве соединений четырехвалентен. Можно было бы считать бериллий аналогом гелия, но в атоме гелия имеется только замкнутая $1s$ -ячейка, а в атоме бериллия кроме двух электронов в замкнутой $1s$ -ячейке есть еще два электрона в $2s$ -ячейке. Но в отличие от гелия, у бериллия рядом с $2s$ -уровнем имеются свободные $2p$ -уровни в пределах того же главного квантового числа. Переход атома гелия в возбужденное состояние с распариванием электронов означает переход одного электрона на следующий уровень $2s$. Это требует затраты большого количества энергии (~ 460 ккал). В атоме бериллия из-за сравнительно незначительной разницы в энергиях $2s$ - и $2p$ -уровней (62 ккал) распаривание электронов происходит легко.

Бериллий может быть наряду с основным также и в возбужденном состоянии с электронной формулой:



(звездочка означает возбужденное состояние атома).

В этом случае атом бериллия имеет два неспаренных электрона (т. е. находящихся в разных ячейках) и поэтому двухвалентен.

Энергии возбуждения бериллия и его аналогов, известные из спектроскопических данных, приведены в табл. 6. В первом столбце даны названия элементов, во втором — описание перехода, в третьем — энергия возбуждения.

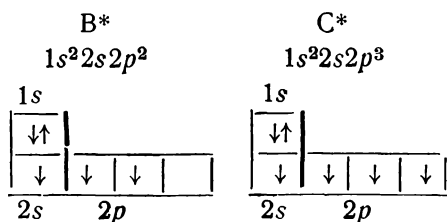
ТАБЛИЦА 6

Энергия возбуждения валентности

Элемент	Переход	Энергия ккал
Be	$2s^2 \rightarrow 2s 2p$	62
Mg	$3s^2 \rightarrow 3s 3p$	62
Ca	$4s^2 \rightarrow 4s 4p$	43
Sr	$5s^2 \rightarrow 5s 5p$	41
Ba	$6s^2 \rightarrow 6s 5d$	36

Как видно, энергия возбуждения убывает при переходе к нижележащим элементам той же второй группы.

Точно так же и в атомах бора и углерода один из $2s$ -электронов может перейти в свободную $2p$ -ячейку, что можно изобразить следующими формулами:



Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона, поэтому он трехвалентен. Атом углерода в состоянии $1s^2 2s 2p^3$ четырехвалентен. Таким образом, число неспаренных электронов у атомов второго периода будет

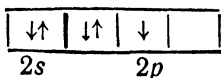
Li	Be*	B*	C*	N	O	F	Ne
1	2	3	4	3	2	1	0

Этот ряд правильно передает валентности соответствующих элементов.

Для атомов азота, кислорода и фтора возбуждение такого же характера, как, например, для атома углерода, невозможно. Если один $2s$ -электрон этих атомов переходит на $2p$ -орбиту, это не дает увеличения числа неспаренных электронов. Для появления дополнительной валентности у атома азота потребовался бы переход $2s$ -электрона на $3s$ -орбиту. Но такое возбуждение связано со значительной затратой

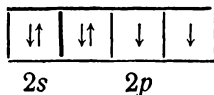
энергии и поэтому затруднено. Азот едва ли бывает пятивалентным, как это считалось раньше. В соединениях, в которых принято считать азот пятивалентным, в действительности имеется ионное состояние с гомеоплярно четырехвалентным и положительно заряженным азотом (как в NH_4^+ или нитрогруппе), речь о котором будет ниже. Таким образом, валентность, т. е. способность вступать в химические соединения, может отсутствовать у атома в основном состоянии и появляться в результате возбуждения или ионизации, т. е. при затрате энергии.

Следует оговориться, что приведенное распределение электронов по ячейкам не является очевидным. Можно было бы расположить два p -электрона углерода и иначе, а именно поместить их в одну $2p$ -ячейку. Три p -электрона азота можно было бы, казалось, поместить не в трех ячейках, а в двух:

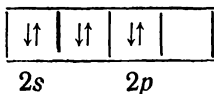


Основой выбранного ранее расположения p -электронов является спектроскопический опыт. Он приводит к следующему правилу: в пределах данного значения l электроны стремятся расположиться так, чтобы число неспаренных электронов с параллельными спинами и суммарный спин-момент были максимальны. Эта закономерность, называемая правилом Гунда, обусловлена тем, что состояния с максимальным числом электронов с параллельными спинами в пределах одной подгруппы энергетически выгоднее¹.

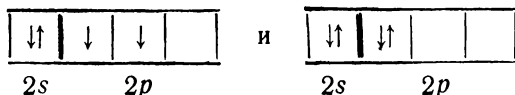
Так, для атома азота состояние с тремя холостыми p -электронами выгоднее состояния с одним неспаренным p -электроном на 55 ккал. Для атома кислорода основное состояние



лежит на 45 ккал ниже, чем состояние



со всеми спаренными электронами. Для атома углерода разница энергий состояний

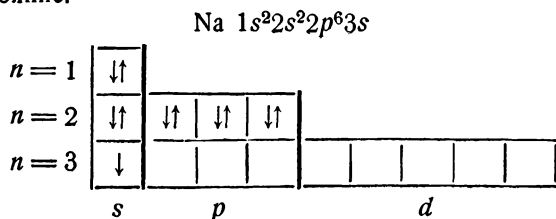


составляет 29 ккал².

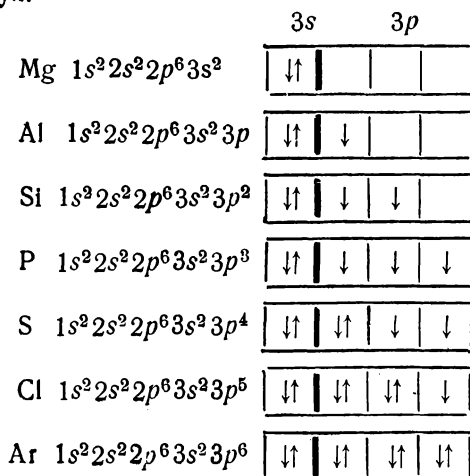
¹ Мы не останавливаемся здесь на других правилах Гунда, относящихся к значению орбитального и результирующего моментов атома. См. по этому вопросу Hund, *Linienpektren*, Berlin 1927; White, *Introduction to atomic spectra*, N. Y., 1934.

² Эти состояния следующие: для N уровни $4S_{3/2}$ и $2D$, для O $3P_2$ и $1D_2$, для C $3P_0$ и $1D_2$. Bacher, Goudsmit, *Atomic energy states*, N. Y., 1932.

Следующий за неоном элемент натрий воспроизводит ряд свойств лития. Это становится понятным при сравнении электронных формул соответствующих атомов. После того как в атоме неона заполняется вторая оболочка, следующий электрон в атоме натрия может занять лишь $3s$ -состояние:



У всех последующих элементов, включая аргон, повторяется та же картина развития, как и во втором периоде. Это видно из электронных формул:



В свойствах соответствующих элементов второго и третьего периодов обнаруживается сходство. Но вместе с тем есть и отличия, связанные с третьим квантовым числом.

От периодической повторяемости нельзя ждать слишком многого. Последующий аналог, будучи в общем сходен с предыдущим, все же имеет ряд свойств, существенно его отличающих. Укажем хотя бы на валентность фтора и хлора по отношению к кислороду. Несмотря на явное родство этих элементов, их валентное поведение весьма различно.

Число неспаренных электронов в основных состояниях у атомов третьего периода такое же, как и у второго:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1	0	1	2	3	2	1	0

или с учетом перехода из $3s$ - в $3p$ -состояния:

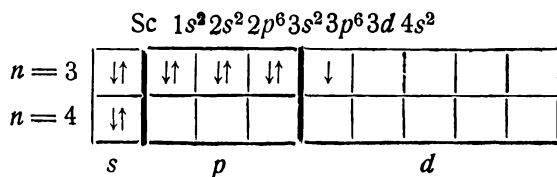
Na	Mg*	Al*	Si*	P	S	Cl	Ar
1	2	3	4	3	2	1	0

Основные валентности этих элементов те же, что и во втором периоде.

Но этим не ограничиваются возможности образования валентных состояний. Если вторая оболочка заканчивается $2p$ -ячейками, то в третьей оболочке наряду с $3s$ - и $3p$ -состояниями есть еще пять $3d$ -ячеек. Кроме того, разница энергии $3p$ - и $4s$ -состояний меньше, чем $2p$ и $3s$. Поэтому, элементы третьего периода гораздо легче, чем второго, переходят в возбужденные состояния с увеличением числа холостых электронов, т. е. с появлением новых валентностей.

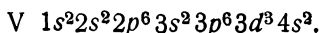
Рассмотрим, например, фтор и хлор. Фтор одновалентен, хлор дает целый ряд соединений с кислородом: Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_7 ..., по-видимому, с различными валентностями. Это связано с возможностью перехода $3p$ -электронов на $3d$ - и $4s$ -орбиты без особенно большой затраты энергии. Кислород двухвалентен, в то время как сера проявляет переменную валентность в силу тех же причин. Все эти различия определяются только энергетическими соотношениями. Если возбуждение (распаривание и появление большего числа холостых электронов) требует такой затраты энергии, которая окупается при образовании химических связей, то переменная валентность возможна. Появление только одного валентного состояния означает лишь, что эндотермическое возбуждение валентности превалирует над экзотермическим процессом соединения атомов. Энергия возбуждения гелия — 460 ккал — мешает ему быть реакционноспособным.

В третьем периоде появляется еще одна особенность — он оказывается законченным до того, как заполнена вся оболочка с главным квантовым числом, равным трем. В атоме аргона заняты только $3s$ - и $3p$ -состояния, но имеются пять свободных $3d$ -состояний. Между тем, он является типичным инертным газом, аналогичным неону, и завершает третий период. Это вызвано энергетическими соотношениями, а именно тем, что энергия $3d$ -состояний значительно выше, чем $3p$, и даже выше, чем $4s$. Поэтому следующие два электрона в атомах калия и кальция занимают $4s$ -ячейку, начиная новый четвертый период. $3d$ -состояния остаются при этом незаполненными. Заполнение $3d$ -ячеек начинается только у следующего элемента скандия (№ 21). Последний электрон атома скандия мог бы занять ячейку $4p$ -, но $3d$ -уровень лежит ниже¹. Электронная формула атома скандия имеет следующий вид:

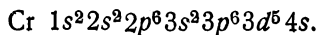


¹ Количественное рассмотрение этого вопроса принадлежит Ферми [Z. Phys. 48, 73 (1928)]. Ферми рассматривает атом как электронный газ в поле ядра. При переходе от одного атома к следующему новый электрон занимает ту из ячеек с минимумом энергии, которая разрешена принципом Паули. Расчет приводит к следующему результату: формирование s -, p -, d - и f -состояний должно начинаться с 1-го, 5-го, 21-го и 55-го элементов (или 60-го по расчету Гелперт-Майер). Опыт показывает, что s -электрон появляется впервые у водорода (№ 1), p -электрон у бора (№ 5), d -электрон у скандия (№ 21), а f -электрон у церия (№ 58).

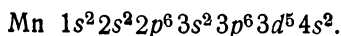
От скандия до ванадия (№ 23) происходит дальнейшее заполнение $3d$ -состояний, которое приводит к формуле атома ванадия с тремя холостыми d -электронами:



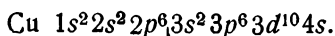
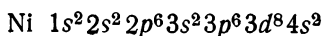
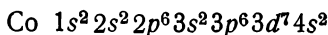
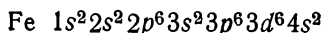
При переходе к хрому оказывается, что впервые при построении периодической системы последующий элемент не сохраняет конфигурацию предыдущего. В атоме хрома имеется один $4s$ -электрон и пять $3d$, всего шесть холостых электронов. Формула атома хрома:



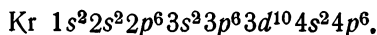
Ячейка $4s$ целиком заполняется в атоме марганца:



В атомах железа, кобальта и никеля заполняется $3d$ -оболочка (у Ni будет уже восемь d -электронов), в атоме меди один $4s$ -электрон опять переходит в состояние $3d$, заканчивая вместе с последним электроном меди $3d$ -оболочку:



После меди, начиная от цинка, происходит заполнение одного свободного места в состоянии $4s$ и шести мест в состоянии $4p$. Период кончается криптоном:

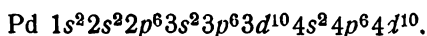


Четвертый период имеет более сложную структуру, чем второй и третий, благодаря тому, что здесь происходит заполнение не только s - и p -, но и d -состояний. При построении этого периода заполняются не только s - и p -состояния внешней оболочки с $n = 4$, но и оставшиеся свободными d -ячейки внутренней оболочки с $n = 3$. Период начинается, подобно второму и третьему, с заполнения s -ячейки; соответственно этому K и Ca обнаруживают сходство с Na и Mg. Но затем, когда начинается заполнение $3d$ -состояний, появляются новые, не встречавшиеся раньше свойства. Разница энергий $3d$ - и $4s$ -уровней невелика. Электроны занимают то одно, то другое из этих состояний; близко расположен также уровень $4p$. Поэтому у элементов от Sc до Ni возбуждение легко осуществимо. Для этих атомов характерна переменная валентность. Назвать определенную основную валентность таких элементов, как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, даже затруднительно. Можно сказать лишь, что в основных состояниях атом скандия имеет один холостой электрон, титана — два, ванадия — три, хрома — шесть, марганца — пять, железа — четыре, кобальта — три и никеля — два. Но валентности могут быть меньше или больше числа неспаренных электронов. Это связано как с возможностью возбуждения, так и с образованием ионных состояний. Наличие большого числа энергетически близких валентных

состояний (благодаря участию $3d$ -электронов) весьма способствует комплексообразованию.

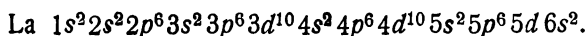
В атоме меди вновь начинается заполнение ячеек с главным квантовым числом, равным четырем. Но оно происходит при уже заполненных $3d$ -состояниях. Наличие $3d$ -электронов заметно влияет на свойства элементов, например на способность к ионизации. При распаривании $3d$ -электронов с переходом на $4p$ -уровни возможно повышение валентности. Медь нельзя поставить точно под щелочными металлами. Она образует со своими аналогами особую подгруппу в первой группе ¹; точно так же цинк, кадмий и ртуть образуют подгруппы в группе щелочноземельных металлов.

После заполнения $4s$ - и $4p$ -состояний криптона начинается построение нового, пятого периода. При этом опять $5s$ -состояние оказывается выгоднее, чем $4d$ и $4f$. Поэтому оно и заполняется у рубидия и стронция. Затем заполняется $4d$ -состояние, причем, начиная с ниобия, в $4d$ -оболочку переходит и один из $5s$ -электронов. В $5s$ -оболочке до родия включительно остается один электрон; в атоме палладия и он переходит в $4d$ -состояние, которое при этом заполняется нацело (10 электронов):



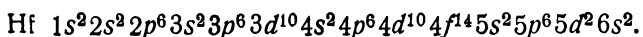
Начиная от серебра и кончая ксеноном происходит заполнение $5s$ - и $5p$ -состояний. Этим заканчивается пятый период. Он подобен предыдущему, за исключением нескольких отклонений при размещении d -электронов.

Следует отметить лишь, что $4f$ -ячейки остались незанятыми. Они начинают заполняться лишь в шестом периоде, после цезия и бария, у которых заполнены $6s$ -состояния, и после лантана, имеющего формулу:



Четырнадцать электронов размещаются в $4f$ -состояниях в атомах элементов редких земель. Они все обладают одинаковой внешней электронной структурой $5s^2 5p^6 5d 6s^2$ и отличаются лишь числом глубоко лежащих $4f$ -электронов. Становится понятным сходство этих элементов друг с другом, так как химическое поведение определяется, главным образом, периферическими электронами.

Отличия от редкоземельных элементов можно ожидать сразу, как только заполнены все $4f$ -состояния, а именно у гафния, где продолжает заполняться $5d$ -оболочка:



Это позволило предсказать, что элемент № 72 не относится к редким землям, а является аналогом циркония ².

¹ Медь, серебро и золото имеют общие черты с элементами восьмой группы. Это дало повод Менделееву отнести их в первую и восьмую группы одновременно.

² Таким образом, квантовая систематика ограничила число редкоземельных элементов (для чего прежде не было критерия) и указала место новому элементу гафнию, подобно тому как, в свое время, Менделеев предсказал галлий германий и скандий.

ТАБЛИЦА 7

Распределение электронов в атомах

Порядковый номер	Химический символ	K		L		M			N				O			P		Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
1	H	1																
2	He	2																
3	Li	2	1															
4	Be	2	2															
5	B	2	2	1														
6	C	2	2	2														
7	N	2	2	3														
8	O	2	2	4														
9	F	2	2	5														
10	Ne	2	2	6														
11	Na	2	2	6	1													
12	Mg	2	2	6	2													
13	Al	2	2	6		1												
14	Si	2	2	6	2	2												
15	P	2	2	6	2	3												
16	S	2	2	6	2	4												
17	Cl	2	2	6	2	5												
18	Ar	2	2	6	2	6												
19	K	2	2	6	2	6		1										
20	Ca	2	2	6	2	6		2										
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2										
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2										
23	V	2	2	6	2	6	3	2										
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1										
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2										
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2										
27	Co	2	2	6	2	6	6	7										
28	Ni	2	2	6	2	6	6	8										
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1										
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2										
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1									
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2									
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3									
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4									
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5									
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6									
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6				1					
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6				2					
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1			2					
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2			2					
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4			1					
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5			1					
43	Ma	2	2	6	2	6	10	2	6	6			1					
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7			1					
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8			1					
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10			1					

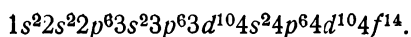
Порядковый номер	Химический символ	K		L		M			N				O			P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s	
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	2						
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4						
53	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	5						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6						
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6		1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6		2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	2				
61	П	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	2				
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	2				
71	Lū	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2				
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1				
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2				
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1			
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2			
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3			
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4			
85	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5			
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6			
87	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6			
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1		
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2		
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2		
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2		
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2		

Электронное строение всех атомов систематизировано в табл. 7. Чтобы показать периодичность, удобно пользоваться таблицей примерно в том виде, как ее дал Менделеев, но с указанием атомного номера и электронного строения атома. Одна из таких возможных таблиц дана ниже (табл. 8).

В основе ее лежит таблица Менделеева. Но если прежде деление на группы и подгруппы было чисто эмпирическим, то теперь оно основано на известной электронной структуре атомов. Под обозначением каждой подгруппы приведено распределение периферических электронов по ячейкам. Справа указаны электроны предпоследней группы и главное квантовое число последних электронов. Каждый атом снабжается индексом, который показывает электроны заполненных групп от первой до предпоследней. Значения этих индексов даны внизу под таблицей. Деление на подгруппы А и В в первой и второй группах появляется благодаря тому, что в одной и той же группе предпоследняя оболочка содержит или s^2p^6 - или $s^2p^6d^{10}$ -электронов. Редкие элементы не помещены. Их конфигурации представляют последовательное заполнение оболочки $4f$ четырнадцатью электронами.

В табл. 8 отдельно выделены водород и гелий. Отсутствие в первой оболочке с $n = 1$ других ячеек, кроме $1s$, приводит к некоторым особенностям первого периода. Гелий нельзя поставить над щелочноземельными металлами, хотя их электронные конфигурации сходны. Он ближе к инертным газам, но у последних имеется еще шесть p -электронов (s^2p^6). Поэтому гелий требует отдельного столбца. Электронная структура водорода сходна с щелочными металлами. Но электрон водорода связан, как будет видно дальше, гораздо прочнее. Водород мало похож на литий или натрий. Он не обладает свойствами металлов, не образует металлических решеток и т. д., и поставить водород над металлами нельзя.

В целом таблица позволяет установить сразу электронную конфигурацию атома. Возьмем, например, вольфрам. Его номер 74. Индекс пять дает структуру внутренних электронов:



Предпоследняя электронная группа атома вольфрама указана сбоку $5s^25p^6$. В последней группе (сверху) имеются четыре $5d$ -электрона и два $6s$. Число холостых s -электронов равно четырем¹, это d -электроны, являющиеся по одному в ячейке.

¹ Число холостых электронов в атоме экспериментально определяется из спектральных данных по мультиплетности. Если мультиплетность, полученная из спектроскопического опыта, равна M , то число холостых электронов равно $M - 1$. Из спектроскопии известно, что мультиплетность $M = 2S + 1$, где S — результирующий суммарный вектор спина; $S = \sum \sigma$, т. е. сумме всех плюс и минус половинок. Если опыт дает, что $M = 1$ (синглет), то $S = 0$, т. е. все спины скомпенсированы, число плюс половинок равно числу минус половинок. При $M = 2$ (дублет) $S = 1/2$, т. е. есть один холостой электрон. При $M = 3$ (триплет) $S = 1$, т. е. имеется два холостых электрона, каждый с $\sigma = 1/2$ и с результирующим спином 1. При $M = 4$ (квартет) $S = 3/2$, т. е. в атоме есть три холостых электрона, и т. д. Отсюда общая формула для числа валентных электронов: $M - 1$.

Периодическая группа	I		II		III		IV		V			VI							
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B ₁	B ₂	A	B ₁	B ₂					
Подгруппа																			
Число внешн. электронов	1		2		3		4		5			6							
Распределение внешних электронов по ячейкам	p																		
						↓		↓		↓			↓						
	s	↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↓				
															↓				
												↓		↓	↓				
											↓	↓		↓	↓				
											↓	↓		↓	↓				
											↓	↓		↓	↓				
											↓	↓		↓	↓				
d														↓					
														↓					
Число неспаренных электронов в основном состоянии	1		0		1		2		3			5		2		4		6	
	Li ₃		Be ₄		B ₅		C ₆		N ₇				O ₈						
	Na ₁₁ ¹		Mg ₁₂ ¹		Al ₁₃ ¹		Si ₁₄ ¹		P ₁₅ ¹				S ₁₆ ¹						
	K ₁₉ ²		Ca ₂₀ ²				Sc ₂₁ ²		Ti ₂₂ ²		V ₂₃ ²							Cr ₂₄ ²	
		Cu ₂₉ ²		Zn ₃₀ ²	Ga ₃₁ ²		Ge ₃₂ ²		As ₃₃ ²				Se ₃₄ ²						
	Rb ₃₇ ³		Sr ₃₈ ³				Y ₃₉ ³		Zr ₄₀ ³				Nb ₄₁ ³					Mo ₄₂ ³	
		Ag ₄₇ ³		Cd ₄₈ ³	In ₄₉ ³		Sn ₅₀ ³		Sb ₅₁ ³				Te ₅₂ ³						
	Cs ₅₅ ⁴		Ba ₅₆ ⁴				La ₅₇ ⁴		Hf ₇₂ ⁵		Ta ₇₃ ⁵							W ₇₄ ⁵	
		Au ₇₉ ⁵		Hg ₈₀ ⁵	Tl ₈₁ ⁵		Pb ₈₂ ⁵		Bi ₈₃ ⁵									Po ₈₄ ⁵	
	(87) ⁶		Ra ₈₈ ⁶				Ac ₈₉ ⁶		Th ₉₀ ⁶		Pa ₉₁ ⁶							U ₉₂ ⁶	

Электронные группы от первой до предпоследней (верхний индекс)

$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6 3d^{10}$ $4s^2 3d^5 4p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

ИЦА 8

стема элементов

VII			VIII									0	—	—	Предпоследняя электронная группа	Главное квантовое число последних электронов
A	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃		—	—			
7			8		9			10			8	1	2			
↓												↑↓				
↑↓												↑↓				
↑↓												↑↓				
↑↓	↑↓	↓	↑↓	↓	↑↓	↓		↑↓	↓		↑↓					
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑↓		↓	↑↓			
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓						
	↓	↓	↓	↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
	↓	↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
1	5		4		3		1		2		0					

												H ₁	He ₂	—	1
F ₉										Ne ₁₀		s ²	2		
Cl ₁₇ ¹										Ar ₁₈ ¹		s ² p ⁶	3		
Mn ₂₅ ²		Fe ₂₆ ²			Co ₂₇ ²			Ni ₂₈ ²			Kr ₃₆ ²		s ² p ⁶ d ¹⁰	4	
Br ₃₅ ²		Ma ₄₃ ³		Ru ₄₄ ³		Rh ₄₅ ³		Pd ₄₆ ³			Xe ₅₄ ³		s ² p ⁶	5	
J ₅₃ ³		Os ₇₆ ⁵			Ir ₇₇ ⁵			Pt ₇₈ ⁵			Rn ₈₆ ⁵		s ² p ⁶	6	
(85) ⁵												f ¹⁴ s ² p ⁶ d ¹⁰			
														s ² p ⁶	7

$$51s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}f^{14}$$

$$61s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}f^{14}5s^25p^65d^{10}$$

Периодическая система оканчивается девяносто вторым элементом— ураном, последняя оболочка которого содержит четыре $6d$ - и два $7s$ -электрона. Возник вопрос о том, существуют ли трансураниды, т. е. элементы с порядковыми номерами 93 и больше. Попытки найти эти элементы в минералах земной коры до сих пор не увенчались успехом.

Новые возможности открывает искусственное превращение элементов. Макмиллан и Абельсон¹ считают, что один из продуктов облучения урана нейтронами представляет девяносто третий элемент. Первоначально предполагалось, что этот элемент является осколком, образующимся при делении ядра урана, и принадлежит к группе лантанидов. Химическое исследование опровергло такую точку зрения. Далее оказалось, что этот элемент не обнаруживает сходства с рением, как можно было бы ожидать для элемента седьмой группы. На основании опытных данных авторы пришли к заключению, что этот элемент более всего похож на уран. Отсюда был сделан вывод, что он является новым редким элементом группы урана.

Можно думать, что после урана не происходит дальнейшего заполнения $6d$ -оболочки, а начинает заполняться внутренняя $5f$ -оболочка, подобно тому, как после лантана начинается заполнение $4f$ -оболочки (редкоземельные элементы). Расчет Гепперт-Майер², основанный на статистической теории атома Ферми, показал, что заполнение $5f$ -уровня должно начаться с девяносто первого или девяносто второго элемента.

Из опыта известно, что уран еще не имеет $5f$ -электронов. Но в расчете, базирующемся на статистической модели, ошибка в порядковом номере может достигнуть нескольких единиц. Таким образом, возможно, что с девяносто третьего элемента начинается группа уранидов с $5f$ -электронами.

Наряду с элементом № 93, названным нептунием, есть указания на получение девяносто четвертого элемента— плутония.

В результате длинного исторического пути периодическая система Менделеева обогатилась новым содержанием. Мозлиевская систематика элементов по числу электронов, боровское квантование, спектроскопический опыт, обоснование его квантовой механикой, запрет Паули— все это вместе взятое сделало периодическую систему элементов законченной, наполнило ее физическим смыслом, вскрыло природу повторяемости свойств и дало исходную точку для построения теории молекул.

Проблема атома дифференцируется. С одной стороны, исследование атома представляет интерес для понимания химических процессов, которые связаны с структурой его электронной оболочки, с другой стороны, ядро атома, где локализована наибольшая часть массы, становится объектом другого рода исследований, не связанных с химией. После открытия Мозли то обстоятельство, что в периодической си-

¹ Mc Millan, Phys. Rev. 55, 510 (1939); Mc Millan, Abelson, *ibid.*, 57, 1185 (1940); см. также Хлопин, Пасвик-Хлопина и Волков, ДАН 24, 117 (1939).

² Goeppert-Mayer, Phys. Rev. 60, 184 (1941).

стеме только в трех случаях атомы не попали на свои места, представляется уже скорее случайным. Почему не было большего числа исключений? Знаем же мы изотоп аргона с весом 36, хлора с весом 37, кальция с весом 40 и калия с весом 41. Если по массе аргон пришлось бы передвинуть на место хлора, хлор на место аргона, кальций на место калия, а калий во вторую группу, то прежде это было бы обстоятельством крайне неприятным, но теперь это совершенно безразлично. Олово с его изотопами от 112 до 125 или ксенон с весами от 124 до 136 тоже, казалось бы, могли внести большую путаницу в таблицу.

Тот факт, что на всем протяжении периодической системы имеется всего лишь три несоответствия при наличии 92 элементов и около 280 изотопов, показывает, что систематика по массе не совсем случайна.

Между массой M (в водородных единицах) и зарядом ядра Z (в электронных единицах) можно установить приблизительное отношение $M : Z =$ от 2 до 2,6.

Это показывает, что с известным приближением, распределение элементов по заряду будет совпадать с распределением по массе. Теории строения ядра предстоит объяснить, почему одиночные заряды связаны в ядре с массой, примерно равной двум.

9. Периодичность свойств

Квантовая механика показала, что периодичность обусловлена второстепенностью конфигураций внешних электронов, являющейся следствием принципа Паули. Естественно, что только свойства, связанные со структурой электронной оболочки атома, обнаруживают периодичность.

Потенциалы ионизации, размеры ионов, поляризуемости и некоторые другие константы дают в общем ход, напоминающий хорошо известную кривую атомных объемов. Но в явлениях, в которых электронная оболочка не принимает участия, периодичность не проявляется. Так, например, в теплоемкостях одноатомных газов никакой периодичности не наблюдается. Это понятно, так как электроны в атоме никак не влияют на величину c_p .

Однако и периодические закономерности оказываются сложнее, чем в первоначальной системе Менделеева до квантового периода, когда природа периодичности не была известна. Раньше от элемента аналога требовалось сходство лишь в самых общих чертах. Теперь обнаружилось, что периодичность обуславливается четырьмя квантовыми числами.

У аналогов есть не только сходство, но и различия, так как повторение конфигурации внешних электронов происходит каждый раз на новой основе.

Каждое периодическое свойство имеет ограниченную область применения, за пределами которой оно ведет к ложным выводам. Было бы ошибочным, например, по величине ионизационного потенциала однозначно судить о реакционной способности.

При соединении атомов в молекулы возникают новые, дополнительные факторы. Нельзя механически переносить известные закономерности для атомов на молекулы. Но знание строения и свойств атомов позволяет глубже разобраться в структуре молекул.

Потенциалы ионизации. Мерой энергетической связи электронов в атомах могут служить потенциалы ионизации, дающие энергию удаления электрона из атома. Различают потенциалы ионизации первого порядка I_1 (отрыв первого электрона), второго порядка I_2 (отрыв электрона от одновалентного иона), третьего порядка I_3 и т. д. Первые потенциалы ионизации атомов приведены в табл. 9. Они предста-

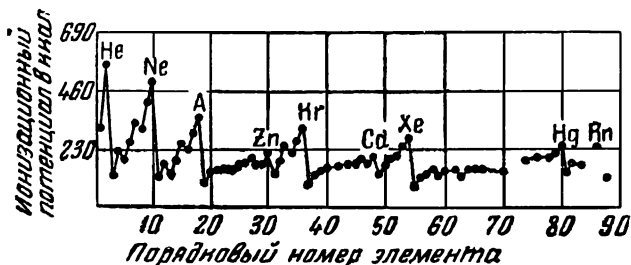


Рис. 8. Ионизационные потенциалы атомов.

влены также графически на рис. 8, из которого отчетливо видна периодичность.

Ход ионизационных потенциалов обнаруживает ряд интересных закономерностей. Мы остановимся на этом подробнее, так как ионизационные потенциалы отчасти связаны с химическими свойствами, например, с тенденцией давать ионные соединения.

Рассмотрим ряды элементов первой и второй группы (табл. 9):

Li — 123,5; Na — 117,7; K — 99,5; Rb — 95,8; Cs — 89,2

и

Be — 213,8; Mg — 175,3; Ca — 140,3; Sr — 130,6; Ba — 119,6.

Работа отрыва электрона от атома щелочноземельного элемента больше, чем от соседнего щелочного. Неспаренный s -электрон легче вырвать, чем спаренный. Это показывает, что спаривание двух электронов в s -ячейке увеличивает прочность связи.

Сопоставим элементы второй и третьей группы:

Be — 213,8; Mg — 175,3; Zn — 215,6; Cd — 206,4; Hg — 239,1

и

B — 190,1; Al — 137,3; Ga — 137,5; In — 132,7; Tl — 139,8.

Сравнение показывает, что отрыв электрона от элемента третьей группы требует меньшей затраты энергии, чем от второй, т. е. p -электрон удерживается слабее, чем один из спаренных s -электронов.

Данные по потенциалам ионизации указывают на отличие в свойствах атомов с d -электронами.

Сравним элементы подгрупп А и В:

- 1) К — 99,5; Rb — 95,8; Cs — 89,2 (s^2p^6s);
и Cu — 176,9; Ag — 173,7; Au — 211,7 ($s^2p^6d^{10}s$);
- 2) Ca — 140,3; Sr — 130,6; Ba — 119,6 ($s^2p^6s^2$);
и Zn — 215,6; Cd — 206,4; Hg — 239,1; ($s^2p^6d^{10}s^2$).

Как видно, наличие заполненной d -оболочки заметно повышает ионизационный потенциал. Физическая причина этого родственна явлению гомеополарной химической связи. Она, по видимому, заключается в том, что дополнительное взаимодействие (обмен) s - и d -электронов повышает прочность связи s -электрона в атоме. Это еще раз подчеркивает физический смысл деления групп на подгруппы.

В подгруппах А при переходе сверху вниз потенциалы ионизации плавно падают. В подгруппах В такого правильного хода нет.

Относительно четвертой, пятой и шестой групп можно отметить, что потенциал ионизации элемента пятой группы больше, чем соседних элементов четвертой и шестой, т. е. ионизация атома, в котором имеется три холостых p -электрона (N, P, As), требует большей затраты энергии, чем атомов с двумя холостыми p -электронами.

Потенциалы ионизации галогенов лежат между соответствующими значениями для шестой и восьмой групп. В каждом периоде самый большой потенциал ионизации имеет инертный газ с заполненными s - и p -оболочками.

Своеобразный ход потенциалов ионизации в пределах периода тесно связан с электронной характеристикой внешней оболочки (s -, p -, d -электроны; разное число холостых электронов и заполненных ячеек).

Сравним изменение потенциалов ионизации в вертикальных столбцах. При переходе от верхнего элемента к нижестоящему I , как правило, уменьшается. Это связано с ростом электроположительности внутри группы.

Отметим, что переход от элемента второго периода к соответствующему элементу третьего сопровождается значительным уменьшением потенциала ионизации:

$$I_N - I_P = 80 \text{ ккал}$$

$$I_O - I_S = 74,7 \text{ „}$$

$$I_C - I_{Si} = 71,7 \text{ „}$$

При переходе к ниже расположенному элементу потенциалы ионизации падают менее резко:

$$I_P - I_{As} = 11,5 \text{ ккал}$$

$$I_S - I_{Se} = 14 \text{ „}$$

$$I_{Si} - I_{Ge} = 0,2 \text{ „}$$

Это, возможно, связано с тем, что во внутренних оболочках As, Se и Ge уже появляются d -электроны. Сопоставление потенциалов ионизации разных порядков (табл. 10) отчетливо указывает на резкую энергетическую границу в атоме между электронами с разными квантовыми

ТАБЛИЦА 10

Потенциалы ионизации разных порядков

Элемент	Поряд- ковый №	Обозна- чение внешних электронов	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
H	1	s	1,00							
He	2	s^2	1,80	4,0						
Li	3	s	0,4	5,6	9,0					
Be	4	s^2	0,7	1,34	11,3	16				
B	5	s^2p	0,61	1,85	2,8	19,3	25			
C	6	s^2p^2	0,83	1,79	3,52	4,74	29,0	36		
N	7	s^2p^3	1,07	2,18	3,49	5,43	7,19	40,5	49	
O	8	s^2p^4	1,0	2,58	4,04	5,69	8,07	10,14	54,5	64
F	9	s^2p^5	(1,33)	2,57	4,62	6,40	7,56	11	13,60	70
Ne	10	s^2p^6	1,58	3,02	4,67					
Na	11	s	0,38	3,5	5,24					
Mg	12	s^2	0,56	1,10	5,89					
Al	13	s^2p	0,44	1,38	2,09	9,0				
Si	14	s^2p^2	0,60	1,20	2,46	3,32	12,47			
P	15	s^2p^3	0,81	1,46	2,22	3,53	4,78			
S	16	s^2p^4	0,76	1,72	2,58	3,48	4,93	6,47		
Cl	17	s^2p^5	0,96	1,73	2,93	3,50	5,00	(6,8)	8,0	
Ar	18	s^2p^6	1,16	2,05	3,01	12,6				
K	19	s	0,32	2,34	3,47					
Ca	20	s^2	0,45	0,87	3,76					
Sc	21	s^2d	0,49	0,95	1,82	5,33				
Ti	22	s^2d^2	0,50	1,00	2,03	3,18	7,07			
V	23	s^2d^3	0,5	1,04	1,95	3,59	5,05	9,05		
Cr	24	sd^5	0,5	1,23	(2,0)	(3,7)	(5,4)			
Mn	25	s^2d^5	0,55	1,16	(2,4)	(3,72)	(5,6)			

числами и на плавный ход в пределах одного и того же квантового числа. В этой таблице работа отрыва электрона от атома водорода, равная 312 ккал, принята за единицу.

У атома лития отрыв внешнего $2s$ -электрона требует затраты 0,4 единицы, а для следующего электрона, сидящего на первой орбите, требуется энергия в 14 раз больше. Это ясно показывает, что электроны с $n = 1$ сидят энергетически гораздо глубже в атоме и что между двумя внутренними и третьим существует резкий скачок.

Последовательный отрыв электронов от бериллия требует 0,7; 1,34; 11,3; 16 единиц. И здесь граница проходит между первой и второй оболочкой, т. е. между вторым и третьим электроном. То же относится и к другим элементам. Жирной линией на табл. 10 показано место скачка между разными энергетическими уровнями. Тут же явно обнаруживается периодичность и резкое падение потенциалов ионизации после обхода всего периода и возврата к первому s -электрону на новой орбите. Литий, натрий, калий дают последовательно значения: 0,4; 0,38; 0,32; предшествующие им гелий, неон и аргон — 1,8; 1,58; 1,16 (рис. 8). Если бы многоэлектронные атомы были водородоподобны, то энергии их и потенциалы ионизации определялись по такой же формуле, как и энергия атома водорода, только с Ze вместо e (где Z — порядковый номер). Но представление о водородоподобности является лишь приближением.

Сродство к электрону. Наряду с потенциалом ионизации характерным свойством атома является также сродство к электрону, т. е. энергия присоединения к атому лишнего электрона с образованием отрицательного иона.

ТАБЛИЦА 11

Сродство к электрону (ккал)

Атом	Энергия	Атом	Энергия
F	95	J	76
Cl	86	O	71
Br	84		

До сравнительно недавнего времени эти величины вычислялись при помощи круговых процессов из энергий решеток ионных кристаллов. За последние десять лет благодаря работам Майера, Глоклера, Ионова и Дукельского сродство атомов галогенов к электрону было определено экспериментально.

В табл. 11 приведены значения для F, Cl, Br и J по измерениям Ионова и Дукельского¹. Эти значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными других авторов, а также с вычисленными из энергии решеток по Борну или из опытных теплот диссоциации галогенидов щелочных металлов. Расхождение данных, полученных разными методами, не превышает нескольких килокалорий.

В табл. 11 приведено также сродство кислорода к электрону по измерениям Фира и Майера².

¹ Ионов, Дукельский, ЖЭТФ 10, 1248 (1940); см. также McCallum, Mayer, J. Chem. Phys. 11, 56 (1943); Sutton, Mayer, ibid. 3, 20 (1935); Glockler, Calvin, ibid. 4, 492 (1936); Glockler, Calvin, ibid. 3, 771 (1935); Bletwett, Phys. Rev. 49, 900 (1936); Piccardi, Atti acad. Lincei 3, 566 (1926); Buchdahl, J. Chem. Phys. 9, 146 (1941).

² Vier, Mayer, J. Chem. Phys. 12, 28 (1944).

Для ряда атомов энергии срoдства к электрону были оценены теоретически. Относящиеся сюда данные приведены в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Оценка срoдства к электрону

Элемент	Срoдство к электрону ккал	Литература	Элемент	Срoдство к электрону ккал	Литература	Элемент	Срoдство к электрону ккал	Литература
H	16,4	(1)	Li	12	(2)	Na	5	(3)
			Be	— 14	(4)	Mg	— 21	(4)
			B	3	(3)	Al	2	(3)
			C	21	(3)	Si	14	(4)
			N	— 17	(3)	P	5	(4)
						S	48	(4)
			F	94	(2)	Cl	85	(4)
He	0	(2)	Ne	— 28	(4)	Ar	— 23	(4)
Cu	23	(3)	Ag	26	(3)	Au	56	(3)
						Hg	42	(4)

Энергия срoдства ртути к электрону по опытным данным Симонса и Сьюэрда⁵ близка к 35 ккал. Энергия присоединения двух электронов к кислороду отрицательна. Вычисление этой величины из энергии решеток оксидов дает от —157 до —175 ккал. Для серы энергия реакции $S \rightarrow S^{--}$ получается равной от —71 до —80 ккал. Как видно из табл. 11 и 12, только галогены обладают значительным положительным срoдством к электрону. Уже у кислорода срoдство к первому электрону меньше, а срoдство к двум электронам (с образованием O^{--}) отрицательно. Это показывает, что тенденция к имитации оболочки инертного газа весьма ограничена. Превращение N в N^{---} потребовало бы затраты около 550 ккал³. Вообще у электронов с тремя холостыми *p*-электронами (N, P) срoдство даже к первому электрону, повидимому, близко к нулю. У инертных газов срoдство к электрону заметно отрицательно.

Срoдство Li и Na ничтожно. Между тем подгруппа меди (с заполненными *d*-оболочками) обладает заметным срoдством к электрону. Срoдство щелочноземельных элементов с замкнутыми *s*-ячейками отрицательно, тогда как ртуть имеет большое положительное срoдство к электрону.

Электроотрицательность. Для химии существенным является сравнение атомов по их электроположительному или электроотрицательному

¹ Hülleraas, Z. Phys. **65**, 209 (1930). Из опытных данных энергия срoдства водорода к электрону была впервые оценена И. А. Казарновским [Z. Phys. **88**, 12 (1926)].

² Wou, Phil. Mag. **22**, 837 (1936).

³ Гельман, Мамотенко, ЖЭТФ **8**, 24 (1938).

⁴ Glockler, Phys. Rev. **46**, 111, (1934).

⁵ Simons, Seward, J. Chem. Phys. **6**, 790 (1938).

характеру, т. е. по тенденции к образованию положительных и отрицательных ионов. И потенциал ионизации и сродство к электрону порознь не могут служить для этого достаточной мерой.

Рассмотрим два атома А и В. Оторвем электрон от атома А; при этом мы затратим энергию I_A (т. е. потенциал ионизации А). Передадим электрон атому В. Это дает выигрыш энергии F_B (сродство В к электрону). Общая затрата энергии при передаче электрона от А к В равна $I_A - I_B$.

Оторвем электрон от В и передадим его атому А. Общая затрата в этом случае равна $I_B - F_A$.

Если обе величины равны, т. е.

$$I_A - F_B = I_B - F_A \quad \text{или} \quad I_A + F_A = I_B + F_B,$$

то передача электрона от А к В с образованием A^+ и B^- требует такой же энергии, как и образование A^- и B^+ . В таком случае оба атома А и В можно считать одинаково электроотрицательными.

Если, однако

$$I_A - F_B > I_B - F_A \quad \text{или} \quad I_A + F_A > I_B + F_B,$$

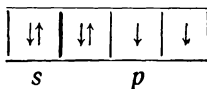
то это означает, что труднее оторвать электрон от А и передать его В, чем передать электрон от В к А, т. е. электроотрицательность А больше, чем В. Мулликен¹ предложил считать величину $I + F$ для каждого атома мерой его отрицательности. В молекулах этот критерий недостаточен, но для свободных атомов он позволяет описывать их относительный электроположительный и электроотрицательный характер. Значения электроотрицательности некоторых атомов приведены в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

Электроотрицательность атомов по Мулликену в ккал

Атомы	Первоначальные значения	Исправленные значения	Атомы	Первоначальные значения	Исправленные значения
F	510	586	J	318	382
Cl	385	452	H	328,4	328,4
Br	349	418	Li	135	135

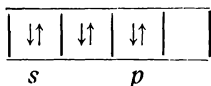
Во втором столбце химикам может показаться странным, что водород электроотрицательнее иода. Дело в том, что потенциал ионизации, приведенный в табл. 13, означает работу отрыва от атома иода одного из его спаренных p -электронов. При этом в ионе в соответствии с правилом Гунда остаются два холостых p -электрона:



По Мулликену для образования чисто ионной связи интерес представляет не такой ион, который может дать две ковалентные связи, а дру-

¹ Mulliken, J. Chem. Phys. 2, 782 (1934).

гой, — с полностью спаренными электронами (нульвалентный в смысле образования гомеоплярных связей):



Последний возникает при отрыве от атома его единственного холостого электрона. Но это не обычный ион J^+ с минимумом энергии. Получение такого нульвалентного иона требует дополнительной затраты энергии. Мулликен ввел соответствующие поправки для всех галогенов. Исправленные значения приведены в третьем столбце табл. 13. При этом галогены оказываются электроотрицательнее водорода, как это и следует из химического опыта. Любопытно, что по электроотрицательности водород гораздо ближе к галогенам, чем к щелочным металлам (см. величину электроотрицательности лития). В прежнее время неоднократно дискутировался вопрос о том, куда поместить в периодической системе водород — над галогенами или над щелочными металлами. Как видим, первое решение более последовательно с точки зрения электроотрицательности.

Электроположительный характер металлов обусловлен тем, что потенциалы ионизации невелики, а сродство к электрону близко к нулю. Ход электроотрицательностей металлов определяется ходом ионизационных потенциалов. Электроотрицательность падает от лития к цезию; она больше у подгруппы меди и щелочноземельных металлов, чем у щелочных. Мулликен пытался вычислить электроотрицательности также и для многовалентных атомов. Эти расчеты могут дать лишь грубые приближения, так как высшие потенциалы ионизации и сродство к нескольким электронам известны очень неточно.

ГЛАВА III

ГОМЕОПОЛЯРНАЯ (КОВАЛЕНТНАЯ) СВЯЗЬ

10. Развитие учения о химической связи

Основной задачей химии является изучение взаимодействия атомов и молекул. Поэтому для химика принципиальным является вопрос о природе химической связи.

Почему атомы соединяются в молекулы?

Уже к началу XIX в. казалось естественным свести химическое взаимодействие к проявлению электрических сил. Открытие электролиза воды, водных растворов и расплавленных щелочей послужило предпосылкой к возникновению электростатической теории Берцелиуса, появившейся в 1812 г. Работы по электролизу дали основание приписать частицам или, по современной терминологии, атомам и группам атомов в молекуле электроположительные и электроотрицательные свойства. Теория Берцелиуса представляла попытку построения неорганической химии на электростатической основе. Для соединений типа солей она была вполне приемлема.

Однако триумф теории Берцелиуса был непродолжителен. Развитие органической химии показало ее недостаточность. Было установлено, что в уксусной кислоте можно заменить электроположительный водород электроотрицательным хлором, причем тип соединения сохраняется (усиливаются, правда, кислотные свойства). Шаткость критериев электроположительности и электроотрицательности по Берцелиусу можно показать еще яснее. Если в молекуле CH_4 приписать водороду электроположительный характер, то углерод будет электроотрицательным. С другой стороны, в молекуле CCl_4 хлор естественно считать электроотрицательным (исходя из общего поведения хлора в неорганических соединениях). В таком случае углерод должен быть электроположительным. Это показывает неприменимость электростатических представлений к связям CH и CCl .

Систематическое исследование огромного количества реакций привело химиков-органиков к созданию формальной структурной теории, позволяющей описать обильный материал органической химии и сохранившей большое значение до настоящего времени. Идеи структурной теории крайне просты. Стоит приписать водороду одну валентную черточку, кислороду — две, азоту — три и углероду — четыре, чтобы уложить в эту схему почти весь опытный материал органической химии.

В отличие от теории Берцелиуса, объяснявшей химические силы как проявление электрических сил, т. е. подведшей физическую основу под химическое взаимодействие, — структурная теория была

сугубо формальной. Она оставила открытым вопрос о природе химических сил и довольствовалась тем, что давала могущественный рецепт для структурного изображения молекул. С течением времени структурная теория усложнялась надстройками и дополнениями: введением кратных связей, теорией парциальных валентностей, гипотезой об осциллирующих валентностях и другими представлениями. Все эти надстройки, возникшие под напором опытных данных, усложняли первоначальную простоту структурной теории и порой приводили к противоречиям. Если двойная связь ассоциировалась с понятием насыщенности и, следовательно, способности к реакциям присоединения (этилен), то в бензоле двойная связь обладает уже совсем иными свойствами, хотя в схеме структурной теории она представлена той же парой черточек.

Завершением структурной теории можно считать периодическую систему элементов, которая показала, что распределение по группам дает валентность элемента. Тем самым была найдена общая закономерность для определения числа валентных штрихов, приписываемых каждому атому.

Дальнейшим расширением структурной теории явились взгляды Вернера. Чтобы описать строение комплексных соединений, в которых число атомов, окружающих центральный атом, не совпадает с его обычной валентностью, пришлось ввести представление о „главных“ и „побочных“ валентностях. Таким образом, появилась идея координационной связи. Однако физический смысл последней оставался столь же неясным, как и валентного штриха в структурной теории. Когда выяснилось, что атомы состоят из положительных ядер и отрицательных электронов, появились предпосылки для возрождения электростатической теории Берцелиуса, но уже с использованием новых представлений. Эту роль выполнила теория Косселя.

При взгляде на периодическую систему обращает на себя внимание следующая особенность: таблица состоит из двух неравных частей. К одной относятся инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, к другой — все остальные элементы.

Группа инертных газов характеризуется отсутствием способности к чисто химическому взаимодействию. Все остальные элементы дают химические соединения. Критерием химической инертности является наличие заполненной электронной оболочки.

Если мы обратимся к атомам двух элементов, расположенных в таблице Менделеева рядом с атомом какого-либо инертного газа, например неона, то сразу увидим, что у одного из них, натрия, по сравнению с атомом неона есть один лишний электрон, а у другого, фтора, не хватает одного электрона. Если оторвать электрон от Na и передать его F, то такая операция приведет к двум ионам Na^+ и F^- . Оба эти иона имитируют Ne по числу своих электронов. Электростатическое взаимодействие ионов Na^+ и F^- может привести к образованию соединения NaF. Если суммарный тепловой эффект перечисленных трех процессов ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \ominus$; $\text{F} + \ominus \rightarrow \text{F}^-$; $\text{Na}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{NaF}$) заметно положителен, то пойдет реакция соединения¹.

¹ Химическое равновесие характеризуется минимумом свободной энергии. Согласно термодинамике $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ (где T — абсолютная температура)

Действительно, в случае образования бинарных солей типа NaF электростатические силы могут играть заметную роль, хотя, как мы увидим дальше, они не дают полного объяснения устойчивости этих соединений. В последующих главах будет показано, что опытная энергия связи, даже в случае газообразной молекулы NaCl, несколько больше электростатической энергии по Косселю. Все же для соединений такого типа теория Косселя является неплохим приближением.

Однако следует подчеркнуть, что теория Косселя отнюдь не является универсальной теорией химической связи, а скорее ее предельным случаем. К сожалению, последователи Косселя, увлекшись кажущейся простотой и элементарностью этой теории, распростирали ее далеко за пределы ее действительной применимости. По существу теория Косселя является теорией ионных соединений, но не общей теорией химической связи.

К молекулам типа H_2 , O_2 , N_2 , CO, CH_4 и т. п. она не применима. Между тем энергии связей в таких молекулах чрезвычайно велики. Теория Косселя оперирует понятием сродства к электрону; однако чисто электростатически нельзя объяснить, почему, например, галогены обладают сродством к электрону порядка 70—90 ккал.

Если теория Косселя была возрождением теории Берцелиуса на новом этапе развития науки, то теория Льюиса была попыткой связать классическую структурную теорию с новыми данными о строении атома. По Льюису химическая связь, которая в классической теории изображалась черточкой валентности, обусловлена взаимодействием двух электронов, по одному от каждого атома. Эта идея была блестящей догадкой, но в формулировке Льюиса и Лэнгмюра она была лишена физического содержания. Статические модели с восьмерками электронов по углам куба и с двумя кубами, спаренными общим ребром, представляют сейчас лишь исторический интерес. Вместе с тем, есть ряд случаев, которые даже формально не укладываются в рамки теории электронных пар. Это относится к молекулам с нечетным числом электронов, как NO, к свободным радикалам и др.

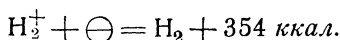
И теория Косселя и теория Льюиса являются известным приближением и только. Обе теории не удовлетворяют нас потому, что они не объясняют, а лишь описывают некоторые частные случаи. И после работ Льюиса и Косселя проблема химической связи также настоятельно требовала разрешения. Наиболее правильный путь разрешения поставленной задачи это применение современной квантовой механики к явлениям химической связи.

11. Молекулярный ион водорода H_2^+

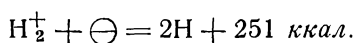
В атоме электроны двигаются в поле одного ядра, в молекуле — в поле нескольких ядер. Волновая механика показывает, что это может

ΔF — изменение свободной энергии, ΔH — изменение теплосодержания, а ΔS — изменение энтропии при реакции). В случае образования молекул из атомов, например при реакции $A + B = AB$, ΔS всегда отрицательно, ибо, как показывает статистическая механика, энтропия двухатомной молекулы меньше суммы энтропий отдельных атомов. Поэтому член $(-T\Delta S)$ всегда положителен. Отсюда видно, что чем меньше ΔH , т. е. чем больше тепла выделяется при реакции ($\Delta H = -Q$), тем значительно смещено равновесие в сторону конечного продукта AB.

быть энергетически более выгодно. Рассмотрим простейший пример молекулярного иона водорода H_2^+ , образующегося из атома водорода и протона (положительного иона водорода H^+). В этой молекуле есть только один электрон в поле двух ядер. H_2^+ реально существует и обнаружен спектроскопически. Энергия связи (теплота образования из H и H^+) равна 61 ккал. Расстояние между ядрами равно 1,06 Å. Химикам не приходится встречаться с молекулой H_2^+ , так как она термодинамически неустойчива по отношению к реакциям присоединения. H_2^+ имеет очень большое сродство к электрону, равное 354 ккал.



Даже два несоединенных атома водорода термодинамически более устойчивы, чем ион H_2^+ и электрон:



Существенно, однако, что при соединении протона и атома водорода выигрывается энергия. Попытки построения боровских орбит для электронов,двигающихся вокруг двух ядер, оказались совершенно безуспешными. Только волновая механика справилась с этой задачей. Наглядно можно представить себе образование H_2^+ следующим образом. Пусть на большом расстоянии друг от друга находятся атом водорода (протон a со своим электроном) и протон b :



В этом случае электрон, очевидно, принадлежит первому атому, поскольку он подавляющую часть времени проводит в поле своего ядра, и найти его очень далеко от ядра a крайне мало вероятно. Он почти никогда не может очутиться в районе ядра b . Даже если расстояние между ядрами равно $5 \cdot 10^{-7}$ см, то расчет показывает, что электрон может оказаться около ядра b примерно через триллион лет. Это связано с тем, что плотность электронного облака очень быстро падает с расстоянием (рис. 4). При этом энергия системы практически равна сумме энергий протона и атома водорода.

Однако по мере приближения протона b к атому a вероятность перехода электрона от a к b растет. Уже при расстоянии в 2 Å ($2 \cdot 10^{-8}$ см) переход электрона от a к b происходит примерно через 10^{-14} сек.

При дальнейшем сближении понятие принадлежности электрона одному атому теряет смысл. Физически никак нельзя показать, образовалась ли молекула из атома a и ядра b или из атома b и ядра a . Оба протона совершенно „равноправны“ для электрона и уже нельзя говорить о „своем“ или „чужом“ ядре. В целях наглядности молекулу H_2^+ с общим электроном можно представить себе следующим образом:

1. Часть времени электрон пребывает у ядра a . Ядро b оголено.
2. Часть времени электрон пребывает у ядра b . Ядро a оголено.
3. Кроме того, возникает новое, переходное состояние, когда электрон принадлежит сразу обоим ядрам.

Наложение — суперпозиция состояний 1 и 2 и появляющееся переходное состояние обуславливают возникновение химической связи и дают выигрыш энергии благодаря тому, что электрон пребывает значительную часть времени в том месте, где поля обоих ядер велики. Другими словами, это значит, что плотность электронного облака значительна в области между ядрами.

Образование химической связи возможно, когда частицы приближаются друг к другу примерно на 10^{-8} см, т. е. на величину порядка атомных размеров. Только на таком расстоянии вероятности переходов достаточно велики. Именно поэтому необходимым условием реакции является столкновение атомов и молекул, т. е. сближение их до расстояния порядка $\sim 10^{-8}$ см. Химические силы проявляются на крайне малых расстояниях, с увеличением которых они очень быстро спадают. С точки зрения химии расстояние между атомами в 10^{-7} см может считаться бесконечным.

В приведенных рассуждениях существенную роль играет делокализация электрона. Вместо боровской строго фиксированной орбиты, устанавливающей определенное местоположение электрона, в квантовой механике появляется статистически вероятностное описание состояния электрона как в поле одного, так и двух ядер. Делокализация и размазанность электрона обусловлены его волновыми свойствами, находящими свое выражение в уравнении Шредингера.

Эти мысли можно облечь в количественную математическую форму.

Для упрощения выкладок введем так называемые атомные единицы, предложенные Гартри. В этих единицах уравнение Шредингера имеет внешне более простой вид. За единицу длины принимается боровский

радиус: $a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,528 \text{ \AA}$; за единицу заряда — заряд электрона

$e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. и за единицу массы — масса электрона $9,1 \cdot 10^{-28}$ г. Энергия выражается через заряд и радиус боровской

орбиты следующим образом: $E = \frac{e^2}{a}$. Эта величина, равная удвоенной

энергии атома водорода в основном состоянии ($E_H = \frac{e^2}{2a}$), является единицей энергии; она равна $E = 27,08 \text{ ev} = 624 \text{ ккал/моль}$.

Уравнение Шредингера в атомных единицах Гартри имеет следующий вид:

$$\Delta\psi + 2(E - V)\psi = 0. \quad (1)$$

Потенциал, создаваемый ядром, равен $-\frac{1}{r}$, где r — расстояние электрона от ядра в боровских радиусах.

В H_2^+ r_a и r_b — расстояния электрона от ядер a и b , а R — расстояние между ядрами (рис. 9). Потенциальная энергия V складывается из энергии взаимодействия всех зарядов, т. е. электрона с ядром a ($-\frac{1}{r_a}$) и b ($-\frac{1}{r_b}$) и ядер друг с другом ($+\frac{1}{R}$).

Полная потенциальная энергия равна:

$$V = -\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}. \quad (2)$$

Уравнение Шредингера для H_2^+ имеет следующий вид:

$$\Delta\psi + 2 \left(E + \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right) \psi = 0. \quad (3)$$

Это уравнение описывает состояние электрона при фиксированном расстоянии между ядрами, равном R . Для разных R получаются разные значения энергии. На больших расстояниях энергия взаимодействия равна нулю. При сближении атома и протона электрон стягивается к ядру, и полная энергия уменьшается (выигрывается энергия взаимодействия — идет экзотермический процесс). Но это уменьшение энергии имеет предел, так как при слишком большом сближении ядер их взаимное отталкивание начинает превалировать над притяжением к электрону, что связано с затратой энергии (эндотермический процесс). Устойчивое состояние, отвечающее минимуму энергии, осуществляется при некотором определенном расстоянии между ядрами. Это расстояние является физически определяемой величиной (оно может быть найдено из опыта) и называется равновесным расстоянием.

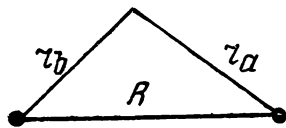


Рис. 9. Координаты H_2^+ .

Уравнение Шредингера позволяет выразить энергию в зависимости от расстояния между ядрами и найти значение энергии в минимуме и равновесное расстояние. Для одноэлектронной молекулы H_2^+ можно решить уравнение Шредингера и рассчитать тепловой эффект ее образования. Мы ограничимся приближенным решением, которое не дает точного значения энергии, но может быть распространено и на другие молекулы и, кроме того, позволяет дать наглядную картину явления химической связи.

При больших расстояниях между ядрами систему можно рассматривать как атом a и отдельное ядро b . В этом случае уравнение Шредингера имеет следующий вид:

$$\Delta\psi_a + 2 \left(E + \frac{1}{r_a} \right) \psi_a = 0. \quad (4)$$

Оно совпадает с уравнением для атома водорода. Функция ψ_a описывает электрон в поле ядра a .

В атомных единицах

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}. \quad (5)$$

Эта трактовка является лишь приближенной, потому что электрон притягивается также к ядру b , которое оказывает на него „возмущающее“ действие. Термин „возмущение“ заимствован из небесной механики. Представим себе, что мы рассчитали движение Земли вокруг Солнца, учитывая лишь наличие этих двух тел. Такой расчет был бы только приближенным. В действительности другие планеты, например Марс, влияют на орбиту Земли, искажая ее. Это влияние называется возмущением. Если возмущение мало (так как масса Марса незначительна по сравнению с массой Солнца), учет его легко осуществим.

В проблеме H_2^+ возмущение выражается в существовании дополнительной энергии взаимодействия электрона со вторым ядром, равной

$-\frac{1}{r_b}$. На большом расстоянии между ядрами это возмущение мало, и казалось бы можно ограничиться уравнением (4) и его решением (5). Но в действительности электрон может очутиться и у ядра b . В этом случае наша система представляет ядро a и атом b . Таким образом для описания состояния электрона недостаточно одной только функции ψ_a . С равным правом можно говорить, что состояние описывается атомной функцией ψ_b , отвечающей пребыванию электрона в поле ядра b . Каждая из этих функций соответствует одному и тому же значению энергии системы, а именно энергии атома \dagger прогон.

Одному значению энергии отвечают, таким образом, две функции ψ_a и ψ_b . Линейная комбинация этих функций также будет решением задачи

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b, \quad (6)$$

где c_1 и c_2 — некоторые коэффициенты.

Это решение является, конечно, лишь приближенным, потому что при его составлении использованы атомные функции ψ_a и ψ_b , что верно только на достаточно больших расстояниях, когда роль возмущения, создаваемого вторым ядром, очень мала.

При сближении возмущение начинает играть все бóльшую роль. Мы пока ограничимся все же решением в виде функции (6), но подберем коэффициенты c_1 и c_2 так, чтобы энергия молекулы была минимальна. Это значит, что из всех приближенных функций вида (6) будет выбрана наилучшая. Такой метод подбора лучшего приближенного решения называется вариационным.

Пусть имеется уравнение Шредингера:

$$\Delta\psi + 2(E - V)\psi = 0. \quad (1)$$

Его можно переписать в виде:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V\right)\psi = E\psi, \quad (7)$$

или, заменив $-\frac{\Delta}{2} + V$, сокращенным обозначением H :

$$H\psi = E\psi, \quad (8)$$

где H — называется оператором энергии, а запись (8) — операторной формой уравнения Шредингера. В дальнейшем мы будем часто пользоваться такой более сжатой формой уравнения Шредингера; поясним смысл такой формы записи.

Оператор представляет сокращенное условное выражение для обозначения определенных математических действий. Мы уже в элементарной математике пользуемся операторами, не применяя этот термин. Когда мы пишем a^3 , то цифра 3 справа над a означает последовательное умножение a на a и на a . Точно так же обозначения \lg или \sin и т. п. являются операторами, выражающими определенные действия над величинами, которые пишутся справа после операторов. Нахождение производной $\frac{d}{dx}$ также является определенной математической операцией.

Обозначим ее через D . Действие оператора на функцию, например на x^2 , обозначается Dx^2 , т. е. функция пишется справа от оператора:

$$Dx^2 = \frac{d}{dx} x^2 = 2x.$$

В операции умножения порядок сомножителей безразличен (например $\psi E\psi = E\psi^2$); при дифференцировании же существенно, находится ли функция справа или слева от оператора D . Так, $x Dx$ не равно Dx^2 . Действительно:

$$xDx = x\left(\frac{d}{dx}x\right) = x; \quad Dx^2 = \frac{d}{dx} x^2 = 2x,$$

т. е. умножение на x справа и слева не равноценно. Умножение слева означает, что x умножается на функцию, появляющуюся в результате действия оператора D на x , а умножение справа означает, что функции справа сперва перемножаются и оператор действует уже на произведение.

Оператор H в уравнении (8)

$$H = -\frac{\Delta}{2} + V = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V \quad (9)$$

в применении к функции, стоящей справа от H , означает двукратное дифференцирование по координатам, деление на 2, перемену знака и сложение с произведением данной функции на величину V . Выражение $E\psi$ означает, что E просто умножается на функцию ψ .

Из уравнения (8) можно получить выражение для энергии системы. Для этого умножим обе части этого уравнения слева на ψ и проинтегрируем по всей области изменения переменных:

$$\int \psi H\psi \, d\tau = \int \psi E\psi \, d\tau. \quad (10)$$

В правой части можно вынести E как постоянную величину за знак интеграла. При этом правая часть преобразуется в $E \int \psi^2 \, d\tau$.

Произвести такое же преобразование в левой части, конечно, нельзя. Там содержится не только величина, на которую функция умножается, но и оператор дифференцирования Δ . Ясно, что в выражении $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi$ нельзя отделить $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ от ψ .

Из (10) следует, что

$$E = \frac{\int \psi H\psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau}. \quad (11)$$

Если бы функция ψ была истинным решением задачи, то E в уравнении (11) было бы точным значением энергии молекулы.

В действительности же функция ψ нам неизвестна и мы вынуждены заменить ее другой, являющейся приближенным решением. Так, в случае H_2^+ вместо истинной функции мы довольствуемся приближением

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b. \quad (6)$$

При этом, как можно показать, энергия системы всегда больше истинной (энергия связи — меньше). Вариационный метод заключается в подборе такой функции ψ , при которой E минимально.

Значение E , вычисленное при использовании приближенной функции, тем ближе к точному, чем лучше выбрана функция. Естественно, что функция (6) может лишь грубо передать состояние молекулы, поскольку она составлена из решений, справедливых лишь на больших расстояниях (т. е. из атомных функций). Поэтому от нашего рассмотрения нельзя ожидать точных количественных результатов. Цель его сводится лишь к принципиальному выяснению природы химической связи.

Для H_2^+ оператор энергии H имеет следующий вид:

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}. \quad (12)$$

Нам надлежит найти минимум выражения

$$E = \frac{\int \psi \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}. \quad (13)$$

Подставив вместо ψ его значение из (6), получаем:

$$E = \frac{\int (c_1\psi_a + c_2\psi_b) \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) (c_1\psi_a + c_2\psi_b) d\tau}{\int (c_1\psi_a + c_2\psi_b)^2 d\tau}. \quad (14)$$

Минимум E ищется в зависимости от c_1 и c_2 . Раскрывая скобки в (14) получаем:

$$E = \frac{c_1^2 \int \psi_a H \psi_a d\tau + c_1 c_2 \int \psi_b H \psi_a d\tau + c_1 c_2 \int \psi_a H \psi_b d\tau + c_2^2 \int \psi_b H \psi_b d\tau}{c_1^2 \int \psi_a^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_a \psi_b d\tau + c_2^2 \int \psi_b^2 d\tau}. \quad (15)$$

Для дальнейшего преобразования воспользуемся тем, что в нашем случае оператор H , равный $-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$, симметричен в отношении обоих ядер a и b . Благодаря этой особенности в данном случае

$$\int \psi_a H \psi_b d\tau = \int \psi_b H \psi_a d\tau. \quad (16)$$

Это нетрудно проверить. Левая часть (16) равна

$$\int \psi_a \left(-\frac{\Delta}{2} \psi_b - \frac{1}{r_a} \psi_b - \frac{1}{r_b} \psi_b + \frac{1}{R} \psi_b \right) d\tau. \quad (17)$$

Но согласно уравнению для атома b :

$$-\frac{\Delta}{2} \psi_b - \frac{1}{r_b} \psi_b = E_b \psi_b, \quad (18)$$

т. е. левую часть (16) можно переписать в виде

$$\int \psi_a E_b \psi_b d\tau = \int \frac{\psi_a \psi_b d\tau}{r_b} + \int \frac{\psi_a \psi_b d\tau}{R}; \quad (19)$$

правая часть (16) равна

$$\int \psi_b \left(-\frac{\Delta}{2} \psi_a - \frac{1}{r_a} \psi_a - \frac{1}{r_b} \psi_a + \frac{1}{R} \psi_a \right) d\tau = \int \psi_b E_a \psi_a d\tau - \int \frac{\psi_a \psi_b d\tau}{r_b} + \int \frac{\psi_a \psi_b d\tau}{R}. \quad (20)$$

Так как $E_a = E_b$, то равенство (16) удовлетворяется. Кроме того, функции ψ_a и ψ_b являются решениями уравнений Шредингера для разьединенных атомов и нормированы к единице, т. е.

$$\int \psi_a^2 d\tau = 1 \quad \text{и} \quad \int \psi_b^2 d\tau = 1. \quad (21)$$

Соотношения (16) и (21) позволяют переписать (15) в виде

$$E = \frac{c_1^2 \int \psi_a H \psi_a d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_a H \psi_b d\tau + c_2^2 \int \psi_b H \psi_b d\tau}{c_1^2 + 2c_1 c_2 \int \psi_a \psi_b d\tau + c_2^2}. \quad (22)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a H \psi_a d\tau; & H_{ab} &= \int \psi_a H \psi_b d\tau \\ H_{bb} &= \int \psi_b H \psi_b d\tau; & S_{ab} &= \int \psi_a \psi_b d\tau \end{aligned} \quad (23)$$

Тогда уравнение (22) переписывается в виде

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}}. \quad (24)$$

Для нахождения минимума E дифференцируем (24) по c_1 и c_2 и приравняем производные $\frac{\partial E}{\partial c_1}$ и $\frac{\partial E}{\partial c_2}$ нулю. Это дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= \frac{(2c_2 H_{aa} + 2c_2 H_{ab})(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}) - (2c_1 + 2c_2 S_{ab})(c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb})}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab})^2}, \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} &= \frac{(2c_1 H_{ab} + 2c_2 H_{bb})(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}) - (2c_1 S_{ab} + 2c_2)(c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb})}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab})^2}, \end{aligned} \quad (25)$$

или

$$\left. \begin{aligned} (2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab}) - (2c_1 + 2c_2 S_{ab}) \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}} &= 0, \\ (2c_1 H_{ab} + 2c_2 H_{bb}) - (2c_1 S_{ab} + 2c_2) \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Воспользовавшись (24), можно переписать (26) в виде

$$\left. \begin{aligned} (2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab}) - (2c_1 + 2c_2 S_{ab}) E &= 0, \\ (2c_1 H_{ab} + 2c_2 H_{bb}) - (2c_1 S_{ab} + 2c_2) E &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Мы получили два уравнения первой степени с двумя неизвестными c_1 и c_2 :

$$c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - ES_{ab}) = 0, \quad (28)$$

$$c_1(H_{ab} - ES_{ab}) + c_2(H_{bb} - E) = 0. \quad (29)$$

Уравнения (28) и (29) не содержат членов, свободных от неизвестных. Такие уравнения называются однородными. Рассмотрим, например, два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} 5x - 3y &= 0, \\ 6x - 4y &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Каковы решения этой системы? Очевидно, что обоим уравнениям удовлетворяют решения:

$$x = 0 \quad \text{и} \quad y = 0.$$

Возможны ли кроме этих другие решения? Из первого уравнения следует, что

$$\frac{x}{y} = \frac{3}{5},$$

из второго

$$\frac{x}{y} = \frac{2}{3}.$$

Отношения $\frac{x}{y}$ из первого и второго уравнений не равны друг другу, т. е. система (30) не имеет ненулевых решений.

Если для системы

$$\left. \begin{aligned} ax + by &= 0, \\ cx + dy &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

или

$$\frac{x}{y} = -\frac{b}{a}, \quad \frac{x}{y} = -\frac{d}{c},$$

окажется, что

$$-\frac{b}{a} = -\frac{d}{c} \quad \text{или} \quad bc = ad, \quad (32)$$

то указанное значение $\frac{x}{y}$ удовлетворяет обоим уравнениям. В этом случае существуют определенные отношения $\frac{x}{y}$, являющиеся ненулевыми, т. е. не тривиальными решениями. Условие (32) можно записать в виде равенства нулю детерминанта, составленного из коэффициентов уравнений (31):

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = 0. \quad (33)$$

Нас не интересуют, конечно, решения уравнений (28) и (29), когда c_1 и c_2 равны нулю. Ненулевые решения существуют, если

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (34)$$

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0. \quad (35)$$

Такое уравнение называется *вековым* или *секулярным*¹. Из него находим E . Это лучшее приближение, которое может быть достигнуто,

¹ Термин заимствован из небесной механики, в которой уравнения такого типа встречаются при расчете вековых возмущений.

если воспользоваться функцией типа (6)¹. В случае молекулярного иона водорода H_2^+ оба ядра a и b совершенно равноправны, так что

$$H_{aa} = H_{bb}. \quad (36)$$

К физическому смыслу этих величин мы вернемся несколько ниже.

С учетом (36) уравнение (35) принимает следующий вид:

$$(H_{aa} - E)^2 = (H_{ab} - ES_{ab})^2. \quad (37)$$

Для энергии E получаются два значения:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad (38)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}. \quad (39)$$

Из (29) следует, что

$$\frac{c_1}{c_2} = - \frac{H_{aa} - E}{H_{ab} - ES_{ab}}. \quad (40)$$

Подставив в (40) найденные значения для E , находим, что $\frac{c_1}{c_2}$ равно или $+1$ или -1 , т. е.

$$c_1 = +c_2 \quad \text{или} \quad c_1 = -c_2. \quad (41)$$

Двум значениям энергии E_1 и E_2 соответствуют две разных функции, являющиеся решениями уравнения (3):

$$\psi_1 = c_1 \{\psi_a + \psi_b\}, \quad (42)$$

$$\psi_2 = c_1 \{\psi_a - \psi_b\}. \quad (43)$$

Абсолютные значения коэффициентов c_1 и c_2 можно найти из условия нормировки функций ψ_1 и ψ_2 к единице:

$$\begin{aligned} \int \psi_1^2 d\tau &= c_1^2 \int (\psi_a + \psi_b)^2 d\tau = \\ &= c_1^2 \left\{ \int \psi_a^2 d\tau + 2 \int \psi_a \psi_b d\tau + \int \psi_b^2 d\tau \right\} = c_1^2 (2 + 2S_{ab}) = 1. \end{aligned} \quad (44)$$

Следовательно, для ψ_1

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \quad (45)$$

и для ψ_2

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}. \quad (46)$$

Окончательно получаем следующие выражения для ψ_1 и ψ_2 :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \{\psi_a + \psi_b\}, \quad (47)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} \{\psi_a - \psi_b\}. \quad (48)$$

¹ Следует подчеркнуть, что возможен подбор других более сложных функций, которые дали бы лучшее приближение.

Напомним, что ψ_a и ψ_b это функции атома водорода:

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-ra}; \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-rb}. \quad (5)$$

Получение двух значений для энергии и двух функций ψ_1 и ψ_2 , как мы увидим в дальнейшем на примере молекулы водорода, не случайно. Оно имеет глубокий физический смысл.

Вычислим значения интегралов H_{aa} , H_{ab} и S_{ab} . По определению

$$H_{aa} = \int \psi_a \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi_a d\tau \quad (49)$$

ψ_a является решением уравнения для атома водорода, т. е.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{r_a} \right) \psi_a = E_a \psi_a, \quad (4)$$

где E_a — энергия атома водорода. Подставив (4) в (49), получаем:

$$H_{aa} = E_a - \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau + \frac{1}{R} = E_a + C + \frac{1}{R}, \quad (50)$$

где

$$C = - \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau. \quad (51)$$

В этом выражении $\psi_a^2 d\tau$ означает, как известно, вероятность пребывания электрона в объеме $d\tau$, пропорциональную плотности заряда размазанного электрона в данном месте. Тогда C представляет энергию взаимодействия электронного облака со вторым ядром, с учетом проникновения протона в электронное облако. C называют обычно *кулоновским интегралом* или *кулоновской энергией*.

Таким образом, интеграл H_{aa} представляет собой энергию атома водорода плюс кулоновское взаимодействие электрона атома a с ядром b и ядер друг с другом $\left(\frac{1}{R}\right)$. Точно так же

$$H_{bb} = E_b - \int \frac{\psi_b^2}{r_a} d\tau + \frac{1}{R} = E_b + C + \frac{1}{R}. \quad (52)$$

Благодаря тому что оба ядра одинаковы

$$H_{aa} = H_{bb}. \quad (36)$$

Интеграл H_{ab} равен

$$H_{ab} = \int \psi_a \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi_b d\tau, \quad (53)$$

или с учетом уравнения:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{r_b} \right) \psi_b = E_b \psi_b, \quad (4)$$

$$H_{ab} = E_a \int \psi_a \psi_b d\tau - \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\tau + \frac{1}{R} \int \psi_a \psi_b d\tau = E_a S_{ab} + I + \frac{S_{ab}}{R}. \quad (54)$$

Интеграл типа $-\int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\tau = I$, так называемый *резонансный интеграл*, встречается здесь впервые. Он означает взаимодействие переходного облака $\psi_a \psi_b$ с одним из ядер.

S_{ab} называют обычно *интегралом неортогональности*.

Подставляя (50) и (54) в (38) и (39), получаем:

$$E_1 = E_a + \frac{1}{R} + \frac{C+I}{1+S_{ab}}; \quad (55)$$

$$E_2 = E_a + \frac{1}{R} + \frac{C-I}{1-S_{ab}}. \quad (56)$$

Как можно показать непосредственным вычислением, интегралы C , I и S_{ab} , входящие в формулу для энергии, выражаются через расстояние между ядрами следующим образом

$$C = -\frac{1}{R} + \frac{e^{-2R}}{R}(1+R); \quad (57)$$

$$I = -e^{-R}(1+R); \quad (58)$$

$$S_{ab} = e^{-R}\left(1+R+\frac{R^2}{3}\right). \quad (59)$$

Интегралы C и I отрицательны, так же как и E_a . Таким образом, когда состояние системы описывается функцией ψ_1 (47), благодаря возможности сосуществования состояний ψ_a и ψ_b , имеет место дополнительная стабилизация системы. Энергия молекулы ниже, чем энергия разъединенных атома водорода и протона на $\frac{C+I}{1+S_{ab}}$. Эта величина, взятая с

положительным знаком, равна энергии связи, выделяющейся при образовании молекулы. По формулам (55), (57), (58) и (59) можно найти энергию связи H_2^+ как функцию расстояния R . Графически эта функция изображена на рис. 10. Энергия проходит через минимум, положение которого отвечает устойчивой молекуле. Расчет дает для энергии связи 41 ккал и для равновесного межъядерного расстояния

1,32 Å. Эти значения довольно далеки от опытных $E = 61$ ккал;

$R = 1,06$ Å.

Плохое совпадение объясняется тем, что мы использовали атомные функции ψ_a и ψ_b для описания молекулы. И все же это приближение полезно, так как оно качественно показывает, за счет какого физического явления возникает связь. Дело заключается в том, что в молекуле электрон одинаково часто бывает у обоих ядер. Состояния ψ_a и ψ_b не существуют более раздельно; они накладываются друг на

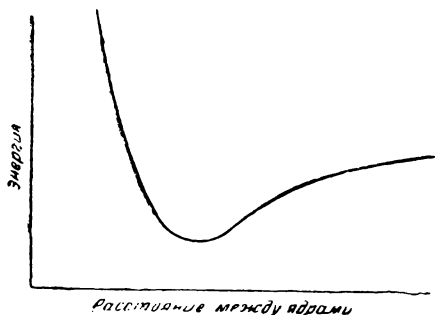


Рис. 10. Кривая энергии H_2^+ как функция расстояния.

друга, т. е. имеет место *суперпозиция*, или *резонанс* состояний, приводящий к убыли энергии.

Рассмотрим подробнее функцию, описывающую состояние молекулы. Второе решение (56) и соответствующая ему функция (48) будут обсуждены ниже на примере молекулы водорода H_2 .

Функция, описывающая связь, имеет вид

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \{\psi_a + \psi_b\} \quad (47)$$

или, согласно (5):

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi(2 + 2S_{ab})}} \{e^{-ra} + e^{-rb}\}. \quad (60)$$

Квадрат этой функции, определяющий плотность электронного облака в молекуле, равен

$$\begin{aligned} \psi_1^2 &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} \{\psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2\} = \\ &= \frac{1}{\pi(2 + 2S_{ab})} \{e^{-2ra} + e^{-2rb} + 2e^{-ra-rb}\}. \end{aligned} \quad (61)$$

Как видно из (61), суммарное электронное облако можно представить состоящим из трех частей, или структур. Первые две из них

$$\psi_a^2 = e^{-2ra} \text{ и } \psi_b^2 = e^{-2rb}$$

это сферические облака, соответствующие пребыванию электрона либо у одного, либо у другого ядра. Но полная электронная плотность не является просто суммой ψ_a^2 и ψ_b^2 . В выражении (61) есть еще третье слагаемое:

$$2\psi_a\psi_b = 2e^{-ra-rb},$$

которому отвечает эллипсоидальное облако¹. Суммарное облако изображено на рис. 11. Верхняя кривая на этом рисунке представляет значения ψ^2 вдоль линии, соединяющей ядра, на нижнем рисунке даны контуры поверхностей равной плотности.

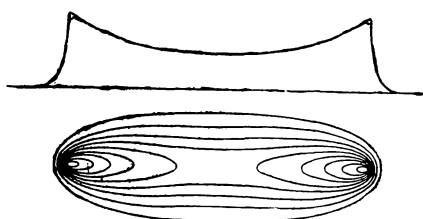


Рис. 11. Вид волновой функции и электронного облака в H_2^+ .

Суммарное облако имеет повышенную плотность в области между ядрами — оно как бы стягивает ядра. Таким образом, можно сказать, что возникновение химической связи обусловлено тем, что при наложении или резонансе двух состояний ψ_a и ψ_b возникает три структуры: ψ_a^2 , ψ_b^2 и так называемая *переходная структура* $\psi_a\psi_b$. Наличие переходной структуры объясняет понижение энергии.

¹ Для облака $\psi^2 = e^{-2ra}$ поверхности равной плотности определяются уравнением $e^{-2ra} = \text{const}$ или $r_a = \text{const}$, т. е. являются концентрическими сферами с центром в ядре атома. В случае облака e^{-ra-rb} уравнение поверхностей равной плотности $e^{-ra-rb} = \text{const}$, или $r_a + r_b = \text{const}$, отвечает эллипсоиду вращения с фокусами в ядрах a и b .

Аналогичное явление имеет место в волновой оптике. Если φ представляет амплитуду колебания, то интенсивность выражается через φ^2 . При сложении двух амплитуд φ_1 и φ_2

$$\varphi = \varphi_1 \pm \varphi_2 \quad (62)$$

суммарная интенсивность равна

$$\varphi^2 = (\varphi_1 \pm \varphi_2)^2 = \varphi_1^2 + \varphi_2^2 \pm 2\varphi_1\varphi_2, \quad (63)$$

т. е. не сводится просто к сумме интенсивностей интерферирующих лучей, а может быть больше или меньше на величину $2\varphi_1\varphi_2$ в зависимости от разности хода лучей.

Доли участия отдельных структур в суммарном электронном облаке называются *весами структур*. Они представляют собой отношения части электронного облака, приходящегося на данную структуру, ко всему электронному облаку и выражаются дробными числами или процентами. При этом, естественно, нужно рассматривать полную плотность электронного облака во всем пространстве.

Из (61) легко видеть, что доля плотности облака первой структуры равна $\frac{\psi_a^2}{\psi^2(2+2S_{ab})}$, второй $\frac{\psi_b^2}{\psi^2(2+2S_{ab})}$ и переходной $\frac{|2\psi_a\psi_b|}{\psi^2(2+2S_{ab})}$. При интегрировании по всему пространству получаем следующие выражения для весов структур (с учетом нормировки, которая выражает тот факт, что суммарная плотность полного электронного облака во всем пространстве равна заряду одного электрона, т. е. единице).

Вес первой, а также второй структуры, равен $\frac{1}{2+2S_{ab}}$.

Вес переходной структуры равен $\frac{S_{ab}}{1+S_{ab}}$.

Если подставить в эти выражения значение S_{ab} для равновесного межъядерного расстояния молекулы H_2^+ , равное 0,6, то получаются следующие веса структур: первой и второй по 31%, а переходной — 38%.

Таким образом, уже на простом примере H_2^+ можно понять природу химической связи. Приведенный расчет является, конечно, только грубым приближением, так как мы предположили, что функция молекулы конструируется из атомных функций. В действительности электронное облако атома деформируется. Кроме того, имеются еще и другие эффекты. Учет всех этих осложняющих факторов позволяет получить лучшее совпадение с опытом.

Следует иметь в виду, что достигнутая наглядность является в значительной степени условной; при точном решении получаются очень сложные функции и электронное облако уже не будет суммой трех описанных составных частей.

Реальное облако в молекуле, конечно, одно, и разложение его на три структуры это не что иное, как апелляция к более простым образам. Существенно новое заключается в том, что при таком разложении нельзя ограничиться только двумя структурами: первой и второй, а необходимо учесть и переходную структуру. Эти замечания относятся не только к разобранным случаю H_2^+ , но и вообще к явлению резонанса, играющему огромную роль в химии.

В заключение укажем, что более точное решение проблемы H_2^+ явилось подтверждением правильности идей, лежащих в основе волновой механики. Гиллераас и затем Яффе¹ получили полное совпадение вычисленных значений с опытными.

12. Молекула водорода H_2

В молекуле водорода два электрона находятся в поле двух ядер, и точно решить уравнение Шредингера не удастся. Можно распространить на эту задачу разобранный выше приближенный метод решения.

Впервые эту проблему рассмотрели Гейтлер и Лондон в 1927 г.² Работа этих авторов имеет принципиальное значение для понимания химической связи. Перейдем к ее изложению.

До сих пор мы встречались лишь с уравнением Шредингера для одноэлектронных систем. В случае нескольких электронов волновая функция зависит от координат всех частиц $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_n, y_n, z_n)$, где i — номер электрона и может принимать все значения от 1 до n ; n — число всех электронов.

В уравнение войдут вторые производные по $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} + \dots + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_n^2}$$

и потенциальные энергии всех взаимодействующих частиц:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + 2(E - V)\psi = 0, \quad (64)$$

или

$$\sum_{i=1}^n \Delta_i \psi + 2(E - V)\psi = 0. \quad (65)$$

В этом случае $\psi^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n$ означает вероятность того, что первый электрон находится между x_1 и $x_1 + dx_1$, y_1 и $y_1 + dy_1$, z_1 и $z_1 + dz_1$; второй — между x_2 и $x_2 + dx_2$, y_2 и $y_2 + dy_2$, z_2 и $z_2 + dz_2$ и т. д.

В молекуле водорода имеются два ядра a и b и два электрона 1 и 2. Схематически это изображено на рис. 12.

r_{a1} — расстояние первого электрона от ядра a

r_{a2} — расстояние второго электрона от ядра a

r_{b1} — расстояние первого электрона от ядра b

r_{b2} — расстояние второго электрона от ядра b

R_{ab} — расстояние между ядрами a и b и

r_{12} — расстояние между электронами.

¹ Hülleraas, Z. Phys. **71**, 739 (1931); Jaffe, Z. Phys. **87**, 535 (1934), см. также Teller, Z. Phys. **61**, 458 (1930); Finkelstein, Horowitz, Z. Phys. **48**, 118 (1928); Dickinson, J. Chem. Phys. **1**, 317 (1933); Guillemir, Zener, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 314 (1929); Burrau, Det. Kgl. Danske. Vid. Selskab **7**, 1 (1927).

² Heitler, London, Z. Phys. **44**, 455 (1927).

Потенциальная энергия состоит из энергий взаимодействия электронов с ядрами:

$$-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}},$$

далее ядер друг с другом $+\frac{1}{R}$ и электронов между собой $+\frac{1}{r_{12}}$:

$$V = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (66)$$

Уравнение Шредингера для молекулы водорода имеет следующий вид:

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + 2 \left(E + \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{12}} \right) \psi = 0, \quad (67)$$

где

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \quad (68)$$

или в операторной форме:

$$H\psi = E\psi, \quad (69)$$

где

$$H = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (70)$$

Подобно тому, как для H_2^+ мы рассматривали в качестве нулевого приближения атом водорода и протон, так в H_2 целесообразно для нахождения приближенного решения исходить из атомов, находящихся друг от друга на большом расстоянии. В этом случае мы имеем разъединенные атомы, т. е. электрон 1 при ядре a и электрон 2 при ядре b . Полная энергия равна сумме энергий двух атомов, т. е. $2E_0$. Состояние системы описывается функцией

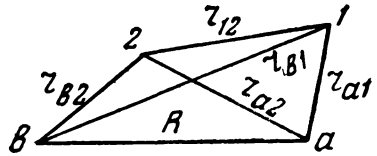


Рис. 12. Координаты H_2 .

$$\psi_1 = \psi_a(1) \psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1} - r_{b2}}, \quad (71)$$

где $\psi_a(1)$ указывает на то, что первый электрон находится у ядра a , и $\psi_b(2)$ на то, что второй электрон находится у ядра b . $\psi_a^2(1) dx_1 dy_1 dz_1$ означает вероятность найти первый электрон, принадлежащий ядру a , в некотором элементе объема $dx_1 dy_1 dz_1$, а $\psi_b^2(2) dx_2 dy_2 dz_2$ — вероятность найти второй электрон, принадлежащий ядру b , в элементе объема $dx_2 dy_2 dz_2$. На большом расстоянии можно принять, что вероятности эти независимы и вероятность одновременного нахождения первого электрона в $dx_1 dy_1 dz_1$, а второго в $dx_2 dy_2 dz_2$ равна произведению

$$\psi_1^2 d\tau = \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (72)$$

и

$$\psi_1 = \psi_a(1) \psi_b(2). \quad (71)$$

Но делокализация электрона приводит, как мы знаем, при сближении атомов к возможности перехода электрона от одного ядра к другому.

С точки зрения волновой механики было бы неправильно зафиксировать местопребывание первого электрона у ядра a , а второго у ядра b . Электроны неразличимы и могут обмениваться местами. Наряду с состоянием (71) возникает и другое, когда первый электрон окажется у ядра b , а второй у a . Теперь система описывается функцией:

$$\psi_2 = \psi_a(2) \psi_b(1). \quad (73)$$

Оба состояния ψ_1 и ψ_2 отвечают одной и той же энергии, так что и в этом случае мы имеем дело с двукратным вырождением. Поэтому решением является линейная комбинация (71) и (73):

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 = c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_b(1) \psi_a(2) \quad (74)$$

Дальнейшее решение совершенно аналогично приведенному выше для H_2 . Оно состоит в отыскании коэффициентов c_1 и c_2 , при которых

выражение $E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$ обращается в минимум.¹

Из (70) и (71) следует, что для молекулы водорода

$$E = \frac{\int \{c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_b(1) \psi_a(2)\} H \{c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_b(1) \psi_a(2)\} d\tau_1 d\tau_2}{\int \{c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_b(1) \psi_a(2)\}^2 d\tau_1 d\tau_2}. \quad (75)$$

После элементарных алгебраических преобразований с учетом, что

$$\int \psi_a^2 d\tau = 1 \quad \text{и} \quad \int \psi_b^2 d\tau = 1, \quad (21)$$

получается:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12}}, \quad (76)$$

где

$$H_{11} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) H \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$H_{22} = \int \psi_b(1) \psi_a(2) H \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$H_{12} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) H \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

и

$$S_{12} = \int \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (77)$$

Минимизируя E по c_1 и c_2 , получаем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= \frac{(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12})(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12}) - (2c_1 + 2c_2 S_{12})(c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12})}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12})^2} = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} &= \frac{(2c_2 H_{22} + 2c_1 H_{12})(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12}) - (2c_2 + 2c_1 S_{12})(c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12})}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12})^2} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

¹ В многоэлектронных задачах интегрирование необходимо производить по координатам всех частиц, т. е. в нашем случае по $dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$.

Как и в случае формул (25)—(27), приходим к следующим уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0, \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) &= 0. \end{aligned} \right\} (79)$$

Условие существования ненулевых решений приводит к следующему вековому уравнению

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (80)$$

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0, \quad (81)$$

или

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES_{12})^2, \quad (82)$$

так как нетрудно показать, что и в этом случае

$$H_{11} = H_{22}. \quad (83)$$

Для энергии получаем два значения:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad (84)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}. \quad (85)$$

Раскроем смысл сокращенных обозначений H_{11} , H_{12} и S_{12} :

$$\begin{aligned} H_{11} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left\{ -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right\} \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \quad (86)$$

функции ψ_a и ψ_b удовлетворяют уравнению Шредингера для атома водорода:

$$\left. \begin{aligned} \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} \right) \psi_a(1) &= E_0 \psi_a(1), \\ \left(-\frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{b_2}} \right) \psi_b(2) &= E_0 \psi_b(2), \end{aligned} \right\} (4)$$

где E_0 — энергия атома водорода в основном состоянии. Воспользовавшись соотношениями (4), мы получаем:

$$\begin{aligned} H_{11} = 2E_0 + \int \left[-\frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ = 2E_0 + C. \end{aligned} \quad (87)$$

Через C мы обозначаем так называемый кулоновский интеграл, т. е. электростатическое взаимодействие размазанных электронов с ядрами, а также электронов и ядер между собой. Интеграл $\int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{b_1}} d\tau_1$ представляет притяжение электрона атома a к ядру b , интеграл $\int \frac{\psi_b^2(2)}{r_{a_2}} d\tau_2$ —

притяжение электрона атома b к ядру a , член $\frac{1}{R}$ отвечает отталкиванию ядер, а $\int \frac{\psi_a^2(1) \psi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$ — отталкиванию электронов.

Точно так же

$$H_{22} = H_{11} = 2E_0 + C. \quad (88)$$

Наиболее важным является для нас интеграл H_{12} . По определению

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left\{ -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{R} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{r_{12}} \right\} \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 \int \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ &+ \int \left[-\frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= 2E_0 S_{12} + A. \end{aligned} \quad (89)$$

Интеграл A в (89) представляет существенно новую величину. Он не имеет классического аналога и поэтому допускает лишь приближенную наглядную трактовку в рамках старых доквантовых представлений. Его можно рассматривать как энергию облака, возникающего в результате обмена электронах местами:

$$\psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2).$$

Далее

$$\begin{aligned} S_{12} &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \cdot \int \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_2 = S_{ab}^2. \end{aligned} \quad (90)$$

Подставив (87), (89) и (90) в (84) и (85), мы получаем для энергии

$$E_1 = 2E_0 + \frac{C+A}{1+S_{12}}, \quad (91)$$

$$E_2 = 2E_0 + \frac{C-A}{1-S_{12}}. \quad (92)$$

Расчет показывает, что C и A отрицательны, причем *обменный интеграл* A значительно превосходит кулоновский по абсолютной величине. E_1 меньше суммы энергии разъединенных атомов $2E_0$. Это соответствует притяжению атомов с образованием стабильной молекулы.

Какой смысл имеет второе решение? Так как A больше C , то E_2 будет больше $2E_0$, т. е. возможен такой случай, когда в результате обмена электронов энергия возрастет. Это приведет к отталкиванию атомов. Оба решения имеют физический смысл. Рассмотрим функции, отвечающие E_1 и E_2 .

Из (79) легко найти, что если энергия равна E_1 , то

$$c_1 : c_2 = 1, \text{ т. е. } c_1 = c_2, \quad (93)$$

а если энергия равна E_2 , то

$$c_1 : c_2 = -1, \text{ т. е. } c_1 = -c_2. \quad (94)$$

Таким образом, имеем два возможных состояния молекулы водорода:

$$\psi_I = c_1 \{ \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2) \} \quad (95)$$

и

$$\psi_{II} = c_1 \{ \psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_b(1) \psi_a(2) \}, \quad (96)$$

или, если мы воспользуемся значением ψ для атома водорода:

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}^2}} \{ e^{-r_{a1}-r_{b2}} + e^{-r_{b1}-r_{a2}} \}. \quad (97)$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}^2}} \{ e^{-r_{a1}-r_{b2}} - e^{-r_{b1}-r_{a2}} \}. \quad (98)^1$$

Квадраты функций ψ_I и ψ_{II} , представляющие плотность электронного облака, равны

$$\begin{aligned} \psi_I^2 &= \frac{1}{2+2S_{12}^2} \{ \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) + \psi_b^2(1) \psi_a^2(2) + 2\psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) \} = \\ &= \frac{1}{2+2S_{12}^2} \{ e^{-2(r_{a1}+r_{b2})} + e^{-2(r_{b1}+r_{a2})} + 2e^{-(r_{a1}+r_{b1}+r_{a2}+r_{b2})} \}, \quad (99) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{II}^2 &= \frac{1}{2-2S_{12}^2} \{ \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) + \psi_b^2(1) \psi_a^2(2) - 2\psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) \} = \\ &= \frac{1}{2-2S_{12}^2} \{ e^{-2(r_{a1}+r_{b2})} + e^{-2(r_{b1}+r_{a2})} - 2e^{-(r_{a1}+r_{b1}+r_{a2}+r_{b2})} \}. \quad (100) \end{aligned}$$

Первый и второй члены представляют сферические облака, соответствующие пребыванию электронов у ядер, как у разъединенных атомов, третий член изображает так называемое обменное эллиптическое облако, или, как мы говорили выше, переходную структуру.

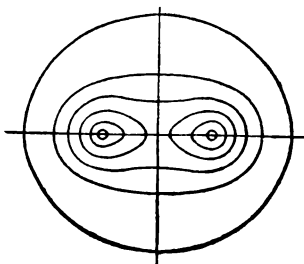


Рис. 13. Электронное облако в молекуле H_2 для случая связи.

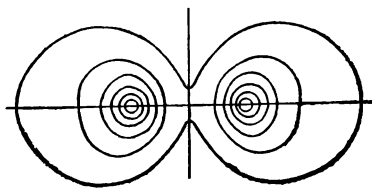


Рис. 14. Электронное облако в молекуле H_2 для случая отталкивания.

При $c_1 = c_2$ это облако накладывается на шаровые облака и увеличивает плотность электронного облака между ядрами. Это повышает устойчивость системы и приводит к образованию молекулы. В молекуле водорода доля участия первой структуры (ψ_I^2) равна: $\frac{1}{2+2S_{12}^2}$,

¹ $\frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}^2}}$ и $\frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}^2}}$ — нормировочные множители.

второй структуры (ψ_2^2) равна $\frac{1}{2+2S_{12}}$ и переходной структуры $\frac{S_{12}}{1+S_{12}}$. На равновесном расстоянии

$$S_{12} = 0,56. \quad (101)$$

Веса структур ψ_1^2 и ψ_2^2 составляют по 32%, а вес переходной структуры 36%. Вид суммарного электронного облака в случае связи изображен на рис. 13. В случае отталкивания обменное облако вычитается из сферических облаков.

При $c_1 = -c_2$ на равных расстояниях от обоих ядер плотность электронов равна нулю (при $r_{a_1} = r_{b_1}$ и $r_{a_2} = r_{b_2}$), т. е. электроны в этих местах никогда не бывают (рис. 14).

Когда имеются два состояния, они приводят при наложении к двум возможностям. В результате взаимодействия энергия системы может либо понизиться, либо повыситься по сравнению с энергией исходных атомов. Осуществление первой возможности соответствует притяжению атомов и образованию молекулы. Во втором случае сближение раздельных атомов невыгодно и они будут отталкиваться. Возможность отталкивания при взаимодействии атомов — это новый, существенный для химии факт.

Таким образом, причиной взаимодействия нейтральных атомов является неразличимость электронов, их обмен и резонанс состояний.

13. Учет принципа Паули

Если для иона H_2^+ можно было ограничиться вышеизложенным рассмотрением проблемы химической связи, то для молекулы H_2 оно недостаточно. Напомним, что наряду с движением в пространстве, которое описывается уравнением Шредингера, электроны обладают еще спином и подчиняются принципу Паули. Ион H_2^+ имеет лишь один электрон, поэтому его спин несущественен. Если в молекуле имеется два электрона, то важно выяснить соотношение их спинов.

Для полного описания состояния электронов необходимо знать их полные волновые функции, описывающие как движение в пространстве (координатная часть полной функции), так и спин. В атомах нам удалось обойти эту трудность, так как мы просто ввели в дополнение к трем квантовым числам n , l и m четвертое квантовое число σ . Аналогично можно поступить и в случае многоэлектронных молекул.

Полную волновую функцию можно приближенно представить как произведение координатной функции, являющейся решением уравнения Шредингера, на так называемую функцию спина s :

$$\Phi = \psi \cdot s. \quad (102)$$

Физическим основанием для этого является то, что движение электрона в пространстве можно считать независимым от спина. Функция s в (102) зависит от того, какое значение имеет спин электрона.

Обозначим вероятность того, что проекция спинмомента электрона на некоторую ось равна ω через $\alpha^2(\omega)$. Ввиду того что проекция спинмомента электрона может принимать только два значения:

$$+\frac{1}{2} \text{ и } -\frac{1}{2},$$

достаточно ввести две спинфункции α и β , определенные следующими условиями:

$$\alpha^2\left(+\frac{1}{2}\right) = 1; \quad \alpha^2\left(-\frac{1}{2}\right) = 0; \quad \beta^2\left(+\frac{1}{2}\right) = 0; \quad \beta^2\left(-\frac{1}{2}\right) = 1. \quad (103)$$

Это значит, что функция α описывает те состояния электрона, в которых проекция его спинмомента равна $+\frac{1}{2}$ и, следовательно, вероятность значения $-\frac{1}{2}$ равна нулю, а функция β — те состояния, в которых проекция спинмомента равна $-\frac{1}{2}$ и, соответственно, вероятность значения $+\frac{1}{2}$ равна нулю. Иначе говоря, α описывает состояние с одним направлением спинмомента электрона, а β — с другим.

Для полной характеристики состояния электрона нужно умножить координатную функцию, описывающую его состояние с помощью квантовых чисел n , l и m , на спинфункцию, которая указывает направление проекции его спинмомента. Полная волновая функция $\psi_a(1)\alpha(1)$ означает, что первый электрон принадлежит ядру a , т. е. описывается функцией

$$\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}} \quad (5)$$

и что проекция его спинмомента равна $+\frac{1}{2}$.

Если функция второго электрона $\psi_b(2)\beta(2)$, то это означает, что электрон в поле ядра b описывается функцией ψ_b , а проекция его спинмомента равна $-\frac{1}{2}$. Тогда общее состояние двухэлектронной системы будет описываться функцией

$$\Phi = \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\beta(2). \quad (104)$$

Спины электронов 1 и 2 направлены в разные стороны, т. е. антипараллельны. Каждый электрон может иметь любое направление проекции спинмомента, так что вместо волновых функций $\psi_a(1)\psi_b(2)$ и $\psi_b(1)\psi_a(2)$ появятся, с учетом спина, восемь полных волновых функций (табл. 14).

Первая из них соответствует тому случаю, когда спины параллельны и проекция спинмомента каждого электрона равна $+\frac{1}{2}$, во втором случае спины также параллельны, но направлены в противоположную сторону. Третья и четвертая функции описывают состояния с антипараллельными спинами. В третьей функции проекция спинмомента первого электрона равна $+\frac{1}{2}$, а второго $-\frac{1}{2}$, а в четвертой — наоборот.

Все восемь функций (табл. 14) отвечают одной и той же энергии. Они отличаются лишь перестановкой электронов. Описываемые ими состояния налагаются друг на друга. Вместо отдельных функций появляются, как мы видели выше, их линейные комбинации. Но если образование линейных комбинаций из координатных функций не было

ТАБЛИЦА 14

Полные волновые функции двухэлектронной проблемы

Полная функция	Первый электрон у ядра	Второй электрон у ядра	Проекция спина первого электрона	Проекция спина второго электрона	Ориентация спинов
$\psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\alpha(2)$	a	b	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\Downarrow\Downarrow$
$\psi_a(1)\psi_b(2)\beta(1)\beta(2)$	a	b	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\Uparrow\Uparrow$
$\psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\beta(2)$	a	b	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\Downarrow\Uparrow$
$\psi_a(1)\psi_b(2)\beta(1)\alpha(2)$	a	b	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\Uparrow\Downarrow$
$\psi_b(1)\psi_a(2)\alpha(1)\alpha(2)$	b	a	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\Downarrow\Downarrow$
$\psi_b(1)\psi_a(2)\beta(1)\beta(2)$	b	a	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\Uparrow\Uparrow$
$\psi_b(1)\psi_a(2)\alpha(1)\beta(2)$	b	a	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\Downarrow\Uparrow$
$\psi_b(1)\psi_a(2)\beta(1)\alpha(2)$	b	a	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\Uparrow\Downarrow$

подвержено никаким ограничениям, то при учете спина принцип Паули делает часть возможных комбинаций недопустимыми.

Принцип Паули запрещает те состояния, в которых два электрона имеют одни и те же квантовые числа n , l и m и один и тот же спин. Этот запрет нельзя учесть, наложив какие-либо условия на функцию ψ , так как она зависит только от пространственных координат электронов, и нужно воспользоваться полной волновой функцией Φ . Последнюю необходимо выбрать так, чтобы она учитывала только те состояния, которые разрешены принципом Паули. Для этого нужно познакомиться с симметрией и антисимметрией волновых функций.

Симметричными функциями называются такие, которые остаются неизменными при перестановке переменных, т. е. координат электронов, например, в том случае, когда электроны меняются местами.

Поясним это на примере. Функция

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) \quad (95)$$

симметрична. Действительно, переменим электроны местами, т. е. переведем первый электрон к ядру b , а второй к ядру a . При этом функция (95) перейдет в следующую:

$$\psi_I' = \psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_a(1)\psi_b(2) = \psi_I, \quad (105)$$

т. е. функция ψ_I не меняется.

Антисимметричные функции при перестановке электронов меняют знак на обратный.

Такой функцией будет, например:

$$\psi_{II} = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2). \quad (96)$$

При перестановке электронов она переходит в

$$\psi_{II} = \psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_b(2) = -\psi_{II}, \quad (106)$$

т. е. меняет знак. Квадрат ψ -функции дает плотность облака. Очевидно, когда два электрона, например, с номерами i и k , меняются местами, то на плотности это не скажется и, следовательно:

$$\psi^2(x_1 \dots x_i \dots x_k \dots) = \psi^2(x_1 \dots x_k \dots x_i \dots), \quad (107)$$

т. е. ψ^2 всегда симметрично по отношению к перестановке электронов. Читатель может проверить, что и ψ_1^2 (95) и ψ_{II}^2 (96) обе симметричны. Таким образом, координатные функции могут быть или симметричными или антисимметричными. Оба типа функций приемлемы для описания состояния электрона в пространстве.

Иначе обстоит дело в случае полных волновых функций. Оказывается, что приемлемыми с точки зрения принципа Паули являются только антисимметричные полные функции, меняющие знак на обратный при перестановке электронов. Учет принципа Паули означает, что должна быть выбрана только такая полная функция, которая не допускает, чтобы два электрона имели все четыре одинаковых квантовых числа, т. е. находились в одном и том же состоянии. Этому требованию удовлетворяет только антисимметричная функция. Легко видеть, что симметричная полная функция неприемлема.

Действительно, возьмем симметричную полную функцию и предположим, что два электрона имеют одни и те же n , l , m и σ . Переставим электроны; состояние системы в целом при этом не изменяется и функция сохраняет свой прежний вид. Следовательно, если потребовать от полной функции, чтобы она была симметрична, то можно, не вступая нигде в противоречие с ее симметрическим характером, описать запрещенное принципом Паули состояние. Очевидно, что симметрическая полная функция не годится.

Теперь потребуем от полной функции, чтобы она была антисимметричной и рассмотрим тот же запрещенный принципом Паули случай, когда имеются два электрона с теми же n , l , m и σ . Перестановка электронов местами не должна изменить вид функции. Но антисимметричная функция при перестановке должна менять знак. Таким образом каждый раз, когда имеется запрещенное принципом Паули состояние, возникает противоречие: знак при перестановке не меняется, хотя он должен меняться в силу антисимметрии. Только в случае, если функция равна нулю, можно говорить, что она меняет знак и все же остается равной самой себе. Таким образом, если потребовать, чтобы полная волновая функция была антисимметричной, то каждый раз когда она вступит в конфликт с принципом Паули, она обращается в нуль. Иначе говоря, антисимметричная полная волновая функция автоматически учитывает запрет Паули, отказываясь описать состояния, противоречащие ему. Поэтому приемлема не всякая линейная комбинация функций из табл. 14, а только такая, которая удовлетворяет требованию антисимметрии.

Рассмотрим, например, линейную комбинацию:

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\alpha(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\alpha(1)\alpha(2) = \\ & = \{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\}\alpha(1)\alpha(2). \end{aligned} \quad (108)$$

Поменяв местами первый и второй электроны в (108), мы получаем $\{\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_a(1)\psi_b(2)\}\alpha(1)\alpha(2)$, т. е. ту же самую функцию. Следовательно, ее нужно откинуть, как симметричную. Из функций табл. 14 можно составить четыре антисимметричные линейные комбинации

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\beta(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\alpha(1)\beta(2) - \\ & - \psi_a(1)\psi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\beta(1)\alpha(2) = \\ & = \{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}, \end{aligned} \quad (109)$$

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\alpha(1)\beta(2) + \\ & + \psi_a(1)\psi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\beta(1)\alpha(2) = \\ & = \{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}, \end{aligned} \quad (110)$$

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha(1)\alpha(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\alpha(1)\alpha(2) = \\ & = \{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\}\alpha(1)\alpha(2), \end{aligned} \quad (111)$$

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\psi_b(2)\beta(1)\beta(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\beta(1)\beta(2) = \\ & = \{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\}\beta(1)\beta(2). \end{aligned} \quad (112)$$

Это уже известные нам линейные комбинации координатных функций, но с добавлением спиновой части. Возникновение химической связи описывает координатная функция:

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2). \quad (95)$$

Она симметрична. Для антисимметрии полной волновой функции необходимо, чтобы спинфункция была антисимметрична (так как произведение симметричной функции на антисимметричную будет антисимметрично). Единственная возможная антисимметричная спинфункция это

$$s_1 = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (113)$$

Как видно, она описывает то состояние, когда проекции спинмоментов обоих электронов направлены в противоположные стороны. Спины антипараллельны. Суммарный спинмомент молекулы и его проекция равны нулю

$$\begin{aligned} & S = 0, \\ & \sum \sigma = \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0. \end{aligned} \quad (114)$$

Таким образом, для возникновения химической связи необходимо, чтобы спины электронов были антипараллельны. Можно сказать, что в случае связи два электрона находятся в одной квантовой ячейке.

Если координатная функция антисимметрична:

$$\psi_{II} = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2), \quad (96)$$

то спинфункция должна быть симметрична. Таких спинфункций три

$$s_2 = \alpha(1)\alpha(2), \quad (115)$$

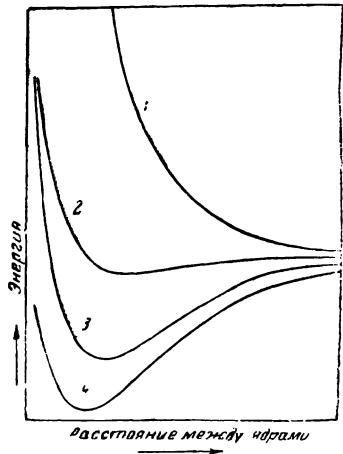
$$s_3 = \beta(1)\beta(2), \quad (116)$$

$$s_4 = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2). \quad (117)$$

При $s_2 = \alpha(1)\alpha(2)$ проекции обоих спинов равны по $+\frac{1}{2}$ и суммарная проекция равна $\sum\sigma = +1$. При $s_3 = \beta(1)\beta(2)$ проекции равны по $-\frac{1}{2}$ и суммарная проекция $\sum\sigma = -1$. При $s_4 = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$ проекция одного спина равна $+\frac{1}{2}$, а другого $-\frac{1}{2}$ и $\sum\sigma = 0$. Эти три значения проекции спинмомента отвечают полному спинмоменту, равному единице. Разобранные три случая, когда спины обоих электронов параллельны (↑↑), отвечают отталкиванию и, следовательно, не приводят к химической связи. Состояние отталкивания, которое может осуществиться тремя способами, называется триплетным. Состояние связи осуществляется одним способом и называется синглетным. При столкновении атомов водорода в одном случае из четырех образуется молекула, а в трех имеет место отталкивание. Вероятность образования молекулы равна, следовательно, $\frac{1}{4}$.

14. Результаты расчета молекулы водорода

Вычислив интегралы C и A , можно найти энергию молекулы как функцию межъядерного расстояния. Соответствующие кривые изображены на рис. 15. Верхняя кривая дает энергию отталкивания атомов с параллельными спинами по формуле (92), следующая кривая представляет кулоновскую энергию, третья кривая энергию молекулы по формуле (91), а последняя — опытную энергию молекулы H_2 . Сравнение второй и третьей кривых показывает, что кулоновская часть энергии связи невелика. Кривая кулоновской энергии проходит через неглубокий минимум. Это обуславливает притяжение, которое, однако, слишком мало, чтобы объяснить возникновение химической связи. Кулоновская энергия составляет лишь 14% от вычисленной энергии связи. Более существенна обменная энергия, которая вызывает притяжение и отталкивание атомов.



Расчет приводит к следующим значениям энергии связи и равновесного межъядерного расстояния:

$$E = 72,3 \text{ ккал,}$$

$$R_0 = 1,64 \text{ ат. ед.} = 0,86 \text{ \AA.}$$

Рис. 15. Кривые энергии молекулы водорода.

Опытное значение энергии диссоциации молекулы водорода на атомы равно 102,6 ккал. Кроме того, нужно учесть, что молекула, как будет видно ниже (гл. VIII), имеет нулевую энергию колебания ядер, равную 6,2 ккал. При разрыве молекулы на атомы затрачивается не полная энергия связи, а на 6,2 ккал меньше, так как используется наличная нулевая энергия. Таким образом, действительная энергия связи H_2 составляет 108,8 ккал. Опытное межъядерное расстояние равно 0,74 Å. Расхождение расчетных и опытных величин объясняется тем, что мы исходили из атомных функций, справедливых лишь на больших расстояниях, а фактически применили их к реальным межъядерным расстояниям порядка 10^{-8} см.

После Гейтлера и Лондона ряд авторов пытались улучшить этот грубый расчет. Уонг¹ пользовался функциями ψ_a и ψ_b с измененным эффективным зарядом ядра

$$\psi_a = Z^{3/2} \frac{e^{-Zr_a}}{\sqrt{\pi}} \quad (118)$$

и искал такое значение Z , при котором E минимально.

Розен² пытался учесть поляризацию, т. е. искажение электронного облака под влиянием второго ядра. Вместо шарового водородного облака (1s) он использовал облако, вытянутое в сторону второго ядра. Математически это означает, что он рассматривал случай, когда к 1s-состоянию частично примешано $2p$:

$$\psi_a = \psi_{1s_a} + \eta \psi_{2p_a}, \quad (119)$$

где η — некоторый коэффициент.

Дальнейшее усовершенствование ввел Вейнбаум³, который учел ионные состояния. Наряду с состояниями $\psi_a(1)\psi_b(2)$ и $\psi_b(1)\psi_a(2)$ возможны также такие, когда оба электрона одновременно находятся то у одного, то у другого ядра. Это ионные состояния:

$H^- H^+$ (первый и второй электроны у ядра a)

$H^+ H^-$ (первый и второй электроны у ядра b).

Им отвечают функции $\psi_a(1)\psi_a(2)$ и $\psi_b(1)\psi_b(2)$. Расчет показывает, что ионные состояния энергетически невыгодны и участвуют в общем состоянии молекулы примерно на 40%, так что на долю каждого такого состояния приходится около 20%. При этом функция системы будет иметь следующий вид:

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) + c\{\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)\}. \quad (120)$$

Это никоим образом не значит, что молекула H_2 состоит из ионов. Оба состояния $H^+ H^-$ и $H^- H^+$ представлены в равной мере и речь идет лишь о более детальном описании электронного облака. В уравнении (120) c означает коэффициент, связанный с весом ионных состояний. Результаты расчетов Уонга, Розена и Вейнбаума приведены в табл. 15.

¹ Wang, Phys. Rev. **31**, 579 (1928).

² Rosen, Phys. Rev. **38**, 2099 (1931).

³ Weinbaum, J. Chem. Phys. **1**, 593 (1933).

Значительным успехом в разрешении проблемы H_2 был расчет Джемса и Кулиджа¹, произведенный в 1933 г. Они использовали очень сложную функцию с 13 параметрами и приняли во внимание ряд обстоятельств, в частности, взаимное избегание электронов. Мало вероятно, что оба электрона окажутся очень близко друг к другу вследствие взаимного отталкивания. Энергия системы убывает, если в движениях электронов проявляется синхронизм и они двигаются в такт. Это дает некоторый выигрыш энергии, который называется *энергией корреляции* или энергией взаимного избегания электронов. При учете этого эффекта удалось достигнуть, как видно из табл. 15, хорошего совпадения с опытом. В расчете Джемса и Кулиджа однако частично теряется наглядность метода Гейтлера и Лондона.

Химику легче пользоваться картиной, которая связывается с методом Гейтлера и Лондона, так как этот метод, несмотря на его полуколичественный характер, удастся связать с химическими образами и понятиями.

Химическая связь обусловлена двумя электронами с антипараллельными спинами, по одному от каждого атома. Благодаря обмену электронов возникают два состояния. Наложение их дает переходное облако,

ТАБЛИЦА 15

Энергия связи H_2 и расстояние R по вычислениям разных авторов

Автор	E , ккал	R , Å	Z	η	c
Гейтлер и Лондон, Сигура ² . .	72,3	0,86	1	0	0
Уонг	86,6	0,78	1,17	0	0
Розен	77,2	0,80	1	0,1	0
Розен	92,6	0,77	1,17	0,1	0
Вейнбаум	73,9	0,81	1	0	0,158
Вейнбаум	92,2	0,77	1,19	0	0,256
Вейнбаум	94,5	0,77	1,19	0,07	0,175
Кулидж и Джемс	108,8	0,74	—	—	—
Опыт	108,8	0,74	—	—	—

стягивающее атомы. Такая связь называется гомеоплярной или ковалентной. Легко понять, что эта картина является физическим обоснованием электронных пар Льюиса, принявшего, что черточка валентности означает пару электронов, взаимодействие которых вызывает связь.

В транскрипции Льюиса для молекулы водорода $H:H$ две точки между атомами указывают на два общих связывающих электрона.

¹ James, Coolidge, J. Chem. Phys. 1, 825 (1933); 3, 129 (1935).

² Сигура, Z. Phys. 45, 484 (1927) вычислил интеграл

$$\int \frac{\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}},$$

который был только оценен в работе Гейтлера и Лондона.

Укажем на встречающиеся иногда ошибки в популярных изложениях теории химической связи. Тот факт, что связь образуется электронами с противоположными спинами, иногда неправильно излагается так, как будто причиной связи является притяжение противоположно направленных магнитных моментов электронов. Понятие обмена электронов приводит к неверному выводу о существовании особых обменных сил. В действительности „обменных“ сил нет. Магнитное взаимодействие крайне незначительно. В молекулах действуют силы электрические, а именно кулоновские.

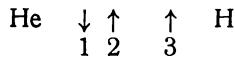
Специфическим квантовым эффектом является лишь делокализация электрона и возникновение переходной структуры, которая обуславливает понижение полной энергии системы.

ГЛАВА IV

НАСЫЩАЕМОСТЬ И НАПРАВЛЕННОСТЬ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

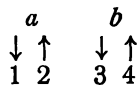
15. Насыщаемость валентностей. Локализованные связи

Рассмотрим, следуя Гейтлеру и Лондону, взаимодействие гелия и водорода. У атома He есть два электрона в одной замкнутой ячейке 1s. Обозначим их номерами 1 и 2. Согласно принципу Паули спины этих электронов антипараллельны. Назовем электрон атома H третьим:



Принцип Паули ограничивает возможности его обмена с электронами гелия. Обмен третьего электрона с первым исключен. Действительно, если переставить электроны 1 и 3, то в одной ячейке окажутся два электрона с параллельными спинами, что запрещено принципом Паули. Остается, следовательно, только обмен электронов 2 и 3 с параллельными спинами, приводящий, как было установлено выше, к отталкиванию. Поэтому молекула HeH не образуется.

Аналогично Гейтлер и Лондон рассмотрели уже в первой своей работе также и случай взаимодействия двух атомов гелия. У последних имеется по два электрона в одной ячейке с взаимнокомпенсированными спинами. Обозначим ядра буквами *a* и *b* и перенумеруем электроны:



Связь может возникнуть только при обмене электронов с противоположно направленными спинами, например 1 и 4. Но это невозможно из-за принципа Паули, так как электрон 4 должен был бы попасть в одну ячейку с электроном 2, имеющим то же направление спина. Следовательно, возможен лишь обмен электронов с параллельными спинами 1 и 3 или 2 и 4, вызывающий отталкивание. Это дает возможность понять химическую инертность гелия и вообще атомов, в которых есть только дважды занятые ячейки. Химическую связь дает неспаренный электрон.

Мы пришли к обоснованию высказанной ранее гипотезы о связи между валентностью атомов и числом холостых электронов. Каждый такой электрон может участвовать в одной связи. Поэтому химические свойства определяются не просто внешними электронами атома, а лишь холостыми электронами. Роль остальных, спаренных, электронов атома

(так называемого остова) при образовании молекул сводится к частичному ослаблению связи или „разрыхлению“ облака связывающих электронов. Это можно показать при сравнении H_2 с молекулами Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 и Cs_2 . Как и в H_2 , связь в этих молекулах образована s -электронами, находящимися на последней орбите. Отличие заключается в присутствии остова, т. е. более глубоко расположенных электронов. Так, у Li , кроме внешнего валентного $2s$ -электрона, есть еще два глубоко сидящих $1s$ -электрона. Две насыщенные пары таких электронов двух атомов лития отталкиваются друг от друга. В результате этого связующее облако внешних $2s$ -электронов сильно разрыхлено. Энергии и равновесные расстояния приведены в табл. 16¹.

ТАБЛИЦА 16

Энергии диссоциации и равновесные расстояния в двухатомных молекулах водорода и щелочных металлов

Молекула	Энергии диссоциации в ккал	Равновесные расстояния Å	Молекула	Энергии диссоциации в ккал	Равновесные расстояния Å
H_2	102,6	0,74	K_2	12	3,92
Li_2	26	2,67	Rb_2	11	—
Na_2	17	3,08	Cs_2	10	—

Как видно из таблицы, у всех молекул Me_2 энергия гораздо меньше, чем у H_2 , а расстояния много больше. Это понятно, так как взаимодействие остовов приводит, как и для двух атомов He , к отталкиванию, снижающему притяжение внешних s -электронов.

Если в H_2 расстояние между ядрами равно 0,74 Å, то в Li_2 оно в 3,5 раза больше (2,67 Å), а энергия диссоциации почти в 4 раза меньше (26 ккал вместо 102,6 ккал). Рост числа электронов остова при переходе от Li к Na , K , Rb и Cs приводит к дальнейшему понижению энергии связи и увеличению межъядерного расстояния.

Два электрона, образующие химическую связь, также характеризуются определенной тройкой квантовых чисел (не атомных, а молекулярных). Они занимают одну квантовую ячейку или, как говорят, молекулярную орбиту. Их спины антипараллельны (запрет Паули). Обмен с третьим электроном вызывает отталкивание. Такова причина насыщаемости, которая является характерной особенностью гомеопольной валентности.

Кулоновское взаимодействие не знает насыщаемости. Если положительный ион притягивается к одному отрицательному, то это отнюдь не мешает ему притягиваться и к другим отрицательным ионам. Поэтому для ионного взаимодействия характерны не валентные черточки связей, а число окружающих соседей. В кристаллической решетке $NaCl$ каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия. В решетке $CsCl$ вокруг иона хлора находится восемь ионов цезия. Числа 6 и 8 не имеют ничего общего с числом холостых электронов.

¹ Данные заимствованы из таблицы, помещенной в книге: Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, Dresden, 1939.

Иначе обстоит дело в случае гомеополярных связей. Только пары связанных электронов дают притяжение. Обмен электронов, принадлежащих разным связям, приводит вследствие принципа Паули к отталкиванию.

Пенни¹ дал наглядную картину взаимодействия двух несвязанных электронов. Напомним, что если два атома водорода притягиваются и дают связь, это состояние, называемое синглетным, осуществляется одним способом. Состояние отталкивания двух электронов с параллельными спинами является триплетным. Три возможности осуществления его отвечают трем значениям проекции суммарного спина (1, 0, —1). Статистические веса, т. е. вероятности этих состояний, относятся как 1:3. Если взять наудачу два атома водорода, то, в среднем, в трех случаях из четырех они оттолкнутся, а в одном образуют молекулу H₂.

Пусть даны две молекулы H₂. Рассмотрим два электрона, находящиеся в разных молекулах. Как пишет Пенни, „в среднем, два электронных спина будут вести себя так, как если бы они давали синглетное состояние в течение четверти и триплетное в течение трех четвертей всего времени“.

Энергия взаимодействия двух атомов водорода в различных молекулах равна, следовательно,

$$E = \frac{1}{4}E_1 + \frac{3}{4}E_2, \quad (1)$$

где E_1 — энергия синглетного состояния, E_2 — энергия триплетного состояния.

Энергии состояний, отвечающих притяжению и отталкиванию, равны (если пренебречь величиной S_{12}):

$$E_1 = C + A, \quad (2)$$

$$E_2 = C - A, \quad (3)$$

где C — кулоновская и A — обменная энергия двух атомов водорода.

Из (1), (2) и (3) получаем:

$$E = \frac{C+A}{4} + \frac{3(C-A)}{4} = C - \frac{A}{2}. \quad (4)$$

Кулоновское взаимодействие атомов разных молекул дает притяжение. Обменная энергия со знаком минус означает отталкивание. Последнее превалирует, так как A много больше, чем C . Энергия отталкивания несвязанных электронов равна половине обменного интеграла. Это приближенное рассуждение справедливо до тех пор, пока две молекулы находятся далеко друг от друга. Но оно непригодно, если расстояния между атомами разных молекул примерно такие же, как и в одной молекуле. В этом случае (рис. 16) нет оснований считать, что система $abcd$ состоит из молекул ab и cd , а не ac и bd . Надо рассматривать четыре

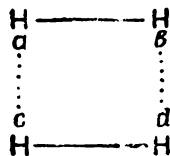
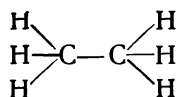


Рис. 16. Система из четырех атомов водорода.

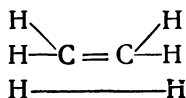
¹ Пенни, Квантовая теория валентности, ГОНТИ, М. 1938.

электрона в поле четырех ядер. Понятия связанных и несвязанных электронов теряют смысл, и формула (4) неприменима. Ею допустимо пользоваться только до тех пор, пока в системе можно различать отдельные локализованные связи, т. е. когда одна валентная схема имеет преимущество перед всеми другими. В случае четырех атомов водорода это осуществляется, если расстояния ac и bd заметно больше, чем ab и cd .

В отличие от гипотетической квадратной модели H_4 реальные молекулы в подавляющем большинстве случаев представляют примеры локализованных связей. Разные расположения черточек валентности не равноценны, а сильно различаются по энергии. Структурная формула молекулы этана, очевидно, может быть только одна:



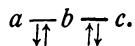
Любая другая схема, например:



тоже согласующаяся с валентностями атомов, тем не менее крайне мало вероятна. Расстояние в связи $C-H$ равно $1,09 \text{ \AA}$ и связь эта очень прочна. Расстояние же между двумя атомами водорода двух CH_3 -групп равно $2,2 \text{ \AA}$. Совершенно очевидно, что обменный эффект, очень быстро падающий с расстоянием, будет в этом случае ничтожен (напомним, что в молекуле водорода расстояние равно $0,74 \text{ \AA}$). Энергия первой структуры настолько больше второй, что роль последней совершенно ничтожна. Именно в этом кроется физический смысл того, что химик может изобразить молекулу как совокупность атомов, соединенных однозначно локализованными валентными штрихами.

Такое описание лежит в основе метода локализованных пар Слетера и Паулинга¹. В рамках этого метода энергия молекулы состоит из следующих слагаемых: а) кулоновской энергии всех зарядов, б) суммы обменных энергий всех отдельных связей, в) энергии отталкивания несвязанных электронов, т. е. принадлежащих разным связям.

Рассмотрим трехатомную молекулу abc :



Атомы a и c имеют по одному, а атом b — два валентных электрона. В молекуле есть две связи ab и bc . В кулоновскую энергию входит взаимодействие всех ядер и электронов. Обменная энергия связей ab и bc равна:

$$A_{ab} + A_{bc}.$$

¹ Slater, Phys. Rev. 38, 1109 (1931); Pauling, J. Am. ch. Soc. 53, 1367 (1931).

Кроме того, имеется отталкивание трех несвязанных пар: 1) электронов атомов a и c , 2) электрона атома a и несвязанного с ним электрона атома b , 3) электрона атома c и несвязанного с ним электрона атома b .

Энергия отталкивания равна:

$$-\frac{A'_{ac}}{2} - \frac{A'_{ab}}{2} - \frac{A'_{bc}}{2}.$$

Штрихи у букв, обозначающих обменные интегралы, показывают, что речь идет о несвязанных электронах¹.

Полная энергия молекулы равна

$$E = C + A_{ab} + A_{bc} - \frac{A'_{ab}}{2} - \frac{A'_{bc}}{2} - \frac{A'_{ac}}{2}. \quad (5)$$

В общем виде энергия многоатомной молекулы в рамках аддитивной схемы метода локализованных пар равна:

$$E = C + \sum_{\text{по связям}} A_{ik} - \frac{1}{2} \sum_{\text{по всем парам несвязанных электронов}} A'_{ik} \quad (6)$$

где A_{ik} — обменная энергия пары электронов, образующих связь, а A'_{ik} — обменная энергия не связанной пары электронов.

Относящиеся сюда количественные данные будут приведены в другом месте этой книги при систематическом рассмотрении опытного термодимического материала.

16. Направленные валентности

Опыт показывает, что валентности направлены определенным образом в пространстве. Гипотеза Вант-Гоффа о том, что четыре валентности атома углерода образуют тетраэдрические углы, подтверждается обширным экспериментальным материалом. Современные физические методы исследования позволяют определить конфигурацию атомов в молекуле и найти величины валентных углов.

Паулинг² высказал предположение, что электрон образует связь в том направлении, в котором расположена наибольшая часть его об-

¹ Взаимодействие двух неспаренных электронов атома b уже учтено в энергии атома. A_{ab} не равно A_{ab}' . Пусть два электрона атома b это p -электроны. Известно, что облака двух p -электронов можно представить в виде восьмерок, ориентированных по взаимно перпендикулярным осям. Атомы располагаются так, чтобы дать наибольшее перекрывание облаков связывающих электронов (см. на рис. 17 кружок a и горизонтальную восьмерку или кружок c и вертикальную восьмерку). При этом, как будет показано ниже, связи наиболее прочны. Легко видеть, что перекрывание и обменное взаимодействие несвязанных электронов будут малы (рис. 17, кружок a и вертикальная восьмерка или кружок c и горизонтальная восьмерка); это справедливо не только для p -электронов.

² Pauling, l. c.

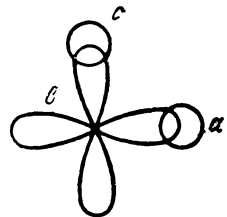


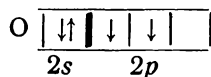
Рис. 17.

лака. При этом осуществляется максимальное перекрытие облаков двух связующих электронов. Наглядно можно представить себе, что оба электрона часто бывают между ядрами. Чем больше перекрытие, тем больше плотность заряда между ядрами, тем сильнее стягиваются атомы.

Электроны в атоме могут находиться на разных орбитах, отличающихся друг от друга распределением электронного облака в пространстве. Облака *s*-электронов обладают сферической симметрией, т. е. зависят только от расстояния от ядра *r*, но не от углов ϑ и φ . Поэтому *s*-электроны образуют связи, одинаково охотно во всех направлениях.

Облака *p*-электронов зависят от направления. Каждое из них сконцентрировано около некоторой оси. Оси разных *p*-функций составляют друг с другом прямые углы, как оси декартовой системы координат. *p*-Электроны образуют связи в направлении максимального перекрытия, т. е. под углами в 90° (или близкими к ним)¹.

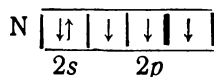
В атоме кислорода имеются два холостых *p*-электрона:



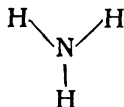
Две валентности направлены под прямым углом. Действительно, согласно опытным данным (спектры, дипольный момент и др.) молекула

воды имеет треугольную структуру $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} \text{H}$. Угол HON несколько больше прямого. Возможные причины этого будут рассмотрены ниже.

В атоме азота имеются три валентных *p*-электрона:



Три валентности направлены в пространстве под прямыми углами. Молекула NH_3 представляет собой треугольную пирамиду с атомом азота в вершине и тремя атомами водорода в основании. Эксперимент подтверждает эту модель, только углы HNN несколько больше 90° . Плоская модель аммиака



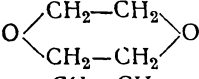
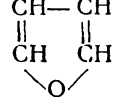
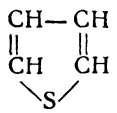
противоречит опыту (спектральные данные, наличие дипольного момента и др.).

Кислород и азот дают такие же валентные углы и в ряде других соединений. Это справедливо и для других атомов с *p*-электронами (серы, селена и теллура, фосфора, мышьяка, сурьмы и др.). Валентные углы этих атомов в разных молекулах приведены в табл. 17.

Возможная ошибка в значениях валентных углов составляет около 5% . Приведенные в таблице данные показывают, что для каждого атома

¹ См. гл. XVIII, 86.

ТАБЛИЦА 17
Значения валентных углов

Молекула	Валентный угол	Эксперим. значение	Метод
H ₂ O (газ)	H—O—H	105°	Спектроскоп.
F ₂ O (газ)	F—O—F	100°	Электронogr.
Cl ₂ O (газ)	Cl—O—Cl	115°	"
(CH ₃) ₂ O (газ)	C—O—C	111°	"
	C—O—C	110°	"
	C—O—C	107°	"
H ₂ S (газ)	H—S—H	92°	Спектроскоп.
S ₈ (крист.)	S—S—S	106°	Рентгенogr.
S ₈ (газ)	S—S—S	100°	Электронogr.
BaS ₃ (крист.)	S—S—S	103°	Рентгенogr.
K ₂ S ₃ O ₈ (крист.)	S—S—S	103°	"
	C—S—C	91°	Электронogr.
SCl ₂ (газ)	Cl—S—Cl	103°	"
H ₂ Se (газ)	H—Se—H	~ 90°	Спектроскоп.
Se (крист.)	Se—Se—Se	105°	Рентгенogr.
Te (крист.)	Te—Te—Te	102°	"
NH ₃ (газ)	H—N—H	108°	Спектроскоп.
N (CH ₃) ₃ (газ)	C—N—C	108°	Электронogr.
PH ₃ (газ)	H—P—H	93°	Спектроскоп.
P (крист.)	P—P—P	99°	Рентгенogr.
P (CH ₃) ₃ (газ)	C—P—C	100°	Электронogr.
PF ₃ (газ)	F—P—F	104°	"
PFCl ₂ (газ)	Cl—P—Cl	102°	"
PCl ₃ (газ)	Cl—P—Cl	101°	"
PBr ₃ (газ)	Br—P—Br	100°	"
PJ ₃ (газ)	J—P—J	98°	"
As (крист.)	As—As—As	97°	"
As (CH ₃) ₃ (газ)	C—As—C	96°	"
AsCl ₃ (газ)	Cl—As—Cl	103°	"
AsBr ₃ (газ)	Br—As—Br	100°	"
AsJ ₃ (газ)	J—As—J	100°	"
Sb (крист.)	Sb—Sb—Sb	96°	Рентгенogr.
SbCl ₃ (газ)	Cl—Sb—Cl	104°	Электронogr.
SbBr ₃ (газ)	Br—Sb—Br	96°	"
SbJ ₃ (газ)	J—Sb—J	98°	"
Bi (крист.)	Bi—Bi—Bi	94°	Рентгенogr.

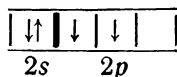
характерно определенное направление валентностей. Валентные углы в разных соединениях одного и того же атома примерно одинаковы. Расхождения невелики. В некоторых случаях они объясняются экспериментальными ошибками, а в других — резонансом с ионным состоянием (см. гл. VI). Значения углов согласуются с взаимным расположением p -валентностей. Правда, почти все валентные углы несколько больше прямого. В молекуле воды угол равен 105° , т. е. превышает нормальный на 15° . Это обусловлено отталкиванием атомов водорода. Обмен несвязанных электронов заставляет атомы H находиться подальше друг от друга. Кроме того, в результате резонанса с ионным состоянием оба атома водорода приобретают положительные заряды. Это усиливает отталкивание.

При переходе от молекул, в которых ионные состояния играют большую роль, к более гомеополярным молекулам валентные углы уменьшаются, приближаясь к нормальным (например, в рядах $H_2O—H_2S—H_2Se$; $NH_3—PH_3$; $PF_3—PCl_3—PBr_3—PJ_3$).

Таким образом, опыт в основном подтверждает гипотезу Паулинга.

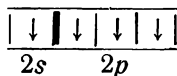
17. Гибридизация

Атом углерода в основном состоянии имеет два холостых p -электрона



Как и в случае кислорода, можно ожидать образования молекул с треугольной структурой. Но углерод переходит в четырехвалентное sp^3 -состояние с распариванием s -электронов и переводом одного из них на p -орбиту. Это требует затраты около 80 ккал^1 . Затраченная энергия окупается при образовании дополнительных связей.

Четырехвалентный атом имеет один s - и три p -электрона. Может показаться, что благодаря этому должны возникнуть четыре неодинаковые связи: три под углами в 90° (за счет p -электронов) и четвертая за счет s -электрона



В трехвалентном атоме бора имеется один s - и два p -электрона. В двухвалентном атоме бериллия или ртути имеется один s - и один p -электрон, так что и здесь можно было бы предположить наличие разных типов связей. Однако опыт показывает, что во всех этих случаях [CH_4 , $B(CH_3)_3^2$, $BeCl_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2^3] образуются совершенно эквивалентные равноценные связи. Дело заключается в том, что в химических соединениях осуществляются не атомные состояния sp^3 , sp^2 и sp , а иные. В валентных состояниях атомов (т. е. в тех состояниях, которые имеют место в молекулах) электроны распределены не на

¹ Ufford, Phys. Rev. 53, 568 (1938).

² Lévy, Brockway, J. Am. Ch. Soc. 59, 2085 (1937).

³ Брауне, Кпоке, Z. phys. Chem. B. 23, 163 (1933).

чистых s - и p -орбитах, а на смешанных или так называемых *гибридных* орбитах.

Это можно представить таким образом, что вместо s - и p -функций состояния электронов описываются их линейными комбинациями:

$$\psi = a\psi_s + b\psi_{p_z} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_x}$$

Гибридные орбиты дают большее перекрывание, чем „чистые“ s - и p -функции. Благодаря этому связи делаются прочнее и энергия выигрывается.

Такова повидимому, причина образования равноценных связей из s - и p -электронов¹.

В атоме углерода вместо одной s - и трех p -орбит возникают четыре эквивалентные гибридные орбиты. На рис. 18 дано сравнение s - и p -функций и гибридной.

Из рисунка видно, что гибридная функция наиболее сконцентрирована в одном направлении и, следовательно, дает максимальное перекрывание. Можно показать, что направления четырех гибридных функций, составленных из одной s - и трех p -орбит, образуют тетраэдрические углы.

Если углерод связан с четырьмя соседними атомами, то четыре валентности его направлены от центра к углам тетраэдра. Такая конфигурация выгодна по ряду причин: 1) тетраэдрические орбиты дают более прочные связи, чем s - и p -орбиты; 2) когда присоединяющийся атом X подходит к углероду, в направлении одной из его тетраэдрических функций возникает максимальное перекрывание облаков связанных электронов и минимальное перекрывание облака электрона X с несвязанными с ним электронами C, т. е. связь наиболее прочная, а отталкивание наименьшее; 3) отталкивание атомов X друг от друга минимально.

Электроннографические данные показывают, что всегда, когда атом C связан с четырьмя соседями, валентный угол его близок к тетраэдрическому (табл. 18).

Для симметричных молекул CH_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, CCl_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ тетраэдрическая конфигурация естественна. Но существенно, что она сохраняется и при разных заместителях. Отклонение угла от $109^\circ 28'$ лежит в пределах ошибок опыта.

Такое же положение имеет место и у аналогов углерода — кремния (гибридизация $3s$ - и $3p$ -электронов), германия (гибридизация $4s$ - и $4p$ -электронов) и олова (гибридизация $5s$ - и $5p$ -электронов).

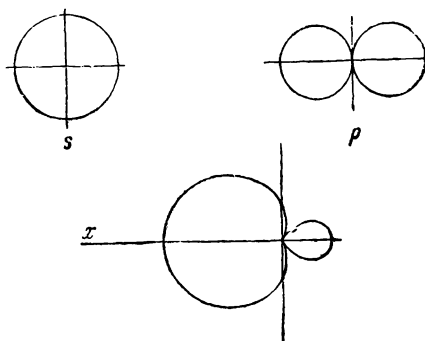


Рис. 18. s , p и гибридная тетраэдрическая функции.

¹ Подробнее об этом см. гл. XVIII, 87.

ТАБЛИЦА 18
Величина валентных углов в соединениях углерода

Молекула	Валентный угол	Эксперимент. значение
CH_4	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	$109^\circ 28'$
CH_3-CH_3	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	$109^\circ 28'$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$111^\circ 30' \pm 3^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$111^\circ 30' \pm 3^\circ$
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$109^\circ 28'$
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$111^\circ 30' \pm 2^\circ$
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$111^\circ 30' \pm 2^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$	$111^\circ 30' \pm 2^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}-\text{C}-\text{Br}$	$109^\circ \pm 2^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	$\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$	$109^\circ \pm 3^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$\text{C}-\text{C}-\text{Br}$	$109^\circ 30' \pm 3^\circ$
CH_3CCl_3	$\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$	$109^\circ \pm 2^\circ$
CH_2F_2	$\text{F}-\text{C}-\text{F}$	$110^\circ \pm 1^\circ$
CH_2Cl_2	$\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$	$112^\circ \pm 2^\circ$
CH_2FCl	$\text{F}-\text{C}-\text{Cl}$	$110^\circ \pm 2^\circ$
CHCl_3	$\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$	$112^\circ \pm 2^\circ$
CH_2Br_2	$\text{Br}-\text{C}-\text{Br}$	$112^\circ \pm 2^\circ$
CHBr_3	$\text{Br}-\text{C}-\text{Br}$	$111^\circ \pm 2^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ¹	$\text{N}-\text{C}-\text{N}$	$110^\circ \pm 2^\circ$
SiHCl_3	$\text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl}$	$110^\circ \pm 2^\circ$
SiHBr_3	$\text{Br}-\text{Si}-\text{Br}$	$110^\circ \pm 2^\circ$

В валентном состоянии атома бора вместо чистых одной *s*- и двух *p*-орбит имеются три эквивалентные гибридные. Они все лежат в одной плоскости и составляют углы в 120° .

Каждая такая гибридная функция значительно более сконцентрирована вокруг своей оси, чем чистые *s*- и *p*-функции, так что и в этом случае эквивалентность трех связей бора и их симметричное расположение в плоскости являются следствием стремления к наибольшему выигрышу энергии (максимальное перекрытие связанных электронов и минимальное отталкивание несвязанных).

Две гибридные орбиты бериллия образованы из одной *s*- и одной *p*-функции. Они направлены по одной оси в противоположные стороны, т. е. составляют угол в 180° . Молекула BeCl_2 — линейная.

Сравним элементы третьей и пятой групп. Число холостых электронов у них одинаковое. Но у бора и его аналогов холостыми электронами являются один *s*- и два *p*-электрона, а у азота — все три *p*-электрона. В первом случае имеются гибридные орбиты, расположенные

¹ Гексаметиленetetрамин.

в плоскости под углами в 120° , а во втором — чистые p -функции, направленные в пространстве под прямыми углами друг к другу. Аналогично, два p -электрона элементов VI группы, например, кислорода, дают молекулы с треугольной конфигурацией, а две валентности атома бериллия, образованные s - и p -электронами на смешанных орбитах, составляют угол в 180° .

На этих примерах видно различие в стереохимии атомов с s - и p -электронами.

18. σ - и π -связи

В химии хорошо известны кратные связи между атомами. Так, например, в молекуле азота каждый из атомов полностью насыщает все свои три валентности. Связь в N_2 — тройная. По Льюису она изображается тремя парами точек, соответствующих трем парам p -электронов:



Как сконструировать из двух атомов N молекулу N_2 ? Одна пара электронов даст максимальное перекрывание по линии, соединяющей атомы. Такая связь называется σ -связью. Облака остальных электронов сконцентрированы в двух перпендикулярных к этой линии направлениях. Они также могут попарно обмениваться, образуя при этом две дополнительные связи нового типа. Это так называемые π -связи. В молекуле азота имеется одна σ -связь и две π -связи. Схематически это изображено на рис. 19.

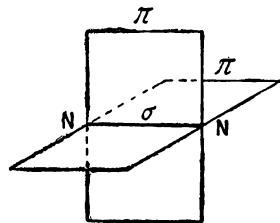


Рис. 19. Схема связей в молекуле азота.

Электроны, образующие π -связи, называются π -электронами. В этом случае нет направленности валентностей в обычном смысле. Существенно лишь, чтобы направления восьмерок π -электронов были параллельны. Тогда условия обмена оптимальны. С увеличением угла между направлениями восьмерок обменная энергия быстро уменьшается. Если они взаимно перпендикулярны, обменный эффект минимален. Но энергия не зависит от того, где окажется вторая параллельная восьмерка — справа или слева, спереди или сзади. При всех положениях возможность обмена одинакова.

Два атома, имеющие по одному s -электрону, дают σ -связь (H_2 , Li_2); s -электрон одного атома с p - или гибридным электроном другого дают также σ -связи (HCl , OH , NH , CH). В H_2O есть две, в NH_3 три, в CH_4 четыре σ -связи. Два p -электрона тоже могут дать σ -связь (Cl_2 , Br_2 , I_2). Вообще ординарная связь всегда является σ -связью. Если два атома имеют по несколько холостых электронов и образуют кратные связи (двойные или тройные), то одна из них является σ -, а остальные π -связями.

Рассмотрим двойную связь $C=C$. В этилене атом углерода имеет трех соседей. Он образует с ними три σ -связи (две $C-H$ и одну $C-C$). У каждого атома C остается по одному холостому электрону. Вторая σ -связь между теми же атомами невозможна, так как по принципу

Паули четыре электрона не могут быть в одном состоянии. Поскольку σ -состояние между двумя углеродами уже занято одной парой электронов, вторая пара дает π -связь. Для образования ее нет нужды в том, чтобы состояние электрона описывалось гибридной функцией. В π -связи все равно не удастся реализовать преимущество, достигаемое максимальной концентрацией облака в одном направлении. Поэтому π -электрон описывается „чистой“ p -функцией, а σ -электроны — гибридными. Последние в случае этилена отличаются от тетраэдрических, так как в гибридизации участвуют один s - и только два p -электрона, аналогично тому, как это имеет место у бора. Три σ -валентности каждого атома углерода образуют углы в 120° и лежат в одной плоскости. Ось функции π -электрона перпендикулярна к этой плоскости. Вся молекула этилена плоская, так как только при этом условии восьмерки обоих π -электронов, дающих π -связь, параллельны (рис. 20).

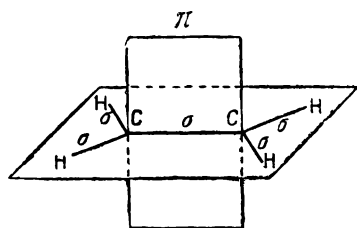


Рис. 20. Схема связей в этилене.

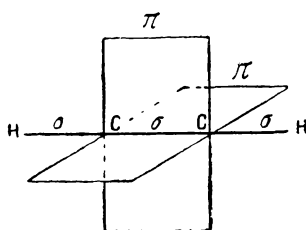


Рис. 21. Схема связей в ацетилене.

В карбонильной группе $C=O$ и в группе $C=N$ также имеется одна σ - и одна π -связь.

Тройная связь в ацетилене подобна тройной связи в N_2 . Она состоит из одной σ - и двух π -связей. И в этом случае π -связи образованы электронами в „чистых“ p -состояниях. σ -Электроны (по два у каждого атома C) находятся на гибридных орбитах (линейных комбинациях одной s - и одной p -функций). Две σ -валентности лежат на одной прямой и направлены в противоположные стороны. Угол между ними равен 180° . Молекула ацетилена линейная. Схематически связи изображены на рис. 21.

В нитрильной группе $C\equiv N$ также имеются одна σ - и две π -связи.

Плоская конфигурация этилена и линейная структура ацетилена подтверждаются опытом.

В табл. 19 приведены найденные из электронограмм значения валентных углов в ряде соединений углерода с двойными связями (т. е. когда он окружен тремя соседями). Все они близки к 120° .

Классическая структурная теория описывает многообразие органических соединений, исходя из четырехвалентности углерода. Однако, для того чтобы охватить соединения этиленового и ацетиленового ряда, пришлось ввести понятие двойной и тройной связи.

Квантовая механика объясняет физическую сущность кратных связей и направленности валентностей. Применительно к углероду это привело к наличию трех возможных валентных состояний:

- 1) четыре σ -связи, направленные к углам тетраэдра,
- 2) три σ -связи в плоскости под углами в 120° и одна перпендикулярная π -связь,
- 3) две σ -связи, лежащие на одной линии (под углом в 180°), и две π -связи в двух перпендикулярных плоскостях.

Стереохимия углерода однозначно определяется числом окружающих атомов. При четырех соседях — структура всегда тетраэдрическая; при трех — этиленовая, плоская ($RCHO, RCOR, RCOO-$), при двух — ацетиленовая, линейная (RCN).

В классической стереохимии молекулу этилена рассматривают как два

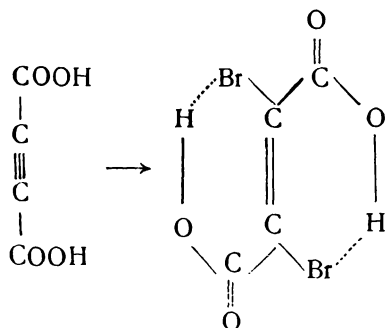
ТАБЛИЦА 19
Валентные углы соединений углерода с двойными связями

Молекула	Валентный угол	Эксперимент. значение	Конфигурация атомов в молекуле
$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$	$C = C - C$	124°	
$(CH_3)_2C = CH_2$	$C = C - C$	124°	
$COCl_2$	$O = C - Cl$	117°	
$CSCl_2$	$S = C - Cl$	116°	
CH_3CHO	$C - C = O$	122°	
$HCOOH$	$O - C = O$	125°	
$HCOONa$	$O - C = O$	124°	
NH_2CH_2COOH	$O - C = O$	122°	
$\begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix} \cdot 2H_2O$	$O - C = O$	124°	

тетраэдра с общим ребром. Никакого общего ребра и соответствующего распределения валентностей нет. В действительности нет двух одинаковых связей, в сумме образующих двойную (как это вытекает из модели двух тетраэдров с общим ребром), а есть одна σ - и одна π -связь.

В рамках тетраэдрической модели ацетиленовые связи представляются в виде двух тетраэдров, имеющих общую грань.

Если бы модель двух тетраэдров с общей гранью была верна, то реакция присоединения с переходом ацетиленовой связи в этиленовую означала бы раскрытие этой грани, что всегда приводило бы к цис-изомеру. Между тем известно, что бромирование ацетилендикарбоновой кислоты $\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$ приводит как к диброммалеиновой, так и к дибромфумаровой кислоте. Причина заключается в том, что старая наглядная модель не отвечает действительности, а образование дибромфумаровой кислоты термодинамически выгодно, так как при этом выигрывается энергия двух водородных связей (взаимодействие брома с водородом карбоксильной группы см. гл. XII):



Структура аллена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ схематически изображена на рис. 22. σ -Валентности среднего углерода направлены, как в ацетилене, а π -связи с двумя соседними атомами расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.

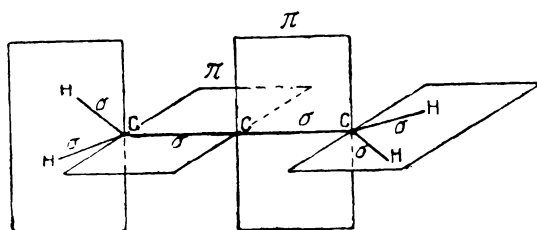


Рис. 22. Схема связей в аллене.

Аналогично построены молекулы $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ и CO_2 (рис. 23 и 24). CO_2 не имеет дипольного момента, хотя каждая связь $\text{C}=\text{O}$ сильно полярна. Это подтверждает линейную структуру CO_2 .

С точки зрения представления о тетраэдрической модели в молекулах этилена и ацетилена должны существовать значительные байеровские напряжения.

Основная мысль теории Байера подтверждается опытными данными, которые показывают, что искажение валентного угла сопряжено с затратой энергии. По существу, эта идея содержится в критерии максимума перекрытия. Пониженная термодинамическая устойчивость трех- и четырехчленных колец, неплоское строение шестичленных насыщенных колец вполне понятны с этой точки зрения. Но недостатком теории напряжения является то, что тетраэдрический угол посту-

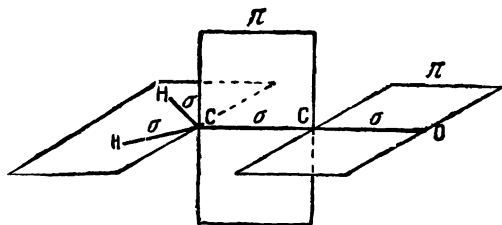


Рис. 23. Схема связей в $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$.

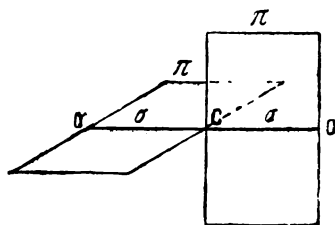


Рис. 24. Схема связей в CO_2 .

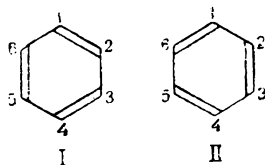
лируется в качестве нормального стандартного валентного угла для всех органических соединений. В действительности углы $109^\circ 28'$, 120° и 180° все являются нормальными для соответствующих валентных состояний (σ^4 , $\sigma^3\pi$ и $\sigma^2\pi^2$ в зависимости от числа соседних атомов) и нет основания говорить о напряжении в этилене и ацетилене. Реакционная способность этилена, например склонность к гидрогенизации, объясняется тем, что на разрыв π -связи затрачивается меньше энергии, чем выигрывается при последующем образовании двух новых связей C—H; то же относится и к ацетилену. Таким образом, под напряжением следует понимать отклонение угла от того значения, которое он должен иметь в данном валентном состоянии.

ГЛАВА V

РЕЗОНАНС ВАЛЕНТНЫХ СТРУКТУР

19. Бензол

Представление об определенной локализации валентных штрихов в молекуле оказывается в ряде случаев неудовлетворительным. Ярким примером может служить бензол. В молекуле бензола каждый атом углерода образует три σ -связи (одну с атомом водорода и две — с двумя атомами углерода), расположенные в одной плоскости под углом 120° , и обладает еще одним p -электроном. Шесть σ -связей С—С замыкаются в плоское кольцо, имеющее форму правильного шестиугольника с нормальным валентным углом в 120° . Эта конфигурация молекулы бензола является ненапряженной. Перпендикулярно к плоскости кольца расположены электронные облака остальных шести электронов атомов углерода, имеющие форму „восьмерок“, обмен которых приводит к возникновению π -связей. Можно представить себе два способа распределения последних: 1—2, 3—4, 5—6 и 2—3, 4—5, 6—1:



В рамках старой структурной теории молекула должна описываться одной из формул — либо первой, либо второй. Но это предположение находится в противоречии со свойствами электрона. Напомним рассмотренный выше пример молекулы H_2 . По Гейтлеру и Лондону в ней возможны два состояния: одно — когда первый электрон находится у ядра a , а второй — у ядра b ; другое — с первым электроном у b и вторым у a . Нет никаких оснований считать, что осуществляется только одно из этих состояний. Электрон нельзя локализовать, нельзя предписать ему, у какого ядра он должен находиться. Если появляется второй атом, где пребывание электрона столь же выгодно, то электрон может оказаться и там. Оба состояния накладываются друг на друга и сосуществуют в одной молекуле. Суперпозиция состояний приводит, как мы видели, к возникновению переходного облака и к понижению энергии.

Точно так же в молекуле бензола ни одну из двух валентных схем нельзя предпочесть другой. В действительности электрон первого атома может с равной вероятностью обмениваться как с электроном второго, так и шестого. Следовательно, обе структуры сосуществуют в каждой молекуле. При суперпозиции разных структур возникает переходная структура, которая, как и в молекуле водорода, играет существенную роль, обуславливая понижение энергии, т. е. стабилизацию системы. К сожалению, переходную структуру нельзя изобразить с помощью валентных штрихов. Идея суперпозиции, или *резонанса валентных структур* была развита Слетером¹ и Паулингом².

Представление о резонансе структур в бензоле не является возмущением гипотезы об осцилляции двойных связей. Прежде оставался неясным физический смысл такой делокализации двойных связей. Резонанс валентных структур это не *ad hoc* придуманная гипотеза, а необходимое следствие волновых свойств электрона. Локализация π -связей только в одной структуре Кекуле при возможности второй — равноправной противоречит основным свойствам электронов. В действительности в бензоле имеется одно реальное распределение электронов, когда плотности электронных облаков между всеми парами атомов углерода одинаковы. Ни первая, ни вторая формула в отдельности не представляют реальной молекулы. Принятый способ написания — это лишь попытка обойтись привычными моделями структурной теории.

Следует остановиться на одной встречающейся ошибке: иногда смешивают резонанс с таутомерией. Резонанс обусловлен делокализацией электронов. Конфигурация ядер во всех резонансных структурах одинакова. В таутомерах, например в кетонах и энолах, атомы расположены по-разному. При таутомерных превращениях имеет место обычное динамическое равновесие между двумя видами молекул различных веществ. Эти молекулы могут превращаться друг в друга в результате химических реакций с отделением атома или группы от одной части молекулы и присоединением к другой. Таутомерные формы — это различные вещества, каждое из которых принципиально может быть изолировано.

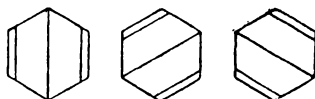
Различные резонансные структуры, напротив, сосуществуют в каждой молекуле и принципиально не могут быть изолированы. Понятие о чисто электронной таутомерии, т. е. о существовании отдельных состояний с разной локализацией электронов, лишено физического смысла. Нельзя, например, рассматривать бензол как смесь из 50% молекул с одной структурой Кекуле и 50% молекул с другой. Резонансные структуры это не разные виды молекул, а изображение одной молекулы с помощью разных состояний.

До сих пор мы учитывали только структуры Кекуле, в которых π -связи образованы между соседними атомами. Они наиболее выгодны энергетически, поскольку связи осуществляются на малых расстояниях (1,4 Å). Резонанс этих двух равновероятных структур дает максимальный выигрыш энергии. Но надо учесть также возможность обмена

¹ Phys. Rev. **37**, 489 (1931).

² Proc. Nat. Acad. Sci, **18**, 293 (1932); J. Chem. Phys. **1**, 362 (1933) и др.

электронов между несоседними атомами. Это приводит к трем структурам Дьюара:



Одна из π -связей в этом случае осуществляется, как видно, между атомами в пара-положении. Так как обменная энергия очень быстро падает с расстоянием, то, естественно, что между атомами 1—4 она очень мала. Энергия каждой структуры Дьюара выше, чем структуры Кекуле. Дьюаровская связь между атомами в пара-положении настолько слаба, что эти атомы можно рассматривать как ненасыщенные — трехвалентные, с почти свободным четвертым электроном¹. На первый взгляд может показаться, что эти структуры не должны играть никакой роли в молекуле бензола. Однако наличие переходных структур между структурами Дьюара и Кекуле дает хоть и очень незначительный, но все же некоторый выигрыш энергии. Поэтому в суммарном состоянии молекулы наряду с доминирующими структурами Кекуле участвуют в незначительной степени или, по квантовой терминологии, с небольшим весом, также и структуры Дьюара.

Резонанс валентных структур имеет место не только в молекуле бензола, но во всех случаях, когда возможно несколько валентных схем, так как дополнительный обмен всегда дает выигрыш энергии. С увеличением числа возможных структур выигрыш энергии обычно растет. Если энергии двух структур равны, то резонанс максимальный. Если же энергии отдельных состояний сильно отличаются друг от друга, то резонанс незначительный и, главным образом, в молекуле осуществляется структура более выгодная. Из этого следует, что представление о локализованных связях оправдывается в тех случаях, когда все структуры, кроме одной — основной, крайне невыгодны энергетически.

Следует отметить, что обмениваться могут только состояния с одним и тем же суммарным спином всех электронов. Так, в бензоле суммарный спин шести электронов во всех приведенных структурах равен нулю.

Квантовая механика показывает, что для каждой молекулы с нелокализованными связями есть определенное число так называемых независимых или канонических структур. При n электронах оно равно:

$$\frac{n!}{2^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2} + 1\right)!}$$

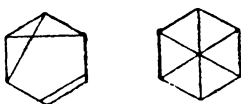
В бензоле кроме электронов, занятых в локализованных σ -связях, имеется еще шесть π -электронов. Поэтому число структур равно:

$$\frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = 5.$$

Это две структуры Кекуле и три структуры Дьюара. Этими пятью валентными схемами исчерпываются все состояния молекулы

¹ Надо, однако, иметь в виду, что спины двух электронов, образующих дьюаровскую связь, антипараллельны.

бензола, которые следует рассматривать. Можно, конечно, написать и другие структуры, например, связав атомы в мета-положении или сделав все три π -связи дьюаровскими:

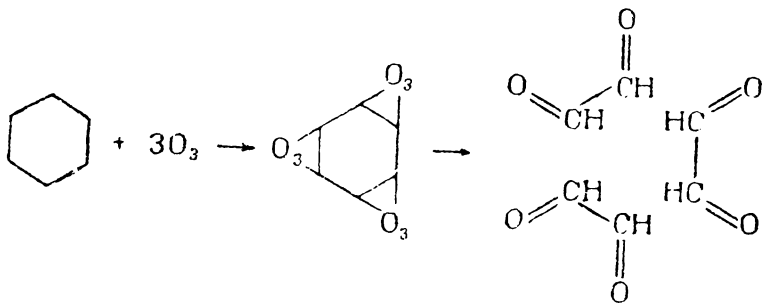


Но эти и другие подобные валентные схемы не независимы. Любая мыслимая структура, совместимая с валентными представлениями, может быть получена комбинацией пяти приведенных „канонических“ структур. В этом смысле вопрос о возможности других валентных схем не имеет значения, поскольку все они уже включены в канонические¹.

Бензольное ядро нельзя рассматривать как систему из трех ординарных и трех двойных связей. Каждая связь не двойная и не ординарная, а имеет промежуточный характер. Как впервые указали Паулинг и Шермен², благодаря выигрышу обменной энергии резонанса разных состояний теплота образования бензольного ядра больше энергии трех ординарных и трех двойных этиленовых связей примерно на 36 ккал. Энергия каждой связи С—С в бензоле, таким образом, на 6 ккал больше среднего арифметического из энергии ординарной и двойной связи. Это обуславливает повышенную термодинамическую устойчивость и сохранение ядра при многих реакциях. Специфический „ароматический“ характер связей находит, таким образом, энергетическое объяснение.

Расстояния между соседними атомами углерода в молекуле бензола равны 1,40 Å. В насыщенных углеводородах расстояние С—С равно 1,54 Å, в олефинах 1,32 Å. Опытное значение для бензола, как видно, является промежуточным.

Химическим аргументом в пользу равноценности всех связей в бензольном кольце являются до некоторой степени опыты Левина и Коля³. Известно, что бензол присоединяет три молекулы озона, образуя триозонид, который при разложении дает три молекулы глиоксаля:

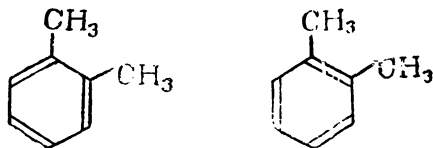


¹ Подробнее см. Eyring, Walter, Kimball, Quantum chemistry, N. Y. 1944.

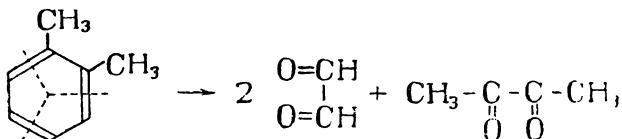
² Pauling, Sherman, J. Chem. Phys. 1, 606 (1933).

³ Levine, Cole, J. Am. Ch. Soc. 54, 338 (1932); Wibaut, Naayman, Nature, 144, 290 (1939).

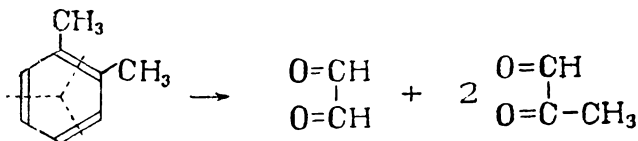
При локализации связей молекула ортоксилола изображалась бы одной из двух формул:



Озонирование в первом случае привело бы к диацетилу и двум молекулам глиоксаля:



Во втором случае должны получиться две молекулы метилглиоксаля и одна — глиоксаля:



Левин и Коль установили экспериментально, что образуются все три продукта.

Мы не склонны, однако, преувеличивать значения этой работы, поскольку ее непосредственные результаты можно при желании истолковать не только как доказательство равноценности всех связей, но и как наличие двух дискретных изомеров. Кроме того, вопрос о механизме реакции не достаточно ясен. Прямые опыты, показывающие, что все расстояния С—С в бензоле равны, являются гораздо более веским доводом в пользу равноценности связей.

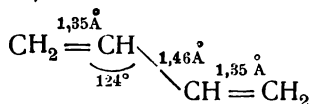
Реакции присоединения к бензолу являются прямым указанием на то, что связи между атомами углерода в нем отличны от этиленовых. Присоединение H_2 к этилену или к любому олефину экзотермично, так как при образовании двух связей С—Н выигрывается больше энергии, чем тратится на разрыв связи Н—Н и на переход двойной связи С=С в ординарную. Гидрирование бензола в дигидробензол, наоборот, эндотермично, так как приходится еще затратить энергию на преодоление резонанса, поскольку в C_6H_8 двойные связи почти локализованы.

Способность бензола к реакциям замещения в ряде случаев связана с тем, что при этом не только сохраняется резонанс в кольце, но возникают новые возможности резонансных структур с замещающими группами. Это будет рассмотрено в другой главе.

20. Сопряженные связи

Частичная делокализация π -связей и резонанс появляющихся при этом валентных структур позволяют объяснить особенности соединений

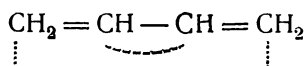
с сопряженными двойными связями. В качестве типичного примера остановимся на бугадиене. Электронографически установлена следующая конфигурация этой молекулы:



Расстояние между средними атомами углерода равно $1,46\text{\AA}$, т. е. понижено по сравнению с нормальным расстоянием ординарной связи C—C ($1,54\text{\AA}$). Это является прямым указанием на то, что связь 2—3 частично двойная. Расстояния между атомами 1—2 или 3—4 равны

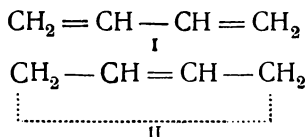
$1,35\text{\AA}$. Теплота образования бугадиена несколько больше суммы энергий двух двойных связей C=C, одной ординарной и шести связей C—H, т. е. имеется дополнительная стабилизация молекулы.

Уже давно обращено внимание на аномалию реакции присоединения галогенов к бугадиену. Обычное присоединение по месту двойной связи должно привести к $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}=\text{CH}_2$. Однако наряду с этим веществом образуется в значительной мере также продукт присоединения к крайним атомам углерода 1—4: $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$. При этом происходит миграция двойной связи в положение 2—3. Для объяснения химического поведения бугадиена Тиле предложил теорию парциальных валентностей. Идея этой теории заключается в том, что вторая связь не дает полного насыщения сродства атомов, так что у них остаются „остатки сродства“ или „парциальные валентности“, которые замыкаются между атомами 2—3:



Теория Тиле была интересной догадкой, но природа парциальных валентностей оставалась неясной.

Согласно современным представлениям в молекуле бугадиена нет полной локализации π -связей. Подобно тому как в бензоле наряду с наиболее выгодными структурами Кекуле представлены частично структуры Дьюара, так и в бугадиене наряду с π -связями между атомами 1—2 и 3—4 (I) возможно также возникновение π -связей при обмене электронов между атомами 2—3 и 1—4 (II):



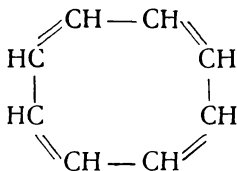
Вторая структура энергетически менее выгодна. Поэтому она представлена в незначительной степени. Но благодаря резонансу и возникновению переходной структуры она все же существует.

Суперпозиция структур дает небольшой выигрыш энергии.

Атомы 1 и 4 частично ненасыщены, так как в структуре (II) они почти не связаны (расстояние $2,8\text{\AA}$ в цис- и около $3,5\text{\AA}$ в транс-конфигурации). Эта ненасыщенность объясняет присоединение также в положения 1—4.

Циклобутadiен до сих пор не выделен. Возможно, это объясняется тем, что деформация валентных углов от 120° до 90° требует большой затраты энергии и, несмотря на резонанс, молекула циклобутadiена неустойчива.

Молекула циклооктатетраена



не обладает ароматическими свойствами. Если она плоская, то в ней должен иметь место резонанс различных структур, но из-за сильной деформации углов (135° вместо 120°) выигрыш энергии резонанса, по-видимому, компенсируется напряжением. Если молекула циклооктатетраена не плоская, то в ней нет напряжения, но зато нет и резонанса, так как не все восьмерки электронов, образующих π -связи, параллельны.

21. Нафталин

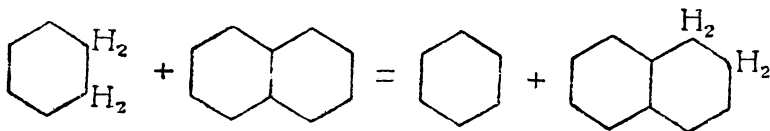
В нафталине имеется два взаимно связанных кольца и возможны два моно-изомера.

Наиболее существенные особенности нафталинового кольца сводятся к следующему.

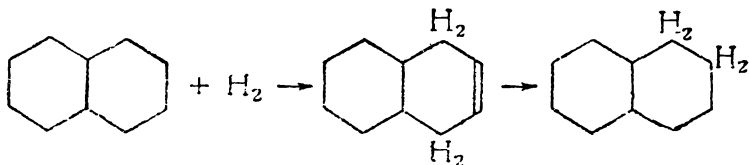
1. Нафталин менее ароматичен, более неопределен, чем бензол. Реакционная способность нафталина больше, чем изолированного бензольного кольца. Он легче окисляется, восстанавливается и замещается, особенно в α -положении. Повышенная реакционная способность, по-видимому, связана с меньшей энергией активации соответствующих реакций.

2. Образование молекулярных соединений с нафталином идет легче, чем с бензолом. Это может быть связано с большей ненасыщенностью нафталина по сравнению с бензолом.

3. Гидрирование нафталина идет легче, чем бензола. В этом отношении показательная реакция дигидробензола с нафталином. При этом регенерируется бензол и получается дигидронафталин с заметным выделением энергии:



4. Стадии гидрирования также специфичны. Сперва получается 1,4-дигидронафталин. Однако он не является наиболее устойчивым дигидропроизводным и переходит в результате перегруппировки в 1,2-дигидронафталин с дополнительной отдачей 4,9 ккал:



Дальнейшая гидрогенизация приводит к тетралину. Эта реакция протекает легко и быстро. Гидрогенизация второго кольца с образованием декалина идет труднее и медленнее.

5. Реакции замещения в нафталиновом кольце даже при образовании монозамещенных представляют весьма сложную картину: α -место гораздо более реакционноспособно (например, при сульфировании, нитровании, аминировании). При этом надо иметь в виду, что речь идет о кинетическом эффекте, так как, например, при высоких температурах, когда быстрее достигается термодинамическое равновесие, получается не α -, а β -нафталинсульфокислота. Сульфирование в α -положении идет при 80° приблизительно с энергией активации на 2,3 ккал меньше, чем в β -положении.

6. Имеется ряд указаний на неравноценность отдельных связей в нафталине. В то время как 1,2-дизамещенные получены для большого числа заместителей, ряд 2,3-дизамещенных до настоящего времени неизвестен.

Мы не думаем, что в настоящее время можно дать исчерпывающее объяснение всех особенностей нафталина и его производных. Однако применение квантово-механических соображений позволяет понять некоторые закономерности, которые раньше казались странными и для объяснения которых химики-органики с присущей им большой интуицией сформулировали ряд гипотез. Теперь наиболее ценные из этих гипотез могут рассматриваться как прямые следствия квантово-механической теории строения молекул.

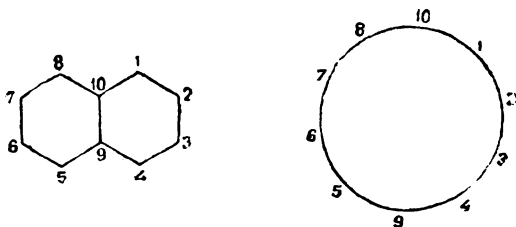
Конечно, нет надобности отказываться от обычной формулы нафталина. Нужно только учесть дополнительные свойства, которые появляются благодаря резонансу в двух кольцах.

В нафталине имеются 10 электронов, могущих образовывать π -связи. Число независимых валентных схем равно

$$\frac{10!}{5! 6!} = 42.$$

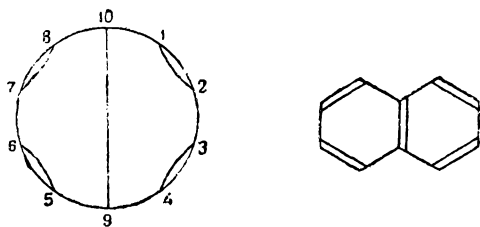
Распределение валентных связей в канонических структурах производится следующим образом. Атомы перенумеровываются и наносятся точками вдоль окружности; точки соединяются всевозможными способами, но так, чтобы соединяющие линии не пересекались. Все такие схемы без пересечений и дают полный набор независимых структур (теорема Румера)¹.

Перенумеруем, как принято, атомы углерода в нафталине и расположим их в том же порядке по окружности:

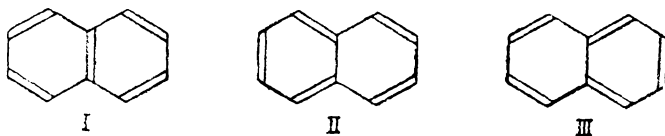


¹ Rumer, Gött. Nachr. 337 (1932).

Соединяя атомы, как показано на чертеже,



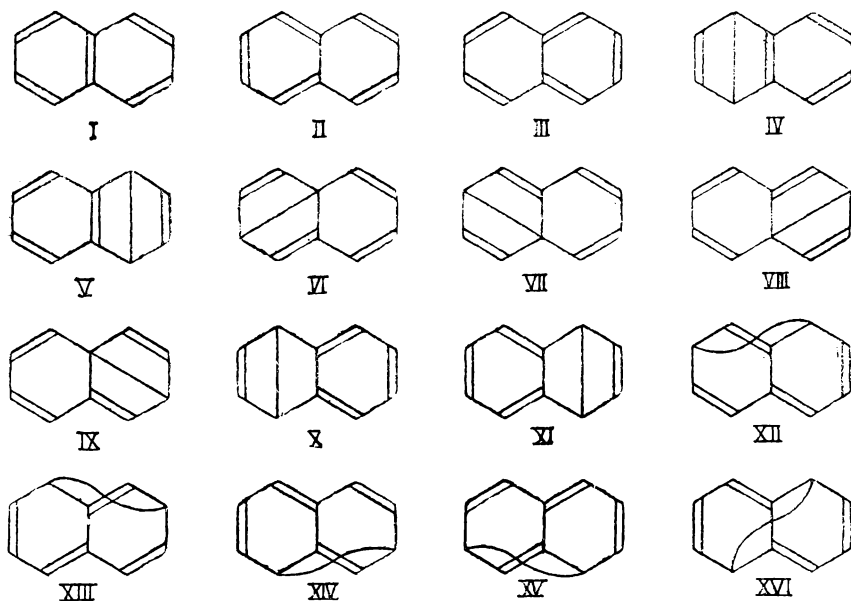
мы получаем одну схему без пересечений. Легко видеть, что она отвечает формуле Эрленмейера. Таким же образом можно вывести и все остальные структуры. Все 42 канонические структуры приведены в табл. 20. В качестве первого приближения рассмотрим три структуры (I, II, III), в которых все π -связи образуются между соседними атомами, т. е. на нормальных расстояниях:

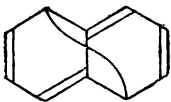


В дальнейшем структуры этого типа, играющие наиболее важную роль во всех ароматических соединениях, мы будем называть структурами Кекуле.

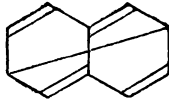
Как видно, связь 1—2 двойная в первой и второй структуре и ординарная в третьей, а связь 2—3 ординарная в первых двух структу-

ТАБЛИЦА 20
Канонические структуры нафталина

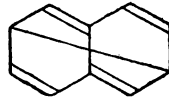




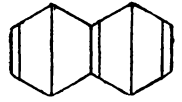
XVII



XVIII



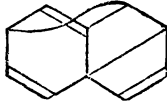
XIX



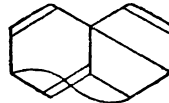
XX



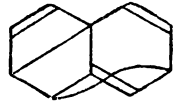
XXI



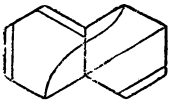
XXII



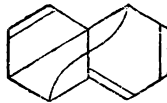
XXIII



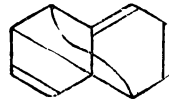
XXIV



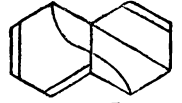
XXV



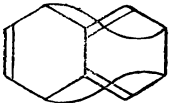
XXVI



XXVII



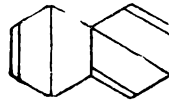
XXVIII



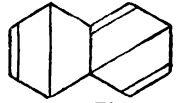
XXIX



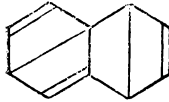
XXX



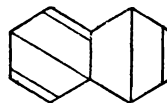
XXXI



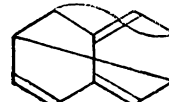
XXXII



XXXIII



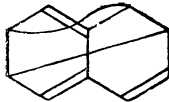
XXXIV



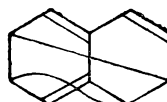
XXXV



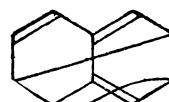
XXXVI



XXXVII



XXXVIII



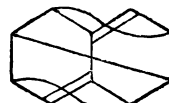
XXXIX



XL

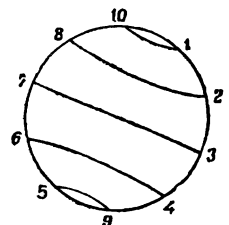


XLI



XLII

Примечание. В табл. 20 имеются формулы с пересекающимися валентными штрихами, но легко видеть, что каждая такая формула изображается непересекающимися линиями при соединении соответствующих точек на окружности. Так, например, в структуре (XLI) соединили атомы 1—10, 2—3, 3—7, 4—6, 5—9.



рах и двойная в третьей. Если все структуры равноправны, то связь 1—2 примерно на две трети двойная, а связь 2—3 на одну треть. Таким образом, уже в этом приближении мы приходим к выводу о неравноценности связей в нафталине, что было в свое время отмечено Марквальдом. Согласно расчету Шермена¹ симметричная структура Эрленмейера (I) представлена в нафталине в несколько большей степени, чем (II) и (III). Это усугубляет неравноценность связей.

Перейдем к структурам, содержащим четыре нормальные двойные связи и одну растянутую. Сюда относятся восемь структур с дьюаровской связью на расстоянии $2,8 \text{ \AA}$ (IV—XI), четыре структуры с одной растянутой связью на расстоянии $3,6 \text{ \AA}$ (XII—XV), две на расстоянии $3,65 \text{ \AA}$ (XVI—XVII) и две на расстоянии 5 \AA (XVIII—XIX). Энергия связи атомов на расстоянии $2,8 \text{ \AA}$ (1—4) резко снижена по сравнению с нормальной π -связью. Дальнейшее увеличение расстояния, например для связей 1—7 ($3,6 \text{ \AA}$), 1—5 ($3,65 \text{ \AA}$), 2—6 (5 \AA), ведет уже к крайне незначительной убыли энергии.

В структурах XX—XXXVIII имеются три двойные связи на нормальном расстоянии и две растянутые, а в структурах XXXIX—XLII две нормальные двойные и три сильно растянутые. Структуры двух последних групп мало существенны, и поэтому можно ограничиться только первыми девятнадцатью. Структуры с одной растянутой связью представлены в нафталине в гораздо большей степени, чем в бензоле.

Таким образом, в случае нафталина структура с одной дьюаровской связью гораздо больше привносит в резонансный обмен и, следовательно, в энергию, чем в случае бензола. Атомы углерода, соединенные

растянутой связью на расстоянии $\geq 2,8 \text{ \AA}$, могут рассматриваться как почти трехвалентные. В структурах IV, V, X, XI, XVI, XVII имеется по два ненасыщенных α -атома, в структурах XII—XV по одному ненасыщенному α -атому и одному β , в VI—IX по одному β -атому и в XVIII и XIX по два β . Таким образом, α -положение ненасыщено в шестнадцати случаях, а β —в двенадцати.

Эти соображения дают физическое объяснение тому факту, что реакция идет легче у α -атома. Пониженная насыщенность означает, что в атомах 1, 4, 5 и 8 имеется частично примесь свободного радикала. Это вызывает понижение энергии активации и, следовательно, увеличение скорости реакции у α -атома.

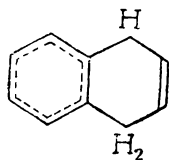
Более подробный расчет² с учетом всех 42 структур показывает, что веса ненасыщенных α - и β -атомов в нафталине относятся, как 2:1.

Резонанс объясняет особенности гидрирования нафталина. При соединении двух атомов водорода идет в α -положениях одного кольца, как в местах менее насыщенных и требующих меньшей энергии активации. При этом получается 1,4-дигидронафталин с изолированной двойной связью 2,3, которая не принимает участия в резонансе, так

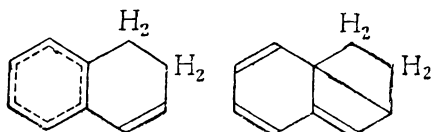
¹ Sherman, J. chem. Phys. 2, 488 (1934).

² Сыркин, Дяткина, ЖОХ 11, 626 (1941).

как она блокирована двумя атомами углерода, образующими по четыре ординарных связи:

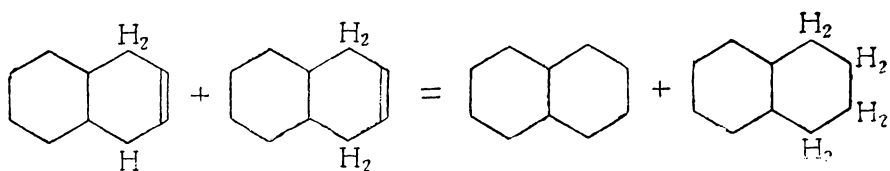


Но если присоединение происходит в 1—4 положениях более быстро, это отнюдь не означает, что 1,4-дигидронафталин более устойчив термодинамически. Переход 1,4- в 1,2-дигидронафталин термодинамически выгоден, так как при этом в гидрированном кольце создается возможность дополнительного резонанса с дьюаровской структурой. Такой структуры 1,4-дигидронафталин не имеет.



Присоединение четырех атомов водорода всегда идет в одном кольце. Это понятно, так как лишь в этом случае второе кольцо в основном сохраняет свои бензольные свойства (т. е. две структуры Кекуле с выигрышем резонансной энергии). Если бы при присоединении четырех атомов водорода затрагивались оба кольца, это привело бы к полной локализации всех оставшихся двойных связей и к полной потере энергии резонанса. Таким образом, тетралин термодинамически более устойчив, чем тетрагидронафталин, содержащий дополнительные атомы водорода в обоих кольцах.

Особенно показательным, что две молекулы 1,4-дигидронафталина образуют нафталин и тетралин:

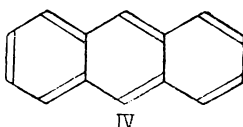
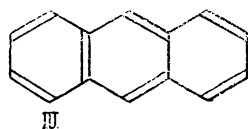
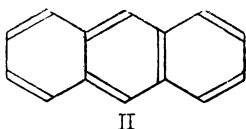
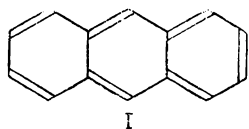


Эта реакция идет с большим тепловым эффектом, около 30 ккал. На первый взгляд это может показаться странным, поскольку число ординарных и двойных связей С—С, а также связей С—Н остается неизменным. Это объясняется тем, что в 1,4-дигидронафталине одна двойная связь полностью локализована и остается только резонанс в одном кольце. При реакции образуется тетралин, в котором сохраняется одно бензольное кольцо с нелокализованными двойными связями, и нафталин с его большим многообразием структур. Таким образом, процесс сводится к переходу от резонанса в бензоле к резонансу в нафталине. Связанный с этим большой выигрыш энергии обуславливает течение реакции слева направо.

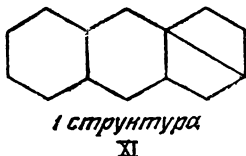
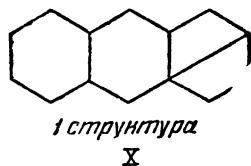
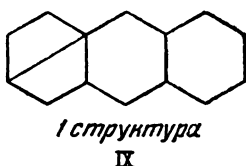
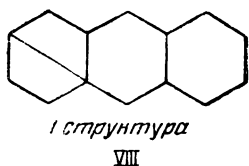
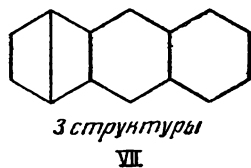
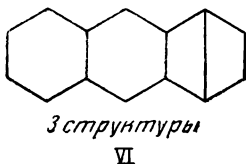
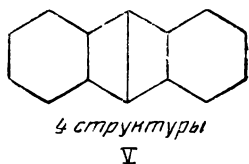
22. Другие ароматические углеводороды

Остановимся вкратце на некоторых других углеводородах с конденсированными ядрами. Антрацен еще менее ароматичен, чем нафталин. Реакции замещения и присоединения легко идут в 9,10-положениях. Помимо скелета из шестнадцати локализованных σ -связей С—С имеется еще семь π -связей, образованных четырнадцатью электронами. Полное число канонических структур равно $\frac{14!}{7! 8!} = 429$.

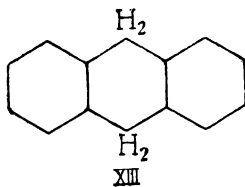
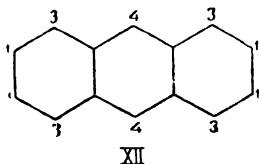
Обычных структур Кекуле имеется четыре (I—IV):



Число дьюаровских структур равно четырнадцати:



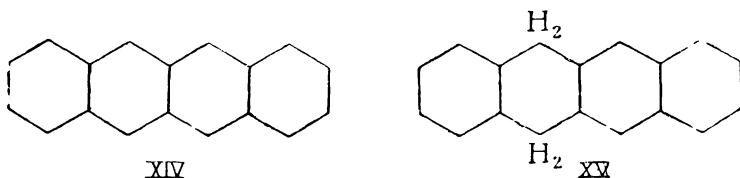
Это позволяет сделать приближенную оценку ненасыщенности разных атомов (XII). Гидрирование дает 9,10-дигидроантрацен (XIII):



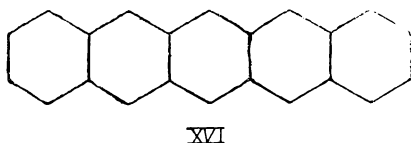
Присоединение водорода кинетически облегчается повышенной ненасыщенностью атомов 9 и 10; кроме того, это выгодно термодинамически, поскольку в конечном продукте сохраняются два бензольных кольца с не локализованными связями и, следовательно, значительная энергия резонанса. В любом другом дигидропроизводном энергия резонанса меньше.

Повышенная реакционная способность антрацена связана с тем, что в нем роль дьюаровских структур с одной растянутой связью еще больше, чем в нафталине. Химики уже давно приписывали антрацену формулу с дьюаровской связью 9, 10 (Гребе и Либерман).

Нафтацен (XIV) имеет пять структур Кекуле. Структуры с одной растянутой связью играют здесь еще большую роль. Присоединение двух атомов водорода дает молекулу (XV):

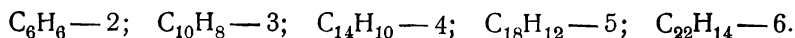


в которой сохраняется большая энергия резонанса в бензольном (слева) и нафталиновом (справа) ядрах. В еще большей степени это относится к 2, 3, 6, 7-дибензантрацену (пентацену) (XVI)



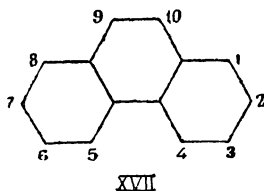
в котором присоединение к атомам в пара-положении в среднем кольце не препятствует резонансу в двух нафталиновых ядрах (справа и слева).

Следует отметить, что при линейном сочленении бензольных колец каждый следующий углеводород имеет только одной структурой Кекуле больше¹:



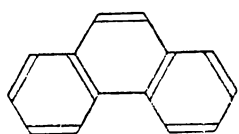
Число структур с растянутыми связями в этом ряду растет чрезвычайно быстро. В этом заключается основная причина роста реакционной способности и облегчения реакций присоединения.

Другой способ сочленения трех колец имеется в фенантрене (XVII)

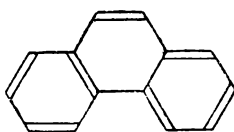


¹ В общем случае нельзя просто апеллировать к числу структур, поскольку они могут различаться по энергии. Но когда, как в нашем примере, энергии всех структур Кекуле для данного углеводорода одинаковы, то уже самое число структур является показательным.

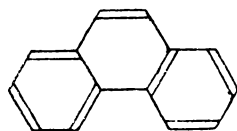
в котором возможны пять структур Кекуле (XVIII—XXII)



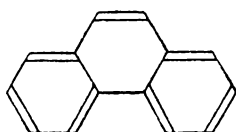
XVIII



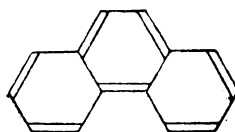
XIX



XX

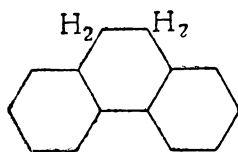


XXI

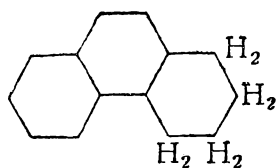


XXII

В четырех из пяти структур связь 9, 10 двойная. Эти атомы весьма реакционноспособны. Гидрирование приводит к 9—10-дигидрофенантрону (XXIII). Это соединение является также наиболее термодинамически устойчивым из всех возможных дигидропроизводных, так как в нем сохраняется резонанс в двух боковых бензольных кольцах. Присоединение еще двух атомов водорода приводит к 1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрону (XXIV):

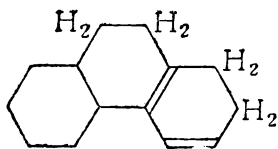


XXIII

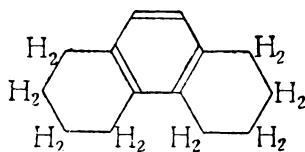


XXIV

Повидимому, два атома водорода из связи 9, 10 мигрируют в боковое кольцо. Благодаря этому в тетрагидрофенантроне сохраняется нафталиновое ядро с большой энергией резонанса. Если бы миграции не было, то получился бы, например, 1, 2, 9, 10-тетрагидрофенантрен (XXV):



XXV



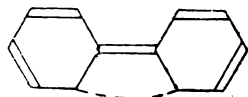
XXVI

в котором сохранился резонанс только такой, как в 2-фенилбутadiене, что было бы термодинамически менее выгодно (потеря разности энергий резонанса нафталина и 2-фенилбутadiена, т. е. ~ 30 ккал). Интересно, что последующее присоединение водорода дает октагидрид—октантрен (XXVI).

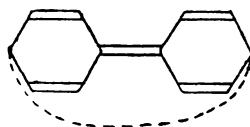
Как видно из формулы, связь 9—10, которую принято считать наиболее этиленовой, не задега. Легко заметить, что в этом соединении остается среднее бензольное кольцо с нелокализованными связями. Ненасыщенность атомов 9—10 до некоторой степени условна. Могут образоваться с разными скоростями всевозможные гидриды, но энергетически наиболее устойчивым из них будет тот, в котором энергия резонанса валентных структур больше. Если энергия активации невелика, то наблюдаемый конечный продукт является вместе с тем термодинамически наиболее устойчивым.

Вплоть до последнего времени дискутируются вопросы о правильности тех или иных формул. Так, например, разные структуры нафталина фигурируют в формулах Эрленмейера, Ширера, Гарриеса и Вильшгеттера, Бамбергера и др. В случае антрацена известны формулы Гребе-Либермана, Армстронга-Гинсберга и т. д. То же относится к фенантрону и другим соединениям. Спор о том, какая формула верна, не имеет смысла. Верны все формулы, точнее — все возможные состояния представлены в каждой молекуле. Вопрос лишь в весе той или иной структуры. Для понимания свойств молекулы надо учитывать валентные схемы, представленные с наибольшим весом.

Дифенил кроме структур Кекуле и Дьюара в отдельных бензольных ядрах имеет еще дополнительные структуры с π -связями между кольцами



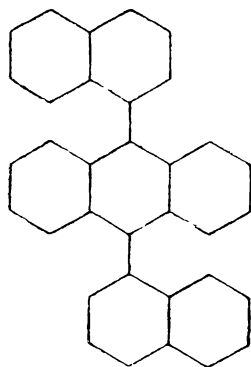
XXVII



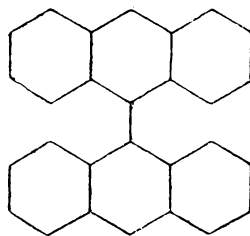
XXVIII

Такие состояния возможны, если оба кольца лежат в одной плоскости (при этом восьмерки всех π -электронов параллельны). По рентгеноструктурным данным молекула дифенила плоская¹. Однако появившееся недавно электронографическое исследование² не дало однозначного подтверждения этого вывода.

Углеводороды типа



XXIX



XXX

¹ Dhar, Ind. J. Phys. 7, 43 (1932).

² Karle, Brockway, J. Am. Chem. Soc. 66, 1974 (1944).

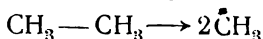
тоже, казалось бы, могут иметь резонансные структуры такого же типа, как дифенил. Но вследствие стерических препятствий (отталкивание атомов водорода) антраценовые и нафталиновые ядра не могут расположиться в одной плоскости. По этой причине дополнительный резонанс затруднен¹.

23. Свободные радикалы

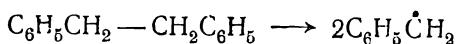
Открытие трифенилметила Гомбергом в 1900 г. было большой неожиданностью для химиков. Оно не укладывалось в строгую систему органической химии, где господствовал четырехвалентный углерод. С течением времени число известных свободных радикалов возросло. Были найдены такие свободные радикалы, как трифенилметил, триортоанизилметил и др. Оказалось, что существуют молекулы с двухвалентным азотом, с одновалентными кислородом и серой. Если в молекуле есть один неспаренный электрон, то он обуславливает парамагнитные свойства. Известно, что все свободные монорадикалы парамагнитны.

Классическая структурная теория совершенно бессильна в вопросе о свободных радикалах. С точки зрения современных квантово-химических представлений свободные радикалы уже не представляют непоятного исключения из общих законов органической химии.

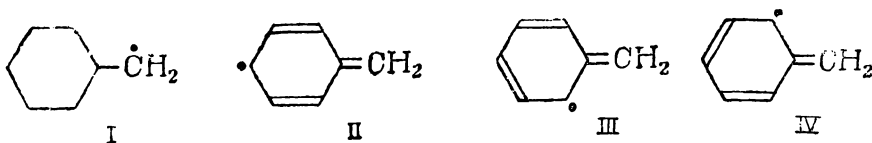
Этан не распадается при обычных условиях на два метила. Реакция



идет с поглощением 82,6 ккал, так как требует разрыва прочной связи С—С (точка над С обозначает свободную валентность). Чтобы понять, как может быть понижена энергия распада на свободные радикалы, рассмотрим несколько примеров. Представим себе, что молекула дибензила разорвана на две половинки



В каждом полученном радикале имеется трехвалентный углерод. Однако легко видеть, что не только углерод CH_2 -группы может быть ненасыщенным (I), но трехвалентными могут быть также орто- и пара-атомы углерода бензольного кольца (II—IV):

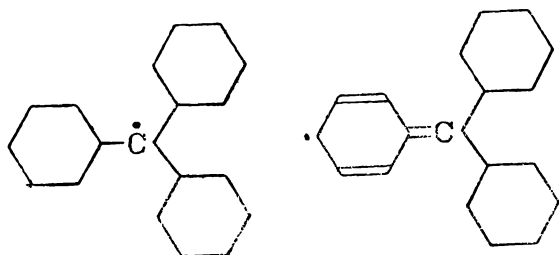


Таким образом, в свободном радикале возможно дополнительно несколько структур. Обмен между всеми состояниями дает выигрыш энергии резонанса. Следовательно, на разрыв дибензила потребуется меньше энергии, так как при образовании двух молекул $\text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ выигрывается энергия обмена всех состояний. В молекуле дибензила связь между двумя CH_2 -группами слабее, чем, например, в этане. Что же касается связи между фенильным углеродом и CH_2 -группой, то она несколько крепче. Рентгенографические данные подтверждают

¹ Jones, J. Am. Ch. Soc. 63, 1658 (1941).

это. Расстояние CH_2-CH_2 составляет $1,58 \text{ \AA}$ вместо $1,54 \text{ \AA}$ в этане и других насыщенных $\text{C}-\text{C}$ -связях. Это увеличение расстояния является признаком ослабления связи. Наоборот, расстояние $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ несколько укорочено: оно равно $1,47 \text{ \AA}$ вместо $1,54 \text{ \AA}$, так как эта связь частично двойная. Чем больше возможно новых структур в образующихся свободных радикалах, тем больше выигрыш энергии и тем легче происходит диссоциация.

При диссоциации гексафенилэтана получают два радикала трифенилметила, в которых трехвалентным может быть средний атом углерода (восемь структур Кекуле), а также девять атомов углерода в трех кольцах. Всего получается 36 структур для каждого свободного радикала:



Выигрыш энергии благодаря сосуществованию всех этих резонансных структур составляет около 50 ккал . Вследствие этого разрыв гексафенилэтана требует всего лишь $11-12 \text{ ккал}$.

В молекуле гексафенилэтана валентности атомов углерода направлены к углам тетраэдра. При диссоциации тетраэдрическое валентное состояние нарушается. В трифенилметиле все атомы стремятся расположиться в одной плоскости. Такая конфигурация, однако, может несколько нарушаться благодаря отталкиванию орто-атомов водорода бензольных колец.

Когда гексабифенилэтан $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_3$ распадается на два трибифенилметила, то в каждом радикале трехвалентным может быть не один, а 19 атомов углерода (центральный атом C и орто- и пара-атомы каждого кольца). Большое число структур дает громадный выигрыш энергии. Опыт показывает, что гексабифенилэтан в значительной степени распадается на свободные радикалы.

В табл. 21 приведены степени диссоциации ряда веществ на свободные радикалы. Укажем, что степень диссоциации сильно зависит от температуры, концентрации и других условий.

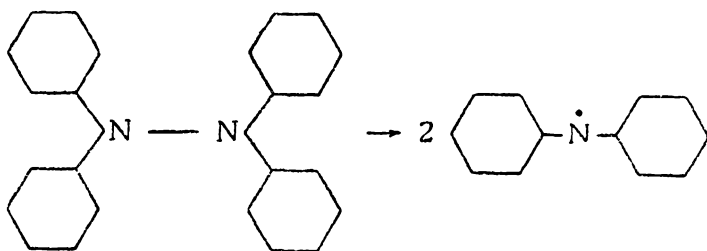
Образование свободного радикала с одним трехвалентным атомом углерода затруднено. Это сильно эндотермическая реакция, практически не идущая при обыкновенной температуре. Если свободный радикал существует, то только благодаря тому, что „бремя“ ненасыщенности падает не на один атом, а распределяется между многими. В трибифенилметиле не один атом углерода полностью трехвалентен, а 19 атомов углерода частично трехвалентны. Образование переходных структур благодаря делокализации электронов дает выигрыш энергии,

так как электроны получают дополнительную возможность двигаться в поле нескольких ядер и стягивать их.

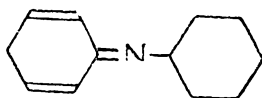
В молекуле свободного радикала имеется один неспаренный электрон. Этот электрон, локализованный при одном атоме, обусловил бы повышение свободной энергии и громадную реакционную способность. Если же электрон размазывается между 19 атомами, то реакционная способность несколько уменьшается. В свободных радикалах диссоциация растет с увеличением числа фенильных групп. Свободные радикалы обладают заметным сродством к электрону (~ 50 ккал)¹.

Исходя из тех же соображений, можно понять причину относительной устойчивости свободных радикалов с другими ненасыщенными атомами, например с азотом и кислородом.

Тетрафенилгидразин частично диссоциирует на две молекулы дифенилазота:



Свободный радикал с двухвалентным азотом, как видно, имеет 4 структуры Кекуле. Если бы дело обстояло так, то свободный радикал не образовался бы. Но существенное изменение вносит тот факт, что азот может стать трехвалентным за счет атомов углерода:



Иначе говоря, азот частично насыщен за счет того, что углерод становится трехвалентным. Шесть атомов углерода помогают азоту. Ошибочно думать, что в радикале лишь азот двухвалентен. По существу это смешанный радикал с частично двухвалентным азотом и частично трехвалентным углеродом. Именно поэтому такой свободный радикал может существовать.

То же имеет место и в радикалах с одновалентным кислородом. Рассмотрим 9-метокси-10-фенантрокси радикал. Наличие одновалентного атома кислорода допускает пять структур Кекуле. Возможность ряда структур с трехвалентным углеродом обеспечивает

¹ Swift, J. Am. Ch. Soc. **60**, 1403 (1938).

свободному радикалу некоторую устойчивость. Эти структуры следующие:

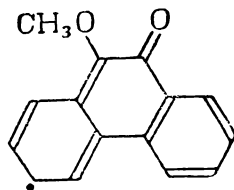
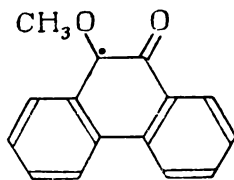
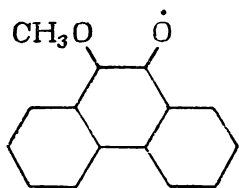
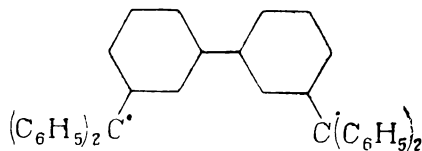


ТАБЛИЦА 21
Диссоциация на свободные радикалы

Образующийся свободный радикал	Диссоциация на свободные радикалы, %	Температура °С	Концентрация распадающегося вещества, м/л
Трифенилметил	2,8	20	0,03
Дифенил- <i>n</i> -толилметил	5	25	0,1
Дифенил- <i>n</i> -бифенилметил	12,8—14,1	25	0,036
Дифенил- <i>m</i> -бифенилметил	11,4—12	25	0,036
Дифенил- <i>o</i> -толилметил	25	25	0,1
Дифенил- β -нафтилметил	6	25	0,1
Дифенил- α -нафтилметил	27	25	0,1
Фенилди- <i>n</i> -бифенилметил	18	25	0,1
Три- <i>n</i> -бифенилметил	26	25	0,0125
Три- <i>m</i> -бифенилметил	60	25	0,025
Ди- β -нафтилфенилметил	13	25	0,1
Три- β -нафтилметил	80	25	0,062
	53	25	0,0125
α -Нафтил- <i>n</i> -бифенилфенилметил	54	25	0,1

Таким образом, на пять структур с одновалентным кислородом приходится десять структур с трехвалентным углеродом. Обычная формула, которая локализует всю ненасыщенность молекулы у атома кислорода, недостаточна. Все радикалы подобного типа должны рассматриваться как смешанные, с частичной ненасыщенностью кислорода (или азота, серы и т. д.) и частичной, а иногда значительно большей ненасыщенностью углерода.

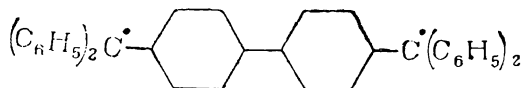
Бирадикалы. Существуют молекулы, содержащие два трехвалентных атома углерода (бирадикалы). Примером является углеводород Шленка и Браунса:



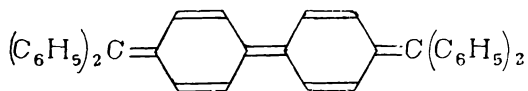
Парамагнетизм этого соединения показывает, что димер (или полимер) этой молекулы частично диссоциирует на бирадикалы с двумя холостыми электронами.

Несколько сложнее обстоит дело в случае углеводорода Чичиба-

бина $(C_6H_5)_2CC_6H_4C_6H_4C(C_6H_5)_2$; этой молекуле можно приписать либо структуру с двумя трехвалентными углеродами

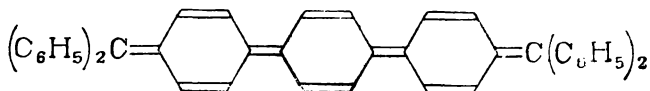


либо хиноидную структуру со всеми четырехвалентными углеродами



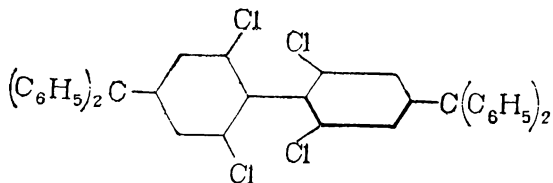
Долгое время дискутировался вопрос о том, какая из этих структур правильна. По существу вопрос сводится к следующему. Возможно состояние молекулы со всеми спаренными электронами (синглетное, диамагнитное). Этому состоянию отвечает, в частности, последняя структура. Но такая локализация π -связей не является единственно возможной, а реальное синглетное состояние должно быть описано как резонанс ряда структур. Далее молекула может находиться в состоянии с двумя холостыми электронами (триплетное, парамагнитное), как например в структуре с двумя трехвалентными углеродами. Синглетное и триплетное состояния с различным числом неспаренных электронов не резонируют друг с другом. Одно состояние является основным, а другое возбужденным. Переход из одного состояния в другое осуществляется при сообщении энергии. Молекулы в основном и возбужденном состояниях — это разные молекулы, находящиеся в термодинамическом равновесии друг с другом. Доля возбужденных бирадикальных молекул в равновесии при данной температуре зависит от величины энергии возбуждения.

Оказалось, что углерод Чичибабина диамагнитен. Отсюда следует, что основное состояние этой молекулы синглетное и энергия возбуждения такова, что доля возбужденных молекул в равновесии слишком мала и не может быть обнаружена магнитным методом. У веществ, содержащих три или четыре хинонных кольца,



энергии возбуждения в триплетное состояние меньше и в равновесии уже может быть обнаружена заметная доля парамагнитных бирадикальных молекул.

Если в *oo'*-производных дифенила имеются заместители, препятствующие плоской конфигурации, как в



то хиноидная структура невозможна и это вещество уже в основном состоянии является бирадикалом¹.

¹ Подробнее о бирадикалах см. Дяткина и Сыркин, Изв. АН. Сер. хим. 1945, 543 и цитированную в этой статье литературу.

РЕЗОНАНС ГОМЕО- И ГЕТЕРОПОЛЯРНОГО СОСТОЯНИЙ

24. Гетерополярная связь

В предыдущих главах была рассмотрена гомеополярная или ковалентная связь. Можно ли, однако, считать этот тип связи единственным? Рассмотрим газообразную молекулу NaCl. У атомов Na и Cl есть по одному неспаренному электрону (3s у натрия и 3p у хлора), так что принципиально возможно образование гомеополярной связи. Какова была бы энергия такой связи?

Теоретический расчет энергии связей наталкивается на огромные математические трудности даже в случае H₂. Для более сложных молекул нечего и надеяться точно рассчитать энергию гомеополярной связи. Но, тем не менее, можно ее оценить. Впервые такие оценки были сделаны Паулингом¹. Он принял, что энергия гомеополярной связи A—B равна полусумме энергий связей A—A и B—B:

$$E_{AB} = \frac{1}{2} E_{AA} + \frac{1}{2} E_{BB}. \quad (1)$$

Связь A—A, например Na—Na в молекуле Na₂, обусловлена двумя электронами отдельных атомов. Оба электрона участвуют в образовании связи в равной степени. По Паулингу на долю каждого приходится как бы половина всей энергии связи. Точно так же в молекуле B—B, например, Cl₂ с каждым электроном ассоциируется половина всей энергии связи Cl—Cl. Далее Паулинг предполагает, что каждый из электронов атомов A и B привносит в молекулу AB такую же энергию, как и в AA и в BB.

Это рассуждение нельзя считать теоретическим обоснованием способа вычисления. В конечном счете критерием допустимости такой оценки является опыт. Дальше будет видно, что для молекул, состоящих из сходных атомов, как, например, NaK или JCl, это соотношение выполняется неплохо. Энергии молекул Cl₂, Br₂, J₂, Na₂ и K₂ соответственно равны 57, 45, 35, 17 и 12 ккал.

Воспользуемся этими данными и вычислим по формуле Паулинга энергии связей BrCl, JCl, JBr и NaK. Полученные значения даны наряду с опытными в табл. 22.

ТАБЛИЦА 22
Энергия связи по формуле Паулинга

Молекула	$E_{\text{выч.}}$ ккал	$E_{\text{опытн.}}$ ккал
BrCl	51	52
JCl	46	49
JBr	40	42
NaK	14,5	14,5

¹ Pauling, J. Amer. Ch. Soc. 54, 988 (1932).

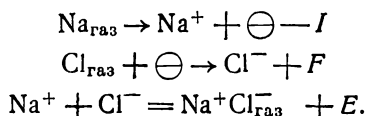
Применительно к молекулам, в которых связи благодаря сходству атомов очень близки к гомеополярным, формула Паулинга дает, как видно, удовлетворительные результаты.

Совсем иначе обстоит дело при применении этой формулы к таким молекулам, как NaCl, LiF, HCl и т. д. Из энергий связей Na₂ и Cl₂ получается следующее значение энергии гомеополярной связи NaCl:

$$\frac{E_{\text{Na}_2} + E_{\text{Cl}_2}}{2} = \frac{17 + 57}{2} = 37 \text{ ккал.}$$

Из спектров найдено, что энергия связи в газообразной молекуле NaCl равна 98 ккал, т. е. значительно превосходит оцененную энергию гомеополярной связи. Таким образом, рассматривать молекулу NaCl как гомеополярную, повидимому, нельзя.

Другим возможным типом связи является гетерополярная связь, обусловленная электростатическим взаимодействием ионов. Вычислим энергию образования ионной молекулы Na⁺Cl⁻ из атомов



Превращение нейтрального атома Na в ион Na⁺ требует затраты энергии *I*, равной 118 ккал (потенциал ионизации). Хлор присоединяет электрон, образуя Cl⁻ с выделением энергии сродства к электрону *F* = 86 ккал. Вычислим *E*. Ионы, находящиеся на расстоянии *r*, притягиваются по закону Кулона. Энергия равна

$$E_1 = -\frac{e^2}{r}. \quad (2)$$

Речь идет о недеформируемых жестких ионах. Вопросы поляризуемости будут затронуты ниже.

Помимо притяжения между ионами действуют силы отталкивания. Природа этих сил становится понятной, если вспомнить, что ионы Na⁺ и Cl⁻ имеют заполненные электронные оболочки. Обмен спаренных электронов приводит, как известно, к отталкиванию. Точное вычисление этой энергии затруднительно, но ее можно оценить приближенно. Ошибка лишь незначительно может исказить результаты, так как энергия отталкивания невелика по сравнению с энергией притяжения. В гл. III мы видели, что обменная энергия экспоненциально убывает с расстоянием

$$E_2 = Ae^{-\alpha r}, \quad (3)$$

где *A* и *α* — константы. Эту зависимость можно заменить более простой, а именно — положить, что энергия отталкивания, поскольку она очень быстро падает с расстоянием, обратно пропорциональна некоторой довольно высокой степени *r*¹:

$$E_2 = \frac{B}{r^n}. \quad (4)$$

¹ Если вместо *e*^{-α*r*} взять для энергии отталкивания $\frac{B}{r^n}$, то разница в энергии связи для случая NaCl составит всего лишь несколько килокалорий, что несущественно для наших выводов.

Полная энергия взаимодействия ионов равна

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (5)$$

Сила притяжения равна

$$\frac{dE_1}{dr} = \frac{e^2}{r^2}, \quad (6)$$

сила отталкивания:

$$\frac{dE_2}{dr} = -\frac{nB}{r^{n+1}}. \quad (7)$$

В молекуле на равновесном расстоянии r_0 обе силы равны

$$\frac{e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}. \quad (8)$$

Из (8) можно найти значение постоянной B :

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}. \quad (9)$$

Энергия на равновесном расстоянии будет:

$$E = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (10)$$

Величина n близка к 9. Энергию образования чисто ионной молекулы Na^+Cl^- получим по формуле:

$$E = -I + F + \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (11)$$

Она оказывается равной 85 ккал, т. е. гораздо ближе к опытной, чем оцененная энергия гомеоплярной связи. Достаточно взглянуть на табл. 23, чтобы сказать, что все связи MeNaI ближе к ионным, чем к гомеоплярным. Косвенно это подтверждается также значениями межатомных расстояний в этих молекулах.

ТАБЛИЦА 23

Энергия связи газообразных молекул MeNaI

Молекула	Расстояние Å	Энергия (ккал)		Опытная величина
		гомеоплярной связи по фор- муле Паулинга	ионной связи по фор- муле (11)	
NaCl	2,51	37	85	98
NaBr	2,64	31	77	88
NaJ	2,90	26	59	73
KCl	2,79	34	92	104
KBr	2,94	28	85	91
KJ	3,23	24	68	77
RbCl	2,89	34	91	101
RbBr	3,06	28	84	91
RbJ	3,26	23	70	76
CsCl	3,06	33	93	103
CsBr	3,14	27	89	93
CsJ	3,41	23	73	82

Приведенные в гл. IV данные для молекул H_2 и Me_2 показывают, что при больших расстояниях между ядрами энергии гомеополарных связей невелики. Во всех газообразных молекулах типа $MeHal$ межъядерные расстояния больше $2,5 \text{ \AA}$. Неизвестно ни одного случая, когда на таких расстояниях гомеополарная связь имела бы энергию порядка $80-100 \text{ ккал}$.

Итак, молекула может образоваться благодаря обмену и совместному обладанию электронами (гомеополарная связь) или в результате перехода электрона от одного атома к другому с образованием ионов, притягивающихся по закону Кулона (гетерополарная или ионная связь).

Гомеополарная связь осуществляется, например, в молекулах H_2 , N_2 , Cl_2 , Na_2 , JBr , NaK , CH и т. п. В этих случаях представление о гетерополарной связи лишено физического смысла. Когда же имеются атомы, расположенные в крайних столбцах периодической системы, т. е. сильно отличающиеся по электроотрицательности, например: Li , Na , K и Cl , Br , J , то образующиеся связи в основном ионные.

Особый случай представлен в CsF . Сродство фтора к электрону (95 ккал) больше потенциала ионизации цезия (89 ккал), так что превращение атомов цезия и фтора в ионы дает выигрыш энергии в 6 ккал .

Кроме энергетических оценок существуют и другие, прямые и косвенные критерии типа связи.

Для гетерополарных молекул характерна тенденция к образованию ионных кристаллических решеток. В них уже нет отдельных молекул. Вокруг каждого иона на равных расстояниях находятся ионы противоположного знака, число которых лимитируется размерами, величиной отталкивания и другими факторами. Связи иона с каждым из ближайших соседей одинаково прочны. Иначе обстоит дело в случае гомеополарных соединений. Взаимодействие атомов, обусловленное обменом электронами, обладает свойством насыщаемости. Гомеополарные молекулы (H_2 , O_2 , N_2) дают в твердом состоянии молекулярные решетки, построенные из отдельных различных молекул, между которыми действуют небольшие вандерваальсовские силы. Энергии сублимации ионных кристаллов (переход от твердого тела к газообразным молекулам) велики. Для солей типа $NaCl$ они имеют значения от 50 до 60 ккал . Теплота сублимации молекулярных решеток составляет около 10 ккал . Ионные соединения плавятся при высоких температурах, в то время как типичные несложные гомеополарные вещества, как H_2 , Cl_2 , N_2 и т. д., при обыкновенных условиях газообразны.

Диссоциация газообразных молекул на ионы (критерий Франка) и электролитическая диссоциация в воде также являются косвенными указаниями на ионный характер связей. Но этими критериями нужно в каждом отдельном случае пользоваться осторожно. Распад HCl в воде на ионы отнюдь не означает, что связь в этой молекуле ионная. Вода поляризует молекулу HCl благодаря своему громадному сродству к протону (180 ккал), так что в данном случае имеет место химическая реакция с водой с образованием H_3O^+aq и Cl^-aq .

Точно так же не всегда можно судить о характере связи по продуктам диссоциации газообразных молекул (на атомы или ионы). Возможны случаи, когда на расстояниях $2-3 \text{ \AA}$ энергия гетерополарной связи больше ковалентной и связь в основном ионная. На больших

расстояниях электростатическое взаимодействие мало и уже не компенсирует разности между потенциалом ионизации и сродством к электрону. Таким образом, даже ионная молекула может диссоциировать на атомы.

Важным критерием является *полярность*, т. е. наличие перманентного электрического *дипольного момента*.

Электрическим диполем называется система из двух равных по величине зарядов $+e$ и $-e$ (положительного и отрицательного), находящихся на некотором расстоянии r друг от друга. Величина диполя измеряется его *моментом*, равным произведению заряда на расстояние:

$$\mu = er.$$

В общем случае дипольный момент равен произведению суммарного заряда на расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов. Если центр тяжести отрицательных зарядов, т. е. электронов, совпадает с центром тяжести положительных зарядов, то молекула не обладает перманентным диполем¹. В случае гомеоплярной связи момент близок к нулю. Ионная связь, напротив, сильно полярна. В предельном случае результирующие положительные и отрицательный

ТАБЛИЦА 24
Дипольные моменты ионных молекул (эл.-ст. ед.)

Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$
KCl	8	RbBr	≈ 10
KBr	9,07	CsCl	≈ 10
KJ	9,24	CsJ	10,2

заряды сосредоточены в центрах ионов, т. е. находятся на значительном расстоянии друг от друга. По порядку величины момент ионной связи должен быть равен $9-12 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. (9-12 дебаев), так как заряд электрона равен $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., а расстояния в ионных связях составляют 2-3 А. Это подтверждается опытом. В табл. 24 приведены значения дипольных моментов молекул MeHal, измеренных по методу молекулярного пучка.

25. Связи промежуточного типа

Возникает вопрос о характере связей, когда нет основания считать их чисто ионными или чисто гомеоплярными. В ряде случаев дипольные моменты связей отличны от нуля, но значительно меньше величины er . Сюда относятся HF, HCl, HBr, HJ, NH, OH, CCl и т. д.

Сопоставим опытные значения энергии связей галогеноводородов с вычисленными по Паулингу (табл. 25). Для некоторых молекул, например для HJ и гидридов щелочных металлов формула Паулинга неприменима, так как вы-

ТАБЛИЦА 25

Энергия связи HHal (ккал)

Молекула	$E_{\text{выч.}}$	$E_{\text{опыт.}}$
HF	84	147
HCl	80	102
HBr	74	83
HJ	69	63

¹ Диполь в такой молекуле может быть только наведенным. Под влиянием внешнего поля электронное облако смещается и центры тяжести положительных и отрицательных зарядов расходятся, т. е. возникает диполь.

численная энергия оказывается больше опытной. Между тем, опытная энергия благодаря резонансу всегда должна быть больше. Паулинг предложил другую оценку энергии гомеоплярной связи. Он принимает, что энергия связи АВ равна квадратному корню из произведения энергий связей АА и ВВ:

$$E_{AB} = \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}, \quad (13)$$

т. е. заменяет среднее арифметическое средним геометрическим. При этом $E_{\text{вмч.}}$ для НJ равно 60 ккал. Но эта поправка мало существенна, так как в большинстве случаев разницы невелики. Кроме того, оба способа дают лишь грубо качественную оценку. Использование их для количественных выводов, по нашему мнению, необосновано. Во всяком случае, оба расчета показывают, что для молекул типа MeHal энергии гомеоплярных связей малы.

В ряду HF, HCl, HBr и HJ совпадение наилучшее у HJ (наименее гетерополярная молекула из этого класса) и наихудшее у HF (наиболее гетерополярная связь). По Паулингу мерой отклонения связи от гомеоплярной является большая разница между приведенной оценкой энергии и ее опытным значением.

Были попытки рассматривать такие связи, как промежуточные. Фаянс, Льюис и другие авторы полагали, что существует непрерывный переход от гетерополярных связей к гомеоплярным. Связь промежуточного типа может быть представлена как гетерополярная с учетом поляризации, т. е. искажения электронных орбит аниона в поле положительного иона. Предполагалось, что это явление можно описать в терминах элементарной электростатики. В недеформированном анионе центр тяжести электронов совпадает с ядром. Поле катиона вызывает смещение отрицательного заряда в сторону положительного иона, вследствие чего в анионе индуцируется дипольный момент обратного направления и результирующий момент оказывается уменьшенным по сравнению с величиной *ег*. Электростатика дает следующее выражение для величины наведенного диполя *m*:

$$m = \alpha F, \quad (14)$$

где *F* — напряжение поля, а α — коэффициент пропорциональности, т. е. *поляризуемость*.

Попытки количественного учета поляризации и вычисления энергии и дипольных моментов связей при помощи формулы (14) делались неоднократно. Однако они основывались обычно на неверном предположении о том, что для поляризуемости α в уравнении (14) может быть использовано значение поляризуемости в однородном поле, которое связано с *рефракцией* *R* известным соотношением Лорентц-Лоренца:

$$R = \frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}, \quad (15)$$

где *n* — показатель преломления, *M* — молекулярный вес, *d* — удельный вес, *N* — число Авогадро.

На ошибочность подобного расчета обратил внимание Дебай¹. В качестве яркой иллюстрации приведем рассмотренный им пример. В мо-

¹ Дебай, Полярные молекулы, стр. 93, ГНТИ, М.-Л. 1931.

лекуле HCl межъядерное расстояние r равно $1,27 \text{ \AA}$. Если бы связь была чисто ионной, то момент ее был бы равен

$$\mu = er = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,27 \cdot 10^{-8} = 6,06 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.}$$

Опытное значение составляет $1,03 \cdot 10^{-18}$, т. е. почти в шесть раз меньше. Поле протона, напряжение которого равно

$$F = \frac{e}{r^2}, \quad (16)$$

индуцирует в ионе хлора момент обратного направления

$$m = \alpha F = \frac{\alpha e}{r^2}. \quad (17)$$

Результирующий момент равен

$$\mu = er \left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right). \quad (18)$$

Рефракция иона хлора равна $R = 8,45 \text{ см}^3$ и, следовательно, поляризуемость α по формуле (15) равна $3,22 \cdot 10^{-24} \text{ см}$.

Подставив это значение α в (18), получим:

$$\mu = 6,06 \cdot 10^{-18} (1 - 1,63) = -3,8 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.}$$

Вычисленный момент связи превышает опытное значение более чем в три раза и направлен от хлора к водороду, т. е. хлор является положительным концом диполя, а водород отрицательным (!). Нелепость этого результата очевидна. Дебай указывает, что это „обусловлено недопустимостью применять теорию к слишком малым расстояниям“. На больших расстояниях, порядка 5 \AA , такой подход имеет смысл. Но в молекулах с межъядерным расстоянием $1-2 \text{ \AA}$ поля настолько неоднородны, что использование α , вычисленного из рефракции, неправомерно.

Модель грушевидного электронного облака аниона, вытянутого в сторону катиона, может быть и заманчива благодаря своей наглядности, однако количественный расчет такой модели представляет большие трудности. Кирквуд, Гомбаш, Нейгебауер, Пшежецкий¹ и др. рассчитывали при помощи волновой механики поляризуемость в неоднородном поле, но работы в этом направлении до сих пор не дали еще результатов, которые позволили бы построить теорию связей промежуточного типа.

Новая трактовка была предложена в 1932 г. Паулингом². Если у каждого из двух атомов имеется по одному валентному электрону, то принципиально возможно как образование гомеоплярной связи с обобществлением электронов, так и переход электрона от одного атома к другому с возникновением ионной связи. По существу речь идет о двух состояниях. В первом из них пара электронов движется в поле двух ядер, а во втором оба электрона принадлежат аниону.

Казалось бы, что когда имеются две возможности, а именно гомеоплярная связь с энергией E_1 и гетерополярная с энергией E_2 , то

¹ Kirkwood, Phys. Z. **33**, 259 (1932); Gombas, Neugebauer, Z. Phys. **92**, 375 (1934); Пшежецкий, ЖФХ **11**, 793 (1938).

² Pauling, J. Am. Ch. Soc. **54**, 988, 3570 (1932).

будет осуществляться только та из них, которая энергетически выгоднее; но делокализация электронов требует, чтобы осуществлялись оба состояния, налагаясь друг на друга, подобно тому, как это имеет место в молекулах водорода или бензола. Два состояния могут быть энергетически неравноценными, но это означает лишь, что невыгодное состояние менее вероятно и представлено в меньшей степени. И в этом случае наряду с облаками, отвечающими ионной и гомеоплярной связи, есть переходное облако, и энергия связи увеличивается по сравнению с энергией чисто ионной или чисто гомеоплярной связи. Резонанс состояний дает дополнительную стабильность.

Переходная структура и понижение энергии обусловлены волновой природой электрона и составляют то существенно новое, что вносит волновая механика в вопрос о связях промежуточного типа. Оба состояния имеются в каждой молекуле. Гомеоплярная и ионная связи это только предельные понятия. Реальные связи не являются ни чисто гомеоплярными, ни чисто ионными, а представляют собой суперпозиции обоих состояний.

Даже в таких молекулах, как NaCl , наряду с гетероплярным присутствует в небольшой степени и гомеоплярное состояние, хотя энергия ковалентной связи $\text{Na} - \text{Cl}$ много меньше. Резонанс объясняет тот факт, что опытная энергия образования молекул типа NaCl больше вычисленной для ионной связи (табл. 23); но энергия резонанса невелика и связь, в основном, ионная.

Электронное облако реальной связи, конечно, одно. Разложение его на гомеоплярную, гетероплярную и переходную составные части является лишь приближенным способом описания. Смысл разложения в сведении реальной связи сложного типа к более привычным для химика предельным типам связей. По существу это приближение в духе Гейтлера и Лондона применительно к связям промежуточного типа. Делом будущего является создание лучшего приближения, но по сравнению с прежними представлениями о чисто ионной, чисто ковалентной и промежуточной связи по Фаянсу теория резонанса является несомненным достижением.

Химик, привыкший мыслить в образах электростатической теории, пожалуй предпочел бы рассматривать промежуточные связи как ионные и вносить поправку на поляризуемость. Такой подход возможно имел бы смысл в тех случаях, когда поправка мала, т. е. когда опытный дипольный момент связи лишь немногим меньше момента, вычисленного для чисто ионной структуры. Но в подавляющем большинстве случаев этого нет. Опытный момент даже в таких молекулах, как HCl , HBr и т. д., составляет от 5 до 15% от ионного (*er*). Поправка, которая должна изменить первоначальное значение на 80—90%, означает по существу сведение на-нет исходной гипотезы о ионном характере связи. Ионная трактовка с учетом поляризуемости является односторонним подходом к химической связи.

Для очень многих связей более удачным является гомеоплярное описание с поправкой на небольшую примесь ионного состояния, но идея резонанса гораздо шире. Она чужда предвзятой мысли о том или ином преобладающем типе связи. Эта трактовка с единой точки зрения охватывает все состояния — от чисто гомеоплярного до чисто ионного.

Если одно состояние описывается функцией ψ_1 , а второе функцией ψ_2 , то при резонансе состояние системы описывается линейной комбинацией:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \quad (19)$$

где c_1 и c_2 — некоторые коэффициенты, характеризующие доли участия обоих состояний.

Гомеоплярная связь описывается функцией:

$$\psi_{\text{гом}} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2), \quad (20)$$

а ионная — функцией:

$$\psi_{\text{и}} = \psi_a(1)\psi_a(2). \quad (21)$$

Эта запись означает, что и первый и второй электрон находятся у ядра a . При наложении

$$\psi = c_1\psi_{\text{гом}} + c_2\psi_{\text{и}} = c_1\{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\} + c_2\psi_a(1)\psi_a(2) \quad (22)$$

суммарное электронное облако имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \psi^2 = & c_1^2\{\psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_b^2(1)\psi_a^2(2) + 2\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)\} + \\ & + c_2^2\psi_a^2(1)\psi_a^2(2) + 2c_1c_2\{\psi_a^2(1)\psi_a(2)\psi_b(2) + \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a^2(2)\}, \quad (23) \end{aligned}$$

т. е. складывается из трех частей: облака гомеоплярной структуры:

$$\psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_b^2(1)\psi_a^2(2) + 2\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)$$

(гл. III), облака ионной структуры, соответствующего пребыванию обоих электронов у ядра a :

$$\psi_a^2(1)\psi_a^2(2),$$

и переходного облака:

$$\psi_a^2(1)\psi_a(2)\psi_b(2) + \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a^2(2).$$

В переходной структуре один электрон находится у ядра a (облако ψ_a^2), а второй электрон дает эллиптическое облако $\psi_a\psi_b$. Последнее аналогично обменному облаку в одноэлектронной связи, как в H_2^+ . Приближенно можно сказать, что один электрон остается у одного атома, а другой как бы дает одноэлектронную связь. Более электроотрицательный атом удерживает электроны на своей атомной орбите, а менее электроотрицательный является донором электрона, образующего эллиптическое облако. Переходная структура дает дополнительный выигрыш энергии. Основная же часть энергии обусловлена или обменным облаком гомеоплярной структуры или электростатическим притяжением ионов. Электронное облако связи в целом можно представить в виде искаженного эллипсоида. Максимальная плотность расположена не посередине между ядрами, а смещена к одному из них. Смещение тем явственнее, чем больше ионный характер связи.

Строго говоря, в связи $\text{A}-\text{B}$ наряду с одним ионным состоянием A^-B^+ следовало бы также учитывать и второе A^+B^- . В принципе дополнительная возможность резонанса всегда дает увеличение энергии связи, но практически вторым ионным состоянием в большинстве случаев можно пренебречь. Химику очевидно, что состояния $\text{Na}-\text{Cl}^+$ или $\text{H}-\text{Cl}^+$ не играют роли в молекулах. Действительно, энергии связи в этих структурах значительно меньше, чем в случае гомеоплярной или

ионной связи. Соотношение между гомеоплярным и ионным состояниями [т. е. коэффициенты c_1 и c_2 в функции (19)] выбирается так, чтобы энергия была минимальна.

26. Валентные состояния

Теория резонанса заставляет пересмотреть структурные формулы и учесть в каждой связи все состояния, которые могут быть представлены со сколько-нибудь заметным весом. Число гомеоплярных связей, которые может дать электронейтральный атом, определяется уже известным нам числом холостых электронов. Потеря или присоединение электронов превращают атом в положительный или отрицательный ион.

Ионы бывают двух родов.

1. Не имеющие холостых электронов, т. е. такие, все электроны которых спарены. Чаще всего это ионы с электронной оболочкой инертных газов (H^- , Li^+ , Be^{++} , O^- , F^- , Na^+ , Mg^{++} , S^{--} , Cl^- и т. д.). Ионам этого типа в электростатической теории Косселя оказывается исключительное предпочтение, часто без достаточного для этого основания. Взаимодействие таких ионов чисто электростатическое, поскольку они не могут давать гомеоплярных связей.

2. Ионы с холостыми электронами (O^- , N^- , C^+ , C_+ , B^+ , V^- , N^+ и т. д.). Роль этих ионов в молекулах чрезвычайно велика. К сожалению, в примитивной теории химической связи им не уделялось внимания. Такие ионы могут взаимодействовать как электростатически, так и гомеоплярно. Весьма существенно то, что в ряде случаев при этом число гомеоплярных валентностей даже больше, чем у исходных нейтральных атомов.

Хотя ионизация сопряжена с затратой энергии, но эта затрата окупается: 1) последующим кулоновским взаимодействием, 2) гомеоплярными связями (в этом случае, зачастую, значительно более прочными), 3) резонансом между ионным и гомеоплярным состоянием.

В дальнейшем термин одно-, двух-, трехвалентный мы будем употреблять при наличии одного, двух или трех холостых электронов. Таким образом, слово „валентность“ применяется для указания возможности образования гомеоплярных связей, изображаемых валентными штрихами.

Число избыточных элементарных зарядов иона мы будем называть зарядностью: например, одно-, двух-, трехзарядные положительные и отрицательные ионы. Для ионов с одним зарядом мы будем опускать их зарядность, указывая лишь знак.

Такое терминологическое разграничение существенно необходимо во избежание путаницы. Так, часто говорят о трехвалентном ионе алюминия. Если при этом предполагается, что алюминий образует три гомеоплярные связи, то он, действительно, трехвалентен, но вовсе не ион. Если же под этим подразумевается, что алюминий потерял три электрона, то он является трехзарядным ионом, но вовсе не трехвалентен, так как не имеет холостых электронов, имитирует оболочку инертного газа неона и не способен образовывать гомеоплярные связи. Вернее говоря, он нульвалентен.

Это уточнение важно потому, что в дальнейшем будут фигурировать ионы с холостыми электронами, для которых необходимо указывать одновременно и их зарядность и гомеоплярную валентность.

Рассмотрим ионные валентные состояния разных атомов.

Водород. Наряду с гомеоплярным одновалентным состоянием ($1s$) возможны два ионных: H^+ и H^- . Первое состояние отвечает положительному однозарядному и нульвалентному иону.

Когда к атому водорода присоединяется электрон, он занимает второе свободное место в ячейке $1s$. При этом образуется отрицательный нульвалентный ион H^- с гелиеподобной оболочкой $1s^2$. Сродство водорода к электрону положительное. Реакция образования H^- экзотермична. Она идет с выделением $16,4$ ккал. Ион H^- фигурирует в ионных состояниях молекул некоторых гидридов. Так, например, в LiH , повидимому, имеется суперпозиция состояний $Li-H$ и Li^+H^- .

Гелий. Оба электрона спарены в ячейке $1s^2$, вследствие чего гелий нульвалентен. Потеря одного электрона переводит гелий в состояние одновалентного положительного иона $He^+(1s)$; но потенциал ионизации гелия очень велик: 564 ккал. Ни образование гомеоплярной связи, ни электростатическое взаимодействие с каким-нибудь отрицательным ионом не могут окупить эту затрату. Действительно, одна гомеоплярная связь не может дать больше сотни килокалорий, а кулоновское взаимодействие с самым маленьким отрицательным ионом не дает больше 200 ккал.

Лишний электрон можно присоединить к гелию, только поместив его в ячейку $2s$. Образование одновалентного отрицательного иона $He^-(1s^2 2s)$ должно быть сильно эндотермично.

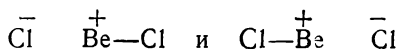
Литий. Электронейтральный литий одновалентен ($1s^2 2s$). При отрыве электрона образуется нульвалентный положительный ион Li^+ . При присоединении электрона образуется ион Li^- , он может быть нульвалентным ($1s^2 2s^2$). Такой ион мог бы играть некоторую роль только в соединении с более электроположительными элементами и, возможно, отчасти представлен в молекуле $LiCs$. Но уже в LiH структуру $Li-H^+$ можно не принимать во внимание.

При дополнительной затрате энергии получается двухвалентный отрицательный ион лития ($1s^2 2s 2p$).

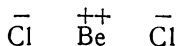
Бериллий. Атом бериллия образует следующие ионные состояния: одновалентный положительный $Be^+(1s^2 2s)$, нульвалентный и двухзарядный положительный ион $Be^{++}(1s^2)$. Образование последнего иона требует значительно большей затраты энергии. Повидимому, однозарядный ион должен играть большую роль в соединениях бериллия. В $BeCl_2$ наряду с чисто гомеоплярной структурой:



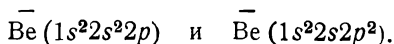
имеются еще две:



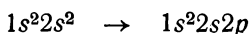
(резонанс с ионным состоянием в одной связи) и в меньшей степени, структура:



Отрицательный ион бериллия может быть одно- и трехвалентен:



Бор. При потере одного электрона бор может быть нульвалентным ($1s^2 2s^2$) или двухвалентным ($1s^2 2s 2p$) положительным ионом. Образование двухвалентного B^+ требует дополнительной затраты энергии распаривания двух $2s$ -электронов

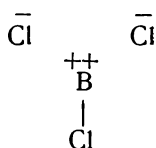


(см. выше переход электронейтрального одновалентного бора в трехвалентный). Двухзарядный положительный B^{++} одновалентен ($1s^2 2s$). Коселевский B^{+++} нульвалентен и, повидимому, мало вероятен.

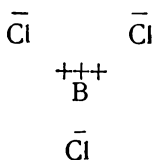
Молекула BCl_3 имеет следующие структуры:



Таких ионных структур три, так как в любой связи возможно ионное состояние. Отрицательный заряд не локализован, а как бы размазан между всеми атомами хлора. Наличие трех эквивалентных структур и обмен их понижает энергию по сравнению с тем случаем, когда отрицательный заряд локализован только у одного заданного атома хлора. В молекуле BCl_3 все связи BCl совершенно равноценны и все расстояния одинаковы. Кроме указанных, с небольшим весом, есть еще три структуры типа:



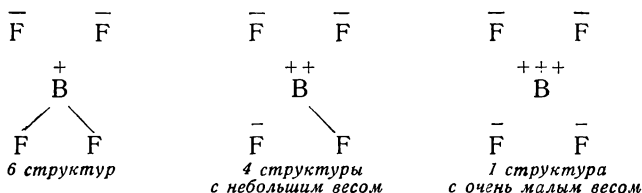
Вес структуры



очень мал.

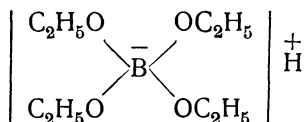
Присоединяя один электрон, бор становится углеродоподобным четырехвалентным ионом с одним отрицательным зарядом $1s^2 2s 2p^3$. Соединения такого типа хорошо известны. В $H^+(BF_4)^-$ ион BF_4^- построен следующим образом:





Эфиры борной кислоты $B(OC_2H_5)_3$ легко и быстро реагируют со спиртами, образуя алкококсилы, не отличающиеся от обычных органических кислот и дающие устойчивые соли.

Эти алкококсилы имеют структуру



(отрицательный заряд не локализован в атоме бора, а может находиться и у атомов кислорода). Как и у углерода, четыре валентности отрицательного иона бора направлены к углам тетраэдра.

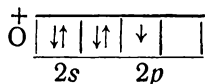
Ниже мы остановимся на роли ионных состояний в молекулах бороводородов (гл. XV).

Кислород. Электронейтральный кислород имеет два холостых p -электрона. Отрицательный кислород одновалентен, а положительный — трехвалентен:



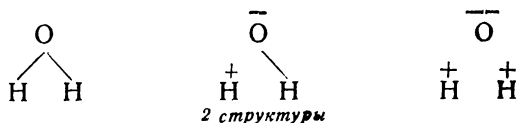
Эти два состояния заметно представлены в молекулах. Двухзарядный отрицательный кислород (с оболочкой неона) нульвалентен. Образование O^{--} из O требует значительной затраты энергии.

Так как нейтральный атом кислорода имеет два холостых электрона, то, казалось бы, он может потерять один из них и стать одновалентным положительным ионом:



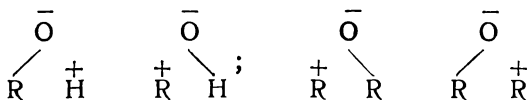
Такое состояние хотя и возможно, но оно менее представлено, чем состояние трехвалентного положительного иона. Кислород легче теряет один из своих спаренных электронов, чем неспаренный, и предпочитает иметь не один, а три холостых электрона. Ион, как и атом, согласно правилу Гунда стремится иметь максимально возможное количество неспаренных электронов, так как при этом энергия его ниже.

В молекуле воды сосуществуют структуры

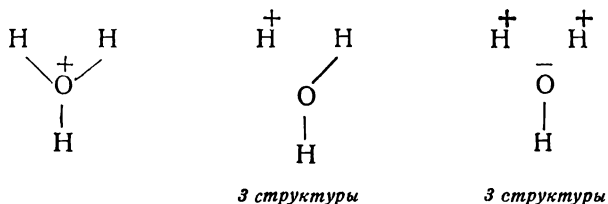


Вес последней чисто косселевской структуры незначителен. Вода, как известно, частично диссоциирует на H^+ и OH^- , но не на ионы O^{--} .

Структуры такого же типа имеются в спиртах и эфирах

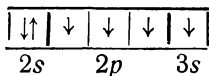


Трехвалентный положительный кислород представлен в оксониевых соединениях. Вода обладает очень большим сродством к протону (180 ккал). В образующемся ионе оксония имеются структуры:



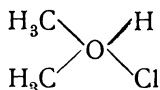
Энергия образования воды из атомов составляет ~ 220 ккал. По примитивной аддитивной схеме она равна сумме энергий двух связей OH , так что на долю каждой приходится 110 ккал. При присоединении протона выигрывается еще 180 ккал. Таким образом, суммарный тепловой эффект образования H_3O^+ из $2\text{H} + \text{O} + \text{H}^+$ равен 400 ккал. Все три связи OH в ионе оксония равноценны. Энергия каждой равна в среднем 133 ккал. Как видно, при переходе H_2O в H_3O^+ происходит значительное упрочнение каждой связи. Это обстоятельство является одним из важных факторов, обуславливающих комплексообразование, гидратацию, электролитическую диссоциацию в воде таких кислот, как HCl , HBr , HI , HNO_3 и др.

Кислород может быть электронейтральным четырехвалентным только в том случае, если один $2p$ -электрон переходит на $3s$ -уровень:



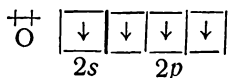
Это требует затраты энергии в 273 ккал, вследствие чего такое состояние мало вероятно.

Фридель предложил следующую структурную формулу для продукта присоединения HCl к $(\text{CH}_3)_2\text{O}$:



Но энергия образования двух новых связей OH и OCl не окупает затраты энергии на возбуждение кислорода и разрыв HCl . Реакция была бы сильно эндотермичной (с поглощением ~ 200 ккал), т. е. практически не-

возможной. Так же неправдоподобен и четырехвалентный двухзарядно-положительный ион кислорода:

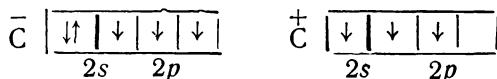


Отрыв одного *s*- и одного *p*-электрона из заполненных ячеек потребовал бы больше 1300 ккал.

Спектроскопическое исследование¹ $(CH_3)_2O \cdot HCl$ показало, что в нем нет четырехвалентного кислорода.

Углерод. Углерод может присоединить один электрон, став при этом трехвалентным и отрицательным.

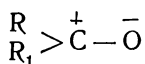
Возможен также трехвалентный ион с положительным зарядом.



В качестве примеров можно привести галогеналкилы, карбонильную группу и алкилы щелочных металлов. В CCl_4 , $CHCl_3$ и т. д. наряду с чисто гомеоплярными структурами заметно представлены также структуры:

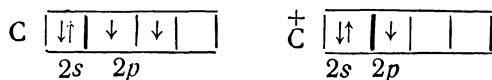


Это подтверждается значительным дипольным моментом связи $C-Cl$. Сильная полярность карбонильной группы указывает на то, что в соответствующих соединениях, например в кетонах, наряду с четырехвалентным гомеоплярным углеродом участвует в значительной мере структура

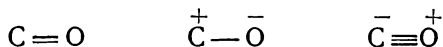


Трехвалентный отрицательный углерод представлен в соединениях типа CH_3Li , C_2H_5Na и т. д. Многочарядные ионы углерода мало вероятны.

Помимо указанных состояний возможен электронейтральный двухвалентный и одновалентный положительный углерод:



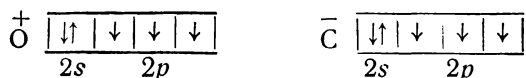
Большая энергия связи окиси углерода объясняется резонансом следующих структур:



Третья связь в последней структуре образована двумя электронами кислорода. В атоме O эти два *p*-электрона спарены. Если перевести

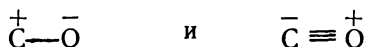
¹ Гантмахер, Волькенштейн, Сыркин, ЖФХ 14, 1569 (1940).

один из них к атому С, то образуются изоэлектронные ионы (с одинаковым числом электронов):



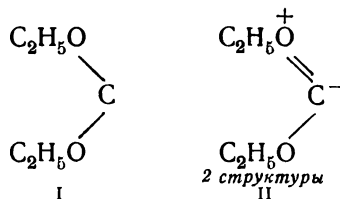
У каждого из них одним валентным электроном больше, чем у соответствующего нейтрального атома, так что возможно образование дополнительной гомеоплярной связи. Кроме того, ионы O^+ и C^- взаимодействуют электростатически. Таким образом, при переходе электрона от одного атома к другому наряду с кулоновским притяжением возникает дополнительная гомеоплярная связь. Это, однако, не означает ионизации с раздельным существованием ионов. Физический смысл заключается в том, что паре электронов кислорода выгоднее двигаться в поле двух ядер, чем в поле одного. Некоторые авторы называют такие связи семиполярными и изображают их стрелками, указывающими направление перехода электрона, например $\text{C} \leftarrow \text{O}$. Вряд ли есть необходимость вводить новые обозначения. Семиполярная связь не является проявлением каких-либо новых сил.

Из всех существующих двухатомных молекул окись углерода имеет наибольшую энергию связи—около 210 ккал. Напомним, что три связи в молекуле N_2 дают 170 ккал. Известно также, что молекулу CO нельзя рассматривать как „ненасыщенную“. Прочность связи CO в значительной степени обусловлена резонансом с ионными структурами. Благодаря суперпозиции структур:



дипольный момент CO близок к нулю. На этом примере видно принципиальное отличие резонанса от таутомерии. Обе ионные структуры являются лишь способом описания реальной связи и сосуществуют в одной молекуле. Если бы в данном случае имелась смесь таутомеров, то опытный дипольный момент был бы очень велик ($\sim 5 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.), так как молекулы каждой из таутомерных форм ориентировались бы в электрическом поле независимо друг от друга.

При распаде тетраэтоксизетилена образуются две молекулы диэтоксиметилена (I). В последнем соединении наряду с двухвалентным углеродом представлено также ионное состояние (II) с трехвалентным положительным кислородом и трехвалентным отрицательным углеродом:



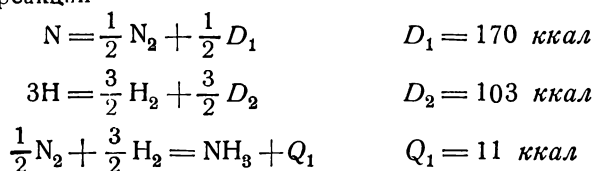
В молекуле CO_2 представлена, во-первых, гомеоплярная структура



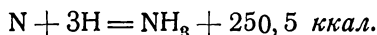
две структуры



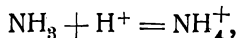
Соединения типа NH_4I весьма устойчивы, так как при переходе в четырехвалентное состояние появляется лишняя гомеоплярная связь, выигрывается энергия сродства галогена к электрону и электростатическая энергия взаимодействия ионов NH_4^+ и I^- . Азот, как и бор, имитирует четырехвалентный углерод. У азота это осуществляется при потере электрона с образованием положительного иона, а у бора при присоединении электрона с образованием отрицательного иона, например BH_4^- в LiBH_4 . Как и в случае четырехвалентного углерода, в >N^+ электроны находятся не в „чистых“ s - и p -состояниях, а в гибридных. Четыре связи $\text{N}-\text{H}$ в NH_4^+ равноценны и образуют тетраэдрические углы. Сравним энергии связи $\text{N}-\text{H}$ в NH_3 и в NH_4^+ . Напишем реакции



Складывая эти три уравнения, найдем:

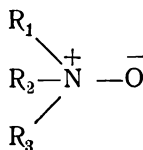


Отсюда энергия одной связи $\text{N}-\text{H}$ в аммиаке равна 83,5 ккал. Сродство аммиака к протону, т. е. тепловой эффект реакции:

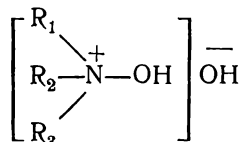


составляет ~ 206 ккал. Следовательно, энергия образования NH_4^+ из N , 3H и H^+ равна 456 ккал и энергия каждой связи NH в NH_4^+ может быть оценена в 114 ккал. Мы видим, что происходит очень большое упрочнение всех связей NH при переходе от NH_3 к NH_4^+ .

Для получения пятивалентного азота необходимо возбудить $2s$ -электрон на $3s$ -уровень, что энергетически очень невыгодно. Интересно, что во всех случаях, когда азоту приписываются пять гомеоплярных валентностей, наблюдается большой дипольный момент. Так, в нитрогруппе он равен $3,54 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. В окисях аминов дипольный момент равен $\sim 5 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед., что согласуется с большим весом структуры:

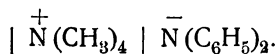


Работами Мейзенгеймера показано, что в аминоксигидратах



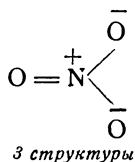
являющихся оптическую активность, два гидроксила различны по свойствам. Один имеет ионный характер, а другой гомеополарно связан с азотом. Это лишний раз показывает, что структура с четырехвалентным положительным азотом является основной в подобного рода соединениях.

Из дифениламиннатрия и $N(CH_3)_4J$ образуется дифениламинотетраметиламмоний с полярной структурой и свойствами соли:

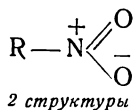


Вместо образования молекулы с одним пятивалентным азотом и другим трехвалентным (при гомеополарной связи) получается соль с одним четырехвалентным положительным азотом (катион) и другим двухвалентным отрицательным (анион). К строению N_2O_6 мы вернемся ниже.

Если четырехвалентный положительный азот окружен тремя атомами, то с одним из них он образует двойную связь. При этом, как и в случае углерода (тригональная sp^2 -гибридизация), все атомы лежат в одной плоскости: три σ -связи образуют углы в 120° , а π -связь перпендикулярна к этой плоскости. Так построены, например, ион NO_3^-

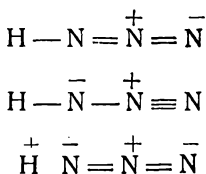


или нитрогруппа



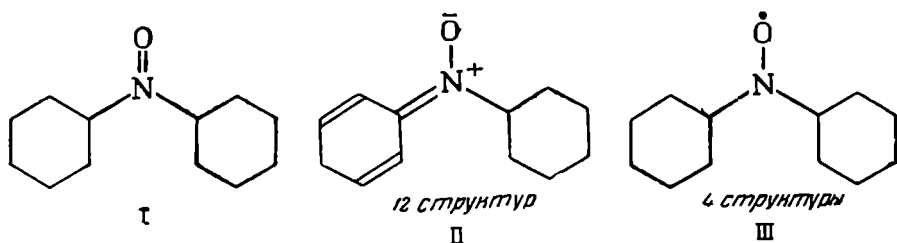
Опыт подтверждает их плоское строение. Угол $O-N-O$ в NO_3^- равен 120° , а в нитрогруппе 127° . Увеличение по сравнению с нормальным валентным углом 120° обусловлено, по видимому, отталкиванием отрицательно заряженных атомов кислорода.

В HN_3 представлены структуры



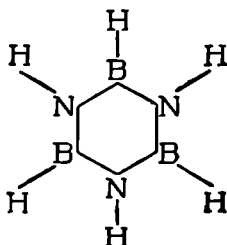
Три атома азота расположены на одной линии (линейная sp -гибридизация, как в ацетилене и аллене). Структура с положительным водородом стабилизирована значительной электростатической энергией чередующихся зарядов. Это позволяет понять кислотные свойства HN_3 .

В радикале окиси дифенилазота предполагается наличие четырехвалентного азота (I). В действительности незаряженный азот не может быть четырехвалентным. Структура этого соединения следующая (II):

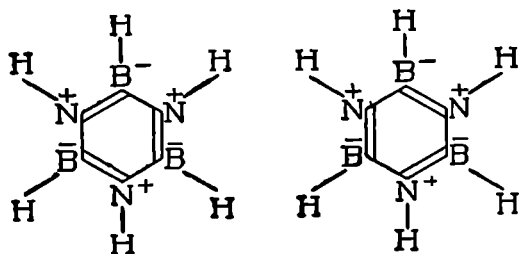


Кроме того, имеются четыре структуры с одновалентным кислородом и нормальным трехвалентным азотом (III).

Существование четырехвалентного положительного азота и четырехвалентного отрицательного бора делает возможным ряд сочетаний. В „неорганическом бензоле“ $B_3N_3H_6$ наряду с гомеоплярной структурой

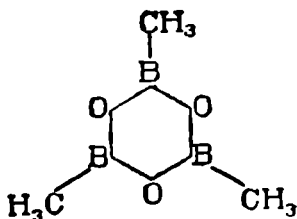


представлены ионные с четырехвалентным положительным азотом и четырехвалентным отрицательным бором. При этом возможны две структуры типа Кекуле:

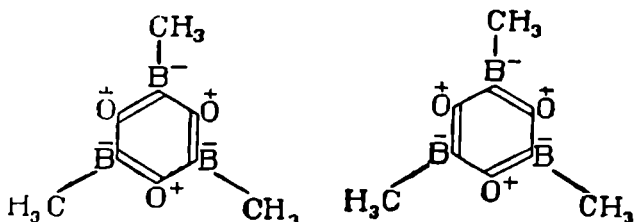


Расстояние $B-N$ равно $1,44 \text{ \AA}$. Благодаря тому что связь частично двойная, это расстояние заметно понижено по сравнению с ординарной связью $B-N$ ($1,58 \text{ \AA}$). Молекула $B_3N_3H_6$ представляет собой правильный шестиугольник в соответствии с валентными состояниями $\overset{+}{N}$ и $\overset{-}{B}$ (sp^2 -гибридизация, нормальный валентный угол 120°).

Несколько иначе построена молекула $B_3O_3(CH_3)_3^1$:

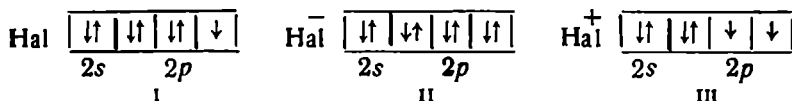


Кольцо B_3O_3 также плоское, но угол BOB равен $\sim 110^\circ$, а BOO $\sim 130^\circ$. В этой молекуле также возможны структуры:



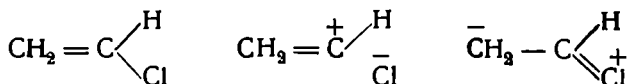
Но они представлены, вероятно, в меньшей степени, чем структуры с N^+ в $B_3N_3H_6$. Кроме того, у кислорода, как в основном состоянии, так и в состоянии трехвалентного положительного иона, валентными являются только p -электроны, для которых валентный угол в 120° весьма нежелателен.

Фтор. На примере фтора можно познакомиться с главными валентными состояниями галогенов. Привычными для химика являются одновалентный электронейтральный (I) и отрицательный нульвалентный галоген (II). Кроме того, возможен положительный двухвалентный галоген (III):



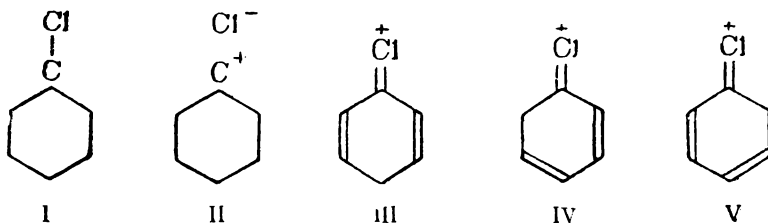
Первые два состояния отчетливо представлены во всех связях $X-Hal$, например в $H-Cl$ и $H^+ Cl^-$. Третье состояние осуществляется, например, в тех случаях, когда по соседству с связью $X-Hal$ имеется

двойная или тройная связь. Так, в соединении $CH_2=C \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$ имеются структуры



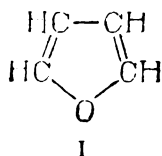
¹ Bauer, Veach, J. Am. Ch. Soc. 63, 1394 (1941).

Точно так же в хлорбензоле наряду со структурами I и II в небольшой степени представлены структуры III—V

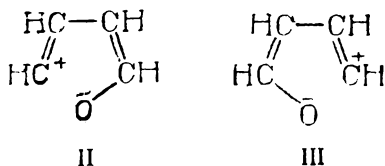


Состояния с положительным галогеном наиболее вероятны иода и наименее у фтора.

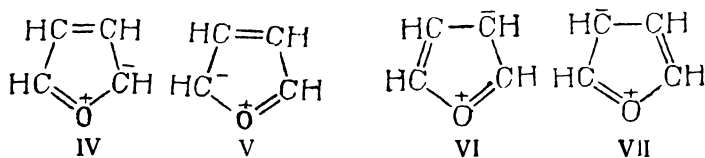
В C_6H_5Cl основной, наиболее представленной является гомеополлярная структура (I). На нее накладывается состояние с отрицательным хлором (II). Что касается структур (III—V), то они представлены значительно меньше, чем вторая. Следует иметь в виду, что наличие состояний такого типа отнюдь не означает, что в молекуле есть положительный атом хлора: они лишь приводят к тому, что хлор в молекуле делается менее отрицательным. То же самое относится к кислороду. Так, например, в фуране наряду с основной гомеополлярной структурой (I) имеется



резонанс с ионным состоянием в связях C—O, как и в простых эфирах (II—III)



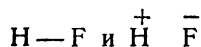
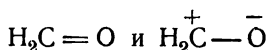
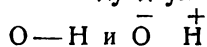
Наряду с этим благодаря соседству двойных связей имеются еще структуры с положительным трехвалентным кислородом типа (IV—VII)



Наличие структур (IV—VII) и в этом случае понижает отрицательность кислорода.

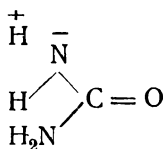
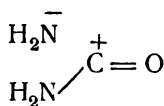
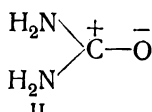
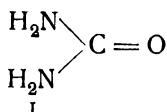
Внешний резонанс. Приведенные примеры показывают, что следует различать два типа резонанса с ионными состояниями: внутренний и

внешний. Под внутренним резонансом мы понимаем наложение разных структур внутри одной связи между двумя атомами, например



При этом в ионной структуре вместо черточки валентности появляются плюс и минус. Но есть еще другая возможность резонанса с ионными структурами, когда заряды находятся не на соседних атомах. Такой резонанс, который задевает одновременно несколько связей, мы называем внешним.

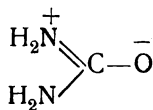
Яркий пример представляет мочевины, где наряду с внутренним резонансом (I—IV)



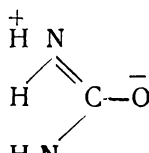
2 структуры
III

4 структуры
IV

имеется и внешний (V, VI)



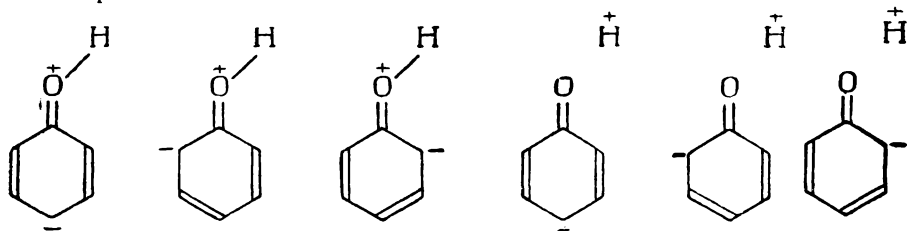
2 структуры
V



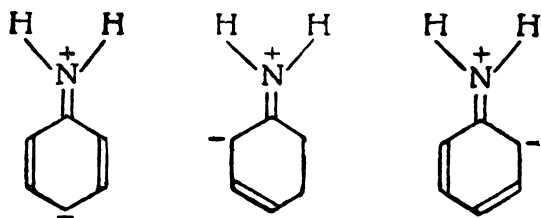
4 структуры
VI

В структуре с внутренним резонансом двухвалентный нейтральный кислород становится одновалентным отрицательным за счет того, что соседний с ним четырехвалентный нейтральный углерод становится трехвалентным положительным. В случае внешнего резонанса кислород меняет свое состояние за счет того, что не связанный с ним атом азота становится положительным четырехвалентным. При этом число связей, образуемых углеродом, не меняется; они только иначе локализуются.

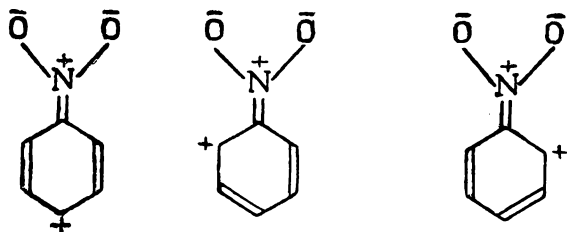
В качестве примеров приведем еще структуры с внешним резонансом в феноле:



анилине:



и нитробензоле:



Атом заместителя получает заряд, как видно, за счет орго- или пара- атомов углерода бензольного кольца. Внешний резонанс с атомом углерода играет большую роль, так как последний может стать как положительным, так и отрицательным трехвалентным.

Наиболее часто встречающиеся состояния элементов второго периода систематизированы в приведенной ниже схеме.

В схеме указаны заряды и число гомеоплярных валентностей. При потере одного электрона валентности Li, Be, B и C понижаются, а валентности N, O и F повышаются на единицу. Присоединение электрона повышает валентность бора на единицу и понижает валентности C, N, O и F. Особое положение в таблице занимает углерод. Он имеет максимальную валентность, равную четырем, оставаясь при этом электронейтральным.

В углероде отношение числа валентных электронов к полному их числу равно 4/6, т. е. больше, чем у какого-либо другого элемента

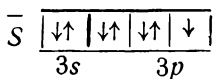
периодической системы (не считая водорода, у которого только один электрон). Кроме того, он может быть как положительным, так и от-

Li	Be	B	C		N	O	F
		4-	4		4+		
		3	3+	3-	3	3+	
	2	2+	2		2-	2	2+
1	1+		1-	1+		1-	1
0+							0-

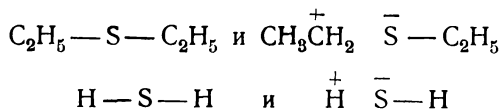
рицательным трехвалентным ионом. Поэтому углерод соединяется как с электроположительными, так и с электроотрицательными атомами (металлорганические соединения, галогеналкилы и др.). Наличие трех валентных состояний электронейтрального атома (σ^4 , $\sigma^3\pi$ и $\sigma^2\pi^2$) и ионных состояний с положительным и отрицательным зарядом, а также резонанс большого числа структур — все это обеспечивает огромное многообразие соединений углерода.

Элементы последующих периодов обнаруживают сходство со вторым периодом, но вместе с тем у них возможны новые валентные состояния. С ростом главного квантового числа энергии возбуждения понижаются. Так, например, переход $3p \rightarrow 4s$ требует меньше энергии, чем $2p \rightarrow 3s$. Наличие d -уровней делает возможным новые переходы.

Сера. Сера, как и кислород, в основном состоянии двухвалентна ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$). В ней есть два холостых $3p$ -электрона. При соединяя электрон, сера становится одновалентной, отрицательно заряженной



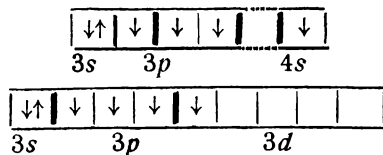
Действительно в тех соединениях, где сера считается двухвалентной, фактически имеется наложение двух состояний:



менее представлено состояние $\overset{+}{H} \quad \bar{S} \quad \overset{+}{H}$.

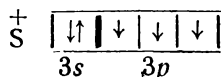
В химических формулах сера часто фигурирует как гомеополарно четырехвалентная. Для перехода в четырехвалентное состояние необхо-

димо распарить два $3p$ -электрона и перевести один на $4s$ - или $3d$ -орбиту:

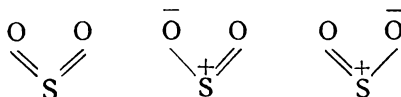


В первом случае надо затратить ~ 160 ккал, во втором ~ 200 ккал (по спектральным данным состояние $4s$ глубже, чем $3d$).

Отдавая один электрон, сера переходит в трехвалентное, положительно заряженное состояние:

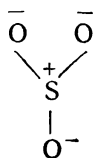


В таких соединениях, как SO_2 , SO_3^+ , которые обычно пишутся с четырьмя валентными штрихами, сильно представлено также состояние $> \overset{+}{S} -$:



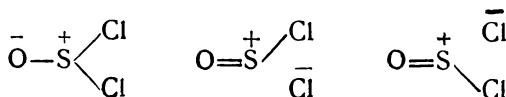
Молекула SO_2 треугольная. Наличие дипольного момента указывает на структуру с трехвалентной положительной серой. При этом выигрывается энергия ионного взаимодействия и резонанса нескольких структур. Прямым указанием на наличие такого состояния являются сульфониновые соединения $(R_3S)^+ Cl^-$, которые легко образуются из тиоэфиров и галогеналкилов и ведут себя как бинарные соли с ионом $(R_3S)^+$.

Если бы сера была склонна легко образовывать четыре гомеоплярные связи, то можно было бы ожидать существования таких молекул, как SH_4 или SR_4 , по аналогии с CH_4 , SiH_4 , CX_4 . Так как таких соединений не существует, то напрашивается вывод, что в соединениях „четырёхвалентной“ серы значительно представлены структуры с трехвалентной положительной серой. Ион сернистой кислоты SO_3^+ в основном имеет, по видимому, структуру

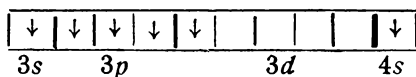


Три p -электрона $\overset{+}{S}$, подобно трем p -электронам азота в аммиаке, должны дать пирамидальную конфигурацию. Это подтверждено рентгеноскопически.

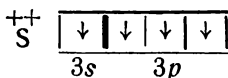
В молекуле $SOCl_2$ заметно представлены состояния:



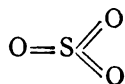
Чтобы сделать серу шестивалентной, надо распарить две пары s - и p -электронов и один перевести в $3d$ -, а другой в $4s$ -состояние (или оба в состояние $3d$)



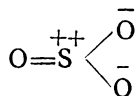
Сера может быть также четырехвалентной и дважды положительно заряженной:



В молекуле SO_3 , которая обычно изображается с шестью валентными штрихами:

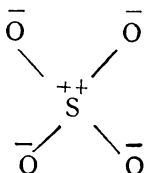


имеются, повидимому, еще три резонирующие структуры:

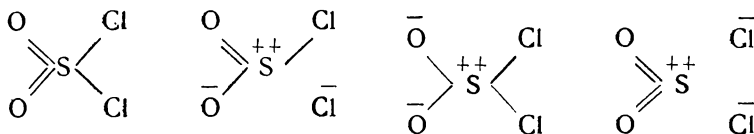


Так как здесь состояние серы сходно с углеродом (sp^3), то при наличии трех соседей образуется три σ - и одна π -связь. Молекула плоская, со связями под углами в 120° .

В ионе сульфата SO_4^{--} , повидимому, существенную роль играет структура

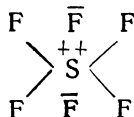


Ион имеет тетраэдрическую конфигурацию, как и следует ожидать для sp^3 -гибридизации. В молекуле SO_2Cl_2 представлены структуры:



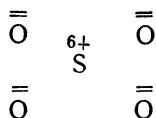
4 структуры

В SF_6 (S в центре октаэдра и F по углам), надо полагать, существенную роль играют структуры



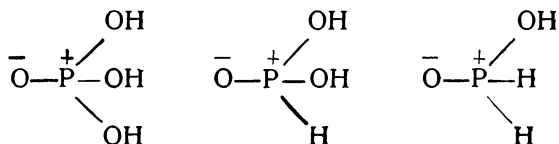
где четыре связи S—F гомеополарны, а два атома фтора отрицательно заряжены. Заряды не локализованы и осуществляется много структур, стабилизирующих систему. Грубо говоря, каждая связь на 2/3 гомеополарная и на 1/3 ионная. Стабильность молекулы обусловлена тем, что выигрывается средство двух атомов фтора к электрону.

В эпоху увлечения электростатическими теориями сера фигурировала в соединениях в виде шестизарядного положительного иона S^{6+} с оболочкой неона. При этом, например, иону SO_4^{2-} приписывалась структура



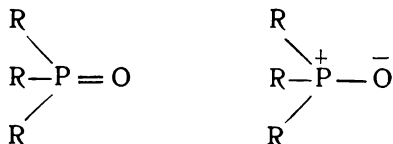
Современная трактовка связей, как суперпозиции гомеополарного и ионного состояний, без вымышленных шестизарядных ионов гораздо ближе к действительности. То же относится и к другим ионам с четырьмя, пятью и семью зарядами.

Фосфор. Фосфор обнаруживает некоторое сходство с азотом. В фосфорных кислотах осуществляются состояния, в которых фосфор связан с четырьмя атомами:



Ион PO_4^{3-} имеет тетраэдрическую структуру, что указывает на sp^3 -гибридизацию. Получение пятивалентного фосфора (переход $3s$ -электрона в $4s$ -состояние) требует меньшей энергии возбуждения, чем в случае азота ($2s \rightarrow 3s$). В связи с этим существуют соединения PNa_5 , построенные в виде тригональной бипирамиды. Пятивалентный фосфор может быть представлен и в кислородных соединениях. Фосфины, R_3P , как известно, окисляются в R_3PO .

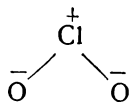
Повидимому, здесь имеются следующие структуры:



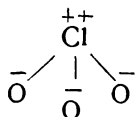
Окиси триалкилфосфинов устойчивее окисей аминов и восстанавливаются труднее. Уменьшение энергии возбуждения в пятивалентное состояние по сравнению с азотом и большая электроположительность объясняют способность третичных фосфинов к реакциям присоединения хлора и серы.

Хлор. В отличие от фтора хлор образует целую серию окислов и кислотных ионов и проявляет переменную валентность. Известны конфи-

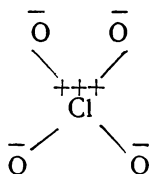
гурации некоторых ионов. Так, ион ClO_2^- имеет треугольную структуру. Хлор в нем, повидимому, заряжен положительно и двухвалентен. Два p -электрона образуют связи под углом:



Ион ClO_3^- имеет форму пирамиды с атомом хлора в вершине. Это позволяет предположить, что в связях участвуют три p -электрона:



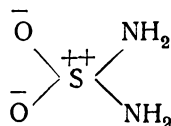
Ион ClO_4^- — тетраэдрический. Напрашивается вывод о четырех гибридных электронах ($sp^3 = \sigma^4$) соответственно структуре:



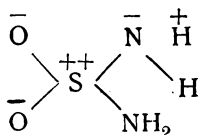
Приведенные структуры ионов ClO_2^- , ClO_3^- и ClO_4^- являются лишь предельными. Наряду с ними представлены также структуры с повышенной валентностью хлора и двойными связями $\text{Cl}=\text{O}$.

27. Альтернирующая полярность

Ионные состояния в отдельных связях усиливаются, если в цепи атомов могут появиться заряды чередующихся знаков. Рассмотрим, например, молекулу сульфамида $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$. В ней, несомненно, представлена структура:



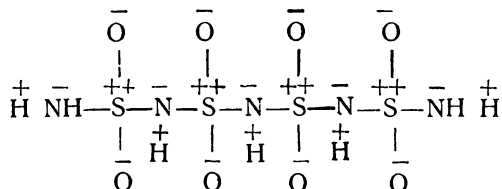
В связях $>\text{N}-\text{H}$ имеется резонанс с ионным состоянием $>\bar{\text{N}}\overset{+}{\text{H}}$. В молекуле сульфамида благодаря значительному положительному заряду серы ионное состояние $>\bar{\text{N}}\overset{+}{\text{H}}$ делается энергетически более выгодным, чем, например, в молекуле NH_3 , благодаря большому выигрышу электростатической энергии в структуре:



Интересно отметить, что сульфамид обладает в значительной мере кислотными свойствами и дает соли, например $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$. Группы NH_2 и SO_2 соединяются в цепочки с образованием молекул:

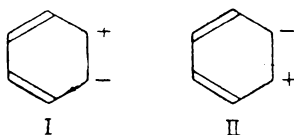


В этом соединении большую роль играют, повидимому, структуры:



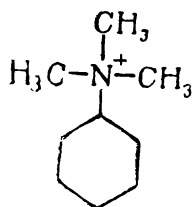
В органической химии уже давно постулировалось существование альтернирующей полярности, т. е. зарядов чередующегося знака у всех атомов кольца или цепи. Физическая природа этого эффекта сводится к взаимной стабилизации ионных состояний в соседних связях¹.

Рассмотрим молекулу бензола. Обычно в бензоле учитываются только резонансные структуры с чисто гомеоплярными связями (две структуры Кекуле и три структуры Дьюара). Известно, однако, что в химических связях имеет место резонанс с ионными состояниями, так что, строго говоря, в бензоле надо рассматривать и резонанс со структурами типа (I) и (II):



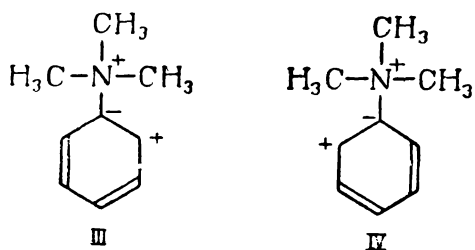
Наличие этих структур никак не сказывается на полярности и свойствах молекулы бензола, так как в каждой связи две ионные структуры C^+C^- и C^-C^+ участвуют с равными весами. Пренебрежение ионными структурами в бензоле вполне может быть оправдано, так как эти структуры весьма невыгодны энергетически по сравнению с структурами Кекуле. Иначе обстоит дело в замещенных бензолах.

Рассмотрим ион триметилэтиламмония:

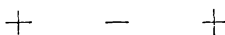


¹ Сыркин и Дяткина, ЖФХ 14, 1594 (1940).

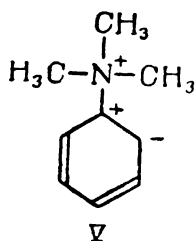
Благодаря положительному заряду азота структуры (III) и (IV) делаются более выгодными, чем в бензоле



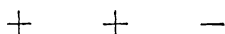
из-за большого выигрыша электростатической энергии чередующихся зарядов



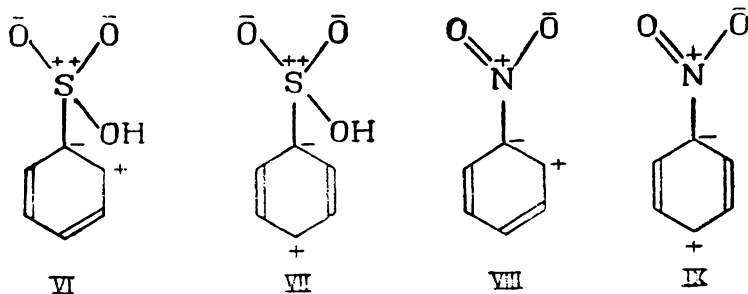
Напротив, структуры типа (V)



крайне невыгодны из-за соседства двух положительных зарядов



Точно так же в бензолсульфокислоте и нитробензоле наличие положительных зарядов у атомов серы или азота делает выгодными структуры типа (VI—IX)



В некоторой степени альтернирующая полярность может иметь место и в алифатических цепях. В связи С—С в крайне незначительной степени имеет место резонанс с двумя равновероятными ионными состояниями:



Эти структуры, представленные в равной мере, не обуславливают никакой полярности. Нельзя, конечно, рассматривать один атом углерода как положительный, а другой как отрицательный. Если же на конце цепи появляется атом хлора, то условия меняются. Благодаря резонансу с ионным состоянием в связи С—Cl ($\overset{+}{\text{C}} \bar{\text{Cl}}$) одна из структур усиливается, а другая подавляется. Это приводит к альтернирующей полярности.

ГЛАВА VII

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

28. Молекулярные орбиты

Возможны два пути подхода к проблеме химической связи. Первый — метод Гейтлера, Лондона, Слетера и Паулинга был рассмотрен в предыдущих главах. Для него характерно допущение, что атомы в молекуле в значительной степени сохраняют свою индивидуальность. Предполагается, что электроны в молекуле описываются функциями, построенными из неизменных атомных функций ψ_a и ψ_b . Это приближение справедливо только для больших расстояний, так как возмущение, вносимое вторым атомом на расстоянии порядка 10^{-8} см, настолько велико, что оно должно исказить атомные орбиты.

Другой способ рассмотрения лежит в основе так называемого метода молекулярных орбит, разработанного Гундом, Мулликеном, Герцбергом, Гюккелем, Леннард-Джонсом ¹.

К молекуле можно подойти так же, как к атому. В атоме электрон движется в поле ядра и находится только в определенных состояниях. Молекула, например, двухатомная отличается от атома тем, что в ней вместо одного — два ядра. Можно задаться целью найти состояния электронов, т. е. „молекулярные орбиты“, в поле нескольких ядер. К сожалению, решить соответствующее уравнение Шредингера не удастся. С подобной трудностью мы уже встречались при рассмотрении сложных атомов, где, однако, эту трудность удалось преодолеть.

Мы рассматривали водород как прототип атома, потом распространили найденные закономерности на другие элементы. То же можно сделать и для молекул. Начнем с двухатомных. В качестве прототипа двухатомной молекулы можно взять простейшую молекулу, т. е. H_2^+ , в которой есть один электрон и два одинаковых ядра. Если мы найдем возможные состояния (уровни) одного электрона, то многоэлектронные молекулы можно будет построить, распределив электроны по этим уровням. Задача, правда, усложняется тем, что ядра могут иметь разные заряды. Принцип построения молекул подобен уже известному для атома.

Предположим, что мы имеем два „голых“ ядра без электронов. Отличие от атома заключается лишь в том, что ядра нужно насильно закрепить на определенном расстоянии, так как, будучи лишены электронов, они отталкиваются. Будем заполнять последовательно возможные моле-

¹ Hund, Z. Phys. **73**, 1, 565 (1931); Mulliken, Phys. Rev. **40**, 55 (1932); **41**, 49, 751 (1932); Herzberg, Z. Phys. **58**, 601 (1929); Hückel, *ibid.* **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); Lennard-Jones, Trans. Far. Soc. **25**, 668 (1929) и более поздние работы этих авторов.

кулярные орбиты в поле двух ядер в порядке их расположения по энергиям. В первую очередь будут заполняться наиболее выгодные орбиты. Принцип Паули строго ограничивает число электронов в каждом состоянии. В молекулах, как и в атомах, электроны взаимодействуют друг с другом. Но мы будем пренебрегать этим, как и в многоэлектронных атомах. Вопрос об устойчивости молекулы сводится к тому, что более выгодно для электронов — находиться на молекулярных орбитах или существовать в разъединенных атомах. Идея такого подхода к строению молекул физически вполне разумна и метод молекулярных орбит, несомненно, имеет право на существование наряду с теорией Гейтлера-Лондона. Речь идет о двух способах приближения. Один подход отнюдь не исключает другого.

Применение теории Гейтлера-Лондона к молекулам, несмотря на то, что она верна лишь для больших расстояний, оправдывается, так как она позволяет обосновать электронные пары Льюиса и близка к языку химических структурных формул. Она связывает валентность атомов с числом холостых электронов. Взаимодействие двух неспаренных электронов с противоположными спинами приводит к образованию химической связи. Но в этом и сильная и слабая сторона этой теории.

Хотя попарное насыщение спинов электронов характерно для очень многих случаев, оно отнюдь не является неотъемлемой чертой химической связи. Известны, например, молекулы с нечетным числом электронов. Так, в окиси азота NO имеется пятнадцать электронов, т. е. один холостой. Вместе с тем NO не димеризуется в устойчивую молекулу N_2O_2 , хотя, казалось бы, взаимодействие неспаренных электронов двух молекул должно привести по теории Гейтлера-Лондона к образованию химической связи.

В атоме кислорода имеется два холостых p -электрона. Казалось бы, что в O_2 они дают две насыщенные пары, т. е. одну σ - и одну π -связь. Между тем, опыт показывает, что в молекуле кислорода есть два холостых, неспаренных электрона (наличие постоянного магнитного момента). Далее, непонятно, почему две молекулы кислорода не дают устойчивой молекулы O_4 путем спаривания своих холостых электронов. Указанные факты не укладываются в рамки теории электронных пар. Этим роль теории Гейтлера-Лондона отнюдь не уменьшается. Хотя она сформулирована для s -электронов, тем не менее в большинстве случаев она применима также к p - и d -электронам. Однако при наличии p - и d -орбит возможны осложнения, обусловленные вырождением. В особенности это относится к кислороду. Были попытки распространить теорию Гейтлера-Лондона в общей форме и на p -электроны, но из-за расчетных трудностей они не привели к достаточно ясным результатам.

Второй метод не предвещает того, что спаривание электронов всегда необходимо. Два холостых электрона в некоторых случаях могут иметь более низкую энергию, находясь порознь на разных орбитах с параллельными спинами, чем на одной с противоположными. Разместить на молекулярных орбитах можно любое, в том числе и нечетное число электронов, так что само по себе существование молекул типа NO не представляет ничего удивительного. Если холостой электрон находится в молекуле на достаточно глубоком уровне, то это является причиной, почему две такие молекулы неохотно соединяются (NO , O_2).

Метод молекулярных орбит позволяет в ряде случаев дополнить теорию Гейтлера-Лондона. Для двухатомных молекул он был развит, главным образом, в целях упорядочения и систематизации молекулярных спектров. Вместе с тем выводы, полученные этим методом, могут быть полезны и для химика.

Молекулярные орбиты электрона в H_2^+ можно найти точно, если решить соответствующее уравнение Шредингера. Но это слишком сложно и результат получается не в столь отчетливой и обзримой форме, как для атома водорода. Более просто можно подойти к состояниям электрона в H_2^+ двумя путями. Во-первых, можно исходить из разъединенных атома водорода и протона и следить за изменением атомной орбиты по мере сближения ядер. Такой подход был уже вкратце рассмотрен в гл. III

Если расстояние между ядрами велико, то электрон находится на атомной орбите ψ_a . При сближении ядер электрон может очутиться как у ядра a , так и у ядра b . Это надо рассматривать как ступень к возникновению молекулярной орбиты. Если расстояние все же достаточно велико, то допустимо пренебречь деформацией атомных орбит и представить молекулярную орбиту как линейную комбинацию атомных. При этом существенно, что наложение состояний ψ_a и ψ_b приводит, как было установлено, к двум молекулярным орбитам для одного электрона:

$$\psi_I = \psi_a + \psi_b \quad (1)$$

и

$$\psi_{II} = \psi_a - \psi_b. \quad (2)$$

Плотности электронных облаков выражаются, как известно, через ψ^2 . Соответственно получим:

$$\psi_I^2 = \psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b, \quad (3)$$

$$\psi_{II}^2 = \psi_a^2 + \psi_b^2 - 2\psi_a\psi_b. \quad (4)$$

В первом случае к плотностям облаков двух структур ψ_a^2 и ψ_b^2 добавляется еще плотность переходной структуры $2\psi_a\psi_b$, отвечающей одновременной принадлежности электрона обоим ядрам. При этом плотность электрона между ядрами возрастает, вследствие чего ядра стягиваются. Уменьшение расстояния сопряжено с выигрышем энергии. Естественно, что пребывание электрона на такой молекулярной орбите выгоднее, чем у одного изолированного атома. Это приводит к образованию молекулы. Такие орбиты называются *связывающими*.

Во втором случае (ψ_{II}^2) плотность переходной структуры вычитается и, следовательно, общая плотность между ядрами понижена. Иначе говоря, найти там электрон мало вероятно.

В результате этого ядра отталкиваются. Очевидно, электрону выгоднее находиться в атоме, чем на такой, как говорят, *разрыхляющей* орбите. Переход электрона из атома на эту орбиту требует затраты энергии. Поэтому электрон занимает разрыхляющую орбиту только в том случае, когда связывающая орбита уже занята полным числом электронов.

допускаемым принципом Паули. Такой электрон будет стремиться вернуться на атомную орбиту, т. е. будет понижать устойчивость молекулы.

Таким образом, есть два типа орбит. На одних электрон находится глубже, чем в атоме, а на других выше. Каждое атомное состояние порождает два молекулярных. Представление о связывающих и разрыхляющих электронах существенно в методе молекулярных орбит. Орбиты $\psi_a + \psi_b$ и $\psi_a - \psi_b$ с неизменными атомными функциями приемлемы только для больших расстояний. В реальных молекулах атомные орбиты, конечно, сильно искажены, тем не менее можно сохранить деление молекулярных орбит на связывающие и разрыхляющие.

Возможен и другой путь подхода к молекулярным орбитам. Если сближать ядра в H_2^+ , то в конце концов они сольются в одно ядро с двойным зарядом. Мы приходим при этом к так называемому „объединенному“ атому, соответствующему данной молекуле. В случае H_2^+ роль объединенного атома играет ион He^+ . В нем имеется один электрон в поле ядра с двойным зарядом. Для He^+ известны все состояния электрона. Они такие же, как и в атоме водорода, с той лишь разницей, что в формулы для энергии и волновых функций вместо заряда ядра e входит $2e$.

Представление об объединенном атоме позволяет дать характеристику молекулярных орбит по аналогии с атомными. Атомным квантовым числам n и l в молекуле отвечают свои определенные главные и побочные квантовые числа. Но последовательность уровней в молекуле иная, чем в атоме, и, кроме того, она меняется в зависимости от расстояния между ядрами. Соответствие между атомными и молекулярными n и l несущественно для наших целей. Более важным является квантовое число λ , которое отвечает магнитному квантовому числу m в атоме водорода. Оно определяет значение проекции момента количества движения электрона на ось, соединяющую ядра, подобно тому, как в атоме m связано с ориентацией момента количества движения электрона относительно некоторой оси, например, направления внешнего магнитного поля.

В свободном атоме в отсутствии внешнего поля нет никакой преимущественной оси. Так, достаточно указать, что электрон находится в состоянии $2p$. Будет ли это $2p_x$ -, $2p_y$ - или $2p_z$ -орбита, не существенно для вида его электронного облака и энергии¹.

В молекуле, в отличие от атома, появляется одна неотъемлемая и преимущественная ось — линия, соединяющая ядра.

Состояния с разными значениями проекции момента количества движения на эту ось отличаются друг от друга. Для характеристики молекулярной орбиты необходимо, следовательно, указать значение числа λ . Нужно различать электроны в состояниях с $\lambda = 0$ и $\lambda = \pm 1$. Но орбиты с $+\lambda$ и $-\lambda$ энергически не отличаются друг от друга, так как в H_2^+ есть выделенная ось, но еще нет направления. Два таких состояния

¹ Различие в пространственной ориентации облаков p -электронов проявляется только при образовании связи, когда есть другой атом, приближающийся к данному в некотором определенном направлении. Это направление и выделяет ось, по отношению к которой восьмерка одного электрона ориентирована параллельно, а других — перпендикулярно.

$+\lambda$ и $-\lambda$, как говорят, вырождены¹. Их нужно считать за одно двойное. Молекулярная орбита с $\lambda=0$ называется σ -состоянием, с $\lambda=\pm 1$ π -состоянием, с $\lambda=\pm 2$ δ -состоянием.

Принцип Паули ограничивает число электронов на каждой орбите. В σ -состоянии могут находиться два электрона. В π -состоянии ($\lambda=\pm 1$) могут быть четыре электрона: два на орбите с $\lambda=+1$ и два на орбите с $\lambda=-1$. Точно так же и в остальных состояниях с $\lambda=\pm 2, \pm 3$ и т. д. могут находиться по четыре электрона.

Мы получили, таким образом, общее представление о возможных состояниях электронов в двухатомной молекуле. Теперь необходимо установить, какие молекулярные орбиты могут возникнуть из заданных атомных, и разместить электроны по этим состояниям. Каждый последующий электрон стремится занять ту из свободных орбит, которая лежит глубже. Одной атомной орбите соответствуют, как было показано выше, две молекулярные: одна связывающая и одна разрыхляющая.

При переходе с атомной орбиты на молекулярную s -электрон всегда будет садиться только на σ -орбиту. Буква π указывает, что у электрона в данном состоянии проекция момента количества движения на ось молекулы равна $+1$ или -1 . Но у s -электрона момент количества движения сам равен нулю, так что он не может иметь проекцию, равную единице. У p -электрона $l=1$ и, следовательно, возможны три про-

ТАБЛИЦА 26
Порядок заполнения молекулярных орбит

Состояние электронов в атомах	Состояние электронов в молекулах	Число электронов
$1s^2, 1s^2$	$\left\{ \begin{array}{c} \sigma_{\text{связ.}}^2 \\ \sigma_{\text{разр.}}^2 \end{array} \right\}$	4
$2s^2, 2s^2$	$\left\{ \begin{array}{c} 2\sigma_{\text{связ.}}^2 \\ u\sigma_{\text{разр.}}^2 \end{array} \right\}$	4
$2p^6, 2p^6$	$\left\{ \begin{array}{c} x\sigma_{\text{связ.}}^2, \quad w\pi_{\text{связ.}}^4 \\ v\pi_{\text{разр.}}^4 \\ u\sigma_{\text{разр.}}^2 \end{array} \right\}$	12

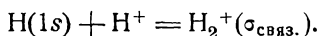
¹ Если молекула вращается, то имеется ось вращения, перпендикулярная к линии, соединяющей ядра, и появляется возможность различить состояния $+\lambda$ и $-\lambda$. Вырождение, как говорят, снимается и соответствующий уровень расщепляется. Это имеет значение для понимания спектров двухатомных молекул.

екции момента количества движения, отвечающие $m = 0$, $m = +1$ и $m = -1$. Соответственно, p -электроны могут переходить как на σ -орбиты с $\lambda = 0$, так и на π -орбиты с $\lambda = \pm 1$.

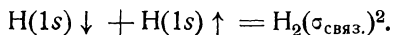
Последовательность заполнения связывающих и разрыхляющих σ и π молекулярных орбит изображена в табл. 26. Применение таблицы мы поясним ниже на ряде примеров.

29. Распределение электронов в двухатомных молекулах

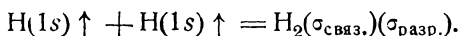
H_2^+ . Когда из нормального атома H и протона образуется молекула H_2^+ , то естественно, что $1s$ -электрон атома переходит на наименьшую связывающую σ -орбиту, отвечающую $\psi_{1s}(a) + \psi_{1s}(b)$. Обозначим ее $\sigma_{связ.}^1$



H_2 . Каждый атом водорода имеет по одному $1s$ -электрону. Если их спины антипараллельны, то они оба могут занять одну и ту же молекулярную орбиту:



Если же спины параллельны, то принцип Паули разрешает пребывание на нижней связывающей орбите только одному электрону; второй вынужден перейти на более высокую разрыхляющую σ -орбиту, которая соответствует $\psi_{1s}(a) - \psi_{1s}(b)$. Обозначим ее $\sigma_{разр.}$. На первый взгляд может показаться странным, что электрон переходит на разрыхляющую орбиту, когда в двухатомной молекуле есть другие — связывающие орбиты, но эти последние порождаются не основным состоянием атома, а возбужденными ($2s$, $2p$ и т. д.) и лежат выше.



Переход на разрыхляющую орбиту невыгоден, так как сопряжен с затратой энергии, иначе говоря, электрон предпочитает быть в атоме, а не в молекуле. Надо полагать, что разрыхляющий электрон расталкивает ядра сильнее, чем связывающий стягивает². Это подтверждается расчетом по методу Гейтлера-Лондона.

¹ В спектроскопической литературе для орбит приняты обозначения g и u от немецких слов gerade (четный) и ungerade (нечетный). Они возникли в связи с классификацией спектральных термов на четные и нечетные. Но одна только четность или нечетность орбиты еще не определяет, будет ли она связывающей или разрыхляющей. Так, σ_g -орбита — связывающая, а π_g — разрыхляющая; σ_u — разрыхляющая, а π_u — связывающая. В применении к химии поэтому целесообразнее ввести обозначения связ. (связывающая) и разр. (разрыхляющая).

² Пенни делает попытку обосновать этот факт, рассматривая суммарную плотность облаков связывающего и разрыхляющего электронов. Нормированные функции связывающей и разрыхляющей орбит имеют следующий вид:

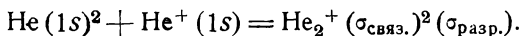
$$\psi_{связ.} = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2+2S}}; \quad \psi_{разр.} = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2-2S}}.$$

При этом суммарная плотность равна

$$\psi^2 = \psi_{связ.}^2 + \psi_{разр.}^2 = \frac{\psi_a^2 + \psi_b^2 - 2\psi_a\psi_b S}{1 - S^2}.$$

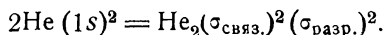
Плотность суммарного электронного облака между ядрами понижена, что и приводит к отталкиванию.

He_2^+ . Эта молекула может образоваться из атома гелия с двумя $1s$ -электронами и иона He^+ с одним $1s$ -электроном. Два из этих электронов, с антипараллельными спинами, занимают связывающую орбиту $\sigma_{\text{связ.}}$, а третий вынужден занять более высокую разрыхляющую орбиту $\sigma_{\text{разр.}}$:



Наличие одного разрыхляющего электрона понижает устойчивость этой молекулы. Она обнаружена только спектроскопически.

He_2 . В этой молекуле имеются четыре $1s$ -электрона. Два занимают орбиту $\sigma_{\text{связ.}}$, а два $\sigma_{\text{разр.}}$:



Молекула He_2 не образуется. Это подтверждает, что действие двух разрыхляющих электронов сильнее, чем двух связывающих.

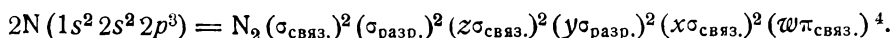
Li_2 . У каждого атома лития имеется по три электрона: два $1s$ и один $2s$. Две пары $1s$ -электронов занимают две первые орбиты $\sigma_{\text{связ.}}$ и $\sigma_{\text{разр.}}$. $2s$ -электрон лития может перейти на следующую связывающую σ -орбиту (с более высоким главным квантовым числом). Для того чтобы отличить эту и следующие орбиты от рассмотренных выше, воспользуемся обозначениями, предложенными Мулликеном и принятыми в английской и американской литературе. Орбиты обозначаются последними буквами латинского алфавита z, y, x, w, v, u и т. д. Эта последовательность описывает орбиты в порядке повышения их энергии.

Если спины $2s$ -электронов двух атомов лития антипараллельны, то оба электрона занимают $z\sigma_{\text{связ.}}$ -орбиту. Эти два электрона обуславливают связь. Суммарный эффект четырех первых сводится к ослаблению связи.

Выше уже было указано, что „рыхлость“ связи Li_2 объясняется в рамках метода Гейтлера-Лондона обменным отталкиванием электронов остовов ($1s^2$). В методе молекулярных орбит это эквивалентно переходу четырех электронов на связывающую и разрыхляющую молекулярные орбиты с преобладающей ролью последней.

Мы не будем останавливаться на молекулах Be_2 , B_2 и C_2 , обнаруженных только спектроскопически, свойства которых мало известны. Эти молекулы могут образовываться из атомов как в основных, так и в возбужденных состояниях, так что их электронные конфигурации неоднозначны.

N_2 . Формула атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Четыре $2s$ -электрона занимают попарно $z\sigma_{\text{связ.}}$ - и $u\sigma_{\text{разр.}}$ -орбиты. Кроме того, у двух атомов азота имеется шесть $2p$ -электронов. Они могут переходить и на σ - и на π -орбиты. Одна пара занимает $x\sigma_{\text{связ.}}$ -орбиту, но другие электроны размещаются не на $w\sigma_{\text{разр.}}$ -орбите, так как есть более низкая $w\pi_{\text{связ.}}$ -орбита с четырьмя вакантными местами¹. На ней размещаются все электроны:



¹ Порядок расположения $x\sigma$ - и $w\pi$ -орбит зависит от межатомного расстояния.

В молекуле N_2 имеется избыток в шесть связывающих электронов. Это эквивалентно тройной связи.

В методе молекулярных орбит кратные связи объясняются следующим образом: s -электроны поочередно занимают связывающие и разрыхляющие орбиты (по крайней мере в пределах второго периода менделеевской таблицы). Когда появляются p -электроны, они могут занимать σ - и π -орбиты. Для $2p$ -электронов имеются по две связывающие и разрыхляющие орбиты: это $\chi\sigma_{\text{связ.}}$ и $\psi\pi_{\text{связ.}}$, $\nu\pi_{\text{разр.}}$ и $u\sigma_{\text{разр.}}$. За связывающей орбитой обязательно следует разрыхляющая. Например после $\chi\sigma_{\text{связ.}}$ идет $\psi\pi_{\text{связ.}}$. Вследствие этого после образования одной связи продолжают образовываться вторая и третья. Больше трех связей образоваться не может, так как далее следует уже разрыхляющая орбита. Надо отметить, что в образовании молекулы принимают участие не только последние шесть, но все четырнадцать электронов.

O_2 . В молекуле O_2 по сравнению с N_2 появляются два дополнительных электрона. Они вынуждены перейти на ближайшую разрыхляющую орбиту. Наиболее низким при этом оказывается состояние $\nu\pi_{\text{разр.}}$.

$$2O(1s^2 2s^2 2p^4) = \\ = O_2(\sigma_{\text{связ.}})^2 (\sigma_{\text{разр.}})^2 (z\sigma_{\text{связ.}})^2 (y\sigma_{\text{разр.}})^2 (\chi\sigma_{\text{связ.}})^2 (\psi\pi_{\text{связ.}})^4 (\nu\pi_{\text{разр.}})^2.$$

Всего имеется десять связывающих и шесть разрыхляющих электронов. Важно отметить следующее обстоятельство. На четыре места орбиты $\nu\pi_{\text{разр.}}$ есть только два претендующих электрона, т. е. орбита не заполнена. Поэтому возможны два способа распределения электронов в этом состоянии. Они могут оба иметь одно и то же значение λ (или $+1$ или -1). В этом случае спины должны быть антипараллельны. Но если один электрон будет в состоянии с $\lambda = +1$, а другой в состоянии с $\lambda = -1$, то они, не вступая в противоречие с принципом Паули, могут иметь параллельные спины. Из спектроскопических данных следует, что в последнем случае (триплетное состояние) энергия ниже, чем при антипараллельной установке спинов. Это объясняет наличие двух холостых электронов в молекуле O_2 , т. е. ее парамагнетизм. Такая же электронная конфигурация, как у O_2 , повторяется у S_2 . Эта молекула тоже парамагнитна¹.

F_2 . В молекуле фтора по сравнению с O_2 есть два дополнительных электрона. Орбита $\nu\pi_{\text{разр.}}$ заполняется целиком. Все спины попарно насыщены:

$$2F(1s^2 2s^2 2p^5) = \\ = F_2(\sigma_{\text{связ.}})^2 (\sigma_{\text{разр.}})^2 (z\sigma_{\text{связ.}})^2 (y\sigma_{\text{разр.}})^2 (\chi\sigma_{\text{связ.}})^2 (\psi\pi_{\text{связ.}})^4 (\nu\pi_{\text{разр.}})^4.$$

Остается избыток в два связывающих электрона. Сопоставление O_2 , N_2 и F_2 показывает, что в двух последних молекулах все орбиты заняты полностью, спины насыщены и холостых электронов быть не может. Молекула кислорода составляет исключение. Хотя число электронов четное, тем не менее в ней есть два холостых электрона, так как последняя орбита не заполнена.

¹ Van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932.

Ne_2 . Электроны двух атомов неона занимают все состояния, отвечающие $2s$ - и $2p$ -атомным орбитам. Последние два электрона вынуждены перейти на $u\sigma_{\text{разр.}}$ -орбиту:

$$2\text{Ne}(1s^2 2s^2 2p^6) = \\ = \text{Ne}_2(\sigma_{\text{связ.}})^2 (\sigma_{\text{разр.}})^2 (z\sigma_{\text{связ.}})^2 (y\sigma_{\text{разр.}})^2 (x\sigma_{\text{связ.}})^2 (\omega\pi_{\text{связ.}})^4 (\omega\pi_{\text{разр.}})^4 (u\sigma_{\text{разр.}})^2$$

Общее число связывающих электронов равно числу разрыхляющих. Молекула не образуется.

У последующих атомов третьего периода повторяется та же картина. Два $3s$ -электрона у Na_2 занимают следующую $\sigma_{\text{связ.}}$ -орбиту, так что молекула эта подобна Li_2 .

Изложенный выше метод рассмотрения может быть перенесен на двухатомные молекулы с разными ядрами, особенно если заряды последних мало отличаются друг от друга, как, например, в NO или CO .

CO . В CO , как и в N_2 , четырнадцать электронов. Они распределяются по молекулярным орбитам точно так же, как в N_2 :

$$\text{C}(1s^2 2s^2 2p^2) + \text{O}(1s^2 2s^2 2p^4) = \\ = \text{CO}(\sigma_{\text{связ.}})^2 (\sigma_{\text{разр.}})^2 (z\sigma_{\text{связ.}})^2 (y\sigma_{\text{разр.}})^2 (x\sigma_{\text{связ.}})^2 (\omega\pi_{\text{связ.}})^4,$$

т. е. имеется шесть лишних связывающих электронов.

Если молекулы изоэлектронны, т. е. имеют одно и то же количество электронов, то естественно ожидать сходства некоторых физических свойств, например поляризуемостей, межатомных расстояний, потенциалов ионизации и т. д. Константы, характеризующие межмолекулярное взаимодействие, зависящее от поляризуемости и потенциалов ионизации (температуры кипения, плавления, критические свойства и т. п.), также должны быть близки. Сопоставление свойств изоэлектронных молекул дано в табл. 27.

ТАБЛИЦА 27

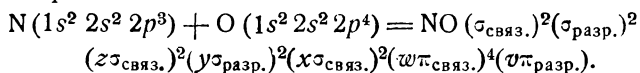
Физические свойства изоэлектронных молекул

Электронная конфигурация Молекулы	$z\sigma^2 y\sigma^2 x\sigma^2 \omega\pi^4$		$z\sigma^2 y\sigma^2 x\sigma^2 \omega\pi^4$			$z\sigma^2 y\sigma^2 x\sigma^2 \omega\pi^4 u\pi$	
	N_2	CO	CN	CO^+	N_2^+	NO	O_2^+
Потенциал ионизации (ккал)	359	324	322	—	—	219	—
Потенциал возбуждения (ккал)	140	138 ¹	—	—	—	—	—
Поляризуемость (\AA) ³	1,76	1,96	—	—	—	—	—
Межатомное расстояние (\AA)	1,09	1,13	1,17	1,11	1,12	1,15	1,12
Частота колебания (см^{-1})	2360	2168	2069	2211	2207	1906	1876
Энергия диссоциации (ккал)	170	211	137	150	146	122	149
Температура плавления (абс.)	63	66	—	—	—	—	—
Температура кипения (абс.)	78	83	—	—	—	—	—
Критическая температура (абс.)	127	133	—	—	—	—	—
Критическое давление (ат)	33	35	—	—	—	—	—
Плотность в жидком состоянии	0,796	0,793	—	—	—	—	—

¹ Эти значения отвечают переходу N_2 и CO из основного в разные возбужденные состояния: $z\sigma^2 y\sigma^2 x\sigma^2 \omega\pi^4 u\pi$ для N_2 и $z\sigma^2 y\sigma^2 x\sigma^2 \omega\pi^4 u\pi$ для CO . Поэтому совпадению не следует придавать большого значения.

Как видно, сходство отнюдь не является далеко идущим. Это, повидимому, объясняется тем, что для молекул, образованных из разных атомов, изложенная трактовка является более грубым приближением, чем для молекул, образованных из одинаковых атомов. Метод молекулярных орбит в существующем виде здесь недостаточен. Электронная конфигурация молекулы CO в этом методе отвечает одной только структуре $\bar{C}\equiv\overset{+}{O}$. В действительности же большую роль играют и структуры $C\equiv\overset{+}{O}$ и $\overset{+}{C}\equiv\bar{O}$. Резонанс особенно отчетливо сказывается на энергии связи, которая в CO примерно на 40 ккал больше, чем в N₂.

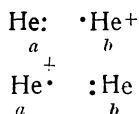
NO. В этой молекуле пятнадцать электронов. Их можно разместить следующим образом:



Связывающих электронов десять (σ , π , π и π), разрыхляющих — пять. В молекуле имеется пять избыточных связывающих электронов. Таким образом, метод молекулярных орбит приспособлен к описанию молекул как со спаренными, так и с холостыми электронами.

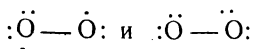
30. Трехэлектронная связь

Идея Паулинга о трехэлектронной связи является попыткой объяснить существование молекул с холостыми электронами в рамках метода Гейтлера-Лондона. По Паулингу связь в He₂⁺ осуществляется благодаря наложению двух состояний:

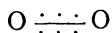


В первом из них два электрона находятся у атома *a* и третий у *b*, а во втором — один у *a* и два у *b*.

Расчет показал, что такой резонанс приводит к энергии связи, которая удовлетворительно согласуется с опытом. У атома гелия оба электрона спарены, 1s-оболочка заполнена и поэтому гелий химически инертен. Но приближение иона He⁺ с одним холостым электроном делает возможным выигрыш энергии благодаря обмену. Паулинг распространил этот метод рассмотрения и на другие молекулы (NO, O₂, ClO, ClO₂ и т. д.). Связь в O₂ трактуется им как суперпозиция состояний



т. е. как одна обычная ординарная связь и две трехэлектронные



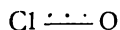
Поскольку опыт подтверждает наличие двух холостых электронов, то отсюда следует, что две трехэлектронные связи в O₂, повидимому, дают больший выигрыш энергии, чем дала бы одна π-связь. В молекуле NO резонируют состояния



т. е. по терминологии Паулинга имеются две обычные связи и одна трехэлектронная



Причиной „трехэлектронной“ связи по существу является обмен одного электрона. Если в методе молекулярных орбит в молекуле NO учитываются пять связывающих электронов в поле двух ядер, то в трактовке Паулинга (справедливой для больших расстояний) четыре электрона приурочены к двойной связи, а пятый — к трехэлектронной. В конечном счете это лишь два способа выражения. Аналогично в ClO можно говорить либо об избытке в три связывающих электрона, либо об одной ординарной и одной трехэлектронной связи



31. Молекулярные орбиты в многоатомных молекулах

Идею молекулярных орбит можно перенести и на многоатомные молекулы. При этом пытаются найти возможные состояния электрона в поле нескольких ядер. В качестве примера рассмотрим по Гюккелю строение бензола. Чтобы описать эту молекулу по методу локализованных пар, необходимо было, как мы видели, прибегнуть к резонансу валентных структур. Метод молекулярных орбит дает другую картину строения бензола. Как и в теории Слетера-Паулинга, остов из шести связей C—H и шести σ -связей C—C игнорируется. Рассматриваются только оставшиеся шесть π -электронов. Физически вполне оправдано предположение, что каждый из них не локализован между определенной парой ядер, а находится в поле всех шести на некоторой молекулярной орбите. В качестве приближения (справедливого для больших расстояний) естественно составить молекулярную орбиту из атомных. Тогда функция электрона в поле шести ядер имеет следующий вид:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 + c_6\psi_6 \quad (5)$$

Индексы у ψ означают номера атомов. Смысл такой записи следующий. Электрон вследствие делокализации может быть у каждого из шести ядер, т. е. на любой атомной орбите ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д. Возможность его пребывания у всех атомов выражается в наложении соответствующих атомных функций. Коэффициенты c_1, c_2, \dots связаны с вероятностью пребывания электрона у данного атома. Их можно найти при помощи вариационного метода. При разных значениях коэффициентов получаются различные состояния электрона в C_6H_6 . Расчет Гюккеля привел к шести молекулярным орбитам. Три из них энергически выгоднее атомных (аналогично связывающим орбитам в двухатомных молекулах). Остальные три орбиты выше атомных. Наиболее глубокой является орбита

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6 \quad (6)$$

В этом случае между каждой парой ядер плотность электрона повышена; электрон как бы обегает все ядра, стягивая их. На такой орбите по Паули могут находиться два электрона. Остальные четыре занимают попарно более высокие связывающие орбиты. Образ электронного облака, охватывающего все ядра, по всей вероятности правильно пере-

дает строение бензола. Отличие связей бензола от обыкновенных двойных заключается в том, что пара электронов, образующих локализованно π -связь, находится в поле двух ядер, а в бензоле — шесть электронов в поле шести ядер.

В молекуле бутадиена четыре π -электрона находятся в поле четырех ядер. Гюккель показал, что существуют две связывающие молекулярные орбиты. Два электрона, находящиеся на первой из них, стягивают все четыре ядра. Вторая пара электронов стягивает ядра 1—2, а также 3—4 и разрыхляет связь 2—3. В итоге атомы 1—2 и 3—4 связаны прочнее, чем 2—3. Связи 1—2 и 3—4 ближе к двойным, а 2—3 к ординарной, но электроны не локализованы. Это находится в соответствии с известными из опыта особенностями бутадиена.

32. Сопоставление двух методов

Существенной чертой метода Гунда-Мулликена-Герцберга-Гюккеля является предположение о независимости движения электронов по молекулярным орбитам. Это означает, что один электрон ничего не знает о местонахождении другого и вероятность найти одновременно один электрон в точке x_1, y_1, z_1 , а другой в точке x_2, y_2, z_2 просто равна произведению вероятностей двух независимых событий. Для двух электронов:

$$\psi^2(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi^2(x_1, y_1, z_1) \psi^2(x_2, y_2, z_2). \quad (7)$$

Таким образом, волновая функция, описывающая состояние системы, является произведением функций отдельных электронов.

Обратимся к молекуле водорода. Два электрона находятся на молекулярной орбите $\psi_a + \psi_b$. Состояние молекулы в целом описывается функцией

$$\psi = [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)], \quad (8)$$

т. е. как первый, так и второй электрон могут быть независимо и у ядра a и у ядра b . Раскрывая скобки, получаем:

$$\psi = \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2) + \psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2). \quad (9)$$

Первые два слагаемых отвечают пребыванию одного электрона у ядра a и другого у ядра b . Третье слагаемое описывает ионное состояние, когда оба электрона находятся у ядра a , т. е. H^-H^+ . Четвертое слагаемое передает второе ионное состояние, когда оба электрона находятся у ядра b , т. е. H^+H^- . Сравним полученное выражение с волновой функцией молекулы H_2 в методе Гейтлера-Лондона. Там мы имели

$$\psi = \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2), \quad (10)$$

т. е. все исчерпывалось первыми двумя слагаемыми, иначе говоря, гомеополярным состоянием.

Таким образом в методе молекулярных орбит сильно преувеличена роль ионных членов. Им приписан такой же вес, как и гомеополярному состоянию. Этот неудовлетворительный результат не является неожиданным. Он появляется потому, что мы пренебрегаем взаимодействием электронов. В действительности же электроны взаимно отталкиваются с энергией, равной $\frac{e^2}{r_{12}}$. Поэтому они избегают друг друга и вероятность

найти оба электрона у одного атома в таких молекулах, как H_2 , крайне мала.

Для молекул, состоящих из разных атомов, можно ввести поправку, если учесть, что атомные функции участвуют в молекулярной в разной степени:

$$\psi = \psi_a + \lambda \psi_b. \quad (11)$$

Эта запись означает, что электрон чаще находится у одного атома, чем у другого. Но и эта поправка мало помогает.

Функция для двух электронов на орбите (11) выражается формулой:

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= [\psi_a(1) + \lambda \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \lambda \psi_b(2)] = \\ &= \lambda [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)] + \psi_a(1) \psi_a(2) + \lambda^2 \psi_b(1) \psi_b(2), \quad (12) \end{aligned}$$

т. е. заранее предписывается обязательное соотношение между весами гомеоплярного и двух ионных состояний $\lambda : 1 : \lambda^2$.

Участие ионных состояний в молекуле лучше передается функцией

$$\psi = c_1 [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)] + c_2 \psi_a(1) \psi_a(2) + c_3 \psi_b(1) \psi_b(2), \quad (13)$$

отвечающей резонансу гомеоплярного и ионных состояний.

Мы рассмотрели два подхода к проблеме химической связи: метод локализованных пар и метод молекулярных орбит. Это два способа приближения, исходящие из разных предельных условий. Сопоставим оба метода. В ряде вопросов они приводят к одним и тем же результатам. Так, оба подхода дают качественную картину возникновения химической связи и стабилизации молекул за счет того, что электрону выгоднее быть в поле нескольких ядер. Количественную сторону явления и тот и другой метод передают плохо. При точном расчете молекулы водорода Кулиджу и Джемсу пришлось отказаться от упрощающих предположений обоих методов.

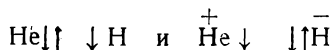
Теория Гейтлера-Лондона-Слетера-Паулинга дала больше расчетных результатов, особенно для легких атомов. Метод молекулярных орбит позволяет подойти к некоторым молекулам, например содержащим p -электроны, более просто.

Теория Гейтлера-Лондона объясняет явление насыщенности химических сил и существование энергии активации. Метод молекулярных орбит, по крайней мере в той примитивной его форме, которую мы изложили выше, оказывается в данном случае недостаточным. Если исходить из молекулярных орбит, сконструированных из неизменных атомных, то появление лишнего центра делает систему более устойчивой. Движение электрона в поле трех ядер в H_3 выгоднее, чем в поле двух в H_2 . Аналогично тому, как электрон обегает шесть ядер C в C_6H_6 , он мог бы обегать шесть атомов H, и система H_6 была бы, казалось, стабильнее, чем $3H_2$. Таким образом, метод молекулярных орбит приводит к неправильному выводу о средстве молекул к добавочным атомам. Правда, при некоторых усложняющих поправках насыщенность валентностей и энергия активации передаются и в этом методе¹, но теория Гейтлера-Лондона объясняет эти явления более естественно и просто.

¹ Мамотенко, ЖЭТФ 9, 775 (1939).

В методе молекулярных орбит в значительной степени теряется связь с химическим языком валентных штрихов. Метод локализованных пар гораздо ближе к химическим структурным формулам. Ни тот ни другой метод в чистом виде не дают удовлетворительного описания полярности молекул. Теория Гейтлера-Лондона недооценивает ионные состояния, а метод молекулярных орбит переоценивает их. Более правильно связать полярность с резонансом гомео- и гетерополярного состояний.

Метод молекулярных орбит приспособлен для описания такой молекулы, как He_2^+ . В методе Гейтлера-Лондона для этого требуется дополнительная гипотеза о трехэлектронной связи. Трактровка молекулы He_2^+ по методу молекулярных орбит удовлетворительна. Молекулу HeH также казалось можно было бы описать как три электрона на молекулярных орбитах. В образах трехэлектронной связи это означало бы введение состояний



В He_2^+ оба состояния $\overset{+}{\text{He}} \overset{+}{\text{He}}$ и $\overset{+}{\text{He}} \overset{-}{\text{He}}$ равновероятны, здесь же второе крайне невыгодно. Действительно, молекула HeH не обнаружена. Метод молекулярных орбит в случае HeH слишком переоценивает ионные состояния.

Конфигурация атомов в молекуле и направленность валентностей легко получаются в методе локализованных пар. Молекулярные орбиты для многоатомных молекул зачастую строятся на базе известного пространственного расположения атомов. Но принципиально треугольная модель воды или тетраэдрическая структура метана могут быть получены и в методе молекулярных орбит.

Согласие между приближенными методами весьма существенно. Оно придает результатам большую убедительность. Можно полагать, что те же выводы будут получены и при более сложном комбинированном подходе.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ДВУХАТОМНЫМ МОЛЕКУЛАМ

33. Общая характеристика молекулярных спектров

В первых семи главах этой книги мы показали, как строится в настоящее время квантово-механическая теория химической связи. Как ни интересны полученные результаты, их не следует переоценивать. Реальные возможности теории ограничены расчетными трудностями. Гораздо большую роль на современном этапе наших знаний играют экспериментальные физические методы изучения молекул. Мощное развитие получили спектроскопические, рентгено- и электронографические, электрические и магнитные методы. Они позволяют определять свойства отдельных молекул и их характерные константы, установить конфигурацию атомов в пространстве, межатомные расстояния, валентные углы, энергии диссоциации и возбуждения, электрические (дипольные) и магнитные моменты, частоты колебаний атомов и атомных групп в молекулах и т. д.

Все это чрезвычайно обогащает наши знания о строении вещества. Экспериментальные методы значительно опередили расчетные. Вычисление энергии диссоциации, например, молекулы кислорода потребовало бы многих лет. В этом, однако, нет надобности, так как эксперимент дает достаточно точное значение этой величины с несравненно большей легкостью.

Если сопоставить физические и химические методы, то бросается в глаза следующая особенность. Чисто химическое исследование дает структурную формулу, т. е. сетку атомов с черточками валентности. Но вопросы о межатомных расстояниях, о деталях структуры, остаются невыясненными. В распоряжении химика химическая реакция, но последняя изменяет структуру и разрушает связи в молекуле. В отличие от этого применение физических методов означает воздействие на молекулу без изменения ее структуры.

В химии устойчивых соединений мы имеем дело обычно с нормальным состоянием молекулы, точнее с ее низшим энергетическим уровнем. Но в элементарных процессах, из которых слагается химическая реакция, большую роль играют возбужденные состояния, сведения о которых может дать спектроскопия. Последнюю справедливо называют иногда химией возбужденных атомов и молекул.

Изложение физических методов изучения молекул в полном объеме не входит в нашу задачу. Для этого существуют специальные монографии по спектроскопии, электрическим свойствам и т. д. Мы остановимся только на том, что представляет интерес для химика.

Вопросов теории мы коснемся лишь в той мере, в какой это нужно для понимания связи между измеряемыми величинами и константами молекул.

Расшифровка и анализ спектров невозможны без квантовой механики. Доквантовая спектроскопия представляла бессистемную сводку громадного количества исследованных спектров. Отдельные замеченные закономерности носили лишь эмпирический характер. Не было руководящей идеи, которая позволила бы распутать клубок опытных данных. Квантовая теория явилась ариадниной нитью, позволившей найти путь в этом лабиринте разрозненных фактов. Она объяснила происхождение спектральных линий и установила связь между спектрами и энергетическими состояниями.

Атомы и молекулы обладают способностью поглощать свет только определенных длин волн, набор которых составляет *спектр поглощения* или *абсорбции* данного вещества. Частота ν отвечает квант света с энергией, равной $h\nu$. Поглощение этой энергии переводит атом или молекулу из первоначального состояния с энергией E_1 на новый возбужденный уровень с энергией E_2 . Атомы и молекулы могут существовать только в определенных дискретных энергетических состояниях. Это и является причиной избирательной абсорбции света. Могут поглощаться только такие кванты, которые отвечают разности энергии двух дозволенных состояний

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (1)$$

Если при сообщении энергии (например, при действии света, электронного удара и др.) молекула была переведена в возбужденное состояние, то при возвращении на более низкий энергетический уровень она излучает свет, частота которого определяется тем же уравнением (1). Набор излучаемых длин волн представляет собой *спектр испускания* или *эмиссии*. К происхождению спектров комбинационного рассеяния (раман-спектров) мы вернемся ниже.

В атомах энергетические уровни отвечают разным состояниям электронов. Точно так же и в молекулах имеется ряд возможных электронных уровней или термов. Соответствующие переходы дают электронный молекулярный спектр. Состояния электронов в молекулах были рассмотрены в предыдущей главе; при этом предполагалось, что ядра фиксированы. В действительности же атомы в молекулах не неподвижны. Ядра или атомные остовы отталкиваются. Валентные электроны стягивают их. Стоит ядрам чуть-чуть удалиться друг от друга, как стягивающие силы возвращают их обратно. Когда ядра начинают сближаться, расталкивающие силы заставляют их разойтись. В результате происходит движение ядер около равновесного положения (при котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания). Кроме того, молекула может вращаться вокруг своего центра тяжести.

Электрические силы, действующие на ядра и электроны, имеют одинаковый порядок величины. Масса электронов в тысячи и десятки тысяч раз меньше масс ядер. Поэтому, когда мы интересуемся электронными уровнями, можно считать ядра закрепленными. Это дает возможность рассматривать электронные состояния независимо от коле-

бательных и вращательных¹. Последние друг с другом связаны. Но в первом приближении можно рассматривать оба вида движения порознь и говорить отдельно о колебательных и вращательных уровнях. При рассмотрении реальных молекул приходится подчас вводить поправки на взаимодействие колебания с вращением.

Если колебание гармоническое и частота колебания равна ν , то, как показывает волновая механика², энергия колебания может принимать значения

$$E_n = (n + 1/2) h\nu, \quad (2)$$

где n — целое число.

Выражение (2) дает набор возможных колебательных уровней:

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}; E_1 = \frac{3h\nu}{2}; E_2 = \frac{5h\nu}{2} \text{ и т. д.}$$

Наличие половинок в равенстве (2) весьма существенно. При $n = 0$ энергия осциллятора не равна нулю, а имеет конечное значение $\frac{h\nu}{2}$. Эта остаточная, так называемая нулевая энергия имеется у колеблющейся частицы при всех обстоятельствах, даже при абсолютном нуле.

Вращательная энергия может принимать значения

$$E = \frac{K(K+1)h^2}{8\pi^2I}, \quad (3)$$

где K — вращательное квантовое число, а I — момент инерции молекулы. Для двухатомной молекулы с массами ядер m_1 и m_2 и межъядерным расстоянием r

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2. \quad (4)$$

как массы атомов представляют величины порядка 10^{-22} — 10^{-24} г, а r^2 имеет порядок 10^{-16} см², то моменты инерции лежат в пределах 10^{-38} — 10^{-40} гсм².

Уровни энергии двухатомной молекулы можно пронумеровать тремя группами квантовых чисел, характеризующими электронные, колебательные и вращательные состояния.

Сравним порядки величин соответствующих квантов энергии. Как видно из формулы (1), энергия колебания задается частотой. Вместо частот пользуются *волновыми числами*. Последние означают величину, обратную длине волны, т. е. равны $\frac{1}{\lambda}$ (число волн, укладываемых на единице длины). Волновое число 1 отвечает частоте колебания $\nu = 3 \cdot 10^{10}$ сек.⁻¹ по уравнению $\lambda\nu = c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Волновое число 1000 отвечает частоте $\nu = 1000 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 3 \cdot 10^{13}$ сек.⁻¹. Соответствующая энергия равна $h\nu = 6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \times 10^{13} = 19,8 \cdot 10^{-14}$ эрг или в расчете на 1 грамм-атом (умножение на число Авогадро) $19,8 \cdot 10^{-14} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 12,3 \cdot 10^{10}$ эрг. В килокалориях это равно $\frac{12,3 \cdot 10^{10}}{4,18 \cdot 10^{10}} = 2,84$ или в вольт-электронах $\frac{2,84}{23,05} = 0,123$ eV.

¹ Борн, Oppenheimer, Ann. d. Phys. 84, 457 (1927).

² См. гл. XVIII, 88.

В литературе принято волновые числа $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ называть „частотами“, выраженными в обратных см ($см^{-1}$).

Энергии возбуждения электронов в молекулах близки к атомным. По порядку величины электронные переходы соответствуют частотам $\sim 10\,000\ см^{-1}$ (ультрафиолетовая и видимая части спектра). Колебательные кванты отвечают частотам $\sim 1000\ см^{-1}$ (близкая инфракрасная область); наконец, вращательные соответствуют $\sim 10\text{—}100\ см^{-1}$ (далекая инфракрасная область, самые малые кванты энергии). Так, для HF вращательный квант отвечает $41,4\ см^{-1}$, для HCl — $20,8\ см^{-1}$ и для HBr — $16,7\ см^{-1}$. Как видно, кванты вращательной энергии заметно меньше, чем колебательной. Пока молекула один раз обернется вокруг своей оси, она успеет совершить десятки колебаний.

Сила, стягивающая атомы в молекуле, зависит от электронного состояния. Поэтому каждому электронному уровню соответствует свое равновесное расстояние и свой набор колебательных термов. Каждый колебательный уровень, в свою очередь, сопровождается рядом вращательных. На рис. 25 представлена качественная схема уровней двухатомной молекулы. За нулевой уровень принята, как обычно, энергия низшего состояния. Количественного значения эта схема не имеет: разности энергий электронных, колебательных и вращательных уровней отличаются друг от друга по порядку величины, так что для изображения их на одном чертеже придется брать один масштаб для электронных и колебательных и другой для вращательных. На рисунке изображены два электронных уровня A и B. Каждый из них сопровождается семейством колебательных уровней (квантовые числа 0, 1, 2...).

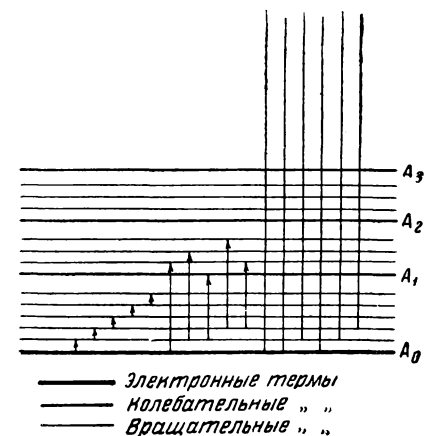


Рис. 25. Схема уровней двухатомной молекулы.

Короткие стрелки обозначают чисто вращательные переходы; стрелки средней длины обозначают вращательно-колебательные переходы; длинные стрелки представляют полный спектр — система полос с тонкой вращательной структурой.

Каждому колебательному терму отвечает группа вращательных уровней. Наконец, каждому колебательному терму отвечает группа вращательных уровней.

Молекулярные спектры можно разделить на три класса: 1) чисто вращательные, 2) вращательно-колебательные и 3) полные молекулярные спектры.

Первые порождаются переходами с одного вращательного уровня

на другой в пределах данных колебательного и электронного термов. В вращательно-колебательных спектрах не меняется лишь электронное состояние. Если происходит переход электронов на более высокие уровни, то получается полный спектр. Благодаря тройному многообразию уровней полный молекулярный спектр очень богат линиями. Множество линий собирается в отдельные полосы, откуда и термин — полосатые спектры. Из анализа спектров можно найти электронные, колебательные и вращательные энергетические уровни.

34. Потенциальные кривые

Реальную двухатомную молекулу нельзя рассматривать как гармонический идеально упругий осциллятор. Это понятно хотя бы потому, что такая молекула (подчиняющаяся закону колебания $F = -kx$) никогда не диссоциировала бы на атомы. Чем больше удалились бы ядра друг от друга, тем больше была бы возвращающая, стягивающая их сила. В молекуле силы, действующие на ядра, зависят от распределения электронов. Они много сложнее, чем в упрощенной модели вибратора. На расстоянии в $6 - 7 \cdot 10^{-8}$ см сила притяжения практически уже близка к нулю и молекула распадается на атомы.

В случае гармонического осциллятора кванты колебания имеют постоянные значения. Пусть частица первоначально была в состоянии с квантовым числом n и имела энергию

$$E_1 = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

При поглощении кванта осциллятор переходит в состояние с квантовым числом $n + 1$ и с энергией

$$E_2 = h\nu \left(n + \frac{3}{2} \right).$$

Разность энергий между состоянием n и следующим $n + 1$ всегда равна

$$E_2 - E_1 = h\nu,$$

иначе говоря, уровни энергий расположены на равных расстояниях друг от друга. На рис. 26 представлены одновременно кривая потенциальной энергии и система термов гармонического осциллятора. Полная энергия может принимать только значения, отвечающие горизонтальным прямым. В точках пересечения этих уровней с кривой вся энергия потенциальная, так как это места поворота колебания, когда кинетическая энергия равна нулю. Если, например, смещение равно OA , то полная энергия складывается из кинетической AB и потенциальной BC .

В гл. III мы нашли энергию двухатомной молекулы, отвлекаясь от колебания и вращения, т. е. считая ядра закрепленными. Каждому межъядерному расстоянию отвечает своя энергия (рис. 27). Кривая зависимости энергии от расстояния между ядрами имеет минимум на равновесном расстоянии. При любых других r энергия выше, т. е. как сближение, так и раздвигание ядер требует совершения работы. Это аналогично пребыванию в потенциальной яме, откуда можно выбраться только ценой затраты энергии. Но молекула не обречена на постоянное пребывание в равновесном состоянии r_e (точка O). Если у ядер имеется кинетическая энергия (а таковая всегда есть), то они сбли-

жаются и раздвигаются, т. е. совершают колебания. Пусть расстояние между ядрами уменьшилось до r_b . Это потребовало затраты работы на преодоление сил отталкивания. Очевидно, эта работа равна разности энергий E_e и E_b . Переход совершился за счет запаса кинетической энергии, который молекула имела в точке O ; иначе говоря, кинетическая энергия $\Delta\varepsilon = E_e - E_b$ перешла в такое же количество потенциальной. Если в точке O потенциальная энергия колебания равнялась нулю, то при любом другом расстоянии она передается точкой на кривой $E(r)$, т. е. последняя дает зависимость потенциальной энергии колебания от расстояния r и поэтому носит название *потенциальной кривой*.

Легко видеть, что потенциальная кривая имеет сходство с параболой только при малых отклонениях от положения равновесия. С ростом межъядерного расстояния вероятность обмена электронов и энергия их

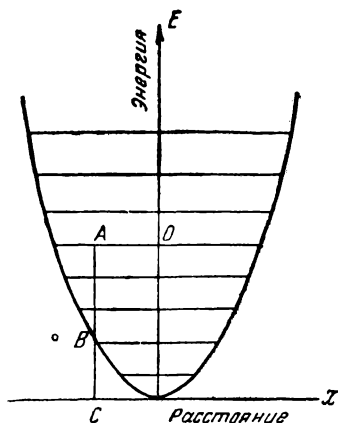


Рис. 26. Потенциальная кривая и уровни гармонического осциллятора.

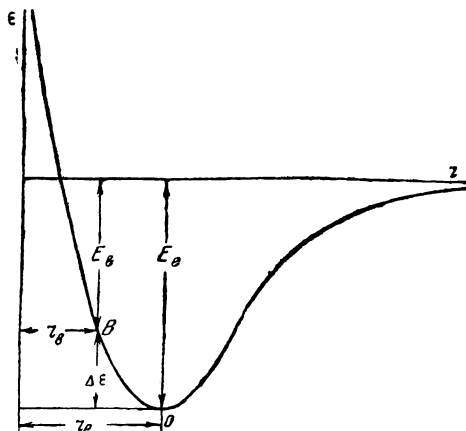


Рис. 27. Потенциальная кривая двухатомной молекулы.

взаимодействия быстро падают; приходится тратить все меньше и меньше энергии на дальнейшее раздвигание ядер. Кривая асимптотически стремится к горизонтали, отвечающей энергии разъединенных атомов. Из потенциальной кривой можно найти зависимость силы взаимодействия f от расстояния r (так как $f = -\frac{dV}{dr}$). Соответствующая кривая для

реальной молекулы изображена на рис. 28. По оси абсцисс отложено расстояние, а по оси ординат от нуля вверх — сила отталкивания, от нуля вниз — сила притяжения.

При $r = r_e$ (минимум потенциальной кривой) отталкивание уравновешивается притяжением и возвращающая сила равна нулю. При уменьшении расстояния кривая круто поднимается вверх, так как сила отталкивания обратно пропорциональна очень высокой степени расстояния. Она может быть представлена либо выражением вида $\frac{c}{r^n}$, где n близко к 10, либо экспоненциальной функцией. Если ядра расходятся, то сила притяжения сперва растет, проходит через максимум, а затем начинает убывать.

При дальнейшем увеличении расстояния сила становится равной нулю. Только небольшой участок вблизи положения равновесия может быть аппроксимирован прямой линией. В этой маленькой области, т. е. при очень малых смещениях, можно считать колебание гармоническим: возвращающая сила пропорциональна смещению. Очевидно, что при больших смещениях колебание отнюдь не гармоническое, так как кривая в целом никоим образом не может рассматриваться как прямая; колебание, в действительности, ангармоническое. Это существенно изменяет результаты. В качестве приближения в спектроскопии вместо выражения для энергии

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2)$$

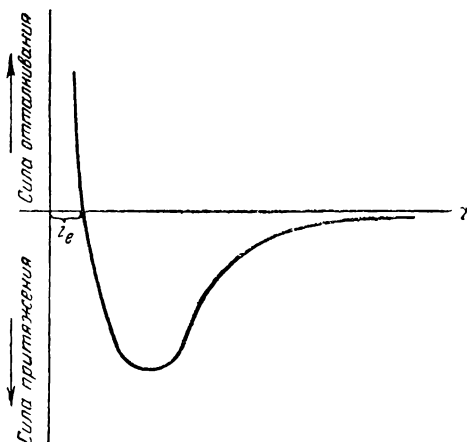


Рис. 28. Кривая сил притяжения и отталкивания в двухатомной молекуле.

пользуются другим, несколько более сложным:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha h\nu. \quad (5)$$

Второе слагаемое дает поправку на то, что колебание не является чисто гармоническим. Коэффициент α называется *фактором ангармоничности*. В этом приближении разность энергий двух состояний с квантовыми числами $n+1$ и n равна

$$E_2 - E_1 = \left[\left(n + 1 + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha h\nu\right] - \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha h\nu\right] = h\nu - 2n\alpha h\nu - 2\alpha h\nu. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что кванты колебания ангармонического осциллятора убывают по мере роста n .

На рис. 29 изображена потенциальная кривая и система термов молекулы водорода. Минимум кривой отвечает значению 108,8 ккал. Но даже в основном состоянии энергия молекулы выше, так как у нее

есть еще нулевая энергия колебания $\frac{1}{2} h\nu$, равная 6,2 ккал. Поэтому затрата энергии на диссоциацию составляет $\epsilon_0 = 102,6$ ккал.

Колебательные уровни молекулы не отстоят друг от друга на равных расстояниях, как у гармонического осциллятора, а заметно сгущаются с ростом n . Кванты колебания делаются все меньше и меньше, стремясь к нулю.

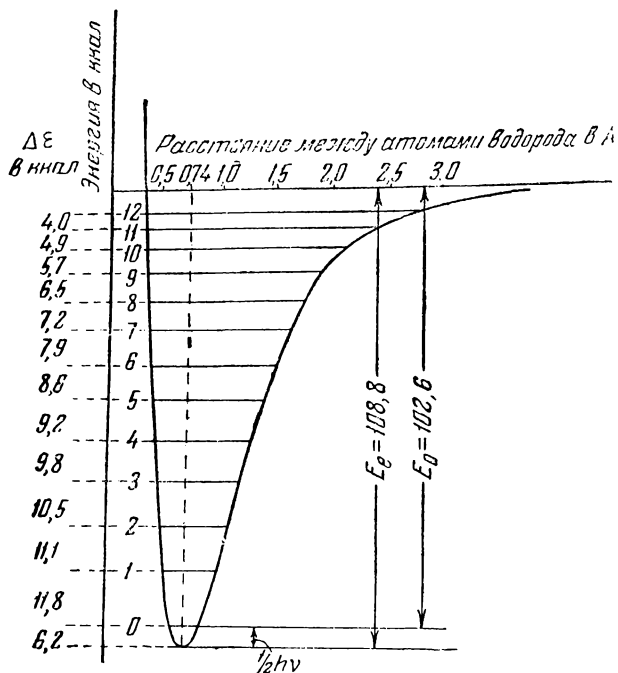


Рис. 29. Потенциальная кривая и колебательные уровни молекулы водорода.

На вертикальной шкале нанесены разности энергий между соседними колебательными уровнями.

До сих пор мы пользовались упрощенными представлениями о независимости вращения и колебания. Реальные соотношения, конечно, сложнее. Нужно учитывать связь вращения с колебанием, высшие члены в энергии осциллятора и т. п.

Вращательный спектр дает значение величины $\frac{h^2}{8\pi^2 I}$. Из последней определяют момент инерции I и, следовательно, межатомное расстояние r_e

$$r_e = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} I}. \quad (7)$$

Из значения энергии колебательных квантов находят частоту и фактор ангармоничности. Эти константы наряду с энергией диссоциации, которую также можно определить спектроскопически, представляют большой интерес для химии.

Спектроскопия нашла в последнее время большое применение в химической термодинамике и статистике. Расчет химических равновесий в значительной мере продвинулся вперед благодаря использованию спектральных данных.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, полученных из спектроскопических данных для двухатомных молекул, следует указать, что в нашем изложении мы коснулись лишь очень небольшой части вопросов теории спектров. Физические проблемы спектроскопии гораздо шире. Существует ряд принципиальных вопросов, имеющих для химии лишь косвенное значение, как, например, поляризация и интенсивность спектральных линий, правила отбора, определяющие разрешенные и запрещенные переходы, систематика термов, принцип Франка и Кондона, преддиссоциация. Соответствующие разделы спектроскопии можно найти в специальных руководствах¹.

В заключение остановимся еще на потенциальных кривых молекул. Мы показали выше неудовлетворительность параболической кривой. Зависимость энергии от межатомного расстояния, полученная в расчете Гейтлера и Лондона, тоже не точна; к тому же она найдена только для H_2 , но не для более сложных молекул.

Можно построить более близкие к действительности потенциальные кривые, воспользовавшись опытными данными. Потенциальная энергия колебания ядер обусловлена двумя факторами, а именно, отталкиванием и притяжением. Энергию притяжения можно аппроксимировать выражением $-\frac{A}{r^m}$, а энергию отталкивания $+\frac{B}{r^n}$. Так как на малых расстояниях отталкивание очень быстро растет, то n должно быть значительно больше, чем m :

$$n \gg m.$$

Результирующее выражение для энергии имеет вид:

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (8)$$

Оно оказалось мало удачным для гомеоплярных молекул. Другое уравнение для потенциальной кривой, получившее широкое распространение, дал Морзе²:

$$U(r) = De^{-2a(r-r_e)} - 2De^{-a(r-r_e)}, \quad (9)$$

где r — расстояние между атомами, r_e — равновесное расстояние, D — энергия диссоциации. Величина a связана с фактором ангармоничности и частотой по формуле:

$$a = \sqrt{\frac{8\pi^2\nu a}{h} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}. \quad (10)$$

Особенность этого уравнения в том, что если подставить (9) вместо потенциальной энергии в уравнение Шредингера, то последнее может быть решено, причем полная энергия колебания выражается формулой (5).

¹ См., например, К р о н и г, Оптические основы теории валентности, ОНТИ, М. 1937; Г е р е н и н, Введение в спектроскопию, Л. 1933. S p o n e r, Molekülspektren, Berlin, 1936; H e r z b e r g, Molekülspektren und Molekülstruktur, Dresden 1939

² M o r s e, Phys. Rev. 34, 57 (1929).

Кривая Морзе удовлетворительно передает процесс диссоциации. К недостаткам уравнения надо отнести то, что кривая пересекает ось ординат (при $r=0$ потенциальная энергия не бесконечна, а принимает некоторое конечное, хотя и большое значение). На больших расстояниях энергия стремится к нулю экспоненциально (это отвечает обменному взаимодействию). Поэтому в тех случаях, когда энергия меняется менее быстро (например, при распаде на ионы), кривая Морзе недостаточна. Другими авторами были предложены иные уравнения для потенциальных кривых (например, Розена и Морзе, Пешля и Теллера ¹).

35. Опытный материал

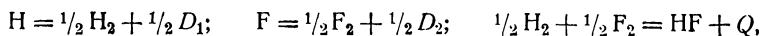
Наиболее полно спектроскопически изучены двухатомные молекулы. В настоящее время известны спектры и найдены константы более чем двухсот пятидесяти таких молекул. Многие из этих соединений химиком неизвестны, а обнаружены лишь спектроскопически (C_2 , CH , NH и др.). Тем не менее, результаты исследования двухатомных молекул весьма существенны. В первую очередь это относится, конечно, к реальным, насыщенным молекулам, типа H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , HCl , $NaCl$... Но и „спектроскопические“ молекулы представляют интерес. Они устойчивы по сравнению с разрывными атомами, но не устойчивы по отношению к реакциям присоединения. Так, у CH использована лишь одна из четырех валентностей углерода. Такие quasi-молекулы или свободные радикалы несомненно часто являются промежуточными продуктами в химических реакциях.

Экспериментальные данные о двухатомных молекулах взяты в основном из монографии Герцберга ². Молекулы сгруппированы по отдельным классам: молекулы из одинаковых атомов (табл. 29), гидриды (табл. 30), оксиды (табл. 31). Чтобы представить материал в наглядной форме, мы построили таблицы по положению элементов в периодической системе. Для каждой молекулы приведены, если они известны, три величины (сверху вниз): энергия диссоциации D в *ккал*, равновесное межатомное расстояние r в Å и частота колебания ν в cm^{-1} . Энергия диссоциации, определяемая спектроскопически, представляет разность между горизонтальной асимптотой потенциальной кривой и низшим колебательным уровнем $\frac{1}{2} h\nu$. Буква τ указывает на то, что величина получена с использованием термохимических данных ³. Буква ε указывает, что межатомное расстояние получено из электронографических данных. В скобки заключены величины, известные недостаточно точно.

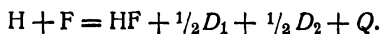
¹ Rosen, Morse, Phys. Rev. **42**, 210 (1932); Pöschl, Teller, Z. Phys. **83**, 143 (1933).

² Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, Dresden 1939.

³ Энергия диссоциации HF , например, определена следующим образом. Взяты спектроскопические значения $D(H_2)$ и $D(F_2)$ и термохимическая теплота образования HF из H_2 и F_2 в стандартном состоянии:



отсюда



Следует отметить, что несмотря на важность спектроскопических методов, к ним надо относиться с известной осторожностью. Для химиков, например, большой интерес представляет энергия диссоциации молекулы азота. Те, которые следили за этим вопросом в течение последних 16 лет, знают, что за это время данные по энергии диссоциации молекулы азота претерпели большие изменения. В работах 1929 г. находим для энергии диссоциации N_2 величину 268 ккал. Через несколько лет эта цифра снизилась до 220 ккал, затем до 206 ккал. В течение долгого времени фигурировало значение в 180 ккал. Наконец, в настоящее время принято значение (повидимому близкое к действительности) 169,7 ккал¹.

К сожалению, в настоящее время нам еще неизвестна с желаемой точностью энергия диссоциации окиси углерода. Между тем знание этой величины существенно, так как оно позволило бы точно рассчитать теплоту сублимации углерода, представляющую большой интерес для выяснения энергий связей в органической химии².

Из спектров известны энергии диссоциации примерно двухсот двухатомных молекул, но только в пятидесяти случаях данные могут претендовать на достаточную точность.

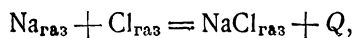
Подтверждением правильности спектроскопических измерений является совпадение полученных данных с результатами других физических методов. В табл. 28 приведены значения межатомных расстояний в молекулах галогенов, найденные из спектров и электронограмм.

ТАБЛИЦА 28
Межатомные расстояния в молекулах галогенов

Молекула	Расстояния найденные	
	из спектров	из электронограмм
Cl_2	1,99	2,01
Br_2	2,28	2,28
J_2	2,67	2,65

Согласие обоих методов не оставляет желать лучшего. Отклонения лежат в пределах ошибок опыта ($\pm 0,03 \text{ \AA}$ для электронограмм).

Для $NaCl$, например, энергию образования газообразной молекулы из атомов, т. е. тепловой эффект реакции



¹ В недавно появившейся работе Гейдона и Пенни [Gaudon, Penney Proc. Roy. Soc. 183, 374 (1945)] приведены следующие энергии диссоциации $CO - 256,1 \text{ ккал}$, $N_2 - 225,1 \text{ ккал}$, $NO - 149,5 \text{ ккал}$, $CN - 174 \text{ ккал}$. По нашему мнению эти данные являются спорными и подлежат критической проверке.

² Напишем ряд реакций:

$$C_{\text{газ}} = C_{\text{ТВ}} + \lambda$$

$$O = \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}A$$

$$C_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2}O_2 = CO_{\text{газ}} + B$$

$$C + O = CO_{\text{газ}} + \lambda + \frac{1}{2}A + B = CO_{\text{газ}} + Q.$$

Так как A и B известны, то знание Q (из спектров) позволило бы найти λ . Обратное, из опытного значения λ можно было бы определить Q . Но непосредственное определение теплоты сублимации алмаза тоже сопряжено с большими трудностями. В литературе фигурируют значения λ от 150 до 116 ккал.

можно найти из термохимических данных, воспользовавшись опытными значениями теплот следующих процессов:

$$\text{Na}_{\text{газ}} = \text{Na}_{\text{ТВ}} + \lambda_1,$$

$$\text{Cl}_{\text{газ}} = 1/2 \text{Cl}_{2\text{газ}} + 1/2 D,$$

$$\text{Na}_{\text{ТВ}} + 1/2 \text{Cl}_{2\text{газ}} = \text{NaCl}_{\text{ТВ}} + Q_1,$$

$$\text{NaCl}_{\text{ТВ}} = \text{NaCl}_{\text{газ}} - \lambda_2.$$

λ_1 — теплота сублимации металла, D — энергия диссоциации молекулы галогена, Q_1 — теплота образования твердой соли из элементов в стандартных состояниях, λ_2 — теплота сублимации соли.

Суммируя, получим:

$$\text{Na}_{\text{газ}} + \text{Cl}_{\text{газ}} = \text{NaCl}_{\text{газ}} + \lambda_1 + 1/2 D + Q_1 - \lambda_2,$$

т. е.

$$Q = 1/2 D + Q_1 + \lambda_1 - \lambda_2$$

Величина Q является опытной энергией образования газообразной молекулы NaCl . Она оказывается равной 96 ккал. Спектроскопия дает 98 ккал.

Легко понять, что между величинами D , r и ν есть определенное соответствие. Чем глубже устойчивое состояние, тем, естественно, больше

возвращающая сила k и, следовательно, можно ожидать симбатности между D и ν . Опыт показывает, что, как правило, чем больше D и ν , тем меньше r . Неоднократно делались попытки связать эти величины эмпирическими и полумпирическими формулами (Кларк, Беджер и др.).

Двухатомные молекулы из одинаковых атомов. Сравним двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов (табл. 29 и рис. 30).

Как видно, во втором периоде энергия связи и частота растут от Li_2 к C_2 и достигают максимума у N_2 ,

затем при переходе к O_2 и F_2 падают. Межатомное расстояние наименьшее в N_2 , больше у O_2 и C_2 и еще больше у F_2 и Li_2 . Такой ход легко понять в рамках метода молекулярных орбит. В этих молекулах заполняются $\sigma_{\text{связ.}}$ -, $u\sigma_{\text{разр.}}$ -, $\pi\sigma_{\text{связ.}}$ - $w\pi_{\text{связ.}}$ - и $w\pi_{\text{разр.}}$ -орбиты. У Li_2 имеется два избыточных связывающих электрона, $(\sigma_{\text{связ.}})^2$, у C_2 их четыре,

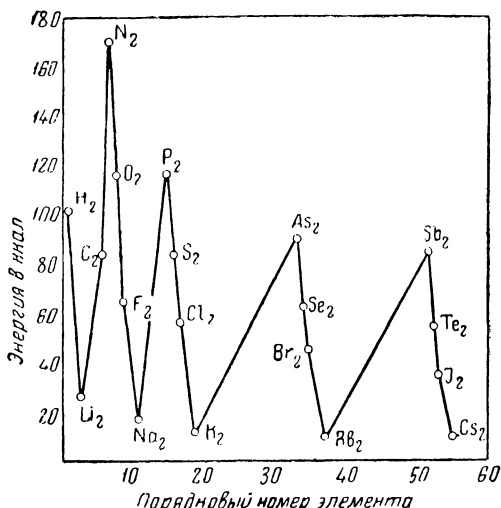


Рис. 30. Энергии диссоциации двухатомных молекул, образованных из одинаковых атомов.

у N_2 — шесть, $(\chi\sigma_{\text{связ.}})^2(\omega\pi_{\text{связ.}})^4$, у O_2 снова четыре, так как сверх конфигурации N_2 появляются два разрыхляющих электрона, $(\chi\sigma_{\text{связ.}})^2(\omega\pi_{\text{связ.}})^4$, $(\omega\pi_{\text{разр.}})^2$, у F_2 два, $(\chi\sigma_{\text{связ.}})^2(\omega\pi_{\text{связ.}})^4(\omega\pi_{\text{разр.}})^4$.

ТАБЛИЦА 29

Энергии диссоциации (ккал), межатомные расстояния (Å) и частоты колебаний ($см^{-1}$) двухатомных молекул, образованных из одинаковых атомов

H_2 { 102,6 0,74 4405						
Li_2 { 26 2,67 351	—	—	C_2 { 83 1,31 1641	N_2 { 170 1,09 2360	O_2 { 117 1,21 1580	F_2 { 64 г 1,45 э —
Na_2 { 17 3,08 159	—	—	—	P_2 { 116(95) 1,89 780	S_2 { ≤ 83 1,89 726	Cl_2 { 57 1,99 565
K_2 { 12 3,92 93	—	—	—	As_2 { 91 — 429	Sc_2 { 62 2,16 392	Br_2 { 45 2,28 323
Rb_2 { 11 — 57	—	—	—	Sb_2 { (85) — 270	Ge_2 { 53 2,59э 251	I_2 { 35 2,67 214
	Cd_2 { 2 — —		—	Bi_2 { (77) г — 174		
Cs_2 { 10 — 42			Pb_2 { (16) — —			
	Hg_2 { 2 (3,3) (36)					

Прочность связи растет с увеличением числа связывающих электронов. Интересно, что энергии связи F_2 , O_2 и N_2 относятся приблизительно, как 1 : 2 : 3. Обратим внимание на Li_2 и F_2 . У обоих имеется по два лишних связывающих электрона. Отталкивание остовов, казалось, должно быть больше у F_2 . Между тем, связь Li_2 — рыхлая ($D = 26$ ккал; $r = 2,67$ Å), а F_2 — гораздо прочнее ($D = 64$ ккал; $r = 1,45$ Å). Причина, вероятно, в том, что p -электроны дают большее перекрытие, чем s -электроны. Та же картина повторяется в следующих периодах; в ряду Na_2 , P_2 , S_2 и Cl_2 максимально прочная связь в P_2 , слабее у S_2 , затем у Cl_2 . Самая слабая у Na_2 . То же самое наблюдается и в следующих двух строках таблицы (периодическая закономерность). В каждом ряду наибольшие энергии связей и частоты и наименьшие расстояния наблюдаются в пятой группе, где максимально число связывающих электронов (тройная связь)¹.

¹ Быховский и Россини (Bichowsky, Rossini, The thermochemistry of the chemical substances, N. Y. 1936) приводят энергии диссоциации молекул элементов пятой и шестой групп, заметно отличающиеся от наших. Они получены частью путем приближенных оценок (Sb_2 , Se_2 и Te_2), частью из устарев-

Наиболее прочная ординарная связь H_2 ($D = 102,6$ ккал, $r = 0,74$ Å, $\nu = 4405$ см⁻¹). Здесь всего лишь два электрона, причем оба связывающие.

В гл. III мы рассмотрели молекулы щелочных металлов и показали, что отталкивание остовов снижает прочность связи (увеличение r , уменьшение D). Тот же ход наблюдается в группах азота, кислорода и фтора.

Характерно, что до сих пор не обнаружены двухатомные молекулы второй группы (Be_2 , Mg_2 , Ca_2 , Sr_2 , Ba_2 ...). Это, повидимому, не случайно. В атомах Be , Mg , Ca , Sr , Ba нет холостых электронов (последняя оболочка s^2). Для образования молекул Be_2 или Mg_2 потребовалось бы распарить s -электроны двух атомов, т. е. перевести s -электрон на p -орбиту. ($s^2 \rightarrow sp$). Такое возбуждение валентности требует заметной затраты энергии, которая не окупается (или почти не окупается) последующим выигрышем при образовании связей. Любопытно, что молекулы Cd_2 и Hg_2 , где положение такое же, образуются с совершенно мизерным выделением энергии ~ 2 ккал. Это значит, что почти вся энергия связи идет на компенсацию возбуждения валентного состояния. Вопрос о молекулах элементов третьей группы не ясен.

Следует отметить, что двухатомные молекулы из одинаковых атомов с значительной энергией связи характерны для правой половины таблицы Менделеева (V—VII группы).

Гидриды. Рассмотрим молекулы гидридов (табл. 30). Начнем с LiH . Здесь связь гораздо прочнее, чем в Li_2 , поскольку имеется лишь один, а не два остова. Наряду с доминирующим гомеоплярным состоянием в $Li-H$ известную роль играет также Li^+H^- . Химику, привыкшему к положительному иону водорода, такая структура может на первый взгляд показаться странной. Но сравнение ионизационных потенциалов Li (123 ккал) и H (312 ккал) и наличие небольшого сродства водорода к электрону (16,4 ккал) являются доводами в пользу того, что состояние Li^+H^- более вероятно, чем Li^-H^+ . Резонанс гомеоплярного и ионного состояний дает дополнительную стабилизацию. При переходе от LiH к следующим гидридам щелочных металлов, вплоть до CsH , энергия связи уменьшается примерно на $1/3$. Здесь нет такого резкого разрыхления связей, как у молекул соответствующих элементов Li_2 — Cs_2 (уменьшение энергии связи от 26 до 10 ккал). Уменьшению прочности связи в гидридах при переходе от LiH к CsH в некоторой мере препятствует усиление резонанса с ионным состоянием. В вертикальном столбце потенциалы ионизации падают и ионное состояние Cs^+H^- ($I_{Cs} = 89$ ккал) стабилизирует молекулу CsH больше, чем в LiH .

Элементы подгруппы меди дают более прочные гидриды, чем щелочные металлы. В гидридах второй группы периодической системы можно указать на следующую особенность. В молекулах BeH , MgH ... BaH частоты заметно больше, а расстояния — меньше, чем у расположенных рядом гидридов первой группы. Это может служить

ших спектроскопических данных (Bi_2) и частью из измерений упругости пара, при температурах, когда в равновесии находятся больше двух видов молекул, например P_4 , P_2 и P . Эти значения перешли и в другие монографии. Мы использовали более поздние и, повидимому, более надежные спектроскопические данные.

указанием на большую прочность связи, образованной p -электроном. Но интересно, что энергии диссоциации такие же или даже меньше, чем у соответствующих молекул гидридов щелочных металлов. Это объясняется тем, что значительная часть энергии идет на возбуждение валентности. Наблюдаемая величина представляет разницу между истинной энергией связи и затраченной на переход $s^2 \rightarrow sp$.

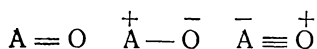
Отметим, что роль ионного состояния Me^+H^- во второй группе меньше. В подгруппе цинка энергии связей очень малы, повидимому вследствие большой энергии возбуждения валентности.

У гидридов бора и его аналогов начинается заметное упрочнение связи. В рядах $BH-FH$ и $AlH-SiH$ энергии диссоциации и частоты растут, а расстояния уменьшаются. У BH или CH энергия больше, чем у LiH , так как связь образована холостым p -электроном с большим перекрытием. Дальнейший рост прочности связи обусловлен резонансом с ионным состоянием. Если связь $C-H$ в основном гомеоплярная, то у $N-H$ на нее накладывается ионная структура N^+H^- (гл. VI). Вес структуры с H^+ и вызванная ею стабилизация еще больше в OH и максимальна в галогеноводородах. Напомним, что сродство к электрону растет от азота к фтору. Характерно, что у галогенов при переходе от HF к HJ энергия связи заметно падает от 147 ккал до 63 ккал, в то время как в ряду F_2-J_2 она уменьшается только от 64 ккал до 35 ккал. Это объясняется наличием ионных состояний.

В гидридах щелочных металлов резонанс с ионным состоянием от LiH к CsH растет, а у галогеноводородов он уменьшается. Отсюда понятно, почему в седьмой группе упрочнение связи за счет резонанса делается все меньше и меньше.

Константы молекул гидридов отчетливо обнаруживают периодичность.

Оксиды и нитриды. Молекулы оксидов представляют большой интерес для химии. К сожалению, энергии связей для них известны недостаточно точно. На основании приведенных в табл. 31 данных можно сделать лишь некоторые общие выводы. Энергии оксидов, как правило, заметно больше, чем гидридов, поскольку гомеоплярные связи, по крайней мере двойные, и ионные состояния представлены с большим весом. Наиболее прочны связи в оксидах четвертой группы периодической системы ($CO, SiO \dots$). Это объясняется той же причиной, по которой среди молекул из одинаковых атомов наиболее прочны N_2 и его аналоги (пятая группа). Эти две группы молекул изоэлектронны. В рамках метода молекулярных орбит для них характерен избыток в шесть связывающих электронов. В терминах теории резонанса в оксидах надо учесть три структуры:



Наличие таких трех структур объясняет тот факт, что энергия связи CO больше, чем N_2 , $SiO > P_2$, $GeO > As_2$, $SnO > Sb_2$ и $PbO > Bi_2$. При переходе к нижележащим элементам потенциалы ионизации падают и повышается вес структур $A^+ - O^-$. Так, например, в PbO главную роль играют структуры $Pb=O$ и $Pb^+ - O^-$. Чаще всего в вертикальных группах энергии связей уменьшаются сверху вниз. Это в известной мере связано с отталкиванием атомных остовов. В оксидах щелочноземель-

ТАБЛИЦА 31

Энергии диссоциации (ккал), межатомные расстояния, (Å) и частоты колебаний (см⁻¹) двухатомных молекул оксидов

BeO { (131) 1,33 1487	BO { (210) 1,20 1885	CO { (211) 1,13 2168	NO { 122 ^г 1,15 1906	O ₂ { 117 1,21 1580
MgO { (71) 666	AlO { (97) 1,62 977	SiO { (171) 1,51 1242	PO { (143) 1,49 1231	SO { (119) 1,49 1124
CaO { (83) 1,75 843	ScO { (163) 971	TiO { (159) 1,62 1008	VO { (147) 1,89 1013	CrO { (88) 899
CrO { (620)	GaO { (67) 768	GeO { (159) 986	AsO { (113) 967	SeO { (115) 909
SrO { (120) 1,83 633	YO { (207) 855	ZrO { (180) 1,42 937	SbO { (81) 824	TeO { (131) 796
AgO { (41) 493	InO { (30) 703	PbO { (99) 1,92 722	BiO { (131) 493	
BaO { (145) 1,80 671	LaO { (207) 812			

ных металлов MgO, CaO, SrO и BaO картина иная. Энергия связи растет, повидимому, вследствие заметного увеличения веса ионных состояний, например, $Ba^+ - O^-$ и даже $Ba^{++}O^{--}$. Мы вынуждены ограничиться этими замечаниями, так как большинство опытных данных для оксидов ненадежно. Приведем константы нескольких нитридов:

CN	{	(137,4) т			
		1,17			
		2069			
SiN	{	(143)	PN	{	(145)
		1,57			1,49
		1152			1337
					NS { (136)
					—
					1220

Сопоставим CN, N_2 и NO. Числа электронов в этих молекулах соответственно равны 13, 14 и 15. Восемь электронов каждой молекулы образуют остов $\sigma_{связ}^2 \sigma_{разр.}^2 z\sigma_{связ.}^2 y\sigma_{разр.}^2$. На следующих связывающих орбитах $x\sigma_{связ.}$ и $w\pi_{связ.}$ у CN находится пять электронов, а у N_2 — шесть. В молекуле NO, кроме того, есть один разрыхляющий $v\pi_{разр.}$ -электрон. Максимальное число связывающих электронов имеется в молекуле N_2 (шесть). У этой молекулы наибольшая энергия связи, наибольшая частота и наименьшее межатомное расстояние. Если только опытные данные надежны, то можно сделать следующий любопытный вывод. Наличие лишнего по сравнению с N_2 разрыхляющего электрона в NO уменьшает энергию связи на 48 ккал, а нехватка связывающего электрона у CN понижает его энергию всего на 33 ккал. Таким образом, присутствие разрыхляющего электрона влияет сильнее, чем отсутствие связывающего. Та же закономерность повторяется у SiN, PN и NS.

Энергия связи CS (179 ккал) очень велика, так как в молекуле имеется шесть избыточных связывающих электронов.

Мы не приводим данных для газообразных галогенидов, так как в большинстве случаев их константы известны с малой точностью и не удается обнаружить четкие закономерности.

Молекулярные ионы. Интересно сопоставить свойства некоторых молекул и соответствующих молекулярных ионов. Такие данные приведены в табл. 32.

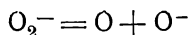
На первый взгляд может показаться странным, что в одних молекулярных ионах связь прочнее, чем в электронейтральных молекулах, а в других — слабее. В рамках метода молекулярных орбит этот кажущийся разницей можно понять. Связь в H_2^+ гораздо слабее, чем в H_2 , так как в первом случае есть только один связывающий электрон, а во втором — два. У N_2 шесть связывающих электронов, а у N_2^+ их только пять. Соответственно, в первом случае энергия связи и частота колебания больше, чем во втором. То же относится к молекулам As_2 и As_2^+ , а также к CO и CO^+ . У кислорода и хлора положение иное. Во внешней оболочке кроме шести связывающих есть еще два разрыхляющих $v\pi_{разр.}$ электрона; при ионизации уходит один из последних электронов, находящихся на самом высоком уровне, так что в O_2^+ остается шесть связывающих и только один разрыхляющий электрон. Это увеличивает энергию связи и частоту и уменьшает межатомное расстояние. Та же причина действует и в Cl_2 .

ТАБЛИЦА 32

Энергии диссоциации (*ккал*), межатомные расстояния (Å) и частоты колебаний (см^{-1}) некоторых двухатомных молекул и соответствующих молекулярных ионов

H_2 {	102,6 0,74 4405	H_2^+ {	61 1,06 2297	Cl_2 {	57 1,99 565	Cl_2^+ {	(101) 1,89 645
N_2 {	170 1,09 2360	N_2^+ {	146 т 1,12 2207	CO {	(211) 1,13 2168	CO^+ {	(150) 1,11 2211
O_2 {	117 1,21 1580	O_2^+ {	149 1,12 1876	NO {	122 1,15 1906	NO^+ {	— 1,07 —
As_2 {	91 — 429	As_2^+ {	(55) — 314				

Для сродства O_2 к электрону имеются несовпадающие данные. Вейсс¹ приводит значение 62 *ккал*, а Казарновский² 18 *ккал*. Мы считаем более надежными последние данные, полученные из энергии решетки KO_2 , построенной, как известно, из ионов K^+ и O_2^- . Расчет Вейсса содержит произвольные оценки теплот гидратации. Если использовать значение 18 *ккал*, а для сродства атома O к электрону — 71 *ккал*, то теплота реакции



оказывается равной ~ 64 *ккал*. Расстояние в O_2^- равно по рентгеновским данным 1,28 Å. Лишний электрон в O_2^- разрыхляющий. Это вызывает понижение энергии связи и увеличение расстояния. И в этом случае добавочный разрыхляющий электрон в O_2^- ослабляет связь (по сравнению с O_2) больше, чем упрочняет ее отсутствие разрыхляющего электрона в O_2^+ . Для NO^+ известно только расстояние. Оно меньше, чем у нейтральной молекулы. Это позволяет предположить, что связь в NO^+ прочнее, чем в NO , как и следует ожидать, так как последний электрон в NO является разрыхляющим.

Мы не будем рассматривать данные для ионов гидридов, так как здесь последовательности расположения связывающих и разрыхляющих электронов недостаточно ясны. Попытки построения электронных конфигураций этих молекул не вполне убедительны. Надо полагать, что упрочнение или ослабление связи при ионизации молекул зависит от того, является ли последний электрон связывающим или разрыхляющим.

Изотопные молекулы. Спектроскопия является надежным методом исследования изотопных молекул. Уже у простейшего элемента, водорода, есть три изотопа: легкий водород ($\text{H}=1$), дейтерий — с атомным весом 2 и тритий с атомным весом 3. Есть элементы с еще большим числом изотопов. Известны молекулы H_2 , HD, D_2 , гидриды с легким и тяжелым водородом. Так как колебательные и вращательные кванты

¹ Weiss, Trans. Far. Soc. 31, 966 (1935).

² Казарновский, ЖФХ 14, 320 (1940).

зависят от масс атомов, то спектры позволяют отличить изотопные разновидности и установить константы молекул каждого вида.

Некоторые данные приведены в табл. 33. Сопоставим, например, H_2 и D_2 . У этих молекул одинаковы все те свойства, которые зависят только от электронов и зарядов ядер, а именно, межатомные расстояния, константы возвращающей силы и т. п. Это понятно, так как их электронные структуры одинаковы. Свойства же, связанные с массой, различны. Так, моменты инерции, зависящие от приведенной массы

$(m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2})$, гораздо больше у дейтеридов. Частота колебания равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \text{ у } H_2 \ m = \frac{1 \cdot 1}{1+1} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}, \text{ у } D_2 \ m = \frac{2 \cdot 2}{2+2} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}.$$

Таким образом, частота колебаний D_2 в $\sqrt{2}$ раза меньше, чем H_2 . Более тяжелые ядра при той же возвращающей силе колеблются с меньшей частотой. Нулевая энергия, равная $\frac{1}{2} h\nu$, также не одинакова. Низшее колебательное состояние D_2 лежит глубже, чем у H_2 , на 1,80 ккал. Опытная энергия диссоциации отсчитывается не от минимума потенциальной кривой, а от низшего колебательного уровня (т. е. от $\frac{h\nu}{2}$). Поэтому разница энергий диссоциации H_2 и D_2 , как видно из таблицы, равна разнице их нулевых энергий.

ТАБЛИЦА 33

Константы гидридов с легким и тяжелым водородом

Молекула	Приведенная масса в ат. ед.	Энергия диссоциации ккал	Нулевая ¹ энергия ккал	Межатомное расстояние Å	Момент инерции $г \cdot см^2 \cdot 10^{40}$	Силовая константа $\frac{дин}{см} \cdot 10^{-5}$	Частота колебания $см^{-1}$
H_2	0,5	102,6	6,18	0,74	—	5,71	4405
HD	0,67	103,9	5,36	0,74	—	5,75	3817
D_2	1	105,1	4,39	0,74	—	5,73	3119
LiH	0,88	(58)	1,99	1,60	3,68	1,02	1405
LiD	1,51	(58)	1,51	1,60	6,53	1,03	1065
NaH	0,96	(5)	1,66	1,89	5,65	0,77	1170
NaD	1,84	(5)	1,17	1,89	10,81	0,74	825
CH	0,92	80	4,01	1,12	1,91	4,33	2824
CD	1,72	81	2,96	1,12	—	4,33	2073
OH	0,94	99	5,29	0,97	1,45	7,70	3728
OD	1,77	—	—	0,97	—	—	—
HCl	0,99	102	4,21	1,27	2,61	5,11	2989
DCl	1,99	103	3,03	1,27	5,08	—	(2091)
HJ	~1	63	3,24	1,61	4,31	3,11	2309
DJ	~2	—	2,31	—	—	—	—

¹ Некоторые значения нулевой энергии вычислены с учетом фактора ангармоничности по формуле $E = h\nu_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \alpha \right)$.

Точно так же и энергия активации химических реакций больше в случае дейтерия. Кроме того, молекулы тяжелого водорода D_2 имеют меньшую скорость и реже сталкиваются. Оба эти фактора снижают скорость реакции с D_2 по сравнению с H_2 . Отличие изотопных молекул H_2 и D_2 наиболее ярко, так как в этом случае отношение масс изотопов максимально. В других молекулах разница меньше.

36. Орто- и параводород

Квантовая механика привела к совершенно неожиданному для химиков выводу, что даже чистый (без изотопных примесей) молекулярный водород H_2 в действительности является смесью молекул двух видов¹.

Существование двух видов водорода связано с тем, что спин является не только свойством электронов, но и ядер. В молекуле H_2 возможны две ориентации ядерных спинов — антипараллельная ($\uparrow\downarrow$) и параллельная ($\uparrow\uparrow$). Соответственно этому есть два вида молекул водорода. Модификация с антипараллельными спинами называется *параводородом*, а с параллельными *ортоводородом*. Экспериментальное подтверждение этого было подлинным триумфом квантовой механики.

Еще в 1924 г. Мекке наблюдал необъяснимое тогда чередование интенсивности ротационных линий в спектре H_2 . Также не удавалось объяснить температурный ход теплоемкости H_2 , хотя этому вопросу были посвящены работы таких физиков, как Эйнштейн и Эренфест. После появления новой квантовой механики все эти „водородные трудности“ были устранены.

Прямыми опытами существование двух форм водорода было доказано Бонгеффером и Гартеком, а также Эйкенем и Гиллером. Подробное изложение всего материала по орто- и параводороду можно найти в монографии Фаркаса².

Полная волновая функция молекулы водорода должна описать:

- а) движение электронов в пространстве,
- б) спиновое состояние электронов,
- в) колебание ядер,
- г) вращение ядер,
- д) спиновое состояние ядер.

В первом приближении все эти виды движения можно считать друг от друга независимыми и представить полную волновую функцию как произведение пяти отдельных функций

$$\Phi = \left(\begin{matrix} 1 \\ \text{Электронная} \\ \text{координатная} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 2 \\ \text{Электронная} \\ \text{спиновая} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 3 \\ \text{Колебательная} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 4 \\ \text{Вращательная} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 5 \\ \text{Ядерная} \\ \text{спиновая} \end{matrix} \right)$$

Электроны подчиняются принципу Паули, который требует, чтобы полная волновая функция была антисимметрична по отношению к перестановке электронов. Это означает, что если переставить электроны (первый на место второго и второй на место первого), то Φ должна изменить знак (в отличие от симметричной функции, остающейся при

¹ Heisenberg, Z. Phys. 41, 239 (1927); Hund, ibid. 42, 93 (1927).

² Фаркас, Ортоводород, параводород, тяжелый водород, М. 1936; см. также Глессстон, Успехи общей химии, М. — Л. (1941).

перестановке неизменной). Рассмотрим свойства симметрии каждой из пяти функций, составляющих Φ , по отношению к электронам. Колебательная (3), вращательная (4) и ядерная спиновая (5) функции вообще не зависят от электронов. Поэтому на них никак не сказывается перестановка последних и, следовательно, все эти три функции (3, 4, 5) симметричны в электронах. Электронная координатная функция молекулы (1):

$$\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) \quad (11)$$

при перемене мест электронов переходит в

$$\psi_1' = \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_b(2)\psi_a(1) \quad (12)$$

(переставляются номера, а не индексы, т. е. электроны, а не ядра). Как видно

$$\psi_1' = \psi_1, \quad (13)$$

т. е. функция не меняется: она симметрична.

Электронная спиновая функция в молекуле (2) антисимметрична. Знаки отдельных частей Φ после перестановки электронов будут:

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ (+) & (-) & (+) & (+) & (+) \end{matrix} = (-),$$

так что Φ в целом антисимметрична в электронах. Принцип Паули распространяется и на протоны. Это значит, что Φ должна быть антисимметрична и по отношению к перестановке ядер. Проследим поведение отдельных частей Φ . В этом случае электронная координатная функция (1) симметрична в ядрах. Действительно, поменяв местами ядра в (1), получаем:

$$\psi_1'' = \psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (14)$$

(переставляются индексы a и b , но не номера, т. е. ядра, а не электроны). Эта функция также тождественна с ψ_1 . Электронная спиновая функция (2) не зависит от ядер и, следовательно, симметрична. Колебательная функция (3) по природе своей всегда симметрична по отношению к перестановке ядер. Вращательная (4) и ядерная спиновая (5) функции могут быть и симметричными и антисимметричными в ядрах. Если одна из них симметрична, то другая обязательно должна быть антисимметрична для того, чтобы полная волновая функция была антисимметрична. Свойства спиновых функций уже известны нам из рассмотрения спинов электронов. Они справедливы и для протонов. Если спины ориентированы антипараллельно (параводород), то есть одна антисимметричная функция ¹

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (15)$$

Напомним: запись $\alpha(1)$ означает, что первая частица (протон) имеет спин $+1/2$, запись $\beta(2)$ — что вторая частица имеет спин $-1/2$. В этом случае вращательная функция должна быть симметрична. После перестановки ядер получаем следующее распределение знаков

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ (+) & (+) & (+) & (+) & (-) \end{matrix} = (-)$$

¹ См. гл. III, 13.

Полная волновая функция Φ , как и требуется, меняет знак на обратный. При параллельной установке спинов протонов (ортоводород) есть три симметричные спиновые функции

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2), \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2). \end{array} \right\} \quad (16)$$

При симметричной спиновой функции вращательная функция должна быть антисимметричной. Перестановка ядер приводит в этом случае к следующему распределению знаков:

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \\ (+) & (+) & (+) & (-) & (+) & = (-) \end{array}$$

При решении уравнения Шредингера для вращающейся молекулы (ротатора) оказывается, что симметричными являются волновые функции, отвечающие четным значениям вращательного квантового числа, а именно $K = 0, 2, 4, 6 \dots$. Антисимметричные вращательные функции соответствуют нечетным квантовым числам $K = 1, 3, 5, 7 \dots$. Энергия вращения, как было указано выше, может принимать значения

$$E_K = \frac{K(K+1)h^2}{8\pi^2I} = K(K+1)B, \quad (17)$$

где $B = \frac{h^2}{8\pi^2I}$.

Таким образом молекулы параводорода могут иметь энергии

K	0	2	4	6	8	...
E_K	0	$6B$	$20B$	$42B$	$72B$...

Молекулы ортоводорода:

K	1	3	5	7	9	...
E_K	$2B$	$12B$	$30B$	$56B$	$90B$...

Орто- и пара-модификации обладают разным количеством ротационной энергии (табл. 35, столбцы 2 и 3) и, следовательно, разными теплоемкостями $c = \frac{dE}{dT}$. Поэтому свойства, зависящие от теплоемкости, например теплопроводность, у них не одинаковы. На этом основан метод их идентификации.

При каждой температуре в состоянии термодинамического равновесия есть строго определенное соотношение между числом орто- и пара-молекул. При абсолютном нуле молекулы должны находиться на низшем уровне с $K = 0$, так что равновесной является только пара-модификация. При более высоких температурах молекулы могут существовать как на четных, так и на нечетных уровнях и, следовательно, имеются обе формы. Число молекул в состоянии с номером K

согласно статистической механике пропорционально $p_K e^{-E_K/kT}$, где p_K — так называемый статистический вес состояния K , т. е. число, показывающее, сколькими способами оно может осуществиться. В статистическом весе каждого состояния нужно учесть отдельно вращательную и отдельно спиновую части:

$$p_K = p_{K_{rot}} p_S. \quad (18)$$

Каждое вращательное состояние с номером K осуществляется $2K + 1$ способами:

$$p_{K_{rot}} = 2K + 1. \quad (19)$$

Это отвечает $2K + 1$ возможностям ориентации углового момента. Что касается спинового состояния, то для антипараллельной ориентации $\downarrow\uparrow$ (параводород) есть только одна возможность (суммарный спин равен нулю) и есть только одна проекция ($\sigma = 0$). Для параллельной ориентации спинов ядер

$$p_S = 3 \quad (20)$$

суммарный спин равен единице и возможны три проекции $+1$, -1 и 0 . Таким образом, полный статистический вес четных состояний (пара) равен

$$p_{K_{четн.}} = 2K + 1, \quad (21)$$

а нечетных (орто)

$$p_{K_{неч.}} = 3(2K + 1). \quad (22)$$

Отношение числа молекул пара- и ортоводорода равно:

$$\beta = \frac{[pH_2]}{[oH_2]} = \frac{\sum_{K=0, 2, 4, 6 \dots} p_K e^{-\frac{E_K}{kT}}}{\sum_{K=1, 3, 5, 7 \dots} p_K e^{-\frac{E_K}{kT}}} = \frac{\sum_{K=0, 2, 4, 6 \dots} (2K + 1) e^{-\frac{K(K+1)B}{kT}}}{\sum_{K=1, 3, 5, 7 \dots} 3(2K + 1) e^{-\frac{K(K+1)B}{kT}}}. \quad (23)$$

Для низшего уровня $K = 0$ соответствующее слагаемое равно 1.

Для $K = 1$ имеем $3(2 + 1)e^{-\frac{2B}{kT}}$, для $K = 2$ имеем $5e^{-\frac{6B}{kT}}$ и т. д. Из (23) следует, что

$$\beta = \frac{1 + 5e^{-6B/kT} + 9e^{-20B/kT} + 13e^{-12B/kT} + \dots}{3(3e^{-2B/kT} + 7e^{-12B/kT} + 11e^{-30B/kT} + \dots)}. \quad (24)$$

При высоких температурах число орто-молекул в три раза больше, чем пара, так как при этих условиях отношение определяется только вероятностями осуществления данных конфигураций спинов.

Из спектральных данных известно, что $B = 1,19 \cdot 10^{-14} \frac{\text{э} \cdot \text{см}^2}{\text{сек}^2}$. Вычисленные по формуле (24) значения β и процент параводорода при разных температурах приведены в табл. 34.

ТАБЛИЦА 34
Содержание параводорода при разных температурах

Т° К	β	Содержание параводорода %	Т° К	β	Содержание параводорода %
0	—	100	100	0,6262	38,51
20	554,8	99,82	150	0,3994	28,54
30	32,1	96,98	210	0,3463	25,72
40	7,78	88,61	273	0,3357	25,13
50	3,327	79,89	∞	0,3333	25,00
75	1,077	51,86			

Обыкновенный водород при комнатной температуре является термодинамически равновесной смесью, содержащей 25% пара- и 75% ортомолекул. Превращение одной модификации в другую вообще не идет самопроизвольно, вернее идет крайне медленно. Это объясняется тем, что переход из четного на нечетный уровень сопряжен с изменением ориентации спинов. По расчету Вигнера¹ вероятность орто-пара превращения при поглощении света крайне ничтожна. Если охладить обыкновенный водород, то сохраняется прежнее соотношение орто- и парамолекул. Между тем, процент параводорода должен расти. Это значит, что обыкновенный водород при низких температурах не находится в термодинамическом равновесии. Именно это обстоятельство позволило Деннисону объяснить температурный ход теплоемкости водорода. В табл. 35 приведена ротационная энергия чистых форм, равновесной смеси и так называемого обыкновенного водорода.

ТАБЛИЦА 35
Ротационная энергия водорода (кал)

Т° К	Чистый параводород	Чистый ортоводород	Равновесная смесь	Обыкновенный водород
0	0,00	337,17	0,00	252,88
20	0,00	337,17	0,63	252,88
50	0,20	337,18	78,38	252,94
100	30,56	338,59	219,78	262,17
200	290,22	393,59	366,76	367,75
273,1	473,34	502,16	494,84	494,91
298,1	529,12	546,92	542,46	542,47

Даже при абсолютном нуле сохраняются обе модификации, хотя термодинамически ортоводород уже запрещен. Каждая модификация собирается в своем низшем состоянии. Те молекулы, которые были прежде

¹ Wigner, Z. phys. Ch. B. 23, 28 (1933).

на нечетных уровнях (орто-форма), теперь имеют $K = 1$, а молекулы параводорода $K = 0$. Имеется остаточная энтропия, равная $4,39 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{г-мол}}$.

(Энтропия ортоводорода плюс энтропия смешения двух модификаций. Чистый параводород имел бы энтропию, равную нулю.) Превращение одного вида молекул в другой, называемое орто-пара-конверсией, ускоряется катализаторами. Таковыми являются активный уголь и парамагнитные ионы и молекулы. В последнем случае переход вызывается, по видимому, обращением спина ядра под влиянием очень сильного неоднородного магнитного поля. Парамагнитные катализаторы используются для получения равновесных орто-пара-смесей при разных температурах. Интересно отметить, что в настоящее время можно судить о парамагнетизме некоторых веществ по вызываемой ими орто-пара-конверсии. Этим путем, например, устанавливалось наличие холостых электронов в органических радикалах. Орто- и пара-модификации известны также для D_2 , N_2 и изотопных молекул Cl_2^{35} , Br_2^{79} .

ГЛАВА IX

ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

37. Эффект Рамана-Мандельштама-Ландсберга

Анализ спектра многоатомной молекулы представляет громадные трудности. Движение ядер в многоатомной молекуле очень сложно. Если молекула состоит из n атомов, то полное число степеней свободы движения в пространстве равно $3n$. Из них три степени свободы приходится на долю поступательного движения всей молекулы в целом и три на долю вращательного движения молекулы вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. В многоатомных молекулах имеется три момента инерции. Это усложняет картину ротационного спектра, так как появляется несколько наборов вращательных термов.

Число колебаний равно $3n - 6$. В частном случае, если все атомы в молекуле лежат на одной прямой (двухатомные молекулы, CO_2 , C_2H_2), то имеются только две степени свободы вращения¹. Число колебаний равно в этом случае $3n - 5$. В каждом колебании одновременно принимают участие все атомы. Но колебания в молекуле можно разложить на определенные простые движения, которые называются нормальными колебаниями. Они характеризуются тем, что все атомы движутся вдоль прямых линий. В один момент времени все ядра находятся в равновесных положениях, а в другой — одновременно достигают максимальных смещений, т. е. все атомы колеблются с одинаковой частотой и фазой. Энергия системы аддитивно складывается из энергий отдельных колебаний. Любое сложное движение ядер можно представить как наложение нормальных колебаний.

Для большинства молекул известны формы нормальных колебаний, которые показывают, в каком направлении смещается во время данного колебания каждый атом. Иногда несколько нормальных колебаний имеют одинаковую частоту. Они все вместе рассматриваются как одно вырожденное. К физическому смыслу этого вырождения мы вернемся ниже при рассмотрении конкретных примеров.

Колебания в многоатомных молекулах можно разделить на два типа. К одному из них относятся так называемые *валентные* колебания, когда

¹ Два вращательных движения вокруг двух осей, перпендикулярных к линии, соединяющей атомы. Третья ось вращения совпадает с осью молекулы. Момент инерции относительно нее очень мал. Следовательно, соответствующий квант вращения очень велик и оно фактически вырождено. Именно по этой причине s_v двухатомных молекул равно ~ 5 ккал. Оба момента инерции двухатомных молекул равны друг другу.

атомы двигаются вдоль линий связей и меняются лишь межъядерные расстояния. Другие колебания, при которых деформируются валентные углы, называются *деформационными*.

Многообразие колебательных и вращательных термов сильно затрудняет интерпретацию опытных данных. Электронные спектры многоатомных молекул это еще *terra incognita*. Из инфракрасных вращательных и колебательных спектров найдены расстояния, валентные углы и частоты колебаний ограниченного числа простых молекул. Трудности эксперимента и расшифровки сильно суживают возможности этого метода. К тому же, как мы увидим дальше, инфракрасный спектр не полон.

Исключительно важное значение имеет открытие, сделанное Манделштамом и Ландсбергом в Москве и, одновременно, Раманом в Калькутте, известное под названием комбинационного рассеяния света или раман-эффекта. Благодаря этому открытию стало возможным с помощью несложной методики найти частоты колебаний многоатомных молекул.

Уже давно было известно явление рассеяния света молекулами. Но до открытия Рамана считалось, что частоты рассеянного света совпадают с частотами падающего. Однако тщательный анализ рассеянного света показывает, что наряду с этими неизмененными частотами в спектре появляются новые дополнительные линии с другими длинами волн. На фотографиях спектра рассеяния около каждой линии, отвечающей частоте падающего (возбуждающего) света, появляется группа слабых линий-спутников (сателлитов), расположенных симметрично по обе стороны от исходной линии. Разность между падающей частотой ν_0 и частотой дополнительной рамановской линии ν_1 ($\nu_0 - \nu_1 = \Delta\nu$) не зависит от ν_0 , а только от природы рассеивающего вещества.

Элементарная теория этого эффекта заключается в следующем. Пусть энергия молекулы до освещения равна E_0 . Поглощая квант света $h\nu_0$, молекула переходит в некоторое возбужденное состояние с энергией E_2 :

$$E_2 = E_0 + h\nu_0. \quad (1)$$

Теперь она может испустить тот же квант $h\nu_0$ и вернуться обратно в исходное состояние. Однако молекула может также испустить квант не $h\nu_0$, а $h\nu_1$ и вернуться не на прежний уровень E_0 , а на другой E_1

$$E_0 + h\nu_0 = E_1 + h\nu_1 \quad (2)$$

или

$$E_1 - E_0 = h\nu_0 - h\nu_1 = h\Delta\nu. \quad (3)$$

Иначе говоря, молекула поглотила энергию $h\Delta\nu$ и перешла из состояния E_0 в новое — E_1 (рис. 31). Так, например, при освещении CCl_4 ртутной линией $22\,938 \text{ см}^{-1}$ в спектре наблюдается наряду с этой также и новая линия $22\,623 \text{ см}^{-1}$. Частота $315 \text{ см}^{-1} = \nu_0 - \nu_1$ отвечает переходу с одного колебательного уровня молекулы на другой.

В раман-спектре обычно наблюдаются колебательные, а иногда и вращательные переходы соответствующих молекул, лежащие чаще всего в интервале от нескольких десятков до 4400 см^{-1} , т. е. в инфракрасной части. Преимущество раман-спектроскопии в том, что она позволяет наблюдать эти частоты в видимой части спектра, как раз-

ность частот двух близлежащих линий. Но отсюда нельзя сделать вывод, что раман-спектр полностью заменяет инфракрасный. Эти методы не конкурируют, а взаимно дополняют друг друга, так как в раман-спектре могут наблюдаться такие переходы, которые запрещены в инфракрасном, и наоборот. Поэтому большую пользу приносит сопоставление обоих методов и их взаимная проверка.

Вообще говоря, в спектре может наблюдаться не только частота ν_1 , пониженная по сравнению с возбуждающей, но и другая частота ν_2 , большая, чем ν_0 :

$$\nu_2 - \nu_0 = \nu_0 - \nu_1. \quad (4)$$

Это значит, что испускается квант света $h\nu_2$ больше поглощенного $h\nu_0$. Такое явление может иметь место в том случае, если первоначально молекула уже была на возбужденном уровне, а после поглощения света она вернулась в более низкое состояние.

Линии-спутники с меньшей частотой, т. е. смещенные в красную сторону, называются *стоксовыми*, а линии с повышенной частотой, смещенные в фиолетовую сторону, — *антистоксовыми*.

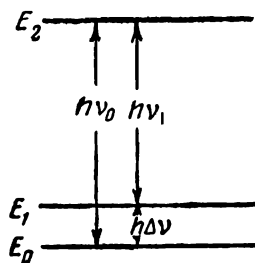


Рис. 31. Схема эффекта Рамана.

Интенсивности раман-линий вообще малы по сравнению с интенсивностью возбуждающей линии. Легко понять, что интенсивность антистоксовой линии во много раз меньше соответствующей стоксовой, поскольку мало вероятно, что молекула первоначально уже находилась на возбужденном уровне. Число молекул в основном состоянии с энергией E_0 и в возбужденном E_1 определяется законом Больцмана. Интенсивности двух спутников относятся приблизительно как

$$\frac{I_{\text{фиол.}}}{I_{\text{красн.}}} \approx \frac{N_{\text{возб.}}}{N_{\text{осн.}}} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = e^{-\frac{h\Delta\nu}{kT}}. \quad (5)$$

Некоторые особенности инфракрасных и раман-спектров легче понять, если воспользоваться старыми классическими представлениями. Согласно классической теории электромагнитную энергию излучает колеблющийся диполь. Точно так же диполь может поглощать омывающие его электромагнитные волны. У таких молекул, как H_2 или O_2 , ни в равновесном положении, ни при колебании, т. е. при удалении или сближении ядер, нет дипольного момента. Поэтому они не должны ни поглощать, ни излучать.

Возможно, однако, что молекула в равновесном положении не имеет момента, но он возникает при колебании. Это имеет место в CO_2 . В равновесной конфигурации атомы расположены на одной прямой. У атомов кислорода есть, повидимому, избыток отрицательного заряда, а у углерода — положительного. Но центры тяжести плюсов и минусов совпадают. Молекула бездипольна.

Рассмотрим деформационное колебание, когда атом углерода смещается кверху от оси молекулы, а атомы кислорода книзу. Линейная молекула становится изогнутой; валентный угол деформируется. После достижения максимума смещения атом углерода начинает двигаться

вниз, а атомы кислорода кверху (рис. 32). При таком колебании центры тяжести плюсов и минусов расходятся, т. е. возникает периодически меняющийся дипольный момент. Это означает, что свет соответствующей частоты будет поглощаться и излучаться. Такое колебание, как говорят, активно в инфракрасном спектре.

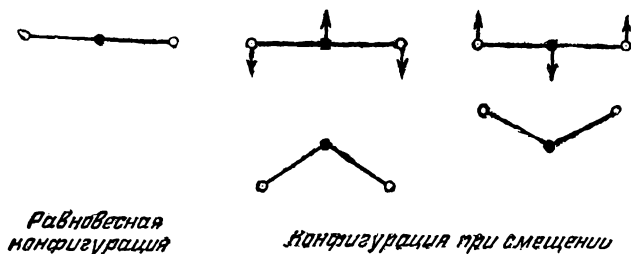


Рис. 32. Деформационное колебание CO_2 .

Рассмотрим теперь другой тип колебания, когда молекула остается линейной и атомы кислорода то удаляются от атома углерода, то приближаются к нему (рис. 33). Как видно, в процессе такого колебания дипольный момент все время равен нулю, так как молекула остается линейной и симметричной. Это так называемое *полносимметрическое* колебание не будет проявляться в инфракрасном спектре молекулы.

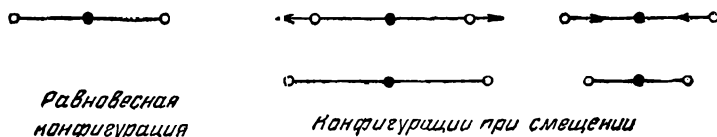


Рис. 33. Полносимметрическое колебание CO_2 .

В отношении раман-эффекта дело обстоит иначе. Под действием падающего света заряды в молекуле смещаются и в ней наводится (индуцируется) дипольный момент, величина которого пропорциональна действующей силе:

$$m = \alpha F, \quad (6)$$

где α — поляризуемость, являющаяся в основном мерой смещения электронов. Поле света с частотой ν_0 периодически и меняется со временем по следующему закону:

$$F = F_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует, что

$$m = \alpha F_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (8)$$

В процессе колебания меняются конфигурации ядер и, следовательно, силы, действующие на электроны. Поэтому нет оснований считать, что величина α остается при колебании неизменной. В действительности поляризуемость меняется. В первом приближении при малых смещениях можно воспользоваться следующим выражением для α :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_4 x. \quad (9)$$

Это значит, что поляризуемость складывается из α_0 (поляризуемости в равновесном положении) и некоторой добавочной части $\alpha_1 x$, пропорциональной смещению. При малых смещениях колебания можно рассматривать как гармонические. Следовательно, смещение x равно:

$$x = x_0 \cos 2\pi\nu_1 t, \quad (10)$$

где ν_1 — собственная частота колебания молекулы. Из (8), (9) и (10) получаем:

$$\begin{aligned} m &= [\alpha_0 + \alpha_1 x_0 \cos 2\pi\nu_1 t] F_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \\ &= \alpha_0 F_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_1 F_0 x_0 \cos 2\pi\nu_1 t \cos 2\pi\nu_0 t. \end{aligned} \quad (11)$$

Применяя известное выражение

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \cos (\alpha + \beta) + \frac{1}{2} \cos (\alpha - \beta), \quad (12)$$

получаем

$$\begin{aligned} m &= \alpha_0 F_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 F_0 x_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1) t + \\ &+ \frac{1}{2} \alpha_1 F_0 x_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1) t. \end{aligned} \quad (13)$$

Из (13) видно, что индуцированный момент складывается из трех периодически меняющихся моментов с частотами ν_0 , $\nu_0 + \nu_1$ и $\nu_0 - \nu_1$. Таким образом, молекула должна излучать не только свет с поглощенной частотой ν_0 , но и с частотами $\nu_0 + \nu_1$ и $\nu_0 - \nu_1$. Первая из них больше поглощенной, а вторая меньше на величину собственной частоты колебания. В этом состоит элементарное приближенное классическое объяснение раман-эффекта¹. Таким образом, рамановские линии появляются благодаря изменению поляризуемости при колебании.

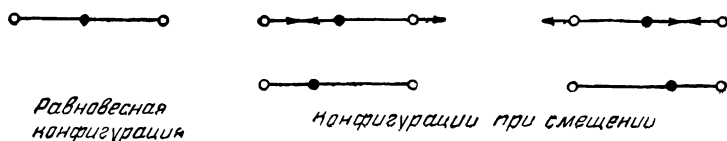


Рис. 34. Несимметрическое колебание CO_2 .

Вернемся к рассмотренному полностью симметрическому колебанию CO_2 . При изменении расстояний $\text{C}—\text{O}$ меняется поле, в котором находятся электроны, а следовательно, и поляризуемость. Это колебание, неактивное в инфракрасном спектре, будет появляться в раман-спектре. Но возможны такие колебания молекулы, при которых поляризуемость не меняется. Таково, например, рассмотренное выше деформационное колебание CO_2 . Оно не активно в раман-спектре. В молекуле CO_2 есть еще одно колебание (рис. 34), когда атом C сближается с одним из атомов кислорода и удаляется от другого. Легко видеть, что когда одно расстояние $\text{C}=\text{O}$ уменьшается, а другое увеличивается, в моле-

¹ Более сложная функция для α позволяет объяснить ряд деталей, как, например, возникновение обертонов, а именно слабых линий с частотами $\nu_0 + 2\nu_1$, $\nu_0 - 2\nu_1$ и т. д.

куле появляется электрический момент, так что это колебание, называемое *несимметрическим*, активно в инфракрасном спектре.

Мы познакомились со всеми возможными нормальными колебаниями CO_2 . По формуле $3n - 5$ их должно быть $3 \cdot 3 - 5 = 4$. Но деформационное колебание дважды вырождено. Оно может происходить в любой плоскости, проходящей через ось молекулы. Но каждое такое колебание можно представить как наложение двух колебаний во взаимно перпендикулярных плоскостях (например, в плоскости чертежа и перпендикулярной к ней). Реальный спектр молекулы CO_2 оказывается несколько сложнее. Появляется ряд дополнительных частот, не предусмотренных элементарной теорией.

38. Характеристические частоты

Расшифровка частот сложных молекул представляет громадные трудности. Задачи, которые ставят физики, а именно: получение полного спектра, отнесение его частот к определенным колебаниям и вычисление молекулярных констант, можно решить лишь для небольшого числа сравнительно простых молекул. Для сложных органических соединений это неосуществимо. Здесь нужен сравнительный метод исследования. Изучают спектр какого-либо вещества, затем постепенно замещают одни атомы другими атомами или группами и следят за ходом изменения частот в аналогично построенных веществах, например в гомологических рядах. Это дает возможность обнаружить ряд закономерностей. Выявление сходства и различия в колебательных спектрах является основной руководящей идеей в применении раман-эффекта к структурным проблемам.

Существуют частоты, повторяющиеся у всех соединений данного класса. Так, например, у всех предельных меркаптанов есть частота $2570-2575 \text{ см}^{-1}$. В спектре H_2S находят частоту 2578 см^{-1} . В углеводородах в данной области нет ни одной линии. Отсюда напрашивается вывод, что частота $2573 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ характерна для связи $\text{S}-\text{H}$. Уже на этом примере видно, какое значение может иметь раман-спектроскопия для обнаружения и идентификации определенной химической связи. Точно так же группы $\text{C}\equiv\text{N}$, NH_2 и др. имеют присущие им частоты. Табл. 36 иллюстрирует это положение.

ТАБЛИЦА 36
Характеристические частоты (см^{-1})

R	Меркаптаны RSH	Нитрилы RCN	Амины RNH_2	
CH_3	2572	2249	3372	3315
C_2H_5	2570	2243	3369	3310
C_3H_7	2575	2244	3377	3320
C_4H_9	2575	2240	3371	3319
C_5H_{11}	2573	2242	?	3320
Среднее	2573	2244	3372	3315

Постоянство частот позволяет сделать вывод, что соответствующие колебания обусловлены, в основном, одной определенной группой или связью и не зависят (или очень мало зависят) от остальной части молекулы и от места в гомологическом ряду. Такие частоты, сопутствующие данной группе или связи, называются *характеристическими*.

Мы знаем, что каждое колебание является сложным в том смысле, что в нем участвуют все атомы. Но может случиться, что колебание сосредоточено, главным образом, в одном звене, а остальные атомы не играют существенной роли. Частота такого колебания практически не зависит от рода и числа остальных атомов. Именно по этой причине частота S—H-связи сохраняется во всех гомологах независимо от длины углеводородной цепочки.

Понятие характеристических частот очень существенно. Оно позволяет разобраться в спектре, приписать его линии определенным связям и по изменению частот выяснять структурные особенности молекулы.

Так можно доказать наличие или отсутствие двойной связи $C=C$ или тройной связи $C\equiv C$ и т. д. Некоторые изменения характеристических частот являются в ряде случаев указанием на резонанс нескольких валентных структур. Раман-линии могут служить индикатором на химическую связь.

Но оперировать характеристическими частотами надо с осторожностью. Сохранение частоты не всегда обязательно. Локализовать колебание можно только при некоторых определенных для каждого конкретного случая условиях. Последние зависят от масс соседних атомов, характера связей и т. д. Качественно можно говорить об интервале характеристичности данной частоты. В других условиях большое участие в том же нормальном колебании принимают не только атомы данной связи, но и остальная часть молекулы.

Совокупность опытных данных позволяет произвести так называемое отнесение частот. Наблюдающиеся линии можно приписать определенным колебаниям и связям. Так, например, частоты больше 2500 см^{-1} характерны для связей с самым легким из элементов, т. е. с водородом. Валентные колебания связей C—H лежат в интервале $2800\text{—}3300\text{ см}^{-1}$, N—H $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, O—H $3350\text{—}3450\text{ см}^{-1}$ и S—H 2570 см^{-1} . Частоты валентных колебаний ординарных связей тяжелых атомов имеют меньшие значения. Как правило, частоты деформационных колебаний ниже, чем валентных. Так, например, колебания в группах CH_3 и CH_2 , связанные с изменением валентного угла H—C—H, лежат около $1300\text{—}1450\text{ см}^{-1}$, деформационные колебания связей C—H относительно углеродной цепи (угол C—C—H) — в интервале $800\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания цепи C—C (угол C—C—C) $\sim 300\text{—}400\text{ см}^{-1}$.

При рассмотрении двухатомных молекул мы видели, что частоты колебаний растут с увеличением кратности связи. Та же закономерность наблюдается и в многоатомных молекулах. Частоты ординарных связей C—C лежат между 800 и 1200 см^{-1} . Двойной связи $C=C$ сопутствует частота $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, а тройной $\sim 2100\text{ см}^{-1}$. Такой же ход повторяется и в других связях.

ТАБЛИЦА 37

Частоты кратных связей ($см^{-1}$)

Молекула	Связь	Частота
Тройные связи (6 связывающих электронов)		
HC≡CH	C≡C	1960
CO	C≡O	2150
RCN	C≡N	2250
Окись азота (5 связывающих электронов)		
NO	N≡O	1906
Двойные связи (4 связывающих электрона)		
CH ₂ =CH ₂	C=C	1620
R ₂ CO	C=O	1720
CH ₃ CHNOH	C=N	1650
CH ₃ ONO	N=O	1640
Ординарные связи (2 связывающих электрона)		
CH ₃ CH ₃	C—C	990
CH ₃ OH	C—O	1030
CH ₃ NH ₂	C—N	1030
NH ₂ OH	N—O	1000

В табл. 37 приведены округленные значения частот ординарных, двойных и тройных связей. При сравнении сразу видно, что частоты связей разной кратности лежат в разграниченных областях: частоты ординарных связей ~ 1000 $см^{-1}$, двойных ~ 1600 $см^{-1}$ и тройных ~ 2000 $см^{-1}$. Константы силы заметно растут при переходе от ординарных к двойной и тройной связям. Сопоставление, произведенное в табл. 37, имеет лишь качественный смысл. Локализация колебания в данной связи является приближением. Кроме того, некоторые из приведенных связей благодаря резонансу не чисто двойные или тройные, как, например, в CO, R₂CO и т. д. При переходе к другим соединениям частоты могут несколько меняться. Но они все же остаются в ограниченной области. Последнее обстоятельство оправдывает разделение частот по кратности связи.

Проследим, как меняются частоты разных связей при замещении.

Карбонильная связь. Двойная связь C=O представляет с этой точки зрения большой интерес. Раман-спектры соединений, содержащих карбонильную группу, были предметом обстоятельного исследования многих авторов.

В рядах предельных кетонов независимо от длины углеводородной цепи сохраняется частота ~ 1710 $см^{-1}$, а в альдегидах ~ 1720 $см^{-1}$. Такое же постоянство характерно и для других соединений, например для карбоновых кислот, сложных эфиров, хлорангидридов кислот и др. (табл. 38).

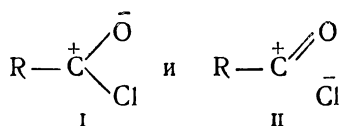
ТАБЛИЦА 38
Частота связи C = O (см⁻¹)

R	RCOCH ₃	RCHO	RCOOH	RCOCCH ₃	RCOOC ₂ H ₅	RCOCl
CH ₃	1706	1715	1663	1736	1736	1798
C ₂ H ₅	1711	1722	1651	1735	1731	1786
nC ₃ H ₇	1710	1718	1654	1734	1731	1791
iC ₃ H ₇	1709	1721	1649	1733	1729	—
nC ₄ H ₉	1709	1717	1652	1732	1731	1792
iC ₄ H ₉	1709	1717	1652	1732	1734	—
втор. C ₄ H ₉	1708	1718	1646	1732	1728	—
трет. C ₄ H ₉	1702	1721	1645	1729	1728	—
nC ₅ H ₁₁	1709	1720	1653	1738	1734	—
iC ₅ H ₁₁	1709	1720	1653	1738	1734	1794
втор. C ₅ H ₁₁	1701	1725	1643	1728	1721	—
nC ₆ H ₁₃	1710	1721	1654	1737	1732	—
nC ₇ H ₁₅	—	1723	1652	1734	1737	—
nC ₈ H ₁₇	—	1721	1654	1736	—	—
nC ₉ H ₁₉	1710	1722	1649	1737	—	—

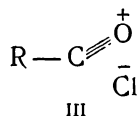
Сравним кетоны, карбоновые кислоты и хлорангидриды. В кислотах частота C=O заметно понижена (1650 см⁻¹ вместо 1710 см⁻¹), а в хлорангидридах повышена до 1790 см⁻¹. В кетонах имеется внутренний резонанс в карбонильной связи CO (>C=O и >C⁺—O⁻).

Внешний резонанс $\left(\overset{+}{\text{H}} \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}} \right)$ играет менее существенную роль.

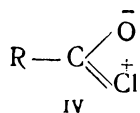
В хлорангидридах благодаря появлению галогена, сильно конкурирующего по своей электроотрицательности с кислородом, появляются новые возможности для резонанса. Кроме внутреннего резонанса в связях C=O и C—Cl:



возникает, повидимому, новая структура, в которой хлор отрицателен не за счет углерода, а за счет кислорода (III)

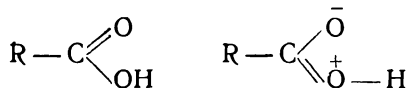


Таким образом, связь C—O становится частично тройной. Кратность растёт и, как показывает опыт, увеличивается частота. Другая структура (IV)



представлена вероятно в меньшей степени, чем (III), вследствие большего сродства хлора к электрону.

В кислотах положение иное. Появляется дополнительный внешний резонанс с гидроксильным кислородом:



Вследствие этого в карбонильной группе растёт вес ординарной связи, кратность уменьшается и, как показывает опыт, частота понижена.

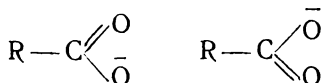
ТАБЛИЦА 39

Частоты связей в карбоновых кислотах и их солях

Молекула	Частоты см^{-1}		
HCOOH	1400	—	1657
HCOONa	1351	—	—
CH ₃ COOH	1370	1436	1666
CH ₃ COONa	1347	1413	—

В анионах карбоновых кислот нет карбонильной частоты. У них сохраняются частоты 1350—1400 см^{-1} , имеющиеся в кислотах, а частота 1650 см^{-1} исчезает, как это видно из табл. 39.

Это объясняется по видимому тем, что в анионах кислот оба кислорода равноправны и обе связи C—O полуторные:



В газообразном формальдегиде, а также в его крепких растворах наблюдается частота 1768 см^{-1} . Гиббен¹ и Кришнамурти² нашли, что в разбавленных растворах эта частота пропадает и обнаруживается некоторое сходство со спектром гликоля. Авторы полагают, что при этом имеет место образование CH₂(OH)₂.

ТАБЛИЦА 40

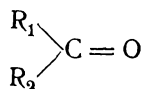
Частота карбонильной связи в RCOR₁ (см^{-1})

R ₁	R				
	NH ₂	C ₆ H ₅	H	OC ₂ H ₅	Cl
NH ₂	1655	1652	1671	1692	1731
C ₆ H ₅		1653	1696	1715	1768
H				1715	
OC ₂ H ₅				1743	1772
Cl					1810

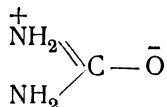
¹ Hibben, J. Am. Ch. Soc. 53, 2418 (1931).

² Krishnamurti, Ind. J. Phys. 6, 7 (1931).

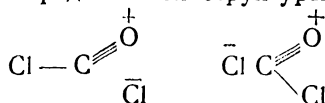
В табл. 40 дано значение карбоильной частоты в разных соединениях типа



Наблюдаемые частоты находятся в согласии с резонансными структурами соответствующих соединений. У мочевины $(NH_2)_2CO$ наблюдается большое понижение частоты за счет структуры

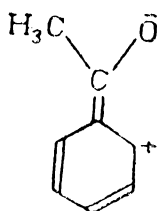


которая подтверждается измерениями дипольного момента и рядом других свойств. Наибольшая карбоильная частота обнаружена у фосгена $COCl_2$, где заметно представлены структуры с тройной связью CO

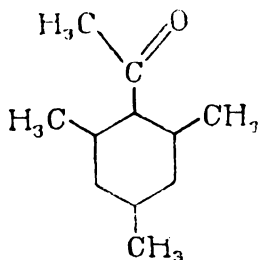
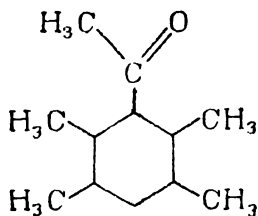


Группы OH , NH_2 , C_6H_5 способствуют структуре $C-\bar{O}$, снижая частоту, и, наоборот, при наличии Cl возникает структура $C \equiv O^+$, и частота растет. Интересно отметить, что в молекуле NH_2COCl имеет место конкуренция групп NH_2 и Cl , в результате чего частота лишь незначительно повышается.

В ацетофеноне $C_6H_5COCH_3$ частота связи CO понижена по сравнению с ацетоном до 1684 см^{-1} благодаря наложению структуры типа



В ацетилдуроле и ацетилмезитиле

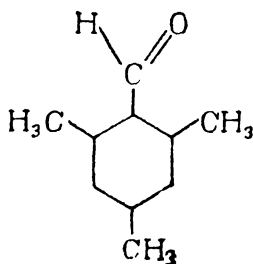


понижение не столь значительно ($\nu = 1699 \text{ см}^{-1}$)¹.

Казалось бы, что и в этом случае возможен такой же резонанс с кольцом, как в ацетофеноне. Но условия для резонанса наиболее

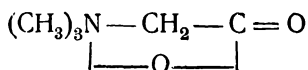
¹ Murray, Cleveland, Saunders, J. Am. Ch. Soc. 64, 1181 (1942).

благоприятны, если карбонильная группа находится в одной плоскости с бензольным кольцом. При этом осуществляется максимальный обмен π -электронов. В ацетилдуроле и ацетилмезитиле метильные группы в орто-положениях создают стерические препятствия и мешают ацетильной группе расположиться в плоскости кольца. Восемь π -электронов не параллельны и обмен их затруднен. Такое положение имело бы место, например, в этилене, если бы обе CH_2 -группы лежали в разных плоскостях. Повидимому, вследствие этого резонансные структуры типа ацетофенона представлены в меньшей степени и частота $\text{C}=\text{O}$ больше, чем в ацетофеноне. В мезитилальдегиде



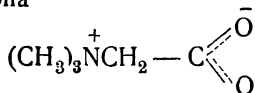
группа CHO , как показывает элементарный расчет¹, может разместиться в плоскости бензольного кольца. Это благоприятствует резонансу. Частота карбонильной связи в мезитилальдегиде равна 1687 см^{-1} .

Структурная формула бетаина часто изображается в виде четырехчленного гетероцикла с пятивалентным азотом:



Такая структура мало вероятна. Если распространить это представление на ряд сходных веществ, то получаются совершенно неправдоподобные расстояния между атомами кислорода и азота, при которых химическая связь неосуществима.

С современными представлениями лучше согласуется структура в виде двухполюсного иона



Нерастворимость бетаина в инертных органических растворителях, заметная растворимость его в воде — являются доводом в пользу этой формулы.

Если верна циклическая структура, то в спектре должна оказаться характеристическая частота карбонильной связи. В случае двухполюсного иона связь $\text{C}-\text{O}$ полуторная и карбонильная частота должна отсутствовать. Опыт показал, что в спектре² нет ни одной интенсивной частоты $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, а есть интенсивные линии 1336 , 1394 и 1416 см^{-1} . Они, повидимому, отвечают ионному состоянию COO^- .

¹ Kadesh, Weller, *ibid.* 63, 1310 (1941).

² Словохотова, Сыркин, Волькенштейн, ДАН 35, 161 (1942).

Точно так же аминокислоты в форме $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 \cdot \text{R} \cdot \overset{-}{\text{C}}\text{OO}$ дают заметные линии в области 1330—1360 и 1410—1420 см^{-1} . При переходе к соответствующим гидрохлоридам первые ослабевают, а вторые исчезают, как видно из табл. 41¹.

Таким образом, спектр бетанина обнаруживает сходство с спектрами веществ, содержащими группу $\overset{-}{\text{C}}\text{OO}$ (с полуторной связью), и существенно отличается от спектров соединений с обычной карбонильной связью. Этот пример ярко иллюстрирует возможность приложения раман-спектроскопии для выяснения структурных вопросов.

Двойная связь C = C. Перейдем к рассмотрению связи C = C в этилене и его производных. Эта связь дает интенсивную и четкую частоту в области 1600—1650 см^{-1} . В этилене частота связи C = C равна 1620 см^{-1} . При замещении на метильные группы частота повышается, как видно из табл. 42.

Это обусловлено, по видимому, влиянием окружающих связей.

У дизамещенных частота имеет одно значение для цис-, другое для транс- и третье для несимметричного производного. Это отличие может служить для идентификации изомеров.

ТАБЛИЦА 42
Частоты этиленовой связи (см^{-1})

Молекула	Частота	Молекула	Частота
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	1647	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CHCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1679
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ цис	1669		
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ транс	1681	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1674
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1654		

Рассмотрим на примере монозамещенных изменение частоты при переходе от одного заместителя к другому. Существенно, что при этом большей частью наблюдается устойчивое постоянство частоты (табл. 43).

Можно сказать, что у пропилена уже достигнуто максимальное возможное изменение, и другие радикалы с большей массой уже не влияют на частоту. Но есть ряд других заместителей, заметно понижающих частоту (табл. 44).

¹ E d s a l l, J. Chem. Phys. 4, 1 (1936); 5, 508 (1937).

ТАБЛИЦА 43

Частота этиленовой связи в гомологическом ряду

Молекула	Частота (см ⁻¹)	Молекула	Частота (см ⁻¹)
C ₂ H ₅ CH = CH ₂	1642	C ₇ H ₁₅ CH = CH ₂	1642
C ₃ H ₇ CH = CH ₂	1642	C ₅ H ₉ CH ₂ CH = CH ₂	1642
C ₄ H ₉ CH = CH ₂	1642	CH ₂ ONCH = CH ₂	1649
C ₅ H ₁₁ CH = CH ₂	1642	CH ₃ CHONCH = CH ₂	1646
C ₆ H ₁₃ CH = CH ₂	1642		

ТАБЛИЦА 44

Частота связи C = C в соединениях RCH = CH₂ (см⁻¹)

R	Структура с ординарной связью	Частоты	Понижение частоты
C ₆ H ₅	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C}_6\text{H}_5 -$	1631	— 16
C ≡ N	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} = \bar{\text{N}}$	1608	— 39
Cl	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \overset{+}{\text{C}}\text{Cl}$	1608	— 39
Br	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \overset{+}{\text{C}}\text{Br}$	1598	— 49
C ≡ CH	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} = \bar{\text{C}}\text{H}$	1595	— 52
J	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \overset{+}{\text{C}}\text{J}$	1581	— 66
OC ₂ H ₅	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \overset{+}{\text{O}} - \text{C}_2\text{H}_5$	1635	— 12

Понижение частоты в известной степени связано, повидимому, с резонансом. Во всех этих соединениях в небольшой мере участвуют структуры с ординарной связью C—C вместо двойной. В реальных молекулах эта связь не чисто двойная, а содержит незначительную примесь ординарной. Известную роль в понижении частоты может играть масса заместителя. Полуколичественная оценка для галогенвинилов¹ показала, что примерно одна треть эффекта обусловлена влиянием массы, а остальная часть объясняется резонансом.

Комплексное использование разных физических методов (электронография, дипольные моменты и т. д.) делает выводы более надежными. Резонанс в галогенвинилах подтверждается также изменением расстояний C—NaI, уменьшением дипольного момента и аномалией химических свойств.

В тех случаях, когда резонирующие группы разделены мостиком из CH₂, резонанса нет и частота сохраняется (табл. 45).

¹ Прилежаева, Сыркин, Волькенштейн, ЖФХ 14, 396 (1940).

ТАБЛИЦА 45

Частота этиленовой связи при отсутствии резонанса (см^{-1})

Молекула	Частота	Молекула	Частота
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OSOCH}_3$	1649	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$	1640
$\text{CH}_2 = \text{CHCHOHC} \equiv \text{CH}$	1646	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Br}$	1635
$\text{CH}_2 = \text{CHCHOHCN} = \text{CH}_2$	1646	$\text{CH}_2 = \text{CHCNBrCH}_3$	1638
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	1642	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1642
$\text{CH}_2 = \text{CHCHClCH}_3$	1640		

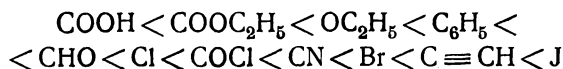
Рассмотрим еще несколько соединений, содержащих этиленовую и карбонильную связи (табл. 46). Резонанс здесь меняет кратность как

ТАБЛИЦА 46

Частоты связей $\text{C} = \text{C}$ и $\text{C} = \text{O}$ в соединениях $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (см^{-1})

R	Структуры с ординарной связью	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$
COOH	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O}^- \end{matrix}$	1637	-10	1657	—
COOR	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{O}^- \end{matrix}$	1635	-12	1720	-15
CHO	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{O}^- \end{matrix}$	1618	-29	1692	-30
COCl	$\left\{ \begin{matrix} \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{O}^- \\ \text{Cl} \end{matrix} \\ \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl}^- \end{matrix} \end{matrix} \right\}$	1609	-38	1752	-34

связи $\text{C} = \text{C}$, так и связи $\text{C} = \text{O}$. Обе частоты оказываются пониженными. Следует отметить, что вес резонансных структур с ординарной связью очень невелик. Поэтому частоты лишь немного отличаются от частоты в $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$. Органические радикалы можно расположить в следующий ряд по порядку их растущего влияния на частоту двойной связи:



Экспериментальные данные, сопоставленные в табл. 43—46, самого разнообразного происхождения, поэтому нельзя во всех случаях ругаться за их достаточную точность и сравнимость. Это не должно, однако, резко сказаться на картине изменений частоты $\text{C} = \text{C}$.

Те же закономерности наблюдаются и в полизамещенных. Если только один из заместителей способен вызывать резонанс, картина

изменения частоты двойной связи аналогична наблюдаемой для монозамещенных. Так, например, понижение для акролеина 29 см^{-1} , для цис- и транс-котоновых альдегидов $39\text{—}44\text{ см}^{-1}$, то же и для соответствующих нитрилов.

Если в резонансе могут участвовать несколько заместителей, картина усложняется.

Аллен $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ и его гомологи составляют исключение среди соединений, содержащих двойную связь $\text{C} = \text{C}$. У них нет частоты в области 1640 см^{-1} , а есть частоты от 1080 до 1130 см^{-1} . Это объясняется тем, что вместо колебания двух атомов C , образующих двойную связь, здесь имеет место связанное колебание трех атомов углерода.

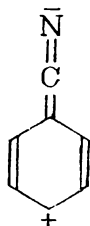
Тройная связь $\text{C} \equiv \text{C}$. Частота тройной связи в ацетилене равна 1960 см^{-1} . В монозамещенных она повышена до 2120 см^{-1} , а в дизамещенных до 2234 см^{-1} , причем при отсутствии резонанса частота хорошо сохраняется (табл. 47).

ТАБЛИЦА 47
Частота тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ (см^{-1})

Молекула	Частота	Молекула	Частота
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	2123	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2234
$\text{C}_4\text{H}_9\text{C} \equiv \text{CH}$	2121	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2238
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$	2118	$\text{C}_3\text{H}_7\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2238
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \equiv \text{CH}$	2118	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2235
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C} \equiv \text{CH}$	2119	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2233
$\text{CH} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{C} \equiv \text{CH}$	2119	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	2226
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$	2120	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \equiv \text{CCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	2240
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$	2118	$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \equiv \text{C})_2\text{CHON}$	2250
$\text{CH}_2\text{OH}\text{C} \equiv \text{CH}$	2118	$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \equiv \text{C})_3\text{CON}$	2236
$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CC} \equiv \text{CH}$	2120		

Понижение частот, наблюдающееся у винил-, фенил- и галогенацетиленов, связано, повидимому, с резонансом.

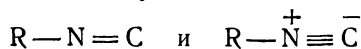
Связи с азотом. Мы видели выше, что связи $\text{C} \equiv \text{N}$ в нитрилах сопутствует частота $\sim 2250\text{ см}^{-1}$; в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ благодаря резонансной структуре с двойной связью она понижена до 2227 см^{-1} .



Интересно, что в $C_6H_5CH_2CN$, где резонанса с кольцом нет, частота имеет нормальное значение 2252 см^{-1} . Связь CN сильно полярна. Это значит, что в ней самой частично представлена структура $\overset{+}{C}=\bar{N}$.

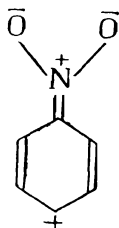
Обратимся к изонитрилам и сравним две молекулы: CH_3CN и CH_3NC . Частота CN в CH_3NC меньше, чем в CH_3CN , на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ (CH_3NC 2161 см^{-1} ; C_2H_5NC 2146 см^{-1}).

Структуры изонитрилов следующие:



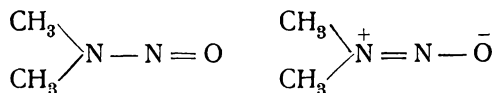
Понижение частоты связано, повидимому, с тем, что структура с двойной связью представлена в изонитрилах сильнее, чем в нитрилах.

В алифатических нитропроизводных с нитрогруппой связаны колебания с частотами $\nu=1383\text{ см}^{-1}$ и $\nu=1555\text{ см}^{-1}$. Эти значения отличаются от частот, наблюдаемых в соединениях с ординарной связью N—O ($\sim 1000\text{ см}^{-1}$) и двойной связью N=O ($\sim 1640\text{ см}^{-1}$). В нитробензоле частоты нитрогруппы понижены до 1345 см^{-1} и 1523 см^{-1} . Вероятно, это связано с тем, что благодаря резонансу с кольцом



связь NO в $C_6H_5NO_2$ в большей степени ординарная, чем в CH_3NO_2 . В нитромезитиле частоты равны 1363 см^{-1} и 1523 см^{-1} . Некоторые авторы¹ связывают это со стерическими препятствиями резонансу, так как метильные группы могут помешать нитрогруппе расположиться в плоскости бензольного кольца. Это подтверждается также данными по дипольным моментам (см. след. главу).

В диметилнитроамине представлены структуры:



Если бы состояние молекулы описывалось только одной из этих формул, то одна из связей N—N или N—O была бы двойной и в спектре появились бы частоты в области $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$. Опыт дает частоту 1399 см^{-1} ². Это указывает на резонанс двух структур, благодаря чему ни одна из связей не является чисто двойной.

Аналитические применения Раман-эффекта. Мы видели на большом числе примеров, что даже характеристические частоты заметно варьируют в зависимости от характера связи и окружения. Спектры

¹ Murray, Cleveland, Saunders, J. Am. Ch. Soc. **64**, 1181 (1942).

² Goubeau, Z. Elektrochem. **49**, 438 (1943).

гомологов, изомеров и т. п. имеют между собой много общего. Но вместе с тем они отличны друг от друга. Каждое индивидуальное вещество имеет свой неповторимый спектр. На этом основаны многочисленные применения раман-спектроскопии для целей идентификации и анализа. Раман-спектроскопический анализ состава нефтяных фракций уже нашел себе практическое применение. Идея метода очень проста: спектр смеси равен сумме спектров отдельных составных частей. Химический анализ в этом случае весьма сложен, поскольку речь идет об изомерах углеводородов, очень мало отличающихся по свойствам. Но спектры, имеющие характерные индивидуальные черты, являются чувствительным индикатором для обнаружения даже небольших примесей сходных веществ. Уже сейчас можно определить, например, 1% метаксилولا в смеси орто- и параксилолов. Конечно, раман-спектроскопия не может конкурировать с точным количественным химическим анализом в тех случаях, когда последний располагает хорошо разработанной методикой.

Различия в спектрах цис- и транс-изомеров могут служить для обнаружения этих соединений. Вследствие большей симметрии в транс-формах число вырожденных колебаний больше и они беднее линиями. Эти и другие детали лежат в основе применения раман-спектроскопии к вопросам геометрической изомерии и свободного вращения.

Наличие той или иной частоты указывает на присутствие определенной группы или функции. Одним из ранних применений раман-эффекта было изучение кетоэнольной таутомерии. Так, в ацетоуксусном эфире была обнаружена частота двойной связи $C=C \nu = 1632 \text{ см}^{-1}$. В кето-форме $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ такой частоты не должно быть. Ее нет у CH_3COCH_3 и у $CH_3COOC_2H_5$. Наличие этой частоты указывает, что в ацетоуксусном эфире в равновесии с кетоном есть энольная форма $CH_3C(=O)H = CHCOOC_2H_5$.

В соединении $CH_3C(=O)C(CH_3)_2COCH_3$ энолизации нет (табл. 48). В спектре наблюдается лишь частота, характерная для связи $C=O$ (1710 см^{-1}). В монометилованном веществе $CH_3COCH(CH_3)COCH_3$ уже появляется энольная частота ($C=C$) 1595 см^{-1} наряду с прежней частотой, так как энолизация идет не очень глубоко. Третий продукт содержит уже большее количество энольной формы. При растворении того же соединения в гексане интенсивная частота CO не наблюдается, так как процесс энолизации ацетилацетона зашел далеко ($\sim 92\%$).

ТАБЛИЦА 48
Частота связей при кетоэнольной таутомерии (см^{-1})

Молекула	Частота		
$CH_3C(=O)C(CH_3)_2COCH_3$			1710
$CH_3COCH(CH_3)COCH_3$	1595		1718
$CH_3COCH_2COCH_3$	1595	1655	1723
То же в гексане	1602	1641	

Точно так же раман-спектроскопия может служить для обнаружения промежуточных продуктов некоторых обменных реакций. Так, например,

в смеси SnCl_4 и SnBr_4 были найдены новые линии, которых нет у индивидуальных молекул. Это было истолковано как признак образования SnBr_3Cl , SnBr_2Cl_2 и SnBrCl_3 .

39. Межатомные расстояния

Для нескольких десятков сравнительно несложных многоатомных молекул из вращательных спектров определены моменты инерции. По ним можно найти межатомные расстояния и валентные углы.

Большой прогресс в области изучения конфигурации молекул был достигнут благодаря применению дифракции рентгеновских лучей и электронов кристаллами и газообразными молекулами. Эти методы основаны на том, что интенсивности рассеянных электронных и рентгеновских волн определенным образом зависят от расположения атомов в молекулах. Если раньше химик на основании химических превращений мог заключить лишь, какие атомы в молекуле связаны друг с другом, то теперь из электронограммы можно определить межатомные расстояния и валентные углы. Формула химика, как правило, является отправной точкой при расшифровке электронограммы, но электронограмма позволяет детализировать модель, которую дает химик, и делает ее количественной. В спорных случаях электронограммы могут служить для подкрепления аргументации в пользу той или иной модели. Иногда структурные методы детальнее, чем химические, позволяют изучить строение молекул. Существенно, что когда углы и расстояния известны из спектров и из дифракции электронов, то результаты обоих методов обычно хорошо совпадают.

Связи С—С. Большой опытный материал показывает, что межатомное расстояние для каждой связи имеет постоянное значение.

Так, расстояние между атомами углерода в ординарной связи С—С в самых разнообразных молекулах, как видно из табл. 49, равно $1,54 \text{ \AA}$.

ТАБЛИЦА 49

Расстояние между атомами углерода в ординарной связи С—С (Å)

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
Алмаз	1,54	Бутилбромид	1,55
Этан	1,55	Нонакозан	1,54
Пропан	1,54	Паральдегид	1,54
Изобутан	1,54	Метальдегид	1,54
Неопентан	1,54	Транс-2,3-эпоксидбутан .	1,54
Циклопропан	1,53	Цис-2,3-эпоксидбутан . .	1,54
Циклопентан	1,52	Тетрагидрофуран	1,54
Циклогексан	1,53		

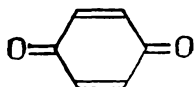
В двойной связи $\text{C}=\text{C}$ четыре электрона стягивают атомы сильнее и расстояние уменьшается до $1,34 \text{ \AA}$ (этилен $1,34 \text{ \AA}$, стильбен $1,33 \text{ \AA}$, бензохинон $1,32 \text{ \AA}$, кетен $1,35 \text{ \AA}$, аллен $1,34 \text{ \AA}$).

В ацетилене (шесть связывающих электронов) расстояние $\text{C}\equiv\text{C}$ равно $1,20 \text{ \AA}$ (в диацетилене $1,20 \text{ \AA}$, в C_2Br_2 $1,20 \text{ \AA}$, в C_2J_2 $1,18 \text{ \AA}$, в $\text{CH}\equiv\text{CHaI}$ $1,20 \text{ \AA}$). Таким образом, можно говорить о новой

константе, характерной для данного типа связи (ординарная, двойная, тройная связь). Межатомное расстояние представляет постоянную величину, меняющуюся лишь в весьма узких пределах.

Некоторые связи нельзя рассматривать как чисто ординарные или чисто двойные. В таких случаях расстояния имеют промежуточные значения. В бензоле расстояние между атомами углерода равно $1,40 \text{ \AA}$. В пиридине, пирозине, пирроле, тиофене, дибензиле, тетраметилбензоле, нафталине, антраcene, хризене, гексахлорбензоле и т. п. расстояния C—C в кольце равны $1,39—1,41 \text{ \AA}$.

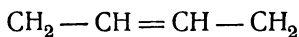
В хиноне



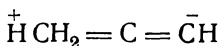
по рентгеновским данным в двойных связях C=C расстояния равны $1,32 \text{ \AA}$, а в ординарных $1,50 \text{ \AA}$.

Имеется ряд соединений, в которых расстояния C—C уменьшены по сравнению с $1,54 \text{ \AA}$, хотя в структурных химических формулах эти связи фигурируют как ординарные (табл. 50).

Уменьшение расстояний не случайно. Повидимому, оно связано с тем, что в молекулах (табл. 50) имеются сопряженные связи. Вследствие этого в них частично представлены резонансные структуры, в которых на месте ординарной связи появляются двойные. Со структурой



в бутadiене мы уже познакомились выше. Аналогичная структура имеется в циклопентадиене. Точно так же возможно сопряжение тройных связей (диацетилен, дициан) и фенильных колец с кратными связями алифатической цепи (стильбен, толан)¹. Ординарные связи с примесью двойной характеризуются уменьшенным межатомным расстоянием. У метилацетилена, как будет показано в главе о дипольных моментах, нельзя пренебречь внутриионизированными структурами типа



При этом связь C—CH₂ делается частично двойной.



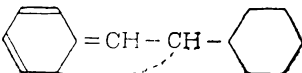
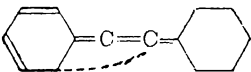
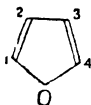



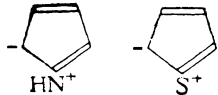
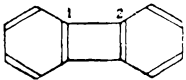
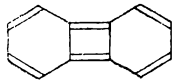
Таким образом, мы видели на большом числе связей C—C в разных молекулах, что межатомное расстояние характеризует кратность связи и может быть использовано в качестве критерия резонанса.

Интересно отметить, что межатомные расстояния в одних случаях весьма чувствительны к изменению кратности, а в других — нет. Так, например, в диацетиле расстояние в центральной „ординарной“ связи

¹ Относительно связи между ароматическими кольцами и связей между ароматическими кольцами и метильной группой имеются противоречивые данные. В более старых работах указывались меньшие расстояния для связей C_{ар}—C_{ар} в полифенилах и C_{ар}—C_{ал} в дуроле. Но в более позднем и точном исследовании гексаметилбензола [Brookway, Robertson, J. Chem. Soc. 1324, 1934] для расстояния C_{ар}—C_{ал} найдено значение $1,53 \text{ \AA}$. Данные Карл и Броквей [Karle, Brookway, J. Am. Chem. Soc. 66, 1974, 1944] также заставляют усомниться в том, что расстояние связи между бензольными кольцами в дифениле укорочено.

ТАБЛИЦА 50

Расстояния в связи С—С при наличии резонанса (Å)

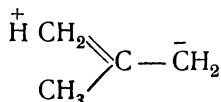
Молекула	Связь	Расстояние	Примеры резонансных структур
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}-\text{CH}$	1,46	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$
	2-3	1,46	
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{C}-\text{C}$	1,36	$\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}$
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}-\text{C}$	1,36	$\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{ар}-\text{C}_{ар}$	1,44	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{ар}-\text{C}_{ар}$	1,40	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{C}-\text{CH}_3$	1,46	$\overset{+}{\text{H}}\text{CH}_2=\text{C}=\bar{\text{C}}\text{H}$
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	$\begin{cases} \text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{C}-\text{C} \end{cases}$	$\begin{cases} 1,46 \\ 1,38 \end{cases}$	$\overset{+}{\text{H}}\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\bar{\text{C}}\text{CH}_3$
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Hal}$	$\text{C}-\text{C}$	1,47	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{C}=\text{CH}_2\text{Hal}^-$
	2-3	1,46	
 	2-3	1,44	
	1-2	1,46	
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{cases} \text{CH}_3-\text{C} \\ \equiv\text{C}-\text{CH} \end{cases}$	$\begin{cases} 1,47 \\ 1,42 \end{cases}$	$\overset{+}{\text{H}}\text{CH}_2=\text{C}=\bar{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$

очень резко снижено до 1,36 Å, т. е. почти до расстояния в двойной связи. Естественно думать, что это вызывается структурой



Но если это так, то можно предположить, что расстояния в ацетиленовых связях должны быть увеличены из-за наложения структур с двойными связями. Опытом это не подтверждается и расстояния $\text{C} \equiv \text{C}$ равны 1,20 Å, как в ацетилене. В бутадиене расстояние „ординарной“ связи понижено от 1,54 до 1,46 Å, а расстояния двойных связей повышены лишь очень незначительно.

Эти и другие факты показывают, что зависимость расстояния от кратности довольно сложна. При переходе от ординарной связи $\text{C} - \text{C}$ к двойной расстояние уменьшается на 0,20 Å, а от двойной к тройной — на 0,12—0,14 Å. Известны случаи, когда наличие резонансных структур с измененной кратностью связи, доказанное другими методами, не сказывается на расстояниях. Например, дипольный момент молекулы изобутилена (0,49 D) указывает на существование структур типа



Тем не менее опыт дает для расстояния $\text{C} - \text{CH}_3$ значение 1,54 Å. То же относится и к тетраметилэтилену, 2-бутенам, мезитилену гексаметилбензолу и др. Желательно повторное, более обстоятельное исследование таких молекул. Так как здесь отклонения могут быть незначительны, то необходима максимальная точность измерений.

Иногда по небольшим изменениям расстояний составляются интерполяционные формулы, по которым делаются количественные оценки весов структур. Нам это представляется необоснованным.

Связь CH . Расстояние $\text{C} - \text{H}$ в метане равно 1,09 Å, а в ацетилене 1,06 Å. Наибольшее расстояние наблюдается в молекуле CH (1,12 Å). Возможно, что уменьшение расстояния связано с повышением прочности связи при гибридизации. В $\text{C} - \text{H}$ связь образована p -электроном, в CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 имеются соответственно sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации. Желательна, однако, большая уверенность в точности приведенных расстояний. Косвенным подтверждением является увеличение частоты связи $\text{C} - \text{H}$ в той же последовательности¹. В $\text{CH}_4 \nu = 2824 \text{ см}^{-1}$, в CH_4 равно 2870—2980 см^{-1} , в C_2H_4 3000—3100 см^{-1} , в C_2H_2 3320 см^{-1} .

Связи CO . Перейдем к ординарной связи $\text{C} - \text{O}$. Для нее также характерно примерное постоянство расстояния в большом числе молекул (табл. 51).

Если для двойной связи $\text{C} = \text{C}$ нам известно стандартное расстояние, например из соответствующих данных для этилена, где другие структуры не имеют значения, то в случае $\text{C} = \text{O}$ положение иное.

¹ Вычисленные обменные энергии связи CH при разной гибридизации подтверждают такой ход. При p -электроне обменная энергия равна 50 ккал, при sp^3 -гибридизации 91 ккал, при sp^2 -гибридизации 96 ккал и при sp -гибридизации 97 ккал.

ТАБЛИЦА 51
Расстояния в обычных связях С—О (Å)

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
Диметилвый эфир	1,44	Цис-2, 3-эпоксибутан . .	1,43
Диоксан	1,46	Транс-2, 3-эпоксибутан . .	1,43
Паральдегид	1,43	Тетрагидрофуран	1,43
Метальдегид	1,43	α-Метилгидроксиламин .	1,44

Чистой двойной связи С=О, повидимому, не существует. Она всегда представлена в суперпозиции с ионными состояниями с другой кратностью. В альдегидах и кетонах накладывается структура $\overset{+}{\text{C}}-\bar{\text{O}}$, в углекислом газе помимо этой структуры еще $\bar{\text{O}}-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ и т. д. В табл. 52 приведены соответствующие значения.

ТАБЛИЦА 52
Расстояния в кратных связях СО

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
HCHO	1,21	(HCOOH) ₂	1,25; 1,36
CH ₃ CHO	1,20	HCOONa	1,27
CO	1,13	COOH	1,24—1,30
CO ₂	1,15	$\begin{array}{c} \\ \text{COOH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
COS	1,16	Be ₄ O(CH ₃ COO) ₆	1,29
CH ₂ =C=O	1,17	CaCO ₃	1,31
C ₃ O ₂	1,20	BH ₃ CO	1,13
CO(NH ₂) ₂	1,25	Ni(CO) ₄	1,15
NH ₂ CH ₂ COOH	1,25—1,27		

В альдегиде расстояние С=О равно 1,20 Å. Таково же, вероятно, и расстояние С=О в кетонах. С ростом веса структуры с обычной связью можно ожидать увеличения расстояния. Это

имеет место в мочеvine благодаря структурам $\begin{array}{c} \overset{+}{\text{NH}_2} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} - \bar{\text{O}}$. В со-

лях карбоновых кислот [HCOONa, Be₄O(CH₃COO)₆] обе связи СО

в карбоксильной группе полторные $\left(\text{RC} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} ; \text{RC} \begin{array}{l} \nearrow \bar{\text{O}} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right)$ и расстоя-

ния равны 1,27—1,29 Å. Есть указания на неравноценность связей в кислотах, но нужны более точные данные. В карбонат-ионе связь СО

на одну треть двойная $\left(\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \bar{\text{O}} \\ \searrow \bar{\text{O}} \end{array} ; \bar{\text{O}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \bar{\text{O}} \end{array} ; \bar{\text{O}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \bar{\text{O}} \\ \searrow \bar{\text{O}} \end{array} \right)$ и рас-

стояние равно 1,31 Å. При наложении структур с тройной связью расстояние уменьшено, как, например, в VH_3CO ($\text{H}_3\bar{\text{V}}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ и $\text{H}_3\bar{\text{V}}-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$) и, вероятно, в галогенангидридах кислот $\left(\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}, \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \bar{\text{Cl}} \end{array} \right)$.

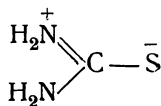
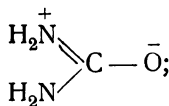
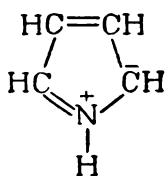
Связь CS. Аналогичная картина наблюдается в связи CS. Расстояние ординарной связи CS равно 1,82 Å [(CH_3)₂S]. В тиофене оно понижено до 1,74 Å. В тиомочевине, где возможны такие же структуры, как и в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, расстояние равно по рентгеновским данным 1,64 Å. Минимальные расстояния наблюдаются в COS (1,56 Å) и CS_2 (1,45 Å).

Связи CN. Расстояния в связях CN приведены в табл. 53.

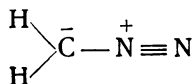
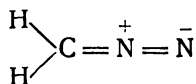
ТАБЛИЦА 53
Расстояния в связях CN (Å)

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1,47	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (пиррол)	1,42
CH_3NO_2	1,46	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин)	1,36
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	1,47	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (пирозин)	1,36
CH_3N_3 (метилазид)	1,47	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1,37
$\text{CH}_3-\overset{1}{\text{N}}=\overset{2}{\text{N}}=\overset{3}{\text{C}}$	1,44 (1-2)	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	1,35
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (гексаметилен-тетрамин)	1,18 (2-3)	CH_2N_2	1,34
	1,42	CH_3CN	1,15
		$(\text{CN})_2$	1,16

В ординарной связи CN наблюдается расстояние 1,47 Å. В пирроле, пиридине, пирозине, мочеvine и тиомочевине оно уменьшено, что, по-видимому, связано с появлением структур с повышенной кратностью:

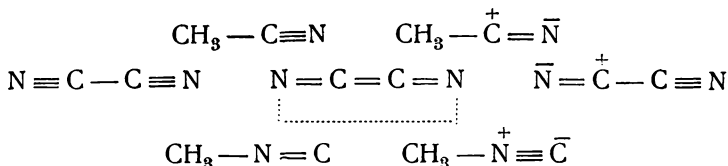


По опытным данным Берша¹ в диазометане атомы C—N—N расположены на одной линии. Большую роль играют следующие структуры:



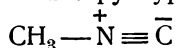
¹ Boersch, Sitzber. Akad. Wiss. Wien 144, 1 (1935).

Расстояние связи CN понижено до 1,34 Å. В дициане, метилцианиде и метилизоцианиде связь тройная с примесью двойной:



Расстояние равно 1,15 — 1,18 Å.

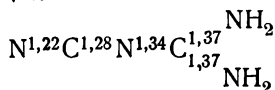
Наряду с расстояниями электронограммы позволяют определять также валентные углы. В ряде случаев наложение нескольких структур должно сказаться на величине валентных углов. Но точность опыта недостаточна для обнаружения небольшого искажения. Так, например, для молекулы метилизоцианида CH_3NC принята линейная конфигурация. В ней, повидимому, представлена структура



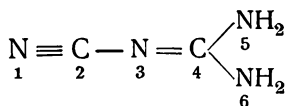
с двумя σ -связями азота под углом в 180° . Однако наличие структуры $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{C}$ могло бы привести к треугольной конфигурации. Была сделана попытка обнаружить на опыте отклонение от линейной формы¹. Но экспериментальные данные недостаточно чувствительны и допускают угол от 180 до 160° . Таким образом, угол, к сожалению, не может быть определен с желаемой точностью.

Иногда вообще нельзя сказать, является ли данная связь ординарной, двойной или тройной, так как имеются резонансные структуры всех типов.

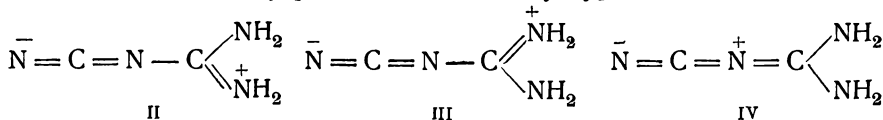
В дициандиамиде согласно данным рентгеновского анализа расположение атомов следующее:



Отсюда получается по обычной валентной схеме формула:

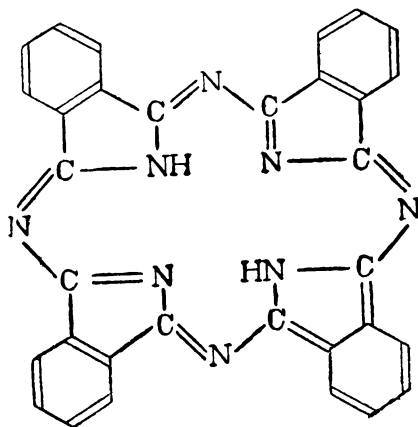


Однако опыт показывает, что расстояния $\text{C} - \text{NH}_2$ (4—5 и 4—6) примерно равны расстоянию $\text{C} = \text{N}$ (4—3) (1,37—1,34 Å), так что нет оснований считать связь 3—4 двойной, а 4—5 ординарной. Далее, расстояние 2—3 ($\text{C} - \text{N}$) равно 1,28 Å, т. е. меньше, чем 3—4. Это уже ясно указывает на то, что связь 2—3 гораздо ближе к двойной, чем 3—4. Минимальное расстояние в связи 1—2 (1,22 Å). Повидимому вес гомеоплярной структуры (I) невелик, а в молекуле представлены, главным образом, внутриионизованные структуры



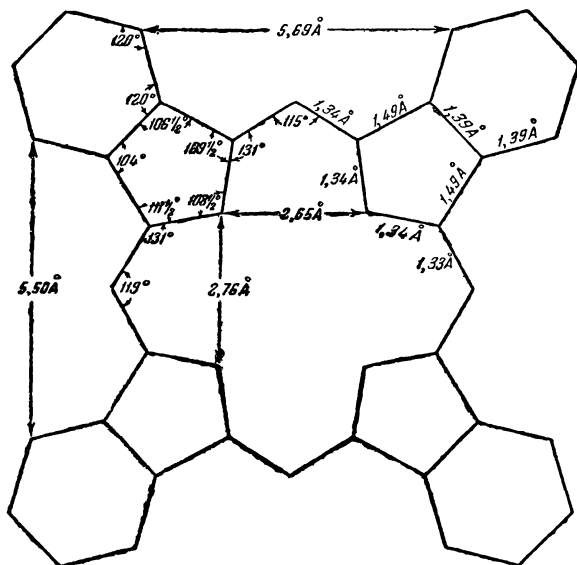
¹ Gordy, Pauling, J. Am. Ch. Soc. 64, 2942 (1942).

Отсюда видно, что формула (I) не передает истинного положения и должна быть заменена формулами II—IV с указанием значений расстояний. Фталоцианину приписывается формула (I)



I

Рентгенографическое исследование¹ показало, что вся молекула фталоцианина плоская. Расстояние и углы приведены ниже (II)

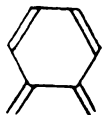


Большой интерес представляет внутренняя система из шестнадцати чередующихся атомов углерода и азота. Такое ядро встречается в ряде природных веществ. Существенно, что все межатомные расстояния C—N практически равны 1,34 Å. Это указывает на то, что какая-либо одна

¹ Robertson, J. Chem. Soc. (London), 1195 (1936).

локализация двойных связей неправильна. Все связи равноценны. Во всех одинаково представлены состояния с ординарной и двойной связью.

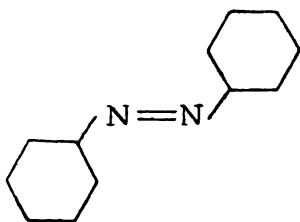
Расстояния СС в бензольных кольцах равны 1,39 Å. Расстояния СС (между бензольными кольцами и связями CN) составляют 1,49 Å. Они несколько понижены по сравнению с ординарной связью вследствие частичного наложения структур типа



Положения двух центральных атомов водорода рентгенографически не установлены. Они, по видимому, находятся где-то между атомами азота. Расстояния во внутреннем четырехугольнике из атомов азота равны 2,65 Å и 2,76 Å. Это согласуется с предположением, что атом водорода прочно связан с одним атомом азота и дает водородную связь (см. гл. XII, 54) с другим. Решение вопроса о локализации атомов водорода было бы весьма существенно.

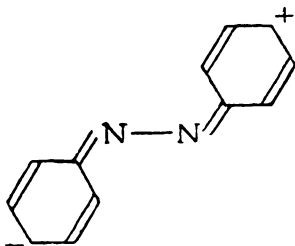
В молекуле фталоцианина большую роль играет также резонанс с ионными структурами. При замещении атомов водорода металлом расстояния несколько искажаются¹.

Интересно отметить, что по рентгеноструктурным данным Робертсона² и Гемпсона и Робертсона³ в плоской молекуле транс-азобензола



I

расстояние С—N равно 1,41 Å, так как эта связь частично двойная за счет структур типа

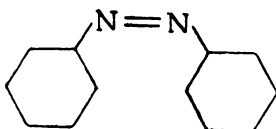


II

¹ Robertson Woodward, J. Chem. Soc. (London), 213 (1937).

² Robertson, Proc. Roy. Soc. A. 171, 398 (1939).

³ Hampson, Robertson, J. Chem. Soc. (London), 409 (1941).



стерические факторы препятствуют плоской конфигурации. Из-за отталкивания двух атомов водорода в ортоположениях бензольные кольца не лежат в одной плоскости со связью NN. Вследствие этого резонанс со структурами типа II подавляется и расстояние С—N равно 1,46 Å (как в ординарной связи).

Связи С—Hal. В насыщенных галогенопроизводных расстояния в связи С—Cl лежат около 1,76 Å¹ (табл. 54).

ТАБЛИЦА 54
Расстояния в связях С—Cl (Å)

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
CH ₃ Cl	1,77	CHFCl ₂	1,73
CH ₂ Cl ₂	1,77	CFCCl ₃	1,76
CHCl ₃	1,77	CF ₂ Cl ₂	1,74
CCl ₄	1,755	CCl ₃ CHO	1,76
CH ₂ FCl	1,76		

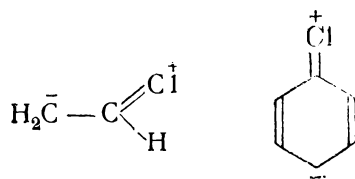
В хлорвинилах и хлорбензолах расстояние уменьшено (табл. 55).

ТАБЛИЦА 55
Расстояние в связи С—Cl при наличии резонанса (Å)

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
CH ₂ = CHCl	1,69	<i>n</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1,69
CH ₂ = CCl ₂	1,69	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1,69
CHCl = CHCl (цис)	1,67	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1,71
CHCl = CHCl (транс)	1,69	1, 3, 5C ₆ H ₃ Cl ₃	1,69
CHCl = CCl ₂	1,71	1, 2, 4, 5C ₆ H ₂ Cl ₄	1,72
C ₂ Cl ₄	1,73	C ₆ Cl ₆	1,70
C ₆ H ₅ Cl	1,69		

¹ По старым рентгеновским данным в ряде молекул (C₂H₅Cl, C₂Cl₆, C₆H₆Cl₆) найдено более высокое значение 1,81 Å.

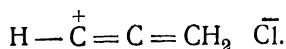
Это связывают с наложением следующих структур:



Наличие таких структур подтверждается также дипольными данными.

Отметим, что расстояние $\text{C} = \text{C}$ в винилхлориде увеличено до 1,38 Å в согласии с резонансной структурой.

В пропаргилхлориде $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$ расстояние $\text{C} - \text{Cl}$ достигает 1,82 Å¹, повидимому, благодаря структуре



Дополнительный отрицательный заряд у хлора за счет внешнего резонанса может несколько увеличить его размер.

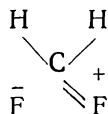
В фосгене расстояние $\text{C} - \text{Cl}$ равно 1,68 Å, в тиофосгене — 1,70 Å.

В метилфторидах картина несколько сложнее; как видно из табл. 56, расстояние $\text{C} - \text{F}$ меняется от 1,42 Å до 1,35 Å.

ТАБЛИЦА 56
Расстояние в связи $\text{C} - \text{F}$ в галогенметанах (Å)

Молекула	Расстояние	Молекула	Расстояние
CH_3F	1,12	CHFCl_2	1,41
CH_2F_2	1,36	CFCl_3	1,40
CF_4	1,36	CHF_2Cl	1,35
CH_2FCl	1,40	CF_2Cl_2	1,35

Паулинг склонен объяснить это понижение наложением структур типа



Правильность такой трактовки представляется нам проблематичной. Она не объясняет хода дипольных моментов этих соединений². Для связей $\text{C} - \text{Br}$ и $\text{C} - \text{J}$ в насыщенных галогенпроизводных имеющиеся данные расходятся. Наиболее надежные значения равны, повидимому,

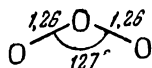
¹ Pauling, Cordy, Saylor, J. Am. Ch. Soc. **64**, 1753 (1942).

² Другая трактовка дана Скиннером и Сеттоном [Trans. Far. Soc. **40**, 164 (1944)].

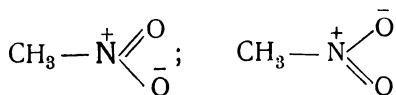
1,91 Å для С—Вг и 2,12 Å для С—J. В более ранних работах встречаются несколько большие величины.

Связи NN, NO и OO. Расстояние между атомами азота, когда они образуют ординарную связь, известно из молекулы гидразина. По данным Гигера и Шомекера¹ оно равно 1,48 Å. Далее известно расстояние N=N в азометане CH₃—N=N—CH₃ (1,24 Å). В диазометане расстояние между атомами азота равно 1,13 Å.

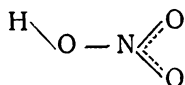
Из перекиси водорода найдено расстояние ординарной связи O—O, равное 1,48 Å. Шэнд и Шпурр² установили следующую конфигурацию молекулы озона:



Расстояние ординарной связи N—O в NH₂OCH₃ равно 1,37 Å. В нитрогруппе, где связь NO полуторная

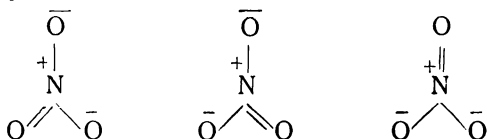


Оба расстояния равны 1,21 Å. Структура безводной HNO₃ дает основание рассматривать ее как нитрогруппу и гидроксил³



Три атома кислорода неравноценны. В нитросвязи расстояние равно 1,21 Å, а в связи N—O—H 1,41 Å.

Редлих и Нильсен⁴ сняли раман-спектры безводных обыкновенной и дейтероазотной кислот. При переходе от HNO₃ к DNO₃ некоторые частоты сохраняются, а другие претерпевают изменение. Последние частоты характеризуют колебания связей OH. Таким образом, можно считать экспериментально установленным наличие в безводной кислоте гидроксильной связи. Только при разбавлении появляются частоты, характерные для нитрат-иона NO₃⁻. В последнем, как показывают структурные методы, все три атома кислорода равноценны, модель плоская и углы O—N—O равны 120° (*sp*²-гибридизация). Структуры нитрат-иона следующие



¹ Giguere, Schomaker, J. Am. Ch. Soc. **65**, 2025 (1943).

² Shand, Spurr, *ibid.* **65**, 179 (1943).

³ Maxwell, Moseley, J. Chem. Phys. **8**, 738 (1940).

⁴ Redlich, Nielsen, J. Am. Ch. Soc. **65**, 654 (1943).

Все расстояния NO равны 1,21 Å. „Растворение“ азотной кислоты в воде сопровождается не только отщеплением протона, но и изменением расстояния третьего атома кислорода от атома азота. В NO₂ расстояние тоже равно 1,21 Å.

В окиси триметиламина (CH₃)₃NO по электронографическим данным Листера и Сэттона¹ расстояние N—O равно 1,36 Å, т. е. приблизительно, как в ординарной связи. В случае пятивалентного азота связь N—O была бы двойной и расстояние было бы заметно меньше. Повидимому, в окиси амина сильно представлена структура (CH₃)₃N⁺—O⁻.

В хлористом и бромистом нитрозиле расстояние N—O сильно уменьшено (1,11—1,14 Å). Связь здесь двойная с примесью тройной



40. Ковалентные радиусы

Рентгеновские и позже электронографические исследования позволили накопить довольно большой опытный материал по межатомным расстояниям. Естественно, что делались попытки найти простые аддитивные закономерности, которые позволили бы охватить экспериментальные факты.

Применительно к ионным кристаллам было высказано предположение, что отдельные ионы можно рассматривать как шарики, которые (в твердом теле) сближены до соприкосновения. Каждому иону приписывается определенный размер (радиус). Предполагается, что он сохраняется во всех соединениях данного типа, например в решетках с данным координационным числом. При разных координационных числах одному и тому же иону приходилось приписывать разные, например, тетраэдрические или октаэдрические „радиусы“.

Хотя идея жестких соприкасающихся шариков отражает примитивную стадию наших представлений о мире молекул и кристаллов, однако при изучении твердого тела ионные радиусы в ряде случаев оказались весьма полезными. Далее стали приписывать „радиусы“ также и атомам в ковалентных связях. Для одного и того же атома берутся разные значения в зависимости от того, образует ли он ординарную, двойную или тройную связь.

Прежде всего возникает вопрос, как найти величины „радиусов“. Для этого обычно берут половины расстояний между одинаковыми атомами. Так, радиусы в ординарных связях находят либо из двухатомных молекул Cl₂, Br₂, Na₂ и т. д., либо из расстояний между одинаковыми атомами в многоатомных молекулах, например N—N в гидразине, O—O в H₂O₂ и т. д. Радиус азота в двойной связи можно получить из расстояния N=N в CH₃N=NCH₃, в тройной из N₂ и т. д. Этот способ дает для „радиуса“ водорода, определенного из H₂, 0,37 Å.

¹ Lister, Sutton, Trans. Far. Soc. 35, 495 (1939).

Если идея аддитивности подтверждается, то атом входит в разные соединения с одним и тем же радиусом. В качестве примера рассмотрим гидриды ХН. В табл. 57 указаны опытные межатомные расстояния и величины, приходящиеся на долю водорода, если вычесть „радиус“ Х.

ТАБЛИЦА 57
Эффективный радиус водорода

Связь Н—Х	Молекула	Расстояния Н—Х Å	Половина рас- стояния Х—Х Å	Радиус Н Å
Н—Н	H ₂	0,74	0,37	0,37
С—Н	СН	1,12	0,77	0,35
С—Н	СН ₄	1,09	0,77	0,32
С—Н	С ₂ Н ₂ , НСН	1,06	0,77	0,29
Н—Н	НН	1,04	0,74	0,30
Н—Н	НН ₃	1,01	0,74	0,27
О—Н	ОН	0,97	0,74	0,23
О—Н	Н ₂ О	0,97	0,74	0,23
С—Н	Н ₂ С	1,35	1,05	0,30
F—H	HF	0,92	0,72	0,20
Cl—H	HCl	1,27	0,99	0,28
Br—H	HBr	1,42	1,14	0,28
J—H	HJ	1,60	1,33	0,27
Li—H	LiH	1,60	1,33	0,27
Na—H	NaH	1,89	1,54	0,35
K—H	KH	2,24	1,96	0,28

Табл. 57 показывает, что радиус водорода колеблется от 0,37 до 0,20 Å. Можно было бы думать, что это зависит от ионного характера связи, но легко видеть, что в наиболее гомеополярных связях Н—Н, Н—J и С—Н эта величина варьирует от 0,27 до 0,37 Å, а, с другой стороны, в ряду HCl, HBr, HJ с значительно меняющейся полярностью радиус водорода один и тот же (0,27—0,28 Å). В гидридах щелочных металлов тоже получаются скачущие значения.

Интересно, что опытное расстояние в газообразной молекуле NaCl равно 2,51 Å, сумма ковалентных радиусов 2,53 Å, а сумма газообразных ионных радиусов 2,48 Å¹. То же имеет место для NaBr и NaJ. Так как радиус положительного иона меньше, а отрицательного больше, чем ковалентных, то разницы в известной мере могут компенсироваться. В NaCl эта компенсация, повидимому, почти полная. Попытки свести отклонения от аддитивности к изменению ионного характера связи наталкиваются, как видим, на большие трудности, чем при применении критерия Паулинга к энергиям связей.

¹ Принимая во внимание, что газообразные ионные радиусы понижены по сравнению с радиусами в решетке на 11—12%.

ТАБЛИЦА 58
Ковалентные радиусы (Å)

H 0,30—0,37				
Li 1,34	C 0,77	N 0,74	O 0,74	F 0,72
Na 1,54	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
K 1,96	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14
	Sn 1,40	Sb 1,41	Te 1,37	J 1,33

ТАБЛИЦА 59
Сопоставление опытных расстояний с суммами ковалентных радиусов
в галогенидах

			F	Cl	Br	J
B	BX ₃	Опытн.	1,30	1,74	1,87	—
		Сумма радиусов	1,62	1,89	2,04	—
C	CX ₄	Опытн.	1,36	1,76	1,94	2,15
		Сумма радиусов	1,49	1,76	1,96	2,10
N	NOX ¹	Опытн.	—	1,98	2,14	—
		Сумма радиусов	—	1,73	1,88	—
O	OX ₂	Опытн.	1,41	1,68	—	—
		Сумма радиусов	1,46	1,73	—	—
Si	SiX ₄	Опытн.	1,54	2,00	2,14	2,43
		Сумма радиусов	1,89	2,16	2,31	2,50
P	PX ₃	Опытн.	1,52	2,00	2,23	2,52
		Сумма радиусов	1,82	2,09	2,24	2,43
S	SX ₂	Опытн.	1,57 ²	2,00	—	—
		Сумма радиусов	1,76	2,03	—	—
As	AsX ₃	Опытн.	1,72	2,16	2,36	2,58
		Сумма радиусов	1,93	2,20	2,35	2,54
Sb	SbX ₃	Опытн.	—	2,37	2,52	2,75
		Сумма радиусов	—	2,40	2,55	2,74
Pb	PbX ₂	Опытн.	—	2,46	—	—
		Сумма радиусов	—	2,43	—	—
Cd	CdX ₂	Опытн.	—	2,23	2,39	2,56
		Сумма радиусов	—	2,44	2,59	2,78

¹ Заметное увеличение расстояния NX в NOX связано, повидимому, с наличием структур $\bar{X}-N \equiv \overset{+}{O}$.

² Определено из данных для молекулы SF₆.

Паулинг для лучшего согласия с опытом ввел некоторые условные усредненные ковалентные радиусы. Так, для фтора он берет 0,64, вместо 0,72, для водорода 0,30, вместо 0,37. В некоторых случаях за неимением опытных данных по газообразным молекулам Паулинг пользуется тетраэдрическими радиусами из кристаллических решеток, где, повидимому, предполагается, что связь ковалентная. Приводим таблицу радиусов Паулинга, исправленную Шомекером и Стивенсоном¹.

В табл. 59 и 60 опытные расстояния сопоставлены с суммами радиусов².

ТАБЛИЦА 60

Сопоставление опытных расстояний с суммами ковалентных радиусов в связях с углеродом

Связь	Опытные расстояния М—С (из М (СН ₃) _n) Å	Сумма радиусов Å	Связь	Опытные расстояния М—С (из М (СН ₃) _n) Å	Сумма радиусов Å
В—С	1,57	1,67	Р—С	1,87	1,87
Al—С	2,05	2,11	As—С	1,98	1,98
Si—С	1,93	1,94	О—С	1,42	1,51
Pb—С	2,25	2,21	S—С	1,82	1,81
N—С	1,47	1,51			

Как видно, строгой аддитивности нет. Следует указать также, что такого рода сопоставления сильно подвержены действию времени. Новые, более точные измерения иногда меняют картину. Так произошло недавно со связями азота и кислорода после того, как Гигер и Шомекер нашли значения расстояний N—N и O—O и дали новые величины радиусов азота (0,74 Å) и кислорода (0,74 Å)³.

Однако ковалентными радиусами пренебречь нельзя, несмотря на их теоретическую необоснованность, они все же позволяют в первом грубом приближении оценить неизвестные расстояния, поскольку отклонения обычно достигают 0,2 Å и реже 0,3—0,4 Å.

Представляет интерес выяснение вопроса об аддитивности расстояний в газообразных галогенидах элементов первой группы, где связь в основном ионная. Это тем более любопытно, что ионные радиусы галогенов и щелочных металлов в твердом теле в основном найдены из соответствующих твердых солей типа NaCl, KCl и т. д. В табл. 61 приведены расстояния в связях MeHal.

¹ Shomaker, Stevenson, J. Am. Ch. Soc. 63, 37 (1941).

² Для радиуса атома бора принято значение 0,90 Å, свинца 1,44 Å, алюминия 1,34 Å, кадмия 1,45 Å.

³ О возможных причинах отклонений расстояний от суммы радиусов см. Дяткина, ЖФХ, 20, 5 (1946).

ТАБЛИЦА 61¹

Межатомные расстояния в газообразных галогенидах щелочных металлов (Å)

	Cs	Cs — Rb	Rb	Rb — K	K	K — Na	Na
J	3,41	0,15	3,26	0,03	3,23	0,33	2,90
J — Br	0,27		0,20		0,29		0,26
Br	3,14	0,08	3,06	0,12	2,94	0,30	2,64
Br — Cl	0,08		0,17		0,15		0,13
Cl	3,06	0,17	2,89	0,10	2,79	0,28	2,51

В вертикальных столбцах помещены разности между радиусами катионов, а в горизонтальных — анионов. Точной аддитивности радиусов нет, но приближенная, в пределах $0,1 \text{ \AA}$, выполняется.

¹ Межатомные расстояния взяты из работы Maxwell, Hendricks, Mosley, Phys. Rev. **52**, 968 (1937).

ГЛАВА X

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

41. Диэлектрическая поляризация

Изучая поведение молекулы в электрическом поле, можно найти ее *дипольный момент* и *поляризуемость*, являющиеся важными структурными характеристиками.

Под действием внешнего поля заряды в молекулах смещаются. Если в молекуле электрические центры тяжести разноименных зарядов не совпадают, то она имеет постоянный дипольный момент. В электрическом поле на нее действует пара сил; молекула ориентируется, т. е. поворачивается как целое своим положительным концом к отрицательному источнику поля, а отрицательным концом к положительному источнику. Электрические свойства отдельных молекул (поляризуемости и дипольные моменты) проявляются в макроскопической характеристике вещества — его диэлектрической постоянной.

Два заряда $+e$ и $-e$ на расстоянии r притягиваются друг к другу по закону Кулона. Если между зарядами нет вещества (вакуум), то сила притяжения равна $\frac{e^2}{r^2}$. Если же между зарядами находится некоторая среда (например какая-нибудь жидкость), то сила притяжения уменьшается; она равна уже не $\frac{e^2}{r^2}$, а $\frac{e^2}{\epsilon r^2}$, где ϵ — некоторый коэффициент (больше единицы), называемый *диэлектрической константой*. Связь ее с поляризуемостью выражается уравнением Клаузиуса-Моссоти¹:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес, d — плотность, N — число Авогадро, α — поляризуемость. Величина α в уравнении (1) состоит из трех частей.

Во-первых, под действием поля смещаются электроны. Эта часть поляризации называется *электронной*. Чем жестче связаны электроны, тем меньше они смещаются, тем меньше индуцируемый момент

$$m_{\text{инд.}} = \alpha_{\text{эл.}} F.$$

И наоборот, если *электронная поляризуемость* $\alpha_{\text{эл.}}$ велика, это показывает, что электроны связаны рыхло. В первом приближении электронная поляризация не зависит от температуры. Это обусловлено тем, что разница между нормальным и возбужденным уровнями электронов,

¹ См. гл. XVIII, 89.

как правило, велика и поэтому вероятность возбужденного состояния очень мала.

Далее, под действием поля возможно смещение заряженных атомов и атомных групп в молекуле, например двух СО-групп в хиноне или нитро-групп в тринитробензоле и т. д. Вследствие этого надо различать также *атомную поляризуемость* $\alpha_{ат}$.

Наконец, молекула с уже имеющимся постоянным диполем μ под действием внешнего поля поворачивается, стремясь стать в положение с наименьшей потенциальной энергией. Это является причиной *ориентационной поляризуемости* $\alpha_{ор}$. Однако установке молекул в поле мешает беспорядочное тепловое движение. Естественно, что ориентационная поляризация постоянных диполей зависит от температуры (в отличие от электронной и атомной). При абсолютном нуле или близко к нему уже незначительное поле будет способно ориентировать молекулы полностью. При высоких температурах полю трудно справиться с тепловым хаосом, и ориентация незначительна. Эффект должен зависеть от напряжения поля, температуры и величины момента, т. е. от готовности самой молекулы к ориентации.

Таким образом

$$\alpha = \alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \alpha_{ор.}, \quad (2)$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \alpha_{ор.}) = P. \quad (3)$$

Введем обозначения:

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha_{эл.} = R, \quad (4)$$

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha_{ат.} = P_{ат.}, \quad (5)$$

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha_{ор.} = P_{ор.} \quad (6)$$

P называется *полной поляризацией*, R — *рефракцией* или *электронной поляризацией*, $P_{ат.}$ — *атомной* и $P_{ор.}$ — *ориентационной поляризацией*.

Поляризуемость, обусловленная смещением электронов, может быть определена из коэффициента преломления вещества n по формуле Лоренца-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{эл.} = R. \quad (7)$$

При освещении видимым светом поле световой волны вызывает в молекуле только электронную поляризацию. На ориентацию и соответствующую установку в поле требуется некоторое время. В статическом поле рано или поздно проявятся все виды поляризации. Но если поле переменное (как электромагнитное поле света), то после изменения направления диполи должны переориентироваться. В случае большой частоты молекулы вообще не успевают следить за полем и ориентационная поляризация постоянных диполей не проявляется.

Ясную картину этого явления дал Дебай, пользуясь представлением о времени релаксации, которое, в свое время, ввел Максвелл в ки-

нетическую теорию газов. В этой теории рассматривается вопрос о том, через сколько времени молекулы, уклонившиеся по какой-либо причине от нормального распределения скоростей, вернуться к нему, если будет устранена причина, вызвавшая отклонение. Время, через которое отклонение падает до e^{-1} , т. е. 0,37 от первоначального значения, называется *временем релаксации*.

Если частицы радиуса a вращаются в жидкости с вязкостью η , то для времени релаксации τ Дебай нашел:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \quad (8)$$

Для молекул воды $a = 2 \cdot 10^{-8}$ см и $\tau = 0,25 \cdot 10^{-10}$ сек. Соответствующие частоты лежат в области коротких радиоволн. Таким образом, получается возможность объяснить явление аномальной дисперсии и поглощения в этой области спектра.

При частотах видимого света, когда поле меняется 10^{15} раз в секунду, вся поляризация обусловлена только электронами, так как постоянные диполи не успевают повернуться за 10^{-15} сек. Таким образом, коэффициент преломления по формуле Лорентц-Лоренца позволяет определить электронную поляризацию. Легко видеть, что если $P_{ат}$ и $P_{ор}$ равны нулю и молекулы не полярны, то уравнения (1) и (7) дают одну и ту же величину. При этом выполняется соотношение Максвелла $\varepsilon = n_{\infty}^2$.

Показатель преломления зависит от частоты. Обычно ε измеряется в переменном поле, частота которого мала по сравнению с частотой видимого света. Для сравнения полной и электронной поляризации при одинаковых условиях последнюю желательно экстраполировать к бесконечно длинным волнам. Для этого существуют различные дисперсионные формулы.

Для большинства веществ, поглощающих в далеком ультрафиолете, рефракция R_D для желтой линии натрия практически близка к R_{∞} . Для бензола $R_D = 26,19$, а $R_{\infty} = 25,12$. Разница составляет около 4%.⁰

Электронная поляризуемость, т. е. смещаемость, не одинакова в разных направлениях. Значение $\alpha_{эл}$, полученное из рефракции, представляет среднюю величину, равную $\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}$, где α_1 , α_2 и α_3 — поляризуемости в трех взаимно перпендикулярных направлениях (анизотропия поляризуемости). Некоторые методы (измерения деполяризации, эффект Керра) позволяют расчленить α на отдельные составляющие и найти, например, поляризуемость вдоль валентных связей и перпендикулярно к ним. До сих пор из этих данных еще не получены существенные выводы, относящиеся к структуре молекул.

Поляризуемость имеет размерность длины в кубе. Действительно

$$m = \text{заряд} \times \text{длина} = \alpha \times \text{напряжение} = \alpha \times \frac{(\text{заряд})}{\text{длина}^2}, \quad (9)$$

или

$$\alpha = (\text{длина})^3, \quad (10)$$

Поляризуемость измеряется в $см^3$. Легко видеть, что α имеет порядок куба радиуса атома, т. е. $(10^{-3})^3$. Чтобы показать это наглядно, рас-

смотрим боровский атом водорода. Электрон движется по окружности вокруг ядра, находящегося в точке O (рис. 35). Под влиянием поля F плоскость орбиты несколько смещается на величину s , равную OA . При этом поле действует на заряд e с силой eF и индуцирует момент m :

$$m = es = \alpha F. \quad (11)$$

Сила притяжения электрона к ядру равна $\frac{e^2}{r^2}$, а ее составляющая по линии OA равна

$$\frac{e^2}{r^2} \cos \beta = \frac{e^2}{r^2} \frac{s}{r}. \quad (12)$$

Эта сила уравнивает влияние поля:

$$eF = \frac{e^2 s}{r^3}, \quad (13)$$

или

$$es = Fr^3. \quad (14)$$

Из (11) и (14) находим:

$$\alpha = r^3. \quad (15)$$

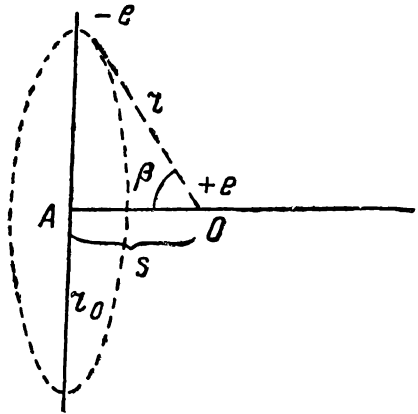


Рис. 35. Схема поляризуемости боровского атома.

Смещение невелико и r^3 близко к a^3 . Точный расчет по волновой механике для атома водорода показывает, что $\alpha = \frac{9}{2} a^3$ (a — боровский радиус). Из поляризуемости гелия легко рассчитать, что в поле в 300 V/cm смещение зарядов равно $2 \cdot 10^{-16} \text{ см}$.

Атомная поляризация $P_{\text{ат}}$ вызвана колебаниями атомов и атомных групп. Соответствующие частоты лежат в инфракрасной области. Определение атомной поляризации представляет большие трудности. Один из методов сводится к измерению показателя преломления в инфракрасной части спектра. Как правило, $P_{\text{ат}}$ невелико. В табл. 62 приведены результаты измерений Картрайта и Эррера.

ТАБЛИЦА 62

Атомная поляризация некоторых молекул (см^3)

Молекула	Атомная поляризация	Молекула	Атомная поляризация
Вода	3,2	Нитробензол	3,8
Ацетон	0,9	Толуол	0,9
Пиридин	1,5	Этиловый эфир	3,2
α -Пиколии	1,7	Диоксан	2,6
β -Пиколин	1,0	Бензол	0,55
Метилвый спирт	1,9	Гексан	0,26
Этиловый спирт	3,8	Сероуглерод	2,3

В некоторых случаях, однако, атомная поляризация заметно больше. В 1,3,5-тринитробензоле она равна 12 см^3 , в n -бензохиноне 8 см^3 ,

в хлораниле $O=C \begin{matrix} \diagup CCl=CCl \\ \diagdown CCl=CCl \end{matrix} C=O$ 15 см^3 . Куп и Сеттон полагают,

что в этих молекулах атомная поляризация обусловлена тем, что группы CO и NO₂ совершают деформационные колебания. Молекула в поле как бы „машет полярными крылышками“.

Однако для очень большого числа веществ

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} \gg \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}. \quad (16)$$

Это отчетливо показывает, что поляризуемость не исчерпывается смещением электронов в молекуле. Разница обусловлена в основном ориентацией постоянных диполей. Связь между величиной момента и ориентационной поляризуемостью $\alpha_{ор}$ дается теорией Дебая, который перенес на электрические диполи теорию парамагнетизма Ланжевена.

Согласно Дебаю²

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (17)$$

где T — абсолютная температура, k — константа Больцманна (газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле). Подставив это равенство в уравнение (3), получаем:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (18)$$

Ориентационная поляризация равна:

$$P_{ор} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{ор} = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (19)$$

Уравнение Клаузиуса-Моссоти-Дебая (18) очень существенно, так как оно позволяет определить постоянный дипольный момент молекулы μ . Для этого есть два пути. Измеряя ϵ при разных температурах, можно элиминировать $\alpha_{эл}$ и $\alpha_{ат}$ и вычислить μ . Кроме того, $\alpha_{эл}$ можно найти из рефракции. Атомная поляризация при этом оценивается приблизительно (например, принимается равной 5% от $P_{эл}$, так как чаще всего $P_{ат}$ невелико). Если в формулу (19) подставить численные значения, то для дипольного момента в дебаях ($1D = 10^{-18}$ эл. ст.-ед.) при 25° получаем

$$\mu = 0,22 \sqrt{P_{ор}} = 0,22 \sqrt{P - P_{эл} - P_{ат}}. \quad (20)$$

В случае больших дипольных моментов ориентационная поляризация велика и небольшая ошибка в $P_{ат}$ или $P_{эл}$ незначительно влияет на результат. Поэтому большие дипольные моменты могут быть измерены с достаточной точностью. Но если момент мал и равен, например, 0,2D, то ориентационная поляризация составляет всего лишь 1 см^3 .

¹ Parts, Z. phys. Chem. B. 227 (1929); Coop, Sutton, J. Chem. Soc. (London), 1269 (1938); Шотт-Львова и Сыркин, Acta physicochimica, 11, 659 (1939).

² См. гл. XVIII, 90.

На такую величину нетрудно ошибиться из-за неточного знания атомной поляризации. Поэтому малые моменты недостаточно надежны.

По точному смыслу формулы (19) ее можно применять только к газам. При этом молекулы не взаимодействуют друг с другом и ориентируются во внешнем электрическом поле независимо. Но это сильно ограничивает возможности определения дипольных моментов. Дебай предложил измерять моменты в разбавленных растворах полярных веществ в бездипольных растворителях (бензол, гексан, CCl_4). При этом растворенные молекулы далеки друг от друга. В непосредственной близости к ним находятся только молекулы растворителя. Если последний неполярен, то его влияние незначительно. В настоящее время для многих веществ известны дипольные моменты, измеренные и в газообразном состоянии и в растворах. Как правило, разницы невелики, достигая иногда 0,2 D. Во всяком случае, возможность измерения дипольных моментов в растворе имеет большое значение, так как это позволяет для громадного количества веществ определять дипольные моменты с точностью до 0,2 D.

Следует указать еще на возможность прямого определения дипольного момента по способу молекулярного пучка. Испаряющиеся молекулы проходят через неоднородное электрическое поле. При наличии только индуцированных диполей пучок отклоняется в сторону более сильной части электрического поля. Если же молекулы имеют и постоянные дипольные моменты, то пучок испытывает также расширение. Точные измерения по этому методу представляют значительные экспериментальные трудности. Однако моменты таких молекул, как NaCl, были измерены именно этим путем.

42. Рефракция

Неорганические соединения.

Данные по поляризуемости свободных атомов весьма скудны. Известны значения α для инертных газов, некоторых элементов первой группы и атомарного иода. Поляризуемость атома водорода получена из квантово-механического расчета. Все эти данные приведены в табл. 63.

При переходе от водорода (1s) к гелию, электронная оболочка которого заполнена ($1s^2$), поляризуемость уменьшается. У лития благодаря появлению третьего электрона на новой орбите 2s величина α сразу же увеличивается в 60 раз. Точно так же очень велика поляризуемость

других атомов с одним холостым s-электроном. При переходе от Ar к K α увеличивается в 20 раз, а от Xe к Cs только в 10 раз. С ростом общего числа электронов роль валентного электрона становится меньше. Поляризуемости атомов иода и ксенона близки.

ТАБЛИЦА 63

Поляризуемость атомов ($\text{см}^3 \cdot 10^{24}$)

		H
		0,67
	He	Li
	0,20	12
	Ne	
	0,40	
	Ar	K
	1,66	34
	Kr	
	2,54	
J	Xe	Cs
4,96	4,15	42

Уже давно было замечено, что поляризуемости Ne, Ar, Kr и Xe относятся приблизительно, как 1:4:6:10. Любопытно, что примерно так же относятся рефракции молекул F₂, Cl₂, Br₂ и J₂ (2,91; 11,67; 17,43; 31,97).

Поляризуемость молекулы H₂ равна 0,81 (в единицах 10⁻²⁴ см³, которыми мы и в дальнейшем будем пользоваться в тексте). Она значительно меньше суммы поляризуемостей двух атомов водорода. Два электрона, образующие связь, т. е. движущиеся в поле двух ядер, связаны, повидимому, жестче. У газообразной молекулы J₂, напротив, $\alpha = 12,7$, т. е. больше удвоенной поляризуемости атомов. Измерения диэлектрической константы растворов иода в бензоле¹ дают для полной поляризации 41,1 см³. Эта величина не зависит от температуры. Следовательно, J₂, как и надо было ожидать, не имеет дипольного момента. Найденная величина, повидимому, должна быть отнесена к электронной поляризуемости, которая, таким образом, равна 16,3². Повышенная рыхлость электронного облака в молекуле J₂ связана, вероятно, с тем, что иод в некоторой степени обнаруживает металлические свойства.

Поляризуемости ионов были оценены Фаянсом и Иоссом из рефракций солей и рассчитывались теоретически Борном и Гейзенбергом, Паулингом и др.³ В табл. 64 приведены поляризуемости одно- и двухзарядных ионов. Значения для Li⁺ и Be⁺⁺ взяты из расчета Паулинга, остальные данные — по Фаянсу. Наблюдаемые закономерности весьма элементарны. Поляризуемость растет с увеличением размеров иона. Она гораздо больше у анионов, чем у катионов. У катионов собственные избыточные положительные заряды противодействуют смещению электронов во внешнем поле. Чем больше анион содержит лишних электронов, тем рыхлее облако и больше его деформируемость. Особенно большую величину имеет поляризуемость H⁻, где на один положительный заряд приходится два отрицательных. Поляризуемости инертных газов (табл. 63) лежат между соответствующими изоэлектронными анионом и катионом, например: H⁻ (10,18); He (0,20) Li⁺ (0,03).

В ряде случаев разложение рефракции молекулы на рефракции ионов лишено физического содержания. Необоснованно рассматривать, например, рефракцию SnCl₄ как сумму рефракций ионов Sn⁺⁺⁺⁺ и четырех Cl⁻. Существование таких ионов в молекуле неправдоподобно. Если допустить наличие четырехзарядного положительного иона олова, то поле его настолько велико, что нельзя говорить о сохранившем свою индивидуальность ионе хлора. Деформация электронного облака этого „иона“ в поле Sn⁺⁺⁺⁺ такова, что представление о ионе теряет смысл. В действительности молекула SnCl₄ должна трактоваться как

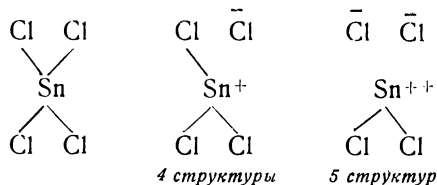
¹ Kaftanow, Wassiljew, Syrkin, Acta physicochimica, 7, 75 (1937).

² Для перехода от значения поляризации или рефракции к поляризуемости надо величину поляризации или рефракции разделить на

$$\frac{4}{3} \pi N = 2,52 \cdot 10^{24}.$$

³ Fajans, Joos, Z. Phys. 23, 20 (1934). Fajans, Z. phys. Chem. B. 24, 118 (1934); Born, Heisenberg, Z. phys. 23, 388 (1934); Pauling, Proc. Roy. Soc. 114, 191 (1927); Mayer, Göppert-Mayer, Phys. Rev. 43, 605 (1933).

суперпозиция гомеоплярного состояния и ионных с небольшими зарядами у олова:



Состояние с четырехзарядным оловом если и представлено, то крайне ничтожно. В соединениях такого рода больший физический смысл имеет понятие о рефракции связи¹.

Сравним рефракции нескольких рядов изоэлектронных атомов и молекул (табл. 65).

Как видно из приведенных данных, рефракции минимальны, когда все электроны находятся в поле одного ядра (инертные газы). При увеличении числа атомов электронное облако делается все более рассредоточенным и поляризуемость растет.

ТАБЛИЦА 64

Поляризуемость ионов ($\text{см}^3 \cdot 10^{24}$)

	H ⁻	Li ⁺	Be ⁺⁺
	10,18	0,03	0,008
O ⁻⁻	F ⁻	Na ⁺	Mg ⁺⁺
2,74	0,96	0,19	0,10
S ⁻⁻	Cl ⁻	K ⁺	Ca ⁺⁺
8,94	3,60	0,89	0,55
Se ⁻⁻	Br ⁻	Rb ⁺	Sr ⁺⁺
11,4	5,0	1,50	1,02
Te ⁻⁻	J ⁻	Cs ⁺	Ba ⁺⁺
16,1	7,60	2,60	1,86

ТАБЛИЦА 65

Рефракция изоэлектронных атомов и молекул (см^3)

Ne	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
1,0	(1,9)	3,75	5,67	6,58
Ar	HCl	H ₂ S	PH ₃	SiH ₄
4,2	6,7	9,57	11,7	11,34
Kr	HBr	H ₂ Se		
6,37	9,16	12,02		
X	HJ			
10,4	13,7			

Та же закономерность наблюдается у изоэлектронных ионов с одним отрицательным зарядом, например F⁻ (2,42) и OH⁻ (5,10) или Cl⁻ (9,0) и SH⁻ (13,2).

Любопытно отметить, что рефракции молекул HNaI составляют примерно $\frac{3}{4}$ от рефракций соответствующих ионов NaI⁻. У F⁻, Cl⁻, Br⁻ и J⁻ есть восемь внешних электронов; в изоэлектронных им молекулах HF, HCl, HBr и HJ два электрона образуют связь и у атомов остается по шесть электронов.

¹ Тем более лишено физического смысла предположение, что рефракция нитрат-иона равна сумме рефракций N⁺⁺⁺⁺ и 3O⁻.

Рассмотрим теперь те случаи, когда число электронов одинаково, а число положительных зарядов различно.

Как видно из табл. 66, рефракция падает с уменьшением числа избыточных электронов ($O^{\ominus-}$, OH^{\ominus}). Меньше она у нейтральных молекул и еще меньше при недостатке электронов; но при переходе в табл. 66 сверху вниз электроны распределяются между большим числом ядер. Поэтому уменьшение рефракции не столь резко, как в табл. 64. Любопытно, что отношение рефракций $O^{\ominus-}$, OH^{\ominus} и H_2O близко к отношению чисел внешних электронов кислорода, не участвующих в связях (8 : 6 : 4). Рефракции связей с водородом приведены в табл. 67.

ТАБЛИЦА 66

Рефракция изоэлектронных ионов и молекул ($см^3$)

$O^{\ominus-}$ 6,9	
OH^{\ominus} 5,1	
H_2O 3,75	NH_3 5,67
H_3O^+ 3,04	NH_4^+ 4,1

ТАБЛИЦА 67

Рефракция связей с водородом ($см^3$)

Связь	Рефракция	Связь	Рефракция
C—H (CH_4)	1,69	Si—H (SiH_4)	3,0
N—H (NH_3)	1,83	P—H (PH_3)	3,9
O—H (H_2O)	1,88	S—H (H_2S)	4,65
F—H (HF)	(1,9)	Cl—H (HCl)	6,7

Рефракции связей элементов второго периода близки друг к другу.

В третьем периоде рефракция заметно растет. Рефракция связи O^{\oplus} —H в H_3O^+ равна 1,01 $см^3$, а N^{\oplus} —H в NH_4^+ 1,02 $см^3$, т. е. значительно меньше, чем OH и NH. Рефракции связей в анионах, естественно, выше, чем в соответствующих нейтральных молекулах. Так, в $(CN)_2$ на связь C—N приходится ~5,3 $см^3$, а в CN^{\ominus} 8,3 $см^3$. Последняя величина больше, чем рефракция изоэлектронных с CN^{\ominus} нейтральных молекул CO и N_2 ($R=4,4$).

Сравним связи углерода, кремния и серы с кислородом в разных соединениях (табл. 68).

ТАБЛИЦА 68

Рефракция связей с кислородом ($см^3$)

Молекула	Рефракция на одну связь CO	Молекула	Рефракция на одну связь SiO	Молекула	Рефракция на одну связь SO
Простые эфиры	1,51				
CO_2 —	3,3	SiO_2 —	3,61	SO_3	3,7
CO_3 —	4,1	SiO_3 —	4,46	SO_2	4,9
CO	4,4				

Две причины могут вызвать рост рефракции. Во-первых, увеличение кратности связи и, во-вторых, появление отрицательных зарядов. Первый фактор проявляется в ряду: C—O—C, CO₂ и CO. Каждая связь в CO₃²⁻ только на $\frac{1}{3}$ двойная, но благодаря двум отрицательным зарядам рефракция связи больше, чем в CO₂. Аналогичная картина наблюдается в SiO₂ и SiO₃²⁻. В SO₃ каждая связь двойная на одну треть $\left(O = \overset{+}{S} \begin{matrix} \diagup \bar{O} \\ \diagdown \bar{O} \end{matrix} \right)$, а в SO₂ наполовину $\left(O = \overset{+}{S} \backslash \bar{O} \right)$.

Органические соединения. Для большого числа органических соединений удовлетворительно выполняется условие аддитивности рефракций связей. В качестве примера можно указать на постоянство разностей рефракций соседних членов гомологического ряда (табл. 69).

ТАБЛИЦА 69
Аддитивность рефракций в гомологическом ряду (см³)

Молекула	Рефракция	Разность по сравнению с предыдущим членом	Молекула	Рефракция	Разность по сравнению с предыдущим членом
н-пентан	25,23		н-нонан	43,78	4,65
н-гексан	29,86	4,58	н-декан	48,41	4,63
н-гептан	34,51	4,65	н-ундекан	53,06	4,65
н-октан	39,13	4,62	н-додекан	57,67	4,61

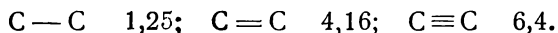
Рефракции изомеров практически одинаковы. Так, для *o*-ксилола *R* равно 35,75, для *m*-ксилола — 35,90 и для *p*-ксилола — 35,69. Из молекулярных рефракций можно найти рефракции отдельных связей. Соответствующие значения приведены в табл. 70.

ТАБЛИЦА 70
Рефракция связей (см³)

Связь	Рефракция	Связь	Рефракция	Связь	Рефракция
C—H	1,69	C—Br	9,37	C≡C	6,4
C—N	1,54	C—J	14,55	C—O	1,51
C—F	1,72	C—C	1,25	C=O	3,38
C—Cl	6,53	C=C	4,16		

Рефракции кратных связей больше, чем ординарных. Относя рефракцию к ординарной связи C—C, мы учитываем поляризуемость двух электронов, образующих одну σ -связь. В случае двойной связи C=C речь

в основном идет о смещении четырех электронов, образующих одну σ - и одну π -связь. Рефракции связей CC соответственно равны:



Переход от ординарной к этиленовой связи заметно повышает рефракцию (на $2,91 \text{ см}^3$). Третья связь привносит несколько меньше ($2,24 \text{ см}^3$), но все же значительно больше, чем ординарная. Таким образом, в связях углерода наименьшей поляризуемостью обладают σ -электроны и значительно большей π -электроны. Иначе обстоит дело в связях $O-O$ и $N-N$. Рефракция ординарной связи $O-O$ может быть найдена как из перекиси водорода, так и из органических перекисей и пероксидов. Соответствующие данные приведены в табл. 71.

ТАБЛИЦА 71
Рефракция перекисных соединений (см^3)

Молекула	Рефракция молекулы	Рефракция связи $O-O$	Молекула	Рефракция молекулы	Рефракция связи $O-O$
$H-O-O-H$	5,81	2,21	CH_3OOCCH_3	15,40	2,15
CH_3OON	10,74	2,31	$CH_3OOC_2H_5$	20,09	2,22
C_2H_5OON	15,18	2,17	$C_2H_5OOC_2H_5$	24,72	2,23
$(CH_3)_2CHOON$	20,01	2,33			

Для рефракции ординарной связи $O-O$ получается в среднем значение $2,25 \text{ см}^3$. Рефракция газообразного молекулярного кислорода равна $4,09 \text{ см}^3$. Таким образом, вторая пара электронов привносит $1,84 \text{ см}^3$, т. е. меньше первой.

Такая же закономерность наблюдается для соединений азота. Рефракция ординарной связи $N-N$ может быть получена из рефракции молекулы гидразина за вычетом четырех связей $N-H$. Этим путем находим $1,72 \text{ см}^3$. В молекуле азота, где связь тройная, рефракция равна $4,4 \text{ см}^3$. В этом случае на долю рефракции четырех π -электронов приходится $2,68$, т. е. на каждую пару меньше, чем на σ -связь. К этому отличию азота и кислорода от углерода мы вернемся ниже, при рассмотрении энергий связи.

Можно также представить молекулярную рефракцию как сумму атомных рефракций с учетом дополнительных значений (инкрементов) для кратных связей.

Для очень многих молекул рефракции, вычисленные из рефракций связей, хорошо совпадают с опытными значениями. Однако в некоторых других случаях наблюдаются отклонения от аддитивности, хотя и небольшие, но превышающие возможные ошибки опыта. Разность $R_{оп} - R_{адд}$ получила название *экзальтации рефракции*. Уже давно были замечены отклонения от аддитивности у соединений с сопряженными связями. Это иллюстрируется данными табл. 72.

У бутадиена и его гомологов есть небольшая экзальтация. То же наблюдается и при сопряжении двойных связей с фенильными кольцами

ТАБЛИЦА 72
 Экзальтации рефракций для молекул с сопряженными двойными
 связями (с.м⁸)

Молекулы	Экзальтация
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	1,42
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0,88
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_3$	1,76
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1,73
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	0,75
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1,96
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0,86
$\text{CH}_3\text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CHCH}_3$	1,00
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$	1,16
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CHCH}_3$	1,31
$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	0,77
$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CHCH}_3$	0,82
$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0,57
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	4,74
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_3$	4,71
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	5,40
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	4,68

Молекулы	Экзальтация
$C_6H_5 - CH = CH - CH = CHCH_2CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	4,14
$C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$	6,20
$C_6H_5 - CH = C \begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix} - C_6H_5$	3,98
$C_6H_5 - CH = CH - C_6H_4 - CH_3$	6,35
$CH_2 = CHC \equiv CCH = CH_2$	2,07
$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$ (цис-транс)	~ 3,5
$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$ (цис-цис)	7,89
$CH_2 = CHCHO$	0,62
$CH_3CH = CHCHO$	1,36
$CH_2 = CHCN$	0,31
$CH_3CH = CHCN$	0,82

(стирол, стильбен, фенилбутадиены), а также когда связь $C = C$ сопряжена с карбонильной или нитрильной связью. Во всех таких соединениях благодаря резонансным структурам типа $CH_2 - \overset{\cdot\cdot}{CH} = CH - CH_2$ атомы

1,4 имеют частично характер свободных радикалов. Возможно, что это и является причиной экзальтации.

Интересно, что экзальтации понижены у метильных производных, когда CH_3 -группы находятся „внутри“ сопряженных связей (изопрен, 2,3-диметилбутадиен, α -метилстирол, α -метилстильбен).

Если двойные связи разделены, как в диаллиле

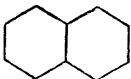
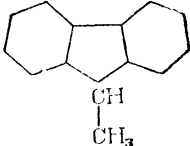
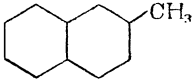

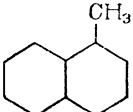
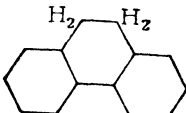
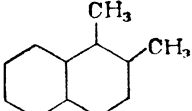
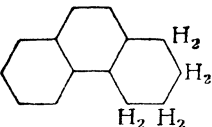
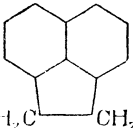
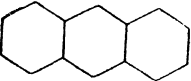
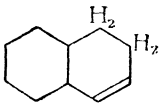
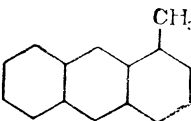
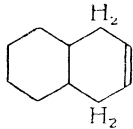
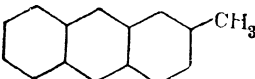
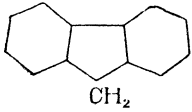
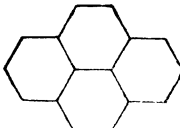
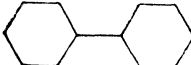
$CH_2 = CHCH_2CH_2CH = CH_2$ или в $C_6H_5CH_2CH = CHCH_2CH_2CH_3$, или кумулированы (аллен), то экзальтации нет.

Непонятно выполнение аддитивности, когда двойные связи сопряжены в кольце (бензол, дигидробензол, гидринден, тетралин, циклопентадиен, циклогептадиен, октантрен). В циклических системах с большим числом сопряженных двойных связей появляется экзальтация (табл. 73), растущая с увеличением числа колец (нафталин, фенантрен, пирен). Значение для антрацена, возможно, завышено.

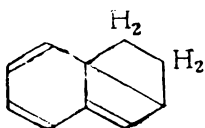
Для α -метилпроизводных нафталина и антрацена экзальтация несколько меньше, чем для β -производных. Сравним два дигидронафталина: 1,2 и

ТАБЛИЦА 73

Экзальтации рефракций для циклических соединений ($с.м^3$)

Молекула	Экзальтация рефракции	Молекула	Экзальтация рефракции
	2,55		3,11
	2,45		5,53
	2,80		3,76
	2,44		2,04
	2,97		8,17
	1,30		3,95
	0,27		4,73
	2,56		8,03
			1,80

1,4. В первом соединении есть небольшая экзальтация благодаря структуре,



а во втором, где двойная связь изолирована, — экзальтации нет.

Следует отметить, что в ряде случаев опытные данные по рефракциям недостаточно точны и результаты разных авторов заметно отличаются друг от друга. Надежных данных, как это видно, например, из справочника Эглоффа¹, немного. Кроме того, для точного суждения надо знать рефракцию, экстраполированную к бесконечно длинным волнам. В большинстве случаев такая экстраполяция невозможна из-за отсутствия данных для разных длин волн. Однако, если вещество поглощает в далеком ультрафиолете, то разница между R_D и R_∞ , как было указано выше, мала и сопоставления допустимы.

Для молекул, поглощающих в области более длинных волн, экзальтация может существенно зависеть от длины волны, для которой измеряется показатель преломления. В качестве примера приведем данные для паранитроанилина по измерениям Васильева².

ТАБЛИЦА 74

Экзальтация рефракции *n*-нитроанилина

Длина волны (λ)	4358	5460	5790	6707	∞ (экстрапол.)
Экзальтация (cm^3)	14,85	7,01	6,40	5,23	2,7

ТАБЛИЦА 75

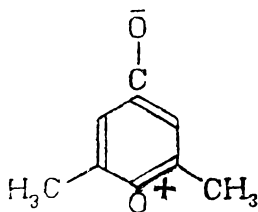
Экзальтация рефракций полярных веществ (cm^3)

Молекула	Экзаль- тация	Молекула	Экзаль- тация
2,3-динитроанилин	0,9	<i>o</i> -нитрофенол	2,86
2,4-динитроанилин	2,1	<i>m</i> -нитрофенол	—1,06
2,6-динитроанилин	—0,9	<i>p</i> -нитрофенол	—4,90
3,5-динитроанилин	0,2	2,4-динитрофенол	2,1
Пикрамид	1,7	2,3-динитрофенол	1,9
Нитрофенилендиамин	4,0	2,6-динитрофенол	2,4
3-нитронафтиламин 1	—0,9	3,4-динитрофенол	1,7
4-нитронафтиламин 1	—1,64	3,6-динитрофенол	2,0
Диметилпирон	1,09	Кетон Михлера	9,1

¹ Egloff, Physical constants of hydrocarbons, N. Y. 4, 1940.

² Васильев, Диссертация, Физико-Химический Институт им. Карпова, М. 1943.

Как видно, для разных длин волн получаются очень сильно отличающиеся значения. Экзальтации рефракций для ряда сильно полярных веществ приведены в табл. 75¹. Представляло бы интерес выяснить вопрос о влиянии резонанса с ионными структурами на экзальтацию. Существующие данные не дают, однако, оснований для определенных выводов. Можно лишь заметить, что очень часто отклонения от аддитивности все же невелики. Это может быть связано с небольшими весами ионных состояний. Кроме того, наличие внутриионизованной структуры, например в диметилпироне, может вызвать увеличение поляри-



зуемости карбонильного кислорода и уменьшение поляризуемости эфирного кислорода. Оба эффекта в известной мере могут друг друга компенсировать.

43. Дипольные моменты и ионный характер связей

Рассмотрение опытных данных по дипольным моментам естественно начать с двухатомных молекул. В этом случае дипольный момент является однозначным критерием резонанса гомеоплярного и ионного состояний в связи. Молекулы с чисто гомеоплярной связью не имеют дипольного момента. Это очевидно в случае молекул, состоящих из одинаковых атомов.

В III гл. было указано, что можно улучшить расчет связи в H_2 , если наряду с гомеоплярным рассматривать также и „ионные“ состояния H^-H^+ и H^+H^- . Так как электроны не локализованы, то при описании надо учесть не исключенные, но мало вероятные события, когда оба электрона находятся либо у одного, либо у другого атома. Физический смысл введения этих квази-ионных состояний заключается в том, что благодаря новым структурам появляется дополнительный обменный эффект. Это дает некоторый, хотя и незначительный, добавочный выигрыш энергии. Однако никакой полярности отдельным атомам водорода приписать нельзя и никаких ионов в молекуле H_2 нет. Оба таких состояния равно вероятны и электронное облако связи остается совершенно симметричным. Отсутствие дипольного момента подтверждено экспериментально для всех двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2).

Можно показать, что и в случае гомеоплярных связей между разными атомами дипольный момент не превышает $0,1D$. При чисто ионной связи дипольный момент должен быть равен

$$\mu = e r$$

¹ Все данные взяты из рефракций, экстраполированных к λ_{30} . Аддитивные значения вычислены из рефракций бензола и полярных групп в бензольном кольце (нитробензол, анилин).

(где e — заряд, r — расстояние между центрами ионов) или близок к этой величине.

Промежуточные значения моментов указывают, что связь не является ни чисто ковалентной, ни чисто ионной, а представляет собой суперпозицию гомео- и гетерополярного состояний. Наблюдаемый момент складывается в этом случае из момента ионной структуры, соответствующей пребыванию обоих электронов у одного из атомов, и момента переходной структуры с соответствующими весами.

Уже качественное сопоставление дипольных моментов позволяет судить о роли гомеополярных и ионных структур в связях. Но следует указать, что одних только величин дипольных моментов может быть недостаточно. Дипольный момент является произведением заряда на расстояние. Поэтому даже при сравнительно небольших „эффективных“ зарядах момент может быть значителен из-за большого расстояния. Более подходящей характеристикой полярности является отношение наблюдаемого дипольного момента к межъядерному расстоянию.

Из опытных значений дипольных моментов можно в ряде случаев сделать полуколичественную оценку весов структур в связях¹. Не следует упускать из виду, что эти расчеты имеют весьма приближенный характер. Прежде всего в качестве приближения в расчет входит описание связей с помощью атомных функций (метод Гейтлера-Лондона). Подобным же приближением является трактовка связи как суперпозиции ионного и гомеополярного состояний. Поэтому точность полученных данных не больше, чем в расчете Гейтлера-Лондона. Речь идет лишь о полуколичественных оценках, которые все же, несомненно, полезны, так как дают представление о превалирующих структурах и тем самым позволяют химику судить о характере связи, что существенно для вопросов реакционной способности.

Паулинг учитывает в каждой связи только две структуры — ионную и гомеополярную, оставляя без внимания переходную. Фактически он произвольно относит последнюю часть к ионной, часть к гомеополярной структуре. Результатом этого является переоценка весов ионных структур, значения которых сам Паулинг, например для H_2O , считает мало правдоподобными². Учет и выделение переходной структуры имеет принципиальное значение, так как связь не составлена механически из гомео- и гетерополярного состояния (что отвечает доквантовой трактовке Фаянса и др.). Именно в переходной структуре заключен новый квантово-механический эффект обмена, дающий выигрыш энергии и стабилизацию молекулы.

В дальнейшем мы используем по возможности значения дипольных моментов, полученные из измерений в газах. Эти данные в точном смысле дают величины моментов отдельных изолированных молекул. В тех случаях, когда моменты в газах неизвестны, приводятся результаты измерений в разбавленных растворах в бездипольных растворителях. Такие значения отмечены индексом p .

В табл. 76 приведены дипольные моменты и вычисленные веса структур в молекулах галогеноводородов. Эти данные указывают,

¹ См. гл. XVIII, 91.

² Подробно этот вопрос рассмотрен в работе Дяткиной, ЖФХ 15, 597 (1941).

в согласии с известными фактами, на возрастающую гомеополарность связи HNaI в ряду F, Cl, Br, J. Большую роль играют переходные структуры.

Большие моменты галогенидов щелочных металлов указывают, как мы видели выше, на преобладающий ионный характер этих связей.

ТАБЛИЦА 76
Дипольный момент и веса структур в связях

Связь	Дипольный момент D	Расстояние в связи Å	Веса структур в связях, %		
			гомеополарной	ионной	переходной
H—F	(2,00) ¹	0,92	32	33	35
H—Cl	1,03	1,27	71	6	23
H—Br	0,79	1,41	79	3	18
H—J	0,38	1,61	91	1	8

Дипольные моменты многоатомных молекул обусловлены наличием полярных групп и связей. Можно принять, что каждая из них имеет свой определенный момент. Результирующий момент молекулы получается путем векторного сложения моментов всех связей. Это было подтверждено Эйкенем и Мейером на довольно большом опытном материале.

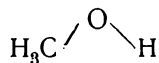
В молекуле воды атомы расположены в вершинах треугольника. Угол H—O—H равен $\sim 105^\circ$. Поэтому момент молекулы можно представить как векторную сумму моментов двух связей O—H. Из опытного значения $\mu = 1,84$ D по элементарной формуле

$$2\mu_{\text{OH}} \cos 52^\circ = 1,84$$

находим

$$\mu_{\text{OH}} = 1,51 \text{ D.}$$

Точно так же из момента молекулы эфира, например CH_3OCH_3 (1,29 D), можно определить момент связи O—CH₃. Он равен 1,12 D. В метиловом спирте есть связи OH и O—CH₃:



Оказывается, что векторная сумма моментов связей OH и OCH₃ (1,71 D) близка к наблюдаемому моменту молекулы CH₃OH (1,69 D).

Такая аддитивность дипольных моментов выполняется, если вес ионных состояний в связях не меняется от соединения к соединению (или меняется незначительно) и нет внешнего резонанса. В этих случаях можно говорить об определенных весах структур в связях. Результаты расчетов для связей OH, OR, NH, NR, SH даны в табл. 77.

Можно также вычислить веса структур в многоатомных молекулах (табл. 78—85).

¹ Экстраполированное значение.

ТАБЛИЦА 77
Веса структур в связях

Молекула	Дипольный момент молекулы D	Валентный угол	Связь	Дипольный момент связи D	Расстояние в связях Å	Веса структур, %		
						гомеополярной	ионной	переходной
H ₂ O	1,84	105°	O—H	1,51	0,95	53	18	29
(CH ₃) ₂ O	1,29	110°	O—CH ₃	1,12	1,42	75	7	18
NH ₃	1,46	109°	N—H	1,42	1,01	55	15	30
N(CH ₃) ₃	0,65	110°	N—CH ₃	0,61	1,47	85	5	10
H ₂ S	0,93	92°	S—H	0,67	1,35	82	3	15

ТАБЛИЦА 78
Веса структур в молекуле H₂O

Структуры	Веса структур, %
Гомеополярная H—O—H I	27
Однократноионная $\overset{+}{\text{H}}-\overset{-}{\text{O}}-\text{H}$ II	2 × 9,5 = 19
Двукратноионная $\overset{+}{\text{H}}-\overset{=}{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$ III	4
Переходная I—II	31
Переходная I—III	8
Переходная II—III	11

ТАБЛИЦА 79
Веса структур в молекуле CH₃OCH₃

Структуры	Веса структур, %
Гомеополярная CH ₃ —O—CH ₃ I	57
Однократноионная $\overset{+}{\text{CH}_3}-\overset{-}{\text{O}}-\text{CH}_3$ II	2 × 5 = 10
Двукратноионная $\overset{+}{\text{CH}_3}-\overset{=}{\text{O}}-\overset{+}{\text{CH}_3}$ III	1
Переходная I—II	27
Переходная I—III	3
Переходная II—III	2

ТАБЛИЦА 80
Веса структур в молекуле CH₃OH

Структуры	Веса структур, %
Гомеополярная CH ₃ —O—H I	36
Однократноионная $\text{CH}_3-\overset{-}{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$ II	16
Однократноионная $\overset{+}{\text{CH}_3}-\overset{-}{\text{O}}-\text{H}$ III	3
Двукратноионная $\overset{+}{\text{CH}_3}-\overset{=}{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$ IV	2
Переходная I—II	23
Переходная I—III	13
Остальные переходные	7

ТАБЛИЦА 81
Веса структур в молекуле NH₃

Структуры		Веса структур, %
Гомеоплярная	$\text{H}-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ I	16
Однократноионная	$\overset{+}{\text{H}} \quad \overset{-}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ II	$3 \times 4,5 = 13,5$
Двухкратноионная	$\text{H}-\overset{=}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{H}^+ \end{matrix}$ III	$3 \times 1,3 = 3,9$
Трехкратноионная	$\overset{+}{\text{H}} \quad \overset{\equiv}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{H}^+ \end{matrix}$ IV	0,3
Переходная	I—II	27,3
Переходная	I—III	15
Переходная	I—IV	3
Переходная	II—III	15
Переходная	II—IV	4
Переходная	III—IV	2

ТАБЛИЦА 82
Веса структур в молекуле CH₃NH₂

Структуры		Веса структур, %
Гомеоплярная	$\text{CH}_3-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ I	24
Однократноионная (две)	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ II	$2 \times 6,8 = 13,6$
Однократноионная	$\overset{+}{\text{CH}_3} \quad \overset{-}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ III	1
Двухкратноионная	$\text{CH}_3-\overset{=}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{H}^+ \end{matrix}$ IV	2
Двухкратноионная (две)	$\overset{+}{\text{CH}_3} \quad \overset{\equiv}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{H}^+ \end{matrix}$ V	$2 \times 1 = 2$
Трехкратноионная	$\overset{+}{\text{CH}_3} \quad \overset{\equiv}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{H}^+ \end{matrix}$ VI	0,1
Переходная	I—II	42
Остальные переходные	IV—VI	15

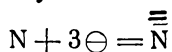
ТАБЛИЦА 83
Веса структур в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Структуры		Веса структур, %
Гомеоплярная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} - \text{H}$	I 38
Однократноионная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{N}^{\ominus} \text{H}^{\oplus}$	II 11
Однократноионная (две)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^{\ominus} - \text{H}$	III $2 \times 2 = 4$
Двукратноионная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^{\ominus\ominus} \text{H}^{\oplus}$	IV $2 \times 0,7 = 1,4$
Двукратноионная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^{\ominus\ominus} - \text{H}$	V 0,1
Трехкратноионная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^{\ominus\ominus\ominus} \text{H}^{\oplus}$	VI 0
Переходная		I—II 21
Переходная		II—III 10
Остальные переходные		14,5

Из табл. 78—85 можно сделать несколько общих выводов. Прежде всего легко заметить, что веса чисто ионных структур косселевского типа с имитацией оболочки инертных газов ничтожны. В воде структура $\text{H}^{\oplus} \text{O}^{\ominus} \text{H}^{\oplus}$ составляет 4%, а в диметилевоом эфире всего 1%. Это, повидимому, связано с тем, что кислород обладает заметным средством только к первому электрону. Средство же ко второму электрону отрицательное.

В большей степени представлены структуры, в которых кислород несет один отрицательный заряд и сохраняет одну гомеоплярную связь. В воде структуры $\text{H}^{\oplus} \text{O}^{\ominus} - \text{H}$ и $\text{H} - \text{O}^{\ominus} \text{H}^{\oplus}$ составляют около 20%.

В аммиаке чисто ионная структура с трехзарядным отрицательным ионом азота фактически отсутствует. Это можно объяснить тем, что переход



чрезвычайно эндотермичен. Из возможных ионных структур в аммиаке заметную роль играют структуры $\text{NH}_2^{\ominus} \text{H}^{\oplus}$ (~14%). Молекула аммиака

ТАБЛИЦА 84
Веса структур в молекуле $N(CH_3)_3$

Структуры		Веса структур, %
Гомеоплярная	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N - CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$ I	61
Однократноионная (три)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ \bar{N} \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \quad \overset{+}{CH_3}$ II	$3 \times 3,3 = 9,9$
Двукратноионная (три)	$\begin{array}{c} \overset{+}{CH_3} \\ \bar{N} \\ \overset{+}{CH_3} \end{array} \quad \bar{N} - CH_3$ III	$3 \times 0,16 = 0,5$
Трехкратноионная	$\begin{array}{c} \overset{+}{CH_3} \\ \equiv \\ \bar{N} \\ \overset{+}{CH_3} \end{array} \quad \overset{+}{CH_3}$ IV	0
Переходная	I — II	23
Остальные переходные		5,6

ТАБЛИЦА 85
Веса структур в молекуле H_2S

Структуры		Веса структур, %
Гомеоплярная	$H - S - H$ I	61
Однократноионная (две)	$\overset{+}{H} \quad S - H$ II	$2 \times 2,5 = 5$
Двукратноионная	$\overset{+}{H} \quad \bar{S} \quad \overset{+}{H}$ III	0,1
Переходная	I — II	24
Остальные переходные		9,9

построена в виде трехгранной пирамиды, в вершине которой расположен атом азота, а в плоскости основания в углах — три атома водорода. Расстояние $N-H$ равно $1,01 \text{ \AA}$. Верхняя граница длины диполя равна $0,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (расстояние от вершины пирамиды до середины основания). Если в вершине (у азота) поместить один отрицательный заряд, а в середине основания один положительный, то момент окажется равным $4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,3 \cdot 10^{-8} = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.}$ Эта величина близка к опытной ($1,46 \cdot 10^{-18}$). Таким образом, нижняя граница величины эффективного заряда близка к заряду электрона. В грубом приближении можно сказать, что в среднем атом азота имеет примерно один отрицательный заряд, а каждый атом водорода — одну треть положительного

заряда. Из этого следует, что двухвалентный отрицательный азот играет существенную роль.

Чисто гомеополлярные структуры заметно представлены во всех рассмотренных молекулах. Их вес повышается при переходе от воды к спирту и эфиру (27⁰/₀, 36⁰/₀, 57⁰/₀). В H₂S он гораздо больше, чем в воде (67⁰/₀ и 27⁰/₀). Переход от аммиака к первичным, вторичным и третичным аминам также сопровождается ростом веса гомеополлярной структуры (16⁰/₀, 24⁰/₀, 38⁰/₀, 61⁰/₀). В метиламине каждая структура с положительным атомом водорода (CH₃NH⁺H) представлена примерно на 7⁰/₀, между тем как структура с положительным атомом углерода (CH₃NH₂⁺) практически не играет роли. Обыкновенная связь C—N гомеополярнее связи N—H.

Таблицы показывают, что переходными структурами отнюдь нельзя пренебречь. Наши данные отличаются от данных Паулинга, который не учитывает отдельно переходных структур.

Сравнение дипольных моментов NH₃, PH₃ (0,55 D) и AsH₃ (0,16 D) указывает, что связь P—H менее ионная, чем NH, а связь As—H практически полностью гомеополлярная.

По дипольным моментам галогенидов фосфора, мышьяка и сурьмы можно судить о роли ионных состояний в этих молекулах. Наиболее полярны, конечно, связи с фтором, затем идут хлор, бром и, наконец, иод (AsF₃ μ_p = 2,65 D; AsCl₃ μ_p = 2,15 D; AsBr₃ μ_p = 1,6 D; AsJ₃ μ_p = 1,0 D). Моменты соединений фосфора меньше, чем соответствующих галогенидов мышьяка. Максимальные значения имеют моменты галогенидов сурьмы. Так, например, моменты бромидов равны: PBr₃ μ_p = 0,6 D; AsBr₃ μ_p = 1,6 D; SbBr₃ μ_p = 2,5 D. Этот ход указывает на рост ионного характера связей в согласии с обычными представлениями об электроположительности этих элементов.

Момент NF₃ близок к нулю. Это показывает, что связь N—F гомеополлярная несмотря на значительную электроотрицательность фтора. Это объясняется тем, что состояние положительного двухвалентного азота (в отличие от отрицательного) мало вероятно.

У кислорода вес состояния с трехвалентным положительным ионом —O⁺ невелик. У серы он уже больше и еще больше у селена. Момент S₂Cl₂ равен μ_p = 1,6 D, а Se₂Cl₂ μ_p = 2,6 D, так как структуры

$\begin{array}{c} + \\ \text{Cl} - \text{Se} = \text{Se} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
 и
 $\begin{array}{c} + \\ - \text{Se} = \text{Se} - \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$
 представлены, вероятно, в большей

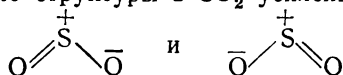
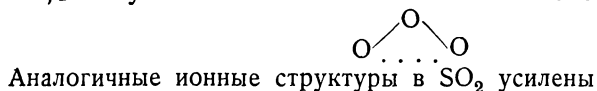
степени, чем соответствующие структуры в S₂Cl₂. Молекула TeCl₄ имеет большой момент 2,54 D. Это объясняется несимметричной конфигурацией¹.

Если бы в озоне O₃ были представлены только ионные структуры



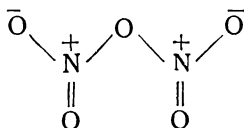
¹ См. Дяткина, Acta physicochimica URSS, 20, 407 (1945) и цитируемую там литературу.

го момент его был бы равен примерно 1,6 D. Опытное значение $\mu_p = 0,49 D$ указывает на значительный вес гомеоплярной структуры



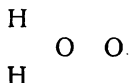
и опытный момент составляет 1,60 D. В SO_3 момент равен нулю в согласии с плоской структурой.

Заметная полярность N_2O_5 ($\mu_p = 1,39 D$) связана, вероятно, с наличием четырехвалентного положительного азота и отрицательных атомов кислорода:

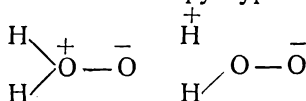


Отталкивание двух положительных атомов азота увеличивает угол $N-O-N$ и уменьшает результирующий момент.

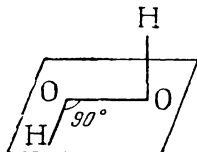
Структура перекиси водорода твердо не установлена. Но дипольные данные едва ли можно согласовать с предлагаемой иногда следующей конфигурацией атомов



При этом возможны только ионные структуры



так что дипольный момент должен быть очень велик (около 5 D), тогда как опытная величина составляет $\mu_p = 2,13 D$. Структура, предложенная Пенни, с двумя связями $O-H$ во взаимно перпендикулярных плоскостях кажется с этой точки зрения более приемлемой¹:



Отсутствие дипольных моментов у молекул $HgHal_2$ и $BeHal_2$ подтверждает линейную структуру. Два равных момента связей $MeHal$, направленные по одной линии в разные стороны, дают результирующий момент $\mu = 0$. Такая же компенсация моментов имеет место в плоских молекулах $BHal_3$, где три связи $BHal$ расположены симметрично под углами в 120° .

¹ См. также Lu, Hughes, Giguère, J. Am. Ch. Soc. **63**, 1507 (1941); Simon, Z. Elektrochem. **49**, 413, 431 (1943).

44. Полярность углеводов

В тетраэдрических молекулах CH_4 , CCl_4 , SiH_4 , SiCl_4 и т. п. момент равен нулю. Рассмотрим, например, метан. Пусть момент каждой связи CH равен μ_{CH} . Найдем результирующий момент группы CH_3 . Эта группа представляет собой вырезанную из тетраэдра правильную трехгранную пирамиду с атомом углерода в вершине (т. е. в центре тетраэдра) и тремя атомами водорода в углах основания. Равнодействующая моментов трех связей C—H направлена по линии, соединяющей вершину с серединой основания. Эта линия лежит на продолжении четвертой связи C—H в CH_4 . Результирующий момент CH_3 равен сумме трех проекций моментов связей CH на эту ось:

$$\mu_{\text{CH}_3} = 3\mu_{\text{CH}} \cos (180^\circ - 109^\circ 28') = \mu_{\text{CH}}$$

Таким образом, в правильном тетраэдре момент группы CH_3 всегда точно равен моменту связи CH и направлен в обратную сторону. Суммарный момент тетраэдрических молекул равен нулю. Так как $\mu_{\text{CH}_3} = \mu_{\text{CH}}$, то при замене атома H на группу CH_3 момент не меняется. Поэтому моменты всех насыщенных углеводов также равны нулю.

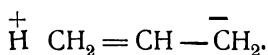
Найти момент связи C—H из опытных данных нельзя. Некоторые авторы приписывают связи CH момент $\sim 0,4\text{D}$. Есть и другие оценки. Мы полагаем, что момент C—H очень мал и связь в основном гомеоплярная. Это согласуется и с энергетическими оценками.

Благодаря симметричному расположению моменты связей CH в этилене и бензоле также компенсируются. Казалось бы, что и их гомологи, например пропилен, метилацетилен, толуол, не должны иметь дипольных моментов. Из опыта известно, однако, что многие ненасыщенные углеводороды с кратными связями или фенильными кольцами имеют небольшие моменты (табл. 86).

Мы уже видели, что атом углерода может быть как трехвалентно положительным, так и трехвалентно отрицательным. В насыщенных углеводородах это может проявляться только во внутреннем резонансе с ионным состоянием $\overset{-}{\text{C}} \overset{+}{\text{H}}$ в связи CH . В ненасыщенных углеводородах благодаря наличию π -связей создаются благоприятные условия для новых структур. Углерод при двойной связи может стать отрицательным за счет несоседних атомов водорода. При этом происходит перемещение двойной связи (внешний резонанс). Так, в пропилене наряду с обычной неполярной структурой



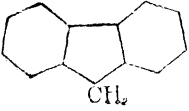
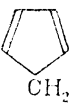
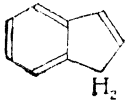
возможны три внутриионизированные структуры (за счет трех атомов водорода CH_3 -группы) с другой локализацией π -связей



Благодаря этому молекула имеет постоянный дипольный момент. Крайний атом при этиленовой связи частично отрицателен. Это согласуется с правилом Марковникова. При присоединении HNaI водород идет к наиболее гидрогенизированному, т. е. отрицательному атому углерода, с образованием $\text{CH}_3\text{CHNaICH}_3$.

ТАБЛИЦА 86

Дипольные моменты углеводородов (D)

Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	0,35	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	0,77 p
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0,30	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	0,80
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	0,49	$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH}$	0,85
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,68	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	0,87
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,38	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{CH}$	0,86
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	0,52		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	0,80 p
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	0,6	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$	1,01 p
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0,70		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	0,37 p	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$	1,05 p
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$	0,6 p	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$	1,12 p
			0,65 p
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$	0,6 p		0,45 p
			0,69 p
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$	0,5 p	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	0,21 p

Следует заметить, что для такого хода реакции достаточно небольшой примеси ионной структуры, так как речь идет о кинетическом эффекте. Если при наличии двух конкурирующих процессов энергия активации одного из них понижается благодаря наличию указанной ионной структуры хотя бы на несколько калорий, то скорость этой реакции увеличивается в десятки раз¹.

Из дипольного момента можно оценить веса структур в пропилене. Приближенный расчет² показывает, что вес гомеоплярной структуры

¹ Надо отметить, что правило Марковникова иногда не выполняется. Так, есть указания, что 4,4-диметилпентен-1 $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ с HBr дает $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Каталитические примеси и растворитель могут оказывать влияние на течение этой реакции.

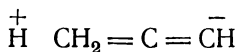
² Дяткина, ЖФХ 15, 597 (1941).

составляет 94%, ионных — 3% и переходных — 3%. Как видно, ионная и переходная структуры представлены незначительно. Молекула в основном гомеополарна. У изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\mu = 0,49 \text{ D}$, повиди-

мому, в связи с тем, что число структур типа $\begin{array}{c} \text{H}^+ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \bar{\text{C}}\text{H}_2$ равно шести. У бутилена $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ число ионных структур типа $\bar{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ меньше и момент его равен 0,3 D.

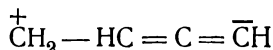
У ацетиленовой связи сродство к электрону больше. Это проявляется в ее „кислотном характере“ (образование солеобразных соединений). Ацетиленовые производные, как видно из табл. 86, имеют моменты примерно на 0,4 D больше, чем соответствующие этиленовые.

Вес ионных структур

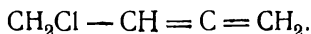


в метилацетилене можно оценить в 7%, вес переходных — 6% и гомеополарной — 87%.

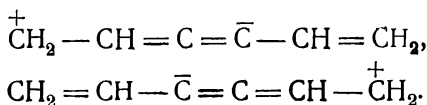
Если молекула содержит одну двойную и одну тройную связь, как в винилацетилене $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, то благодаря значительному сродству тройной связи к электрону вес структуры



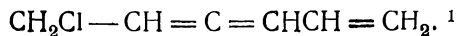
больше, чем структуры с обратным расположением зарядов. В связи с этим интересно отметить, что реакция с HCl приводит к соединению:



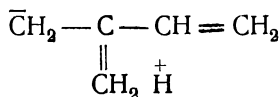
То же имеет место в дивинилацетилене $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, в котором частично представлены структуры:



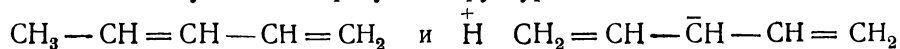
При присоединении HCl получается



Полярность 2-метилбутадиена обусловлена структурами такого же типа, как в пропилене:

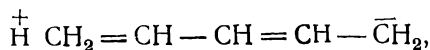


В 1-метилбутадиене наряду со структурами



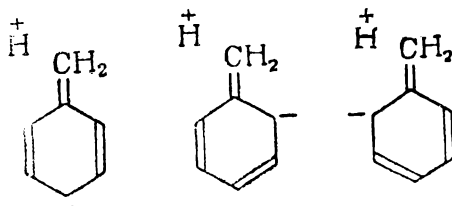
¹ Coffman, Carothers, J. Am. Ch. Soc. 55, 2040, 2048 (1933).

есть еще дополнительные структуры типа



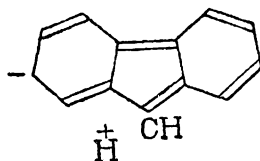
вызывающие увеличение момента¹.

Полярность гомологов бензола обусловлена резонансом с кольцом. Так, в толуоле представлены внутриионизованные структуры

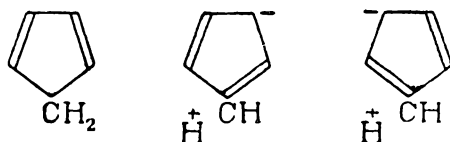


и момент равен 0,4 D.

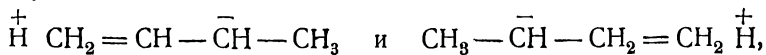
В флуорене возможны четыре гомеоплярные структуры и, кроме того, 36 внутриионизованных. Это обуславливает полярность молекулы.



Известно, что водород CH_2 -группы в флуорене способен замещаться на атом щелочного металла. Инден имеет заметный момент в силу тех же причин, как и флуорен. Даже циклопентадиен полярен благодаря наличию структур



В симметричных углеводородах, например $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, тоже нужно учитывать состояния



но моменты их взаимно компенсируются.

45. Дипольные моменты соединений алифатического ряда

Моменты производных насыщенных углеводородов лежат обычно в небольшом интервале несмотря на разную длину и разветвленность углеводородной цепи. Такая картина наблюдается, например, у спиртов, нитро- и хлорпроизводных (табл. 87). В спиртах величина дипольного момента определяется в основном группой $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, в нитросоединениях — группой CNO_2 , в хлорпроизводных — группой $\text{C}-\text{Cl}$.

¹ Hanna y, Smyth, J. Am. Ch. Soc. **65**, 1931 (1943).

ТАБЛИЦА 87

Дипольные моменты производных алифатических углеводородов (D)

Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент
CH ₃ Cl	1,92	CH ₃ OH	1,69	CH ₃ NO ₂	3,54
C ₂ H ₅ Cl	2,05	C ₂ H ₅ OH	1,70	C ₂ H ₅ NO ₂	3,53
н.-C ₃ H ₇ Cl	2,10	н.-C ₃ H ₇ OH	1,61	н.-C ₃ H ₇ NO ₂	3,57; 3,67
н.-C ₄ H ₉ Cl	2,12	н.-C ₄ H ₉ OH	1,66	н.-C ₄ H ₉ NO ₂	3,55
(CH ₃) ₂ CHCl	2,15	н.-C ₅ H ₁₁ OH	1,65	(CH ₃) ₂ CHNO ₂	3,67
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Cl	2,04	н.-C ₆ H ₁₃ OH	1,64	(CH ₃) ₃ CNO ₂	3,66
CH ₃ CH ₂ } CHCl	2,12	(CH ₃) ₂ CHON	1,58		
CH ₃ } CHCl		(CH ₃) ₃ CON	1,65		
(CH ₃) ₃ CCl	2,13	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	1,63		
CH ₂ =CHCH ₂ Cl	1,95	CH ₂ =CHCH ₂ OH	1,63		
CH ₂ } CHCl	2,07				
CH ₂ } CHCl					

Галогенозамещенные. Если принять, что момент группы CH₃ (или CH) равен нулю, то можно отнести весь момент молекул Alk Hal к связи C—Hal. Полярность этой связи обусловлена наложением состояний

>C—Hal и $\text{>C}^{\oplus}\text{Hal}^{\ominus}$. Оценка весов структур приведена в табл. 88.

ТАБЛИЦА 88

Веса структур в связях C—Hal

Связь	Дипольный момент D	Ра состояние A	Веса структур в связях, %		
			гомополярной	ионной	переходной
C—F	1,83	1,41	58	25	17
C—Cl	2,05	1,76	61	20	19
C—Br	2,04	1,91	71	13	16
C—J	1,80	2,10	77	9	14

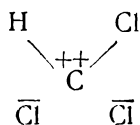
Для суждения об ионном характере связи недостаточно знать величину момента. Так, моменты C—F и C—J очень близки друг к другу, но вес ионной структуры в CF гораздо больше, так как межатомное расстояние в этой связи значительно меньше.

Если у одного углерода есть несколько заместителей, то моменты молекул отличаются от векторных сумм по связям. Это имеет место, например, в полигалогенметанах (табл. 89).

ТАБЛИЦА 89
Дипольные моменты галогенметанов (D)

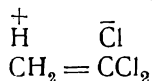
Молекула \ X	F	Cl	Br	I
CH ₃ X	1,83	1,92	1,80	1,63
CH ₂ X ₂	—	1,55	1,43	1,08
CHX ₃	1,59	1,02	0,99	0,80

При векторной аддитивности момент группы CX₃ должен быть равен моменту связи CX. В действительности, однако, моменты всех молекул CHX₃ значительно меньше, чем CH₃X. Моменты CH₂X₂ также меньше соответствующих векторных сумм. То же имеет место у хлорпроизводных силана (SiH₃Cl 1,28; SiH₂Cl₂ 1,17; SiHCl₃ 0,85D). Валентные углы во всех этих молекулах не отличаются от нормального. Дополнительные внутрионизованные структуры, которые могли бы вызвать отклонения, здесь нет. Все это показывает, что в данном случае веса ионных состояний в отдельных связях C—X не независимы. Все связи C—Hal заметно полярны. Центральный атом углерода частично положительнее уже за счет одного атома хлора, это мешает ему стать положительным за счет другого. Структура



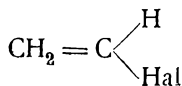
мало вероятна, так что резонанс в отдельных связях взаимно подавляется.

Момент CH₃CHCl₂ равен 2,07 D, CH₃CCl₂CH₃ 2,25 D, CH₃CCl₃ 1,78 D и CH₃CF₃ 2,27 D. Эти значения как будто не согласуются с представлением о взаимном подавлении ионных структур. Однако, возможно, что в этих случаях галоген становится отрицательным за счет водорода метильной группы:

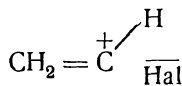


Таких структур в данном случае 9 (т. е. значительно больше, чем в CH₃CH₂Cl). Каждая из них имеет очень большой момент и резонанс может компенсировать эффект, наблюдаемый в табл. 89. С этой точки зрения показательно, что момент CH₃CCl₂CH₃ больше, чем CH₃CHCl₂. В полигалогенметанах подобные структуры возможны только с двухвалентным углеродом ($\overset{+}{\text{H}} \text{CCl}_2 \bar{\text{Cl}}$), что менее вероятно.

Если галоген находится при кратной связи, момент понижен (табл. 90). Это указывает на то, что в галогенвинилах наряду со структурами (I) и (II)



I



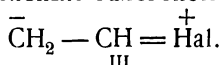
II

ТАБЛИЦА 90

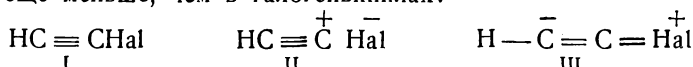
Дипольные моменты ненасыщенных галогенопроизводных (D)

Молекула \ X	Cl	Br	I
CH ₂ = CHX	1,44	1,41	1,26
CH ₂ = CXCH = CH ₂	1,42	—	—
CH ≡ CX	0,44	0	—
C ₄ H ₉ C ≡ CX	1,23 p	1,06 p	0,75 p
C ₅ H ₁₁ C ≡ CX	1,27 p	1,05 p	0,80 p
C ₆ H ₅ CH = CHX	1,40 p	1,51 p	—
C ₆ H ₅ C ≡ CX	1,10 p	0,85 p	0,55 p

благодаря двойной связи появляется еще дополнительная структура с двухвалентным положительным галогеном¹:



В галогенацетиленях структура типа (III) играет еще большую роль и момент еще меньше, чем в галогенвинилах:



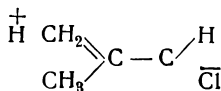
Согласно Броквею и Купу² моменты хлор- и бромацетилена очень резко понижены. По данным Пелаума и Венцке³ в случае бутил- и амилгалогенацетиленов наблюдается понижение, правда не столь резкое. Во всяком случае и те и другие данные приводят к одному и тому же качественному выводу. Даже если использовать данные Броквея и Купа, оказывается, что веса структур с положительным галогеном очень малы (табл. 91).

ТАБЛИЦА 91

Веса структур в галогенацетиленях

Молекула	Дипольный момент D	Веса структур, %					
		I	II	III	I—II	I—III	II—III
H—C ≡ C—Cl	0,44	49	16	1	20	11	3
H—C ≡ C—Br	0	57	7	0,5	19,5	13	3

¹ Гурдис и Смайс [J. Am. Ch. Soc. 65, 89 (1943)] нашли, что момент изокротилхлорида (CH₃)₂C = CHCl равен 1,99 D. Они видят в этом подтверждение структур типа:

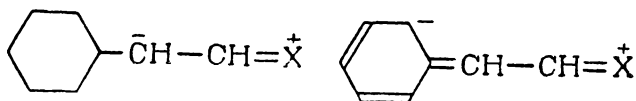


Надо отметить, что в этом случае возможны полярные структуры, характерные как для изобутилена, так и для винилхлорида.

² Brockway, Cooper, Trans. Far. Soc. 34, 1429 (1939).

³ Pelaut, Wenzke, J. Am. Ch. Soc. 56, 1106 (1934).

Так как сами по себе структуры типа (III) сильно полярны (расстояние между плюсом и минусом в $\text{H}-\bar{\text{C}}=\text{C}=\overset{+}{\text{Cl}}$ равно $2,89 \text{ \AA}$, а в $\text{H}-\bar{\text{C}}=\text{C}=\overset{+}{\text{Br}}$ $3,01 \text{ \AA}$), то уже незначительная примесь их, порядка долей процента, вызывает заметное понижение суммарного момента. В фенилгалогенвинилах и в фенилгалоген ацетиленгах возможны структуры с отрицательно заряженным атомом как при кратной связи, так и в кольце.



Рассмотрим случаи, когда заместители находятся при разных атомах. Цис- и транс-изомеры сильно отличаются по дипольным моментам. У трансдихлорэтилена благодаря взаимной компенсации двух моментов $\text{C}-\text{Cl}$, направленных в противоположные стороны, $\mu = 0$, цис-соединения, напротив, имеют большие моменты (цис- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ $1,89 \text{ D}$, цис- $\text{CHBr}=\text{CHBr}$ $1,35 \text{ D}$, цис- $\text{CHJ}=\text{CHJ}$ $0,75 \text{ D}$). Это различие может служить для идентификации и анализа смесей цис- и транс-форм.

Альдегиды. В табл. 92 приведены моменты альдегидов.

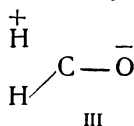
ТАБЛИЦА 92
Дипольные моменты альдегидов (D)

Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент
HCHO	2,27	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	2,72
CH_3CHO	2,72	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	3,67
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	2,73		

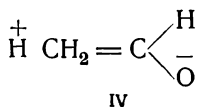
В формальдегиде имеется внутренний резонанс в карбонильной связи (I, II)



Кислород может стать отрицательным за счет водорода только в мало вероятной структуре с двухвалентным углеродом (III)



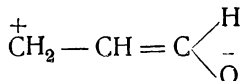
Если заменить водород группой CH_3 , то структуры типа (I) и (II) остаются, а вместо (III) появляются более вероятные структуры с нормальной валентностью:



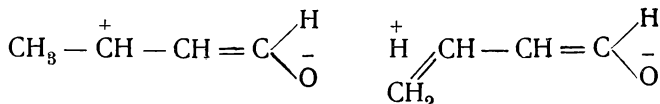
В соответствии с этим момент ацетальдегида повышен до 2,72 D. Это значение сохраняется и у последующих членов ряда. На наличие структуры (IV) указывает также и то, что расстояние C—C в ацетальдегиде равно 1,50 Å, т. е. несколько понижено.

Переход от ацетальдегида к ацетону сопровождается ростом момента до 2,95 D благодаря увеличению числа структур типа (IV).

Если связь C=O сопряжена с двойной связью C=C, то момент повышается. Момент акролеина CH₂=CHCHO был измерен только в растворе (μ_p = 2,88 D). Он повышен по сравнению с моментом ацетальдегида в растворе (μ_p = 2,49 D), так как двойная связь благоприятствует появлению дополнительной внутриионизованной структуры:



В соответствии с этим присоединение HBr к акролеину приводит к CH₂BrCH₂CHO. Отрицательный галоген стремится присоединиться к наиболее положительному месту в молекуле, а положительный водород — к наиболее отрицательному. По существу это та же закономерность, которая проявляется в правиле Марковникова, хотя водород идет не к наиболее гидрогенизированному атому¹. Еще больший рост момента наблюдается у кротонового альдегида, вероятно, из-за структур:



Нитрилы. В нитрилах ответственной за момент является в основном связь CN, в которой в заметной степени представлена структура

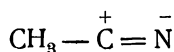
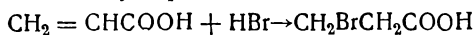


ТАБЛИЦА 93

Дипольные моменты нитрилов (D)

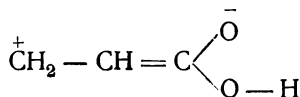
Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент
HCN	2,93	C ₄ H ₉ CN	4,09
CH ₃ CN	3,94	CH ₂ =CHCN	3,88
C ₂ H ₅ CN	4,02	CH ₃ CH=CHCN	4,50
C ₃ H ₇ CN	4,05		

¹ То же наблюдается и у акрилсвой кислоты:

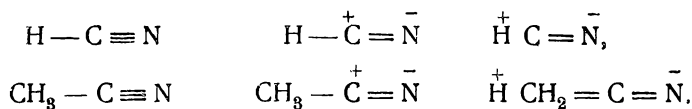


[Boorman, Lindstead, Rydon, J. Chem. Soc. (London), 569 (1933)].

В акриловой кислоте представлена наряду с другими структура

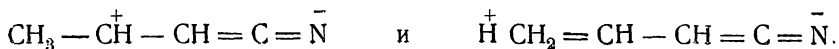


Если сравнить дипольные моменты синильной кислоты и метилцианида (табл. 93), то наблюдается такая же закономерность, как и у альдегидов. Соответствующие структуры таковы:



Отметим, что расстояние С — С в метилцианиде укорочено до 1,49 Å.

Низкое значение момента нитрила акриловой кислоты непонятно. У нитрила кротоновой кислоты момент заметно повышен, как и следовало ожидать, исходя из структур:



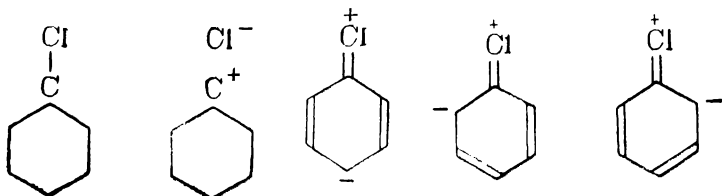
46. Дипольные моменты соединений ароматического ряда

Отличие замещенных бензола от соответствующих алифатических производных хорошо известно химикам. Это находит отражение также и в дипольных моментах (табл. 94).

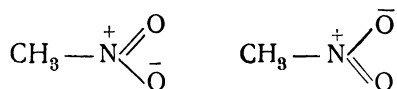
ТАБЛИЦА 94
Сопоставление дипольных моментов алифатического и ароматического рядов (D)

Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент
CH ₃ CH ₃	0	C ₆ H ₅ CH	0,4
CH ₃ Cl	1,92	C ₆ H ₅ Cl	1,70
CH ₃ NO ₂	3,54	C ₆ H ₅ NO ₂	4,22
CH ₃ CN	3,94	C ₆ H ₅ CN	4,39
CH ₃ CHO	2,72	C ₆ H ₅ CHO	3,16
CH ₃ NH ₂	1,32	C ₆ H ₅ NH ₂	1,48
CH ₃ OH	1,69	C ₆ H ₅ OH	1,40
C ₂ H ₅ SH	1,56	C ₆ A ₅ SH	1,33
CH ₃ OCH ₃	1,29	C ₆ H ₅ OCH ₃	1,35
		C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	1,35
CH ₃ SCH ₃	1,40 p	C ₆ H ₅ SC ₆ H ₅	1,50 p

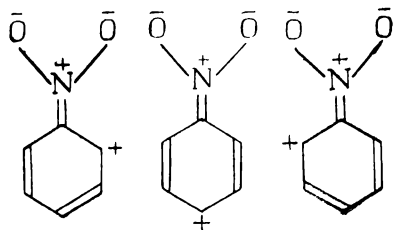
В хлорбензоле наряду со структурами (I) и (II) имеются еще три структуры (III — V) и момент понижен по сравнению с галогеналкилами.



Полярность нитрометана обусловлена тем, что в нитрогруппе азот положителен, а каждый атом кислорода как бы несет половину отрицательного заряда:

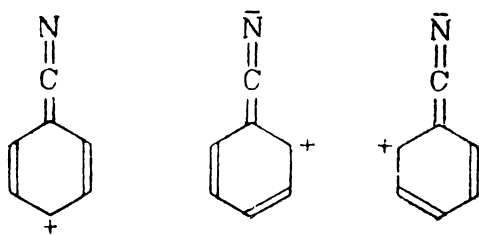


Кроме того, небольшой момент имеет связь С—N. В нитробензоле появляются еще дополнительные структуры, в которых

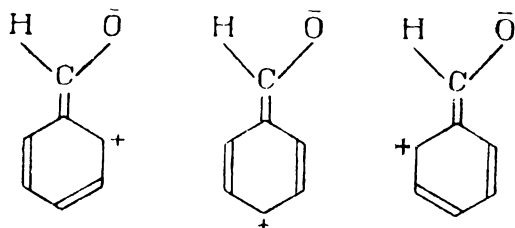


оба атома кислорода отрицательны (один за счет азота и другой за счет кольца). Это увеличивает момент молекулы.

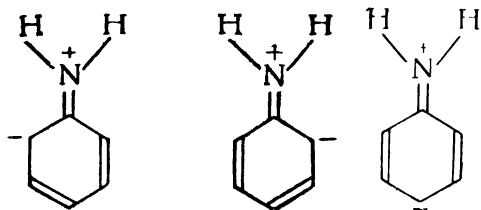
В $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ момент также заметно больше, чем в CH_3CN , так как азот может быть отрицательным не только за счет соседнего с ним углерода, но и за счет кольца



Аналогично в бензальдегиде помимо внутреннего резонанса в связи CO ($>\text{C}=\text{O}$; $>\overset{+}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$) представлены структуры, вызывающие увеличение момента.

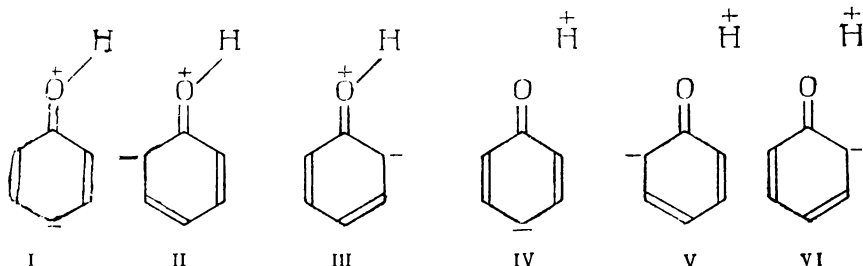


В анилине есть дополнительные структуры с четырехвалентным положительным азотом

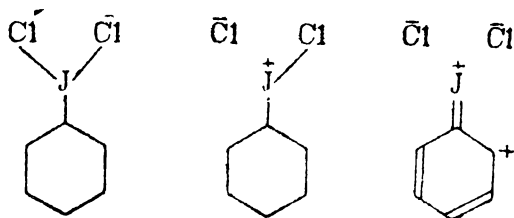


Основные свойства ароматических аминов ослаблены по сравнению с алифатическими, так как азот здесь частично четырехвалентен, т. е. в некоторой мере уже нейтрализован за счет кольца.

В фенолах имеются структуры (I—III), невозможные в алифатических спиртах, а также структуры (IV—VI). Все они уменьшают момент по сравнению со спиртами. Этими дополнительными структурами с оксониевым кислородом и положительным водородом обусловлены кислые свойства фенолов:



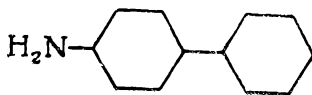
Известно, что иодбензол легко присоединяет Cl_2 с образованием фенилиодидхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$, тогда как алифатические иодидхлориды гораздо менее устойчивы. В фенилиодидхлориде возможны следующие структуры:



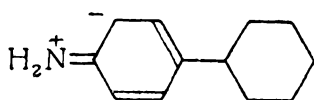
Устойчивость связана, вероятно, с дополнительным внешним резонансом. Дипольный момент этой молекулы в растворе равен $2,61 \text{ D}^1$, т. е. на $1,3 \text{ D}$ превосходит момент $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ в растворе. Такое увеличение едва ли возможно при чисто поляризационной связи $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ с Cl_2 . Оно лучше согласуется с наличием внутриионизованных структур.

¹ Gurjanowa, Syrkin, Acta Physicochimica URSS 11, 657 (1939).

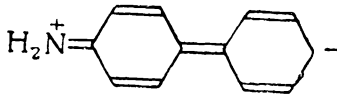
Еще больше возможности резонанса в производных дифенила. У *n*-аминодифенила



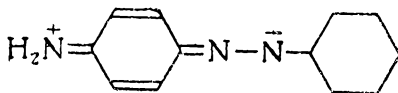
$\mu_p = 1,76$ D, т. е. на 0,23 D больше, чем у анилина. Здесь аминогруппа может резонировать с обоими кольцами (I, II), а в аминоазобензоле ($\mu_p = 2,71$ D) отрицательным может быть также внутренний азот (III) ¹.



I

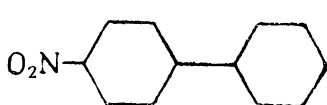


II

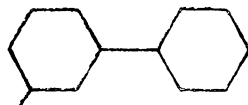


III

Момент *n*-нитродифенила (I) в растворе = 4,17 D, а мета-изомера (II) равен 3,40 D. В последнем случае второе кольцо исключено из резонанса с нитрогруппой:



I



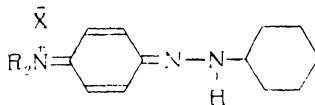
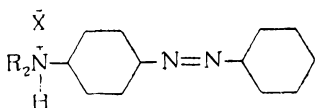
II

Вся совокупность опытных данных по дипольным моментам алифатических и ароматических соединений является веским доказательством наличия соответствующих резонансных структур. Резонанс с кольцом обуславливает специфику ароматических замещенных.

Заместители в кольце можно разделить на два класса. К одному относятся те группы, наличие которых вызывает появление резонансных структур с отрицательными атомами углерода в орто- и пара-положениях (CH_3 , Hal , OH , NH_2 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и др.). Ко второму классу относятся группы, обуславливающие появление положительных зарядов в орто- и пара-положениях (NO_2 , CN , CHO , SO_3H , COOH и др.).

Как правило, заместители первого класса ориентируют предпочтительно в орто- и пара-положения, а второго — в мета-положение. Возможно, что это связано с уменьшением энергии активации (и, следо-

¹ Ганц в свое время нашел, что такие вещества дают два вида солей: желтые и фиолетовые. Он приписал им формулы:

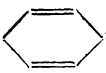


т. е. в аминоазобензоле водород может присоединиться либо к азоту аминогруппы, либо к частично отрицательному месту азогруппы, давая два разных вещества.

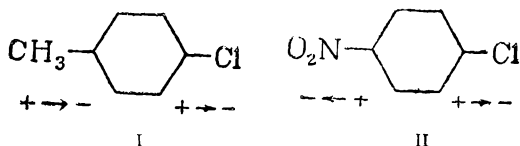
важно, с увеличением скорости реакции) у углерода с повышенной электронной плотностью¹. Существенно отметить, что эффект ориентации является весьма тонким и количественное его объяснение представляет большие трудности. Пусть, например, реакция замещения в орто-положении протекает быстрее, чем в мета-положении, в 10 раз. Так как

скорость реакции пропорциональна $e^{-\frac{A}{RT}}$, где A — энергия активации, то это означает, что энергия активации орто-замещения всего лишь на 1,4 ккал меньше, чем мета-замещения. Когда химик констатирует, что реакция идет в орто-, а не в мета-положении, то это вовсе не значит, что между двумя ориентациями лежит пропасть. Различие связано с тем, что при орто-замещении требуется энергия активации на ~ 2 ккал меньше, так что детали структуры могут вызвать весь наблюдаемый эффект. Не следует забывать, что веса внутриионизованных структур очень невелики. В нитробензоле, анилине и др. представлены, главным образом, гомеоплярные структуры. Атомы кольца очень мало полярны и разница в полярностях незначительна. Но малые причины могут иметь большие кинетические последствия.

Знак и направление момента. При распределении положительных и отрицательных зарядов в отдельных структурах мы руководствовались данными о валентных состояниях атомов. Вопрос о направлении результирующего момента не всегда ясен. Желательно, например, опытно подтверждение того, что в толуоле метильная группа несет положительный заряд, а кольцо — отрицательный, т. е. что в данном случае момент направлен от CH_3 к кольцу (от плюса к минусу). Для этого надо в качестве индикатора иметь такую замещающую группу, направление момента которой не вызывает сомнения.

В галогенбензолах галоген, очевидно, является отрицательным концом диполя. Роль резонансных структур типа —  сводится лишь к уменьшению момента, конечно, без изменения направления.

Рассмотрим теперь *n*-хлортолуол. Его момент $\mu_p = 1,90$ D, т. е. больше, чем момент хлорбензола ($\mu_p = 1,55$ D). Это возможно лишь в том случае, если моменты направлены в одну сторону (I). Следовательно, группа CH_3 в толуоле является положительным концом диполя в соответствии с приведенными выше резонансными структурами. Момент $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ($\mu_p = 2,78$ D) меньше, чем момент $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ($\mu_p = 4,01$ D). Это показывает, что моменты обеих групп направлены в разные стороны (II):

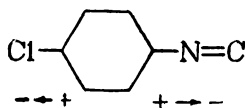


Следовательно, в нитробензоле момент направлен от кольца (+) к атомам кислорода (—). Пониженное значение момента $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ ($\mu_p = 2,08$ D)

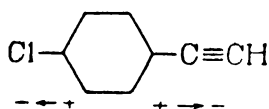
¹ Wheeland, J. Am. Ch. Soc. 64, 900 (1942).

показывает, что в бензонитриле момент направлен от кольца к азоту в соответствии с резонансными структурами.

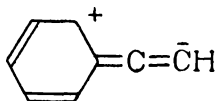
Моменты изонитрилов RNC связаны с наличием структуры $R-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$ (наряду с $R-N\equiv C$). Сравнение моментов C_6H_5NC ($\mu_p = 3,49 D$) и $n-ClC_6H_4NC$ ($\mu_p = 2,07 D$) подтверждает такое распределение зарядов:



Момент *n*-хлорфенилацетилена $ClC_6H_4C\equiv CH$ меньше, чем хлорбензола. Очевидно, момент $C_6H_5C\equiv CH$ направлен от кольца к группе $C\equiv CH$:



Отсюда следует, что тенденция к присоединению электрона у тройной связи больше, чем у фенильного кольца



Легко видеть, что в $C_6H_5CH_3$, C_6H_5Hal , $C_6H_5NO_2$, C_6H_5CN , C_6H_5NC , $C_6H_5C\equiv CH$ ось момента совпадает с линией, проходящей через атом углерода кольца и связанный с ним атом замещающей группы. Такие группы называются регулярными. Но, например, в феноле момент не направлен, как легко понять, по линии связи CO . Действительно, в феноле, как и в спирте, есть две полярные связи CO и OH . Они расположены под углом и, следовательно, результирующий момент образует некоторый угол с осью связи CO . Дополнительные структуры с оксониевым кислородом (I—III) уменьшают момент связи CO , а структуры с положительным водородом (IV—VI) влияют на направление результирующего момента молекулы. Такие группы, моменты которых образуют угол с осью связи $C-X$, называются нерегулярными (OH , NH_2 , NO , OCH_3 , $N(CH_3)_2$, SH , SCH_3 , $COOR$, CHO). Фукс и Вольф¹ оценили значения соответствующих углов (табл. 95).

Дизамещенные бензола. Интересно сопоставить опытные моменты дизамещенных бензола с векторными суммами моментов отдельных полярных групп. Если в кольце имеются две регулярные группы, то моменты μ_1 и μ_2 в орто-положении образуют угол в 60° , в мета-положении 120° и в пара-положении 180° .

¹ Fuchs, Wolf, Dielektrische Polarisation, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, 365, Leipzig 1937.

ТАБЛИЦА 95
Углы векторов моментов нерегулярных групп

Группа	Угол	Группа	Угол
NO	20°	OCH ₃	75°
NH ₂	40°	CHO	37°
N(CH ₃) ₂	34°	COCH ₃	50°
OH	38°		

Векторная сумма моментов равна:

$$\text{для орто } \mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 \pm \mu_1\mu_2}, \quad (21)$$

$$\text{для мета } \mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 \mp \mu_1\mu_2}, \quad (22)$$

$$\text{для пара } \mu = \mu_1 \mp \mu_2. \quad (23)$$

Верхние знаки в формулах (21—23) соответствуют случаю, когда знаки замещающих групп по отношению к кольцу одинаковые, а нижние, — когда они разные. Для двух одинаковых заместителей имеем соответственно:

$$\text{для орто } \mu = \sqrt{3\mu_1}, \quad (24)$$

$$\text{для мета } \mu = \mu_1, \quad (25)$$

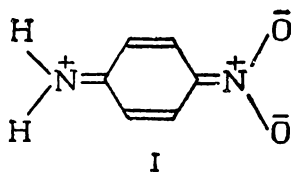
$$\text{для пара } \mu = 0. \quad (26)$$

Зная угол момента, можно рассчитывать векторные суммы и для нерегулярных групп¹.

Большая часть данных по дизамещенным бензола получена из измерений в растворах. Поэтому для вычисления векторных сумм взяты моменты C₆H₅X также из данных по растворам. Они несколько отличаются от моментов, приведенных в табл. 94. Так, для C₆H₅Cl использовано значение 1,55 D; C₆H₅Br — 1,52 D; C₆H₅NO₂ — 3,96 D; C₆H₅CN — 3,92 D; C₆H₅NH₂ — 1,53 D; C₆H₅OH — 1,56 D. Во всех производных толуола векторные суммы практически совпадают с опытными значениями (табл. 96). Это показывает, что два заместителя мало влияют друг на друга, возможно, благодаря тому, что метильная группа мало полярна.

Если имеются две сильно полярные группы, как, например, в галогеннитробензолах или нитроанилинах (табл. 97), то моменты соответствующих мета-производных близки к векторным суммам.

В пара-замещенных часто наблюдается резкое отклонение от аддитивности. Это объясняется тем, что, например, в *p*-нитроанилине азот аминогруппы может быть заряжен положительно не только за счет атомов углерода кольца, но и за счет кислорода нитрогруппы (I):



¹ Z a h n, Phys. Z. 33, 400 (1932).

ТАБЛИЦА 96

Дипольные моменты соединений $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$

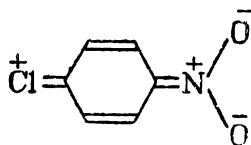
X	орто		мета		пара	
	$\mu_{\text{опыт.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$	$\mu_{\text{опыт.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$	$\mu_{\text{опыт.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$
Cl	1,35	1,39	1,78	1,79	1,90	1,95
Br	1,44	1,37	1,75	1,76	1,94	1,92
J	1,21	1,15	1,57	1,54	1,71	1,70
NO_2	3,66	3,76	4,17	4,16	4,44	4,35
CN	3,77	3,74	4,18	4,15	4,37	4,30
NH_2	1,58	1,74	1,43	1,46	1,27	1,25
OH	1,41	1,61	1,54	1,60	1,57	1,60

ТАБЛИЦА 97

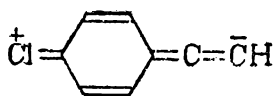
Дипольные моменты дизамещенных бензола $\text{C}_6\text{H}_4\text{XY}$ (D)

X	Y	орто		мета		пара	
		$\mu_{\text{опыт.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$	$\mu_{\text{опыт.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$	$\mu_{\text{опыт.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$
NH_2	NO_2	4,26	3,64	4,85	4,74	6,17	5,21
Cl	NO_2	4,59 ¹	5,26	3,69 ¹	3,68	2,78 ¹	2,52
Br	NO_2	4,20	4,88	3,41	3,45	2,60	2,43
J	NO_2	3,92	4,72	3,43	3,48	3,04	2,65
Cl	CN	4,75	4,88	3,38	3,40	2,53	2,35
Cl	JCl_2	2,95	3,6	2,11	2,27	1,30	1,06
Cl	$\text{C}\equiv\text{CH}$	1,69	2,13	1,38	1,36	0,96	0,68

То же имеет место в *p*-нитродиметиланилине ($\mu_p = 6,16$ D). Аналогично структуры (II) в *p*-хлорнитробензоле и (III) в $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ уменьшают момент связи $\text{C}-\text{Cl}$, так что результирующий момент молекулы повышен.

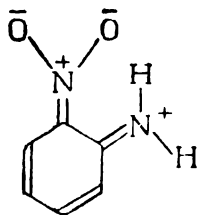


II

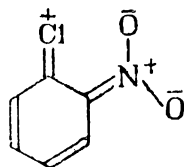


III

Отклонения от векторных сумм в орто-производных также связаны частично с дополнительными структурами типа (IV—V):



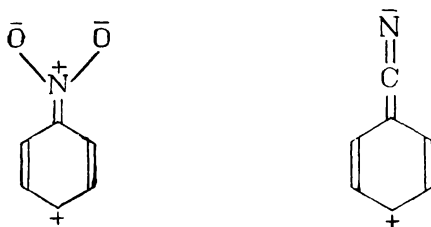
IV



V

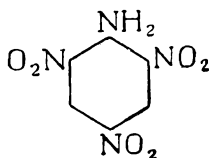
¹ Эти моменты измерены в газах. В этом случае векторные суммы вычислены из моментов монозамещенных в газах.

Кроме того, когда две полярные группы находятся близко друг от друга, возможны стерические влияния (расталкивание) и взаимная индукция. Все эти факторы трудно отделить, и наблюдаемые аномалии называют часто орто-эффектом. В мета-производных резонанса структур такого типа нет. Рассмотрим еще нитробензонитрилы. Для обеих полярных групп характерно, что в дополнительных внутриионизованных структурах они наводят в кольце положительный заряд, а сами получают отрицательный:

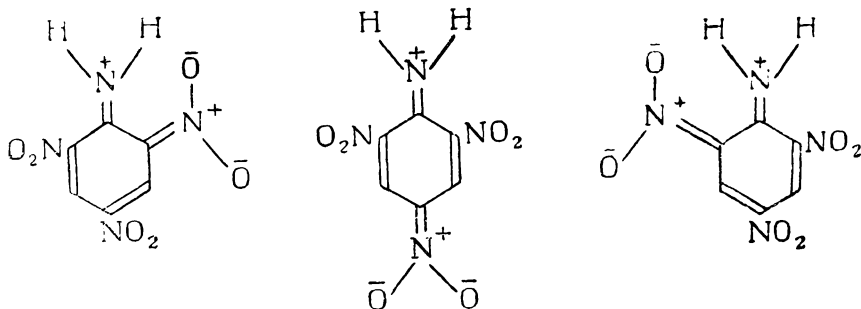


Такие группы „одинакового знака“, естественно, не могут заряжаться одна за счет другой. Здесь нет таких резких отклонений от аддитивности, которые имеют место, когда группы имеют „разные знаки“. У *п*-нитробензонитрила $\mu_p = \sim 0$; у *о*-нитробензонитрила $\mu_p = 6,19$ D, а у *м*-нитробензонитрила $\mu_p = 3,78$ D. Есть лишь небольшие взаимные помехи, так как каждая группа частично подавляет резонанс другой группы с кольцом. То же имеет место, например, в дигалогенбензолах $C_6H_4Hal_2$, фенилендиаминлах $C_6H_4(NH_2)_2$ и т. п.

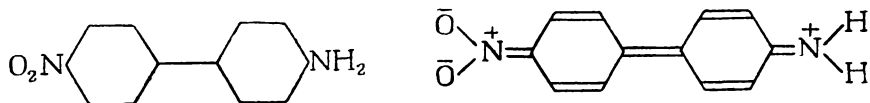
В полизамещенных возможности резонанса еще больше. В пикрамите



моменты пара-нитрогруппы в положениях 2, 4 и 6 компенсируются так, что момент молекулы, казалось бы, должен равняться моменту анилина ($\mu_p = 1,53$ D). Но здесь все нитро-группы расположены в орто- и пара-положениях к NH_2 и резонируют с последней. Момент равен 3,25 D (в диоксане).



Резонанс типа *p*-нитроанилина осуществляется также, если резонирующие группы разделены несколькими сопряженными кольцами и кратными связями, как, например в 4-нитро-4'-аминодифениле:



Наряду с этими структурами нитро- и amino-группы могут резонировать с обоими кольцами. Все это заметно повышает дипольные моменты (табл. 98).

ТАБЛИЦА 98

Увеличение дипольных моментов при введении дополнительных сопряженных связей ¹

Молекула	Дипольный момент (D)
$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$	6,46
$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	8,3
$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	8,1
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CHO}$	4,29
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CHCHO}$	5,4
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CHCOCH}_3$	5,3
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CHCH} = \text{CHCOCH}_3$	6,7
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	5,18
$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	4,74
$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	7,8
$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	6,5

Производные дуrolа и мезитилена. Мы уже указывали в гл. IX на то, что стерические затруднения, создаваемые метильными группами в производных дуrolа и мезитилена, могут препятствовать резонансу заместителей с кольцом. В табл. 99 сопоставлены данные по дипольным моментам таких соединений с соответствующими ароматическими и алифатическими производными ². В случае бромпроизводных момент не зависит от наличия симметрично расположенных метильных групп. В ацетилпроизводных дуrolа и мезитилена момент примерно такой же,

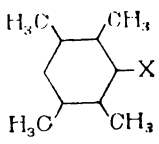
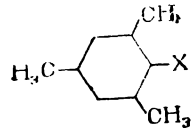
¹ Все измерения сделаны в растворах.

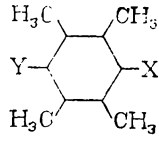
² Моменты производных дуrolа и мезитилена измерены только в растворах. Чтобы сделать сравнение возможным, остальные данные также взяты из измерений в растворах.

как в ацетоне, и меньше, чем в ацетофеноне, где имеется резонанс с кольцом.

ТАБЛИЦА 99

Дипольные моменты производных дурола и мезитилена (D)

X	CH ₃ X	C ₆ H ₅ X		
Br	1,45	1,52	1,55	1,52
COCH ₃	2,72	2,88	2,68	2,71
CHO	2,49	2,95	2,96	—
COCl	2,40	3,32	—	2,95
NO ₂	3,17	3,96	3,39	3,65
NH ₂	1,32 (газ)	1,53	1,39	1,40

X	Y	XC ₆ H ₄ Y	
NO ₂	NH ₂	6,17	4,98
NO ₂	OC ₂ H ₅	4,74	3,69
NO ₂	N(CH ₃) ₂	6,16	5,11
Br	NH ₂	2,99	2,75
Br	NO ₂	2,60	2,36
OH	NO ₂	5,04	4,08

Понижение момента, повидимому, связано со стерическими препятствиями. В альдегидах, где стерических затруднений нет, момент не меняется. Стерические препятствия резонансу подтверждаются, таким образом, как раман-спектроскопическими, так и дипольными данными. Пониженные значения дипольных моментов нитродурола, нитромезитилена и др. (по сравнению с C₆H₅NO₂) также рассматриваются обычно как следствие стерических затруднений. Предполагается, что метильные группы в орто-положениях заставляют нитрогруппу выйти из плоскости бензольного кольца и повернуться на некоторый угол. Это затрудняет резонанс с кольцом или с другими группами в пара-положении. Применительно к нитропроизводным такое предположение нуждается в экспериментальном подтверждении рентгенографическим методом, так как невозможность разместить нитрогруппу в плоскости не так очевидна, как в случае ацетильной группы.

Производные нафталина. Дипольные моменты монозамещенных нафталина и тетралина приведены в табл. 100. Здесь мы сталкиваемся с интересным фактом отличия α- и β-производных.

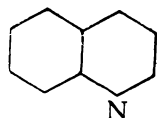
ТАБЛИЦА 100

Дипольные моменты α - и β -монозамещенных нафталина и тетралина (D)¹

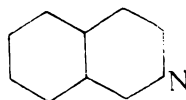
Молекула	α	β	Молекула	α	β
Нитронафталин	3,98	4,36	Иоднафталин	1,43	1,56
Нафтиламин	1,49	1,77	Нафтол	1,43	1,53
Фторнафталин	1,42	1,52	Нафталинсульфамид	5,14	5,36
Хлорнафталин	1,51	1,65	Нитротетралин	3,98	4,81
Бромнафталин	1,52	1,70			

Моменты α -производных близки к моментам соответствующих монозамещенных бензола. Моменты β -производных всегда больше.

Точно так же момент хинолина (I) (в растворе) равен 2,19 D, т. е. близок к моменту пиридина $\mu_p = 2,25$ D, а момент изохинолина (II) равен $\mu_p = 2,55$ D:

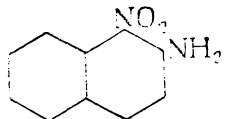


I

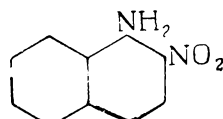


II

Отметим еще ², что момент 1-нитронафталина-2 III равен $\mu_p = 4,47$ D, а 2-нитронафталина-1 IV $\mu_p = 4,89$ D.

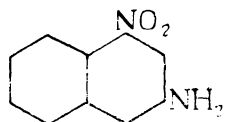


III

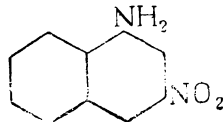


IV

Момент 1-нитронафталина-3 V равен $\mu_p = 4,62$ D, а 3-нитронафталина-1 VI $\mu_p = 5,14$ D.

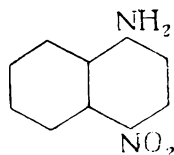


V

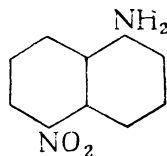


VI

Казалось бы, что моменты 4-нитронафталина-1 VII и 5-нитронафталина-1 VIII



VII

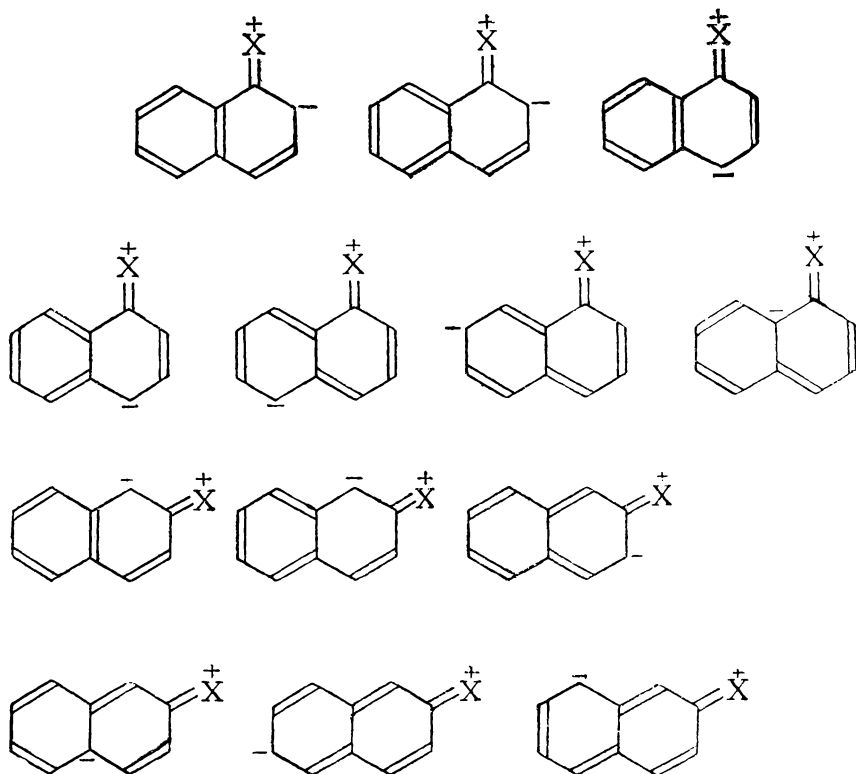


VIII

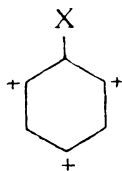
¹ Все измерения в растворах.

² Васильев, Сыркин, ЖФХ 15, 254 (1941).

должны быть равны. Однако для первого $\mu_p = 6,67 D$, а для второго $\mu_p = 5,22 D$ (близко к векторной сумме для *n*-нитроанилина). Очевидно, условия резонанса в одном или разных кольцах неодинаковы. При наличии заместителей в нафталине возможно для α -производных 7, а для β -производных 6 внутрионизованных структур с зарядами в кольце:



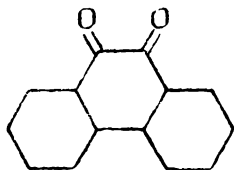
В бензоле центр тяжести всех зарядов кольца лежит на продолжении линии связи C—X:



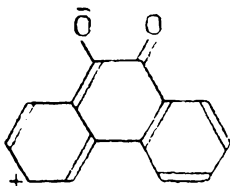
В нафталине это не так и поэтому нельзя ручаться за регулярность даже таких групп, как Hal, NO₂ и т. д.¹

¹ Вопрос об ориентации в нафталиновом кольце рассмотрен в работе Сыркина и Дяткиной, ЖОХ 11, 626 (1941).

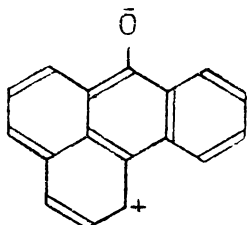
В молекуле фенантренина¹



в резонанс включены все кольца. Есть много структур типа

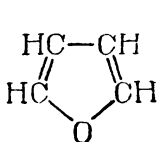


и $\mu_p = 5,6$ D. Момент каждой группы CO можно оценить в 3,23 D. Еще больше полярность группы C=O в бензантроне¹. Благодаря большому количеству связанных колец здесь возможны 42 структуры типа

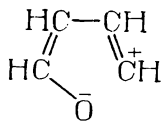


и $\mu_p = 3,49$ D.

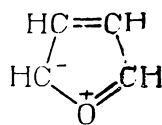
Гетероциклические соединения. Полярность гетероциклов связана с наличием внутриионизованных структур. Так, в фуране (I), как уже указано, есть структуры того же типа, как в эфирах (II), и, кроме того, структуры с трехвалентным положительным кислородом (III):



I

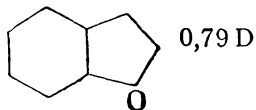


2 структуры
II



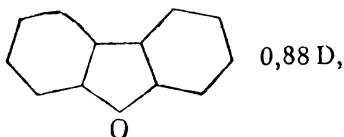
4 структуры
III

Момент фурана в растворе равен 0,71 D, кумарона



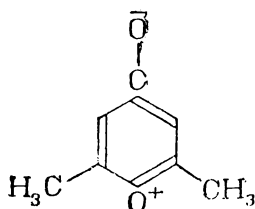
¹ Шотт-Львова, Сыркин, ЖФХ 12, 479 (1938).

и дифениленоксида

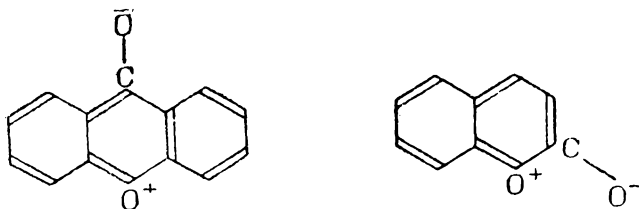


т. е. заметно меньше моментов простых эфиров.

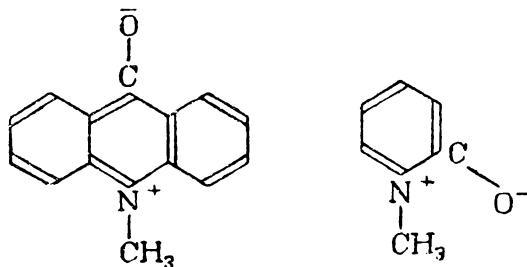
Если кислород может стать положительным не только за счет углерода, но и за счет других более электроотрицательных атомов, то возникают дополнительные структуры. В первом столбце табл. 101 приведены значения μ_p ряда таких молекул. У γ -диметилпирона¹ момент равен 4,62 D, тогда как разность моментов карбонильной связи и кислорода в кольце типа фуранового составляет 2,18 D. Здесь заметно представлены структуры



У ксантиона и кумарина имеются соответственно структуры:



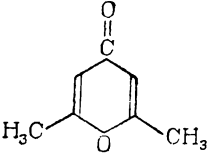
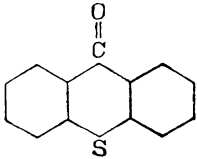
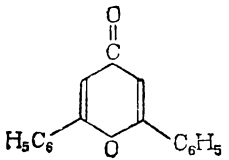
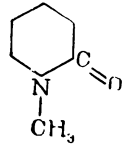
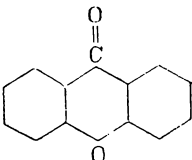
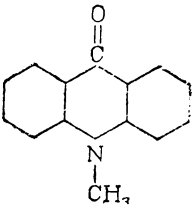
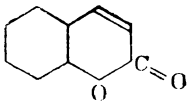
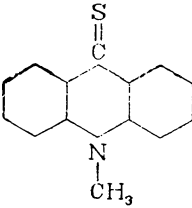
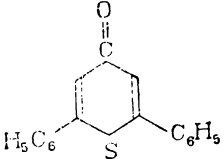
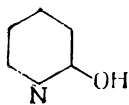
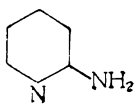
Аналогичное явление наблюдается у гетероциклов, содержащих серу и азот (см. второй столбец табл. 101). Роль структур с трехвалентной положительной серой еще больше, чем в случае кислорода. В N-метил-кетопиперидине и N-метилакридоне момент отличается от векторной суммы благодаря наложению состояний



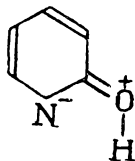
¹ Wassilijew, Syrkin, Acta physicochimica URSS 6, 639 (1937).

ТАБЛИЦА 101

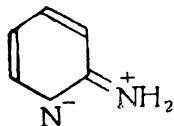
Дипольные моменты некоторых гетероциклических соединений (D)

Молекула	Дипольный момент	Молекула	Дипольный момент
	4,62		5,4
	3,82		4,01
	2,94		3,5
	4,54		5,2
	4,39		1,46
			2,06

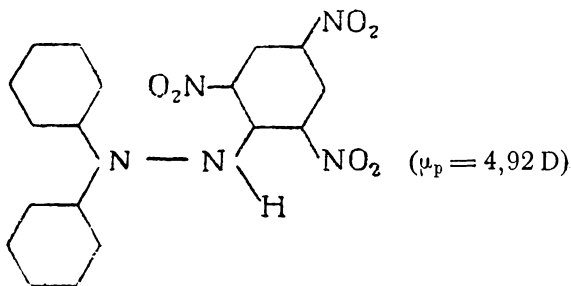
В α -оксипиридине азот может стать двухвалентным отрицательным, а кислород — трехвалентным положительным



В α -аминопиридине есть структура

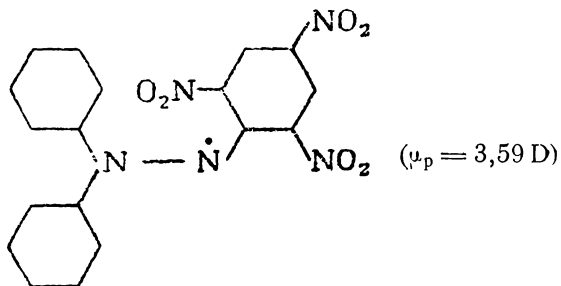


Дипольный момент свободного радикала. Мы уже указывали, что в стабилизации свободных радикалов с азотом, кислородом и др. известную роль играет наложение ионных состояний. Это подтверждается опытными данными по моментам α , α' -дифенил- β -пикрилгидразина (I):



I

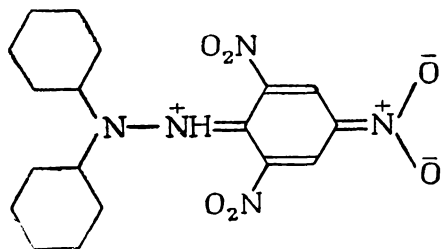
и радикала α , α' -дифенил- β -пикрилгидразила (II)¹:



II

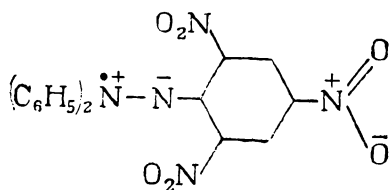
¹ Turkevich, Oesper, Smyth, J. Am. Ch. Soc. 64, 1179 (1942).

Большой момент молекулы (I) обусловлен резонансом со структурами типа (III)

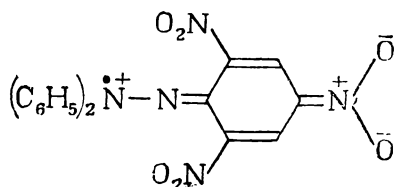


III

Момент свободного радикала (II) значительно повышен, повидимому, за счет дополнительных внутриионизованных структур (IV—V):

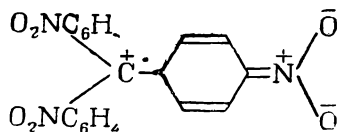


IV



V

Возможно, что в свободном радикале благодаря ионным структурам увеличивается число атомов углерода — носителей холостого электрона. В этом случае свободный радикал стабилизуется и образование его облегчается. Так, можно отметить, что гекса-пара-нитрофенилэтан $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$ полностью диссоциирует на радикалы $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}$ в тех условиях, когда гексафенилэтан диссоциирует лишь частично. В первом случае носителями холостого электрона могут быть не только орто- и пара-атомы углерода колец (по отношению к центральному атому С), но и все остальные, как, например, в структуре:



Таким образом, в соединениях такого типа холостой электрон делокализован в большей мере, чем в трифенилметиле.

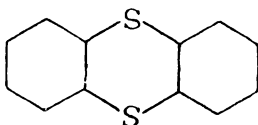
§ 47. Дипольные моменты и конфигурация

В ряде случаев дипольные моменты характеризуют геометрическую конфигурацию атомов в молекуле. Так, первым указанием на треугольную структуру воды был дипольный момент, который отвергал линейное расположение атомов. Делались даже попытки вычисления валентных углов из дипольных данных. Сейчас от этого отказались, так как моменты связей а priori не известны. Качественные выводы из дипольных

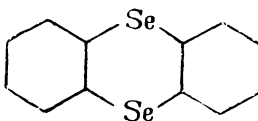
моментов заменены прямым определением конфигураций атомов в молекулах при помощи спектральных, рентгено- и электронографических методов.

Однако для сложных молекул, когда применение указанных методов наталкивается на большие трудности, анализ дипольных моментов может дать ценные сведения.

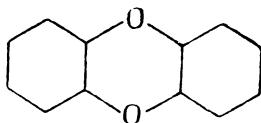
Так, момент тиантрена (в растворе)



равен 1,57 D, а селенантрена



1,41 D. Если бы эти молекулы были плоскими, то моменты их были бы равны нулю, как это имеет место для оксантрена



Наличие дипольных моментов показывает, что связи серы и селена не лежат в одной плоскости и молекулы имеют изогнутую структуру.

Дипольная структура аминокислот. Диэлектрические данные подтверждают дипольную (цвиттерионную) структуру аминокислот $\text{RNH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$.

Если у группы NH_3^+ есть положительный заряд, а у COO^- отрицательный, то молекула должна обладать очень большим дипольным моментом. Заряды в α -аминокислоте удалены друг от друга приблизительно на 2,9 Å. Если весь момент обусловлен только указанной структурой, то он должен быть равен 13,9 D. К сожалению, такие соединения растворяются только в полярных растворителях и поэтому измерить их дипольные моменты не удастся. Такое отношение к растворителю само по себе является указанием на большую полярность. Виман, Девото и др. нашли, что диэлектрические константы водных растворов аминокислот заметно больше, чем воды, и растут прямо пропорционально концентрации. Величина $\frac{\Delta\epsilon}{\Delta c}$, т. е. изменение диэлектрической константы, при росте концентрации на 1 моль/л имеет примерно постоянное значение для каждого типа аминокислот (α , β , γ ...).

С увеличением числа атомов углерода между полярными группами $\frac{\Delta\epsilon}{\Delta c}$ растет приблизительно линейно. Найденное значение $\frac{\Delta\epsilon}{\Delta c}$ и другие наблюдаемые закономерности являются косвенным подтверждением большого дипольного момента аминокислот (табл. 102).

ТАБЛИЦА 102
Диэлектрические свойства аминокислот

Аминокислота	$-\frac{\Delta\epsilon}{\Delta c}$
α -Аминокислоты $RCH(NH_2)COOH$	22—26
β -Аминокислоты $RCH(NH_2)CH_2COOH$	32—36
γ -Аминокислоты $RCH(NH_2)CH_2CH_2COOH$	51—55
δ -Аминокислоты $RCH(NH_2)CH_2CH_2CH_2COOH$	63
ϵ -Аминокислоты $RCH(NH_2)CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	73—77
ζ -Аминокислоты $RCH(NH_2)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	87

Моменты эфиров аминокислот, измеренные в неполярных растворителях, лежат около 2,1 D. Повидимому, аминокислоты в нецвиттерионной форме RNH_2CH_2COOH также должны были бы иметь небольшие моменты.

ГЛАВА XI

ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ

48. Аддитивность энергий связей в органических соединениях

Термохимию можно рассматривать как один из методов исследования строения молекул, так как из опытных теплот образования можно сделать ряд выводов относительно энергии связей. В настоящее время в экспериментальной термохимии достигнуты большие успехи. В работах школ Россини и Кистяковского ошибка в определении тепловых эффектов составляет только 1 кал на 5000 кал. Это позволяет обнаружить ряд тонких эффектов, например разницы в теплотах образования изомеров. Повышение точности опыта существенно для химической термодинамики, так как ошибка на 2,7 ккал в тепловом эффекте означает при 25°С ошибку в сто раз в константе равновесия.

Как известно, теплота образования органических веществ равна сумме теплот образования продуктов сгорания (Q_{CO_2} , $Q_{\text{H}_2\text{O}}$) минус теплота сгорания данного вещества. Нас интересуют теплоты образования молекул в газообразном состоянии. Если опыт дает теплоту сгорания жидкости или твердого тела, то необходимо знать еще теплоту испарения или сублимации данного вещества¹. Таким образом находят теплоты образования газообразной молекулы из исходных веществ в стандартных состояниях, т. е. из алмаза, $\text{H}_{2\text{газ}}$, $\text{O}_{2\text{газ}}$, $\text{N}_{2\text{газ}}$, $\text{S}_{\text{ромб}}$ и т. д.

Для вычисления теплоты образования из газообразных атомов E надо к теплоте образования из стандартных состояний прибавить теплоту сублимации соответствующего количества грамм-атомов C и теплоты образования H_2 , O_2 , N_2 , $\text{S}_{\text{ромб}}$ и т. д. из атомов.

В старых работах для теплоты сублимации алмаза приводилось значение 170 ккал. Затем эта величина снизилась до 150 ккал. Сейчас можно сказать, что и это значение, повидимому, преувеличено. Теплоту сублимации углерода можно определить либо по изменению упругости пара с температурой, либо спектроскопически по энергии диссоциации CO на газообразные атомы. Герцберг на основании критического рассмотрения имеющихся данных для теплоты сублимации алмаза приводит значение $124,1 \pm 0,5$ ккал².

¹ Для ряда жидкостей теплота испарения хорошо известна. В крайнем случае ее можно найти по правилу Трутона. Совершаемая при этом ошибка невелика. Теплоты сублимации известны лишь для ограниченного количества органических веществ. Там, где нет опытных данных, приходится ограничиваться приблизительной оценкой, сравнивая с известной теплотой сублимации сходных веществ. В этом случае возможна ошибка ± 5 ккал.

² Herzberg, Chem. Rev. **20**, 145 (1937); J. Chem. Phys. **10**, 306 (1942). Гейдон и Пенни [Proc. Roy. Soc. A **183**, 374 (1945)] приводят другое значение.

Для углеводорода C_nH_{2n+2} энергия образования из газообразных атомов равна:

$$E = nQ_{CO_2} + (n+1)Q_{H_2O} - W + nS + (n+1)z, \quad (1)$$

где S — теплота сублимации алмаза, z — энергия диссоциации H_2 , W — теплота сгорания газообразного вещества.

В органической химии имеется громадное количество соединений с повторяющимися связями ($C-H$, $C-C$, $C=C$, $C-N$ и т. д.). Уже давно была высказана мысль, что каждая связь входит в молекулу со своей постоянной энергией и, следовательно, теплота образования газообразной молекулы равна сумме энергий всех входящих в молекулу связей. Так, энергия образования метана равна четырем энергиям связи $C-H$; этана — одной энергии связи $C-C$ и шести энергиям связи $C-H$ и т. д. Для молекулы C_nH_{2n+2}

$$E = (n-1)x + (2n+2)y, \quad (2)$$

где x — энергия связи $C-C$, y — энергия связи $C-H$.

Понятие энергии отдельной связи в многоатомной молекуле до некоторой степени условно. Средняя энергия связи $C-H$ в метане равна $\frac{348,6}{4} = 87,15$ ккал. Между тем, отрыв первого водорода от метана $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ требует затраты 102 ± 1 ккал, а от этана $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$ 98 ± 2 ккал. Точно так же энергия разрыва C_2H_6 на два CH_3 (82,6 ккал) или C_4H_{10} на два C_2H_5 (77,6 ккал) не равна так называемой средней энергии связи $C-C$. Однако в ряде случаев, когда аддитивность подтверждается опытом, можно говорить об энергиях отдельных связей.

Если аддитивность имеет место, то разность энергий двух соседних членов гомологического ряда должна быть постоянной. Из уравнений (1) и (2) при выполнении аддитивности следует:

$$(n-1)x + (2n+2)y = nQ_{CO_2} + (n+1)Q_{H_2O} - W + nS + (n+1)z. \quad (3)$$

В грамм-атоме алмаза имеется $2N$ связей $C-C^1$, так что теплота сублимации его в рамках аддитивной схемы равна $2x$. Подставив вместо S ее значение $2x$, получаем

$$\frac{W + Q_{CO_2}}{n+1} = Q_{CO_2} + Q_{H_2O} + x + z - 2y = \text{const}, \quad (4)$$

т. е. для любого парафинового углеводорода величина $\frac{W + Q_{CO_2}}{n+1}$ должна иметь постоянное значение. Данные, приведенные в табл. 103, показывают, что в гомологическом ряду насыщенных нормальных углеводородов аддитивность не выполняется в пределах ошибок опыта для первых

¹ Каждый атом углерода образует связи с четырьмя соседними атомами, расположенными в углах тетраэдра. Отсюда для N атомов получается $4N$ связей. Но при таком методе подсчета каждая связь учитывается дважды, поскольку мы считаем связь первого атома со вторым и отдельно связь второго с первым. Следовательно, полное число связей равно $\frac{4N}{2} = 2N$. Укажем, что в алмазе расстояние между атомами углерода точно такое же, как и в насыщенных углеводородах, т. е. равно $1,54 \text{ \AA}$, и что природа связи, очевидно, та же.

ТАБЛИЦА 103

Аддитивность энергий образования насыщенных нормальных углеводородов

Углеводороды	W ккал	Q ккал	E ккал	Аддитивная теплота об- разования ккал	$\frac{W + Q_{CC_2}}{n + 1}$
CH_4	212,8	18,4	348,6	342,3	153,6
C_2H_6	372,8	21,2	579	576,1	155,8
C_3H_8	530,6	26,2	811,6	810,0	156,3
C_4H_{10}	687,9	31,8	1044,8	1043,2	156,5
C_5H_{12}	845,3	37,2	1277,8	1277,8	156,6
C_6H_{14}	1001,6	43,7	1511,9	1511,7	156,6
C_7H_{16}	1158,2	50,0	1745,8	1745,6	156,6
C_8H_{18}	1314,6	56,4	1979,5	1979,5	156,6
C_9H_{20}	1471,3	62,5	2213,5	2213,4	156,6
$C_{10}H_{22}$	1628,2	68,5	2447,1	2447,2	156,6
$C_{11}H_{24}$	1784,4	75,1	2681,3	2681,1	156,6
$C_{12}H_{26}$	1941,9	80,4	2914,2	2915,0	156,6

четырёх членов ряда и очень хорошо выполняется для всех последующих.

Поскольку, начиная с пентана, аддитивность выполняется, можно использовать данные от C_5H_{12} до $C_{12}H_{26}$ для вычисления энергий: $C-C$ и $C-H$. По способу наименьших квадратов получается:

$$E_{C-C} = 62,77 \text{ ккал},$$

$$E_{C-H} = 85,56 \text{ ккал}.$$

Эти значения для энергий связей $C-C$ и $C-H$ приняты в табл. 103 для вычисления аддитивных теплот образования.

Более низкое значение для энергии связи $C-C$, полученное нами (62,77 вместо встречающейся в литературе величины 72—73 ккал), вызвано тем, что для теплоты сублимации углерода принято 125 ккал вместо 150 ккал в более старых работах. По этой же причине для связи $C-H$ мы получаем 85,56 ккал вместо 92—93 ккал в прежних работах.

Для этиленовых углеводородов имеются точные данные Россини и сотрудников (теплоты сгорания) и Кистяковского и сотрудников (теплоты гидрогенизации). Опыт показывает, что в гомологическом ряду этиленовых углеводородов (без разветвления цепи и с двойной связью у первого атома) аддитивность энергий связей не выполняется у первых трех членов ряда и хорошо выполняется начиная от 1-пентена. Для энергии этиленовой связи $C=C$ находим






$$E_{C=C} = 101,16 \text{ ккал}.$$

Для нормальных спиртов тоже имеются точные данные школы Россини, причем повторяется та же закономерность (табл. 104).

ТАБЛИЦА 104
Аддитивность энергии образования нормальных спиртов

Спирты	<i>W</i> ккал	<i>Q</i> ккал	<i>E</i> ккал	Разность двух последующих членов ряда
CH ₃ OH	182,58	48,60	437,50	
C ₂ H ₅ OH	336,78	57,23	673,75	236,25
C ₃ H ₇ OH	493,2	63,64	910,74	236,99
C ₄ H ₉ OH	649,9	69,77	1141,47	230,73
C ₅ H ₁₁ OH	806,75	75,75	1374,95	233,48
C ₆ H ₁₃ OH	963,6	81,73	1608,63	233,68
C ₇ H ₁₅ OH	1120,6	87,56	1842,05	233,42
C ₈ H ₁₇ OH	1277,6	93,39	2075,49	233,44
C ₉ H ₁₉ OH	1434,6	99,22	2308,92	233,43
C ₁₀ H ₂₁ OH	1591,6	105,05	2542,35	233,43

ТАБЛИЦА 105
Энергии связей (ккал)

Связь	Энергия	Связь	Энергия
C — H	85,56	C — F	~ 104
C — C	62,77	C — Cl	70
C = C	101,16	C — Br	57
C ≡ C (ацетилен)	128,15	C — J	43
O — H	110	N — H (NH ₃)	83
C — O (спирты)	75	N — C	53,5
C — O (эфирь)	75	C ≡ N (HCN)	146
C = O (кетонь)	155—157	C ≡ N (нитриль)	149
C = O (CH ₂ O)	144	N ≡ C (изонитриль)	139
C = O (другие альдегидь)	~ 150	C = N	~ 84
 (НСООН)	348	N = N	~ 80
 (другие кислоты)	~ 360	N — N	27 ± 3
 (форматы)	313	N — O	~ 61
 (другие сложные эфиры)	327	N = O	~ 108
			169 < E < 186
		C = S (CS ₂)	107,5
		C — S	54
		S — H	82

Для энергии связи $C—O—H$ получаем 185 ккал. Теплота образования H_2O равна 220 ккал. Если принять отсюда для среднего значения энергии $O—H$ 110 ккал, то для ординарной связи $C—O$ получается 75 ккал.

Приведенные примеры показывают, что в ряде случаев аддитивность энергий связей хорошо выполняется. К сожалению, точные данные последнего времени имеются только для гомологических рядов углеводородов и спиртов. Во всех остальных случаях приходится пользоваться более старыми результатами, менее точными. Цифры, возможно, будут претерпевать изменения по мере уточнения эксперимента, но уже имеющиеся результаты в большинстве случаев правильно передают качественные закономерности в энергиях связей и в частности аддитивности энергий образования.

В табл. 105 приведены энергии связей в органических молекулах, вычисленные из имеющегося опытного материала. Для тройной связи $C \equiv C$ взято значение из теплоты образования ацетилена, при E_{CH} равном 85,56 ккал. У гомологов ацетилена энергия $C \equiv C$ повышена по причинам, на которых мы остановимся ниже.

В случае кумулированных двойных связей (в аллене) энергия двойной связи $C=C$ понижена.

Для теплот сгорания альдегидов имеются устаревшие данные. Из современных точных данных по гидрированию ацетальдегида находим $E_{C_2H_3CHO} = 554,4$ ккал и, отсюда, $E_{C=O} = 149,5$ ккал.

В карбоксильной группе благодаря резонансу уже нельзя выделить связи $C=O$, $C—O$ и OH . Мы приводим поэтому энергию группы

$\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ O—H \end{array}$ в кислотах и $\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ O—C \end{array}$ в сложных эфирах. Укажем, что

у альдегидов кислот и эфиров первые члены ряда дают заметно пониженные значения энергий образования. Повидимому, это связано с тем, что в первом члене ряда затруднен резонанс с положительным водородом.

Имеются точные данные по теплотам галогенирования этиленовых углеводородов. Теплота хлорирования этилена равна 43,65 ккал. Это дает для E_{CCl} 69 ккал. Теплоты бромирования этиленовых углеводородов известны для значительного количества веществ. Это дает возможность определить энергию связи $C—Br$ более точно, чем для $C—Cl$. По этим данным энергия связи $C—Br$ равна 57 ккал. Если обратиться к данным по теплотам сгорания бромозамещенных этана и метана, то для связи $C—Br$ получается пониженное значение (53 ккал). Для определения энергии связи $C—J$ имеются теплоты сгорания иодаккилов. Полученное значение, возможно, несколько занижено.

Для связи между азотом и кислородом данных мало и они, вероятно, недостаточно точны. Из теплот образования нитратов можно найти энергию группы $C—O—NO_2$ (~ 312 ккал), из этилнитрита — группы $C—O—N=O$ (~ 244 ккал), из нитросоединений — группы $C—NO_2$ (~ 240 ккал), а из других соединений $N—NO_2$ (~ 231 ккал), $C—N=O$ (~ 162 ккал), $N—N=O$ (~ 148 ккал), $C=N—OH$ (~ 255 ккал). Сопоставляя эти значения, а также имеющиеся данные по гидразину,

фенилгидразину и др., можно оценить энергии связей $N \equiv N$, $N-O$, $N=O$ и группы NO_2 .

Если обратиться к энергии отдельных связей, то можно заметить следующую закономерность: энергия связи больше, если в ней представлено ионное состояние. Обычно неионные двойные связи имеют энергию ~ 100 ккал ($C=C$ 101,16; $N=N$ 80; $C=N$ 84). Энергия образования сильно полярной карбонильной группы резко повышена (150 ккал). Эта величина приближается уже к энергии тройной связи ($N \equiv N$ 170 ккал, $C \equiv C$ 128 ккал). Расстояние двойной связи $C=C$ равно 1,34 Å, а $C=O$ 1,20 Å.

Связь $C-O$ также прочнее связи $C-C$. Энергия ординарной связи $C-C$ равна 62,8 ккал, а $C-O$ 75 ккал. Расстояния соответственно равны 1,54 Å и 1,47 Å. Связь $C-C$ гомеополярная, а в $C-O$ благодаря сродству кислорода к электрону заметно представлена ионная структура. Разница энергий двойной и ординарной связи CC составляет 38,4 ккал, а для CO 75 ккал. Вторая связь в $C=O$ так же прочна, как и первая.

В гл. IV мы познакомились с аддитивной схемой квантовой химии. Согласно квантово-химической теории энергия молекулы состоит из обменной энергии A и кулоновской C . Последняя представляет энергию взаимодействия всех зарядов, составляющих систему. Обменная энергия при локализованных связях включает обменное взаимодействие электронов, образующих связи (притяжение), и несвязанных (отталкивание). Кроме того, следует учесть энергию возбуждения валентности V , которую нужно затратить, чтобы нормальный атом углерода (имеющий два холостых электрона) перевести в валентное состояние (с четырьмя гибридными холостыми электронами).

Полная энергия образования равна:

$$E = -V + \sum C + \sum A - \frac{1}{2} \sum A' \quad (5)$$

по связям по всем парам
 несвязанных
 электронов

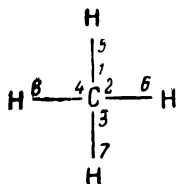


Рис. 36.

В метане есть восемь валентных электронов: четыре (1, 2, 3, 4) у углерода и по одному у каждого атома водорода (5, 6, 7, 8) (рис. 36). Обмен электронов 1—5, 2—6, 3—7, 4—8 дает четыре связи $C-H$ с обменной энергией $4A_{CH}$. Кроме того, каждый электрон атома C обменивается с электронами „чужих“ атомов H . Таких взаимодействий двенадцать:

- 1—6, 1—7, 1—8,
- 2—5, 2—7, 2—8,
- 3—5, 3—6, 3—8,
- 4—5, 4—6, 4—7

с суммарной обменной энергией $-\frac{12}{2} A'_{CH}$. Кроме того, имеет место еще шесть взаимодействий электронов атомов H :

- 5—6, 5—7, 5—8,
- 6—7, 6—8, 7—8.

Обозначим энергию каждого из них через R .

Для энергии образования метана имеем:

$$E_{\text{CH}_4} = -V + \sum C + 4A_{\text{CH}} - 6A'_{\text{CH}} - 6R. \quad (6)$$

Аналогично:

$$E_{\text{C}_2\text{H}_6} = -2V + \sum C + 6A_{\text{CH}} + A_{\text{CC}} - 9A'_{\text{CH}} - 7^{1/2}A'_{\text{CC}} - 6R, \quad (7)$$

$$E_{\text{C}_3\text{H}_8} = -3V + \sum C + 8A_{\text{CH}} + 2A_{\text{CC}} - 12A'_{\text{CH}} - 15A'_{\text{CC}} - 7R, \quad (8)$$

где A_{CC} — обменная энергия электронов, образующих связь С—С, а A'_{CC} — обменная энергия несвязанных электронов разных атомов углерода. В общем случае для молекулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

$$E = -nV + \sum C + (2n+2)A_{\text{CH}} + (n-1)A_{\text{CC}} - (3n+3)A'_{\text{CH}} - 7^{1/2}(n-1)A'_{\text{CC}} - (n+4)R. \quad (9)$$

Как видно, в этой теории появляется ряд дополнительных членов и энергия выражается сложнее, чем в элементарной аддитивной схеме. То, что там фигурирует в качестве „энергии связи“, в действительности является сложной величиной, в которую кроме непосредственной энергии данной связи входит частью энергия валентного состояния и отталкивание несвязанных электронов.

Но и в рамках этой более сложной теории разность энергии двух соседних углеводородов нормального строения (начиная с этана) равна постоянной величине.

Действительно:

$$\begin{aligned} & E_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} - E_{\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n}} = \\ & = -V + 2A_{\text{CH}} + A_{\text{CC}} - 3A'_{\text{CH}} - 7^{1/2}A'_{\text{CC}} - R + \Delta \sum C. \end{aligned} \quad (10)$$

Аддитивности в энергиях образования следует ожидать, начиная с этана. Опыт, однако, дает аддитивность, начиная с пентана. Поэтому аддитивная схема квантовой химии во всяком случае отстает от современной опытной точности измерения.

49. Отклонения от аддитивности

Изомерный эффект. Аддитивность имеет место, как правило, лишь для сходных веществ. Детали строения, иногда очень тонкие, вызывают отклонения в теплотах образования. В первую очередь мы остановимся на разнице в теплотах образования предельных углеводородов с нормальной и разветвленной цепью. Относящиеся сюда данные приведены в табл. 106.

Опытные данные показывают, что энергия образования разветвленного углеводорода всегда больше, чем соответствующего нормального.

Изомерный эффект, т. е. рост энергии с разветвлением, наблюдается не только у углеводородов, но и в других классах соединений (спирты, эфиры, кетоны и др.).

Поскольку разница лежит в пределах нескольких килокалорий, возникает вопрос, не вызвана ли она какими-либо побочными причи-

ТАБЛИЦА 106

Теплоты образования изомерных углеводородов (ккал)

Углеводород с разветвленной цепью	Теплота образования изомерного углеводорода	Соответствующий нормальный углеводород	Теплота образования нормального углеводорода	Разность
Изобутан	1046,4	Бутан	1044,8	1,6
Изопентан	1279,74	} Пентан	1277,8	{ 1,94 4,9
Тетраметилметан	1282,7			
Метилгексан (2 или 3) . .	1747,4	} Гептан	1745,8	{ 1,6 0,5 1,8 1,6 2,4 1,8
3-этилпентан	1746,3			
2,2-диметилпентан	1747,6			
2,3-диметилпентан	1747,4			
3,3-диметилпентан	1748,2			
2,4-диметилпентан	1747,6			
2,2,4-триметилпентан	1982,6	} Октан	1979,5	{ 3,1 5,1
Гексаметилэтан	1984,6			
2-метилнонан	2448,65	} Декан	2247,2	{ 1,45 1,05
5-метилнонан	2448,25			

нами. Но, как показал Питцер, и при абсолютном нуле переход от нормального углеводорода к разветвленному сопровождается выделением энергии (табл. 107).

ТАБЛИЦА 107

Изменение теплосодержания при изомерном превращении

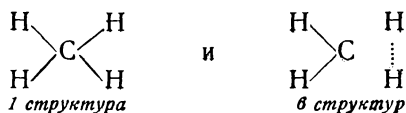
Переход	ΔH при 0°K	ΔH при 298°K
н-бутан → изобутан	-1,27 ± 0,21	-1,6 ± 0,20
н-пентан → изопентан	-1,42 ± 0,27	-1,9 ± 0,27
н-пентан → тетраметилметан	-4,02 ± 0,32	-4,9 ± 0,3

У двух изомеров, например, бутана и изобутана, число связей одно и то же. Поэтому, с точки зрения примитивной аддитивной схемы, энергии их должны быть одинаковы. В квантово-химической теории учитывается отталкивание атомов водорода, находящихся при одном атоме углерода. В каждой CH_3 -группе таких отталкиваний три (1—2, 1—3, 2—3), а в CH_2 -группе только одно. Так, например, в бутане 8 отталкиваний, а в изобутане — 9. Вообще число отталкиваний растет с разветвлением, поскольку при этом увеличивается количество CH_3 -групп в молекуле.

Таким образом, с точки зрения квантово-химической теории следует ожидать, что энергия образования разветвленных углеводородов должна быть меньше, чем нормальных. Между тем опыт находится в явном противоречии с этим. Более того, энергия образования молекулы тем

больше, чем больше взаимодействий Н...Н. Так, в пентане их 9, в изопентане 10, а в $C(CH_3)_4$ 12. Энергия изопентана больше, чем пентана на 1,9 ккал, а тетраметилметана — на 4,9 ккал. Точно так же в н-октане 12 взаимодействий Н...Н, а в гексаметилэтане — 18 и энергия повышена на 5,1 ккал.

Возможно, что в соединениях четырехвалентного углерода надо учитывать резонанс с двухвалентным состоянием s^2p^2 , которое не требует энергии возбуждения, поскольку в атоме углерода уже есть два готовых холостых электрона. Если это так, то в молекуле CH_4 надо учитывать суперпозицию следующих структур:



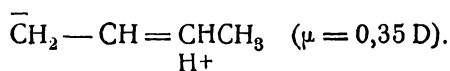
Резонанс должен дать выигрыш энергии. Таких структур тем больше, чем больше разветвление.

У гомологов этилена энергия зависит от положения двойной связи и степени разветвления. Сравним бутен-1 и изобутилен: у последнего энергия больше на 3,5 ккал (табл. 108). Это, возможно, связано с изомерным эффектом и, кроме того, известную роль могут играть ионные структуры, наличие которых подтверждается данными по дипольным моментам.

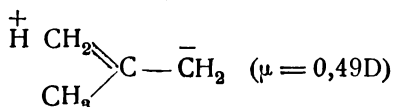
ТАБЛИЦА 108
Энергии образования этиленовых углеводородов

Молекулы	Энергия образования ккал	Число взаимодействий Н...Н	Число ионных структур
$CH_2 = CHCH_2CH_3$	911,9	5	2
$CH_2 = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	915,4	7	6
$CH_3CH = CHCH_3$ { цис	913,6	6	6
{ транс	914,6		
$CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3$	1145,1	6	2
$CH_2 = CHCH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	1147,0	7	1
$CH_3CH = CHCH_2CH_3$	1147,2	7	5
$CH_3CH = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	1150,4	9	9

В $CH_2 = CHCH_2CH_3$ имеются 2 структуры типа:



В изобутилене таких структур шесть:



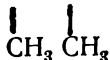
Данные для других углеводородов приведены в табл. 108, где указано также число взаимодействий Н...Н и ионных структур.

Энергия связи $\text{C} \equiv \text{C}$ в $\text{CH} \equiv \text{CH}$ равна 128,6 ккал, в $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ 132,2 ккал и в $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$ 135,5 ккал. Возможно, что здесь сказывается тот же эффект, который имеет место и в других гомологических рядах, где аддитивность начинает выполняться с четвертого или пятого члена. Укажем еще, что в метилацетилене есть три структуры $\overset{+}{\text{H}} \text{CH}_2 = \overset{-}{\text{C}} = \text{CH}$ ($\mu = 0,72\text{D}$). В диметилацетилене таких структур шесть. Кроме того, вероятно, играет роль взаимодействие атомов водорода в группах CH_3 .

Надо помнить, что вычисление $E_{\text{C} \equiv \text{C}}$ имеет лишь приближенный характер, так как возможно, что энергия связи $\text{C} - \text{H}$ различна у парафинов, олефинов и ацетиленов.

Энергия резонанса. В большинстве случаев отклонения от аддитивности наблюдаются при наличии резонанса с дополнительными структурами. Выигрыш по сравнению с вычисленной аддитивной энергией по связям Паулинг называет энергией резонанса. В дальнейшем мы будем обозначать ее через ϵ .

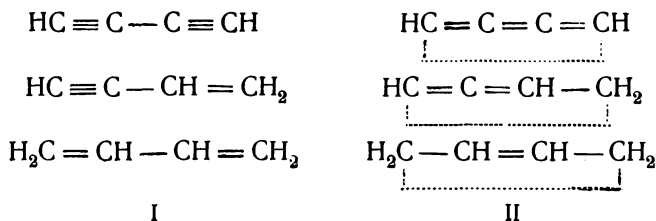
Теплота образования бутадиена $E = 782,5$ ккал. Сумма энергий по связям дает 778,4 ккал. Разница $\epsilon = 4,1$ ккал, это энергия резонанса сопряженных связей. Для $\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$ $\epsilon = 6,16$ ккал. В $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2$ $\epsilon = 4$ ккал, в изопрене $\epsilon = 8,3$ ккал.



Если двойные связи разделены, как в $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ или в $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$, то аддитивность энергий выполняется хорошо.

Энергия образования диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3$ больше, чем дипропаргила $\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$, на 5,7 ккал. Это связано, повидимому, с резонансом сопряженных связей и частично с увеличением числа взаимодействий Н...Н.

Сопоставим диацетилен, винилацетилен и бутадиен. Их резонансные структуры таковы:



Легче всего полимеризуется диацетилен, затем винилацетилен и, наконец, бутадиен. Способность к полимеризации связана с весом струк-

тур с ненасыщенными атомами углерода, причем вес их тем больше, чем меньше разница энергий структур I и II. В табл. 109 даны энергии всех связей СС в этих структурах.

ТАБЛИЦА 109

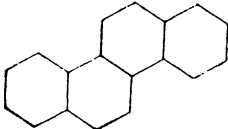
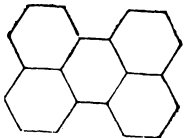
Энергии разных структур в молекулах с сопряженными связями (ккал)

Молекула	Расположение связей в первой структуре	Энергия связей СС в первой структуре	Расположение связей во второй структуре	Энергия связей СС во второй структуре	Разность
Диацетилен .	$\equiv - \equiv$	319,7	$= = =$	303,5	16,2
Винилацетилен	$\equiv - =$	292	$= = -$	265	27
Бутадиен . . .	$= - =$	265	$- = -$	226	39

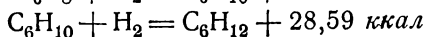
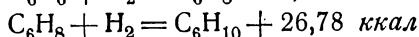
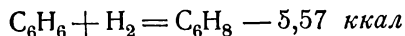
Перейдем к энергиям резонанса ароматических углеводородов. Значения, полученные из теплот образования, приведены в табл. 110.

ТАБЛИЦА 110

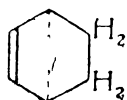
Энергии резонанса ароматических углеводородов (ккал)

Молекула	Энергия резонанса	Молекула	Энергия резонанса сверх бензольных колец
Бензол	34,4	Дифенил	6,8
Нафталин	63,4	Трифенилметан	9,8
Антрацен	86,22	Дифенилметан	3,9
Фенантрен	193,02	Толуол	3,7
Хризен	27 ± 7	o-Ксилол	3,6
		Стильбен	10,2
Перилен	143 ± 7	Этилбензол	4,1
		Стирол	3,8
		Толан	5,7

Хорошо известны теплоты всех стадий гидрирования бензола:



Первая стадия эндотермична из-за необходимости преодоления энергии резонанса. Во второй стадии выделяется несколько меньшее количество энергии, чем в третьей, так как в дигидробензоле есть еще две сопряженные связи и возможна структура



Разница между третьей и второй стадиями гидрирования может рассматриваться, как энергия резонанса сопряженных связей в дигидробензоле. Она, следовательно, равна $28,59 - 26,78 = 1,81$ ккал.

Энергию первой стадии гидрирования бензола можно представить в виде:

$$28,59 - \epsilon + 1,81 = -5,57 \text{ ккал},$$

так как „нормальное“ гидрирование дало бы выигрыш энергии в 28,59 ккал; на преодоление резонанса требуется затратить ϵ ккал и, наконец, при первом гидрировании выигрывается энергия резонанса сопряженных связей, равная 1,81 ккал. Отсюда $\epsilon = 36$ ккал. Из теплот образования получается 34 ккал, т. е. весьма близкая величина.

Интересно отметить, что циклогексен на некоторых катализаторах легко переходит в циклогексан и бензол¹:

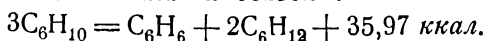


ТАБЛИЦА 111

Энергии резонанса пиридина и его гомологов (ккал)

Молекула	Энергия резонанса
Пиридин	42,2
Хинолин	67,9
α -пиколин	49,5
β -пиколин	48,2

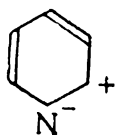
Это термодинамически выгодно, так как при реакции выигрывается энергия резонанса бензола.

Тейлор обратил внимание на то, что дегидрогенизация циклопентана и циклогептана при 300° К термодинамически невыгодна, тогда как дегидрогенизации циклогексана в бензол благоприятствует выигрыш энергии резонанса².

В углеводородах с конденсированными кольцами значительные энергии резонанса связаны с большим числом структур.

Аналогичный резонанс имеется в пиридине и его гомологах (табл. 111).

В пиридине, в отличие от бензола, играют роль также и ионные структуры



Особый интерес представляют замещенные бензола. В этом случае имеется дополнительный резонанс, кроме резонанса в кольце.

¹ Zelinsky, Pawlow, Ber. **57**, 1066 (1924).

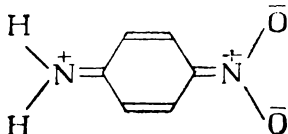
² Taylor, J. Am. Ch. Soc. **60**, 627 (1938).

Приведем энергии разных групп, когда они присоединены к бензольному кольцу (табл. 112).

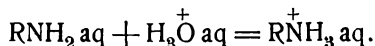
ТАБЛИЦА 112
Энергии резонанса замещенных бензола (ккал)

Молекула	Энергия резонанса сверх бензольного кольца	Молекула	Энергия резонанса сверх бензольного кольца
C_6H_5Cl	2,6	$C_6H_5NH_2$	6,3
$o-C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$	6,9	C_6H_5OH	4,2
$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ > O \\ CO \end{cases}$	$19,5 \pm 5$	$C_6H_5OC_2H_5$	5,2
$NH_2C_6H_4C_6H_4NH_2$	12,3	$C_6H_5NO_2$	(2,9)
$(C_6H_5)_3N$	5,4	$C_6H_5COCH_3$	(-3)
		C_6H_5CHO	1,9
		C_6H_5CN	3,9

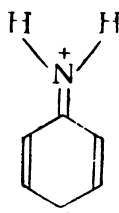
Наличие двух замещающих групп может в некоторых случаях создать дополнительные условия для резонанса. Если, например, амино- и нитро- группы находятся в орто- или пара-положениях, то появляется структура



Наличие ее, как известно, подтверждается дипольным моментом. Соответственно можно ожидать отклонения в энергиях связи. К сожалению, опытные данные, относящиеся к таким соединениям, весьма скудны и недостаточно точны. Однако мы располагаем другим косвенным методом для оценки энергии резонанса таких веществ. Речь идет об определении теплоты нейтрализации аминов. Известно, что при нейтрализации метиламина выделяется 13 ккал, этиламина 13,2 ккал, NH_3 12,3 ккал. При этом идет реакция:



Если благодаря существующей резонансной структуре азот в молекуле уже частично четырехвалентен и положителен, как в анилине

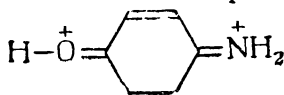


то аминогруппа уже, так сказать, частично нейтрализована. При нейтрализации выделяется соответственно меньше тепла. Можно сказать, что при этом часть энергии тратится на преодоление резонансной структуры. Результирующая теплота нейтрализации равна $\sim(13 - \epsilon)$. Усложняющим обстоятельством является теплота гидратации. Теплоты нейтрализации приведены в табл. 113.

ТАБЛИЦА 113
Теплоты нейтрализации ароматических аминов (ккал)

Молекула	Теплота нейтрализа- ции	Молекула	Теплота нейтрализа- ции
Анилин	7,40	<i>n</i> -нитранилин	1,81
α -нафтиламин	6,44	<i>o</i> -нитранилин	1,81
β -нафтиламин	5,30	<i>o</i> -аминофенол	8,48
<i>n</i> -аминоазобензол	1,77		

Разница $13 - 7,4 = 5,6$ ккал для анилина близка к энергии резонанса, вычисленной из теплот сгорания. Особенно резко снижена энергия нейтрализации у *n*-аминоазобензола и *n*- и *o*-нитранилина благодаря повышенной энергии резонанса этих соединений. В *n*-аминофеноле наблюдается обратный эффект — теплота нейтрализации повышена по сравнению с анилином. Это вызвано, вероятно, частичным подавлением резонансной структуры анилина оксигруппой, кислород которой тоже имеет тенденцию к переходу в положительное трехвалентное состояние:

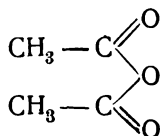


Таким образом, оксигруппа отчасти мешает аминогруппе, вследствие чего вес состояния $=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ понижается.

Следует указать, что теплота нейтрализации *n*-толуидина $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ по величине очень близка к анилину. Она равна 7,6 ккал. Повидимому, группа CH_3 , значительно менее полярная, чем NH_2 , мало на нее влияет.

Теплота образования CO_2 равна 336,9 ккал, а энергия двух связей $\text{C}=\text{O}$ равна ~ 310 ккал. Таким образом, $\epsilon = \sim 27$ ккал благодаря

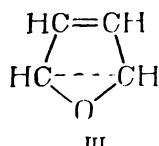
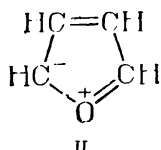
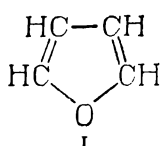
наличию структур $\bar{\text{O}}-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$. Аналогично для COOH $\epsilon = \sim 20$ ккал, а для COOC $\epsilon = \sim 22$ ккал. Еще более заметно отклонение от аддитивности в ангидриде уксусной кислоты



где благодаря наличию двух $\text{C}=\text{O}$ -групп ϵ составляет ~ 28 ккал. В

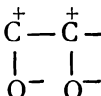
карбонатах $\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \epsilon \approx 27$ ккал.

При резонансе чисто гомеоплярных структур ϵ , как правило, меньше. Даже в бензоле, где условия для резонанса оптимальны, так как энергии двух структур Кекуле равны, резонансная энергия в расчете на одну связь составляет лишь ~ 6 ккал. Интересный случай представлен в фуране (I). Здесь имеется резонанс с ионными состояниями (II) и, кроме того, резонанс сопряженных связей (III):



Из теплоты образования находим $\epsilon = 14,4$ ккал. Значительная часть этой энергии обусловлена резонансом с ионными состояниями, поскольку для сопряженных связей энергия резонанса вообще невелика. Это подтверждается еще следующим образом. Энергия гидрирования циклопентадиена равна 50,56 ккал, а фурана 36,63 ккал. Разница в 13,93 ккал представляет, в основном, энергию резонанса с ионными состояниями в фуране. Это еще ярче выражено в пирроле, где $\epsilon = 25$ ккал.

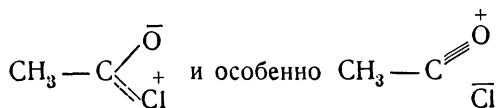
В диацетиле обе $\text{C}=\text{O}$ -группы расположены по соседству и мешают друг другу. Резонанс с ионным состоянием в каждой связи подавляется, так как структура $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_3$



годна. Опыт дает для $E_{\text{C}=\text{O}}$ 147,30 ккал, т. е. меньше, чем у обычных кетонов.

Значительный внутренний резонанс с ионным состоянием имеется в связях $\text{C}-\text{Hal}$. Это подтверждается дипольными моментами. Сравним опытные энергии связей с вычисленными по критерию Паулинга. Для $\text{C}-\text{F}$ энергия ковалентной связи была бы равна 63 ккал; опыт дает 104 ккал, для $\text{C}-\text{Cl}$ соответственно имеем 60 ккал и 70 ккал, для $\text{C}-\text{Br}$ 54 ккал и 57 ккал. Для $\text{C}-\text{I}$ опытная энергия меньше вычисленной, возможно, из-за неточности опыта, так как приходится пользоваться теплотами образования. Возможно, что когда при одном атоме углерода находится несколько атомов хлора, то вес ионного состояния уменьшается из-за взаимного подавления внутреннего резонанса. В связи с этим желательны более точные данные для энергии полигалогенопроизводных.

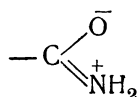
В хлористом ацетиле энергия группы $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ повышена по сравнению с $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ на 6—9 ккал благодаря наложению структур



Аналогично наблюдаются отклонения от аддитивности при резонансе карбонильной группы с двойной связью $C=C$ или с другими группами, например, аминогруппой. Так, теплота образования $CH_3CH_2C\equiv CCOOC_2H_5$ на 3 ккал больше, чем $CH_3C\equiv CCH_2COOC_2H_5$, вероятно, за счет резонанса сопряженных связей $C\equiv C$ и $C=O$. В эфире β -винил-

акриловой кислоты $CH_2=CH-CH=CHC\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$ энергия резонанса трех сопряженных связей равна 7,7 ккал.

В табл. 114 приведены значения ϵ для ряда соединений, содержащих группу $CONH_2$. Здесь возможен резонанс со структурой



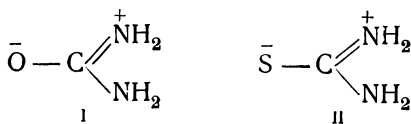
Сравним энергию кратных связей CN в HCN , нитрилах и изонитрилах (табл. 105). В нитрильной группе наряду с гомеопольярной

структурой $-C\equiv N$ представлена заметно и ионная $-\overset{+}{C}=\bar{N}$. Эта структура обуславливает большую полярность нитрилов. Из теплоты образования молекулы C_2N_2 для энергии связи $C\equiv N$ получается 142 ккал. Здесь ионные структуры подавляют друг друга, так как

состояние $\bar{N}=\overset{+}{C}=\overset{+}{C}=\bar{N}$ энергетически невыгодно. Это, возможно, вызывает понижение энергии связи. С другой стороны, в HCN меньше резонансных структур, чем, например, в CH_3CN . Если бы в изонитрилах RNC -связь между атомами азота и углерода была двойной гомеопольярной, то можно было бы ожидать резкого понижения по сравнению с энергией нитрильной связи. Но в изонитрилах наряду с чисто гомеопольярной, несомненно, представлена внутриионизованная

структура $R-\overset{+}{N}\equiv\bar{C}$ с тройной связью. Это должно повысить энергию по сравнению с ее значением для чисто двойной связи. Действительно, $E_{N=C} = 139,5$ ккал. Это большая величина, значительно превосходящая энергию двойной, чисто гомеопольярной связи. Она больше энергии ацетиленовой связи и не намного ниже энергии связи $C\equiv N$.

Энергия резонанса тиомочевины равна $8,9 \pm 5$ ккал. Она меньше, чем в мочеине. Повидимому, кислород охотнее участвует в структуре (I), чем сера в (II),



В метилтионизоцианате CH_3NCS энергия резонанса (15,3 ккал), повидимому, обусловлена следующими структурами:

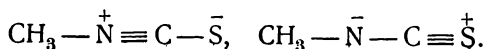
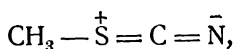


ТАБЛИЦА 114

Энергии резонанса некоторых азотсодержащих соединений (ккал)¹

Молекула	Энергия резонанса	Молекула	Энергия резонанса
RCONH ₂	11,4	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array}$ (а флоксан)	30,2
CO(NH ₂) ₂	23		
C ₆ H ₅ CONH ₂	17,3		
(C ₂ H ₅ CO) ₂ NH	21,7	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \quad \\ \text{CO} - \text{NH} \quad \text{CH} - \text{NH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (а лантоин)	70,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CO} \end{array}$	33,8		
(C ₆ H ₅ CO) ₂ NH	24,5	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{C} - \text{NH} \\ \quad \quad \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{N} \quad \text{CH} \end{array}$ (гипоксантин)	91,6
(C ₆ H ₅ CO) ₃ N	48,2		
$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$	19,8	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{C} - \text{NH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH} - \text{C} - \text{NH} \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \\ \text{CO} \end{array}$ (мочевая кислота)	83,9
C ₆ H ₅ NHCONH	12,5		
C ₆ H ₅ NHCOC ₂ H ₅	19,2		
(C ₆ H ₅ NH) ₂ CO	32,8	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \quad \\ \text{HN} = \text{C} \quad \text{C} - \text{NH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH} - \text{C} - \text{N} \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH} \end{array}$ (гуанин)	110,9
C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₅	23,2		

В метилтиоцианате CH₃SCN возможна лишь структура с положительным атомом серы и отрицательным атомом азота:



но исключена структура с положительным атомом азота. В связи с этим можно ожидать уменьшения энергии резонанса по сравнению с CH₃NCS.

¹ Возможная ошибка составляет ± 5 ккал, так как теплоты сублимации оценены приближенно.

ТАБЛИЦА 115

Понижение энергии образования при деформации валентных углов (ккал)

Молекула	Понижение энергии на одну связь С—С
Циклопропан . .	12
Циклобутан . . .	9
Циклопентан . .	2,9
Циклогексан . .	1,8
Циклогептан . .	1
Цис-декалин . . .	0,9
Транс-декалин . .	0,4

В циклических углеводородах энергии образования понижены из-за искажения валентных углов (табл. 115).

Напряжение быстро падает при переходе от циклобутана (угол С—С—С 90°) к циклопентану (угол 108°, уже близкий к тетраэдрическому). Циклогексан и циклогептан могут быть построены без искажения валентных углов. В связи с этим желательны более точные термохимические данные.

Аналогичное отклонение наблюдается и у окисей этилена, пропилена и бутилена, где энергии группы С—О—С равны 126, 131 и 130 ккал вместо 150 ккал в простых эфирах.

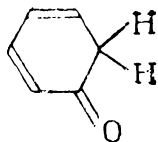
Кетоэнольная таутомерия. С точки зрения энергий связей к вопросу о кетоэнольном равновесии можно подойти следующим образом.

Сопоставим, например, ацетон $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ с соответствующим ему

энолом $\text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$. В ацетоне имеются связи $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ с общей энергией 303,4 ккал; в эноле связи $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ имеют общую энергию

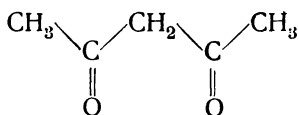
286,2 ккал. Таким образом, кето-форма на 17,2 ккал энергетически выгоднее энольной. Этим объясняется, почему в ацетоне термодинамическое равновесие практически полностью смещено в сторону кетона.

Значительный процент энольной формы в равновесной смеси появляется в том случае, если в эноле имеются дополнительные факторы, дающие выигрыш энергии. Так, например, фенол является энолом. Кето-форма

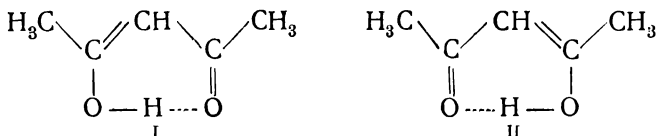


в этом случае значительно менее выгодна энергетически, так как превращение энола в кето-форму, хотя и связано с выигрышем $\sim 17,2$ ккал из-за перераспределения связей, но сопровождается потерей значительной части энергии резонанса бензольного кольца. В конечном итоге такой переход весьма эндотермичен и в данном случае в равновесной смеси кето-молекул крайне мало.

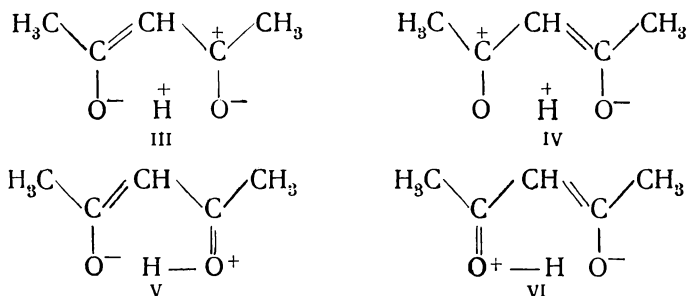
Иначе обстоит дело в ацетилацетоне



В энольной форме этого соединения возможен прежде всего резонанс следующих двух структур (I и II):



когда атом водорода, находящийся между двумя атомами кислорода, связан то с одним, то с другим кислородом (с разной локализацией двойных связей наподобие двух структур Кекуле в бензоле). В этих структурах есть еще водородные связи (гл. XII, 55) между атомом водорода и несвязанным с ним химически атомом кислорода (обозначенные пунктиром). Далее, в энольной молекуле возможны ионные состояния:



Выигрыш энергии резонанса всех этих структур, повидимому, компенсирует затрату энергии на перераспределение связей при переходе от кетона к энолу и энольные молекулы могут уже конкурировать с кетонными. Действительно, в парах имеется равновесная смесь из 92% энла и 8% кетона. Аналогичные соображения могут быть применены еще к ряду случаев как кетоэнольного, так и других равновесий (амины—имины, алдимины—виниламины, гидразоны—азосоединения).

50. Энергии связей в неорганических соединениях

В органической химии мы имеем большое многообразие молекул при сравнительно небольшом числе разных связей. Можно установить постоянство энергии какой-либо связи, например C—O, потому что имеются данные по теплотам образования многих десятков различных простых эфиров.

Совсем иное положение в неорганической химии: различных атомов и связей очень много, а экспериментальный материал значительно беднее.

Начнем с обычных связей между одинаковыми атомами. Элементы

первой и седьмой групп были рассмотрены выше. Для некоторых других случаев энергии обычных связей можно найти из таких молекул, как P_4 , As_4 , S_8 и т. д. Газообразные молекулы P_4 и As_4 имеют форму тетраэдра. Четыре атома расположены в вершинах. Каждый атом фосфора или мышьяка образует три обычных связи за счет своих трех холостых электронов. Общее число связей $P-P$ или $As-As$ равно шести (соответственно числу ребер тетраэдра). Энергию одной связи можно принять равной одной шестой части от теплоты образования молекулы из газообразных атомов.

Теплоту реакции $2P_2 = P_4$ можно оценить по измерениям упругости пара приблизительно в 30 ккал. Используя спектроскопическое значение энергии диссоциации P_2 на атомы (116 ккал), находим $E_{P_4} = 262$ ккал. Отсюда для энергии обычной связи $P-P$ получаем 44 ккал. Аналогично $E_{As_4} = 203$ ккал и $E_{As-As} = 34$ ккал. Кроме S_2 и Se_2 , устойчивых только при высоких температурах, сера и селен встречаются в виде газообразных молекул S_8 , S_6 , Se_8 и Se_6 . Эти молекулы имеют циклическую структуру. Каждый атом образует две обычные связи. В S_8 и Se_8 имеется по восемь связей, а в S_6 и Se_6 по шесть. Энергии вычислены из данных по реакциям $3S_8 \rightarrow 4S_6$, $S_6 \rightarrow 3S_2$, $S_2 \rightarrow 2S$. Для связи $S-S$ получается 52,5 ккал из S_8 и 51 ккал из S_6 , для $Se-Se$ соответственно 42 ккал и 40 ккал.

Эти значения несколько отличаются от имеющихся в литературе, так как мы использовали более новые спектроскопические энергии диссоциации P_2 , As_2 , S_2 и Se_2 . Возможная ошибка кроется в недостаточной точности оценок тепловых эффектов образования двухатомных молекул из полимерных (P_4 , S_8 и т. д.). Это относится и к другим связям этих элементов.

Энергию обычной связи $S-S$ можно найти и другим путем. Если в H_2S_2 два атома серы образуют обычную связь ($H-S-S-H$), то, вычитая из $E_{H_2S_2}$ два E_{SH} , получаем E_{S-S} . Энергию связи $S-H$ принимают равной половине теплоты образования сероводорода, т. е. 81 ккал. При этом для энергии связи $S-S$ получается 43 ккал, т. е. несколько меньше, чем из S_8 и S_6 . Связи SH в H_2S и H_2S_2 , возможно, неодинаковы из-за разных весов ионных состояний.

Полученные данные можно использовать для сравнения энергий обычных и кратных связей (табл. 116). Как видно, энергии связей $P-P$ и $As-As$ несколько больше трети энергии тройной связи. Энергии $S-S$ и $Se-Se$ больше половины энергии S_2 и Se_2 . Такая же картина наблюдалась у углерода ($C-C$ 62 ккал, $C=C$ 101 ккал, $C\equiv C$ 128 ккал). Это делает понятным существование таких молекул, как,

ТАБЛИЦА 116

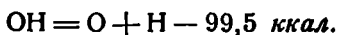
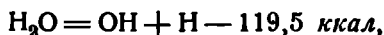
Энергия обычных и кратных связей (ккал)

Атом	Связь в молекуле X_2	Обычная связь $X-X$
P	116	44
As	91	34
S	83	52
Se	62	41

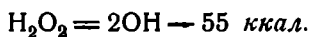
P_4 , As_4 и т. д. Переход от кратных связей к обычным дает выигрыш энергии. Полимерные молекулы разлагаются лишь при довольно высоких температурах. Известно также, что сера образует цепочечные соединения с обычными связями $S-S$ (полисульфиды).

Из всех этих данных иногда делается вывод, что вторая пара электронов привносит в молекулу меньше энергии, чем первая. Однако этот вывод не распространяется на связи в N_2 и O_2 .

Теплота образования H_2O равна ~ 220 ккал, что дает в среднем на одну связь $O-H \sim 110$ ккал. Молекула H_2O_2 имеет, вероятно, структуру $H-O-O-H$ с двумя связями $O-H$ и одной ординарной связью $O-O$. Если считать, что энергия $O-H$ равна ее среднему значению из H_2O , то для связи $O-O$ получается 34,5 ккал. С другой стороны, в настоящее время мы располагаем следующими данными по теплотам отдельных реакций:



Отсюда находим для энергии разрыва молекулы H_2O_2 на два гидроксила



Энергия связи $O-Si$ в Si_2O равна 49 ккал. Отсюда по критерию Паулинга энергия связи $O-O$ должна быть равна или меньше 41 ккал. Разной данных показывает условность понятия энергии связи, особенно применительно к неорганическим молекулам. Так, для связи $O-O$ можно дать лишь приблизительную оценку 45 ± 10 ккал; во всяком случае она меньше половины энергии связи O_2 .

Если бы все три связи в озоне были равноценны, то энергия каждой связи равнялась бы $\frac{142}{3} = 47$ ккал. Однако известно, что одно из межатомных расстояний в молекуле озона больше двух других; кроме того, в озоне существенную роль играют ионные состояния.

В литературе есть указания, что молекула O_4 образуется из двух молекул O_2 практически без теплового эффекта. Паулинг отвергает из энергетических соображений квадратную структуру:



Энергия этой молекулы (~ 235 ккал) вряд ли может быть обеспечена четырьмя ординарными связями, но при данной конфигурации атомов возможны еще восемь ионных структур типа:



Во всяком случае эта молекула очень неустойчива, так как образование одной молекулы из двух без заметного теплового эффекта термодинамически невыгодно, потому что энтропия O_4 меньше суммы энтропий $2O_2$.

Энергию ординарной связи $N-N$ можно найти из молекулы гидрата NH_2-NH_2 , если вычесть энергию четырех связей NH . Последняя

равна ~ 83 ккал (вычислено из теплоты образования аммиака). Для энергии ординарной связи N—N получается 22 ± 2 ккал, т. е. очень малая величина, в особенности если учесть, что энергия N_2 равна 170 ккал. Это исключительный случай, когда энергия ординарной связи гораздо меньше одной трети от тройной.

Есть еще ряд фактов, подтверждающих, что энергия ординарной связи N—N невелика. Прежде всего отметим, что в то время как фосфор и мышьяк дают весьма устойчивые молекулы P_4 и As_4 , построенные из ординарных связей, молекула N_4 не обнаружена. Очевидно, в этом случае переход π -связей в σ -связи энергетически невыгоден.

Далее следует указать, что молекула NO отнюдь не склонна к димеризации в N_2O_2 . Теплота образования NO равна 122 ккал. Если принять, что энергия связи N=O равна, как в органических молекулах, 108 ккал, то следует, что трехэлектронная связь в молекуле NO дает 14 ккал. В димере $O=N-N=O$ есть две связи N=O и одна ординарная связь N—N. При реакции $2NO \rightarrow N_2O_2$ теряется энергия двух трехэлектронных связей и выигрывается энергия N—N. Теплота этой реакции близка к нулю. Это указывает, что энергия связи N—N действительно невелика.

Энергии связей азота с другими атомами также сравнительно малы (E_{NCl} из NCl_3 38 ккал, E_{CN} , несмотря на заметную роль ионного состояния, равно 53 ккал). Все это косвенным образом указывает на малую величину энергии N—N. Любопытно отметить, что когда последующие связи приносят в кратную большую энергию, чем первая, то они сильнее сближают ядра и отношение расстояний кратной и ординарной связей наименьшее (табл. 117).

Аномалия ординарных связей O—O и N—N проявляется, как мы видели выше, и в рефракциях. У азота и кислорода поляризуемость, приходящаяся на долю второй связи, меньше, чем на долю первой, а у углерода — наоборот.

Теплоты образования кислородных соединений азота приведены в табл. 118.

ТАБЛИЦА 117

Отношение расстояний в ординарной и кратных связях

Связь	$\frac{r_{дв}}{r_{орд}}$	Связь	$\frac{r_{тр}}{r_{орд}}$
OO	0,82	NN	0,73
CC	0,86	CN	0,78
SS	0,90	CO	0,79
SeSe	0,93	CC	0,78
		PP	0,85

ТАБЛИЦА 118

Энергии образования кислородных соединений азота (ккал)

Молекула	Энергия образования	Молекула	Энергия образования
N_2O	208	N_2O_5	462
NO	122	NO_3	248?
NO_2	194	N_2O_2	247?
N_2O_3	325	HNO_3	344
N_2O_4	401		

Энергию N_2O не представляется возможным разбить по связям ввиду наличия нескольких внутрионизованных структур.

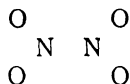
В NO_2 Паулинг предполагает резонанс следующих валентных схем:



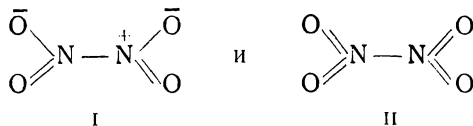
(символ ... означает трехэлектронную связь).

Если принять энергию связи $\text{N}—\text{O}$ равной 61 ккал, $\text{N}=\text{O}$ 108 ккал и трехэлектронной связи 14 ккал, то для теплоты образования получается 183 ккал, тогда как опыт дает 194 ккал. Избыток в 11 ккал вызван, возможно, резонансом.

Структуру молекулы N_2O_4 нельзя считать установленной. Есть рентгенографические указания на следующую модель:

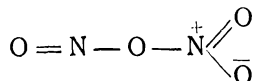


При такой конфигурации атомов связи, казалось бы, могут быть распределены следующим образом:



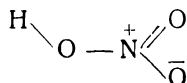
Первая структура, как указывает Паулинг, неудовлетворительна, поскольку в ней рядом находятся два положительных заряда. Эту точку зрения можно подкрепить энергетическими аргументами. Энергия двух нитрогрупп составляет 338—372 ккал. Таким образом, энергия связи $\overset{+}{\text{N}}—\overset{+}{\text{N}}$ не меньше 29 ккал. Но такую примерно энергию имеет ординарная связь $\text{N}—\text{N}$ между незаряженными атомами. В данном же случае имеется значительное электростатическое отталкивание, которое должно сильно снизить энергию. Точно так же мало вероятна структура с пятивалентными атомами азота. Энергия возбуждения двух атомов азота ($2s^22p^3 \rightarrow 2s2p^33s$) настолько велика, что едва ли молекула могла бы иметь энергию в 401 ккал.

Более удовлетворительной кажется структура:



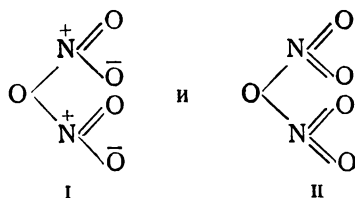
Энергия ее по приближенному подсчету близка к опытной. Желательно более обстоятельное рентгено- и электронографическое исследование этой молекулы.

Молекула HNO_3 является сочетанием нитро- и гидроксильной группы:



Теплота образования показывает, что на долю группы ONO_2 приходится 234 ккал.

Для N_2O_5 нужно обсудить следующие формулы:

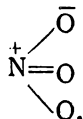


Первая из них подтверждается как дипольными, так и энергетическими данными. Энергия структуры (I) должна быть примерно вдвое больше

энергии группы $O-\overset{+}{N}=\overset{-}{O}$, т. е. ~ 474 ккал. Опытная энергия близка

к этой величине. И в этом случае структура с двумя пентавалентными азотами очень сомнительна из-за большой энергии возбуждения. Такое же возражение встречает и структура $N \equiv N = O$ в N_2O .

Предполагается, что в первой стадии распада N_2O_5 образуется молекула NO_3 . Возможно, что эта молекула является свободным радикалом с шестью структурами следующего типа:



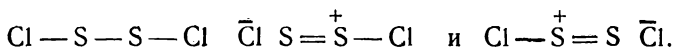
Для энергии диссоциации SO Герцберг¹ считает наиболее вероятной величину 92 ккал. Из теплоты образования SO_2 находим среднее значение энергии связи SO 122 ккал; из SO_3 109 ккал. В молекуле

SO_2 каждая связь наполовину двойная ($O = \overset{+}{S} - \overset{-}{O}$), а в SO_3 на одну

треть $\left(\overset{-}{O} - \overset{+}{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$. Электростатическое взаимодействие больше

в SO_3 , но одновременно больше и энергия возбуждения.

Если в молекуле S_2Cl_2 для энергии $S-S$ принять 52 ккал, то на долю каждой связи $S-Cl$ приходится по 61 ккал. Такое отнесение, однако, весьма приближенно из-за наличия резонансных структур:



Теплота образования $SOCl_2$ равна 214 ккал, SO_2Cl_2 316 ккал, $S_2O_5Cl_2$ 615 ккал. В этих молекулах возможны разнообразные ионные структуры, поэтому разложение энергии по связям вряд ли целесообразно.

Энергии связей MH и $MHal$ могут быть получены делением теплот образования молекул MH_x и $MHal_x$ на число связей. Они приведены в табл. 119.

¹ Herzberg, l. c.

ТАБЛИЦА 119
Энергии связей (ккал)

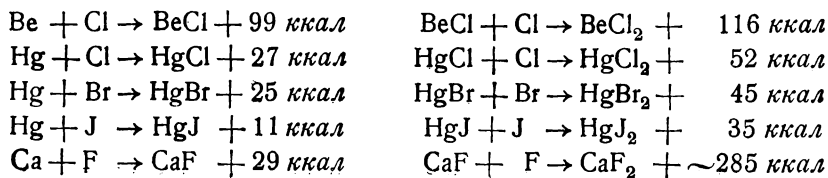
Связь	Энергия	Связь	Энергия	Связь	Энергия
SiH	75	BBr	77	PCl	75
NH	83	AlCl	91	PBr	61
PH	75	SiF	143	PJ	44
AsH	56	SiCl	85	AsCl	69
OH	110	SiBr	69	AsBr	53
SH	81	SiJ	51	AsJ	34
SeH	65	GeCl	104	SbCl	73
TeH	51	SnCl	77	OF	59
BeCl	107	PbF	105	OCl	49
BeJ	68	TiCl	96	SiC	58
BF	155	NF	69	Si—O	89
BCl	96	NCl	38	Si=O	161

Энергия Si—O принята равной теплоте образования кристаллической SiO₂, деленной на число связей в кристалле (четыре), а Si=O половине теплоты образования газообразной молекулы SiO₂.

При сравнении заметно примерно линейное уменьшение энергий связей с водородом при движении сверху вниз в данной вертикальной группе периодической системы. Это связано, вероятно, с отталкиванием остовов и уменьшением роли ионного состояния. Связи элементов шестой группы с водородом прочнее, чем в пятой группе, повидимому, потому, что ионные структуры $\bar{X} \overset{+}{H}$ представлены с большим весом у аналогов кислорода, чем у азота.

В связях MHal нет плавного хода. При переходе к нижележащим элементам одновременно растут и отталкивание остовов и резонанс с ионным состоянием M⁺Hal⁻. Эти два фактора, повидимому, конкурируют.

Приведенные энергии связей в многоатомных молекулах в большинстве случаев не совпадают с энергиями диссоциации соответствующих субгалогенидов Me—Hal. К сожалению, относящийся сюда опытный материал неполон и неточен. Едва ли можно на основании этих данных сделать далеко идущие выводы. Укажем, однако, что в ряде случаев наблюдаемые факты согласуются с представлениями теории о возбуждении валентности. Так, например, для ртути и бериллия энергия образования молекул MeHal меньше теплового эффекта второй стадии реакции MeHal + Hal → MeHal₂:



Холостых электронов у этих атомов нет. Для образования связей нужно возбудить валентность, т. е. развести два s -электрона и перевести один из них на p -орбиту. Без этого не может возникнуть даже первая связь. Энергия возбуждения тратится за счет образующихся химических связей. Поэтому энергия реакции $\text{Hg} + \text{Cl} \rightarrow \text{HgCl}$ означает не энергию связи $\text{Hg}-\text{Cl}$, а величину, уменьшенную на энергию возбуждения. Когда электроны уже не спарены, при образовании второй связи выделяется вся энергия связи. Эта стадия более экзотермична, чем первая.

У бора и алюминия, напротив, энергия первой стадии больше средней энергии в молекулах BHal_3 и AlHal_3 . Так, энергии диссоциации равны: AlCl 110 ккал, BBr 101 ккал, BCl 117 ккал, а средние энергии соответствующих связей равны 91 ккал, 77 ккал и 96 ккал. Первая связь образуется за счет имеющегося в атоме готового холостого электрона, а для следующих нужно затратить энергию на возбуждение валентности.

Аналогично, в PCl_3 энергия каждой связи $\text{P}-\text{Cl}$ равна 75 ккал. При реакции $\text{PCl}_3 + 2\text{Cl} \rightarrow \text{PCl}_5$ выделяется 78 ккал, т. е. на каждую новую связь $\text{P}-\text{Cl}$ приходится всего лишь 39 ккал. Это объясняется тем, что в PCl_3 использованы уже все три холостых электрона фосфора. Образование лишних связей требует дополнительной затраты энергии на возбуждение нового валентного состояния.

ГЛАВА XII

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

51. Ван-дер-ваальсовы силы

Хорошо известно, что между молекулами существуют силы взаимодействия. Реальные газы не подчиняются уравнению $pV = nRT$, которое справедливо для идеальных газов. Это вызвано тем, что молекулы притягиваются и отталкиваются, причем на больших расстояниях превалирует притяжение, на малых — отталкивание.

В жидкостях силы сцепления играют еще большую роль. Об энергии межмолекулярного взаимодействия жидкости можно судить по теплоте испарения. Если испарение происходит при постоянном давлении, то получается работа $p(V_{\text{пар}} - V_{\text{жидк}})$. Вычтя эту величину из теплоты испарения λ , мы можем оценить энергию, которая тратится на преодоление сил сцепления. Сравнение желательного провести при одной приведенной температуре, например при температуре кипения, которая для подавляющего большинства веществ равна примерно 0,64 от критической. Работу $p(V_{\text{пар}} - V_{\text{жидк}})$ можно при этом с достаточной точностью заменить выражением RT .

ТАБЛИЦА 120

Теплоты испарения

Вещество	Темп. кип. °К	λ — RT ккал	Вещество	Темп. кип. °К	λ — RT ккал
Гелий	4,2	0,013	Аммиак	239,6	4,98
Водород	20,4	0,21	Пропионовая кислота	327,4	6,26
Азот	77	1,21	Этиловый спирт . .	351,4	8,74
Кислород	90,1	1,46	Вода	373,1	8,90
Криптон	119,9	1,92	Анилин	457	9,59
Ксенон	165,1	2,69			

Как видно из табл. 120, энергия межмолекулярного взаимодействия меняется в большом диапазоне от десятка малых до десятка больших калорий. Она значительно меньше энергии типичных химических связей.

Некоторые твердые тела состоят из отдельных молекул. В этом случае теплота сублимации может дать представление о межмолекулярном взаимодействии.

Многие вещества в растворах, а многие и в парах ассоциированы. Известно также большое количество молекулярных соединений, образованных насыщенными молекулами.

Возникает вопрос о природе ван-дер-ваальсовых сил, вызывающих стягивание молекул и агрегацию вещества. В настоящее время совершенно ясно, что это силы электрического происхождения, обусловленные тем, что молекулы построены из ядер и электронов. Частично для дипольных молекул они находят себе объяснение в рамках классической электростатики. Но полностью они охватываются лишь квантовой механикой.

Нужно различать два рода электростатического взаимодействия: *ориентационное* и *деформационное* (или индукционное). Если молекулы имеют постоянные дипольные моменты, то разноименные концы диполей притягиваются, одноименные отталкиваются. Результирующая сила зависит от взаимной ориентации. Если бы все конфигурации были одинаково вероятны, то отталкивание компенсировало бы притяжение. Но закон Больцмана благоприятствует ориентациям, дающим притяжение. Когда положительный конец одного диполя притягивается к отрицательному концу другого, то они сближаются и притяжение между ними растет. Одноименные же концы удаляются и отталкивание падает. В результате этого конфигурации с преобладающим притяжением встречаются чаще и в конечном счете притяжение превалирует над отталкиванием.

Тепловое беспорядочное движение расстраивает ориентацию. Поэтому при очень низкой температуре осуществляется самая выгодная конфигурация, когда диполи располагаются один за другим и заряды чередуются. При очень высокой температуре все положения становятся равновероятными. Аналогичное явление имеет место при ориентации диполей во внешнем поле. Здесь же рассматривается ориентация в поле окружающих молекул.

Возможно еще взаимодействие другого рода, а именно деформационное. Каждая молекула обладает поляризуемостью, и, следовательно, электроны ее смещаются в поле окружающих молекул. При этом выигрывается энергия взаимодействия индуцированного момента первой молекулы с постоянным диполем второй. Это действие, конечно, обоюдно. Первая дипольная молекула, в свою очередь, индуцирует момент во второй.

Средняя энергия ориентационного взаимодействия двух диполей (эффект Кеезома) равна:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT}, \quad (1)$$

где μ — дипольный момент, r — расстояние между центрами диполей, k — константа Больцманна, T — абсолютная температура.

Формула (1) верна при достаточно высоких температурах и при условии, что расстояние между диполями заметно превышает длину диполя.

Энергия деформационного взаимодействия двух диполей (эффект Дебая) равна

$$E_{\text{деф}} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6}, \quad (2)$$

где α — поляризуемость¹.

¹ Вывод уравнений (1) и (2) — см. гл. XVIII, 92.

Классическая электростатика позволяет понять эти два рода межмолекулярного взаимодействия дипольных молекул. Для этого надо знать дипольные моменты и поляризуемости. Для того чтобы объяснить взаимодействие бездипольных молекул в рамках электростатической теории, прибегают к так называемым *квадруполям*, т. е. уподобляют молекулу двум диполям с одинаковыми моментами, направленными в противоположные стороны. Это либо палочный квадруполь, либо четырехугольный (рис. 37).

Такая трактовка применялась, например, к H_2 , CO_2 и т. д. Можно рассчитать поле квадруполя и учесть, как указано выше, два типа взаимодействия, а именно взаимную ориентацию квадруполей (эффект Кеэзома) и поляризацию одной молекулы в поле другой (эффект Дебая). Элементарный расчет показывает, что поле квадруполя гораздо быстрее убывает с расстоянием, чем поле диполя, так что эти силы очень быстро сходят на-нет при удалении молекул.

Волновая механика позволяет вычислить квадрупольный момент молекулы водорода. При этом для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия получаются слишком низкие значения. Кроме того, хорошо известно, что в атомах инертных газов электронные облака обладают сферической симметрией, так что рассматривать их как квадруполи вообще нельзя. Между тем, они взаимодействуют друг с другом подобно всем веществам.

Повидимому, квадрупольное взаимодействие в ряде случаев играет некоторую роль, но оно не является основным и решающим, а лишь добавочным, дополнительным эффектом.

Можно считать установленным, что даже если молекулы дипольны, то силы сцепления между ними отнюдь не исчерпываются ориентационным и деформационным взаимодействием. В ряду твердых галогеноводородов HCl , HBr , HI теплота сублимации растет (табл. 121).

ТАБЛИЦА 121

Энергии сублимации твердых галогеноводородов

Молекула	Расстояние между молекулами в твердом теле Å	Дипольный момент D	Поляризуемость $см^3 \cdot 10^{24}$	Теплота сублимации ккал
HCl	3,89	1,07	2,63	5,05
HBr	4,17	0,78	3,58	5,52
HI	4,50	0,38	5,39	6,21

Это указывает на усиление ван-дер-ваальсова взаимодействия. Между тем, ориентационный эффект убывает, так как дипольные моменты уменьшаются, а расстояния увеличиваются (табл. 121). Деформационное взаимодействие также падает. Поляризуемость в этом ряду

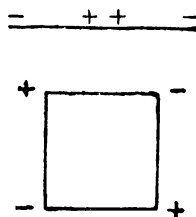


Рис. 37. Квадруполи (палочный и четырехугольный).

увеличивается, но энергия пропорциональна $\mu^2\alpha$, а квадрат дипольного момента убывает быстрее, чем растет α . Электростатическая теория, по-видимому, упускает из виду еще какие-то силы, играющие существенную роль даже в дипольных молекулах.

Новый вид универсальных межмолекулярных сил был открыт Лондоном на основе квантовой механики. Рассмотрим взаимодействие двух атомов водорода, когда они настолько удалены друг от друга, что обменный эффект еще не проявляется, т. е. на „ван-дер-ваальсовом“ расстоянии порядка $3-4 \text{ \AA}$. Каждый атом не имеет дипольного момента, так как благодаря шаровой симметрии одинаково вероятно

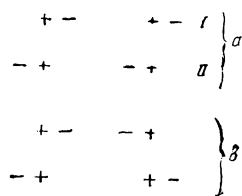


Рис. 38. Конфигурации мгновенных притягивающихся (α) и отталкивающихся (β) диполей.

найти электрон по любую сторону от ядра. Но это значит лишь, что среднее значение момента равно нулю. В любой момент времени ядро и электрон находятся на некотором расстоянии друг от друга, т. е. атом всегда имеет некоторый мгновенный момент. Это позволяет рассматривать атом как совокупность периодических, очень быстро меняющихся по величине и направлению мгновенных диполей. Такие мгновенные диполи двух атомов (или молекул) взаимодействуют друг с другом. Они либо притягиваются, например при последовательном расположении (рис. 38, a), либо отталкиваются (рис. 38, b).

Выигрыш энергии имеет место, если в движениях электронов появляется синхронизм, т. е. если они двигаются в такт, например, переходя из первого положения во второе и обратно (рис. 38, a). При отсутствии „такта“ осуществляются также конфигурации отталкивания.

Казалось бы, что электроны двух атомов всегда могут двигаться в такт, поскольку при этом энергия системы убывает. Но, как показывает квантовая механика, электроны обладают нулевой энергией, т. е. имеют кинетическую энергию при абсолютном нуле. Именно последняя расстраивает синхронизм движения электронов, позволяя им бывать везде, даже в энергетически невыгодных местах. В данном случае нулевая энергия играет ту же роль, как и тепловая энергия при ориентации постоянных диполей. В конечном счете, результирующее взаимодействие дает некоторый выигрыш энергии, так как конфигурации притяжения превалируют.

В поле мгновенных диполей окружающие молекулы поляризуются. Индуцированные моменты находятся в фазе с диполями возбуждающего поля.

Расчет для идеализированного случая взаимодействия двух трехмерных осцилляторов с частотой ν_0 и поляризуемостью α приводит к следующему выражению для энергии взаимодействия¹:

$$E = - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} h\nu_0. \quad (3)$$

Полученный результат можно распространить на любые атомы и молекулы, поскольку все они обладают поляризуемостью. Силы этого рода

¹ См. гл. XVIII, 92.

универсальны. Взаимодействие мгновенных диполей всегда дает притяжение независимо от наличия постоянных моментов. Этот эффект называется *дисперсионным*¹. Более подробное рассмотрение показывает, что для атомов и молекул величину $h\nu_0$ в уравнении (3) можно приближенно заменить потенциалом ионизации. Последние известны в настоящее время для ряда молекул. В табл. 122 приведены данные Сегдена, Уолша и Прейса² и Стивенсона и Гиппла³.

ТАБЛИЦА 122

Потенциалы ионизации молекул (ккал)

Молекула	Потенциал ионизации	Молекула	Потенциал ионизации	Молекула	Потенциал ионизации
H ₂ O	289	NH ₃	249	CH≡C—C≡CH	247
CH ₃ OH	249	CH ₃ NH ₂	226	CH ₂ =CHCl	229
C ₂ H ₅ OH	247	(CH ₃) ₂ NH	221	CHCl=CHCl цис	221
C ₃ H ₇ OH	247	(CH ₃) ₃ N	217	CHCl=CHCl транс	228
(CH ₃) ₂ O	242	H ₂ CO	250	C ₆ H ₆	212
(C ₂ H ₅) ₂ O	235	CH ₃ CHO	235	C ₆ H ₅ —C ₆ H ₅	191
H ₂ S	240	(CH ₃) ₂ CO	233	C ₆ H ₅ CH ₃	202
C ₂ H ₅ SH	224	CH ₂ =CHCHO	232	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	191
(CH ₃) ₂ S	217	CH ₃ CH=CHCHO	235	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	204
(C ₂ H ₅) ₂ S	214	CH ₃ CH ₂ CH ₂	258	CH ₃ C≡CH	259
(н.С ₃ H ₇) ₂ S	212	CH ₃ CH=CH ₂	225		

Как видно, потенциалы ионизации молекул мало отличаются друг от друга, и для приблизительной оценки дисперсионного взаимодействия можно принять величину в ~ 230 ккал. Таким образом, величина лондоновского эффекта для разных молекул определяется в основном поляризуемостью.

Существенным отличием дисперсионных сил от ориентационных и индукционных является их аддитивность. Рассмотрим сперва деформационное взаимодействие. Пусть диполь *AB* поляризует молекулу, находящуюся в точке *C* (рис. 39). Если по другую сторону от *C*, на равном расстоянии, находится второй такой же диполь *DE* с обратным направленным моментом, то он будет вызывать смещение электронов молекулы в противоположную сторону. Действие двух диполей может,

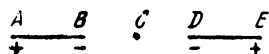


Рис. 39. Неаддитивность индукционных сил.

¹ Это название связано с тем, что частота ν фигурирует в дисперсионной формуле.

² Sugden, Walsh, Price, Nature **148**, 373 (1941).

³ Stevenson, Hipple, J. Am. Ch. Soc. **64**, 2769 (1942).

как видим, взаимно ослабляются. Когда на поляризуемую частицу накладываются с разных сторон поля большого количества других молекул, то результирующее действие может быть сильно уменьшено.

То же относится к ориентационному взаимодействию. Если два диполя ориентированы так, что они притягиваются к третьему, то это мешает им занять наиболее выгодные положения друг относительно друга. В жидкостях и твердых телах вследствие симметрии ориентационные и индукционные силы в значительной степени компенсируются.

Дисперсионные силы обнаруживают иные свойства. Как указывает Лондон: „Если несколько молекул одновременно взаимодействуют друг с другом, то это можно представить себе таким образом, что каждая молекула наводит во всех остальных молекулах группу координированных периодических диполей, которые находятся в фазе с соответствующими возбуждающими диполями. Любая молекула является, таким образом, носителем множества независимо налагающихся групп индуцированных периодических диполей, обусловленных действием разных молекул. Каждый из этих наведенных диполей ориентирован всегда так, что он притягивается к соответствующему индуцирующему, тогда как другие, не находящиеся в фазе с этим последним, дают с ним только периодическое взаимодействие и после усреднения по всем возможным фазам ничего не приносят в энергию. Поэтому можно представить, что одновременное взаимодействие многих молекул сводится просто к аддитивному наложению сил притяжения между отдельными парами“. В связи с этим энергия дисперсионного взаимодействия, например, в случае трех молекул, имеет вид:

$$U = U_{12} + U_{13} + U_{23}, \quad (4)$$

где U_{12} — энергия взаимодействия молекул 1 и 2, U_{13} — энергия взаимодействия молекул 1 и 3, U_{23} — энергия взаимодействия молекул 2 и 3.

В общем случае ван-дер-ваальсово взаимодействие можно представить как наложение всех трех эффектов. Средняя энергия притяжения двух молекул равна:

$$E = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3h}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right), \quad (5)$$

где μ_1 — дипольный момент первой молекулы, α_1 и ν_1 — ее поляризуемость и собственная частота, а μ_2 , α_2 и ν_2 — соответствующие величины для второй молекулы. Первый член в скобке отвечает ориентационному взаимодействию, второй и третий — индукционному и последний — дисперсионному.

Не случайно, что во всех трех эффектах энергия обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Это объясняется тем, что мы учитывали только взаимодействие диполей (постоянных и индуцированных). Энергия взаимодействия равна $\frac{\alpha F^2}{2}$, т. е. пропорциональна квадрату напряжения поля. Последнее в случае диполя обратно пропорционально третьей степени расстояния. Отсюда получается r^6 в знаменателе. Чтобы найти силу, надо продифференцировать энергию по расстоянию. Таким образом, находим, что сила дипольного ван-дер-ваальсова взаимодействия обратно пропорциональна седьмой степени расстояния.

Кроме диполей у молекул могут быть также постоянные или периодические квадрупольные и более высокие моменты. Полученное выражение (5) не исчерпывает всей энергии, а является только первым членом бесконечного ряда. Энергии взаимодействия, например, диполь — квадруполь или квадруполь — квадруполь убывают по закону $\frac{1}{r^8}$ и $\frac{1}{r^{10}}$ и на больших расстояниях играют незначительную роль.

В гл. IV мы указывали, что между насыщенными молекулами действуют силы отталкивания, причиной которых является обмен несвязанных электронов. Эти силы препятствуют сближению молекул. Но они быстро спадают с расстоянием (пропорционально e^{-Ar}) и на расстояниях порядка 3—4 Å невелики.

Относительная роль разных эффектов в ван-дер-ваальсовых силах приведена в табл. 123 для ряда веществ.

ТАБЛИЦА 123

Относительная роль разных эффектов в ван-дер-ваальсовых силах (%)

Вещество	Ориентационный эффект	Индукционный эффект	Дисперсионный эффект	Вещество	Ориентационный эффект	Индукционный эффект	Дисперсионный эффект
CO	0	0	100	H ₂ O	77,0	4,0	19,0
HJ	0,1	0,4	99,5	CH ₃ OH	63,4	14,4	22,2
HBr	3,3	2,2	94,5	C ₂ H ₅ OH	55,0	12,6	32,4
HCl	14,4	4,2	81,4	C ₆ H ₁₄	0	0	100
NH ₃	41,6	5,4	50,0				

Дисперсионный эффект, как видно, всегда играет большую роль. Его доля сравнительно невелика только у сильно полярных веществ, в которых превалирует ориентационное взаимодействие. Диапазон изменения последнего очень велик. У бездипольных молекул ориентационная энергия равна нулю. У молекул с большими диполями она может составить наибольшую часть эффекта, поскольку она пропорциональна четвертой степени дипольного момента. Моменты метилового и этилового спиртов почти одинаковы, но C₂H₅OH имеет большую поляризуемость. Соответственно повышена дисперсионная энергия.

Индукционный эффект, как правило, невелик. Однако он может играть заметную роль, когда взаимодействует одна сильно полярная молекула с другой, бездипольной, но обладающей большой поляризуемостью.

В уравнении Ван-дер-Ваальса для реальных газов энергия взаимодействия учитывается членом a . Стягивание молекул проявляется во „внутреннем давлении“, равном по Ван-дер-Ваальсу $\frac{a}{V^2}$. Работа, затрачиваемая на преодоление этого стягивания, равна

$$\int_V^{\infty} \frac{a}{V^2} dV = \frac{a}{V} \quad (6)$$

и, следовательно, $\frac{a}{V}$ является мерой энергии, необходимой для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Величина b в уравнении Ван-дер-Ваальса связана с так называемым собственным объемом молекул. В действительности b является своеобразным суррогатом, учитывающим отталкивание, поскольку молекулы трактуются как жесткие шарики, способные сближаться до „соприкосновения“. Размеры этих шариков представляют так называемые ван-дер-ваальсовы диаметры молекул.

Теории жидкого состояния в настоящее время нет. В жидкости силы взаимодействия играют решающую роль. Они зависят от характера и строения молекул. В одних случаях преобладают дисперсионные силы, в других кезомовы, и, наконец, часто еще имеет место наложение сил химической природы. Все это вместе взятое чрезвычайно усложняет изучение жидкого состояния. Можно все же подметить некоторые качественные закономерности. Так, например, температура кипения повышается в гомологических рядах. Это связано с тем, что при удлинении углеродной цепочки полярность молекулы растет и соответственно увеличивается дисперсионное взаимодействие. Если имеются молекулы с примерно одинаковой полярностью, но с разными дипольными моментами, как, например, сильно полярные нитросоединения RNO_2 и значительно менее полярные эфиры азотистой кислоты $RONO$, то первые кипят всегда выше (табл. 124).

ТАБЛИЦА 124

Зависимость температуры кипения от дипольного момента

Вещество	Дипольный момент в растворе D	Темп. кип. °C	Вещество	Дипольный момент в растворе D	Темп. кип. °C	Разница в темп. кип.
CH_3NO_2	3,17	+ 101	CH_3ONO	—	— 12	113
$C_2H_5NO_2$	3,19	+ 113	C_2H_5ONO	2,20	+ 17	96
$C_3H_7NO_2$	—	+ 126	C_3H_7ONO	2,28	+ 57	69
CH_3CN	3,51	+ 81,5	CH_3NC	—	+ 60	21,5
C_2H_5CN	3,57	+ 98	C_2H_5NC	3,47	+ 78	20
C_3H_7CN	3,57	+ 116	C_3H_7NC	—	+ 99,5	16,5

Такая же картина наблюдается и в рядах нитрилов и изонитрилов. Здесь дипольные моменты отличаются незначительно, и соответственно меньше разницы в температурах кипения. С удлинением углеводородной цепи повышается относительная роль дисперсионных сил, и разницы температур кипения уменьшаются.

В газе полярные молекулы могут свободно ориентироваться во внешнем поле. Опыт показывает, что в бездипольных растворителях они сохраняют способность ориентации, почти как в газе. В чистой полярной жидкости каждая молекула вплотную окружена соседними диполями, мешающими ей поворачиваться. Поэтому необходимо

учесть внутреннее локальное поле жидкости. Направление и величина этого поля зависят от мгновенной ориентации и расположения соседей.

Вследствие этого полная поляризация жидкости (т. е. $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$) может оказаться меньше, чем в газе. Так, например, в CH_3I поляризация газа составляет 77 см^3 , а поляризация жидкости 42 см^3 ; в CH_3COCH_3 соответственно 176 и 63 см^3 ; в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ 62 и 52 см^3 . В газе на долю ориентационной поляризации приходится величина

$$\frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT}.$$

В чистых полярных жидкостях эффективная ориентационная поляризация равна:

$$P_{\text{эфф}} = \frac{\epsilon_{\text{жидк}} - 1}{\epsilon_{\text{жидк}} + 2} \frac{M}{d} - R, \quad (7)$$

где $\epsilon_{\text{жидк}}$ — диэлектрическая константа чистой жидкости, а R — рефракция.

В ряде работ (Онзагер¹, Пиекара², Кирквуд³, Дебай⁴) были сделаны попытки найти связь между эффективной и идеальной (т. е. газовой) ориентационной поляризацией.

Сыркин⁵ предложил следующую формулу

$$\frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{\frac{\epsilon_{\text{жидк}} - 1}{\epsilon_{\text{жидк}} + 2} \frac{M}{d} - R}{1 - \left(\frac{\epsilon_{\text{жидк}} - 1}{\epsilon_{\text{жидк}} + 2} \right)^2}, \quad (8)$$

или

$$P_{\text{ид}} = \frac{P_{\text{эфф}}}{1 - \left(\frac{\epsilon_{\text{жидк}} - 1}{\epsilon_{\text{жидк}} + 2} \right)^2}. \quad (9)$$

По формуле (8) можно определить дипольный момент из удельного веса, рефракции и диэлектрической константы чистой жидкости. Табл. 125 иллюстрирует применимость этой формулы. В ней сравнены дипольные моменты, вычисленные по формуле (8), с опытными значениями, измеренными в бездипольных растворителях.

К сильно ассоциированным веществам с водородной связью формула (8) неприменима. Она дает слишком большие значения дипольных моментов (3D вместо $1,84$ для воды и т. д.).

¹ Onsager, J. Am. Ch. Soc. **58**, 1486 (1936).

² Pieka, Proc. Roy. Soc. **172**, 360 (1939).

³ Kirkwood, J. Chem. Phys. **7**, 911 (1939); **8**, 205 (1940).

⁴ Debye, Phys. Z. **36**, 100 (1935); см. также Френкель, Губанов, УФН **14**, 68 (1940).

⁵ Сыркин, ДАН **35**, 45 (1942).

ТАБЛИЦА 125
Диэлектрические константы жидкостей и дипольные моменты

Молекула	Плотность	Диэлектрическая константа жидкости	Рефракция n_D	Дипольный момент	
				вычисленный по формуле (8)	измеренный в бездипольном растворе
CH_3I	2,286	7,1	19,26	1,40	1,37
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	1,43	9,5	19,11	1,99	2,01
CH_3COCl	1,1051	15,9	16,31	2,59	2,68
HCOOC_2H_5	0,92	8,27	17,71	1,94	1,92
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0,9338	7,03	18,1	1,74	1,78
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	0,783	27,7	15,88	3,45	3,57
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,207	34,09	32,72	4,28	3,96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,8659	2,39	30,81	0,4	0,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	0,994	4,41	33,0	1,29	1,23
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	1,093	9,0	39,5	2,18	2,19
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	1,4868	5,17	51,32	1,47	1,52

52. Ван-дер-ваальсовы молекулярные соединения

Ван-дер-ваальсовы силы являются причиной образования целого ряда молекулярных соединений из насыщенных молекул. Химически инертные элементы нулевой группы дают молекулярные соединения, например, с водой (гексагидраты), фенолом, толуолом¹. В этом проявляется частично действие дебаевых сил между дипольным окружением и поляризуемым атомом инертного газа и дисперсионный эффект, существенный в силу своей аддитивности.

Известно большое количество молекулярных соединений нитробензолов с ароматическими углеводородами. Нитрогруппа сильно полярна. Углеводороды с сопряженными связями обладают большой поляризуемостью. Это обуславливает заметное индукционное взаимодействие. Дисперсионный эффект также играет роль, но он, вероятно, не является определяющим при образовании молекулярных соединений, так как углеводороды, как правило, не дают молекулярных соединений друг с другом.

Строение молекулярных соединений можно представить следующим образом. Плоские молекулы нитросоединений и углеводорода располагаются параллельно. Поляризующие нитрогруппы стремятся стать как можно ближе к поляризуемым кратным связям. В углеводородах индуцируется дипольный момент обратного направления, вследствие чего результирующий момент молекулярного соединения несколько уменьшен. Момент нитробензола в нафталине понижен до 3,73 D. Момент молекулярного соединения *m*-динитробензола с нафталином, измеренный в бензольном растворе, равен 3,43 D².

¹ См. работы Никитина, ЖОХ, 9, 1167 (1939); ДАН, 24,6 (1939); изв. АН сер. хим. (1940), 39. Примером таких соединений являются гидраты углеводородов, например, гидрат метана.

² По неопубликованным измерениям Шидловской и Сыркина.

Энергия образования молекулярных соединений такого типа зависит от числа нитрогрупп. Из динитробензолов наиболее прочные молекулярные соединения дают, повидимому, орто-производные, затем идут мета- и, наконец, пара-производные. Чтобы дать представление о порядке величин, приводим таблицу энергий образования молекулярных соединений тринитробензола с различными углеводородами (табл. 126).

ТАБЛИЦА 126
Энергии образования молекулярных соединений тринитробензола с различными углеводородами (ккал)

Углеводород	Энергия образования	Углеводород	Энергия образования
Бензол	0,6	Фенилбутадиеп	2,1
Нафталин	3,4	Дифенилбутадиеп . . .	2,9
Фенантрен	4,0	Дифенилгексатриен . .	2,4
Антрацен	4,4; 3,6	Фенилацетиеп	0,6
Стирол	1,8	Дифенилацетиеп . . .	2,07

Естественно ожидать, что энергия образования растет с поляризуемостью углеводорода. Она несколько повышена у углеводородов, у которых наблюдается экзальтация рефракции (гл. X, табл. 72).

53. Молекулярные соединения с участием новых валентных состояний

В рассмотренной физической теории межмолекулярного взаимодействия отсутствует химическая специфика вещества. Все определяется величиной дипольного момента и поляризуемостью. Однако этим межмолекулярное взаимодействие далеко не исчерпывается. В ряде случаев в молекулярных соединениях дополнительно к ван-дер-ваальсовым играют заметную роль также химические силы. Сюда относится, например, образование добавочных связей за счет новых валентных состояний. Существенно еще и то, что при сближении молекул могут увеличиваться веса ионных состояний в отдельных связях.

Существует два типа соединений органических веществ с неорганическими галогенидами $MeHal_n$. В одном случае органические молекулы обволакивают центральный атом или ион, образуя с ним новый комплексный ион, а ионы галогенов вытесняются на более далекие расстояния. Это характерно для обычных комплексных соединений.

Галогениды бора, алюминия, олова и т. п. образуют молекулярные соединения другого типа. Эти галогениды в твердом состоянии дают молекулярные или подобные им решетки. В молекулярные соединения они входят также в виде целых молекул.

По данным Лаубенгауэра и Финлея¹ теплота образования газообразного $BF_3 \cdot (CH_3)_2O$ из газообразных молекул BF_3 и $(CH_3)_2O$ равна 13,9 ккал; по Ван-Мейлену и Геллеру² энергия образования $BF_3 \cdot C_6H_5N$

¹ Laubengayer, Finlay, J. Am. Ch. Soc. 65, 881 (1943).

² Van Meulen, Heller, *ibid.* 54, 4404 (1932).

составляет 51 ккал. Электронографические данные¹ показывают, что в $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ расстояние В—О равно 1,52 Å, молекула диметилового эфира остается неизменной, а расстояние В—F увеличено до 1,41 Å (вместо 1,30 Å в BF_3). Отсюда можно заключить, что истинная энергия связи В—О выше 13,9 ккал, поскольку деформация молекулы BF_3 и растягивание связей В—F требуют затраты энергии.

Связи М—Hal в галогенидах являются частично ионными. В линейных молекулах BeHal_2 , плоских VHal_3 и тетраэдрических SnHal_4 моменты отдельных связей компенсируются. Что же касается молекулярных соединений, то они имеют очень большие моменты, значительно превосходящие моменты органических компонентов (табл. 127).

ТАБЛИЦА 127

Дипольные моменты молекулярных соединений и их органических компонентов (D)

Молекулярное соединение	Дипольный момент		Молекулярное соединение	Дипольный момент	
	молекулярного соединения	органической молекулы		молекулярного соединения	органической молекулы
$\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	6,84	1,18	$\text{AlCl}_3 \cdot n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	7,79	2,78
$\text{BeBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	7,57	1,18	$\text{AlCl}_3 \cdot o\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	8,92	3,7
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	4,35	1,29	$\text{AlCl}_3 \cdot n\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	9,68	4,4
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	5,07	—			
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	4,92	1,18	$\text{AlBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	6,43	1,18
$\text{BCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	5,98	1,18	$\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	9,13	4,00
$\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	7,65	3,94	$\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$	5,14	0,93
$\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	7,75	4,05	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	6,05	4,05
$\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	6,54	1,18	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	6,16; 7,06	4,39
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	6,86	1,37	$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	3,60	1,18
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	9,05	4,00	$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	7,7	2,95
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	6,54	1,35	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	8,7	2,96
$\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	8,72	3,13	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	7,5; 8,1	3,00
$\text{AlCl}_3 \cdot o\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	9,48	4,59	$\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	6,55	4,39

Известно далее, что дипольные моменты AlI_3 и AlBr_3 в бензоле равны 2,5 D и 5 D²; BCl_3 и AlCl_3 в диоксане — 4,86 D и 2,02 D, тогда как моменты этих молекул в CS_2 или в расплавленном состоянии равны

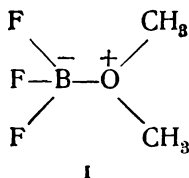
¹ Bauer, Finlay, Laubengayer, J. Am. Ch. Soc. 65, 889 (1943).

² Плотников, Шека, Янкелевич, ЖОХ 9, 868 (1939).

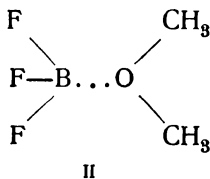
нулю. В растворе, повидимому, образуются молекулярные соединения $\text{AlNa}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ с большим моментом¹.

Каков характер связи в таких соединениях? Естественно, что имеется дипольное, индукционное и дисперсионное взаимодействие. Но оно едва ли может объяснить большие энергии связи и найденные дипольные моменты.

Очевидно, на неспецифическое ван-дер-ваальсово взаимодействие накладываются добавочные силы химической природы, связанные с дополнительными валентными возможностями атомов. Так, например, атом бора может принять один электрон и стать отрицательным четырехвалентным, т. е. образовать еще одну гомеоплярную связь в добавление к трем уже имеющимся в BF_3 . Если в другой молекуле есть атом, способный увеличить свою валентность, отдавая электрон, как, например, кислород или азот, то возможно образование связи. При взаимодействии фтористого бора с диметилowym эфиром образуется, повидимому, химическая связь между отрицательным атомом бора и положительным трехвалентным атомом кислорода:



В этой структуре выигрывается лишняя гомеоплярная связь и, кроме того, электростатическая энергия. Структура (I) сильно полярна. Это и объясняет большой момент молекулярного соединения². Но, вместе с тем, опытное значение дипольного момента показывает, что структура (I) является лишь дополнительной к обычному ван-дер-ваальсову взаимодействию:



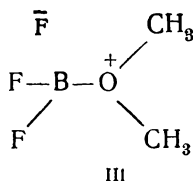
Из опытного момента молекулярного соединения (4,35 D) на долю связи $\text{B}-\text{O}$ приходится, в предположении векторной аддитивности моментов, 2,1 D. Если бы действительно имелись положительный и

¹ См. также данные Сиггап и др. [J. Am. Ch. Soc. 63, 1470 (1941); 64, 614, 830, 2076 (1942)] по измерениям дипольных моментов галогенидов P, As, Sb, Fe, Si, Ge, Sn и Hg в диоксане.

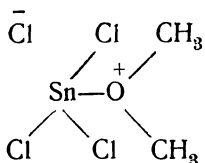
² Иногда предполагается, что большие моменты подобных молекулярных соединений обусловлены деформацией молекул галогенидов, при которой, например, молекулы BNa_3 делаются пирамидальными. Подобное искажение имеет, вероятно, место. Четырехвалентный отрицательный бор должен давать связи, направленные к углам тетраэдра, а не в плоскости. Но это не объясняет значений моментов без предположения о чисто ионной структуре $\text{B}^{++} \text{3Cl}^-$, что весьма неправдоподобно.

отрицательный ионы на расстоянии 1,52 Å, то момент связи равнялся бы 7,4 D. Однако наложение структуры (I), хотя бы и в сравнительно небольшой степени, делает межмолекулярную связь $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ прочнее типичных, чисто ван-дер-ваальсовых связей¹.

Носителем отрицательного заряда может быть также атом галогена, как в структуре



Именно такие структуры представлены, повидимому, наряду с чисто ван-дер-ваальсовым взаимодействием в молекулярных соединениях титана и олова, например:

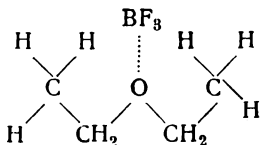


В качестве подтверждения можно указать на то, что при замене хлора метильной группой, например при переходе от SnCl_4 к $\text{SnCl}_3(\text{CH}_3)$ или от VCl_3 к $\text{V}(\text{CH}_3)_3$, способность к образованию молекулярных соединений уменьшается.

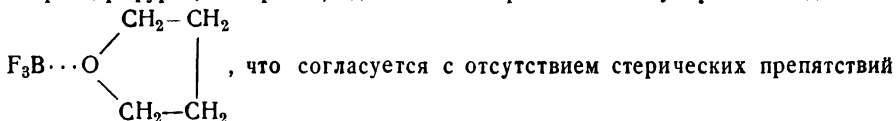
Интересно также отметить, что дипольные моменты в диоксиде равны для SiCl_4 нулю, для GeCl_4 0,67 D и для SnCl_4 3,82 D.

Соединение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ отличается значительной прочностью и перегоняется при 400° практически без разложения. Клемм, Клаузен и Якоби² оценивают энергии связи $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{AlI}_3 \cdot \text{NH}_3$ соответ-

¹ Молекулярные соединения BF_3 с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ несколько менее прочны. Броун и Адамс [J. Am. Ch. Soc. **64**, 2557 (1942)] объясняют это стерическим отталкиванием:



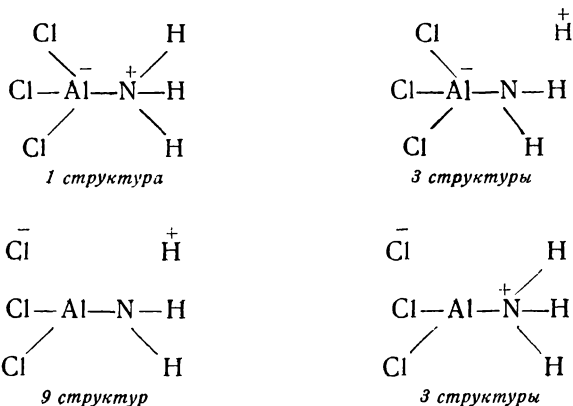
Тетрагидрофуран, напротив, дает более прочное молекулярное соединение



в этом случае.

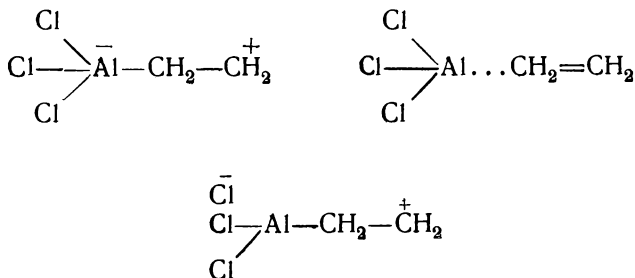
² Klemm, Clausen, Jacobi, Z. anorg. allg. Chem. **200**, 367 (1931).

ственно в 40, 38 и 30 ккал. Очевидно, в $\text{AlHal}_3 \cdot \text{NH}_3$ значительную роль играют структуры:



Аналогичные структуры имеются в соединениях $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$, $\text{PH}_3 \cdot \text{CuHal}$, $\text{PH}_3 \cdot \text{AlHal}_3$ и др.

В комплексах AlCl_3 с непредельными углеводородами возможны структуры, когда атом алюминия становится отрицательным за счет электрона двойной связи, например:



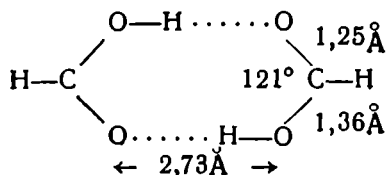
Таким образом, в соединениях этого типа осуществляется резонанс ван-дер-ваальсова взаимодействия и дополнительных химических структур.

54. Водородная связь

Существует еще один тип межмолекулярной связи, имеющей очень большое значение. Это так называемая водородная связь, которая осуществляется между атомом водорода, химически связанным в одной молекуле, и атомами F, O, N, Cl или S, принадлежащими другой молекуле. Она проявляется в газах, жидкостях и твердых телах и обуславливает явления ассоциации.

Карбоновые кислоты существуют в виде двойных молекул не только в растворах, но даже в парах. Лишь с повышением температуры они разлагаются на одиночные молекулы.

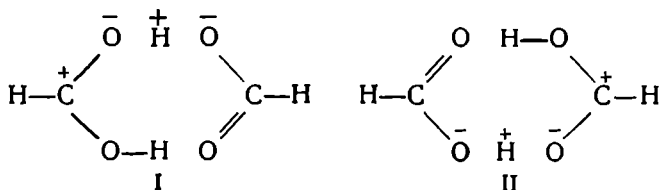
Электроннографически установлена конфигурация димера муравьиной кислоты¹:



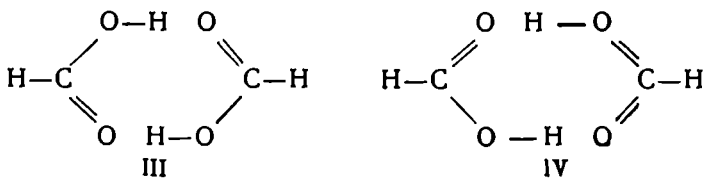
Водород гидроксильной группы расположен между своим кислородом и карбонильным кислородом второй молекулы. Со своим он дает настоящую химическую связь, а с другим — водородную, которую будем обозначать пунктиром.

Атом водорода имеет только один холостой электрон и, следовательно, может участвовать только в одной, а не в двух ковалентных связях.

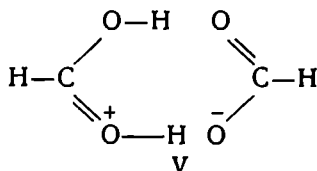
В связях O—H и C=O наряду с гомеополлярными есть ионные состояния $\bar{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$ и $\overset{+}{\text{C}}-\bar{\text{O}}$. Когда эти связи находятся рядом, ионные структуры упрочняются и веса их увеличиваются, так как состояния (I) и (II)



дают выигрыш энергии дополнительного электростатического взаимодействия иона водорода с ионом кислорода соседней молекулы. Вероятно, небольшую роль играет также наложение гомеополлярных структур (III—IV)



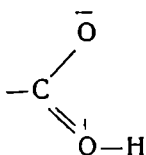
с разной локализацией связей и ионных (V)



¹ Karle, Brockway, J. Am. Ch. Soc. 66, 574 (1944).

когда один атом кислорода приобретает положительный заряд и дополнительную валентность за счет другого ¹.

Резонансная структура карбоксила



способствует водородной связи. Она усиливает отрицательный заряд карбонильного кислорода и ионный характер связи O—H.

Относительная роль отдельных структур меняется от соединения к соединению. Водородную связь нельзя свести к электростатическому взаимодействию или к резонансу валентных штрихов, или к увеличению валентности кислорода. Только все вместе взятое позволяет понять, почему две молекулы кислоты образуют димер. Силы, обуславливающие водородную связь, представляют собой обычные ван-дер-ваальсовы силы, на которые накладывается еще ряд дополнительных эффектов. Взаимодействие двух молекул кислоты вызвано не только притяжением двух диполей. Сами диполи не остаются неизменными. Они усиливаются, так как ионное состояние в каждой связи делается более выгодным.

Возникшая дополнительная водородная связь является помехой к расшатыванию достигнутой ориентации. Она препятствует диполям занять другие положения, так как при этом они потеряли бы не только энергию кулоновского притяжения, но и дополнительный выигрыш энергии за счет усиления весов ионных состояний и резонанса с другими структурами.

Не следует думать, что в O...H—O атом водорода одинаково связан с обоими атомами кислорода; с одним он дает прочную химическую связь, как в обычной группе OH, а со вторым — слабую водородную.

Расстояние O—H...O в димерах кислот составляет 2,67 Å. Расстояние O—H в гидроксильной группе равно 1 Å. Следовательно, водородная связь осуществляется на расстоянии 1,67 Å. В литературе есть, правда не вполне убедительные, указания на то, что в димерах кислот водород немножко оттянут от своего кислорода до 1,07 Å, но и в этом случае он находится от второго кислорода на расстоянии 1,60 Å.

Расстояния в водородных связях приведены в табл. 128.

Иногда высказывается предположение, что атом водорода в водородной связи не локализован, а размазан между двумя атомами. В этом находят причину водородной связи. Однако размазанность протона, масса которого превосходит массу электрона в 1840 раз, маловероятна. Укажем еще, что водородная связь осуществляется в равной

¹ Интересно отметить, что расстояние C—O (орд.) в димере равно 1,36 Å, а в мономере 1,42 Å.

ТАБЛИЦА 128

Расстояния в водородных связях (Å)

Водородная связь	Расстояние	Вещество
O—H...O	2,76	Лед
	2,70	C(CH ₂ OH) ₄
	2,70	o-C ₆ H ₄ (OH) ₂
	2,55±0,15	} (COOH) ₂
	2,71±0,15	
	2,76	(CF ₃ COOH) ₂
	2,73	(HCOOH) ₂
	2,76	(CH ₃ COOH) ₂
	2,55	NaHCO ₃
	2,78	HJO ₃
	2,63	CO(NH ₂) ₂ · H ₂ O ₂
F—H...F	2,25±0,2	KHF ₂
	2,51±0,2	NaHF ₂
N—H...N	2,96	NH ₄ N ₃
	2,65	Фталоцианин
N—H...O	2,98; 3,03	CO(NH ₂) ₂
	2,76; 2,88	NH ₂ CH ₂ COOH
	2,85	Дикетопиперазин
N—H...F	2,63	NH ₄ F
	2,76	NH ₄ HF ₂
O—D...O	2,76	(CH ₃ COOD) ₂

мере в случае дейтерия, хотя увеличение массы в два раза должно бы заметно сказаться на вероятности перехода.

Известны теплоты димеризации муравьиной, уксусной и бензойной кислот. Они составляют 14,1, 16,4 и 8,7 ккал. На энергию одной водородной связи приходится соответственно 7,05, 8,2 и 4,35 ккал. В других случаях, как будет видно в дальнейшем, энергия водородной связи составляет 5—7 ккал¹.

В конечном счете водородная связь по сравнению с обычным вандер-ваальсовым взаимодействием дает упрочнение на несколько килокалорий. Этот небольшой выигрыш легко обеспечивается наложением вышеприведенных структур и увеличением весов ионных состояний. Поэтому нам кажется, что нет надобности в специальных дополнительных гипотезах о природе водородной связи.

¹ Интересно отметить, что при температурах 20—40° С возможно подвижное равновесие с образованием и разрушением водородной связи. Это лежит в той области температур, при которой происходят химические реакции в клетках и тканях. Водородная связь должна, повидимому, играть роль в биологических процессах.

Дипольные моменты отдельных молекул в димерах кислот частично компенсируются. Димеры обнаруживают пониженную поляризацию, так как они ориентируются в поле как одно целое.

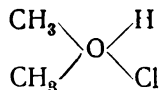
Наличие в молекуле группы $O-H$ обуславливает поглощение света с частотой $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ в инфракрасной области. У димерных кислот вместо нормального поглощения наблюдается полоса, смещенная к более длинным волнам. Это указывает на изменение характера гидроксильных групп. То же было подтверждено и исследованием раман-спектров. Смещение частоты является одним из доказательств водородной связи.

В газообразном фтористом водороде имеются цепочечные и циклические полимерные молекулы $(HF)_n$ разных степеней полимеризации, которые находятся между собой в равновесии. Энергию каждой молекулярной связи оценивают в 4—7 ккал. Наряду с гомеоплярным в HF представлено ионное состояние: $\overset{+}{H} \overset{-}{F}$. Если рядом находятся две молекулы HF, то роль ионных состояний, повидимому, усиливается благодаря выгодности конфигурации: $\overset{+}{H} \overset{-}{F} \overset{+}{H} \overset{-}{F}$.

Добавочную стабилизацию системы могут дать еще структуры, когда между атомами водорода и фтора разных молекул образуется гомеоплярная связь. Расстояние между двумя атомами фтора равно 2,26 Å. Расстояние в молекуле HF равно 0,92 Å, так что на водородную связь $F \dots H$ приходится примерно 1,34 Å. Для водородной связи характерно, что водород связан не более чем с двумя атомами. По мнению Паулинга дело заключается в том, что в преобладающей ионной структуре $\overset{-}{F} \overset{+}{H} \overset{-}{F}$ имеются два больших отрицательных иона, которые окружают маленький протон и мешают третьему отрицательному иону подойти к нему достаточно близко.

Водородная связь образуется между водородом и атомами F, O, N, Cl, S. Тенденция к образованию водородной связи убывает в приведенной выше последовательности, которая совпадает с уменьшением веса ионных структур в соответствующей связи $X-H$. Есть указания, что бром и иод также дают водородные связи, но они, как и следовало ожидать, очень слабы.

Фридель, впервые получивший соединение $(CH_3)_2O \cdot HCl$, приписал ему структуру с четырехвалентным кислородом:

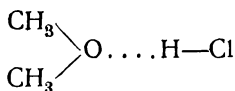


Мы видели в гл. VI, что четырехвалентный кислород крайне мало вероятен.

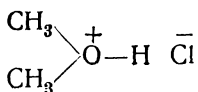
Гладышев и Сыркин¹ изучали равновесие между $(CH_3)_2O$ и HCl в интервале температур от 260 до 303° К. Тепловой эффект реакции равен 6,7 ккал.

¹ Гладышев, Сыркин, ДАН 20, 145 (1938).

Процесс идет без заметной энергии активации. Повидимому, между $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и HCl возникает водородная связь



с частичным наложением оксониевой структуры



Детальное раман-спектроскопическое исследование¹ этого соединения в большом интервале температур от -80° до $+20^\circ$ C также не подтверждает гипотезы о четырехвалентном кислороде.

Энергии водородных связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{N}$ в некоторых молекулярных соединениях приведены в табл. 129.

Есть основания полагать, что в некоторых случаях водород группы $\text{C}-\text{H}$ также может давать водородную связь. Это, повидимому, относится к молекулярным соединениям хлороформа с ацетоном $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \dots \text{HCCl}_3$ и эфиром $(\text{CH}_3)_2\text{O} \dots \text{HCCl}_3$.

Ассоциация в растворах. Уже давно из измерений молекулярных весов было известно, что некоторые вещества в растворах ассоциированы. Обычно молекулы этих веществ содержат группы OH , NH и т. п. Так, например, этиловый спирт ассоциирован в отличие от диметилового эфира. Это может быть теперь объяснено наличием водородной связи.

Одним из методов изучения взаимодействия молекул в растворах является исследование величины диэлектрической константы при разных концентрациях. Из полной поляризации можно найти ту ее часть, ко-

торая приходится на долю растворенного вещества. Кривая зависимости между поляризацией растворенного вещества и его молекулярной долей позволяет судить о поведении вещества в растворе.

Если растворитель бездипольный, то часто поляризация, экстраполированная к бесконечному разбавлению, близка к значению для газа. Это значит, что молекулы растворителя почти не мешают растворенным молекулам ориентироваться во внешнем поле. Когда концентрация увеличивается, расстояние между растворенными молекулами уменьшается и их взаимодействие начинает сказываться на поляризации. Любопытно отметить, что иногда даже при больших разведениях поляризация растворенного вещества существенно отличается от $P_{\text{газ}}$. В этих случаях даже в крайне разбавленных растворах молекулы ассоциированы. Такая особенность наблюдается у спиртов и кислот. Кривая по-

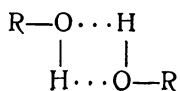
ТАБЛИЦА 129

Энергии образования молекулярных соединений с водородными связями (ккал)

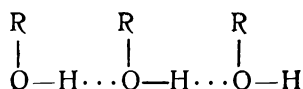
Молекулярное соединение	Энергия образования
Пиридин- <i>o</i> -хлорфенол	6,8
Хинолин- <i>o</i> -хлорфенол	6,8
Толуидин- <i>o</i> -хлорфенол	3,5
Толуидин- <i>п</i> -хлорфенол	4,2

¹ Гантмахер, Волькенштейн, Сыркин, ЖФХ 14, 1569 (1940).

ляризации этилового спирта в гексане сначала падает, проходит через минимум, затем круто поднимается вверх, проходя через максимум, и дальше плавно падает до значения поляризации чистого спирта. Такой сложный ход кривой указывает на разный характер ассоциации в зависимости от концентрации. В разбавленном растворе молекулы спирта ассоциированы таким образом, что момент уменьшен:



Такая „квადруполизация“ понижает ориентационную поляризацию. При росте концентрации все большую роль играют комплексы с растущим моментом:



что обуславливает увеличение поляризации. При повышении температуры и максимум и минимум сглаживаются и кривая приближается к прямой. При более высоких температурах расстраиваются и нарушаются как одни, так и другие конфигурации ассоциированных молекул.

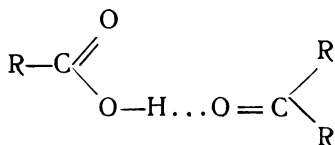
В литературе есть попытки описания хода поляризационной кривой в терминах молекулярных комплексов определенного состава, например двойников, тройников и т. д. Такой подход по существу является формальным, так как при этом допускается существование такого числа видов комплексных молекул, чтобы можно было описать любую форму кривой.

Другая трактовка дается теорией дипольной сольватации. При этом не делается предположения о комплексах определенного состава. Принимается, что взаимодействие молекул сказывается во взаимном ограничении свободы движения. Одна молекула в большей или меньшей мере сковывается силовыми полями соседей, мешающих ее ориентации во внешнем поле. Как указывает Дебай, торможение ориентации каждой молекулы в жидкой воде таково, как если бы на нее действовало поле в 72 млн. V/cm . Такое поле дает диполь молекулы H_2O (1,84 D) на расстоянии $2,5 \cdot 10^{-8}$ см.

На примере бензойной кислоты и фенола было обнаружено, что ассоциация зависит от растворителя. Эти вещества ассоциированы в бензоле, $CHCl_3$, CCl_4 и CS_2 . В растворителях типа $CH_3C_6H_4X$ ассоциация уменьшается в ряду:



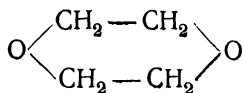
В ацетоне, уксусной кислоте, этиловом эфире, спирте и этилацетате фенол и бензойная кислота находятся в виде мономеров. Это объясняется тем, что растворители с группами $C=O$, OH , NH_2 и т. п. способны сами образовывать связи с растворенными молекулами кислоты, как, например:



Взаимодействие с растворителем препятствует молекулам давать водородные связи друг с другом. В случае же бензола и аналогичных соединений водородных связей с растворителем нет и ничто не мешает димеризации.

Форманилид C_6H_5NHCON в толуоле образует полимеры. При добавлении пиридина, который сам может образовывать водородные связи с форманилидом, степень полимеризации последнего уменьшается.

Диоксанный эффект. Взаимодействие между растворителем и растворенным веществом отчетливо проявляется в „диоксановом“ эффекте. Как известно, дипольные моменты должны определяться в бездипольных растворителях. К сожалению, это не всегда осуществимо. Именно в силу своей инертности соответствующие вещества часто оказываются плохими растворителями. Растворимость, как правило, растет, если кроме дисперсионных сил возможно взаимодействие между полярными группами растворителя и растворенного вещества. В последнее время в качестве растворителя для измерений дипольных моментов стали пользоваться диоксаном:



Он имеет две полярные эфирные группы $C-O-C$, моменты которых в значительной степени компенсируются (результатирующий момент $\sim 0,4 D$). Естественно ожидать, что кислород диоксана может дать водородную связь с водородом растворенной молекулы. Это должно привести к усилению веса ионной структуры в связи $X-H$ и увеличению момента молекулы. Ниже приведена табл. 130, содержащая моменты ряда веществ, измеренных в бензоле и диоксане.

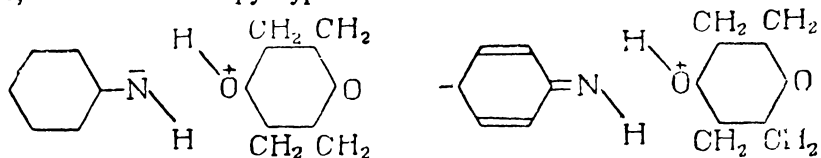
ТАБЛИЦА 130

Дипольные моменты, измеренные в бензоле и диоксане (D)

Молекула	Дипольный момент	
	в бензоле	в диоксане
Нитробензол	4,01	4,03
Окись триметиламина	5,04	5,02
Анилин	1,54	1,77
<i>n</i> -Нитроанилин	6,17	6,81
β -Нафтиламин	1,77	2,10
Флуорен	0,53	0,65
Трифенилметан	0,2	0,46
Пиррол	2,2	3,2
4-Метилимидазол	4,8	6,2
Пиразол	1,7	2,2
α -Оксипиридин	1,46	3,1

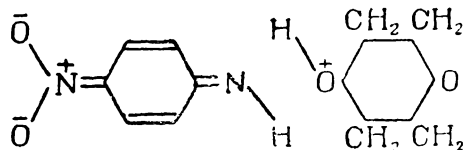
У нитробензола и окиси триметиламина момент в бензоле и диоксане практически один и тот же. В этих соединениях водород есть только в неполярных связях $C-H$; поэтому водородная связь с диокса-

ном не возникает. При наличии частично полярной связи X—H момент в диоксане повышен. В случае анилина момент в диоксане больше на 0,23 D за счет структур:

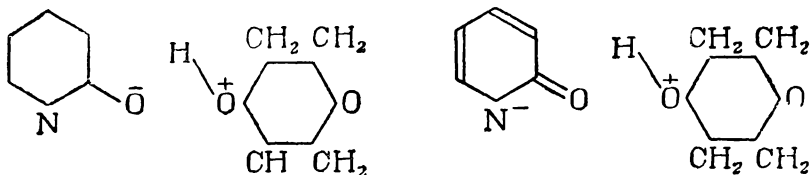


3 структуры

В паранитроанилине этот эффект еще больше за счет дополнительной структуры типа:



Яркий пример представляет α -оксипиридин. В диоксане момент больше, чем в бензоле, на 1,6 D. Повидимому, играют роль структуры:



О взаимодействии с растворителем можно судить также по электропроводности растворов. Это относится к тем случаям, когда взаимодействие зашло так далеко, что образуются проводящие комплексы. Однако, изучение диэлектрической поляризации растворов является более тонким методом, позволяющим улавливать нюансы взаимодействия, когда ионизация еще нет, а имеется лишь усиление весов ионных структур в связях.

Свойства жидкостей с водородными связями. Уже давно в свойствах ряда жидкостей были обнаружены аномалии, обусловленные усиленным межмолекулярным взаимодействием. Так, например, в ряду H_2Te , H_2Se , H_2S температуры кипения и теплоты испарения уменьшаются. Можно было бы думать, что H_2O будет кипеть ниже, чем H_2S . В действительности же ее температура кипения выше на 160° . То же наблюдается в пятой группе, где NH_3 кипит выше, чем PH_3 ; в седьмой группе температура кипения HCl (-85°C) лишь незначительно ниже, чем HBr (-69°C), а HF кипит при $+19^\circ\text{C}$. Нормальный ход имеет место только в четвертой группе, где наименьшая температура кипения у CH_4 , выше у SiH_4 и еще выше у GeH_4 . Причина такого хода заключается в том, что в жидких HF , H_2O , NH_3 и HCl есть водородные связи.

В изоэлектронном ряду CH_4 , NH_3 , H_2O и HF самую низкую температуру кипения имеет метан (-112°C), в котором нет водородных связей. Аммиак кипит выше (-33°C), так как атом азота одной моле-

кулы образует слабую водородную связь с атомом водорода соседней молекулы. Температура кипения воды значительно выше. В воде атом кислорода одной молекулы может образовать две водородные связи с атомами водорода двух соседних молекул. К тому же водородные связи кислорода прочнее, чем у азота. В HF каждый атом фтора дает только одну прочную водородную связь, вследствие чего температура кипения понижена по сравнению с водой. Таким образом, необходимо учитывать как прочность, так и число водородных связей.

В ряду CH_3-CH_3 , CH_3NH_2 , CH_3OH и CH_3F ниже всего кипят этан (-88°C) и фтористый метил (-78°C), где водородные связи отсутствуют. Наиболее высокую температуру кипения имеет CH_3OH ($+65^\circ\text{C}$).

Рассмотренные выше аномалии, как то: высокие температуры кипения, повышенные энтропии испарения (т. е. константы Трутона $\frac{\lambda}{T_{\text{кип.}}}$), давно были известны химикам. В связи с этим появилось деление жидкостей на „нормальные“ и „ассоциированные“. Однако не было четкого физического понимания явления ассоциации. Этот термин стали применять всегда, когда вещество по каким-либо признакам отклонялось от некоторой условной нормы. В настоящее время явление ассоциации стало более доступным для понимания. В ряде случаев это не что иное, как водородная связь, иначе говоря, наложение дополнительного рассмотренного выше взаимодействия на обычные ван-дер-ваальсовы силы. Если бы молекулы были расположены беспорядочно, то вследствие неаддитивности электростатических сил взаимодействие было бы ослаблено. Водородная связь является упорядочивающим фактором, частично подавляющим беспорядок и неаддитивность. В результате этого выигрывается несколько лишних килокалорий.

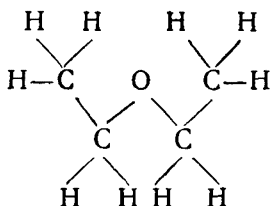
Явление смешения жидкостей тоже обусловлено характером межмолекулярного взаимодействия. Так как при смешении энтропия растет, то с этой стороны препятствия к взаимному растворению нет. Но тепловой эффект смешения может быть как положительным, так и отрицательным. Он складывается из трех частей: из энергии раздвигания молекул одной жидкости, из энергии раздвигания молекул другой жидкости и, наконец, из энергии, которая получается, когда молекула одной жидкости вклинивается между молекулами другой.

Известно эмпирическое правило, заключающееся в том, что сходное растворяется в сходном. Если, например, жидкости состоят из бездипольных молекул, то можно ожидать, что они будут смешиваться. Действительно, это часто имеет место (углеводороды). Если одно вещество дипольно, а другое нет, то смешения можно ожидать, если дипольная молекула имеет большой бездипольный остаток, способный к дисперсионному взаимодействию с первой (бензол—нитробензол). Если оба вещества способны образовать водородные связи, то в смеси возникают мостики между молекулами обеих жидкостей, как это имеет место при смешении воды со спиртами ($\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

При переходе к спиртам с длинными углеводородными цепями взаимная растворимость уменьшается. Теперь молекулы H_2O экранируются жирными остатками $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и взаимодействие с полярной группой спирта ослабляется. Полярность молекулы воды мала и дисперсионное взаимодействие ее с углеводородной цепочкой спирта незначи-

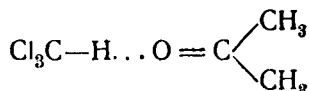
тельно. Можно сказать, что молекула воды предпочитает иметь около себя другую молекулу воды, а не длинную группу C_nH_{2n+1} . В связи с этим взаимная растворимость воды и высших спиртов невелика.

Такая же картина наблюдается в случае воды и кетонов. Ацетон смешивается с водой, так как группа CO сильно полярна, а жирный остаток $(CH_3)_2$ невелик. При переходе к кетонам с длинными цепями положение меняется. Если полярная группа экранирована и к тому же момент не особенно велик, как это имеет место в диэтиловом эфире, то смешение с водой происходит неохотно:



Когда смешиваются сходные вещества, то часто: а) объем меняется незначительно, б) отклонения от закона Рауля почти не наблюдаются, в) теплота смешения близка к нулю. Это имеет место, например, в смесях: $CH_3OH - C_2H_5OH$, $CH_3COOCH_3 - CH_3COOC_2H_5$ и др.

Если вещества сильно взаимодействуют, как это имеет место, например, в ацетоне и хлороформе, где есть водородная связь



то часто: а) происходит сжатие, б) упругость пара по сравнению с законом Рауля понижается (жидкости мешают друг другу испаряться) и в) тепловой эффект положителен. Наконец, зачастую при смешении дипольных и бездипольных веществ наблюдается обратный эффект, когда: а) объем увеличивается, б) упругость пара выше, чем по закону Рауля и в) теплота смешения отрицательна.

Несколько примеров приведено в табл. 131.

ТАБЛИЦА 131

Отклонение от аддитивности в жидких смесях

Смеси	Δv %	Δp %	q ккал
$C_6H_6 - (C_2H_5)_2O$	-0,6	0	0
$C_6H_6 - CH_2ClCH_2Cl$	+0,34	0	-0,1
$CH_3OH - C_2H_5OH$	+0,05	-0,8	+0,09
$CH_3COOCH_3 - C_2H_5COOCH_3$	+0,05	+1	-0,21
$CS_2 - CH_3OH$	+1,3	+22	-3,1
$C_6H_6 - CH_3OH$	-	+69	-2,4
$CH_3COCH_3 - CS_2$	+1,4	+59	-5,0
$CH_3COCH_3 - CHCl_3$	-0,2	-22	+5,56

В табл. 131 Δv означает изменение объема при смешении, Δp — процент отклонения упругости пара от закона Рауля и q — теплота смешения на 1 г смеси.

55. Внутримолекулярная водородная связь

Еще Ауверс и Пфейфер отметили отличие *o*-нитро- и альдегидофенолов от соответствующих *m*- и *p*-изомеров.

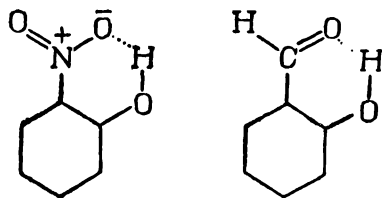
o-Нитрофенол плавится при 45°C , т. е. значительно ниже, чем *m*- (96°C) и *p*- (113°C) изомеры; труднее растворим в воде, легче в петролейном эфире и бензоле.

o-Нитрофенол не дает продуктов присоединения с трифенилхлорметаном в отличие от *m*- и *p*-изомеров, обнаруживающих нормальные свойства соединений с гидроксильными группами.

В растворах *o*-нитрофенол не ассоциирован, а *m*- и *p*-нитрофенолы ассоциированы.

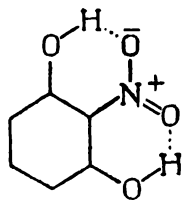
В орто-производных рядом находятся водород гидроксила и частично отрицательный кислород нитро- и карбонильной группы.

Это делает возможным „внутренние“ водородные связи:



Внутримолекулярное насыщение водорода препятствует образованию водородных связей между разными молекулами, что и вызывает описанные выше аномалии.

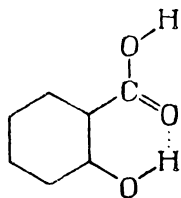
Образование внутримолекулярных водородных связей или кольцевание (chelation) играет большую роль в органических соединениях. У 2-нитрорезорцина оба атома нитрогруппы принимают участие в образовании водородных связей



Кольцевание возможно и у молекул, содержащих в орто-положении к гидроксилу группы

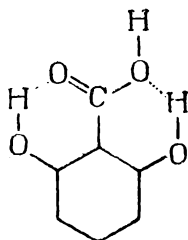


Наличие гидроксила и карбоксила в орто-положении в салициловой кислоте благоприятствует водородной связи:



Брэнч и Яброфф указали, что салициловая кислота—более сильная кислота, чем соответствующие мета- и пара-производные. Паулинг объясняет это тем, что водородная связь с гидроксильной группой частично насыщает притяжение протона к карбоксильному иону.

В 2,6-дигидроксibenзойной кислоте возможны две внутримолекулярные водородные связи

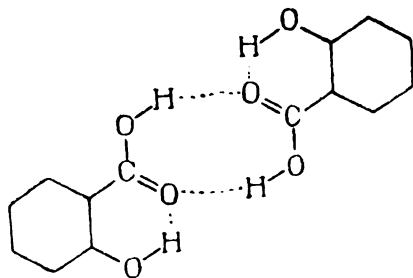


Эта кислота очень сильная ($K_{\text{дисс.}} = 5 \cdot 10^{-2}$).

Энергию внутримолекулярной связи в салициловой кислоте можно оценить из сопоставления упругостей паров орто-, мета- и пара-изомеров.

Получается примерно 4,7 ккал.

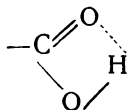
Две молекулы салициловой кислоты дают в растворах в C_6H_6 или CCl_4 димеры



Здесь, как показывают спектроскопические исследования, нет „свободных“ гидроксильных групп.

Часть из них занята в образовании внутримолекулярных водородных связей, часть — внешних.

Возникновение водородной связи возможно уже в мономерной молекуле кислоты внутри одного карбоксила за счет кислорода карбонила и водорода гидроксила:

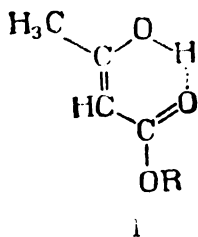


Действительно, такое взаимодействие тормозит вращение гидроксильной группы, что сказывается на дипольном моменте. Но эта водородная связь очень слаба из-за большого расстояния Н . . . О. Поэтому образование „нормальных“ водородных связей между двумя молекулами кислоты оказывается выгоднее.

Ацетоуксусный эфир существует, как известно, в кето- и энольной таутомерных формах.

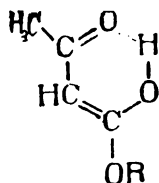
Можно было бы ожидать, что энольная форма, содержащая гидроксил, должна кипеть выше, чем кето-форма, и должна легче, чем последняя, растворяться в воде и труднее в петролейном эфире. Опыт показывает обратное. Энол кипит ниже и растворяется в воде примерно в 20 раз меньше, чем кетон.

Гидроксильная группа в энольной форме блокирована из-за образования водородной связи (I):

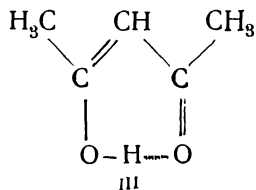


I

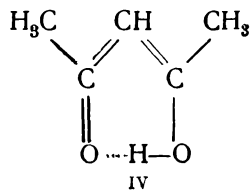
Последняя, вероятно, стабилизирована возможностью резонанса со структурой (II):



То же имеет место в энольной форме ацетилацетона (III—IV):



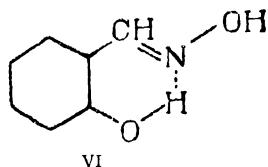
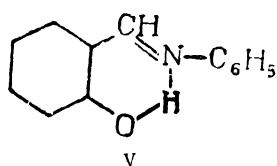
III



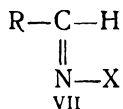
IV

также обнаруживающей аномальные свойства (трудная растворимость в воде, легкая в петролейном эфире и бензоле). Такое кольцо, несомненно, имеется во внутрикомплексных соединениях ацетилацетона с металлами.

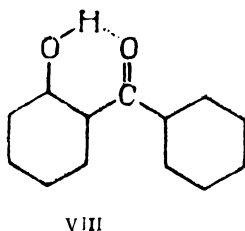
Возможны водородные мостики и с атомами азота, как, например, в аниле и оксима салицилового альдегида (V, VI):



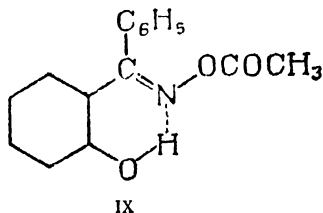
Это позволяет различить син- и анти-формы соединений типа (VII):



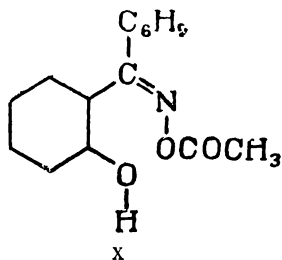
Так, известны два оксима *o*-оксибензофена (VIII):



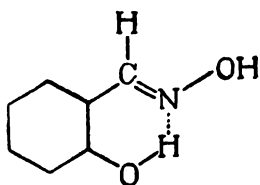
Исследование инфракрасных спектров ацетильных производных показало, что у одного из изомеров не наблюдается нормального гидроксильного поглощения. Это, очевидно, анти-форма с водородной связью (IX):



У синформы (X)



водородная связь с азотом невозможна. Это же послужило основанием для того, чтобы приписать антиконфигурацию устойчивому оксиму салицилового альдегида (XI):



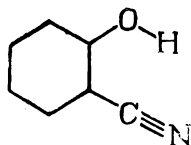
XI

Для образования внутримолекулярных водородных связей необходимо, как видно из рассмотренных примеров, выполнение определенных условий:

1. Конфигурация атомов должна быть такой, чтобы водород мог расположиться между двумя электроотрицательными атомами.

2. Расстояние атома водорода от других атомов должно лежать в определенных пределах.

Так, в орто-оксипбензонитриле водородной связи нет, хотя имеется группа OH и атом N:



Это объясняется тем, что нитрильная группа — линейная и расстояние Н...N составляет $\sim 3,5 \text{ \AA}$. Оно слишком велико для образования водородной связи.

3. Плоское шестичленное кольцо наиболее выгодно; весьма благоприятствует водородной связи возможность резонанса в кольце.

56. Внутреннее вращение

Мы рассмотрели выше разные виды межмолекулярного взаимодействия, а именно: электростатическое взаимодействие диполей (постоянных и наведенных), дисперсионный эффект, отталкивание несвязанных электронов и наложение дополнительных химических связей. Такое же взаимодействие возможно и между несвязанными частями одной молекулы. Индикатором этого в известной мере могут служить эффекты, связанные с внутренним вращением отдельных частей молекулы друг относительно друга.

В свое время Вант-Гофф постулировал свободное вращение вокруг ординарной связи для объяснения отсутствия цис- и транс-изомеров у молекул типа дихлорэтана. В свете современной теории это пред-

ставляется следующим образом. Облако электронов, обуславливающих σ -связь двух атомов углерода, обладает осевой симметрией относительно линии ординарной связи, т. е. остается без изменения при вращении. Таким образом, сама по себе σ -связь не является помехой для свободного вращения. Естественно, что при распределении энергии по степеням свободы часть ее идет на вращение групп, соединенных ординарной связью друг относительно друга. Но это отнюдь не означает, что такое вращение совершенно свободно. В действительности при вращении меняются конфигурации атомов, их взаимные расстояния, а следовательно, и энергия взаимодействия.

В этане можно представить всевозможные конфигурации двух групп CH_3 друг относительно друга. В одной предельной конфигурации (цис) атомы водорода одной метильной группы расположены точно над атомами водорода другой (рис. 40). При повороте одной из

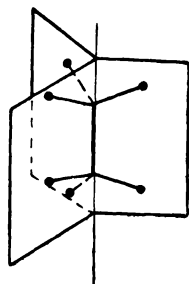


Рис. 40. Цис-конфигурация этана.

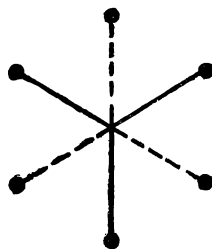


Рис. 41. Транс-конфигурация этана.

групп CH_3 осуществляются другие конфигурации и меняются расстояния между атомами водорода. Когда угол поворота достигает 60° , возникает транс-конфигурация, изображенная схематически на рис. 41. При дальнейшем повороте опять появляются все формы в обратном порядке, вплоть до цис-формы при угле в 120° и т. д. Различным конфигурациям отвечают разные расстояния между несвязанными атомами и отличные энергии взаимодействия.

Одно из расположений является наиболее выгодным. Любое смещение из этого состояния в соседние требует затраты энергии. Поэтому энергетически наиболее выгодное состояние отвечает потенциальной яме. Соответствующая конфигурация наиболее вероятна. При абсолютном нуле такое расположение является единственно возможным. Но молекула не обречена на вечное пребывание в потенциальной яме. Если у нее появляется добавочная энергия, например при повышении температуры, то наряду с конфигурацией минимальной энергии осуществляются также и менее выгодные, отвечающие разным углам поворота.

Вероятность разных расположений определяется бальцманновским коэффициентом $e^{-\frac{E}{kT}}$, где E — энергия, T — абсолютная температура. Поворот на 60° от наиболее выгодной формы приводит к наиболее невыгодной конфигурации, которая отвечает максимуму потенциальной кривой. В этом состоянии молекула не задерживается, а переходит

в другие более выгодные формы. Вид потенциальной кривой для этана изображен на рис. 42. Разница энергий двух предельных состояний представляет собой энергетический барьер вращения. Если высота барьера равна E , то согласно уравнению для кинетики мономолекулярного процесса в единицу времени возможно

$$\sim \frac{kT}{h} e^{-\frac{E}{kT}}$$

переходов через барьер.

Таким образом, наличие внутреннего вращения определяется высотой барьера. Вся совокупность опытных фактов (спектры, дипольные моменты, термодинамические данные, электронограммы) показывает, что внутреннее вращение в молекулах в значительной степени заторможено.

Для ряда молекул из опытных данных были оценены величины потенциальных барьеров вращения. Полученные значения приведены

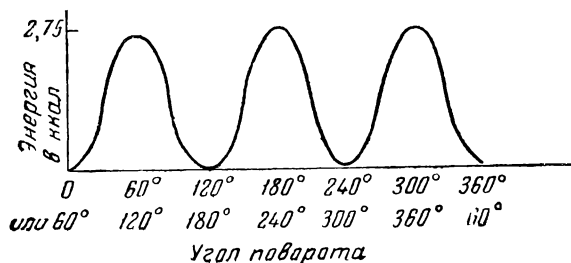


Рис. 42. Потенциальная кривая внутреннего вращения в этане.

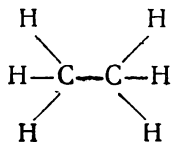
в табл. 132. Следует указать, что в настоящее время оценки барьеров недостаточно точны. Даже данные одних и тех же авторов претерпевают значительное изменение по мере уточнения эксперимента и расчета. Так, например, для пропилена по данным Питцера и сотрудников, а также Кистяковского, Лэчера и Рансома (1938 г.) барьер меньше 0,8 ккал; Кистяковский, Лэчер и Рансом (1940 г.) приводят величину 2,1 ккал. Оценки разных авторов для CH_3OH очень сильно расходятся. Но все же имеющиеся данные позволяют сделать некоторые качественные выводы. Существенно прежде всего большое значение барьера для вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, полученное во всех без исключения предельных соединениях (~ 3 ккал). Неожиданно высоким оказался барьер в этане (2,75 ккал). Естественно предположить, что торможение вращения в этане обусловлено отталкиванием несвязанных электронов атомов водорода разных метильных групп. В предельной транс-конфигурации расстояние между атомами водорода наибольшее, отталкивание минимально и эта конфигурация с точки зрения отталкивания наиболее выгодна. В цис-положении отталкивание максимально. Расчет Эйринга показал, что за счет этого эффекта может возникнуть барьер только $\sim 0,3$ ккал, так как разница расстояний невелика. В цис-положении три расстояния $\text{H}\dots\text{H}$ составляют по 2,27 Å, а шесть по 2,89 Å. В транс-положении есть шесть расстояний по 2,47 Å и три по 3,07 Å. В поисках объяснения большой высоты барьера Горин,

ТАБЛИЦА 132

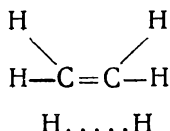
Высота потенциального барьера внутреннего вращения вокруг обычных связей

Молекула	Вращение вокруг связи	Высота барьера ккал	Автор
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	C — C	2,75	Kistiakowsky, Nickle, J. Chem. Phys. 10, 78, 146 (1942).
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	3,3	Kistiakowsky, Lacher, Ransom, <i>ibid.</i> 8, 970 (1940).
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	3,4	{ Pitzer, <i>ibid.</i> 5, 473 (1937).
	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$	3,8	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}$	3,8	Pitzer, <i>ibid.</i> 5, 473 (1937).
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	$\text{CH}_3 - \text{C}$	4,2	Pitzer, <i>ibid.</i> 5, 473 (1937).
$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	C — C	2,7	Rubin, Levedahl, Yost, J. Am. Chem. Soc. 66, 279 (1944).
$\text{CH}_3 - \text{CF}_3$	C — C	3,45	Russell, Golding, Yost, <i>ibid.</i> 66, 16 (1944).
		< 0,8	{ Kistiakowsky, Lacher, Ransom, J. Chem. Phys. <i>ibid.</i> 6, 900 (1938).
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}$	2,1	
		< 0,8	{ Pitzer, Gwinn, <i>ibid.</i> 9, 485 (1941).
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	3,4	
	$\text{CH}_2 - \text{CH}$	< 0,8	{ Kistiakowsky, Lacher, Ransom, <i>ibid.</i> 8, 970 (1940).
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}$	1,8	
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}$	< 0,8	{ Pitzer, <i>ibid.</i> 5, 473 (1937).
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{C}$	< 0,5	
		> 2,5	{ Osborne, Garner, Yost, <i>ibid.</i> 8, 131 (1940).
CH_3OH	$\text{CH}_3 - \text{O}$	1,34	
		3,4	{ Halford, Pecherer, <i>ibid.</i> 6, 571 (1938).
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	6,4	
	$\text{CH}_2 - \text{OH}$	3,0	{ Koehler, Dennison, Phys. Rev. 57, 1006 (1940).
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}$	9,0	
	$\text{CH} - \text{OH}$	3,4	{ Crawford, J. Chem. Phys. 8, 744 (1940).
CH_3COCH_3	$\text{CH}_3 - \text{C}$	6,0	
		1,25	{ Kassel, <i>ibid.</i> 4, 277 (1936).
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\text{CH}_3 - \text{O}$	2,5	
		3,1	{ Schumann, Aston, J. Am. Ch. Soc. 60, 985 (1938).
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{CH}_3 - \text{S}$	2,0	
		1,5	{ Schumann, Aston, <i>ibid.</i> 60, 985 (1938).
CH_3NH_2	$\text{CH}_3 - \text{N}$	3,5	
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{CH}_3 - \text{N}$	3,5	{ Kistiakowsky, Rice, J. Chem. Phys. 8, 618 (1940).
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	C — C	> 5,0	
$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$	C — C	> 5,0	{ Kennedy, Sagenkahn, Aston, J. Am. Ch. 63, 2267 (1941).
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Br}$	C — C	> 5,0	
$\text{CH}_2\text{CN} - \text{CH}_2\text{CN}$	C — C	1,2	{ Osborne, Doescher, J. Chem. Phys. 8, 506 (1940).
Si_2H_6	Si — Si	0	
B_2H_6	B — B	4,0—6,0	{ Aston, Duty, <i>ibid.</i> 8, 743 (1940).
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	Si — C	1,3	
			{ Aston, Eidinoff, Forster, J. Am. Ch. Soc. 61, 1539 (1939).
			{ Beach, Palmer, J. Chem. Phys. 6, 639 (1938).
			{ Lewis, Smyth, J. Chem. Phys. 7, 1085 (1939).
			{ Stitt, Yost, <i>ibid.</i> 5, 90 (1937).
			{ Stitt, <i>ibid.</i> 8, 981 (1940).
			{ Aston, Kennedy, J. Am. Ch. Soc. 62, 2567 (1940).

Вальтер и Эйринг¹ высказали идею, что торможение вращения обусловлено тем, что в этане наряду со структурой



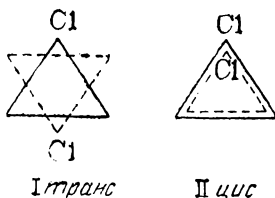
имеет место резонанс со структурами типа



Такие структуры наиболее выгодны, когда атомы водорода расположены близко друг к другу, т. е. в цис-положении. В транс-конфигурации резонансная энергия меньше, и эта форма, по мнению авторов, менее выгодна.

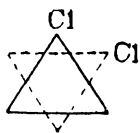
Из других закономерностей в табл. 132 можно отметить следующие. В непредельных соединениях вращение вокруг ординарной связи, смежной с двойной, повидимому, несколько облегчено ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, CH_3COCH_3 и др.). Если это так, то представляется затруднительным объяснить такой ход в рамках теории Горина, Вальтера и Эйринга. Если данные Питцера достаточно точны, то барьер вращения повышается при замещении водорода на группу CH_3 [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{C} \dots$]. С увеличением расстояния между взаимодействующими группами барьер внутреннего вращения понижается. Так, в $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ барьер много меньше, чем в $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, в Si_2H_6 и в метилацетилене (расстояние между атомами водорода метильных групп 4,5 Å) вращение почти свободное.

В дихлорэтане $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ также могут осуществляться разные конфигурации. В одном предельном случае (цис) оба атома хлора находятся друг против друга и расстояние между ними минимально. В другой предельной конфигурации (при повороте на 180° — транс) расстояние между атомами хлора максимально. Относительное расположение групп CH_2Cl в этих двух формах может быть схематически представлено следующим образом:



¹ Gorin, Walter, Eyring, J. Am. Ch. Soc. 61, 1876 (1939).

Кроме того, возможны еще и другие формы, отвечающие промежуточным углам поворота одной группы CH_2Cl относительно другой, например



III

когда угол поворота цис-положения составляет 60° .

В случае дихлорэтана наиболее существенной частью взаимодействия несвязанных групп является, повидимому, отталкивание атомов хлора, несущих частично отрицательные заряды. Оно минимально в транс-конфигурации, когда атомы хлора наиболее отдалены друг от друга. При переходе к другим формам (III) и (II) по мере сближения атомов хлора отталкивание увеличивается. Поэтому естественно ожидать, что транс-конфигурации отвечает потенциальная яма. С этим согласуются опытные электронографические данные¹. Наблюдаемую кривую интенсивности удастся передать, предположив, что в дихлорэтана наиболее выгодной является транс-конфигурация, а вероятность отклонения от этой формы определяется бoльцмановским фактором, причем энергия разных конфигураций зависит от угла поворота, как изображено на рис. 43. Цис-конфигурация отвечает максимуму кривой и не может быть стабильным изомером. Дипольный момент транс-формы равен нулю, а конфигурации, получающиеся при повороте, имеют ненулевые моменты. Поскольку с повышением температуры растет вероятность отклонения, дипольный момент тоже должен расти. Опыт подтверждает это, как видно из табл. 133.

ТАБЛИЦА 133

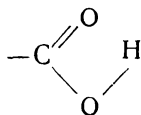
Зависимость дипольного момента от температуры

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$		$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Br}$		$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$		$\text{NCCH}_2 - \text{CH}_2\text{CN}$	
$^\circ\text{C}$	D	$^\circ\text{C}$	D	$^\circ\text{C}$	D	$^\circ\text{C}$	D
32	1,12	66	1,09	66	0,94	-90	2,94
68	1,24	95	1,14	95	0,99	-60	3,16
103	1,32	132	1,20	132	1,03	-30	3,36
146	1,40	163	1,28	163	1,10	0	3,54
184	1,45	—	—	—	—	30	3,68
207	1,48	—	—	—	—	60	3,80
212	1,48	—	—	—	—	90	3,90
271	1,54	—	—	—	—	—	—

¹ Beach, Palmer, J. Chem. Phys. 6, 639 (1938); Beach, Turkevich, J. Am. Ch. Soc. 61, 303 (1939). См. также Beach, Stevenson, J. Chem. Phys. 6, 635 (1938).

Есть указания, что в раман-спектре дихлорэтана наряду с линиями, которые можно приписать транс-форме, есть еще добавочные частоты (исчезающие при понижении температуры), которые относят к другому изомеру, имеющему конфигурацию (III). Если это так, то на кривой потенциальной энергии должны быть ямки, отвечающие этому изомеру, отстоящие на 120° от транс-формы.

В ряде случаев препятствием вращению является то, что в одной из конфигураций возможны дополнительные связи, например, водородные. В карбоксильной группе наблюдаемый дипольный момент близок к ожидаемой величине для фиксированной конфигурации



Это можно объяснить тем, что водород стремится быть поближе к карбонильному кислороду, так как это благоприятствует слабой водородной связи.

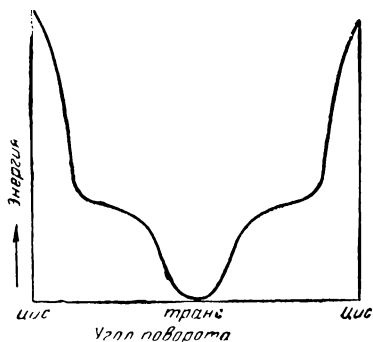


Рис. 43. Потенциальная кривая внутреннего вращения в дихлорэтаноле.

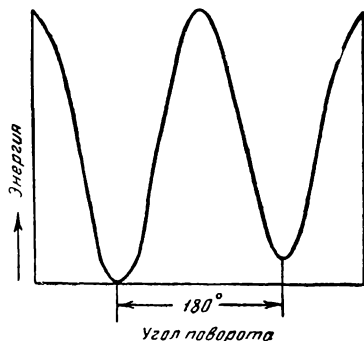
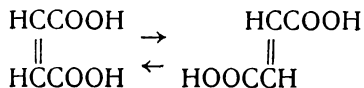


Рис. 44. Потенциальная кривая поворота в производных этилена.

В случае двойной связи вращение двух CH_2 -групп, не влияя на σ -связь между двумя углеродами, вызывает ослабление π -связи. Если плоскости двух CH_2 -групп в этилене составляют угол в 90° , то обмен электронов крайне незначителен, так что поворот одной CH_2 -группы относительно другой на 90° требует заметной затраты энергии. При дальнейшем повороте еще на 90° восьмерки π -электронов снова становятся параллельными и появляется прочная π -связь. Таким образом две конфигурации этилена, отличающиеся поворотом одной CH_2 -группы относительно другой на 180° , отвечают двум потенциальным ямам, отделенным друг от друга очень высоким потенциальным барьером, порядка энергии π -связи. Иначе говоря, вращение требует большой энергии активации и при обычных температурах исключено. В $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ обе конфигурации неотличимы, но в случае дизамещенных одна из конфигураций отвечает цис-форме, а другая — транс-форме. Действительно, среди производных этилена выделены цис- и транс-изомеры.

Цис- и транс-конфигурации производных этилена энергетически неравноценны. Из-за разницы в расстояниях между замещающими группами или атомами взаимодействие последних благоприятствует какой-либо одной из форм. Вторая форма менее выгодна. Потенциальные ямы цис- и транс-конфигураций имеют разную глубину. Из-за большого барьера переход одной формы в другую затруднен (рис. 44).

Фотохимическое превращение малеиновой и фумаровой кислот

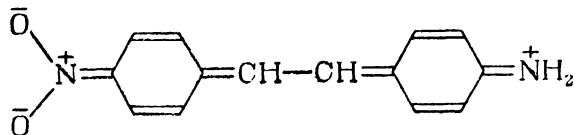


идет при поглощении ультрафиолетовых лучей с длиной волны 2800 Å. Механизм реакции, повидимому, заключается в том, что происходит возбуждение одного из π-электронов, вследствие чего восстанавливается вращение вокруг связи С—С и один изомер переходит в другой.

Если благодаря резонансу на двойную связь накладывается, в значительной степени, ординарная связь, то можно ожидать, что высота барьера будет ниже, чем в случае чисто этиленовой связи. Это, повидимому, имеет место в *n*-нитро-*n*-аминостильбене¹



в котором представлен ряд структур с ординарной центральной связью и в том числе хиноидная структура:



¹ Calvin, Buckles, J. Am. Ch. Soc. 62, 3324 (1940).

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ

57. Элементы

В начале XX в. возникла новая отрасль науки — химия твердого тела. В отличие от газа с его беспорядочным тепловым движением, в кристалле атомы, молекулы или ионы занимают определенные места, располагаясь в узлах пространственной решетки. Они совершают лишь малые колебания около этих положений равновесия. Учение о твердом теле должно дать ответ на следующие четыре вопроса:

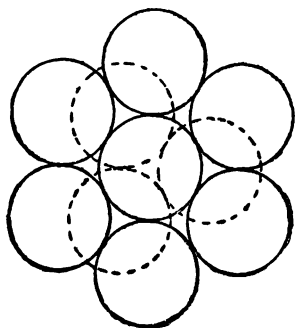


Рис. 45. Плотная упаковка шаров.

1. Как расположены в пространстве элементарные частицы, составляющие кристалл?
2. Являются ли эти элементарные частицы атомами, ионами или молекулами?
3. Какова природа сил взаимодействия?
4. Как связано строение твердого тела с его физическими и химическими свойствами?

Первый вопрос решается экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа. В кристаллическом твердом теле элементарные частицы расположены в определенном порядке, образуя пространственную решетку с периодически повторяющейся конфигурацией узлов. Кристалл является совокупностью элементарных ячеек, т. е. простейших структурных единиц, повторение которых и образует макроскопическое твердое тело.

В этом разделе мы рассмотрим кристаллы элементов, построенные из одинаковых атомов.

Типы структур. Во многих случаях атомы располагаются, как шары в плотных упаковках. Если шары одинакового размера укладываются в один слой, то упаковать их плотно можно только одним способом, а именно, окружив каждый шар шестью другими (рис. 45). В плоском слое вокруг каждого шара есть шесть углублений. Каждое из них образовано тремя соприкасающимися шарами. Наложим два слоя друг на друга. Для получения плотной упаковки нужно, чтобы каждый шар верхнего слоя попал в углубление между шарами нижнего. При этом половина углубления закрывается верхним слоем.

Третий слой можно наложить по-разному. Есть два вида углублений, образованных шарами второго слоя. Одни расположены над шарами первого слоя, а другие приходятся над углублениями первого слоя. Если шары третьего слоя ложатся в углубления первого вида, то они

оказываются точно над шарами первого слоя. Расположение шаров воспроизводится через один слой (рис. 46, *a*). При этом просветы в первом слое, не закрытые вторым, сохраняются и при наложении третьего слоя, и т. д. В упаковке имеются сплошные каналы между шарами. Такая структура называется *гексагональной* плотной упаковкой.

Другой тип плотной упаковки возникает, если поместить шары третьего слоя над просветами первого. Расположение шаров воспроизводится при этом через два слоя (рис. 46, *b*).

В плотных упаковках каждый шар соприкасается с двенадцатью другими, т. е. координационное число (число ближайших соседей) равно двенадцати. Шесть соседей лежат в одной с ним плоскости, три в вышележащем слое и три в нижележащем.

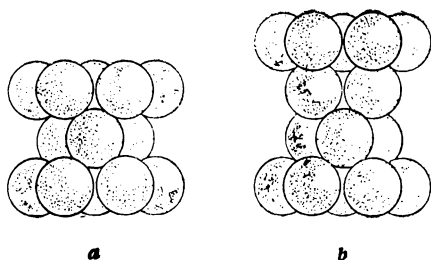


Рис. 46. Два типа плотных упаковок: *a*—гексагональная, *b*—кубическая.

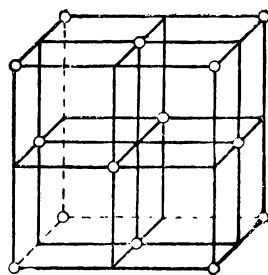


Рис. 47. Гранецентрированная кубическая решетка.

В гексагональной структуре треугольник, образованный шарами третьего слоя, расположен точно над треугольником из шаров первого слоя.

Во второй рассмотренной упаковке один треугольник повернут относительно другого на 60° . Такая упаковка является *кубической гранецентрированной*. Под другим углом зрения ее можно представить себе следующим образом. Центры восьми шаров находятся в вершинах куба. Другие шесть шаров расположены в центрах граней. Такие кубы, повторенные в пространстве, образуют гранецентрированную кубическую решетку. Вокруг каждого шара в плоскости находятся четыре других (в углах квадрата). Над ним в параллельной плоскости, на таком же расстоянии, расположены еще четыре шара и под ним тоже четыре (в центрах граней). Верхняя и нижняя четверки также образуют квадраты, повернутые на 45° по отношению к основному квадрату (рис. 47, где кружки означают центры шаров)¹.

Помимо плотнейших упаковок среди кристаллов элементов встречаются другие, более рыхлые структуры. В *объемноцентрированной кубической* решетке все пространство разбито на кубики. Восемь атомов

¹ По вопросу о плотных упаковках см. диссертацию Белова, Москва, Институт общей и неорганической химии, АН СССР (1944).

располагаются в вершинах куба, а девятый — в центре (рис. 48). Центральный атом, как легко видеть, окружен восемью атомами, находящимися в вершинах.

Равным образом каждый атом в вершине принадлежит одновременно восьми кубикам и вокруг него есть восемь соседей. Кроме восьми ближайших соседей есть еще шесть атомов, которые отстоят только на 15% дальше (в литии восемь атомов находятся на расстоянии 3,04 Å, а следующие шесть — на расстоянии 3,41 Å).

Эффективное координационное число считают иногда равным четырнадцати.

Решетка алмаза получается, если из рассмотренной объемноцентрированной кубической структуры удалить половину атомов. Если в центре кубика сохранился атом, то вокруг него имеется уже не восемь, а четыре соседа, которые занимают через одну четыре вершины, образуя тетраэдры (рис. 49). Решетка алмаза под другим углом представлена на

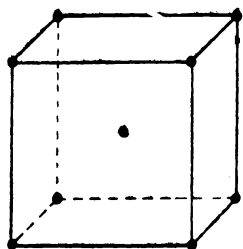


Рис. 48. Объемноцентрированная кубическая решетка.

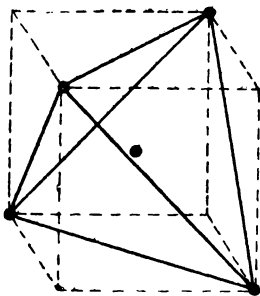


Рис. 49. Тетраэдр.

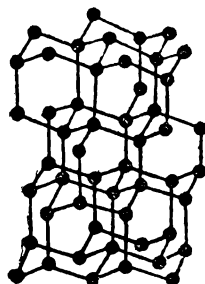


Рис. 50. Решетка алмаза.

рис. 50, где отчетливо показано тетраэдрическое строение. Каждый атом находится в центре тетраэдра. Координационное число равно четырем.

Даже в плотнейших упаковках шаров одинакового размера с координационным числом двенадцать заметная часть пространства остается

ТАБЛИЦА 134

Объем заполненного и свободного пространства при разных упаковках

Тип упаковки	Координационное число	Объем шаров, %	Объем свободного пространства, %
Плотнейшая	12	74,05	25,95
Кубическая объемноцентрированная	8	68,02	31,98
Простая кубическая	6	52,36	47,64
Тетраэдрическая (алмазная)	4	34,0	66,0

незаполненной. Между шарами есть пустоты, на долю которых приходится значительный объем. Незаполненный объем еще больше, если соприкасающиеся шары одинакового диаметра образуют объемноцентрированную кубическую решетку или решетку алмаза. В табл. 134 приведены соответствующие значения объемов заполненного свободного пространства.

Структуры кристаллов элементов приведены в табл. 135. Под названием элемента указан тип структуры (по обозначениям, принятым в Strukturberichte): А1 — плотнейшая кубическая (гранцентрированная), А2 — объемноцентрированная кубическая, А3 — плотнейшая гексагональная, А4 — алмазная.

Далее приведены расстояния между атомами. В скобках указано число соседей на данном расстоянии.

Неметаллы. Твердые неон, аргон, криптон и ксенон являются примерами кристаллов, в которых между атомами действуют ван-дер-ваальсовы силы. Между такими атомами возможно только дисперсионное взаимодействие. Последнее, как известно, аддитивно. Поэтому осуществляется структура, в которой каждый атом окружен максимальным числом соседей (плотнейшая кубическая упаковка с координационным числом 12).

Твердый азот и кислород дают по несколько кристаллических модификаций.

В узлах решеток находятся молекулы N_2 и O_2 , между которыми действуют слабые дисперсионные силы. Поэтому эти кристаллы существуют только при очень низких температурах.

В твердых галогенидах у каждого атома есть один ближайший сосед, так что можно различить молекулы Hal_2 . Другие атомы расположены несколько дальше. У иода благодаря большой поляризуемости дисперсионное взаимодействие весьма значительно, но все же меньше энергии ковалентной связи. Твердый иод возгоняется в виде молекул I_2 .

Алмаз типичен для класса валентных кристаллов. В его решетке каждый атом углерода окружен четырьмя соседями, находящимися в углах тетраэдра. Таким образом, от каждого атома идут четыре связи под углами в $109^{\circ}28'$. Именно так направлены, как мы знаем, четыре σ -валентности атома углерода в состоянии с sp^3 -гибридизацией. Эти гомеополлярные валентности и обуславливают связи углерода с четырьмя его соседями.

Весь кристалл представляет собой, таким образом, одну гигантскую молекулу, все атомы которой соединены направленными ковалентными связями.

Расстояние С—С в алмазе равно 1,54 А, т. е. точно такое же, как и в ординарной связи в органических соединениях.

Диэлектрическая постоянная алмаза равна 5,3. Отсюда для рефракции связи С—С получаем 1 см^3 , т. е. лишь немногим меньше рефракции связи С—С в молекулах.

Энергия каждой связи в алмазе также, повидимому, близка к значению ее в углеводородах.

Рентгенографическое исследование методом Фурье-анализа дает картину распределения электронной плотности между двумя атомами С

ТАБЛИ
Типы кристаллических решеток эле

Li A2 3,04 (8)		Be A3 2,22 (6) 2,27 (6)				C A4 1,54 (4)		N молек. 1,07 (1) 3,44
Na A2 3,72 (8)		Mg A3 3,19 (6) 3,20 (6)		Al A1 2,86 (12)		Si A4 2,34 (4)		P молек. 2,20 (3) 3,87 (3)
K A2 4,62 (8)		Ca A1 3,93 (12) A3 3,94 (6) 3,96 (6)					Ti A3 2,91 (6) 2,95 (6)	
	Cu A1 2,55 (12)		Zn A3 2,66 (6) 2,91 (6)	Ga 2,44 (1) 2,71 (2) 2,74 (2) 2,79 (2)		Ge A4 2,44 (4)		As 2,51 (3) 3,15 (3)
Rb A2 4,87 (8)		Sr A1 4,30 (12)			Y A3 3,60 (6) 3,66 (6)		Zr A2 3,13 (8) A3 3,17 (6) 3,22 (6)	
	Ag A1 2,88 (12)		Cd A3 2,97 (6) 3,29 (6)	In 3,24 (4) 3,37 (8)		Sn A4 2,80 (4) — 3,02 (4) 3,17 (2)		Sb 2,90 (3) 3,26 (3)
Cs A2 5,24 (8)		Ba A2 4,34 (8)					Hf A3 3,14 (6) 3,20 (6)	
	Au A1 2,88 (12)		Hg 3,00 (6) 3,46 (6)	Tl A1 3,42 (12) A3 3,40 (6) 3,45 (6)		Pb A1 3,49 (4)		Bi 3,10 (3) 3,47 (3)
							Th A1 3,59 (12)	

	О молек.							Ne A1 3,20 (12)
	S молек. 2,10 (2) 3,3 (4)		Cl молек. 1,99 (1) 2,79					Ar A1 3,83 (12)
V A2 2,63 (8)		Cr A2 2,49 (8) A3 2,71 (6) 2,72 (6)		Mn разл. модиф.	Fe A1 2,52 (12) A2 2,48 (8)	Co A1 2,51 (12) A3 2,50 (6) 2,51 (6)	Ni A1 2,49 (12) A3 2,49 (12)	
	Se 2,32 (2) 3,46 (4)		Br молек. 2,27 (1) 3,30					Kr A1 3,94 (12)
Nb A2 2,85 (8)		Mo A2 2,72 (8)			Ru A3 2,64 (6) 2,70 (6)	Rh A1 2,68 (12)	Pd A1 2,74 (12)	
	Te 2,86 (2) 3,46 (4)		J молек. 2,70 (1) 3,54 (2)					Xe A1 4,34 (12)
Ta A2 2,85 (8)		W A2 2,73 (8) и др. модиф.		Re A3 2,73 (6) 2,76 (6)	Os A3 2,67 (6) 2,73 (6)	Ir A1 2,71 (12)	Pt A1 2,77 (12)	
		U A2 2,97 (8) и др. модиф.						

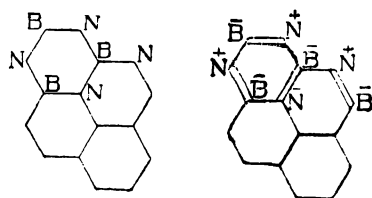
изображенную на рис. 51, где даны линии равной плотности с указанием числа электронов на 1 \AA^2 . Как видно, между атомами есть по выражению Зоммерфельда „электронные мостики“, отвечающие тому, что электроны не локализованы у отдельных атомов, а обмениваются между ними, что характерно для гомеоплярной связи. Тот факт, что эти мостики сконцентрированы вдоль линий, соединяющих атомы, а в других участках пространства плотность равна примерно нулю, является подтверждением направленности гомеоплярных валентностей. Свойства алмаза, например твердость и малая летучесть, объясняются прочностью ковалентных σ -связей и большим сопротивлением деформации валентных углов.

С точки зрения заполнения пространства решетка алмаза с координационным числом четыре очень рыхлая. Атомы углерода можно было бы, казалось, упаковать гораздо плотнее. Но при другой координации были бы сильно искажены валентные углы, что сопряжено со значительной потерей энергии связей. В ковалентных кристаллах координационное число диктуется числом гомеоплярных валентностей атома. Поэтому для таких кристаллов характерны малые координационные числа.

Другая модификация углерода, графит, имеет слоистую решетку (рис. 52). Плоский слой представляет собой двухмерный валентный кристалл из конденсированных бензольных колец¹. Каждый атом образует три σ -связи за счет своих трех электронов в состоянии с sp^2 -гибридизацией. Эти связи расположены в плоскости под углами в 120° . Четвертый электрон находится на p -орбите. Его восьмерка направлена перпендикулярно к плоскости слоя (π -электрон). Восьмерки π -электронов параллельны.

В рамках метода молекулярных орбит можно считать, что все эти π -электроны находятся в поле всех атомов слоя. Это соответствует представлению о нелокализованных π -связях, когда электрон одного атома участвует в π -связях со всеми тремя соседями. Каждая связь при этом на одну треть двойная в отличие от бензола, где связь наполовину двойная. Расстояние между двумя атомами в графите равно $1,42 \text{ \AA}$, т. е. несколько больше, чем в бензоле. Наличие подвижных π -электронов объясняет электропроводность графита.

¹ Нитрид бора похож на графит. В сетках, составленных из шестиугольников, чередуются атомы бора и азота. Наряду с гомеоплярной структурой (I) повидимому, представлена также и ионная с четырехвалентным положительным азотом и четырехвалентным отрицательным бором (II),



I

II

с делокализованными двойными связями. Расстояние BN такое же, как в неорганическом бензоле ($1,45 \text{ \AA}$).

Силы взаимодействия между отдельными слоями атомов в решетке графита — ван-дер-ваальсовы. Расстояние равно $3,40 \text{ \AA}$. Поэтому в гра-

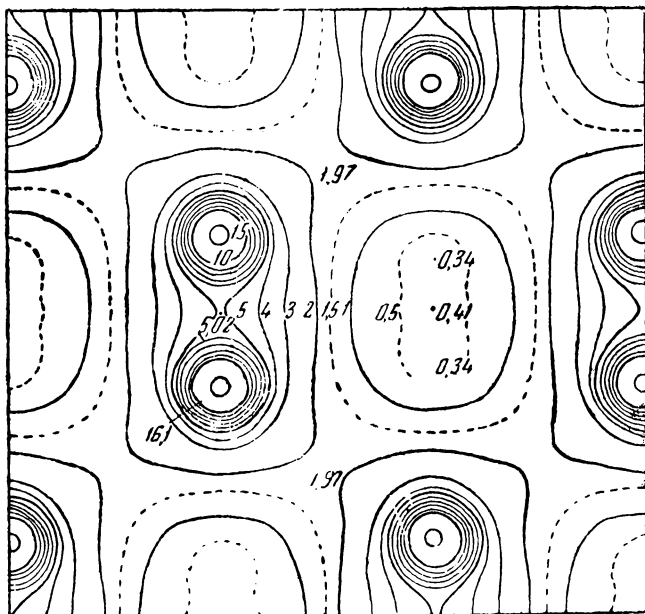


Рис. 51. Распределение электронной плотности в алмазе.

фите слои легко отделяются друг от друга. Таким образом, в графите сочетаются типичные ковалентные связи на малых расстояниях в пределах одного слоя и дисперсионное взаимодействие между слоями¹.

Свободные энергии алмаза и графита очень близки друг к другу. В алмазе каждый атом дает четыре прочные σ -связи. В графите таких связей только три. Есть еще четвертая, более слабая π -связь. Кроме того, благодаря делокализации выигрывается значительная энергия резонанса.

Дисперсионное взаимодействие между слоями графита невелико. Расчет по формуле 3 (гл. XII) дает 1—2 ккал. Это облегчает внедрение других атомов в пространство между слоями. В жидком калии графит набухает. Атомы калия внедряются между слоями и раздвигают их.

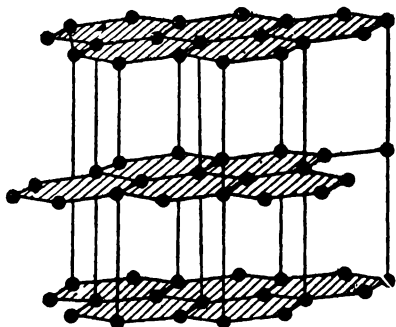


Рис. 52. Структура графита.

¹ В заметке Липсона и Стокса [Nature 149, 328 (1942)] высказывается предположение о существовании разных графитовых структур. Эти авторы используют некоторые дополнительные линии, наблюдаемые на рентгенограммах, как указание на наличие примерно 10% графита, в котором расположение атомов воспроизводится через три слоя, а не через два, как в обычной структуре.

При действии на графит сильных окислителей образуются окиси. Связи между слоями нарушаются и в промежутки проникают атомы кислорода. Углерод связывается с кислородом за счет своего четвертого электрона, занятого в π -связях внутри слоя. Графит теряет при этом свои металлические свойства (например, электропроводность). Каждый атом кислорода связан с двумя атомами углерода, как в окиси этилена. Он отстоит на $1,4 \text{ \AA}$ от плоскости слоя. Окись графита гидрофильна. Внедряющаяся вода способствует раздвиганию слоев до $6\text{--}11 \text{ \AA}$. Отношение числа атомов углерода и кислорода не постоянно, а варьирует от $2,4 : 1$ до $3,5 : 1$.

Известен также бисульфат, так называемый „синий“ графит, образующийся при набухании графита в концентрированной серной кислоте в присутствии окислителей. Рентгенографический анализ показал, что при этом между плоскостями графита вклиниваются плоские слои радикалов HSO_4' . Расстояния между слоями углеродных атомов достигают $4,55 \text{ \AA}$.

В синем графите группы HSO_4' занимают не все промежутки между слоями, а через один, например между первым и вторым слоем, затем — третьим и четвертым, пятым и шестым, а в промежутках между вторым и третьим или четвертым и пятым слоями групп HSO_4' нет и сохраняются нормальные расстояния. В форме, менее богатой HSO_4' , три промежутка пустых, а четвертый заполнен. Далее идет графит, в котором занят каждый шестнадцатый промежуток. При максимальном содержании радикалов HSO_4' одна такая группа приходится на 32 атома углерода. Бисульфат графита считают солеобразным соединением.

С фтором графит образует соединение с предельным составом CF . Электропроводность графита уменьшается при этом в 10^5 раз.

Так называемый аморфный углерод состоит из микрокристалликов со структурой графита. Как число упорядоченно расположенных слоев, так и протяженность одного слоя сильно меняются от образца к образцу. В ламповой саже размеры кристалликов составляют $40\text{--}50 \text{ \AA}$ в поперечнике и 10 \AA в толщину, т. е. один кристаллик содержит $2\text{--}3$ слоя с несколькими сотнями колец в каждом.

В кристаллах элементов седьмой — четвертой групп число ближайших соседей атома равно числу его гомеоплярных валентностей. Эта закономерность была установлена Юм-Розери, который сформулировал ее в виде следующего правила: число ближайших соседей равно $8 - N$, где N — номер группы в периодической системе. Легко видеть, что $8 - N$ дает число неспаренных электронов в элементах от четвертой до седьмой групп. Галогены, образующие молекулярные решетки из молекул Hal_2 , тем самым удовлетворяют этому правилу. Отношение расстояний между атомами разных молекул и внутри одной молекулы равно в твердом хлоре $1,4$, а в иоде $1,31$, повидимому, вследствие большей поляризуемости иода.

В твердом селене атомы образуют спиральные цепи, причем каждый атом дает две связи. Цепь можно рассматривать как длинную зигзагообразную молекулу. Между цепями действуют ван-дер-ваальсовы и, возможно, слабые силы такого же характера, как и в металлах.

В ромбической сере существуют циклические молекулы S_8 , построенные так же, как и в газообразном состоянии. Каждый атом серы образует две связи с расстояниями 2,10 Å. Расстояния между атомами разных колец составляют 3,3 Å. При 119° С ромбическая сера плавится и дает прозрачную жидкость. Выше 200° С она переходит в красную вязкую модификацию. Предполагается, что при этом рвется часть связей в молекулах S_8 и обрывки колец сцепляются друг с другом, образуя перепутанные цепи. Отношение расстояний между атомами разных молекул и внутри одной молекулы равно 1,56 у серы, 1,48 у селена и 1,21 у теллура.

В твердом мышьяке, сурьме и висмуте у каждого атома в согласии с правилом 8— N есть три ближайших соседа. Он образует с ними пирамиду с примерно прямыми углами между связями соответственно направлению p -валентностей. Атомы расположены двойными слоями, в которых все связи ковалентные. Кроме трех ближайших у каждого атома есть три более далеких соседа, принадлежащих другому слою. Черный фосфор состоит из тетраэдрических молекул P_4 . Каждый атом образует три ковалентные связи. Отношение расстояний между более далекими и ближайшими соседями максимально у фосфора — 1,76 и падает с увеличением атомного номера: As — 1,25; Sb — 1,17; Bi — 1,12. Это находится в согласии с ростом поляризуемости и усилением металлического характера.

Азот и кислород не подчиняются правилу Юм-Розери. В их молекулярных решетках число ближайших соседей равно одному, а не 8— N . Вообще говоря, кислород мог бы дать решетку типа серы или селена, а азот — типа фосфора или мышьяка. Этого не происходит, повидимому, из-за малой энергии ординарных связей O—O и N—N.

Кремний, германий и серое олово кристаллизуются в решетке алмаза (координационное число четыре). В белом олове эта решетка сильно искажена.

По своему физическому смыслу правило Юм-Розери должно применяться только к элементам четвертой—седьмой групп, где 8— N дает число возможных ковалентных связей. В элементах первых групп периодической системы связь иного типа (металлическая) и, во-первых, 8— N не дает числа холостых электронов, а во-вторых, нет простой зависимости между координационным числом и валентностью.

Металлы. Из всех элементов не менее пятидесяти семи представляют металлы. В последнее время физики много занимались проблемами строения и свойств металлов. Достигнуты большие успехи в объяснении электро- и теплопроводности, теплоемкости и других свойств. Мы не останавливаемся на всех этих вопросах, отсылая интересующихся к специальным монографиям¹, и коснемся только вкратце проблемы связи между атомами в металлических кристаллах.

Для металлов характерны три типа решеток: 1) объемноцентрированная, 2) плотнейшая кубическая и 3) плотнейшая гексагональная².

¹ Зоммерфельд и Бете, Электронная теория металлов. ОНТИ, М. — Л. 1936; Вильсон, Квантовая теория металлов ГТИ. М. — Л. 1941; Mott, Jones, The theory of properties of metals and alloys, Oxford 1936; Seitz, The modern theory of solids, N. Y. 1940.

² Ряд металлов, как, например, цезий, кристаллизующийся при обычных условиях в объемноцентрированной решетке, при высоких давлениях ($\sim 22\,000$ кг/см²) переходит в плотно упакованную модификацию. Bridgman, Phys. Rev. 48, 893 (1935).

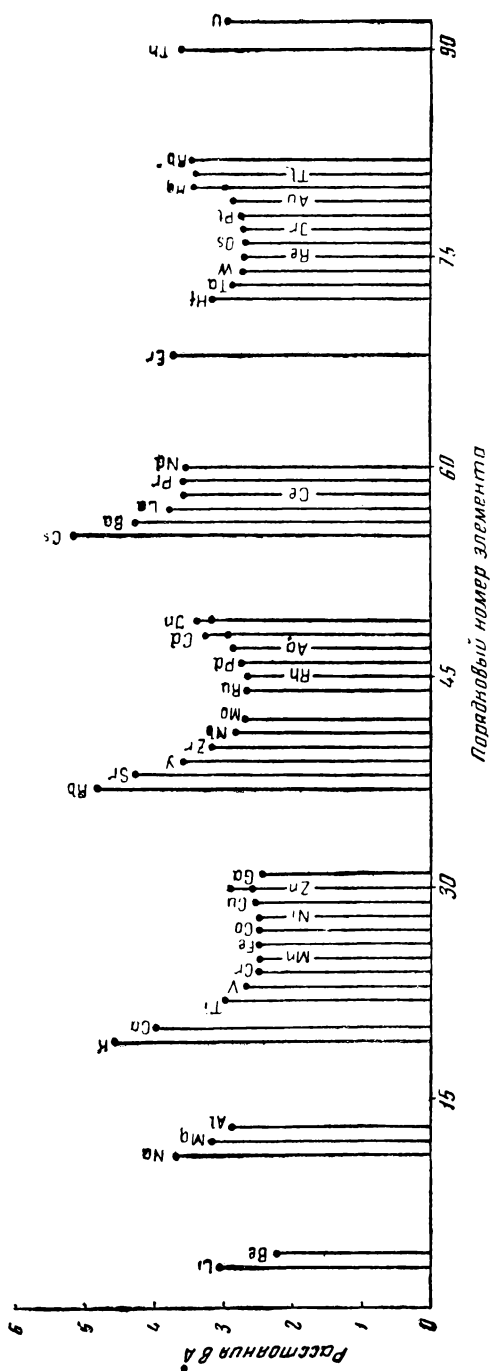


Рис. 53. Межатомные расстояния в металлах.

Отклонения от этих структур встречаются сравнительно редко. У некоторых металлов, кристаллизующихся в гексагональной решетке, есть шесть соседей на одном расстоянии и шесть на другом. Но разницы в большинстве случаев невелики. Исключение составляют цинк и кадмий.

Межатомные расстояния в кристаллах элементов изображены графически на рис. 53. С первого взгляда отчетливо видна периодичность. Наибольшие расстояния наблюдаются у щелочных металлов¹. С повышением валентности расстояния уменьшаются. В больших периодах это имеет место примерно до шестого элемента. От шестого до девятого элемента расстояния мало меняются и затем снова увеличиваются. Паулинг связывает это с возможным числом холостых электронов. В больших периодах заполняются *s*-, *p*- и *d*-орбиты (всего 9 ячеек); максимальное число неспаренных электронов может быть равно девяти. Поэтому возможно, что в металлах при переходе от начала периода к сере-

¹ Любопытно отметить, что расстояния в металлах больше, чем в соответствующих газообразных двухатомных молекулах. Например:

$\text{Li}_{\text{мет}}$	3,04	Li_2	2,67
$\text{Na}_{\text{мет}}$	3,72	Na_2	3,08
$\text{K}_{\text{мет}}$	4,62	K_2	3,92

Ниже будет показано, что такой же ход наблюдается при переходе от $\text{NaCl}_{\text{крист}}$ к $\text{NaCl}_{\text{газ}}$.

дине число холостых электронов растет. Во второй половине периода число холостых электронов уменьшается, так как часть их спаривается в атоме.

К металлам с необычной структурой относятся цинк, галлий и их аналоги, а также марганец и некоторые другие. Цинк и кадмий дают искаженные гексагональные упаковки. У цинка имеется шесть соседей на расстоянии $2,66 \text{ \AA}$ (в одной с ним плоскости) и еще шесть на расстоянии $2,91 \text{ \AA}$; у кадмия соответственно $2,97$ и $3,26 \text{ \AA}$, у ртути (в ромбоэдрической структуре) $3,00$ и $3,46 \text{ \AA}$. Возможно, что это связано с образованием ковалентных связей и наличием *d*-электронов.

Опытные данные по теплотам сублимации металлов позволяют сделать некоторые интересные выводы (табл. 136). В горизонтальных рядах энергия растет с увеличением числа валентных электронов, например, Na (25,9); Mg (36,3); Al (55 ккал).

Щелочные металлы (с одним валентным электроном) имеют небольшие теплоты сублимации, уменьшающиеся от 39 ккал (Li) до 18,8 ккал (Cs). Значительно выше теплоты сублимации металлов подгруппы В (Cu, Ag, Au), у которых помимо валентного *s*-электрона есть еще внутренняя заполненная *d*-оболочка. Это указывает на то, что *d*-электроны также принимают участие в межатомных связях. Такая же картина наблюдается в третьей и четвертой группах.

Весьма значительны теплоты сублимации металлов переходных групп. У атомов этих металлов есть *d*-электроны (частью неспаренные), которые и обуславливают, повидимому, повышенную энергию сцепления. Теплоты сублимации достигают 127 ккал у Pt и еще значительно больших величин у Mo (160 ккал) и W (210 ккал). Следует, правда, указать, что эти цифры не могут претендовать на достаточную точность.

Металлы подгруппы В второй группы периодической системы (Zn, Cd, Hg) имеют пониженные теплоты сублимации. Причины этого не ясны.

В современной физике металлическое состояние рассматривается как совокупность валентных электронов и решетки из положительных ионов. Валентные электроны находятся в поле всех ядер и остовов. Эти электроны называются свободными. Оптические свойства согласуются с предположением, что в щелочных металлах число свободных электронов равно числу атомов, т. е. свободным становится единственный валентный электрон каждого атома. Первый потенциал ионизации натрия равен 118 ккал, второй — уже 1084 ккал. Малая энергия отрыва первого электрона объясняет легкость перехода его в новое состояние, характерное для металла.

Как известно, плотность электронного облака изолированного атома по мере удаления от ядра проходит через максимум и затем быстро спадает до нуля. В металле электронная плотность не спадает до нуля, а остается примерно постоянной в межионном пространстве. Это позволяет рассматривать металл как упаковку положительных ионов, погруженных в море почти равномерно распределенного отрицательного электричества. Такая картина в общих чертах подтверждается опытными рентгенографическими данными по распределению электронной плотности.

Фурье-анализ кристалла Mg¹ привел к следующей кривой для электронной плотности в межатомном пространстве: плотность максимальна в местах нахождения атомов и примерно постоянна в промежутках (рис. 54). При этом значение ее между атомами отвечает приблизительно 1,75—2 электрона на атом. Равномерность распределения не следует, однако, понимать буквально. Есть небольшие локальные флуктуации плотности.

У металлов переходных групп нет простой связи между числом „свободных“ и периферических электронов атома.

В расчете энергии металла лежит по существу та же идея, как и в методе молекулярных орбит. Отыскиваются возможные состояния электронов в поле всех атомных остовов. При этом оказывается, что кривая зависимости энергии от расстояния между атомами имеет примерно такой же вид, как и для двухатомных молекул. В поле кристалла энергия электрона меньше, чем в изолированном атоме. Это и обуславливает сцепление атомов металла. Энергия металла состоит из потенциальной энергии взаимодействия электронов и ядер и кинетической энергии электронов. Происхождение последней может быть пояснено следующим образом: если электроны находятся в „ящике“, то имеется набор уровней, энергии которых выражаются уравнением¹



Рис. 54. Распределение электронной плотности в металлическом магнии в зависимости от расстояния между двумя соседними атомами A и B (по данным Фурье-анализа).

$$E = \frac{\hbar^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка; m — масса электрона; V — объем ящика, в котором находится электрон; n_1, n_2, n_3 — три квантовых числа, которые могут принимать только положительные целочисленные значения 1, 2, 3... Возможные уровни характеризуются определенными тройками квантовых чисел n_1, n_2 и n_3 . В каждом состоянии по принципу Паули могут находиться два электрона. Поэтому только два электрона занимают низший уровень с $n_1 = n_2 = n_3 = 1$; следующая пара должна занять более высокий уровень. Таким образом, даже при абсолютном нуле электроны в ящике имеют кинетическую энергию. Нулевое состояние означает не отсутствие энергии, а ее минимум. При нуле без пропуска последовательно заполняются первые уровни, начиная с самого низшего. Если число электронов равно N , то заполнено $\frac{N}{2}$ низших состояний. Поскольку рассматривается громадное количество электронов порядка 10^{22} , уровни расположены очень тесно, так что энергетический спектр можно считать почти непрерывным.

¹ Brill, Hermann, Ann. d. Phys. 41, 37 (1942).

² См. гл. XVIII, 93.

В металле атомные остовы расположены в узлах решетки. Создаваемое ими поле периодически. Это обуславливает появление некоторых особенностей в расположении электронных уровней. В периодическом поле нет столь однородного следования уровней, как в поле постоянного потенциала. Отдельные группы состояний располагаются близко друг к другу, почти сливаясь и образуя целую сплошную область дозволённых энергий, так называемую зону. Разные зоны отделены друг от друга такими участками энергетического спектра, которые запрещены для электронов. В пределах одной зоны расположение электронных уровней мало отличается от набора состояний электронов в ящике в постоянном поле. В случае щелочных металлов таких сливающихся состояний в пределах первой зоны с избытком хватает на все наличные электроны. Сопоставим зону в твердом теле с определенной атомной орбитой. Если увеличивать межатомные расстояния в решетке, сохраняя ее симметрию, то зоны делаются все уже и сводятся, наконец, к атомным уровням. Первая зона в твердом натрии отвечает s -орбите. Она содержит N уровней, т. е. может вместить $2N$ электронов. Между тем на эти места есть только N прецедентов, для которых достаточно лишь $\frac{N}{2}$ уровней. Часть состояний первой зоны остается свободными. Разности энергий уровней в пределах одной зоны невелики (в отличие от уровней разных зон). Возбуждение электронов натрия происходит легко. Этим объясняются металлические свойства.

В других металлах картина более сложна и предполагается, что имеет место перекрывание зон. В некоторых случаях первая зона в твердом теле узка и в ней нет места для всех электронов. Тогда группы электронов располагаются в зонах, разделенных запрещенными промежутками. Здесь уже нет „свободы“ электронов, как в случае натрия. Таково, например, положение в алмазе, где зоны, отвечающие атомным орбитам углерода, разделены. Как указывают Зейтц и Джонсон¹, при этом распределение электрона оказывается менее изотропным и происходит концентрация заряда по линиям, соединяющим соседние атомы, что отвечает локализованным ковалентным связям.

У более тяжелых аналогов углерода s - и p -уровни расположены теснее, возможно перекрывание зон и появление металлических свойств. Можно говорить о большей или меньшей свободе электронов. Это отвечает переходу от металлической к ковалентной связи. Так, электроны висмута, участвующие в гомеополярных связях с тремя соседями, могут быть частично свободными и ответственными за металлические свойства и связь между слоями.

Паулинг в своей монографии высказал мысль, что связи в металлах можно трактовать как ковалентные, нелокализованные. Резонанс одно- и двухэлектронных связей между разными парами атомов дает выигрыш энергии.

Сплавы. Металлы образуют твердые растворы. Первичные твердые растворы имеют структуру металла-растворителя. Если атом растворенного вещества помещается между атомами растворителя, то образуется

¹ Зейтц, Джонсон, Успехи физ. наук, 23, 89 (1940).

твердый раствор внедрения. Образование такого раствора понятно, если размер внедряющегося атома невелик. Пустоты в плотной упаковке металла могут занять атомы с радиусом, равным 0,41 от радиуса атома-растворителя. В действительности, это отношение бывает больше, вплоть до 0,63 (раствор углерода в железе). При этом решетка растворителя искажается. Твердые растворы внедрения характерны для металлов переходных элементов (с *d*-электронами). Они растворяют H, B, C и N. Непереходные металлы (более электроположительные) склонны обычно давать с неметаллическими атомами не растворы внедрения, а кристаллы, приближающиеся к ионным, как, например, карбид кальция.

Когда атом растворенного вещества вытесняет из решетки атом металла-растворителя и сам занимает его место, получается *твердый раствор замещения*. При этом в узлах решетки находятся атомы двух видов. В общем случае растворенные атомы располагаются беспорядочно, но при некоторых условиях происходит упорядочение. Образуется *сверхструктура* с определенным законом чередования атомов.

Есть ряд факторов, ограничивающих образование твердых растворов замещения. Существенную роль играют размеры атомов, так называемый объемный фактор. Согласно Юм-Розери, Мабботу и Чаннел-Эвансу¹ твердые растворы во всей области концентраций могут образовываться, если расстояния в чистых металлах отличаются не более чем на 14—15%. Положение этой границы нельзя считать точно установленным; она может меняться, поскольку приходится сравнивать расстояния в кристаллах с разными координационными числами, иногда с частично ковалентными связями и т. д. Но во всяком случае чем меньше отличаются расстояния, тем меньше препятствий для образования твердого раствора. Кроме объемного фактора есть еще другие ограничивающие обстоятельства. Оптимальные условия выполняются, например, в случае Ag и Au, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Размеры этих атомов практически одинаковы (межатомное расстояние в Ag 2,883, в Au 2,877 Å и оба они находятся в одной подгруппе периодической системы.

Металл с низкой валентностью скорее является растворителем для элемента с высокой валентностью, чем наоборот. При растворении, например, меди в кремнии атом Si вытесняет атом Si. При этом рвутся четыре ковалентные связи кремния. У атома меди есть только один электрон и по крайней мере три соседних с ним атома кремния не могут реализовать теперь все свои гомеополярные валентности, что, конечно, не выгодно. Кремний растворяет меньше 2% меди, в то время как медь растворяет 14% кремния; точно так же олово растворяет меньше 1% серебра, тогда как серебро растворяет до 12,2% олова.

Однако такая же закономерность наблюдается и у типичных металлов, когда вряд ли можно говорить о нарушении ковалентных связей. Золото плохо растворяется в магнии. Наоборот, магний заметно растворяется в золоте. При замещении магния золотом общее число валентных электронов уменьшается. Некоторые авторы считают это причиной, ограничивающей растворимость, так как валентные электроны обуслови-

¹ Hume-Rothery, Mabbott, Channel-Evans, Phil. Trans. Roy. Soc. A 233, 1, 44, 87 (1934).

вают связь в металле. С этой точки зрения растворение атома с большим числом валентных электронов энергетически выгодно. Но и в этом случае есть ограничения, связанные с появлением новых промежуточных фаз или так называемых *интерметаллических* соединений. При определенных концентрациях второго компонента в сплавах Cu — Zn, Cu — Al, Cu — Sn и др. происходит внутренняя перестройка и возникает новая структура, а именно β -фаза с объемноцентрированной решеткой (вместо гранецентрированной решетки, характерной для меди и первичного твердого раствора α -фазы). Состав β -фазы притмыкает к более или менее простой химической формуле, но иногда такая фаза может существовать в некотором интервале концентраций. Известны еще γ -фазы с очень сложной структурой, ϵ -фазы с гексагональной плотной упаковкой атомов и η -фазы. Каждая фаза имеет свои определенные пределы устойчивости. Юм-Розери нашел эмпирические правила, связывающие состав фаз с отношением числа валентных электронов (N) к числу атомов (N_A)¹ (табл. 137).

ТАБЛИЦА 137
Отношение числа валентных электронов к числу атомов

β -фаза	
CuZn, CuBe, AgZn, AgCd } AgMg, AuZn }	$\frac{1+2}{2} = \frac{3}{2}$
Ag ₃ Al, Cu ₃ Al	$\frac{3+3}{4} = \frac{3}{2}$
Cu ₅ Sn	$\frac{5+4}{6} = \frac{3}{2}$
γ -фазы	
Cu ₅ Zn ₈ , Cu ₅ Cd ₈ , Ag ₅ Zn ₈ , Au ₅ Zn ₈	$\frac{5+16}{13} = \frac{21}{13}$
Cu ₉ Al ₄ , Cu ₉ Ga ₄ , Ag ₉ Al ₄	$\frac{9+12}{13} = \frac{21}{13}$
Cu ₃₁ Sn ₈ , Ag ₃₁ Sn ₈	$\frac{31+32}{39} = \frac{21}{13}$
Fe ₅ Zn ₂₁ , Pt ₅ Zn ₂₁ , Ni ₅ Zn ₂₁	$\frac{0+42}{26} = \frac{21}{13}$
ϵ -фазы	
CuZn ₃ , CuCd ₃ , AgZn ₃ , AgCd ₃ } AuZn ₃ , AuCd ₃ , CuBe ₃ , AuHg ₃ }	$\frac{1+6}{4} = \frac{7}{4}$
Cu ₃ Sn, Cu ₃ Ge	$\frac{3+4}{4} = \frac{7}{4}$
Ag ₅ Al ₃ , Au ₅ Al ₃	$\frac{5+9}{8} = \frac{7}{4}$

¹ При этом Юм-Розери приходится считать число валентных электронов у элементов восьмой группы (Fe, Co, Ni и т. п.) равным нулю.

Как видно, для идеального состава каждой фазы отношение $\frac{N}{N_A}$ постоянно.

Попытка теоретического подхода к этому вопросу принадлежит Джонсу. Можно ожидать, что структура определенной фазы устойчива до тех пор, пока все электроны могут разместиться на уровнях нижней зоны. Когда эта зона полностью занята, следующие электроны должны занять уровни более высокой зоны, отделенной от первой некоторым интервалом. Промежуточных значений энергии электрон иметь не может. При непрерывном следовании уровней (в поле постоянного потенциала) энергия наиболее высокого занятого уровня равна:

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2)$$

где N — число электронов¹.

Каждому состоянию электрона с энергией $E = \frac{mv^2}{2}$ отвечает длина волны:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (3)$$

Если электроны занимают все состояния с энергиями вплоть до E_{\max} (2), то минимальная длина волны равна:

$$\lambda_{\min} = 2 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Чем больше число имеющихся электронов N , тем больше число занятых уровней и, следовательно, выше значение E_{\max} . Предельная минимальная длина волны при увеличении числа электронов, как видно из формулы, уменьшается. Она может стать настолько малой, что будет удовлетворять брегговскому закону отражения

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (5)$$

где d — расстояние между плоскостями в кристалле, θ — угол отражения. Можно показать, что если λ удовлетворяет этому уравнению, то это отвечает верхней границе заполняемой зоны. Электрон уже не может войти в кристалл. Он претерпел бы при этом полное отражение. Только если сообщить ему добавочную энергию, он займет уровень более высокой зоны. Структура, в которой скорости всех электронов меньше критической, — устойчива. Если же появляются лишние электроны, их энергия резко возрастает. Кристалл стремится выбрать другую решетку с иным расположением плоскостей и иной критической длиной волны. Самая большая длина волны, которая может отразиться при данном межплоскостном расстоянии d , равна

$$\lambda_{\text{крит.}} = 2d. \quad (6)$$

¹ См. гл. XVIII, 93.

В кубическом кристалле имеются плоскости, изображенные на рис. 55. Они отмечены индексами. Прежде всего отражение может произойти от наиболее удаленных плоскостей. В гранцентрированной решетке таковыми являются плоскости (111). Найдя расстояние между двумя такими плоскостями, получаем, что

$$\lambda_{\text{крит.}} = \frac{2}{\sqrt{3}} a, \quad (7)$$

где a — постоянная решетки¹.

В элементарной ячейке такого кристалла с объемом a^3 находятся четыре атома, так что

$$a^3 = \frac{4V}{N_A}, \quad (8)$$

где N_A — число атомов в объеме V .

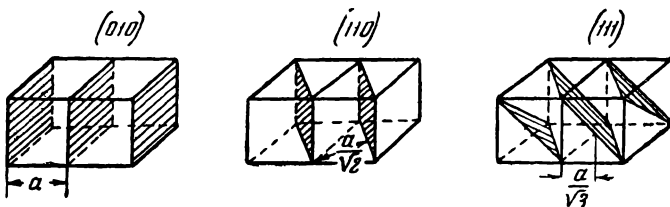


Рис. 55. Расстояния между плоскостями кубического кристалла.

Из (7) и (8) получаем:

$$\lambda_{\text{крит.}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{4V}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (9)$$

Зависимость λ от числа свободных электронов дается уравнением (4). При

$$2 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{4V}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

делается возможным отражение. Отношение числа электронов к числу атомов должно быть при этом равно

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\pi \sqrt{3}}{4} = 1,362, \quad (11)$$

так что α -фаза должна становиться неустойчивой при $\frac{N}{N_A} = 1,362$.

Эта электронная концентрация ограничивает область со структурой металла-растворителя².

¹ Расстояние между плоскостями равно $\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, где h, k и l — индексы плоскостей.

² Для двух металлов с одинаковым числом валентных электронов при любой концентрации компонентов $N/N_A = 1$, так что с этой стороны нет препятствий к неограниченной растворимости.

Опыт дает следующие предельные отношения для α -фазы.

ТАБЛИЦА 138

Предельные отношения для α -фазы

α -фаза	$\frac{N}{N_A}$	α -фаза	$\frac{N}{N_A}$
CuZn	1,384	AgCd	1,425
CuAl	1,408	AgZn	1,378
CuGa	1,406	AgHg	1,35
CuSi	1,420	AgIn	1,40
CuGe	1,360	AgAl	1,408
CuSn	1,270	AgGa	1,380
		AgSn	1,366

β -Фаза кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке. Наиболее далекими плоскостями являются в этом случае плоскости (110).

При этом

$$\lambda_{\text{крит.}} = \frac{2}{\sqrt{2}} a. \quad (12)$$

В одной ячейке находятся два атома, так что

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\pi\sqrt{2}}{3} = 1,480. \quad (13)$$

Для „идеальных“ составов β -фаз опытное отношение равно $\frac{3}{2}$. Более точно оно колеблется от 1,48 до 1,50 (для Au — Al $\frac{N}{N_A} = 1,37$). Аналогичный вывод соотношений для γ - и ϵ -фаз более сложен. И в этом случае результаты теории находятся в хорошем согласии с опытом. Нужно указать, однако, что правило электронной концентрации не универсально. Усложняющим фактором могут явиться, например, размеры атомов или другие энергетические причины.

58. Молекулярные кристаллы

Такие кристаллы, как твердые CO_2 , галогеноводороды, большинство органических веществ, состоят из молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми силами. Если молекула несложна и обладает малой поляризуемостью, то энергия сублимации невелика. Попытка теоретического расчета теплот сублимации была сделана Лондоном¹. Он ограничился при этом рассмотрением только дисперсионных сил, и аппроксимировал энергию выражением $\frac{C}{R^6}$, где R — расстояние между молекулами. В числе рассмотренных Лондоном веществ наряду с бездипольными (N_2 , CO , CH_4 и т. д.) были также и дипольные (HCl , HBr , HJ). Пренебрежение

¹ London, Z. phys. Chem. B. 11, 222 (1930).

ориентационно-дипольным взаимодействием в этих случаях оправдывалось тем, что в кристаллах молекулы HCl, HBr и HI вращаются и поэтому эффект ориентационного взаимодействия незначителен. В твердом HI даже нулевой энергии достаточно для расстройства ориентации молекул.

В табл. 139 приведены необходимые для расчета величины, а также вычисленные и опытные значения теплот сублимации.

ТАБЛИЦА 139

Энергии сублимации, обусловленные дисперсионным взаимодействием между атомами и молекулами

Вещество	Плотность	Потенциал ионизации ккал	Поляризуемость см ³	Теплота сублимации ккал	
				теор.	опытн. экстрапол. к 0° К
Ne	1,46	494	0,40	0,40	0,59
Ar	1,70	361	1,66	1,80	2,03
Kr	3,2	321	2,54	3,1	2,80
N ₂	1,03	391	1,74	1,61	1,86
O ₂	1,43	299	1,57	1,48	2,06
CO	1,0	329	1,99	1,86	2,00
CH ₄	0,53	334	2,58	2,47	2,70
Cl ₂	2,00	419	4,60	7,18	7,43
HCl	1,56	315	2,63	4,04	5,05
HBr	2,73	306	3,58	4,53	5,52
HI	3,58	292	5,4	6,7	6,21
NO	1,58	235	1,76	2,04	4,29

Точность этих расчетов невелика, поскольку не учитываются отталкивание, дипольно-квадрупольные силы и т. д.¹ Поэтому количественному совпадению не следует придавать большого значения. Можно лишь сказать, что дисперсионное взаимодействие дает энергию правильного порядка величины.

При усложнении молекулы растет ее поляризуемость и увеличивается дисперсионное взаимодействие. С другой стороны, наличие отдельных полярных групп в молекуле дает заметную дополнительную энергию дипольного взаимодействия.

В табл. 140 приведены теплоты сублимации ряда органических веществ². Энергия сублимации молекулярного кристалла зависит от симметрии расположения полярных групп, как это видно на примере фумаровой и малеиновой кислот. Факт существования индивидуальных, различных молекул в кристалле подтверждается рентгенографическими данными, в частности Фурье-анализом³.

Между атомами в молекуле действуют химические силы. Расстояния такие же, как и в газообразных молекулах. Между атомами разных

¹ Deltz, J. Franklin Inst. 219, 459 (1935); см. также Sporer, Bruck-Willstätter, J. Chem. Phys. 5, 745 (1937).

² По данным Wolf, Weghof, Z. phys. Chem. B. 39, 194 (1938).

³ См. Робертсон, Успехи химии 4, 1250 (1935).

ТАБЛИЦА 140
Теплоты сублимации (ккал)

Вещество	Теплота сублимации	Вещество	Теплота сублимации
Бензол	9,8	Бензойная кислота . .	20,1
Нафталин	15,9	<i>o</i> -Динитробензол . . .	20,7
Фенантрен	20,1	<i>m</i> -Динитробензол . . .	19,4
Антрацен	22,3	<i>p</i> -Динитробензол . . .	21,2
Дифенил	16,4	<i>p</i> -Нитроанилин	23,6
		Фумаровая кислота . .	32,5
		Малеиновая кислота . .	26,3

молекул есть только ван-дер-ваальсово взаимодействие. Расстояния значительно больше внутримолекулярных (табл. 141). Как видно из табл. 141, в межмолекулярных связях нет точного постоянства расстояний. Для атомов углерода разных молекул эта величина колеблется от 3,4 до 4,1 Å.

ТАБЛИЦА 141
Расстояния между атомами в одной молекуле и в соседних молекулах в кристалле

Вещество	Расстояния (Å)	
	внутри молекулы	между атомами соседних молекул
Этан	C — C 1,54	C...C 3,64
Этилен	C = C 1,34	C...C 3,8
Гексаметилбензол	C _{ар} — C _{ар} 1,42	C _{ар} ...C _{ар} 3,69
Уротропин		C...C 3,72
<i>m</i> -Динитробензол		C...C 3,82
Нафталин	C _{ар} — C _{ар} 1,41	C...C 3,6
Антрацен	C _{ар} — C _{ар} 1,41	CH ₃ ...CH ₃ 3,7
Дурол	C _{ар} — C _{ар} 1,41	CH ₃ ...CH ₃ 3,9
Дибензил	C _{ар} — C _{ар} 1,41	CH ₂ ...CH ₂ 4,1
	C _{ал} — C _{ал} 1,58	C _{ар} ...C _{ар} 3,7
Хризен	C _{ар} — C _{ар} 1,41	C...C 3,4
Нонакозан	C — C 1,55	CH ₂ ...CH ₂ 3,6—3,9
Двуокись углерода	C — O 1,07	O...O 3,23 и 3,45

Существенным фактором в молекулярных решетках является форма и размеры молекул. Берналь различает пять классов органических молекул:

- 1) простые молекулы (CX₄, CO(NH₂)₂ и др.);
- 2) длинные цепочечные молекулы, например, высшие углеводороды и их производные;

- 3) плоские молекулы (ароматические соединения);
- 4) сложные трехмерные молекулы (терпены и др.);
- 5) высокополимерные соединения.

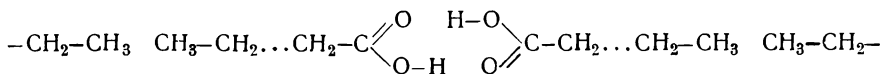
В кристалле метана молекулы вращаются. В результате этого каждую из них можно рассматривать как шар. Решетка метана представляет собой кубическую плотную упаковку таких шаров с радиусом 2,28 Å. Отсюда получается, что расстояние между атомами водорода соседних молекул не меньше 2,5 Å, тогда как в одной молекуле оно равно 1,78 Å.

Четырехбромистый и четырехиодистый углерод тоже дают молекулярную кубическую решетку. В CJ_4 , SiJ_4 и т. п. все атомы иода образуют приблизительно гранцентрированную кубическую решетку. Расстояния между атомами иода в одной молекуле лишь немногим отличаются от расстояний между атомами иода, принадлежащими разным молекулам. Дисперсионное взаимодействие сильно поляризующихся атомов иода стягивает молекулы и делает кристалл компактным.

Кристалл этана можно рассматривать как плотную упаковку эллипсоидов, возникающих в результате вращения молекул C_2H_6 .

Молекулы с длинными углеводородными цепями располагаются в кристалле параллельными столбиками. При таком расположении обеспечивается дисперсионное взаимодействие между каждой связью одной молекулы и связями окружающих молекул. При удлинении цепи число взаимодействующих связей увеличивается и оторвать одну молекулу от другой становится труднее. Теплоты и температуры плавления и сублимации растут.

Если один конец молекулы не полярный, а другой полярный, как, например, в монокарбоновых кислотах, то в решетке можно различить два рода сочленения молекул друг с другом. В одних местах молекулы связаны своими полярными (например карбоксильными) группами (большая энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия диполей с наложением водородных связей), в других местах на стыке двух бездипольных групп CH_3 с небольшой поляризуемостью есть только слабое дисперсионное взаимодействие:



Стремление к максимальному дипольному взаимодействию и водородным связям заставляет молекулы мочевины располагаться таким образом, чтобы каждая NH_2 -группа была окружена атомами кислорода соседних молекул. Расстояние $\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$ равно 2,98 — 3,03 Å.

Лед. Лед представляет собой молекулярную решетку, в которой существенную роль играют водородные связи. Молекулы H_2O во льду располагаются таким образом, что кислород каждой молекулы связан водородными связями с атомами водорода двух других молекул, а оба атома водорода данной молекулы, в свою очередь, дают водородные связи с атомами кислорода двух соседних молекул. Каждая молекула H_2O тетраэдрически окружена четырьмя другими и структура напоминает одну из модификаций SiO_2 . Вокруг каждого атома кислорода

имеются четыре атома водорода: два своих и два чужих. Расстояние между центрами двух соседних молекул равно $2,76 \text{ \AA}$.

Казалось бы, что можно построить лед более плотно, например, расположив отдельные молекулы как шары в плотной упаковке, т. е. окружив каждую молекулу двенадцатью другими. При этом молекулярный объем кристалла, состоящего из плотноупакованных шаров диаметра $2,76 \text{ \AA}$, был бы равен 9 см^3 . Однако лед построен значительно более рыхло. Молекулярный объем равен $19,6 \text{ см}^3$. При плотной упаковке дисперсионное взаимодействие между молекулами было бы больше. Но в воде оно не играет решающей роли из-за небольшой поляризуемости. Более существенен ориентационный эффект, который и диктует структуру. При плотной упаковке нельзя достичь наиболее выгодной взаимной ориентации всех дипольных групп ОН разных молекул. Вследствие неаддитивности классических ван-дер-ваальсовых сил при плотной упаковке имела бы место значительная компенсация полей отдельных диполей. В реальной тетраэдрической структуре положительные концы всех диполей ОН оказываются около отрицательных концов других диполей. Возникающие водородные связи упрочняют достигнутую ориентацию.

В жидкой воде в значительной степени сохраняется тетраэдрическая координация. На рентгенограммах воды наблюдаются размытые максимумы, указывающие на то, что межмолекулярные расстояния в жидкой воде не строго постоянны, а могут несколько меняться. Связи между молекулами в воде не столь фиксированы, как во льду. Молекулы могут менять своих соседей. Молекулярный объем жидкой воды равен 18 см^3 . Уменьшение объема при плавлении, повидимому, вызвано тем, что при нарушении ориентации часть молекул размещается в пустотах, которых во льду с его рыхлой структурой довольно много. Но таких молекул, заполняющих пустоты в quasi-тетраэдрической решетке, сравнительно мало. Это видно из того, что молекулярный объем жидкой воды близок к молекулярному объему льда и значительно превышает объем при плотной упаковке ($\sim 10 \text{ см}^3$). При плавлении поглощается $1,44 \text{ ккал/моль}$, а при сублимации, когда рвутся все связи, — $12,2 \text{ ккал/моль}$. Жидкую воду можно рассматривать как несколько „испорченный“ лед. В связи с этим интересно отметить, что Дебай на основании ряда экспериментальных данных полагает, что жидкости ближе к твердым телам, чем к газам, и имеют quasi-кристаллическую структуру. Повышение температуры воды вызывает дальнейшее ослабление ориентации. При этом расстояния между молекулами увеличиваются и молекулярный объем должен расти. Но вследствие разрыва связей между соседями часть молекул заполняет пустоты, что приводит к уплотнению упаковки. Эти два фактора, действующие в противоположные стороны, обуславливают максимум плотности при 4°C . В свете этих представлений вопрос о существовании ассоциатов определенного состава $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т. д. потерял свое значение.

59. Координационные решетки

Для большинства неорганических веществ характерны координационные решетки. В них нельзя выделить отдельные молекулы.

Несмотря на большое многообразие твердых тел и на богатство мыслимых геометрических форм оказывается, что расположение частиц во многих кристаллах охватывается сравнительно небольшим числом основных типов структур.

Напомним некоторые наиболее часто встречающиеся типы кристаллических структур.

1. Простая кубическая решетка NaCl изображена на рис. 56. Все пространство разбито на кубики, в вершинах которых, попеременно чередуясь, расположены ионы натрия и хлора.

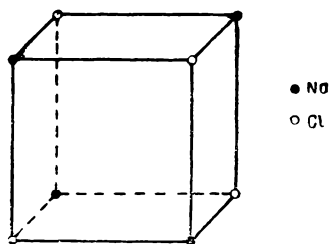


Рис. 56. Решетка NaCl.

Вокруг каждого иона натрия имеется шесть ионов хлора (справа, слева, сверху, снизу, спереди и сзади). Точно так же ближайшими соседями каждого иона хлора являются шесть ионов натрия (координационное число равно шести).

2. Структура CsCl представляет рассмотренную выше объемноцентрированную решетку. Ион цезия находится внутри кубика. В вершинах расположены восемь ионов хлора. Равным образом, каждый

ион хлора окружен восемью ионами цезия. Решетку CsCl можно представить как две простые кубические решетки — одну из ионов цезия и другую из ионов хлора, вставленные друг в друга.

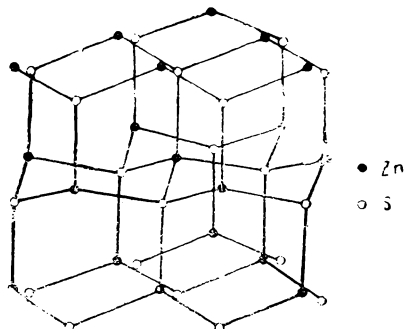


Рис. 57. Решетка вурцита.

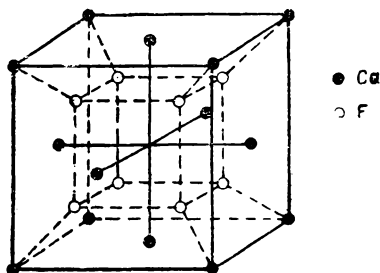


Рис. 58. Решетка флуорита.

3. Тетраэдрическая решетка ZnS (сфалерит) представляет решетку алмаза с попеременно чередующимися атомами цинка и серы. Вокруг каждого атома серы находятся четыре атома цинка.

4. Решетка вурцита (другой модификации ZnS) или цинкита (ZnO), также тетраэдрическая. Координационные числа попеременно равны четырем (рис. 57). Эта решетка отличается от предыдущей другой ориентацией тетраэдров друг относительно друга.

5. Решетка типа флуорита CaF₂ построена следующим образом. Ионы кальция образуют гранецентрированную кубическую решетку. Разобьем один такой куб, охватывающий четырнадцать ионов, на восемь маленьких кубиков и поместим в центр каждого из них по одному фтору. Получается структура CaF₂, изображенная на рис. 58.

Каждый ион кальция окружен восемью ионами фтора (ион кальция находится в центре куба из ионов фтора). Каждый ион фтора окружен четырьмя ионами кальция, образующими тетраэдр.

6. Решетка рутила TiO_2 . Атомы титана (черные кружки) находятся в вершинах и в центре прямоугольного параллелепипеда. Два атома кислорода (белые кружки) располагаются на диагонали верхнего основания, два на такой же диагонали нижнего основания. Еще два атома кислорода лежат в сечении параллелепипеда, параллельном основаниям и проходящем через середину высоты на второй его диагонали (рис. 59). Таким образом, атом титана окружен шестью атомами кислорода, а атом кислорода — тремя атомами титана. Эта координационная решетка может уже рассматриваться как переходная к молекулярным, поскольку в ней можно выделить отдельные молекулы TiO_2 .

7. Решетка куприта Cu_2O . Рассмотрим куб, в восьми вершинах которого и в центре находятся атомы кислорода. Разобьем этот куб на восемь малых кубиков и в центрах четырех из них попеременно

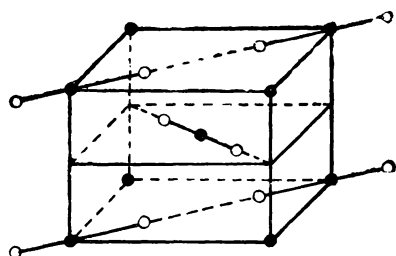


Рис. 59. Решетка рутила TiO_2 .

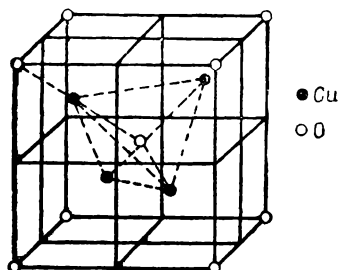


Рис. 60. Решетка куприта Cu_2O .

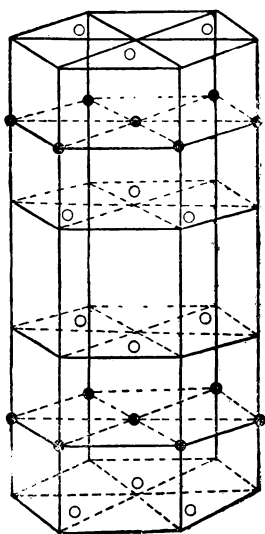
поместим атомы меди. Получается решетка, изображенная на рис. 60. Каждый атом кислорода окружен тетраэдром из четырех атомов меди. Каждый атом меди находится между двумя атомами кислорода.

8. Решетки SiO_2 разнообразны. Если разместить атомы кремния, как в решетке алмаза, а на серединах соединяющих линий поместить атомы кислорода, то получается решетка одной из модификаций SiO_2 — β -квистобалита. Каждый атом кремния окружен тетраэдрически четырьмя атомами кислорода. Каждый атом кислорода находится между двумя атомами кремния. Другая модификация SiO_2 — β -тридимит может быть выведена аналогично из решетки вурцита. В других формах SiO_2 угол $Si-O-Si$ не равен 180° , но координационные числа остаются те же.

9. Решетка иодистого кадмия CdI_2 изображена на рис. 61. Она представляет собой пример слоистой решетки. Атомы кадмия (черные кружки) расположены в одной плоскости. По обе стороны от нее (сверху и снизу) находятся две параллельные плоские сетки из атомов иода (белые кружки). Эти три плоскости образуют макроскопический слой. Кристалл представляет собой совокупность таких слоев. Существенно, что каждая плоская сетка атомов иода с одной стороны граничит с сеткой атомов кадмия (в „своем“ слое), а с другой стороны с сеткой атомов иода „чужого“ слоя. Плоскости атомов кадмия

всегда разделены двумя плоскостями атомов иода. Каждый атом кадмия окружен шестью атомами иода (три сверху и три снизу).

В рассмотренных решетках типа NaCl, CsCl, CaF₂, ZnS, SiO₂, CdJ₂ понятие отдельной молекулы, как правило, теряет смысл. В кристалле NaCl ион натрия не образует пары с каким-либо одним из окружающих его ионов хлора. Все шесть ионов хлора для него равноценны. Возникает вопрос о характере сил, обуславливающих такое строение твердых тел. В ряде случаев для ионных кристаллов элементарное приближенное объяснение может быть дано уже в рамках электростатики.



● Cd
○ J

Рис. 61. Решетка CdJ₂.



Рис. 62.

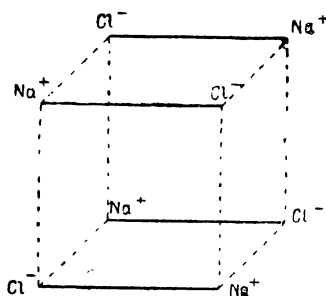


Рис. 63.

60. Ионные кристаллы

Представителем типично ионных кристаллов является каменная соль. Можно считать установленным, что кристалл NaCl состоит из ионов Na⁺ (с оболочкой неона) и Cl⁻ (с оболочкой аргона), между которыми действуют кулоновские силы.

Уже в газообразной молекуле NaCl связь, как мы знаем, в основном ионная. Для электростатических сил характерна ненасыщаемость.

Кулоновская энергия двух отдельных молекул Na⁺Cl⁻ равна $-\frac{2e^2}{r}$.

Если обе молекулы сведены вместе и составляющие их ионы располагаются квадратом (рис. 62), то энергия при учете притяжения разноименных зарядов и отталкивания одноименных равна

$$E = -\frac{4e^2}{r} + \frac{2e^2}{r\sqrt{2}} = -2,57 \frac{e^2}{r} = -1,285 \cdot \frac{2e^2}{r},$$

г. е. заметно больше. Кулоновская энергия четырех молекул, образующих кубик (рис. 63), уже равна

$$E = -\frac{12e^2}{r} - \frac{4e^2}{r\sqrt{3}} + \frac{12e^2}{r\sqrt{2}} = -5,8 \frac{e^2}{r} = -1,45 \cdot \frac{4e^2}{r}.$$

Между тем энергия четырех несвязанных молекул равнялась бы $-\frac{4e^2}{r}$.

Отсюда видно, что объединение ионных молекул в один ионный агрегат дает большой выигрыш энергии, порядка энергии ионной связи

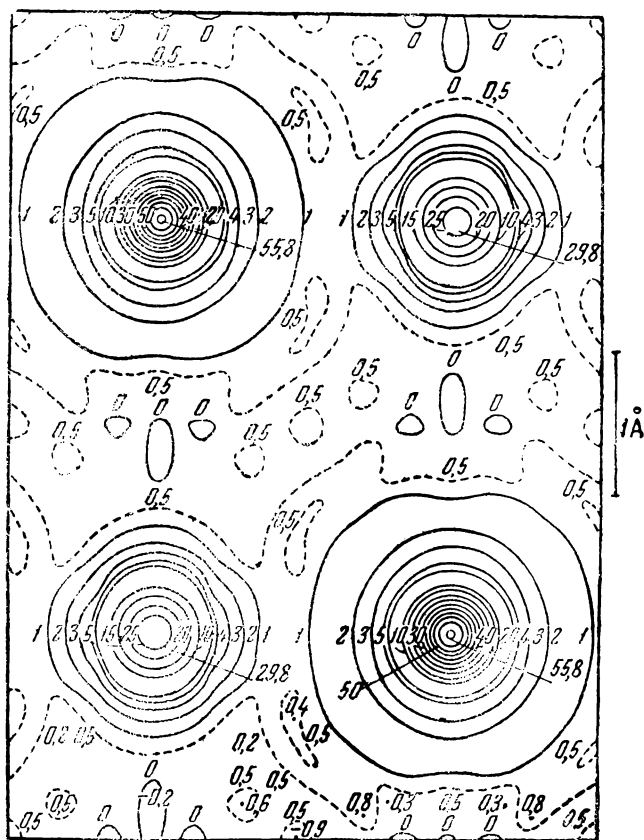


Рис. 64. Распределение электронной плотности в кристалле NaCl.

в молекуле. Действительно, в случае двух молекул энергия больше на 28% от $\frac{2e^2}{r}$, а для четырех на 45%. Для бесконечно большого кристалла такой подсчет приводит к увеличению на 75%¹. Это сто-

¹ Как будет видно дальше, равновесное расстояние между ионами в кристалле больше, чем в газовой молекуле, примерно на 13%. Поэтому реальный выигрыш при агрегации несколько меньше 75%.

способствует образованию прочных ионных решеток с большими теплотами сублимации (55 ккал для NaCl).

Когда две молекулы NaCl расположены, как на рис. 62, то вес ионного состояния в каждой из них увеличивается, так как это сопровождается выигрышем электростатической энергии. Твердые соли типа NaCl практически состоят из чистых ионов. Существование ионов в кристалле NaCl доказывается рентгенографическими данными по распределению электронной плотности. Опыт показывает, что электронное облако сосредоточено вокруг центров ионов и быстро спадает по мере удаления. Из рентгенограммы получаются следующие цифры для числа электронов: у натрия 9,98 и у хлора 17,72, т. е. практически 10 и 18, как у ионов Na^+ и Cl^- . Между ионами есть область, где электронная плотность равна нулю (рис. 64). В растворах и расплавах такие соли состоят из отдельных положительных и отрицательных ионов и обладают ионной проводимостью.

Электростатическая энергия ионного кристалла может быть получена суммированием энергий всех пар ионов как одного, так и разных знаков:

$$E = \sum_{ik} \frac{z_i z_k e^2}{r_{ik}}, \quad (14)$$

где i и k — номера соответствующих ионов, $z_i e$ и $z_k e$ — их заряды, r_{ik} — расстояние между ними. Каждое r_{ik} можно выразить через расстояние между двумя ближайшими ионами противоположного знака r . Тогда для z -моля кристалла, например типа NaCl, выражение (14) можно переписать в виде

$$E = -N \frac{Ae^2}{r}, \quad (15)$$

где A — некоторая постоянная, так называемая константа Маделунга, а N — число Авогадро.

Существуют различные математические методы вычисления констант Маделунга для разных типов решеток. Изложение этих методов можно найти в обзорной статье Шермена¹ и в книге Френкеля². В табл. 142

ТАБЛИЦА 142
Константы Маделунга

Структура	Координационные числа	Константы Маделунга
Каменная соль	для Na 6; для Cl 6	1,74456
Хлористый цезий	„ Cs 8; „ Cl 8	1,76267
Сфалерит	„ Zn 4; „ S 4	1,63806
Вурцит	„ Zn 4; „ S 4	1,641
Флуорит	„ Ca 8; „ T 4	5,03878
Куприт	„ Cu 2; „ O 4	4,11552
Рутил	„ Ti 6; „ O 3	4,816
β-Кварц	„ Si 4; „ O 2	4,4394

¹ Sherman, Chem. Rev. II, 93 (1932).

² Френкель, Электрическая теория твердых тел. Л. 1924.

приведены константы Маделунга для разных типов ионных решеток, рассчитанные на одну стехиометрическую молекулу.

Помимо кулоновского притяжения и отталкивания, выражаемого членом $-\frac{Ae^2}{r}$, между заполненными электронными оболочками ионов действуют силы отталкивания. Последние очень быстро убывают с расстоянием. Энергию отталкивания двух ионов в газообразной молекуле иногда аппроксимируют выражением $\frac{B}{r^n}$, где n — достаточно большое число, обеспечивающее крутое спадание потенциала отталкивания с расстоянием. В кристалле такое отталкивание имеет место между любыми двумя ионами. Упрощения ради принимается, что закон отталкивания один и тот же, как для одно-, так и для разноименных ионов. В простой кубической решетке вокруг каждого иона имеется шесть ионов на расстоянии r , двенадцать на расстоянии $r\sqrt{2}$, восемь на расстоянии $r\sqrt{3}$ и т. д. Энергия отталкивания иона от всех остальных равна

$$\frac{B}{r^n} \left(6 + \frac{12}{(\sqrt{2})^n} + \frac{8}{(\sqrt{3})^n} + \dots \right).$$

В пределах точности такого расчета энергии достаточно ограничиться только первым членом, т. е. отталкиванием от ближайших соседей. Тогда энергия отталкивания в решетке равна $\frac{B}{r^n} \cdot K$, где K — координационное число. Полная энергия равна

$$E = N \left[-\frac{Ae^2}{r} + \frac{BK}{r^n} \right]. \quad (16)$$

Тем же путем, который привел нас к уравнению (10) гл. VI, получаем:

$$r_0 = \left(\frac{nBK}{Ae^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (17)$$

и

$$E = -N \frac{Ae^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (18)$$

Величина E носит название энергии решетки. Это энергия, которую нужно затратить для того, чтобы разорвать один моль кристалла, состоящего из ионов, на газообразные ионы.

В уравнении (18) известны A , e и r_0 . Остается подобрать лишь n . Эту величину обычно находят из опытных данных по сжимаемости кристаллов¹. Чаще всего в литературе фигурируют следующие значения:

¹ Убыль объема с давлением $-\frac{dV}{dp}$ в первом приближении пропорциональна наличному объему:

$$-\frac{dV}{dp} = \chi V. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности χ носит название сжимаемости. Если вся энергия кристалла потенциальная, то

$$dU = -pdV. \quad (2)$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2}. \quad (3)$$

Для ионов с оболочкой Ne $n = 5$
 Ne $n = 7$
 Ar $n = 9$
 Kr $n = 10$
 Xe $n = 12$

Для многих солей принимаются $n = 9$. Изменение n на единицу меняет результат лишь на несколько процентов¹.

ТАБЛИЦА 143

Роль разных факторов в энергии решетки в % от электростатической энергии $\frac{Ae^2}{r}$

Соль	Отталкивание по закону $\frac{B}{r^n}$	Отталкивание по экспоненциальному закону e^{-ar}	Ван-дер-ваальсово взаимодействие	Нулевая энергия	Разница энергий, вычисленных по формуле [18] и с поправками Борна, ккал
NaCl	12,8	11,5	1,4	0,8	-3
NaBr	7,8	10,7	1,4	0,7	+4
NaJ	12,6	9,6	1,8	0,6	-7
KCl	11,4	11,3	2,1	0,8	-2
KBr	11,0	10,6	2,0	0,7	-2
KJ	10,8	9,9	2,3	0,6	+5
CsJ	10,5	10,0	4,5	0,5	-6

Борн и Майер ввели ряд поправок с целью уточнить выражение (18). Они учли, во-первых, наличие ван-дер-ваальсова взаимодействия между ионами, затем нулевую энергию и вместо потенциала отталкивания $\frac{B}{r^n}$ ввели экспоненциальное выражение e^{-ar} . Роль этих попра-

Из (1) и (3) находим:

$$\frac{d^2U}{dV^2} = -\frac{1}{\chi V^3}. \quad (4)$$

Объем кристалла V пропорционален кубу межионного расстояния r :

$$V = ar^3. \quad (5)$$

Величина a зависит от геометрии кристалла. Таким образом получаем еще одно уравнение, связывающее U с r . Это позволяет найти n . Уравнение (18) для энергии следует применять при абсолютном нуле, но им приходится пользоваться для определения χ из сжимаемости при комнатной температуре. Кроме того, нужно учитывать изменение сжимаемости с давлением. Были сделаны попытки вычисления n с учетом всевозможных поправок. При этом оказалось, что величина n , например для NaCl, при разных способах вычисления варьирует от 7,8 до 11,3. Но это не столь существенно, так как изменение n сравнительно мало меняет энергию решетки.

¹ Укажем, что простую формулу для энергии ионных решеток дал Капустинский [ЖФХ 1, 52 (1934); ЖОХ 13, 497 (1943)].

² Величины n взяты из сжимаемости кристаллов.

вок можно видеть из табл. 143, где приведены результаты расчета Борна. Из этих данных следует, что ван-дер-ваальсово взаимодействие и нулевая энергия составляют лишь незначительную часть от основного электростатического эффекта. В конечном итоге все эти поправки меняют энергию в ту или иную сторону на несколько килокалорий.

В первом столбце табл. 144 приведены энергии ионных решеток галогенидов щелочных металлов, вычисленные по Борну с поправками. Эти значения не следует, однако, рассматривать как чисто теоретические расчетные энергии решетки хотя бы потому, что потенциал оттапливания по существу подобран полуэмпирическим путем.

ТАБЛИЦА 144
Энергии решеток (ккал)

Соль	Энергия решетки, вычисленная по Борну и Майеру	Опытная энергия реакции $MX_{тв}^+ = M_{газ}^+ + X_{газ}^-$	Энергия реакции $M_{газ}^+ + X_{газ}^- = MX_{тв}$, вычисленная из кругового процесса
LiF	245	—	246
NaF	216	—	217
KF	193	—	192
RbF	183	—	185
CsF	176	—	178
LiCl	200	—	200
NaCl	184	181 ¹	—
KCl	168	—	167
RbCl	163	—	163
CsCl	156	—	157
LiBr	190	—	189
NaBr	176	176 ²	—
KBr	162	160 ²	—
RbBr	157	151 ¹	—
CsBr	150	—	149
LiJ	176	—	177
NaJ	166	166 ²	—
KJ	153	151 ² 154 ¹	—
RbJ	148	146 ³	—
CsJ	143	141 ¹	—

Для проверки теории их следует сравнить с опытными данными. Для некоторых веществ измерены тепловые эффекты реакции разложения твердой соли на газообразные ионы. Полученные значения приведены во втором столбце табл. 144. Они известны с точностью до нескольких килокалорий. Для KJ результаты разных авторов расходятся на 3 ккал.

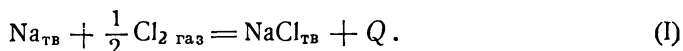
Другая возможность сопоставления в тех случаях, когда нет опытных данных, заключается в применении круговых процессов. Из термо-

¹ Mayer, Z. Phys. 61, 798 (1930); Mayer, Helmholtz, ibid. 75, 22 (1932); Helmholtz, Mayer, J. Chem. Phys. 2, 245 (1934).

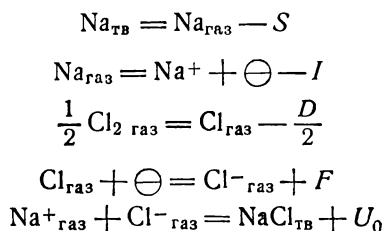
² Tandon, Proc. Nat. Acad. Sci. Ind. 7, 102 (1937); Ind. J. Phys. 11, 99 (1937).

³ Srivastava, Proc. Nat. Inst. Sci. 4, 365 (1938).

химических данных известны теплоты образования твердых кристаллических солей щелочных металлов из элементов в стандартных состояниях, а именно из твердых металлов и газообразных молекулярных галогенов:



Напишем следующий ряд реакций:



Суммируя, получаем:

$$\text{Na}_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{\text{ГАЗ}} = \text{NaCl}_{\text{ТВ}} + U_0 + F - S - I - \frac{D}{2}. \quad (\text{II})$$

Из уравнений (I) и (II) находим:

$$U_0 + F - S - I - \frac{D}{2} = Q$$

или

$$U_0 = Q - F + S + I + \frac{D}{2}. \quad (\text{III})$$

Это уравнение позволяет вычислить энергию решетки, если известны F — сродство галогена к электрону, S — теплота сублимации металла, I — потенциал ионизации металла, D — энергия диссоциации молекулы галогена. Величины, входящие в уравнение (III), известны с разной степенью точности. Так, например, ошибка в теплотах сублимации может составить 1—2 ккал.

Для того чтобы расчет был последовательным и точным, нужно, во-первых, отнести все величины к определенному состоянию, например к абсолютному нулю или к комнатной температуре, и, во-вторых, пользоваться всюду одной термодинамической функцией, например теплосодержанием ΔH . К сожалению, эти условия не всегда выполняются. Это обстоятельство, а также возможные неточности в экспериментальных данных приводят к тому, что результирующая ошибка составляет несколько килокалорий.

Полученное совпадение опытных и расчетных величин показывает, что предположение о ионном взаимодействии в твердых галогенидах щелочных металлов в основном правильно. Даже примитивное представление о недеформированных ионах оказывается для этих кристаллов удовлетворительным приближением.

Квантовомеханическое уточнение теории ионных решеток Борна дано в работе Ландсгоффа¹ на примере NaCl. Этот автор также принимает, что решетка NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- и рассчитывает

¹ Landshoff, Z. phys. **102**, 201 (1936); Phys. Rev. **52**, 246 (1937).

их взаимодействие в духе метода Гейтлера-Лондона, пользуясь известным из квантовомеханических расчетов распределением электронов Na^+ и Cl^- . При этом оказывается, что в выражении для энергии помимо тех эффектов, которыми ограничивается теория Борна, появляются еще дополнительные поправочные члены, связанные с перекрыванием облаков соседних ионов.

В электростатическую энергию помимо маделунговского члена $-\frac{1,748 e^2}{r}$ входит еще притяжение электронов к ядрам и отталкивание электронов друг от друга. Каждый из этих дополнительных членов имеет порядок в несколько десятков килокалорий, но они входят в энергию с разными знаками и на равновесном расстоянии почти полностью компенсируются. Поправки к электростатической энергии составляют не более одной килокалории.

Энергия отталкивания, возникающая в результате обмена электронов между ионами с заполненными оболочками, равна на равновесном расстоянии 22,8 ккал. Ван-дер-ваальсова энергия оценивается в ~ 3 ккал. Полная энергия решетки составляет по расчету Ландсгоффа 183 ккал в хорошем согласии с опытом. Следует указать, однако, что и этот расчет не является полным квантовомеханическим решением задачи, поскольку решетка заранее рассматривается как совокупность ионов с заполненными оболочками и взаимодействие, дополнительное к маделунговскому, считается таким же, как для атомов инертных газов. В действительности положение может быть несколько иным, так как между атомами натрия и хлора принципиально возможна гомеоплярная связь.

61. Расстояния в ионных кристаллах

Рентгенографический опыт дает расстояния между ионами в решетке. Они определяются игрою сил притяжения и отталкивания.

В рамках теории ионных кристаллов Борна равновесное расстояние должно зависеть от типа решетки. Из формулы

$$r_0 = \left(\frac{nBK}{Ae^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

видно, что r_0 определяется законом отталкивания (n и B), координационным числом K и константой Маделунга A . Если одно и то же вещество может кристаллизоваться как в решетке типа NaCl , так и CsCl , то равновесные расстояния между ионами в этих кристаллах должны относиться, как

$$\frac{r_{\text{CsCl}}}{r_{\text{NaCl}}} = \left(\frac{K_{\text{CsCl}} \cdot A_{\text{NaCl}}}{K_{\text{NaCl}} \cdot A_{\text{CsCl}}} \right)^{\frac{1}{n-1}} = \left(\frac{8}{6} \cdot \frac{1,7476}{1,7627} \right)^{\frac{1}{n-1}};$$

при $n = 9$ это отношение равно 1,036, а при $n = 12$ 1,027.

NH_4Cl до температуры $174,3^\circ$ кристаллизуется в решетке CsCl , а выше в решетке NaCl . То же относится и к NH_4Br (тем. перехода $137,8^\circ$) и NH_4J (тем. перехода $— 17,6^\circ$). Расстояния между ионами в ре-

шестках типа CsCl действительно оказываются примерно на 3% больше, чем в решетках типа NaCl.

Паулинг дает следующие коэффициенты для перехода от одного типа к другому при $n = 9$:

$$8 \rightarrow 6 \quad \frac{r_{\text{CsCl}}}{r_{\text{NaCl}}} = 1,036; \quad \frac{r_{\text{флуорит}}}{r_{\text{рутил}}} = 1,031,$$

$$4 \rightarrow 6 \quad \frac{r_{\text{сфалерит или вурцит}}}{r_{\text{NaCl}}} = 0,957; \quad \frac{r_{\text{кварц}}}{r_{\text{рутил}}} = 0,960.$$

Равновесное расстояние в кристалле отличается от расстояния в газообразной ионной молекуле. В последнем случае взаимодействуют два иона. В решетке каждый ион находится в поле всех соседей. Равновесное расстояние в газообразной молекуле по формуле 8 (гл. VI) равно

$$r' = \left(\frac{Bn}{e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (19)$$

Из (17) и (19) находим отношение расстояний

$$\frac{r_{\text{крист.}}}{r_{\text{газ}}} = \sqrt[n-1]{\frac{K}{A}} \quad (20)$$

Если принять n равным 9, то отношение

$$\frac{r_{\text{крист.}}}{r_{\text{газ}}}$$

для решеток типа NaCl должно равняться 1,18, а для типа CsCl—1,21. Опыт дает для NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr и RbJ—1,13; для CsCl, CsBr и CsJ 1,16—1,18.

Ионные радиусы. Уже давно делались попытки найти какие-либо закономерности в опытных значениях расстояний. В примитивной форме они сводились к вопросу о том, можно ли представить эти расстояния как суммы постоянных радиусов, приписываемых отдельным ионам. Поскольку кристаллохимия в значительной степени развивалась под знаком этих представлений, мы вынуждены на них остановиться.

В табл. 145 приведены расстояния между ионами в галогенидах щелочных металлов, кристаллизующихся в решетке типа NaCl, и разности между расстояниями в кристаллах с общим анионом или общим катионом. В скобках даны расстояния в CsCl, CsBr и CsJ, кристаллизующихся в решетке типа CsCl.

Если выполняется аддитивность, то разница между расстояниями в KJ и KBr или NaJ и NaBr или LiJ и LiBr должна быть постоянной, так как она равна разности ионных радиусов иода и брома. Действительно, эти разности близки друг к другу. Максимальное отклонение не превышает 0,1 Å. Таким образом, в случае галогенидов щелочных металлов примитивная гипотеза о жестких шариках, сближенных до соприкосновения, может рассматриваться как некоторое, хотя и грубое приближение к действительности.

Непосредственно из опыта можно найти только расстояние между центрами ионов, т. е. сумму двух радиусов, а не самые радиусы. Для определения размеров отдельных ионов прибегают к разным допущениям. В тех случаях, когда можно предположить, что анион большой, а катион маленький, как, например, в LiJ, считают, что в решетке анионы соприкасаются и принимают радиус отрицательного иона равным половине расстояния между двумя анионами (Ланде).

ТАБЛИЦА 145

Проверка аддитивности расстояний в ионных решетках

Анион \ Катион	Расстояния (Å)								
	Cs	Cs—Rb	Rb	Rb—K	K	K—Na	Na	Na—Li	Li
J	(3,95)	(0,29)	3,66	0,13	3,53	0,30	3,23	0,23	3,00
J—Br	(0,24)		0,23		0,24		0,25		0,25
Br	(3,71)	(0,28)	3,43	0,14	3,29	0,31	2,98	0,23	2,75
Br—Cl	(0,14)		0,16		0,15		0,17		0,18
Cl	(3,57)	(0,30)	3,27	0,13	3,14	0,33	2,81	0,24	2,57
Cl—F	(0,57)		0,45		0,48		0,50		0,56
F	3,00	0,18	2,82	0,16	2,66	0,35	2,31	0,30	2,01

Другие системы ионных радиусов основаны на том, что опытное расстояние между центрами двух ионов каким-либо образом расчленяется на две части.

Вазаштерна использовал для этого рефракции ионов, принимая, что последние пропорциональны кубам радиусов. Гольдшмидт принял некоторые данные Вазаштерна, критически рассмотрел и систематизировал весь имеющийся материал и дал таблицу радиусов для большого количества ионов.

Паулинг приближенно рассчитал эффективные заряды ядер разных ионов и предположил, что для изоэлектронных ионов (например, Na⁺ и F⁻, K⁺ и Cl⁻) радиусы обратно пропорциональны эффективным зарядам. Таким образом, из расстояний в NaF, KCl и т. д. он нашел радиусы ионов Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻ и J⁻. Далее, зная, например, радиус K⁺ и отношение эффективных зарядов ядер изоэлектронных ионов K⁺ и Ca⁺⁺, Паулинг нашел радиус иона кальция. Но суммы таких радиусов не совпадают с опытными расстояниями в кристаллах. Паулинг приписал полученному значению смысл радиуса, который имел бы ион кальция, если бы он вел себя в решетке, как однозарядный (т. е. если бы энергия его взаимодействия с ионом Cl⁻ была бы равна $-\frac{e^2}{r}$, а не $-\frac{2e^2}{r}$, как это имеет место в действительности при двухзарядном ионе Ca⁺⁺). Зависимость межатомного расстояния от зарядов ионов z дается формулой

$$r_z = \left(\frac{nBK}{Az^2e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (21)$$

Для однозарядных ионов

$$r_1 = \left(\frac{nBK}{Ae^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

Отсюда следует, что радиусы ионов с зарядами z и 1 относятся, как

$$\frac{r_z}{r_1} = z^{\frac{2}{n-1}}. \quad (22)$$

Используя приведенные выше значения n , Паулинг составил таблицу радиусов ионов разных зарядов.

Ионы с d -электронами Cu^+ , Ag^+ , Au^+ и т. д. рассматривались как ионы с оболочкой инертных газов. Ионные радиусы Паулинга приведены в табл. 146.

ТАБЛИЦА 146
Ионные радиусы Паулинга (Å)

		Li^+ 0,60	Be^{++} 0,31	
O^{--} 1,40	F^- 1,36	Na^+ 0,95	Mg^{++} 0,65	
S^{--} 1,84	Cl^- 1,81	K^+ 1,33	Ca^{++} 0,49	
		Cu^+ 0,96		Zn^{++} 0,74
Se^{--} 1,98	Br^- 1,95	Rb^+ 1,48	Sr^{++} 1,13	
		Ag^+ 1,26		Cd^{++} 0,97
Te^{--} 2,21	J^- 2,16	Cs^+ 1,69	Ba^{++} 1,35	
		Au^+ 1,37		Hg^{++} 1,10

Мы опустили многозарядные ионы, как, например, хлор с семью плюсами или азот с пятью плюсами, которые никогда не встречаются.

Изменение радиусов по горизонталям и вертикалям ясно само собой. Обратим лишь внимание на то, что радиусы Cu^+ , Ag^+ и Au^+ (с d -оболочкой) меньше, чем K^+ , Rb^+ и Cs^+ . То же наблюдается в подгруппах Zn^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} и Ca^{++} , Sr^{++} и Ba^{++} .

Если воспользоваться паулинговскими радиусами для решеток типа NaCl , то хорошее совпадение сумм радиусов с опытом, наблюдаемое у калия и рубидия, ухудшается при переходе к солям лития и, отчасти, натрия. Так, в LiCl опытное расстояние равно $2,57 \text{ Å}$, а сумма радиусов составляет $2,41 \text{ Å}$; в LiBr имеем соответственно $2,75$ и $2,55 \text{ Å}$; в LiJ $3,02$ и $2,76 \text{ Å}$; в NaJ $3,23$ и $3,11 \text{ Å}$. С точки зрения упрощенных представлений о ионных радиусах это объясняется тем, что ионы лития очень маленькие и, будучи спрятаны в дырки между большими анионами, не соприкасаются с ними. В действительности же равновесное расстояние устанавливается в результате баланса

сил притяжения и отталкивания, а не в зависимости от размеров гипотетических жестких шариков.

Введение ионных радиусов представляет собой неявный учет отталкивания. Кривая отталкивания, круто поднимающаяся вверх при уменьшении расстояния, как бы заменяется вертикальной прямой, параллельной оси ординат и отстоящей от нее на расстоянии, равном сумме радиусов.

Но сами по себе ионные радиусы не имеют строгого физического смысла. На рис. 65 приведена кривая, характеризующая плотность электронного облака в ионе K^+ в зависимости от расстояния от ядра. Вертикальная линия соответствует ионному радиусу K^+ (1,33 Å).

Как видно, на этом расстоянии плотность электронного облака уже незначительна, но такой радиус не отвечает какой-либо определенной границе. „Радиус“ можно было бы с тем же успехом принять несколько большим или меньшим.

Из предыдущего следует, что необходимо различать радиусы ионов в зависимости от типа решетки. Это делает понятным расхождения, наблюдаемые для $CsCl$, $CsBr$ и CsJ в табл. 145.

ТАБЛИЦА 147
Опытные расстояния и суммы радиусов
в решетках типа $CsCl$

Соль	Опытное расстояние Å	Сумма радиусов	Отношение Å
$CsCl$	3,56	3,50	1,027
$CsBr$	3,72	3,64	1,022
CsJ	3,96	3,85	(1,029) ¹
RbJ	3,75	3,64	1,030

В большинстве случаев аддитивность расстояний не выполняется.

В свое время казалось, что знание радиусов ионов дает возможность получить ответ на вопрос о том, почему данное вещество кристаллизуется в решетке того или иного типа. Если приписать ионам определенные радиусы и считать, что разноименные ионы соприкасаются, то в зависимости от относительных размеров получаются разные типы решеток с разными координационными числами.

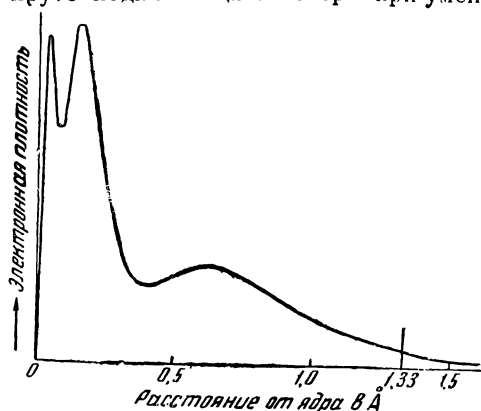


Рис. 65. Распределение электронной плотности в ионе K^+ в зависимости от расстояния от ядра.

в объемноцентрированных кубических решетках примерно на 3% (табл. 147) больше сумм радиусов, которые в основном должны быть отнесены к случаю простой кубической решетки, поскольку в значительной части они получены из таких солей, как $NaCl$, KBr и т. д.

¹ Паулингский радиус иона цезия в табл. 146 получен из расстояния в CsJ , уменьшенного на 2,7% для приведения к структуре типа $NaCl$.

В случае шаров одинакового размера вокруг одного шара, как мы видели, можно разместить двенадцать соседей (плотнейшая упаковка). Если окружающие ионы больше центрального, то последний уже не может соприкоснуться с двенадцатью соседями. Координационное число снижается до восьми (объемноцентрированная кубическая решетка). При этом один ион, например катион, находится в центре, а восемь анионов в вершинах куба. Обозначим радиус аниона через r_a , а катиона через r_k . Расстояние между центрами соприкасающихся аниона и катиона равно $r_a + r_k$. Это половина диагонали куба. Если в решетке типа CsCl радиусы разноименных ионов близки, то анионы друг с другом не соприкасаются. При увеличении размеров анионов наступает предел, когда они соприкасаются и с катионом и между собой. При этом ребро куба равно удвоенному радиусу аниона $2r_a$. Половина диагонали куба относится к его ребру, как $\frac{\sqrt{3}}{2} : 1$. Таким образом, при соприкосновении анионов

$$\frac{r_a + r_k}{2r_a} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

или

$$\frac{r_k}{r_a} = \sqrt{3} - 1 = 0,732.$$

Это определяет нижний предел отношения радиусов, при котором может возникнуть решетка типа CsCl. Условие ее образования является:

$$\frac{r_k}{r_a} \geq 0,732.$$

Если отношение $\frac{r_k}{r_a} < 0,732$, то катион уже не может соприкасаться с восемью анионами. Координационное число падает до шести (простая кубическая решетка). В этом случае расстояние между центрами двух разноименных ионов $r_a + r_k$ равно ребру куба, а между центрами одноименных ионов — диагонали грани куба, т. е. $(r_a + r_k)\sqrt{2}$. Если анионы соприкасаются, то

$$(r_a + r_k)\sqrt{2} = 2r_a$$

или

$$\frac{r_k}{r_a} = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

Это дает нижний предел для решетки типа NaCl. Условие ее существования выражается соотношением:

$$\frac{r_k}{r_a} \geq 0,414.$$

Далее следует тетраэдрическое расположение четырех окружающих ионов, ограниченное пределом:

$$\frac{r_k}{r_a} \geq \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0,225.$$

Если $\frac{r_k}{r_a} < 0,225$, то вокруг катиона можно расположить только три аниона в плоскости. Нижнее предельное отношение радиусов равно:

$$\frac{r_k}{r_a} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0,155.$$

Эти „критические“ условия были сформулированы Магнусом для комплексов и распространены Гольдшмидтом на кристаллы. В CsCl, CsBr и CsI отношение $\frac{r_k}{r_a} > 0,73$. Поэтому понятно, что эти соли могут давать решетки с координационным числом, равным восьми. Но есть много отклонений от вышеприведенных условий. Отношение $\frac{r_k}{r_a}$ больше 0,73 и для галогенидов рубидия, а также для KCl или KF¹, которые, однако, кристаллизуются в решетках типа NaCl.

При повышении температуры галогениды цезия также перестраиваются в простую кубическую решетку. Обратное положение имеет место у LiBr и LiI. Из отношения радиусов ($< 0,414$) вытекает в этом случае необходимость тетраэдрической конфигурации. В действительности же осуществляется решетка типа NaCl. Это иногда истолковывается как отсутствие соприкосновения между катионом и анионами.

Некоторые галогениды щелочных металлов, кристаллизующиеся в решетке NaCl, перестраиваются при высоких давлениях в более компактные решетки типа CsCl². Выбор типа решетки определяется в действительности не возможностями геометрического распределения гипотетических шариков, а стремлением к минимуму свободной энергии. Осуществляется та конфигурация, которая энергетически выгодна.

Теоретическое предсказание типа решетки затруднено, так как тонкие эффекты, налагающиеся на обычное электростатическое взаимодействие, могут играть решающую роль³.

Мейер и Мейер и Леви⁴ рассчитали для солей серебра, таллия и меди изменение энергии при переходе от решетки наблюдаемого типа к другой, учитывая все отдельные слагаемые в выражении для энергии (электростатическую энергию с измененным маделунговским коэффициентом, ван-дер-ваальсово взаимодействие, отталкивание и др.). Расчет этот не отличается большой точностью, так как при изменении типа решетки одни члены увеличиваются, другие уменьшаются, и выводы основаны на маленьких разностях. К тому же расчет верен лишь при абсолютном нуле. Но из расчета следует, что, например, для AgF „своя“ решетка (простая кубическая, типа NaCl) выгоднее решетки типа ZnS на 8 ккал

¹ В KF радиусы ионов почти равны (K⁺ 1,33, F⁻ 1,36).

² Jacobs, Phys. Rev. 54, 468 (1938).

³ Иногда при „предсказании“ типа решетки вместо радиусов, приведенных в табл. 146, пользуются без достаточно убедительной мотивировки упомянутыми выше „однозарядными“ радиусами (Pauling, l. c. 35; Гассель, Кристаллохимия, ОНТИ, Л. 1936). По существу эти исправления сделаны в поисках лучшего совпадения.

⁴ Mayer, J. Chem. Phys. 1, 270, 327 (1933); Mayer, Levy, ibid. 1, 647 (1933); см. также May, Phys. Rev. 52, 339 (1937); Jacobs, ibid. 54, 468 (1938).

и выгоднее, чем решетка типа CsCl, на 2,5 ккал. В случае AgJ расчет не согласуется с опытом. Авторы склонны объяснять это неприменимостью к AgJ элементарной ионной модели.

К сожалению, ионным радиусам в кристаллохимии уделяется слишком много внимания. Рассмотрение целого ряда кристаллов ограничивают тем, что находят отношение радиусов иногда даже несуществующих в действительности ионов (например Si^{++++}) и констатируют совпадение или несовпадение опытной решетки с ожидаемой по правилам Магнуса-Гольдшмидта. Такой способ рассуждения еще может быть оправдан в тех случаях, когда физически можно доказать, что решетка построена из соответствующих ионов. Но объяснение, например, тетраэдрического расположения атомов кислорода вокруг кремния в SiO_2 , основанное на отношении радиусов ионов Si^{++++} и O^{--} , нельзя считать убедительным.

Представление о ионных радиусах оказывается полезным в качестве рабочей гипотезы при расшифровке структур. Но, к сожалению, ионными радиусами иногда пользуются применительно к таким кристаллам, относительно которых нет уверенности, что они действительно состоят из ионов. Это может привести к неправильным выводам.

62. Галогениды

У галогенидов подгруппы В первой группы периодической системы положение несколько иное, чем в случае щелочных металлов. В табл. 148 сравнены энергии решеток галогенидов серебра и меди, вычисленные по электростатической теории и найденные из цикла Борна.

ТАБЛИЦА 148

Энергии решеток галогенидов серебра и меди (ккал)

Соль	Энергия решетки			
	по электростатич. расчету U	с учетом ван-дер-ваальсовых сил U'	по циклу Борна $U_{\text{опытн.}}$	Разница $U_{\text{опытн.}} - U'$
CuCl	201	216	233	17
CuBr	293	208	228	20
CuJ	182	199	224	25
AgF	194	219	228	9
AgCl	174	203	212	9
AgBr	170	197	209	12
AgJ	159	190	204	14

Как видно, в этих случаях разница значительно больше, чем в табл. 144. Точность приведенных цифр невелика, но это едва ли может быть причиной полученного расхождения.

Повидимому в этих случаях нет полной компенсации поправочных членов, обусловленных перекрыванием электронных облаков, и поэтому представление о чисто ионной структуре уже недостаточно. Это может рассматриваться как указание на частично ковалентный характер связи. С таким представлением согласуется ход приведенных в табл. 148 разностей $U_{\text{опытн.}} - U'$. Отклонение наименьшее у AgF и AgCl, т. е.

у соединений серебра с наиболее электроотрицательными галогенами. При переходе к бром и иоду расхождение растёт.

Ковалентный характер связей в галогенидах меди выражен, вероятно, сильнее и растёт от хлора к иоду. AgF , AgCl и AgBr кристаллизуются в решетке NaCl , а CuCl , CuBr и CuI в решетке с координационным числом четыре. Это не связано с размерами. Если полагать, что медь находится в решетке в виде иона Cu^+ , то радиус иона по Паулингу

равен $0,96 \text{ \AA}$, т. е. CuCl , CuBr и CuI могли бы иметь решетку типа NaCl . Уменьшение координационного числа и тетраэдрическая конфигурация вероятнее всего обусловлены частично ковалентным характером связей. Но рассматривать галогениды меди как чисто ковалентные кристаллы тоже нет оснований. Нельзя считать, что переход от решетки NaCl к решетке ZnS является однозначным доказательством перехода от одного типа связи к другому. Ковалентное состояние представлено в этих соединениях наряду с ионным.

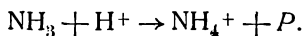
AgI при достаточно низких температурах имеет структуру с координационным числом четыре. При повышении температуры решетка искажается. Атомы серебра располагаются ближе к трем атомам иода, чем к четвертому. Выше 146°C происходит новая перестройка. Атомы иода образуют объемноцентрированную кубическую решетку. Атомы серебра статистически располагаются в промежутках.

Для характеристики связей в кристаллах промежуточного типа часто сопоставляют опытные расстояния с суммами „ионных“ и „ковалентных“ радиусов. Но возникает вопрос, как найти соответствующие радиусы, например, для серебра.

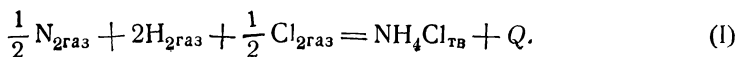
Заранее предполагая, что в AgF связь чисто ионная, Гольдшмидт вычитает из расстояния $\text{Ag}-\text{F}$ ионный радиус фтора и получает величину $1,13 \text{ \AA}$, которую он называет радиусом иона серебра. Естественно, что при этом расстояние $\text{Ag}-\text{F}$ равно сумме „ионных“ радиусов. Такое „совпадение“ нельзя, конечно, рассматривать как доказательство ионного характера связи. Паулинговский радиус Ag^+ ($1,26 \text{ \AA}$) не совпадает с гольдшмидтовским. Но из-за ряда допущений, сделанных при расчете, ручаться за точность этой величины в пределах $0,15 \text{ \AA}$ нельзя.

Ковалентный радиус серебра находят из AgI , предполагая при этом, что связь чисто гомеоплярная, и вычитая из опытного расстояния ковалентный радиус иода (из J_2). Такие вычисления могли бы претендовать на известный физический смысл, если бы связь была в одном случае чисто ионной, а в другом — чисто ковалентной, чего в действительности нет. Это заставляет усомниться в фигурирующих в литературе ионных и ковалентных радиусах таких элементов, как Ag , Cu , Pt , Zn и т. д.

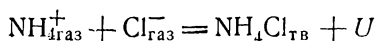
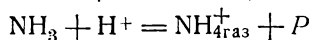
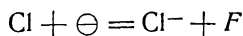
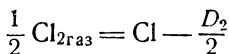
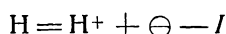
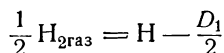
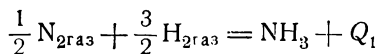
В твердых галогенидах аммония в узлах решетки находятся ионы NH_4^+ и Hal^- . Из энергии решетки можно найти сродство аммиака к протону P :



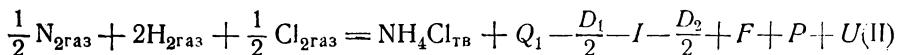
Теплоты образования твердых аммониевых солей NH_4Hal из молекул N_2 , H_2 и Hal_2 известны из опыта:



Перейдем от того же начального к тому же конечному состоянию другим путем:



Складывая, получаем:



Из уравнений (I) и (II) находим:

$$P = Q - Q_1 + \frac{D_1}{2} + I + \frac{D_2}{2} - F - U. \quad (\text{III})$$

В табл. 149 приведены значения Q и U для разных аммониевых солей и вычисленные по уравнению (III) величины P .

Интересно отметить, что значение, полученное из решетки NH_4F , значительно больше остальных.

NH_4Cl , NH_4Br и NH_4J кристаллизуются в решетках типа $NaCl$ и $CsCl$. В ионе NH_4^+ атомы водорода образуют тетраэдр вокруг азота.

ТАБЛИЦА 149

Сродство аммиака к протону (ккал)

Соль	Q	U	P
NH_4F	111,9	177,5	220
NH_4Cl	75,1	153,3	210
NH_4Br	64,0	147,4	206
NH_4J	48,6	143,6	201

Среднее 209

NH_4F кристаллизуется в тетраэдрической решетке вурцита. Ион NH_4^+ окружен четырьмя ионами фтора. Последние располагаются на продолжениях связей азот—водород, так что на каждой линии $N \dots F$ имеется по атому водорода. Водородные связи $N-H \dots F$ довольно прочны и тетраэдрическая конфигурация в случае NH_4F обеспечивает заметный выигрыш энергии.

Галогениды элементов второй и следующих групп периодической системы, повидимому, не являются чисто ионными. Многозарядные ионы, как, например, Al^{+++} и т. п., мало вероятны, так что здесь следует ожидать значительного участия ковалентного состояния.

О характере связи нельзя непосредственно судить по температурам плавления кристаллов. Фториды лития, бериллия, натрия, магния и алюминия плавятся при очень высоких температурах, а остальные при очень низких (табл. 150).

ТАБЛИЦА 150
Температуры плавления фторидов (°C)

LiF 842°	BeF ₂ ~ 800°	BF ₃ — 127°	CF ₄ < — 15°	NF ₃ < — 210°	F ₂ O < — 146°	F ₂ — 233°
NaF 980°	MgF ₂ 1400°	AlF ₃ 1040°	SiF ₄ — 77°	PF ₃ — 160°		

Отсюда еще не следует вывод, что в NaF, MgF₂ и AlF₃ связь чисто ионная, а в SiF₄ и PF₃ — чисто ковалентная. Скачок в температуре плавления при переходе от AlF₃ к SiF₄ нельзя рассматривать как указание на переход от одного предельного типа связи к другому.

Приведенные вещества отличаются друг от друга по типу решетки. Фториды натрия, магния и алюминия кристаллизуются в координационных решетках. Атом металла окружен в них шестью атомами фтора. Координационное число фтора равно шести в NaF, трем в MgF₂ и двум в AlF₃. Отдельных молекул в этих кристаллах нет. Расшатать такую решетку с прочными связями трудно. Поэтому температуры плавления высоки. Остальные фториды дают молекулярные решетки, в которых отдельные молекулы связаны вандер-ваальсовыми силами. Плавление сопряжено только с частичным преодолением слабых межмолекулярных связей. Химические связи внутри молекулы не рвутся. Этим обусловлены низкие температуры плавления. Характер химических связей в этих соединениях меняется, повидимому, непрерывно. В LiF и BeF₂, NaF и MgF₂ связь в основном ионная. В BF₃ и AlF₃ есть резонанс ионного и гомеоплярного состояний. В CF₄, NF₃, OF₂ и F₂ вес ковалентного состояния в связи X—F растет, а ионного — уменьшается.

Характер связи играет, конечно, очень существенную роль в выборе типа решетки. Чем больше вес ионного состояния, тем более вероятно

ТАБЛИЦА 151
Температуры плавления и электропроводности расплавов некоторых хлоридов

$T_{пл.}(°C)$ λ (в обратн. омах)	HCl — 114 · 10 ⁻⁶	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
		606	800	768	717	645
$T_{пл.}(°C)$ λ (в обратн. омах)		BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
		404	718	774	870	960
$T_{пл.}(°C)$ λ (в обратн. омах)	BCl ₃ — 107 0	AlCl ₃	GaCl ₃	InCl ₃	TlCl ₃	
		< 183 ¹ 15 · 10 ⁻⁶	75,5 10 ⁻⁷	586 14,7	~25 10 ⁻³	

¹ Температура кипения.

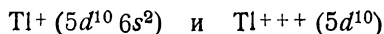
образование координационной решетки. Но этот фактор не единственный. В таких молекулах, как SiF_4 , центральный атом окружен четырьмя атомами фтора, которые его экранируют, способствуя тем самым образованию молекулярной решетки.

В табл. 151 приведены температуры плавления и электропроводности расплавов некоторых хлоридов.

Чертой отделены высокоплавкие соли. Их расплавы проводят ток, но характерно, что электропроводность их значительно ниже, чем галогенидов щелочных металлов. AlCl_3 кипит при 183°C , тогда как AlF_3 плавится при 1040°C . Вес ионного состояния в связи $\text{Al}-\text{F}$, конечно, больше, а в $\text{Al}-\text{Cl}$ меньше, но это отнюдь не предельные типы чисто ионной и чисто ковалентной связи. Различие лишь в том, что решетка AlF_3 — координационная, а AlCl_3 ближе к молекулярной (кристалл состоит из двойных молекул Al_2Cl_6).

В алмазе все связи чисто ковалентные. Температура плавления его очень высока, так как решетка координационная и все атомы соединены прочными химическими связями. Из этих примеров видно, что температура плавления в большей мере характеризует тип решетки, а не тип связи.

Некоторые металлы, как, например, Tl , могут давать два нульвалентных иона с разной зарядностью:



В моногалогенидах таллия по данным Майера значительную роль играет ван-дер-ваальсово взаимодействие (~ 30 ккал). При учете его достигается совпадение вычисленных энергий решеток с полученными по циклу Борна (табл. 152).

В этих кристаллах, очевидно, сильно представлена ионная связь с однозарядным ионом таллия. Но уже в TlHal_3 связь в значительной степени ковалентная. В табл. 153 сравнены свойства некоторых хлоридов с разной валентностью металла.

Из этих данных можно сделать вывод, что жидкие InCl , TlCl , SnCl_2 и PbCl_2 имеют гораздо более ионный характер, чем InCl_3 , TlCl_3 , SnCl_4 и PbCl_4 .

ТАБЛИЦА 152
Энергии решеток галогенидов таллия (ккал)

Соль	Энергия решетки		Ван-дер-ваальсова энергия
	вычисленная по Борну-Майеру	найденная из цикла Борна	
TlCl	167	168	28
TlBr	164	169	28
TlI	154	160	30

Гунтц и Бенуа приводят теплоты образования нескольких твердых субгалогенидов:

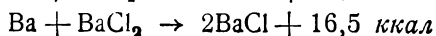
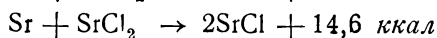
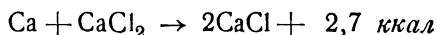


ТАБЛИЦА 153

Соль	Средняя энергия отрыва одного электрона от атома металла <i>ккал</i>	Темп. кип. хлорида, °С	Электропроводность хлорида при темп. кип. (обратн. омы)
InCl	133	—	130
InCl ₃	403	550	17
TlCl	140	806	46,5
TlCl ₃	430	100	0
SnCl ₂	253	605	21,9
SnCl ₄	529	113	0
PbCl ₂	257	954	40,7
PbCl ₄	554	разлож. 105	$< 2 \cdot 10^{-5}$

Если считать, что эти субгалогениды образуют чисто ионные решетки, например из Sr^+ и Cl^- , то можно принять, следуя Райсу, что энергия решетки SrCl не больше соответствующей величины для RbCl . Отсюда получается, что реакция $\text{Sr} + \text{SrCl}_2 \rightarrow 2\text{SrCl}$ должна идти с поглощением 112 *ккал*, тогда как согласно опытным данным выделяется 14,6 *ккал*. Весьма вероятно, что измерения недостаточно точны и оценка энергии решетки тоже не безупречна. Но как бы то ни было, такое большое расхождение показывает, что чисто ионная структура не обеспечивает действительной энергии. Возможно, что дополнительная энергия обусловлена неиспользованными валентными электронами ионов Sr^+ , которые дают связь наподобие металлической.

CdJ_2 , а также PbJ_2 , NiCl_2 и некоторые другие галогениды дают слоистую решетку типа CdJ_2 . Слоистая решетка несколько другого типа наблюдается у MgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 и др. Слоистые решетки следует рассматривать как переходный тип между координационными и молекулярными. Каждый бесконечный слой представляет собой гигантскую координационную молекулу. Внутри слоев силы имеют, вероятно, промежуточный характер между чисто ионными и ковалентными. Слои связаны межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами. В отличие от этих галогенидов фториды тех же элементов, где связь, вероятно, более ионная, дают решетки типа CaF_2 , TiO_2 и т. п.

63. Гидриды, оксиды, гидроксиды и анионы кислородных кислот

Твердые гидриды щелочных металлов рассматривают как солеобразные соединения, построенные из ионов Me^+ и H^- . В качестве доказательства приводят тот факт, что расплавы этих веществ проводят ток, причем водород выделяется на аноде.

На основании рентгеновских данных гидридам приписывают решетку типа NaCl . Расстояния между ионами приведены в первом столбце табл. 154. Вычисление энергии решетки по формуле (18) затруднено из-за отсутствия данных по сжимаемостям. Сродство водорода к электрону точно известно из квантовомеханического расчета (16,4 *ккал*).

ТАБЛИЦА 154

Энергии решеток гидридов щелочных металлов

Гидрид	Расстояние между атомами, Å	Энергия решеток ккал
LiH	2,04	220
NaH	2,44	193
KH	2,85	165
RbH	3,02	162
CsH	3,19	156

Это позволяет найти энергию решеток гидридов по циклу Борна (второй столбец таблицы).

Гиллераас¹ сделал квантово-механический расчет энергии решетки LiH с учетом обменных членов и получил $U = 219$ ккал и $r_{\text{крист.}} = 2,20$ Å. Из энергии образования твердого LiH:

$$\text{Li}_{\text{тв.}} + \frac{1}{2} \text{H}_{2\text{газ}} = \\ = \text{LiH}_{\text{тв.}} + 21,6 \text{ ккал}$$

и энергии диссоциации газообразной молекулы можно найти теплоту сублимации; получается 55 ккал. К сожалению, энергия диссоциации газообразной молекулы известна недостаточно точно. Если использованное в этом вычислении значение верно, то полученная большая теплота сублимации твердого гидрида является доводом в пользу координационной решетки. В связях в кристалле представлено, вероятно, также ковалентное состояние, возможно в меньшей степени, чем в газообразной молекуле.

В окислах щелочноземельных металлов предполагается наличие ионов Me^{++} и O^{--} . Из вычисленных в этом предположении энергий решеток находят по циклу Борна сродство кислорода к двум электронам. Соответствующие данные приведены в табл. 155 (третий столбец).

В полученных результатах, как видно, нет такого постоянства, как при вычислении, например, сродства фтора к электрону из энергий

ТАБЛИЦА 155

Энергии решеток оксидов металлов (ккал)

Оксид	Энергия решетки, вычисленная по формуле (18)	Сродство кислорода к двум электронам	Оксид	Энергия решетки, вычисленная по формуле (18)	Энергия решетки из цикла Борна	Оксид	Энергия решетки, вычисленная по формуле (18)	Энергия решетки из цикла Борна
MgO	940	-175	Li ₂ O	695	692	Cu ₂ O	644	788
CaO	842	-171	MnO	912	929	Ag ₂ O	585	714
SrO	791	-160	FeO	944	937	CdO	867	913
			CoO	950	963			
			NiO	968	965	SnO ₂	2734	2812
BaO	747	-157	ZnO	977	964	PbO ₂	2620	2829
						Al ₂ O ₃	3708	3613

¹ Hylleraas, Z. phys. **63**, 771 (1930).

решеток фторидов щелочных металлов. Это показывает, что представление о чисто ионной решетке является слишком упрощенным.

Майер и Мельтби¹ вычислили энергии решеток оксидов по более сложной формуле с учетом ван-дер-ваальсовых сил, нулевой энергии и др. Значения энергии сродства кислорода к электрону, полученные из этих данных, обнаруживают еще больший разброс, чем в табл. 155 (от — 190 до — 144 ккал).

Оксиды щелочноземельных металлов кристаллизуются в решетке NaCl, хотя для SrO и BaO отношение ионных радиусов больше 0,73.

Если принять для сродства кислорода к двум электронам среднее значение — 166 ккал, то можно найти из цикла Борна энергии решеток других оксидов и сравнить их с вычисленными (пятый и шестой, восьмой и девятый столбцы табл. 155). В некоторых случаях есть совпадения, но для многих оксидов расхождение велико, что указывает на неудовлетворительность чисто ионной трактовки.

Кристаллы Li₂O, K₂O и Na₂O, повидимому, ионные. Эти окисы кристаллизуются в антифлуоритовой решетке (ионы Li⁺ на месте ионов F⁻, а ионы O²⁻ на месте ионов Ca²⁺).

Интересно отметить, что кислород имеет самые разнообразные координационные числа (табл. 156).

ТАБЛИЦА 156
Кислородные соединения

Координационное число кислорода	Соединения
8	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O
6	CaO, MgO, SrO, BaO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO
4	ZnO, BeO, PbO, SnO, PtO, PdO, Cu ₂ O, Ag ₂ O
3	TiO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MoO ₂ , WO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂ , GeO ₂
2	SiO ₂ , GeO ₂

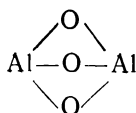
Это определяется не только отношением ионных радиусов. Пониженные координационные числа связаны, повидимому, с усилением роли ковалентного состояния.

При тщательном рентгено- и электронографическом исследовании кристалла ZnO было обнаружено, что в решетке атом цинка находится не точно в центре тетраэдра из четырех атомов кислорода, а несколько смещен по направлению к одному из них, так что расстояние от атома цинка до ближайшего атома кислорода примерно на 0,1 Å меньше,

¹ Mayer, Maltbie, Z. phys. 75, 748 (1932).

чем до трех остальных. Кроме того, опытные интенсивности не согласуются с расчетами, сделанными в предположении сферически симметричного распределения электронов вокруг атомов цинка и кислорода. Совпадения с опытом удастся достигнуть, если принять, что валентные электроны сконцентрированы между атомом цинка и ближайшим атомом кислорода¹. Это отвечает частично гомеоплярной связи. Таким образом, в кристалле как бы намечаются отдельные молекулы $Zn-O$ и решетка может рассматриваться как промежуточная между координационной и молекулярной.

В полупрозрачных окислах Al_2O_3 (корунд), Fe_2O_3 (гематит), Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Ga_2O_3 можно выделить группы из трех атомов кислорода, к которым с двух сторон прилегают два атома металла, образуя как бы quasi-молекулу



с нормальными валентностями атомов.

Мы видим, таким образом, что в решетках ZnO , Al_2O_3 особенности пространственного расположения атомов указывают на тенденцию к выделению отдельных молекул и отличие во взаимодействии между разными парами атомов. В отдельных quasi-молекулах имеется гомеоплярная связь, но у атомов есть все же заряды, электростатическое взаимодействие которых обуславливает агрегацию. Но вместе с тем отличия в расстояниях внутри одной молекулы и в разных молекулах очень малы. Можно надеяться, что при дальнейшем уточнении рентгеновских исследований будет обнаруживаться все большее и большее число таких примеров.

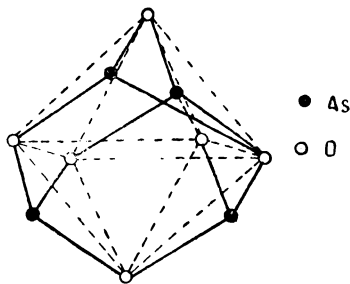


Рис. 66. Молекула As_4O_6 .

Окислы сурьмы (сенармонтит) и мышьяка (арсенолит), которым приписывают формулы Sb_2O_3 и As_2O_3 , дают молекулярные решетки. Они состоят из молекул Sb_4O_6 и As_4O_6 . В каждой молекуле шесть атомов кислорода образуют октаэдр (рис. 66).

Атомы мышьяка находятся вне октаэдра на перпендикулярах, восстановленных из центров граней (через одну). Таким образом, каждый атом мышьяка образует пирамиду с тремя атомами кислорода в соответствии с направленностью его трех p -валентностей. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами мышьяка. Все валентные углы тетраэдрические². Таким образом, построение молекулы As_4O_6 обеспечи-

¹ Yearian, Lark-Horowitz, Phys. Rev. **42**, 905 (1932); Lark-Horowitz, Yearian, Howe, *ibid.* **47**, 331 (1935); Yearian, *ibid.* **48**, 631 (1936); Lark-Horowitz, Ehrhardt, *ibid.* **55**, 605 (1939); James, Johnson, *ibid.* **56**, 119 (1939).

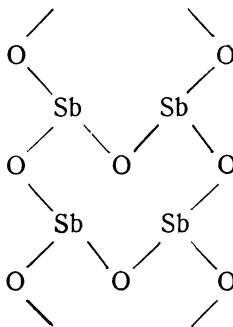
² Отметим, что точно так же построен уротропин (гексаметилентетрамин) $C_6H_{12}N_4$. Атомы азота занимают места атомов мышьяка, а группы CH_2 — атомов

вается наличными гомеоплярными валентностями мышьяка и кислорода. Расстояние As—O в кристалле равно 2,01Å, а Sb—O 2,22Å. Газообразные молекулы тоже имеют формулы As₄O₆ и Sb₄O₆, ту же структуру, но расстояние As—O равно 1,80Å, а угол AsOAs—126°¹.

Связи As—O частично ионные. В них представлено состояние $\text{As}^+ \text{O}^-$. Вес его, по всей вероятности, значителен, так как структуры с чередующимися зарядами упрочняются благодаря большому выигрышу электростатической энергии. В кристалле вес ионной структуры, вероятно, еще больше за счет взаимодействия с соседними молекулами. Возможно, что это является причиной деформации углов и расстояний при кристаллизации. Такие конфигурации атомов в молекуле, заведомо вытекающие из числа и направленности гомеоплярных валентностей, явно указывают, что состояние с As⁺⁺⁺ и O⁻⁻⁻ исключено.

Отдельные молекулы As₄O₆ расположены в кристалле, как атомы углерода в алмазе. Расстояние между кислородом соседних молекул равно 2,8Å, т. е. сравнительно невелико. Компактность упаковки достигается, повидимому, благодаря заметному дисперсионному взаимодействию. Кроме того, имеет место частично электростатическое взаимодействие As и O, принадлежащих разным молекулам. Это обеспечивает значительную температуру плавления Sb₂O₃ (656°С), несмотря на молекулярную решетку.

В другой модификации Sb₂O₃ (валентините) Берджер и Гендрикс² нашли бесконечные цепи атомов, соединенных ковалентными связями:



кислорода. Каждый азот образует три связи с метиленовыми группами под тетраэдрическими углами. От CH₂ идут две валентности к двум атомам азота. Такую же структуру имеет молекула P₄O₆ (PO 1,64Å). В молекуле P₄O₁₀ четыре дополнительных атома кислорода присоединены к атомам фосфора, так что каждый из последних оказывается окруженным четырьмя атомами кислорода. Расстояние между внешним атомом кислорода и атомом фосфора равно 1,39Å. Уменьшение расстояния указывает на то, что внешняя связь PO отлична от других и является частично двойной:



То же имеет место в P₄O₆S₄. Расстояние PS относительно мало (1,85Å).

¹ Maxwell, Hendricks, Deming, J. Chem. Phys. 5, 626 (1937); Hampson, Stosick, J. Am. Ch. Soc. 60, 1814 (1938).

² Buerger, Hendricks, Z. Krist. 98, 1 (1937).

Расстояние Sb—O равно 2,00Å, т. е. меньше, чем в сенармонтите. Углы SbOSb увеличены до 132° и 116°, а углы O—Sb—O равны 81°, 93° и 99°.

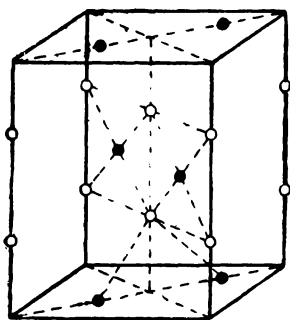
Решетки PbO и SnO, как подтверждено работой Мура и Паулинга¹, имеют слоистую структуру. Сетки атомов кислорода примыкают с обеих сторон к сеткам из атомов свинца или олова. Каждый атом кислорода окружен тетраэдром из атомов металла. По одну сторону от атома свинца расположен квадрат из атомов кислорода. Расстояние Pb—O равно 2,30Å, Sn—O 2,21Å. Для расстояния между атомами металла найдены следующие значения:

Pb—Pb (в одной сетке)	3,95Å
Pb—Pb (в разных слоях, связанных ван-дер-ваальсовыми силами)	3,82Å
Pb—Pb (между сетками, которые разделены атомами кислорода)	3,67Å

В SnO расстояния Sn—Sn соответственно равны 3,80; 3,70 и 3,51Å.

Большой интерес представляет структура кристаллов PtO и PdO¹ (рис. 67). Четыре атома кислорода (белые кружки) располагаются вокруг каждого атома платины или палладия (черные кружки) в плоскости, образуя

прямоугольник (почти квадрат). Такая направленность связей, как будет видно в следующей главе, характерна для платины или палладия, связанных с четырьмя атомами или группами (в комплексах). Кислород в PtO и PdO окружен четырьмя атомами металла, находящимися в вершинах несколько искаженного тетраэдра. Структура определяется, повидимому, направленностью ковалентных связей платины и палладия. Расстояние Pt—O равно 2,02Å, а Pd—O 2,01Å. Так же построено, вероятно, CuO.



● Pd
○ O

Рис. 67. Решетка PdO.

Гидроокиси металлов дают слоистые решетки. В твердом LiOH сетки атомов лития граничат с двух сторон с сетками из гидроксильных групп. Каждый атом лития окружен четырьмя гидроксильными группами (два в нижней плоскости, два в вышележащей). В бруките Mg(OH)₂ (решетка CdJ₂) каждый слой состоит из двух параллельных плоскостей, составленных из гидроксильных групп, между которыми находится сетка атомов магния. Вокруг атома магния имеется шесть гидроксильных групп. Так же построены Mn(OH)₂, Ca(OH)₂, Cd(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Fe(OH)₂. Соседние гидроксильные сетки расположены в этих решетках, как в плотных упаковках. Гидроксил нижней плоскости соприкасается с тремя гидроксильными группами верхней.

В гидраргиллите Al(OH)₃ отдельные слои составлены так же, как и в бруките. Атомы алюминия лежат между шестью OH, но при этом

¹ Moore, Pauling, J. Am. Ch. Soc. 63, 1392 (1941).

заняты только $\frac{2}{3}$ из всех возможных мест. Вместо трех Mg имеются два Al. Но взаимное расположение слоев совсем иное, нежели в брусците. Каждый OH верхнего слоя приходится точно над OH нижнего. Имеется специфическое взаимодействие гидроксильных групп разных слоев (водородная связь). В LiOH образование водородных связей затруднено тем, что связь лития с гидроксилом почти чисто ионная. Гидроксил фигурирует в решетке в виде иона $\bar{O}H$ (наподобие иона F⁻). Его отрицательный заряд препятствует резонансу с ионным состоянием в связи $\bar{O}H$. Структуры $Li-\bar{O}^+H$ или Li^+O^+H гораздо менее вероятны, чем Li^+O-H . То же имеет, по видимому, место в $Mg(OH)_2$.

В $Al(OH)_3$ условия для водородной связи, очевидно, более благоприятны.

Еще отчетливее водородная связь представлена в борной кислоте. Кристалл состоит из слоев молекул $B(OH)_3$, соединенных водородными связями. Состояние $B-\bar{O}^+H$ в этом случае может конкурировать с $B-O-N$ и $^+B-O-H$.

В табл. 157 приведены расстояния между гидроксильными группами в кристаллах гидроокисей.

ТАБЛИЦА 157
Расстояния O...O в гидроокисях (Å)

Гидроокись	Расстояния	Гидроокись	Расстояния
LiOH	3,61	Fe(OH) ₂	3,06
Mg(OH) ₂	3,22	Cd(OH) ₂	2,98
Ca(OH) ₂	3,22	Zn(OH) ₂	2,83
Mn(OH) ₂	3,18	Al(OH) ₃	2,79
Co(OH) ₂	3,14	B(OH) ₃	2,71
Ni(OH) ₂	3,10		

Эти данные позволяют судить о наличии и прочности водородных связей в разных соединениях.

В решетках солей кислородных кислот анионы SO_4^{--} , NO_3^- , CO_3^{--} и др. находятся в виде отдельных структурных единиц. Ниже приведены конфигурации ряда ионов по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 158). Мы уже останавливались выше на вопросе о связи структур таких ионов с направленною валентностью центральных атомов.

Исследователи, находившиеся под влиянием электростатических представлений и идей плотных упаковок, обнаруживали в иодатах $MeJO_3$ плотные упаковки ионов кислорода с ионами иода и металла между шестью ионами кислорода (октаэдры JO_6 и MeO_6). Однако при тщательном изучении структуры α -иодной кислоты (HJO_3) Роджерс и Гельмгольц¹ установили, что в этом кристалле имеются отчетливо выде-

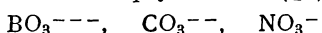
¹ Rogers Helmholtz, J. Am. Ch. Soc. 63, 278 (1941)

ТАБЛИЦА 158
Конфигурация ионов

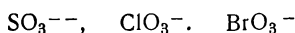
Треугольные ионы (p^2):



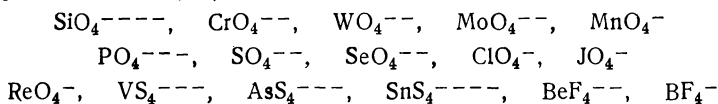
Плоские ионы в виде правильного треугольника (sp^2):



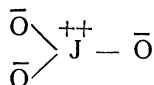
Пирамидальные ионы (p^3):



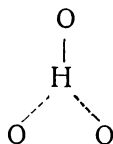
Тетраэдрические ионы (sp^3):



ленные группы JO_3 . Иод с тремя атомами кислорода образует пирамиду. Расстояние J—O равно $1,80 \text{ \AA}$, а углы O—J—O $96\text{—}101^\circ$. Кроме того, на расстояниях гораздо больших ($2,45$, $2,70$ и $2,95 \text{ \AA}$) расположены еще три кислорода. Все шесть атомов кислорода образуют сильно искаженный октаэдр. Три прочные связи J—O в JO_3 на расстоянии $1,80 \text{ \AA}$, повидимому, в основном ковалентные. Направленность их характерна для p -электронов. Направляется следующая структурная формула:



Но во взаимодействии иода с тремя более далекими атомами кислорода значительную роль играют электрические силы (между положительным иодом и отрицательным кислородом других групп JO_3). Соответствующие углы J—O—J $114\text{—}138^\circ$ больше нормального валентного угла кислорода. Расстояния $2,45\text{—}2,95 \text{ \AA}$ слишком велики для ковалентной связи и слишком малы для слабых ван-дер-ваальсовых сил. Расстояние атома кислорода одной молекулы от двух атомов кислорода других молекул равно $2,78 \text{ \AA}$. В этом участке помещается атом водорода, образующий две водородные связи с чужими атомами кислорода:



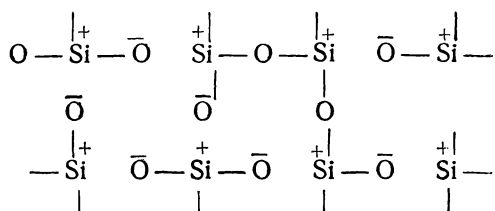
Кристалл HJO_3 представляет собой агрегат молекул, стягиваемых электростатическим взаимодействием и водородными связями.

64. Силикаты

В SiO_2 и силикатах каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, образующими тетраэдр. Это находится в согласии с четырехвалентностью кремния и направленностью его связей при sp^3 -гиб-

ридизации. В такой группе SiO_4 каждый атом кислорода насыщает только одну валентность. Он либо присутствует в виде одновалентного иона O^- , либо дает вторую ковалентную связь, например, с другим атомом кремния. В предельном случае каждый атом кислорода является мостиком между двумя атомами кремния, как это имеет место в разных решетках SiO_2 , о которых было упомянуто выше. Таким образом, в SiO_2 все связи между соседними атомами полностью обеспечиваются гомеоплярными валентностями кремния и кислорода и координационные числа четыре и два являются синонимами числа химических связей, чего нет в ионных координационных решетках, как NaCl , CsCl и др. Но связи

в SiO_2 не чисто ковалентные, как, например, в алмазе. В связи $\text{Si}-\text{O}$ представлено ионное состояние $\text{Si}^+ \text{O}^-$. Структура с чередующимися зарядами типа



очень выгодна. Дополнительным указанием на наличие ионного состояния является то, что угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ значительно больше обычного валентного угла кислорода, достигая даже 180° .

Структура с двухзарядным ионом кремния Si^{++} менее вероятна. Иона Si^{++++} , который часто фигурирует в описаниях структуры SiO_2 , вообще, повидимому, нет. В данном случае координационное число определяется не отношением радиусов фиктивных ионов, а числом гомеоплярных валентностей.

Если бы кремний и кислород существовали в виде ионов Si^{++++} и O^{--} , то каждый из них имел бы по десять электронов. Брегг в своей фундаментальной работе по силикатам ¹ указывает, что это не согласуется с количественными данными по дифракции рентгеновских лучей. Он пишет: „мы были вынуждены, чтобы объяснить наши результаты, дать кремнию больше десяти электронов, а кислороду — меньше десяти. Наши результаты показывают, таким образом, что эти атомы ионизованы только частично“.

Брегг и Уэст ² считают, что в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ согласно данным Фурье-анализа кремнию можно приписать 12,47 электронов, а кислороду — 8,95. Но из-за больших трудностей, с которыми сопряжено получение точных результатов, эти цифры, согласно Бреггу, надо рассматривать лишь как ориентировочные. Тщательное исследование кварца, произведенное Бриллем, Германом и Петерсом ³, показало, что электронная плотность не падает на линии, соединяющей Si и O, до нуля

¹ Bragg, Trans. Far. Soc. 25, 291 (1929).

² Bragg, West, Proc. Roy. Soc. A. 111, 691 (1926).

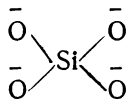
³ Brill, Hermann, Peters, Ann. Phys. 41, 233 (1942).

(как в NaCl), а только до 2,25 электрона на Å^2 . Вместе с тем плотность между атомами меньше, чем в случае чисто гомеоплярной связи. На основании этих данных авторы приходят к выводу, что связь в SiO_2 промежуточная.

Представляет интерес сравнить твердые SiO_2 и CO_2 . Несмотря на принадлежность кремния и углерода к одной группе периодической системы и их сходство, решетки SiO_2 и CO_2 коренным образом отличаются друг от друга. Решетка CO_2 молекулярная. Твердая углекислота уже при -79°C имеет упругость пара, равную одной атмосфере. В кремнеземе же нет отдельных молекул SiO_2 , весь кристалл — это огромный полимер, плавящийся при 1625°C . Энергия ординарной связи C—O равна 75 ккал, а Si—O заметно больше 89 ккал. Это обусловлено увеличением веса ионного состояния Si^+O^- вследствие большей электроположительности кремния (потенциал ионизации кремния на 70 ккал меньше, чем углерода). Теплота образования газообразной молекулы CO_2 равна 336 ккал, а SiO_2 — 322 ккал. Таким образом, если исходить из Si и O в газообразном состоянии, то при образовании реальной решетки, в которой каждый атом кремния образует четыре ординарные связи, выделяется $4 \cdot 89 = 356$ ккал. Если бы образовалась молекулярная решетка, то выделилось бы только ~ 330 ккал (примерно 8 ккал за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия). В случае CO_2 теплота образования молекулярной решетки из газообразных атомов равна 342 ккал (теплота сублимации составляет приблизительно 6 ккал). Если бы CO_2 имела решетку SiO_2 , то при образовании ее выделилось бы только $75 \cdot 4 = 300$ ккал.

В органической химии в основе колоссального многообразия органических соединений лежат цепи и кольца из связей C—C. В неорганической химии цепи из связей Si—Si встречаются только в синтетических силианах. Громадное количество естественных минералов построено на силикатной основе прочных связей Si—O.

В SiO_2 каждый кислород связан с двумя атомами кремния. Другой предельный случай осуществляется, когда в решетке имеются изолированные группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$. При этом каждый атом кислорода имеет отрицательный заряд и связан только с одним атомом кремния:



Группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$ стягиваются катионами. Это имеет место в Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 и других так называемых ортосиликатах. Расстояние Si—O равно примерно 1,6 Å, расстояние между двумя атомами кислорода, принадлежащими одному тетраэдру, 2,6 Å, а между атомами кислорода разных SiO_4 -групп 2,8—2,9 Å. Все атомы кислорода расположены приблизительно, как в плотной гексагональной упаковке. Каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода. Ионы магния или железа располагаются каждый между шестью атомами кислорода. Другая координация наблюдается у циркония ZrSiO_4 , где атом циркония находится между восемью атомами кислорода (четыре на расстоянии 2,05 Å и четыре — на 2,41 Å).

В силикатах, содержащих OH-группы, последние не связаны с кремнием. Так, в эвклазе $\text{BeAlSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$ есть независимые группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и, кроме того, анионы OH. Каждый атом алюминия окружен пятью атомами кислорода и одной гидроксильной группой. Такие октаэдры, соединенные ребрами, образуют зигзагообразные цепи. Бериллий находится между тремя атомами кислорода и гидроксилем.

Кроме предельных структур, в которых каждый атом кислорода связан либо с двумя атомами кремния (SiO_2), либо только с одним [независимые группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$], возможны промежуточные случаи, когда только часть атомов кислорода принадлежит одновременно двум тетраэдрам (рис. 68). Так, в группе Si_2O_7 два тетраэдра имеют общую вершину:

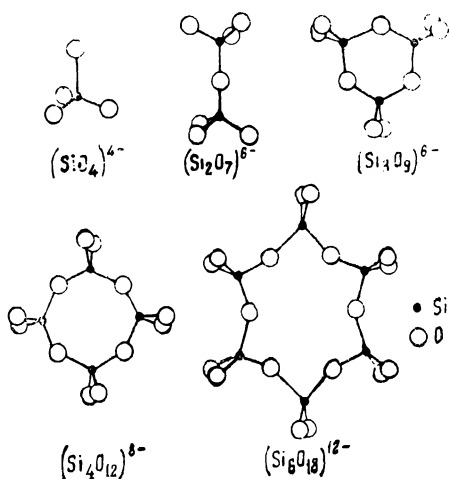


Рис. 68. Комбинация тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$

При этом не все атомы кислорода равноценны. Шесть внешних активных атомов несут по одному отрицательному заряду и взаимодействуют с катионами. Седьмой насыщает свои валентности с двумя атомами кремния. Такой атом кислорода иногда называют неактивным. В решетках катионы обычно располагаются ближе к активным отрицательным атомам кислорода, чем к неактивному.

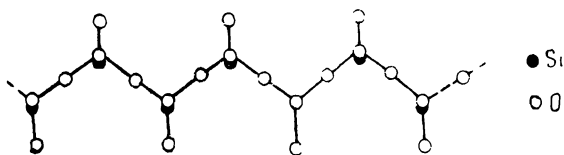


Рис. 69. Цепи из тетраэдров SiO_4 .

Три, четыре или шесть тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$ могут объединиться в кольца: $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ (в бенитоите $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$), $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ (в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). В $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ три атома кислорода в кольце неактивные, а остальные шесть (по два у каждого Si) имеют по одному отрицательному заряду. Суммарный отрицательный заряд аниона равен шести.

В $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ есть четыре неактивных атома кислорода и восемь активных, в $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ соответственно шесть и двенадцать. В бенитоите $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ кольца $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ связаны атомами титана и бария, каждый из которых окружен октаэдром из атомов кислорода. Такими отдельно существующими сложными анионами $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ и т. д. не ограничиваются разные комбинации тетраэдров SiO_4 . Иногда

из Si и O строятся скелеты, просиригающиеся во всю длину кристалла. В пироксенах $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ и др. существуют бесконечные цепи, составленные из тетраэдров (SiO_4) (рис. 69). У каждого тетраэдра в такой цепи есть два неактивных и два активных атома кислорода. Цепь можно представить состоящей из групп $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$, но нужно помнить, что здесь речь не идет об отдельных анионах $(\text{SiO}_3)^{2-}$. Цепи стягиваются катионами.

В амфиболах, например $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$, есть лента из двух пироксеновых цепей с общими атомами кислорода (рис. 70). При этом часть атомов кремния связана через атомы кислорода с тремя другими, так что у них остается по одному активному атому кислорода; у другой части атомов кремния есть по два активных атома кислорода. Силикатная лента имеет состав $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$. Такие минералы легко раскалываются между цепями, но прочные связи Si—O не рвутся. К амфиболам с волокнистой структурой принадлежит хризотил, являющийся главной составной частью асбеста.

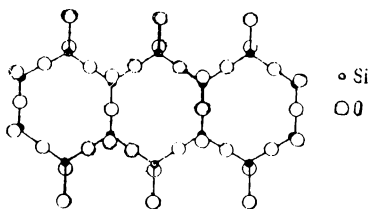


Рис. 70. Лента из тетраэдров SiO_4 .

При объединении нескольких цепей возникают слои, в которых каждый атом кремния связан через атомы кислорода с тремя другими и сохраняет только один активный атом кислорода. Такие слои имеются в слюде (мусковит) $(\text{OH})_2\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ и тальке

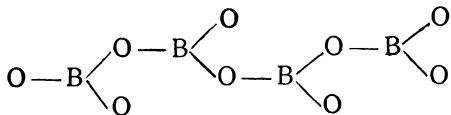
$(\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})$. Эти минералы характеризуются тем, что легко раскалываются по слоям. Каждая двухмерная сетка из атомов кремния и кислорода может рассматриваться как один гигантский анион. В тальке такие слои чередуются со слоями брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Большую группу составляют алюмосиликаты (например полевые шпаты $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и цеолиты $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). По характеру связи и по роли в решетке нужно различать два сорта атомов алюминия. Во-первых, алюминий может функционировать в качестве катиона, как Mg или Fe, с координационным числом шесть. Во-вторых, алюминий может частично заменять кремний в силикатном скелете. Первый случай осуществляется, например, в $\text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{12}$. В этом минерале, принадлежащем к подгруппе гранатов, отдельные тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ стягиваются ионами алюминия (каждый между шестью атомами кислорода) и кальция (каждый между восемью атомами кислорода). Около одного атома кислорода находятся при этом один атом кремния, один атом алюминия и два кальция.

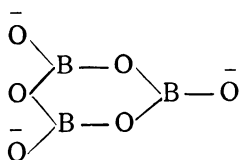
В силлиманите Al_2SiO_5 есть атомы алюминия, фигурирующие как катионы в кислородных октаэдрах (расстояние Al—O 1,9 Å), и атомы алюминия, чередующиеся с атомами кремния в кислородных тетраэдрах (расстояние Al—O 1,7 Å). В тетраэдрах связи Al—O, повидимому, более ковалентные.

Окись германия GeO_2 отличается от SiO_2 тем, что наряду со структурой типа кварца (т. е. с координационными числами 4 и 2 в соответствии с валентностями атомов) она имеет другую модификацию, кристаллизующуюся в решетке рутила (координационные числа 6 и 3). Возможно, что это связано с усилением ионного состояния в GeO_2 по сравнению с SiO_2 .

На примере силикатов мы познакомились с полимерными анионами, в которых кремниевые тетраэдры связаны общими атомами кислорода. Аналогичные простирающиеся через всю решетку анионы имеются, например, в CaB_2O_4 . Вокруг каждого атома бора в плоскости располагаются три атома кислорода, образующие почти правильный треугольник в соответствии с направленностью трех гомеоплярных валентностей бора. Два соседних атома бора связаны с одним общим атомом кислорода. В результате такого сочленения получаются бесконечные цепочки с формулой $(\text{BO}_2)_n^-$. У каждого В остается по одному активному отрицательному кислороду, связанному только с одним бором.



В $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ группы BO_3 образуют кольцо



Частично представлены, вероятно, структуры с отрицательным четырехвалентным бором

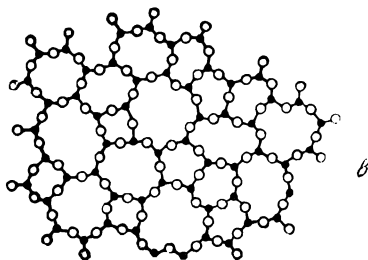
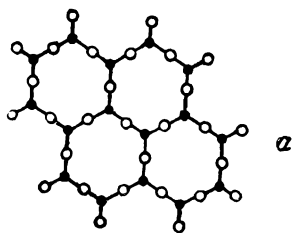
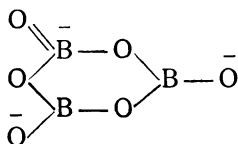


Рис. 71. Двухмерный кристалл (а) и двухмерное стекло (b).

Расстояние В—О в CaB_2O_4 равно $1,36 \text{ \AA}$, в $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ расстояние между бором и неактивными кислородами равно $1,38 \text{ \AA}$, а между бором и активным кислородом — $1,33 \text{ \AA}$. Эти расстояния не совпадают ни с суммой ионных (B^{+++} и O^{--}), ни с суммой ковалентных радиусов.

Жидкие расплавы SiO_2 , B_2O_3 , некоторых силикатов и др. при охлаждении не кристаллизуются, а образуют стекла. Последние в отличие от кристаллов дают размытую интерференционную картину. В них нет упорядоченности, которая характеризует кристаллы. В стеклообразных SiO_2 и силикатах в отличие от кристаллических модификаций имеется произвольное беспорядочное соединение тетраэдров с общими атомами кислорода. Но существенно, что каждая группа SiO_4 сохраняет свою правильную тетраэдрическую структуру.

Для наглядности представим себе две двухмерные сетки, образованные из групп типа BO_3 : одну — кристаллическую и другую — стеклообразную (рис. 71). Сетка кристалла построена из одинаковых, правильно повторяющихся колец. В стекле есть кольца из самого различного количества групп BO_3 . Углы O—B—O сохраняются, а B—O—B могут меняться. В кристаллографических терминах это

можно выразить так, что кристаллам присущи элементарные ячейки конечных размеров, между тем как для стекол следовало бы принять бесконечно большую элементарную ячейку¹.

Возникает вопрос, почему превращение стекол в правильные кристаллы затруднено?

Это обусловлено, повидимому, особенностями связей Si—O или B—O, которые являются прочными, *направленными* и в основном ковалентными. Перестройка стеклообразного SiO₂ в правильный кристалл сопряжена с разрывом части таких прочных связей между одними соседями и созданием связей между другими. Это требует большой энергии активации. Поэтому те связи, которые уже создались в жидкости, сохраняются при застывании и неупорядоченная структура жидкости как бы замораживается. Отсюда подход к стеклам как к переохлажденным жидкостям. В расплавленном оксиде MgO, состоящем из ионов, тоже вероятно имеют место беспорядочные группировки ионов. Энергия электростатического взаимодействия тоже велика. Но при охлаждении нет причин, которые могли бы задержать перестройку, так как кулоновские силы не направлены и в процессе расстановки ионов по узлам правильной решетки никакие связи не рвутся.

Интересно, что к стеклообразованию способны, главным образом, те вещества, для которых характерны трехмерные бесконечные полимеры из Si—O-, B—O- и Al—O-связей (SiO₂, полевые шпаты). Ортосиликаты с изолированными ионами дают стекла весьма редко². Существенным фактором в стеклообразовании являются прочные направленные ковалентные связи, существующие в жидком высокополимере. Такая точка зрения более соответствует истинному положению вещей, чем попытки построить стекла из многозарядных ионов, как V⁺⁺⁺, Si⁺⁺⁺⁺, и связать стеклообразование с отношением ионных радиусов.

65. Сульфиды и некоторые другие соединения

В сульфидах, селенидах, теллуридах, арсенидах представлены все виды связей от ионных до ковалентных и металлических. Соединения щелочных металлов, например Li, Na, K, с серой, селеном и теллуром кристаллизуются в антифлуоритовой решетке Li₂O. В этих кристаллах, а также в сульфидах щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba), которые дают решетку типа NaCl, связи ближе к ионным.

Если считать, что в MgS, CaS, SrS и BaS связь чисто ионная, и вычислить энергию решетки по формуле (18), то для сродства серы к двум электронам из кругового процесса получается колеблющееся значение от —71 до —80 ккал. Учет ван-дер-ваальсовых и других поправок приводит к еще худшим результатам (от —83 до —102 ккал).

Тип решетки еще не является однозначным критерием характера связи. Так, PbS, PbSe и PbTe также кристаллизуются в решетке типа NaCl, но эти вещества частично обладают металлическими свойствами³.

¹ С этим связывают хрупкость стекла, так как в такой структуре нет плас-тического сдвига.

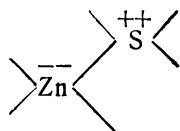
² Гассель, Кристаллохимия, Л. 1936.

³ Bragg, Atomic structures of minerals, N. Y. 1937.

Среди соединений этого класса весьма распространены решетки сфалерита и вурцита с координационным числом четыре (BeS, BeSe, BeTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, MgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb). Перечисленные металлы частью относятся к подгруппам В (с *d*-электронами), частью это элементы первых периодов (Be, Al, Mg). В этих кристаллах, повидимому, заметно представлены ковалентные связи.

Выбор решетки отнюдь не всегда определяется соотношением ионных радиусов. Так, отношение ионных радиусов Me^{++} и S^{--} в GaS и CdS одно и то же (0,53). Между тем, в первом случае образуется решетка типа NaCl, а во втором — типа ZnS. То же относится к селенидам и теллуридам кальция и кадмия. Для серы, азота и их аналогов характерно образование четырех ковалентных связей (в валентных состояниях $sp^3 > \overset{+}{N} <, > \overset{++}{S} <$ или $p^3s, p^3d > S <$). При sp^3 -гибридизации гомеополярные валентности направлены к углам тетраэдра. И не случайно, что в громадном количестве кристаллов эти элементы встречаются в тетраэдрической координации.

В ионной теории Zn и S рассматриваются как Zn^{++} и S^{--} с соответствующими радиусами, обеспечивающими тетраэдрическую координацию. С другой стороны, в предельно ковалентной структуре ZnS сера четырехвалентна и положительно двухзарядна, а цинк получает два электрона и делается четырехвалентным и двухзарядным отрицательно. В этом случае Zn^{--} и S^{++} находятся в состояниях sp^3 , отвечающих образованию четырех тетраэдрических связей. Конфигурация определяется направленностью валентностей в предельно ковалентной структуре. Реальное состояние является наложением всех структур, от предельно ионной $Zn^{++}S^{--}$ до предельно ковалентной:



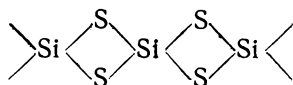
с включением всех промежуточных. Следует отметить, что в предельно ковалентной структуре имеется как электростатическое взаимодействие зарядов, так и ковалентные связи. Вес предельно ковалентной структуры может быть небольшим, но в ряде случаев именно направленность валентностей в этой структуре определяет конфигурацию атомов.

В пирите FeS_2 можно выделить группы S_2 , в которых расстояние S—S равно 2,10 Å, как в ординарной связи в чистой сере, тогда как сумма радиусов ионов S^{--} равна 3,5 Å. Очевидно, что связь S—S гомеополлярная. В решетке вокруг каждого атома железа находится шесть групп S_2 , а вокруг каждой группы S_2 — шесть атомов железа. Точнее конфигурацию можно представить следующим образом. Каждый атом серы связан с одной стороны с атомом серы (в группе S_2), а с другой стороны к нему примыкают три атома железа, так что координация серы и в этом случае тетраэдрическая. Расстояние Fe—S равно 2,26 Å. Такие же группы S_2 , P_2 , As_2 , AsS , SbS между двумя триадами атомов металла наблюдаются в марказите (другой модификации FeS_2), а также в $FeAs_2$, $FeAsS$, $FeSbS$, $PtAs_2$, $PtSb_2$, PtP_2 .

Структура ковелита CuS сложнее, чем это можно заключить из его простой стехиометрической формулы. В этом кристалле имеются два типа атомов серы. Есть группы S_2 , расположенные между шестью атомами Cu , как в пирите. Кроме того, имеются изолированные атомы серы, окруженные пятью атомами меди, тремя в виде треугольника на расстояниях $2,19 \text{ \AA}$ и двумя (сверху и снизу) — на расстояниях $2,35 \text{ \AA}$. Атомы меди также неодинаково расположены. Одни находятся в центрах тетраэдров, а другие в центрах правильных треугольников из атомов серы. В связи с этим некоторые авторы считают, что более правильной была бы формула Cu_3SS_2 .

Кристалл PtS построен как PtO .

В SiS_2 каждый атом кремния находится в центре тетраэдра из четырех атомов серы, а каждый атом серы связан с двумя атомами кремния. Такие тетраэдры имеют в кристалле общие ребра и образуют бесконечную цепочку:



Все связи обеспечиваются гомеоплярными валентностями кремния и серы.

Вообще можно представить себе три способа сочленения тетраэдров: общие углы (как SiO_2), общие ребра (SiS_2) и общие грани (Al_2O_3). Паулинг считает, что переход от общих углов к общим ребрам связан с усилением ковалентного характера. Действительно, в ионных структурах общие ребра или грани привели бы к уменьшению расстояния между одноименными ионами. Связь SiS , повидимому, менее ионная, чем SiO .

Некоторые сульфиды дают слоистые решетки (MoS_2 , PtS_2 , SnS_2 , TiS_2 , ZrS_2).

Из всей совокупности данных по строению кристаллов можно сделать такой же вывод, как и из материала по газообразным молекулам. Там мы видели, что гомеоплярная и ионная связь являются лишь предельными типами. Реальные связи характеризуются своим распределением электронного облака, которое мы пытаемся описать в терминах наложения разных состояний. В кристаллах дело обстоит примерно так же. Каменная соль и алмаз могут трактоваться как характерные примеры ионного и ковалентного кристаллов. Богатое многообразие кристаллических тел выходит за рамки этих идеальных случаев. Нельзя считать все координационные кристаллы ионными. Об этом говорит нереальность многозарядных ионов (несовпадение вычисленных энергий ионных решеток с опытными), соответствие между конфигурацией и направленностью гомеоплярных валентностей, понижение координационных чисел, выделение отдельных групп в кристаллах и т. п.

К сожалению, кристаллохимия еще не свободна от упрощенного ионного подхода к твердому телу. Так, иногда некритически рассматривают те или иные решетки как ионные, рассчитывают энергию по Борну, сводят вопросы конфигурации к размещению заряженных шариков и проходят мимо химических направленных валентных сил.

С другой стороны, даже в таких кристаллах, как карборунд CSi , который, казалось бы, можно рассматривать как чисто ковалентный, повидимому, немного представлены и ионные состояния. Хотя тетраэдрическую решетку карборунда, как и алмаза или твердого Si , можно построить за счет гомеополярных валентностей кремния и углерода, но интересно, что опытная энергия связей $Si—C$ (59 ккал) больше полусуммы энергии связей $C—C$ и $Si—Si$ (52,5 ккал), должно быть за счет наложения состояния $\overset{+}{Si} \bar{C}$, так как кремний несколько более электроположителен, чем углерод. Рассмотрение кристаллов промежуточного типа либо только как ионных, либо только как ковалентных ошибочно.

Теория кристаллов промежуточного типа будет создана тогда, когда удастся в рамках волновой механики описать движение электронов в периодическом поле соответствующих атомных остовов. До появления такой количественной теории основная задача кристаллохимии о связи между химическим составом, конфигурацией атомов в решетке и свойствами вещества еще не может считаться решенной.

ГЛАВА XIV

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

66. Валентные состояния атомов с *d*-электронами

Опыт показывает, что такие соединения, как $K_4Fe(CN)_6$, нельзя рассматривать как $4KCN \cdot Fe(CN)_2$. Шесть цианидных групп окружают атом железа, образуя с ним комплексный ион $Fe(CN)_6^{4-}$. Все группы CN находятся на равных расстояниях от атома железа и связаны с ним одинаковыми силами.

Существование таких комплексных соединений выходит за рамки привычного двух- или трехвалентного железа. В связи с этим классическая структурная химия была в свое время дополнена формальной теорией координационной валентности (Вернер). Современные представления о природе химической связи позволяют несколько ближе подойти к вопросу о строении комплексных соединений.

Атомы, как известно, могут находиться в разных валентных состояниях. До сих пор мы рассматривали только атомы с *s*- и *p*-электронами. Но и в этих, сравнительно простых, случаях валентность не связана однозначно с числом холостых электронов в основном состоянии. Часто проявляется повышенная валентность за счет распаривания электронов (бериллий, бор, углерод). Потеря или приобретение электронов также приводит к изменению валентности (азот, кислород, бор, углерод). При переходе в новые валентные состояния могут возникнуть дополнитель-

ТАБЛИЦА 159
Разность энергий *d*- и *s*-уровней (ккал)

Sc $ds^2 \rightarrow d^2s$ 58	Ti $d^2s^2 \rightarrow d^3s$ 43	V $d^3s^2 \rightarrow d^4s$ 42	Mn $d^5s^2 \rightarrow d^6s$ 48	Fe $d^6s^2 \rightarrow d^7s$ 20	Co $d^7s^2 \rightarrow d^8s$ 10	Ni $d^8s^2 \rightarrow d^9s$ 0,6
Y $ds^2 \rightarrow d^2s$ 53	Zr $d^2s^2 \rightarrow d^3s$ 36			Ru $d^7s \rightarrow d^6s^2$ 21	Rh $d^8s \rightarrow d^7s^2$ 36	
						Pt $d^9s \rightarrow d^8s^2$ 2

ные по сравнению с основной валентностью связи. Отсюда становится понятным, что, казалось бы, „насыщенные“ молекулы могут взаимодействовать друг с другом или с другими атомами и ионами. В этом заключается явление комплексобразования в широком смысле слова.

Особенно многообразны возможные валентные состояния атомов с d -электронами в предпоследней оболочке. Всего имеется пять d -ячеек, могущих вместить десять электронов. Последние размещаются в d -ячейках согласно известному правилу Гунда, т. е. так, чтобы число холостых электронов (N) было максимальным. Ниже даны электронные конфигурации основных состояний некоторых атомов с d -электронами.

V	↓	↓	↓			↑↓			Число холостых электронов
Cr	↓	↓	↓	↓	↓	↓			
Mn	↓	↓	↓	↓	↓	↑↓			
Fe	↑↓	↓	↓	↓	↓	↑↓			
Co	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	↑↓			
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓			
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓			
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
				d		s		p	

Для элементов с d -электронами характерна близость s - и d -уровней. В табл. 159 приведены разности энергий между состояниями с одинаковым числом холостых электронов, но разным распределением по d - и s -ячейкам.

У Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co и Ni в основных состояниях имеются два спаренных s -электрона. Перевод одного из них в d -ячейку (со спариванием с уже имеющимся там d -электроном) требует в случае скандия затраты 58 ккал. Но с увеличением числа d -электронов эта энергия, как видно из первой строки табл. 159, быстро падает. У никеля она составляет всего 0,6 ккал¹. Это уже величина порядка RT .

Основные состояния некоторых атомов пятого и шестого периодов несколько отличаются от соответствующих им атомов четвертого периода. Например, железо в основном состоянии имеет электронную конфигурацию d^6s^2 , а рутений d^7s .

Разность энергии $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбит невелика. Благодаря этому возможны переходы на $4p$ -орбиты с увеличением числа холостых электронов.

Новые валентные состояния возникают также при отрыве или присоединении электронов. Если электроны удаляются из замкнутых ячеек,

¹ Переход обоих электронов никеля в d -ячейку ($d^8s^2 \rightarrow d^{10}$) со спариванием всех электронов требует затраты 42 ккал. У платины энергия перехода из основного состояния d^9s в d^{10} равна 17 ккал. У палладия основным является состояние d^{10} .

ТАБЛИ
Валентные состояния

Атом	Число холо- стых элек- тро- нов	Элек- трон- ная кон- фигу- рация	Атом	Число холо- стых элек- тро- нов	Элек- трон- ная кон- фигу- рация	Атом	Число холо- стых элек- тро- нов	Элек- трон- ная кон- фигу- рация	Атом	Число холо- стых элек- тро- нов	Элек- трон- ная кон- фигу- рация	
V	3	d^3s^2	Cr	6	d^5s	Mn	5	d^5s^2	Fe	4	d^6s^2	
	5	{ d^4s d^3sp								6	d^6sp	
										8	d^5sp^2	
V+	4	{ d^4 d^3s	Cr+	5	{ d^5 d^4s	Mn+	6	d^5s	Fe+	5	{ d^6s d^5s^2	
										7	d^5sp	
V++	3	d^3	Cr++	4	d^4	Mn++	5	{ d^5 d^4	Fe++	4	d^6	
										6	d^5s	
V+++	2	d^2	Cr+++	3	d^3	Mn+++	4	d^4	Fe+++	5	d^5	
V-	6	d^5s	Cr-	7	d^5sp	Mn-	8	d^5sp^2	Fe-	9	d^5sp^3	
				Cr--	8	d^5sp^2	Mn--	9	d^5sp^3	Fe--	8	d^6sp^3
				Cr---	9	d^5sp^3			Fe---	7	d^7sp^3	
								Fe----	6	d^8sp^3		

атомов с *d*-электронами

Атом	Число холостых электронов	Электронная конфигурация	Атом	Число холостых электронов	Электронная конфигурация	Атом	Число холостых электронов	Электронная конфигурация	Атом	Число холостых электронов	Электронная конфигурация
Co	3	d^7s^2	Ni	2	d^8s^2	Cu	1	$d^{10}s$	Zn	0	$d^{10}s^2$
	5	d^7sp		4	d^8sp		3	d^9sp		2	$d^{10}sp$
	7	d^6sp^2		6	d^7sp^2		5	d^8sp^2		4	d^9sp^2
	9	d^5sp^3		8	d^6sp^3						
Co ⁺	4	d^7s d^6s^2	Ni ⁺	3	d^8s d^7s^2	Cu ⁺	0	d^{10}	Zn ⁺	1	$d^{10}s$ d^9s^2
	6	d^6sp		5	d^7sp		2	d^9s		3	d^9sp
	8	d^5sp^2		7	d^6sp^2		4	d^8sp			
				9	d^5sp^3						
Co ⁺⁺	3	d^7	Ni ⁺⁺	2	d^8	Cu ⁺⁺	1	d^9	Zn ⁺⁺	0	d^{10}
	5	d^6s		4	d^7s d^6s^2		3	d^8s		2	d^9s
	7	d^5sp		6	d^6sp		5	d^7sp		4	d^8sp
				8	d^5sp^2						
Co ⁺⁺⁺	4	d^6									
	6	d^5s									
Co ⁻	8	d^6sp^3	Ni ⁻	7	d^7sp^3	Cu ⁻	2 4	$d^{10}sp$ d^9sp^2	Zn ⁻	3	$d^{10}sp^2$
Co ⁻⁻	7	d^7sp^3	Ni ⁻⁻	6 4	d^8sp^3 d^9sp^2	Cu ⁻⁻	5	d^9sp^3	Zn ⁻⁻	4	$d^{10}sp^3$
Co ⁻⁻⁻	6	d^8sp^3				Cu ⁻⁻⁻	4	$d^{10}sp^3$			

то в полученном положительном ионе число холостых электронов (N) больше, чем в нейтральном атоме. При образовании отрицательных ионов N растет, когда присоединяемые электроны занимают пустые p -ячейки, или уменьшается, если происходит спаривание с холостыми электронами атома. В валентную связь могут быть вовлечены максимум пять d -, один s - и три p -электрона (всего девять).

Некоторые валентные состояния атомов с d -электронами приведены в табл. 160 с указанием числа холостых электронов N .

У ванадия благодаря наличию свободных мест на d -орбите возможно наряду с основным состоянием d^3s^2 распаривание s -электронов с переходом одного из них в d -ячейку, приводящее к увеличению N .

Хром и молибден являются единственными элементами в периодической системе, которые уже в основном состоянии имеют по шесть холостых электронов. У этих атомов при возбуждении d - или s -электронов на p -орбиту N не меняется. У других незаряженных атомов и ионов наряду с основным возможны также состояния с увеличенным числом холостых электронов за счет распаривания d - и s -электронов и перехода на свободные p -орбиты. Максимальное N у нейтральных атомов равно 5 для V, 6 для Cr, 7 для Mn, 8 для Fe, 9 для Co и 8 для Ni. Для ванадия, хрома, марганца и железа эти значения согласуются с положением атомов в периодической системе. Но и в девятивалентном кобальте нет ничего удивительного. Наличие d -, s - и p -ячеек допускает девять неспаренных электронов. Помещение же трех элементов (Fe, Co, Ni) в одну (восьмую) группу периодической системы несколько искусственно.

Из отрицательных ионов в табл. 160 приведены только те, для которых N максимально (при данном общем числе электронов). Наибольшее число холостых электронов ($N=9$) достигается у Cr^{--} , Mn^{--} , Fe^- , Co , Ni^+ . Дальнейшее прибавление электронов приводит к понижению N .

У элементов-аналогов принципиально возможны такие же валентные состояния.

Имеется лишь ограниченное количество спектроскопических данных по энергиям возбуждения атомов с d -электронами в состоянии с повышенным N . Некоторые значения приведены в табл. 161.

Энергии перевода s -электронов на p -орбиты у Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr примерно такие же, как у щелочноземельных элементов. Это показывает реальность возбуждения у упомянутых выше переходных элементов. Как видно, эта энергия растет с увеличением числа внутренних d -электронов.

Для того чтобы перевести никель в состояние с $N=6$ или 8, нужно распарить две или три пары электронов. В случае железа для этой же цели достаточно распарить одну или две пары. К тому же энергия разведения первой пары у Fe меньше, чем у Ni. Все это указывает на то, что состояния с большим N у Ni требуют гораздо большей затраты энергии, чем у Fe. С этой точки зрения интересно, что для никеля характерны комплексы с координационным числом четыре, а для железа с координационным числом шесть.

Энергия возбуждения валентности у Zn, Cd и Hg больше, чем у Ca, Sr и Ba, где нет d -электронов в предпоследней оболочке, и

ТАБЛИЦА 161

Энергетические переходы в атомах с *d*-электронами (ккал)

Атом	Переход	Энергия возбуждения	Атом	Переход	Энергия возбуждения
Sc	$ds^2 \rightarrow dsp$	45	Cu	$d^{10}s \rightarrow d^9sp$	111
Y	$ds^2 \rightarrow dsp$	43	Au	$d^{10}s \rightarrow d^9sp$	129
Ti	$d^2s^2 \rightarrow d^2sp$	45	Sc	$ds^2 \rightarrow d^2s$	33
Zr	$d^2s^2 \rightarrow d^2sp$	42	Y	$ds^2 \rightarrow d^2s$	31
Mn	$d^5s^2 \rightarrow d^5sp$	52	La	$ds^2 \rightarrow d^2s$	8
Fe	$d^6s^2 \rightarrow d^6sp$	54	Ti	$d^2s^2 \rightarrow d^3s$	19
Co	$d^7s^2 \rightarrow d^7sp$	67	Zr	$d^2s^2 \rightarrow d^3s$	14
Ni	$d^8s^2 \rightarrow d^8sp$	73	V	$d^3s^2 \rightarrow d^4s$	6
Zn	$d^{10}s^2 \rightarrow d^{10}sp$	92	W	$d^4s^2 \rightarrow d^5s$	8
Cd	$d^{10}s^2 \rightarrow d^{10}sp$	86	Pd	$d^{10} \rightarrow d^9s$	19
Hg	$d^{10}s^2 \rightarrow d^{10}sp$	108			

больше, чем у Mn, Fe, Co и Ni. Но существование соединений, в которых Zn, Cd или Hg образуют ковалентные связи, например, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, указывает на то, что распаривание *s*-электронов действительно имеет место. Относительно перевода *d*-электронов на *p*-орбиты есть очень мало данных. Для хрома перевод одного из *d*-электронов на *p*-орбиту (без изменения числа холостых электронов) $d^5s \rightarrow d^4sp$ требует 71 ккал. Для меди и золота известны энергии перехода из состояния $d^{10}s$ в состояние d^9sp (с тремя холостыми электронами). Они составляют соответственно 111 ккал для Cu и 129 ккал для Au. Такие энергии также не являются препятствием для возбуждения, поскольку известны соединения трехвалентного золота. Как и в других случаях, энергии образующихся связей компенсируют затрату на возбуждение.

На примере ванадия и вольфрама видно, что в тех случаях, когда в основных состояниях атомов имеются заполненные *s*- и свободные *d*-ячейки, разведение *s*-электронов и перевод одного из них на *d*-орбиту требует лишь небольшой затраты энергии.

Направленность валентностей. Атомы переходных элементов могут давать как σ - так и π -связи. Число σ -связей, образуемых центральным атомом, не может превышать число окружающих соседей, так как между каждой парой атомов допустима только одна σ -связь. Но число σ -связей может быть меньше числа соседей, поскольку возможны другие виды взаимодействия помимо ковалентной связи (ион-дипольное, дисперсионное и т. д.).

Весьма распространены комплексные соединения с координационными числами шесть и четыре. С помощью химических методов уже давно было установлено, что при координационном числе 6, как правило осуществляется октаэдрическая конфигурация, а при координационном

числе 4 — либо плоская, либо тетраэдрическая. Впоследствии эти конфигурации были экспериментально подтверждены рентгенографически.

Паулинг показал, что шесть прочных эквивалентных σ -связей могут образоваться, если электроны центрального атома находятся в состояниях, описываемых гибридными функциями, составленными из двух d -, одной s - и трех p -орбит (d^2sp^3 -гибридизация). Шесть σ -связей направлены при этом, как следует из расчета, к углам октаэдра. Каждая из гибридных функций почти полностью сконцентрирована в направлении одной оси и может дать прочную связь с достаточно большим перекрытием электронных облаков.

Для четырех связей Паулинг рассмотрел две возможные гибридизации. Оказывается, что линейные комбинации из одной d -, одной s - и двух p -функций приводятся к четырем связям, направленным от центрального атома к углам квадрата (плоская гибридизация dsp^2). Из одной s - и трех p -орбит, как указано выше (гл. IV), образуются четыре связи, направленные к углам тетраэдра. Паулинг рассматривает полученные результаты как теоретическое обоснование октаэдрической и квадратной конфигурации комплексов.

Наиболее полное рассмотрение вопроса о различных гибридизациях с участием s -, p - и d -электронов принадлежит Кимболлу¹. Этот автор задает заранее координационные числа и конфигурацию σ -связей. Рассматривая самые разнообразные мыслимые расположения атомов вокруг центрального, Кимболл находит, из каких атомных функций можно составить необходимое количество соответствующим образом расположенных σ -связей. Работа Кимболла охватывает все координационные числа от двух до восьми. Так, например, в случае координационного числа 2 возможны линейная и треугольная конфигурации. Первая, как показывает расчет, может осуществиться в двух случаях: из одного s - и одного p - или из одного p - и одного d -электронов, треугольная конфигурация получается из двух p - или из двух d - или, наконец, из одного d - и одного s -электронов.

Кроме σ -связи между каждой парой атомов могут быть еще две π -связи. Эти π -связи перпендикулярны к линии σ -связи. В случае линейной гибридизации могут образоваться четыре π -связи: две за счет p - и две за счет d -электронов. При треугольной конфигурации, как показывает расчет Кимболла, четыре π -связи не эквивалентны. Если σ -связи образованы двумя p -электронами (p^2), то π -связи распадаются на два вида: две π -связи (по Кимболлу прочные) получаются из одного d - и одного p - или из двух d -электронов, а остальные две π -связи (слабые) образуются за счет одного d - и одного s - или двух других d -электронов.

При координационном числе четыре тетраэдрическая конфигурация возникает при гибридизации sp^3 - или d^3s -электронов. Остальные пять электронов дают π -связи: две прочные (d^2) и три слабые (d^3 или p^3). В случае гибридизации dsp^2 - или d^2p^2 -электронов четыре σ -связи направлены к углам квадрата. При этом могут образоваться еще четыре прочные π -связи.

Полная сводка результатов Кимболла приведена в табл. 162.

¹ K i m b a l l, J. Chem. Phys. 8, 188 (1940).

ТАБЛИЦА 162

Пространственное расположение связей и гибридизация

Координационное число	Конфигурация σ -связей	Электроны, участвующие в σ -связях	Электроны, участвующие в π -связях	
			прочных	слабых
2	Линейная	sp dp	p^2d^2 p^2d^2	— —
	Треугольная	p^2 ds d^2	dp или d^2 dp или d^2 dp или d^2	ds или d^2 p^2 или dp sp или p^2 или dp
3	Симметричная плоская (правильный треугольник)	sp^2 dp^2 d^2s d^3	pd^2 pd^2 pd^2 pd^2	d^2 d^2 p^2 p^2
	Плоская несимметричная	dsp	pd^2	pd или d^2
	Треугольная пирамида	p^3 d^2p	— —	d^4s или d^5 sp^2d^2 или p^2d
4	Тетраэдр	sp^3 d^3s	d^2 d^2	d^3 p^3
	Неправильный тетраэдр	d^2sp dp^3 d^3p	— — —	d s s
	Плоская симметричная (квадрат)	dsp^2 d^2p^2	d^3p d^3p	— —
	Четырехугольная пирамида (центральный атом в вершине)	d^4	d	sp или p^2
	Конфигурация $TeCl_4$: два присоединенных атома на одной линии с центральным и два в плоскости, перпендикулярной к этой линии ¹ .	p^3d d^2sp dp^3 d^4	d d d d	d^3 d^2p^2 sd^3 sp^3

¹ Дяткина, Acta physicochimica URSS, 20, 407 (1945).

Координационное число	Конфигурация σ -связей	Электроны, участвующие в σ -связях	Электроны, участвующие в π -связях	
			прочных	слабых
5	Бипирамида	dsp^3 d^3sp	d^2 d^2	d^2 p^2
	Четырехугольная пирамида (центральный атом в центре)	d^2sp^2 d^4s d^2p^3 d^4p	d d d d	pd^2 p^3 sd^2 sp^2
	Пятиугольная пирамида (центральный атом в вершине)	d^5	—	sp^2 или p^3
	Плоская симметричная (правильный пятиугольник)	d^3p^2	pd^2	—
6	Октаэдр	d^2sp^3	d^3	—
	Треугольная призма	d^4sp d^6p	— —	p^2d p^2s
	Треугольная антипризма	d^3p^3	—	sd
7	Октаэдр с одним лишним атомом в центре грани	d^3sp^3 d^5sp	— —	d^2 p^2
	Треугольная призма с одним лишним атомом в центре квадратной грани	d^4sp^2 d^4p^3 d^3p^2	— — —	dp ds ps
8	Додекаэдр	d^4sp^3	d	—
	Квадратная антипризма	d^5p^3	—	s
	Призма с двумя лишними атомами в центрах двух граней	d^5sp^2	p	—

67. Магнитные свойства

Важные сведения о валентных состояниях атомов в комплексах и о числе холостых электронов дает исследование магнитных свойств вещества. Переходим к краткому рассмотрению этого круга вопросов¹.

¹ Подробное изложение вопросов магнетизма можно найти в монографиях Van Vleck, *Electric and magnetic susceptibilities*, Oxford 1932; Блох, *Молекулярная теория магнетизма*, М. 1936.

Общую теорию и химический материал можно найти в монографиях: Клемм, *Магнетохимия*, Госхимиздат, М. 1939; Selwood, *Magnetochemistry*, N. Y. 1943.

Намагничивание обуславливает появление в каждом элементе объема магнитного момента

$$J = \sum M, \quad (1)$$

где J — магнитный момент единицы объема, M — момент отдельной частицы. J можно назвать магнитной поляризацией.

Обычно различают ферромагнитные, парамагнитные и диамагнитные вещества. Рассмотрение первых выходит за рамки этой книги.

В пара- и диамагнитных телах J пропорционально напряжению магнитного поля H :

$$J = \chi H. \quad (2)$$

Коэффициент χ носит название магнитной восприимчивости. У парамагнитных веществ χ положительно, т. е. направление намагничивания совпадает с направлением поля H (вещество втягивается в поле). У диамагнитных тел χ отрицательно, т. е. направление намагничивания противоположно направлению намагничивающего поля (вещество выталкивается из поля). Чтобы дать представление о порядке величины магнитной восприимчивости, укажем, что для типично диамагнитного вещества воды она равна при расчете на 1 г — $0,72 \cdot 10^{-6}$ CGS, для парамагнитного CuSO_4 — $+6 \cdot 10^{-6}$ CGS, а для ферромагнитных тел $\sim +40$ CGS (т. е. в миллион раз больше).

В классической теории диамагнетизма электрон в атоме рассматривается как круговой ток. Последнему отвечает свой магнитный момент. В магнитном поле, как показал Ланжевен, угловая скорость движения электрона несколько изменяется. Это соответствует появлению дополнительного магнитного момента, который направлен против поля. Интересно отметить, что квантовая механика, рассматривающая диамагнетизм существенно иначе, чем в примитивной классической теории, приводит в конечном итоге к такой же формуле для молярной диамагнитной восприимчивости, которую давала старая теория.

Диамагнетизм присущ всем веществам.

Паскаль¹ попытался интерпретировать опытный материал по диамагнитным восприимчивостям органических соединений с точки зрения аддитивности, наподобие аддитивности рефракций. Опыт показывает,

что в ряде случаев замена одного атома другим меняет диамагнитную восприимчивость на одну и ту же величину, как видно из табл. 163.

По идее Паскаля, диамагнитная восприимчивость молекулы равна сумме „восприимчивостей“ или инкрементов отдельных атомов. Однако для описания опытного материала Паскалю пришлось ввести дополни-

ТАБЛИЦА 163

Аддитивность диамагнитной восприимчивости

Вещество	$-10^6 \chi$	Разность
Этилацетат	55,2	17,1
Этилхлорацетат	72,3	
Ацетон	33,7	17,2
Хлорацетон	50,9	
Бензол	55,1	3 · 17,1
Трихлорбензол	106,5	

¹ См. статью Pascal в Grignard, *Traité de chimie organique*, v. 2 Paris 1936.

тельные слагаемые для двойных, тройных связей и т. д. Но в отличие от рефракции число таких добавочных инкрементов очень велико. Так, например, для одной этиленовой связи инкремент равен $+5,45 \cdot 10^{-6}$, для двух $+10,55 \cdot 10^{-6}$, а для трех этиленовых связей $+9,9 \cdot 10^{-6}$. Свой особый инкремент имеется у группы $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ ($+4,5 \cdot 10^{-6}$), у циклогексана ($+3,0 \cdot 10^{-6}$), у циклопентана ($+7,2 \cdot 10^{-6}$) и т. д. Совершенно различные инкременты приходится приписывать галогенам в моно-, ди- и полигалогидных соединениях. Так, если воспользоваться лишь одним инкрементом для каждого галогена, то отклонения от аддитивности составляют у CH_2Cl_2 9%, CH_2Br_2 10%, CH_2J_2 7%, CHCl_3 19%, CHBr_3 25%, C_2Cl_6 17%, C_2Br_6 31%, CBr_4 32% и т. д. Уже это одно показывает, что нет основания говорить о диамагнитной аддитивности в том смысле, например, в каком существует аддитивность рефракций. В последнем случае один инкремент для рефракции галогена дает по аддитивной схеме хорошее согласие с опытом как для моно-, так и для полигалогидных соединений.

Другая усложненная схема аддитивности, предложенная Греем и Круикшанком¹, еще менее удовлетворительна.

Атомы или молекулы парамагнитного вещества имеют определенные магнитные моменты. Намагничивание происходит благодаря тому, что моменты ориентируются в магнитном поле. Этот эффект зависит от температуры, поскольку тепловое движение расстраивает ориентацию. Классическая доквантовая теория парамагнетизма дана Ланжевеном. Впоследствии весь ход рассуждений Ланжевена был перенесен на ориентацию диполей в электрическом поле (Дебай). Уравнение Дебая было приведено выше (гл. X). В уравнение Ланжевена вместо электрического момента входит магнитный. Квантовая механика внесла существенные коррективы в теорию Ланжевена. Согласно квантовым представлениям возможны не любые, а лишь определенные ориентации моментов.

В общем случае магнитная восприимчивость вещества складывается из диамагнитной части χ_d , температурно зависимой парамагнитной части, вызванной ориентацией постоянных моментов χ_μ , и дополнительного небольшого парамагнитного слагаемого χ_R , не зависящего от температуры и обусловленного электронным возбуждением:

$$\chi = \chi_d + \chi_\mu + \chi_R. \quad (3)$$

Последний член является магнитным аналогом индуцированной электрической поляризации.

У молекул с постоянным магнитным моментом парамагнетизм, как правило, перекрывает диамагнетизм. Если же в молекуле благодаря компенсации отдельных магнитных моментов постоянный момент равен нулю, то она проявляет только диамагнитные свойства. В некоторых случаях, как, например, у KMnO_4 , $\chi_\mu = 0$, но χ_R больше, чем χ_d , так что это вещество проявляет слабый, независящий от температуры парамагнетизм.

¹ Gray, Cruickshank, Trans. Far. Soc. 31, 1491 (1935); см. также Clow, ibid. 33, 381 (1937).

Парамагнитная восприимчивость χ_μ в основном обусловлена электронами, так как магнитные моменты ядер настолько малы, что в первом приближении ими можно пренебречь. Электрон участвует в магнетизме двояко. Он обладает, во-первых, собственным магнитным моментом (магнетизм спина) и, во-вторых, магнитным моментом, обусловленным движением относительно ядра (в теории Бора это представлялось наглядно как вращение по определенным орбитам вокруг ядра; поэтому говорят об орбитальном магнетизме). Таким образом, с каждым электроном в атоме или молекуле ассоциируются два магнитных момента: спиновый и орбитальный.

Магнитные моменты определенным образом связаны с механическими. Механический орбитальный момент электрона может принимать значения:

$$p = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad \text{где } l = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (4)$$

В теории Бора величина магнитного орбитального момента электрона получается следующим образом. Вращающийся по боровской орбите электрон эквивалентен замкнутому электрическому току, сила которого равна $e\nu$ (ν — число оборотов электрона в секунду, e — заряд). Такому току отвечает магнитный момент, равный произведению площади, обтекаемой током (πr^2), на силу тока, или

$$\mu = \pi r^2 e \nu. \quad (5)$$

Из уравнений

$$p = mvr \quad (6)$$

и

$$v = 2\pi\nu r \quad (7)$$

следует, что

$$p = 2\pi m \nu r^2. \quad (8)$$

Согласно (5) и (8)

$$\frac{\mu}{p} = \frac{e}{2m}. \quad (9)$$

Из (4) следует, что

$$\mu = \frac{ep}{2m} = \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{4\pi m} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B, \quad (10)$$

или при переходе к электромагнитным единицам

$$\mu = \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{4\pi mc}. \quad (11)$$

Величина $\frac{eh}{4\pi m}$ обозначается обычно μ_B и носит название *магнетона Бора*. Последний равен $0,9273 \cdot 10^{-20}$ эрг/гаусс.

Механический спинмомент электрона равен:

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi}. \quad (12)$$

Магнитный спинмомент электрона равен:

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B. \quad (13)$$

Таким образом

$$\frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e}{m}, \quad (14)$$

т. е. в два раза больше, чем в (9).

В атоме с N электронами имеется $2N$ векторов магнитных моментов (N спиновых и N орбитальных). Результирующий магнитный спиновый момент равен:

$$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)}\mu_B, \quad (15)$$

где S — полное квантовое число спина ($\frac{1}{2}$ для одного электрона, 0 для двух с антипараллельными спинами, 1 для двух с параллельными спинами, $\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$ для трех электронов и т. д.).

Результирующий орбитальный магнитный момент равен:

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B, \quad (16)$$

где L — квантовое число полного орбитального момента. Если, например, имеются два электрона: один с побочным квантовым числом l_1 и другой с l_2 , то L может принимать все целочисленные значения от $|l_1 + l_2|$ до $|l_1 - l_2|$. По аналогичному правилу происходит сложение и в случае нескольких электронов.

Суммарный спинмомент и суммарный орбитальный момент атома складываются в один полный момент, характеризующийся новым квантовым числом J , которое может принимать значения:

$$|L + S|, |L + S - 1|, |L + S - 2| \dots |L - S + 1|, |L - S|.$$

Так, например, если $L = 2$, а $S = \frac{3}{2}$, то J может равняться $\frac{7}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ и $\frac{1}{2}$.

Результирующий полный магнитный момент атома равен:

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B, \quad (17)$$

где g — так называемый фактор Ланде, равный:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (18)$$

Полный механический момент равен:

$$P_J = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (19)$$

и

$$\frac{\mu_J}{P_J} = \frac{ge}{2m}. \quad (20)$$

Как нетрудно видеть из (18) в случае $L = 0$, т. е. когда весь магнетизм обусловлен спином,

$$g = 2, \quad (21)$$

а при $S = 0$ (чисто орбитальный магнетизм)

$$g = 1. \quad (22)$$

Отношение магнитного и механического моментов может быть найдено опытным путем из гиромангнитного эффекта (вращение при намагничивании — опыты Эйнштейна и де Гааза и намагничивание при вращении — опыты Барнета). Если это отношение для некоторого вещества равно $\frac{e}{m}$, то это значит, что магнетизм обусловлен спином; если оно в два раза меньше, то магнетизм вызван орбитальным движением; промежуточное значение показывает, что магнетизм вещества частью обусловлен спином и частью орбитой.

У всех атомов или ионов с заполненными оболочками

$$S = 0; L = 0,$$

следовательно

$$J = 0,$$

и магнитные моменты равны нулю.

У атомов или ионов с холостыми электронами имеются отличные от нуля постоянные магнитные моменты. Парамагнетизм обусловлен в этих случаях исключительно незаполненной оболочкой, так как замкнутые слои не приносят ничего в магнитный момент. Пользуясь значениями L , S и J , можно вычислить по формуле (17) магнитные моменты атомов и ионов с холостыми электронами.

Для нас, однако, интерес представляют магнитные моменты не свободных атомов и ионов, а химических соединений. Магнитные моменты большого числа молекул равны нулю. Из рассмотренных до сих пор соединений парамагнитными были только NO (с нечетным числом электронов, один из которых неизбежно холостой) и O₂ (гл. VII).

Ряд соединений элементов с d - и f -электронами обладает постоянными магнитными моментами. Это относится, например, к FeCl₂. У Fe уже в основном состоянии имеются четыре холостых электрона. В валентных состояниях Fe холостых электронов может быть еще больше. Однако в молекуле FeCl₂ есть только две связи Fe—Cl. При образовании этих связей, каков бы ни был их характер (ионные, ковалентные, промежуточные), используются только два холостых электрона атома железа. Если связи ионные, то эти электроны переходят от железа к хлору и образуют два иона Cl⁻ с замкнутой электронной оболочкой. Если же связи ковалентные, то электроны атома железа образуют пары с холостыми электронами атомов хлора. Так или иначе два электрона атома железа исключаются из участия в магнетизме. Такое состояние Fe с двумя электронами, занятыми в связях, мы будем обозначать Fe^{II}. Остальные холостые электроны атома Fe остаются при этом неспаренными и обуславливают магнитный момент молекулы.

Таким образом, момент FeCl₂ следует сравнивать с вычисленным моментом атома железа, у которого выключено два электрона, например с моментом Fe⁺⁺. Следует подчеркнуть еще раз, что совпадение отнюдь не означает, что связь в FeCl₂ чисто ионная. Такое сравнение позволяет лишь установить число холостых электронов в молекуле¹.

¹ Точно так же с опытным диамагнетизмом ZnCl₂ совместимы как ковалентная структура, так и ионная. В первой из них два холостых s - и p -электрона Zn ($d^{10}sp$) насыщают свои спины в ковалентных связях, а во второй — все наличные ионы Zn⁺⁺ (d^{10}) и Cl⁻ диамагнитны. Но, с другой стороны, в некоторых случаях магнитные данные позволяют сделать вывод о преалирующих

Известны, например, магнитные моменты сульфатов редкоземельных элементов. Сопоставим их с моментами соответствующих ионов, вычисленными по формуле (17).

Электронные конфигурации и значения L , S и J этих ионов приведены в табл. 164 вместе с вычисленными величинами магнитных моментов, выраженными в магнетонах Бора.

ТАБЛИЦА 164

Магнитные моменты сульфатов редкоземельных элементов (μ_B)

Атом	Электронная конфигурация иона сверхзаполненных оболочек	S	L	J	Вычисленный магнитный момент $\mu = g \sqrt{J(J+1)}$	Опытный магнитный момент
La ^{III}	—	0	0	0	0	Диамагнитен
Cl ^{III}	f^1	$1/2$	3	$5/2$	2,54	2,50
Pt ^{III}	f^2	1	5	4	3,58	3,55
Nd ^{III}	f^3	$3/2$	6	$9/2$	3,62	3,59
Sm ^{III}	f^5	$5/2$	5	$5/2$	0,84	1,47
Fu ^{III}	f^6	3	3	0	0	3,38
Gd ^{III}	f^7	$7/2$	0	$7/2$	7,94	8,03
Tb ^{III}	f^8	3	3	6	9,7	9,3
Dy ^{III}	f^9	$5/2$	5	$15/2$	10,6	10,55
Ho ^{III}	f^{10}	2	6	8	10,6	10,4
Er ^{III}	f^{11}	$3/2$	6	$15/2$	9,6	9,5
Tu ^{III}	f^{12}	1	5	6	7,6	7,35
Yb ^{III}	f^{13}	$1/2$	3	$7/2$	4,5	4,5
Lu ^{III}	f^{14}	0	0	0	0	Диамагнитен

структурах. В случае PtCl₂ в ковалентной структуре в связях используются два холостых электрона Pt в основном состоянии атома d^9s , так что больше холостых электронов не остается. В ионной структуре ионы хлора диамагнитны, а ион Pt⁺⁺ (d^8) в основном состоянии имеет два холостых электрона. Образование диамагнитного иона Pt⁺⁺ со спариванием всех восьми электронов в четырех d -ячейках требует дополнительной затраты энергии, и соответствующая диамагнитная ионная структура энергетически менее выгодна. Опытный диамагнетизм PtCl₂ показывает, что условия в молекуле диктуются ковалентной структурой. Из ионных структур осуществляется та, которая может принять участие в резонансе с ковалентной, а именно менее выгодная структура с необычным диамагнитным ионом Pt⁺⁺. Точно так же, как будет видно в дальнейшем, и в комплексных соединениях в некоторых случаях наблюдаемый магнетизм совместим со всеми структурами от предельно ковалентных до предельно ионных (например, в цианидах и аммиакатах хрома), а в других случаях, как, например, в Co(NH₃)₆Cl₃, опытный магнитный момент указывает на то, что имеются доминирующие структуры, совместимые с наблюдаемым магнетизмом, а структуры других типов пренебрегаются в отношении суммарного спина к доминирующим, хотя это требует дополнительной затраты энергии, например, на принудительное спаривание электронов в атоме.

В последнем столбце даны опытные значения μ для твердых сульфатов. Совпадение, как видно, очень хорошее¹.

Следует указать также, что величины g , вычисленные по формуле (18) и найденные из гиромагнитного эффекта, хорошо согласуются друг с другом (табл. 165).

Сложнее обстоит дело у элементов в ряду железа. Относящиеся сюда данные приведены в табл. 166. В этом случае нет совпадения между вычисленными моментами ионов по формуле (17) и опытными моментами молекул. Полный магнитный момент иона, определяемый величиной вектора J , результирующего из L и S , не равен моменту атома в молекуле. В последнем столбце табл. 166 приведены значения моментов, вычисленных по формуле (15), в которой учитывается

ТАБЛИЦА 165

Фактор Ланде, определенный из гиромагнитного эффекта

Атом	$g_{\text{выч}}$	$g_{\text{опыт}}$
Nd ^{III}	0,73	0,78
Gd ^{III}	2,00	2,12
Dy ^{III}	1,32	1,36

ТАБЛИЦА 166
Магнитный момент солей переходных элементов (μ_B)

Атом	Электронная конфигурация сверхзаполненных оболочек	Число холостых электронов	S	L	J	$\mu_j = g\sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{\text{опыт}}^2$	$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)}$
Mn ^{VI}	d^1	1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	1,55	K ₂ MnO ₄ 1,71 BaMnO ₄ 1,80	1,73
V ^{III}	d^2	2	1	3	2	1,63		2,83
Cr ^{III} , Mn ^{IV} , V ^{II}	d^3	3	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	0,78	CrCl ₃ 3,81 Cr ₂ O ₃ · 7H ₂ O 3,85 2KCl · MnCl ₄ 3,89	3,88
Mn ^{III}	d^4	4	2	2	0	0	Mn ₂ (SO ₄) ₃ 5,19 <i>p</i> MnCl ₈ 5,08 <i>p</i>	4,90
Mn ^{II} ; Fe ^{III}	d^5	5	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	5,91	MnCl ₂ 5,65—5,92 MnSO ₄ 5,90 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 5,86	5,91
Fe ^{II}	d^6	4	2	2	4	6,76	FeCl ₂ 5,23; FeSO ₄ 5,26	4,90
Co ^{II}	d^7	3	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	6,68	CoCl ₂ 5,04 CoSO ₄ 5,04—5,25	3,88
Ni ^{II}	d^8	2	1	3	4	5,61	NiCl ₂ 3,24—3,42 NiSO ₄ 3,42	2,83
Cu ^{II}	d^9	1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3,56	CuCl ₂ 2,02 CuSO ₄ 2,01	1,73

¹ Об отклонениях в случае самария и европия см. указанные выше молекулы (стр. 418).

² Индекс p означает, что момент измерен в растворе.

только спиновый, а не орбитальный магнетизм (т. е. 1,73 μ_B для одного холостого электрона; 2,83 — для двух; 3,88 — для трех; 4,91 — для четырех и 5,90 — для пяти). Теперь совпадение с опытом несравненно лучше. Наблюдаемые моменты, как правило, близки к вычисленным. Опытные величины обычно несколько больше расчетных.

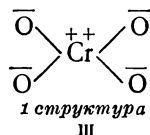
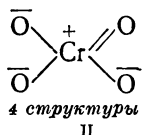
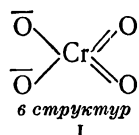
Создается впечатление, что у этих атомов проявляется главным образом спиновый магнетизм, но не орбитальный. Последний, как говорят, „снимается“. В качестве причины обычно указывают на влияние полей соседних атомов молекул и ионов. В случае редкоземельных элементов глубоко сидящие f -электроны сильно экранированы внешними слоями и поэтому должны быть менее подвержены действию полей соседних атомов и молекул. Это, повидимому, обуславливает совпадение моментов молекул с вычисленными μ_B ионов.

Незначительная доля участия орбитального магнетизма, которая еще имеется у атомов, сильно зависит от ряда факторов, например от окружающих групп, разбавления и т. д. Магнитный момент Ni^{II} и Cu^{II} уменьшается при комплексообразовании¹, приближаясь к значению чисто спинового момента (от 3,42 до 3,09 μ_B для Ni^{II} и от 2,01 до 1,85 μ_B для Cu^{II}).

В большинстве случаев магнитные данные позволяют судить о числе холостых электронов². Исключение составляют соли кобальта. Момент $CoCl_2$ (повидимому, частично включающий магнетизм орбитального происхождения), равный 5,04 μ_B , превышает вычисленный не только для трех, но и для четырех холостых электронов. У кобальта, два электрона которого заняты в связях, вообще не может быть четного числа неспаренных электронов. В комплексных соединениях кобальта, где, повидимому, имеется такое же количество неспаренных электронов, как и в $CoCl_2$, моменты заметно варьируют [например, $Co(N_2H_4)_2(CH_3COO)_2$ 4,56 μ_B ; $Co(N_2H_4)_2Cl_2$ 4,93 μ_B ; $Co(N_2H_4)_2SO_3 \cdot H_2O$ 4,31 μ_B ; $Co(NH_3)_6Cl_2$ 5,3 μ_B].

Магнитные данные являются одним из доказательств реальности валентных состояний с большим числом холостых электронов (табл. 167).

У соединений Cr^{III} , например, в $CrCl_3$, в связях используются три электрона, кроме того, еще три остаются, как показывает магнитный момент, неспаренными, так что исходным является состояние хрома с шестью холостыми электронами (d^5s). В других соединениях хрома в связях могут участвовать и больше трех электронов. Ион CrO_4^{--} можно представить как наложение следующих наиболее существенных структур:



¹ Russel, Cooper, Vosburgh, J. Am. Ch. Soc. 65, 130 (1943).

² У переходных элементов второго и третьего больших периодов (Mo—Pd, W—Pt) картина более сложна, см. Schüth, Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 220, 193 (1934); Klemm, Frischmuth, ibid. 230, 220 (1937); Klemm, Steinberg, ibid. 227 (1936).

ТАБЛИЦА 167

Исходные состояния атомов при образовании молекул

Соединение	Число электронов, занятых в связях	Число холостых электронов	Число холостых электронов в исходном валентном состоянии		
Cr, Mo {	CrCl ₃	3	3	} 6	
	K ₂ CrO ₄	6	0		
	MoF ₅	5	1		
	MoF ₆	6	0		
Mn {	MnCl ₂	2	5	} 7	
	MnCl ₃	3	4		
	MnCl ₄	4	3		
	K ₂ MnO ₄	6	1		
	KMnO ₄	7	0		
Fe, Os {	FeCl ₂	2	4	} 6	
	FeCl ₃	3	5		} 8
	OsF ₈	8	0		
Co {	CoCl ₂	2	3	} 5 7 или 9	
	CoCl ₃	3	4 или 6		
Ni, Pt {	NiCl ₂	2	2	} 4	
	PtCl ₄	4	0		
Cu, Au {	CuCl	1	0	} 1 3	
	CuCl ₂	2	1		
	AuCl ₄	3	0		

Во всех этих структурах, как и в других возможных, в связях используются все шесть электронов хрома. В предельной ковалентной структуре (1) все они дают гомеополарные связи; в других валентных схемах часть электронов хрома занята в ковалентных связях, а остальные переходят к атомам кислорода, спариваясь с электронами последнего. Тетраэдрическая конфигурация указывает на то, что четыре σ -связи образованы d^3s -электронами, а π -связи двумя оставшимися d -электронами (табл. 162).

Другие элементы той же группы, как молибден и вольфрам, дают галогениды с четырьмя, пятью или шестью атомами галогена (MoCl₄, WJ₄, MoCl₅, WB₅, MoF₆, WCl₆).

Соединения марганца построены на основе атома марганца с семью холостыми электронами. Все семь электронов используются в KMnO_4 . В K_2MnO_4 в связях занято шесть электронов, и остается один неспаренный. В MnCl_4 есть четыре связи и три холостых электрона, в MnCl_3 три связи и четыре неспаренных электрона. Наконец, в MnCl_2 два электрона участвуют в связях, а пять остаются холостыми. Во всех случаях исходное состояние марганца, повидимому, d^5sp .

Железо имеет четыре холостых электрона как в основном состоянии в атоме (d^6s^2), так и в FeCl_2 . Это означает, что в FeCl_2 железо находится в валентном состоянии d^6sp , причем из шести холостых электронов два используются в связях. В FeCl_3 помимо трех электронов, занятых в связях, есть еще, как показывают магнитные данные, пять неспаренных, так что исходное состояние это Fe с восемью холостыми электронами. У осмия, например, в OsO_4 и OsF_8 все восемь электронов используются в связях.

Если магнитный момент CoCl_2 отвечает трем холостым электронам, то Co находится в состоянии d^7sp . В соединениях Co^{III} магнитные моменты равны 5—7 μ_B , т. е. соответствуют четырем или шести неспаренным электронам, так что кобальт находится в состоянии d^6sp^2 ($N=7$) или d^6sp^3 ($N=9$).

Для никеля исходным является обычно состояние с четырьмя неспаренными электронами d^8sp . В NiCl_2 два из них дают связи и два остаются холостыми. В PtCl_4 все четыре электрона Pt в состоянии d^8sp заняты в связях.

Для меди характерны два типа соединений—диамагнитные, типа CuCl , и парамагнитные, как CuCl_2 , CuSO_4 и др. В соединениях первого рода единственный холостой s -электрон меди (состояние $d^{10}s$) дает химическую связь. В солях двухвалентной меди (состояние d^9sp) в связях используются только два из трех холостых электронов, повидимому, s и p . Третий, d -электрон, остается холостым и обуславливает парамагнетизм.

В AuCl_3 в связях используются три электрона и это соединение диамагнитно.

Эти примеры показывают, что в ряде соединений элементов с d -электронами (CuCl_2 , FeCl_2 и др.) сохраняется значительное количество холостых электронов. У атома с s - и p -электронами, как правило, холостые электроны стремятся дать связь с другими атомами, поскольку это приводит к значительному выигрышу обменной энергии. В этих случаях молекулы с холостыми электронами относительно устойчивы только тогда, когда имеются дополнительные стабилизирующие факторы.

Так, в органических свободных радикалах типа трифенилметила или трибифенилметила стабилизация обусловлена делокализацией холостых электронов и резонансом большого числа структур, дающим выигрыш энергии.

Молекулы с неспаренными d -электронами это тоже своеобразные свободные радикалы. Возникает вопрос о причинах относительной устойчивости этих молекул.

Мы полагаем, что это явление можно объяснить с точки зрения внутриаомного резонанса. Точно так же, как существует обмен электронов между разными атомами, имеется обмен электронов между раз-

ными ячейками одного атома. В первом случае обменные интегралы отрицательны, и поэтому обмен электронов с антипараллельными спинами приводит к понижению энергии, а с параллельными — к повышению. Внутри атома, напротив, обменные интегралы положительны и стабилизацию дает обмен электронов с параллельными спинами¹. Это явление обуславливает энергетику атомов. При образовании химических связей условия внутриатомного резонанса могут изменяться. Если холостой электрон атома вступает в связь с холостым электроном другого атома, то при этом, конечно, выигрывается энергия связи, но могут стать менее благоприятными условия обмена внутри атома. В этом, повидимому, заключается физическая причина возможности сохранения холостых электронов в простых и комплексных молекулах. Образование связей будет иметь место только в том случае, если выигрываемая энергия связи значительна и компенсирует потерю энергии внутриатомного обмена. Но есть ряд факторов, уменьшающих энергии связей атомов с *d*-электронами. Во-первых, электроны присоединяющихся атомов отталкиваются от несвязанных с ними электронов центрального атома. Наличие большого числа электронов во внешней оболочке атомов с *d*-электронами приводит к тому, что энергия отталкивания велика. Это вызывает понижение энергии образования. Во-вторых, имеет место отталкивание и между электронами присоединенных атомов. Оно особенно велико при небольших размерах центрального атома и больших размерах присоединенных атомов. Это является одной из причин, почему высокие валентности проявляются, главным образом, во фторидах, а не в других галогенидах и у атомов пятого и шестого периодов, а не четвертого.

Уменьшает стерические факторы также наличие кратных связей. Хром, например, шестивалентен только в CrO_4^{--} , где нужно разместить вокруг центрального только четыре атома, а Mo и W дают MoF_6 , WF_6 и т. д. OsF_8 существует, а FeF_8 или OsCl_8 не обнаружены².

Вместе с тем наличие неспаренных электронов позволяет понять явление комплексообразования как взаимодействие с новыми атомами или группами с использованием оставшихся электронов. В этом смысле стабилизация при комплексообразовании не представляет чего-либо удивительного. Возможность кратных связей с такими группами, как CO, CN, NO и т. д., позволяет центральному атому использовать большое число валентных электронов в связях с небольшим числом окружающих атомов, что более благоприятно в стерическом отношении.

¹ Heisenberg, Z. Physik 39, 499 (1926).

² Можно указать еще, что, например, шесть электронов хрома в состоянии d^5s , повидимому, не приспособлены к образованию шести гибридных эквивалентных σ -связей. Но, образуя кратные связи, например, четыре σ - и две π -, как в CrO_4^{--} , хром может использовать все шесть электронов. С этой точки зрения интересно, что по данным Брауне и Пиннова [Braune, Pinnow, Z. phys. Chem. B. 35, 239 (1937)] в WF_6 и MoF_6 октаэдр атомов фтора вокруг центрального атома искажен. В этих молекулах атомы фтора можно разделить на три группы (по два в каждой группе), расположенных на разных расстояниях от металла. Но по данным Эвенса и Листера (Ewens, Lister, Trans. Far. Soc. 34, 1358 (1938)) в WCl_6 атомы хлора образуют правильный октаэдр, а в MoCl_5 бипирамиду. Вопрос об эквивалентности или неэквивалентности связей в этих соединениях требует дальнейшего исследования.

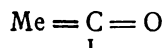
68. Карбонилы металлов

В карбонилах, в отличие от типичных комплексов, нет внешней сферы. Все карбонилы диамагнитны, т. е. не имеют постоянного момента. Это указывает на то, что все холостые электроны атома металла насыщают свои спины в молекуле. Естественно полагать, что электроны металла спарены с электронами CO, так что образуются химические связи с выигрышем энергии. Спаривание всех холостых электронов металла между собой, напротив, потребовало бы затраты энергии.

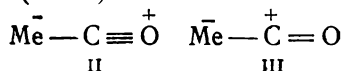
Из спектроскопических данных известно, что спаривание только двух *d*-электронов в атоме железа требует затраты 59 ккал, в кобальте 47 ккал и в никеле 38 ккал.

Диамагнетизм карбониллов показывает, что нельзя рассматривать карбонилы как координационные соединения, существующие за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия металла с CO. В карбонилах имеются химические связи за счет обмена электронов металла и CO. Электронографические данные позволяют сделать вывод, что в карбонилах атома металл связан с углеродом, а не с кислородом.

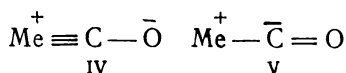
Для молекулы CO характерен резонанс трех состояний: $C \equiv O$; $\overset{+}{C} \equiv \overset{-}{O}$; $\overset{+}{C} - \overset{-}{O}$. Существенно, что в связи CO с атомом металла также возможен ряд структур с разными валентными состояниями Me, C и O. Молекула CO может дать двойную связь с металлом за счет спаривания двух электронов металла с двумя электронами углерода (I):



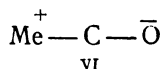
Кроме того, CO может отдать один электрон и перейти в состояние положительного иона ($-C \equiv \overset{+}{O}$; $-\overset{+}{C} = O$) с одним холостым электроном. Если у атома металла есть свободная ячейка и он способен повысить свою валентность, присоединяя электрон, то может возникнуть ординарная связь (II и III):



Эта связь фактически осуществляется за счет двух электронов CO, которые двигаются в поле двух ядер (семиполярная или донорно-акцепторная связь; донором является молекула CO, поставляющая два электрона, а акцептором — атом металла с пустой ячейкой). Связь возникает в этих структурах без электронов атома металла. CO может также функционировать в виде отрицательного иона с образованием ординарной или тройной связи с атомом металла (IV и V):



Менее вероятна структура (VI):



В этих структурах металл участвует в связи либо одним, либо тремя электронами и, кроме того, отдает еще один электрон кислороду или углероду. В карбонилах представлены все приведенные структуры (I—VI). Существенно, что в карбонилах металл дает для связи всегда четное число электронов:

0 — в структурах II и III, где атом металла представляет пустую ячейку,

2 — в структурах I, V, VI,

4 — в структуре IV.

Ниже приведены формулы карбонилы металлов¹ и найденные из электронограмм расстояния металл — углерод:

Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	неизв.	$\text{Fe}(\text{CO})_5$		$\text{Ni}(\text{CO})_4$
Cr—C		Fe—C		Ni—C
1,92 Å		1,84 Å		1,82 Å
		$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	
		$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	
Mo	Ma	Ru		
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	неизв.	$\text{Ru}(\text{CO})_5$		
Mo—C		$\text{Ru}_2(\text{CO})_9$		
2,08 Å		$[\text{Ru}(\text{CO})_4]_n$		
W	Re			
$\text{W}(\text{CO})_6$				
W—C				
2,06 Å	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$			

Интересно отметить, что атомы металла с четным числом внешних *d*- и *s*-электронов (Cr—6, Fe—8, Ni—10, Mo—6, Ru—8, W—6) дают карбонилы. Но в литературе не описаны карбонилы металлов с нечетным числом *d*- и *s*-электронов (Mn—7, Co—9, Rh—9), которые содержали бы один атом металла. Они, повидимому, менее устойчивы.

Атомы MeCO в карбонилах лежат на одной прямой, как и должно быть в соединениях углерода, образующего две двойных или одну ординарную и одну тройную связи. Расстояние CO равно 1,15 Å (в молекуле CO—1,13 Å). По данным Андерсона в раман-спектре $\text{Ni}(\text{CO})_4$ есть частота 2038 см^{-1} , отвечающая, повидимому, колебанию C—O. В окиси углерода частота колебания равна 2158 см^{-1} . Уменьшение частоты является указанием на то, что в карбонилах по сравнению с исходной CO несколько понижен вес структуры с тройной связью.

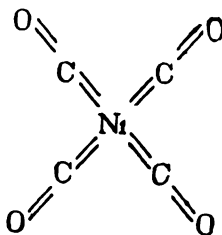
Паулиг указывает на то, что расстояния Me—C (табл. 167) на 0,1—0,2 Å меньше сумм ковалентных радиусов для ординарных связей. Из этого он делает вывод о наличии структур с кратными связями. Аргументация, основанная на сравнении расстояний с суммами радиусов, недостаточна, так как ковалентные „радиусы“ атомов металлов являются скорее фиктивными величинами. Однако вывод о частично кратной связи MeC, повидимому, правилен, поскольку он находится в согласии со свойствами карбонилы.

¹ Соединения щелочных и щелочноземельных металлов с формулой $\text{Me}_n(\text{CO})_n$ являются, как установлено для $\text{K}_6(\text{CO})_6$, фенолятами гексагидроксибензола.

Теплота образования $\text{Fe}(\text{CO})_{5\text{газ}}$ из $\text{Fe}_{\text{газ}}$ и $5\text{CO}_{\text{газ}}$ равна 138 ккал, а $\text{Ni}(\text{CO})_{4\text{газ}}$ из $\text{Ni}_{\text{газ}}$ и $4\text{CO}_{\text{газ}}$ — 121 ккал. Это дает для энергии одной связи $\text{Me} - \text{CO}$ 28 — 30 ккал. Фактическая энергия связи $\text{Me} - \text{C}$, вероятно, больше, так как энергия CO в карбониле меньше, чем в свободной CO . Группа CO в молекуле $\text{Me}(\text{CO})_n$ имеет более „карбонильный“ характер, чем в окиси углерода. Кроме того, при образовании карбонила тратится энергия на возбуждение валентного состояния металла.

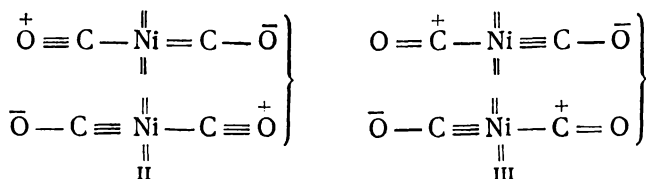
У атома никеля имеется десять внешних электронов. Из них максимум восемь могут быть холостыми. Никель дает тетракарбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Четыре группы CO образуют правильный тетраэдр (четыре σ -связи с гибридизацией sp^3 или d^3s).

В $\text{Ni}(\text{CO})_4$ возможны четыре двойные связи (I):



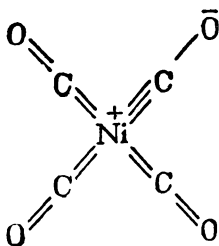
I

В каждой паре двойных связей следует также учесть резонанс с состояниями (II и III):



Пятая группа CO не присоединяется, так как у никеля нет больше ни холостых электронов, ни свободных p -ячеек, куда могли бы перейти электроны от CO с повышением валентности металла.

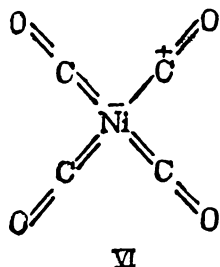
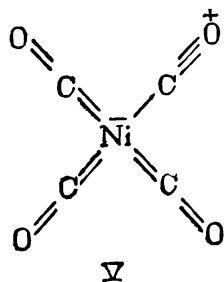
Никель может также фигурировать в качестве однозарядного положительного иона с девятью холостыми электронами. Это приводит к четырем структурам типа:



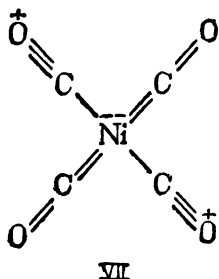
IV

В однозарядном отрицательном ионе никеля максимальное число холостых электронов равно семи.

Это может осуществиться в структурах (V и VI):



Кимболл¹ указывает, что при тетраэдрической конфигурации только две π -связи могут быть прочными (табл. 162). В связи с этим он предлагает структуру (VII):



Во всяком случае молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ резонирует между большим числом структур с разной локализацией π -связей и зарядов. Осуществляются разные состояния с валентностью никеля от 9 до 6.

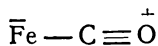
В соединениях элементов с d -электронами понятие валентности должно быть расширено. В таких молекулах, как H_2O или NH_3 , можно говорить о двухвалентном кислороде или трехвалентном азоте, поскольку эти состояния являются преобладающими, а другие состояния (например, с одновалентным отрицательным кислородом) представлены слабее.

У комплексообразующих атомов дело обстоит совсем иначе. Структуры с девяти-, восьми-, семи- и т. д. валентным никелем в $\text{Ni}(\text{CO})_4$, повидимому, мало отличаются по энергиям. Некоторые состояния могут быть представлены с близкими весами. Поэтому трудно выделить доминирующую структуру и преобладающую валентность. В таких соединениях можно говорить о размазанной валентности.

Все восемь внешних электронов железа или рутения могут быть неспаренными (d^5sp^2). Это дает возможность присоединения четырех молекул CO . Однако при этом у железа остается одна пустая p -ячейка,

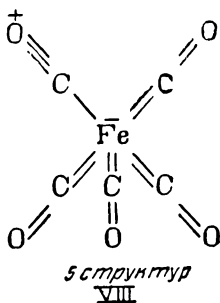
¹ Kimball, l. c.

это позволяет пятой молекуле CO присоединиться с образованием связи

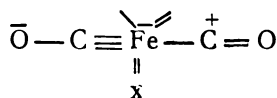
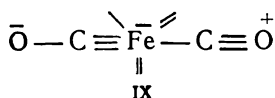


за счет двух электронов CO.

В пентакарбониле железа (или рутения) доминируют, повидимому, следующие пять структур¹

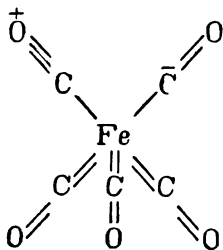


Кроме того, как всегда, возможен резонанс в каждой паре двойных связей (IX и X):



Пять групп CO в пентакарбониле образуют бипирамиду: три CO располагаются вокруг металла в плоскости в виде правильного треугольника, одна группа CO над этой плоскостью и одна — под ней (в σ -связях участвуют dsp^8 - или d^3sp -электроны). В такой симметричной модели дипольный момент должен равняться нулю. Бергман и Энгель² и Граффундер и Гейман³ нашли, что момент составляет 0,6 — 0,8 D. Возможно,

¹ Структуры с восьмивалентным незаряженным железом



менее вероятны, так как при этом отрицательный заряд находится у C, а не у O.

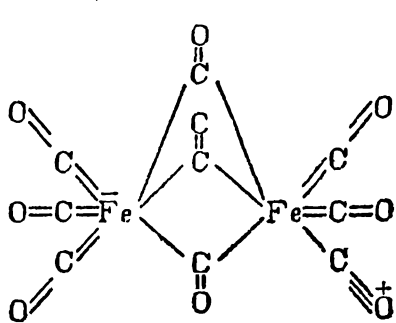
² Bergmann, Engel, Z. phys. Chem. B. 13, 232 (1931).

³ Graffunder, Heumann, ibid. 15, 377 (1932).

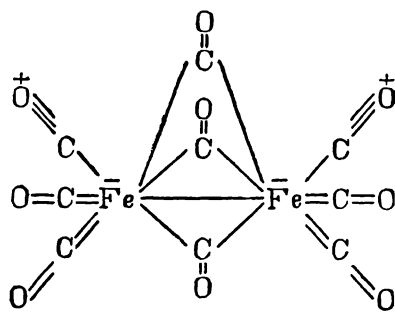
что это обусловлено атомной поляризацией (как в симметричном тринитробензоле, хлораниле и др.).

Известен карбонил железа состава $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Конфигурация атомов в молекуле установлена рентгенографически Поуэллом и Эвенсом¹.

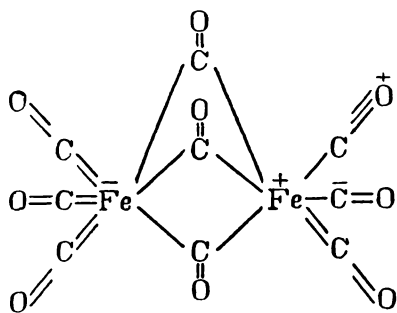
При такой конфигурации возможны структуры следующих типов (XI — XIII):



8 структур
XI



9 структур
XII

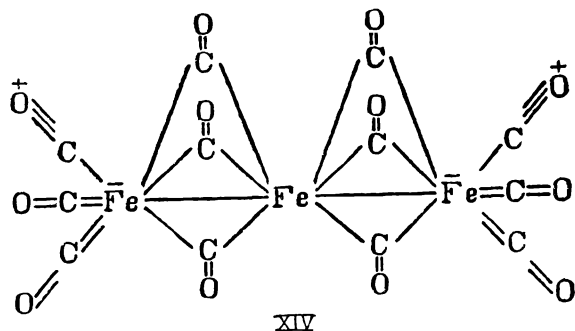


6 структур
XIII

Рентгенографические данные указывают на отличие внешних и внутренних (соединяющих два атома железа) групп CO. Расстояния CO в последних (1,3 Å) свидетельствуют о сильно „карбонильном“ характере этих связей (отсутствие структур с тройной связью $\text{C} \equiv \overset{+}{\text{O}}$), расстояния во внешних группах CO такие же, как в остальных карбонилах (1,15 Å). Связь $\text{Fe} - \text{C}_{\text{внутр.}}$ — ординарная (1,9 Å), а в $\text{Fe} - \text{C}_{\text{внешн.}}$ представлены также структуры с двойной связью (1,8 Å). Расстояние между атомами железа (2,46 Å) примерно такое же, как в металле (2,48—2,52 Å), что указывает на наличие взаимодействия. Кроме того, угол FeCFe равен 87° , т. е. очень сильно уменьшен по сравнению с нормальным валентным углом атома углерода, имеющего трех соседей (120°). Такое искажение угла может быть обусловлено стягивающим действием связи $\text{Fe} - \text{Fe}$.

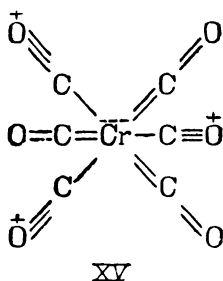
¹ Powell, Ewens, J. Chem. Soc. (London), 286 (1939).

Для $\text{Fe}_3(\text{CO})_2$ возможны, например, структуры типа (XIV):



Шесть холостых электронов атома хрома, молибдена или вольфрама могут образовать три двойные связи с тремя молекулами CO. Остаются еще три свободные *p*-орбиты.

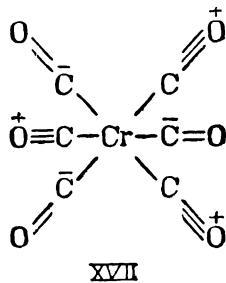
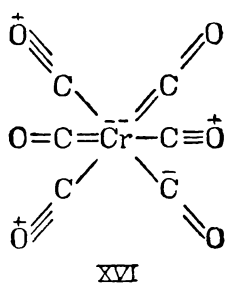
Это делает возможным присоединение еще трех молекул CO (XV):



Возможно много таких структур с разной локализацией обычных и тройных связей.

Отличительной чертой хрома является то, что, как будет видно дальше, в комплексных соединениях он часто фигурирует в виде иона Cr^{+} . В связях $\text{Cr}^- - \text{C} \equiv \text{O}^+$ имеет место движение пары электронов CO в поле ядер Cr и C. Может быть по этой причине лишние электроны у Cr меньше „мешают“ друг другу.

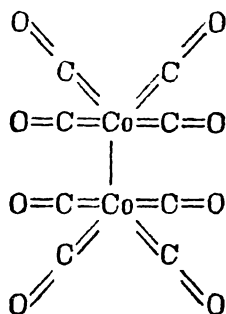
Структуры типа (XVI) или (XVII)



в которых отрицательные заряды рассредоточены между группами CO, также возможны, но должно быть менее вероятны. В гексакарбонилах шесть групп CO образуют правильный октаэдр (d^2sp^3 -гибридизация).

Кобальт с его девятью электронами не дает карбонила с одним атомом металла. Если бы образовался тетракарбонил, то при этом один электрон остался бы неиспользованным.

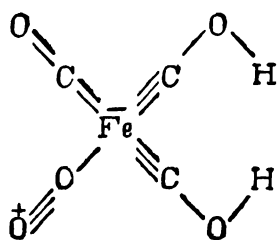
Возникает $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, в котором два тетракарбонильных радикала соединены, повидимому, связью $\text{Co}-\text{Co}$, как, например, в структуре (XVIII):



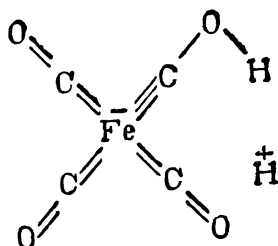
XVIII

Известны гидриды карбонилы $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$. Структуры их исследовались Эвенсом и Листером¹ при помощи дифракции электронов. Точное определение положения атома водорода невозможно из-за малой рассеивающей способности последнего, но вся совокупность данных показывает, что водород соединен с кислородом CO-группы, а не непосредственно с металлом. Оба соединения имеют тетраэдрическую конфигурацию, как и карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$, изоэлектронный с ионами $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4^{--}$. Но тетраэдры в гидридах несколько искажены. В них есть два неравных расстояния $\text{Me}-\text{C}$. В $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ расстояние $\text{Fe}-\text{C}$, равное $1,84 \text{ \AA}$, авторы приписывают связи между металлом и неизменной группой CO, а расстояние $\text{Fe}-\text{C}$, равное $1,79 \text{ \AA}$, — связи Fe с COH .

Этому гидриду можно приписать формулу $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COH})_2$ с резонансными структурами следующих типов (XIX — XXI):

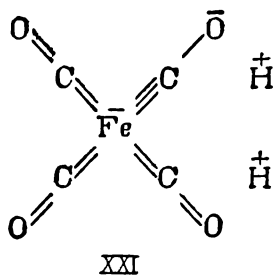


XIX



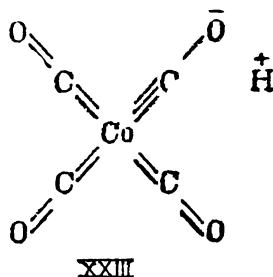
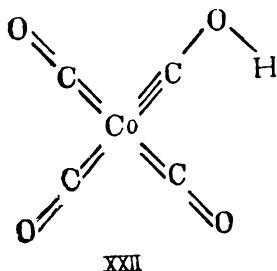
XX

¹ E w e n s, L i s t e r, *Trans. Far. Soc.* 35, 681 (1939).



В $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ расстояние $\text{Co}-\text{C}$ равно $1,83 \text{ \AA}$ в CoCO и $1,75 \text{ \AA}$ в CoCOH .

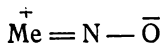
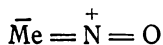
Структурная формула может быть представлена следующим образом (XXII и XXIII):



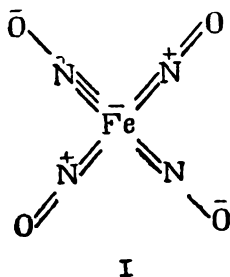
Пониженное расстояние MeC в MeCOH по сравнению с MeCO можно рассматривать, как указание на увеличение роли структур с кратной связью. Водород в гидридах карбонилы замещается на металлы с образованием, например, $\text{KCo}(\text{CO})_4$, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ и др.

69. Нитрозилы и нитрокомплексы

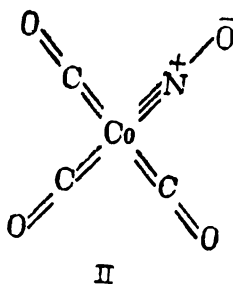
Способность окиси азота к присоединению связана с возможностью разных валентных состояний азота и кислорода и наличием у NO холостого электрона. В связи металла с NO резонируют следующие структуры:



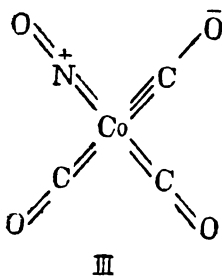
В нитрозиле железа $\text{Fe}(\text{NO})_4$ возможно большое многообразие структур, одна из которых приведена ниже (I):



То обстоятельство, что в карбонилах металл дает для связи MeCO всегда четное число электронов, а в нитрозилах — нечетное, объясняет существование смешанных нитрозилкарбониллов. Так, при действии NO на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ возникает монометаллический карбонил-нитрозил $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$. Железо, имеющее четное число d - и s -электронов, дает $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ с двумя группами NO . В $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ представлены структуры (II):

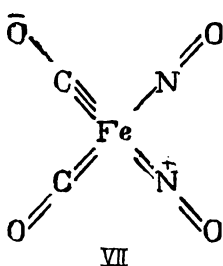
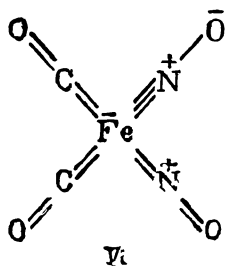
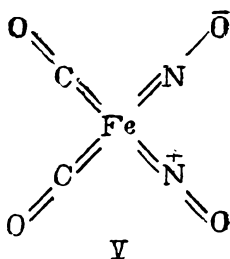
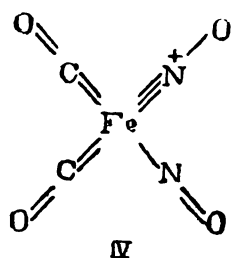


Большую роль в нитрозил-карбонилах играют также структуры, в которых группа NO заряжена дополнительно за счет группы CO , приобретающей отрицательный заряд. Так, в $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ возможны структуры типа (III):



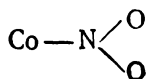
В молекуле представлены еще и другие не приведенные здесь структуры, которые можно легко изобразить, исходя из валентных состояний Co (табл. 160) и присоединяющихся групп CO и NO .

В $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ возможны различные структуры, из которых укажем структуры IV—VII:

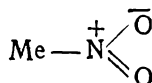
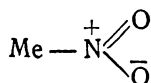


Расстояние NO в таких соединениях равно $1,11 \text{ \AA}$, т. е. несколько меньше, чем в молекуле NO ($1,14 \text{ \AA}$).

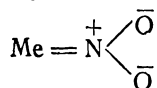
Способность групп CO или NO заряжаться как положительно, так и отрицательно благоприятствует тому, что карбонилы, нитрозилы и родственные им соединения существуют в виде незаряженных комплексных молекул в отличие от других комплексов, известных только в виде ионов, заряд которых уравнивается ионами внешней сферы. Таково, например, положение в комплексах, в которых центральный атом связан только с группами NO_2 , как в $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$. В этом соединении металл связан с азотом, а не с кислородом. Из рентгеновских данных известна конфигурация атомов в ионе $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{---}$. Атом кобальта находится в центре октаэдра из атомов азота. Атомы кислорода расположены вне октаэдра, образуя с азотом нитрогруппы:



В группе NO_2 в отличие от NO азот уже положителен и четырехвалентен. В связи металла с NO_2 возможны структуры

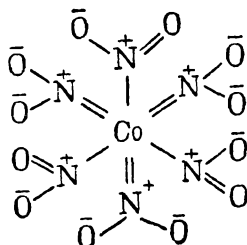


или структура с двойной связью MeN и отрицательным зарядом также и у второго кислорода нитрогруппы:



Возникновение таких структур за счет электронов атома металла затрудняется тем, что при этом расположенные рядом атомы металла и азота оба оказываются заряженными положительно. Кроме того, в комплексах с несколькими нитрогруппами атом металла должен приобрести несколько положительных зарядов. Отрицательный заряд у одной нитрогруппы не может уравниваться положительным зарядом другой, так как ни один из атомов нитрогруппы не может принять положительный заряд. Поэтому комплексы металлов с нитрогруппами существуют в виде отрицательных ионов, заряд которых компенсируется положительным зарядом внешней сферы.

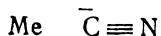
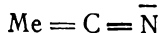
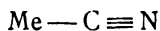
Комплексному иону $\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ естественно приписать структуру типа:



При этом в связях используются девять холостых электронов кобальта, которые образуют шесть σ - и три π -связи (d^2sp^3 -гибридизация). Возможно много таких структур с разной локализацией π -связей и зарядов в нитрогруппах.

70. Цианиды

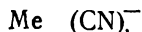
В связи MeCN возможно наложение следующих состояний:



или



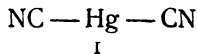
Последние две структуры можно описать совместно



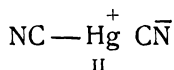
не указывая, у какого из атомов цианидной группы находится отрицательный заряд.

Принципиально возможна также связь изонитрильного типа, когда атом металла связан с атомом азота. Обычно рентгенография не дает возможности отличить атомы С и N вследствие их близкой рассеивающей способности. Есть, однако, указания, что в $K_4Mo(CN)_8$ металл связан с углеродом, а не с азотом.

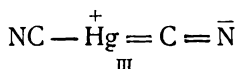
Указанные структуры представлены, например, в молекулах $Hg(CN)_2$, $Cd(CN)_2$ и $Zn(CN)_2$. Молекула $Hg(CN)_2$ линейная ¹. В ней имеются две связи MeCN



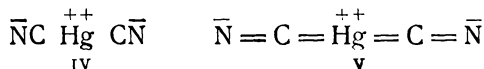
σ -связи образованы *s*- и *p*-электронами атома Hg в состоянии $d^{10}sp$. Заметную роль должна играть также структура



с одновалентной положительной ртутью ($d^{10}s$), а также

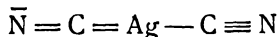


с трехвалентной положительной ртутью. Менее представлены, вероятно, структуры:

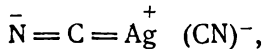


Вследствие наложения структур (III) и (V) можно ожидать, что расстояние Hg—C будет несколько меньше, чем в ординарной связи Hg—C, например в $Hg(CH_3)_2$.

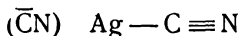
Структурным аналогом $Hg(CN)_2$ является комплексный ион $Ag(CN)_2^-$. Ему можно приписать следующие структуры:



с трехвалентным незаряженным серебром (две σ -связи под углом в 180° за счет *sp*-электронов и π -связь, образованная холостым *d*-электроном),



а также

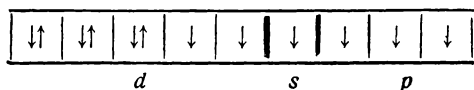


Комплексные цианиды элементов группы железа обычно рассматриваются в генетической связи с простыми соединениями этих атомов. Так, например, $K_4Fe(CN)_6$ считают соединением двухвалентного железа, а $K_3Fe(CN)_6$ — трехвалентного. Но валентное состояние железа в $K_4Fe(CN)_6$ совсем иное, чем в $Fe(CN)_2$ или $FeCl_2$. На это указывают магнитные

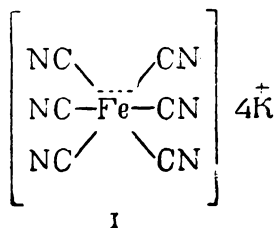
¹ Жданов и Шугам, ЖФХ, 19, 433 (1945).

данные. FeCl_2 имеет магнитный момент, отвечающий четырем холостым электронам, а комплекс $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ диамагнитен¹. Это значит, что в FeCl_2 в связях используется только часть внешних электронов атома, а другие остаются неспаренными, тогда как в $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ все внешние электроны атома железа спарены в связях с группами CN. Тем самым опыт отвергает структуру иона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в виде Fe^{++} и шести ионов $(\text{CN})^-$.

В свое время Паулинг высказал идею, что образование такого рода ковалентных комплексов происходит в результате спаривания всех шести внешних электронов Fe^{++} в трех *d*-ячейках. При этом у иона оказываются свободными две *d*-, одна *s*- и три *p*-орбиты. Они используются для образования донорно-акцепторных связей с группами CN за счет электронов последних. Это по существу означает, что шесть электронов (по одному от каждой группы CN) переходят к иону Fe^{++} с образованием Fe^{-----} с шестью d^2sp^3 холостыми электронами



Эти электроны дают ковалентные связи с неспаренными электронами групп CN. Таким образом, если быть последовательным, то структуру Паулинга надо изобразить в виде (I):



Однако Ван-Флек и Шермен² и впоследствии сам Паулинг³ указали, что такая структура мало вероятна из-за накопления большого числа отрицательных зарядов у атома железа.

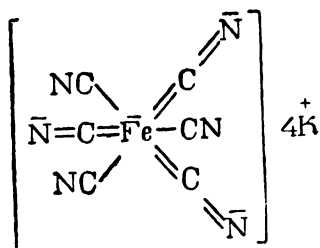
Мы полагаем, что для описания структуры подобных комплексов нет необходимости предполагать, что внешние электроны Fe^{++} спарены внутри атома, а присоединение групп CN происходит за счет акцепторно-донорных связей. Структуру таких комплексов можно понять, если принять во внимание рассмотренные выше валентные состояния железа. Существенными являются, по видимому, структуры типа (II), в которых железо находится в состоянии однозарядного отрицатель-

¹ Предположение о том, что диамагнетизм $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ обусловлен спариванием электронов в ионе Fe^{++} под влиянием сильных электрических полей, окружающих ионов CN^- , оказывается несостоятельным, так как в $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ (в более сильном поле ионов фтора) не происходит погашения спинового магнетизма. Van Vleck, J. Chem. Phys. 3, 807 (1935); Pauling, The nature of the chemical bond, p. 108; N. Y. 1939.

² Пенни, Ван-Флек и Шермен, Квантовая теория валентности, ГОНТИ, М.-Л. 1938.

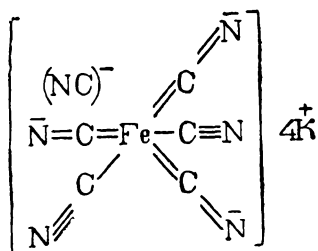
³ Pauling, l. c., 235.

ного иона, образующего девять ковалентных связей¹ [шесть откаэдрических σ -связей (d^2sp^8) и три прочные π -связи (d^8) по Кимболлу] (II):



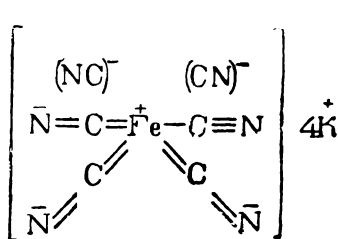
II

Формула (II), представляющая собой резонанс большого числа структур с разной локализацией двойных связей, является наиболее естественной. Она описывает состояние комплекса в терминах обычных ковалентных связей. Наличие большого числа σ - и π -связей окупает затраты энергии на возбуждение валентного состояния железа (распаривание d^2 - и s^2 -электронов). Кроме того, в структуре (II) в отличие от (I) отрицательные заряды не находятся все у железа, а рассредоточены по всему иону. Возможно также наложение структур типа (III):

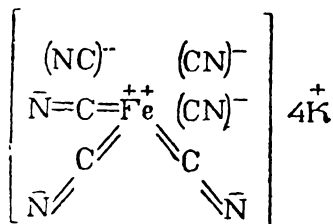


III

с незаряженным восьмивалентным железом. Следует учесть также мыслимые структуры с положительным семи- и шестивалентным железом типа (IV и V):



IV

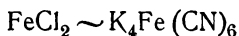


V

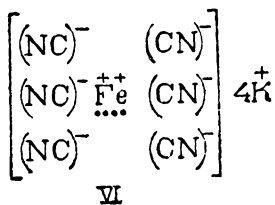
¹ Pauling, l. c. 236.

В структурах (I—V) все электроны спарены, суммарный спин имеет везде одинаковое значение (равное нулю) и, следовательно, все они могут резонировать друг с другом. Таким образом в этой молекуле в основном имеется наложение девятивалентного (Fe^-), восьмивалентного (Fe) и семивалентного (Fe^+) железа. Имеет место резонанс всех структур от предельно ковалентной (II) до предельно ионной (V). Существенно, что в этом и в других случаях предельно ионные структуры иные, чем были бы при чисто электростатическом взаимодействии центрального иона с присоединенными группами, а именно в предельно ионной структуре (V) не все группы CN^- находятся в виде свободных ионов $(\text{CN})^-$. Они частично находятся в состояниях $=\text{C}=\bar{\text{N}}$. Если у центрального положительного иона имеются холостые электроны, то последние могут дать двойные связи с группами CN^- .

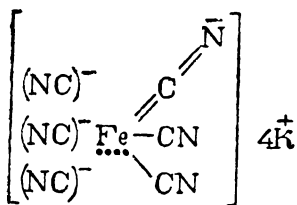
Энергия электростатического взаимодействия в основном сохраняется, и одновременно выигрывается еще энергия образования ковалентных σ - и π -связей. Это и является, повидимому, причиной уменьшения числа холостых электронов и зачастую диамагнетизма при переходе от некомплексных соединений этих элементов к комплексным цианидам, например:



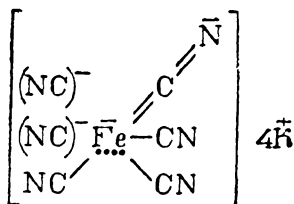
Действительно, сравним приведенные выше структуры $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (II—V) с гипотетическими структурами, в которых Fe находится в таком же состоянии, как в FeCl_2 (d^6sp) с четырьмя холостыми электронами (обозначены точками):



и другими структурами с более высокими валентностями, но с тем же числом холостых электронов:



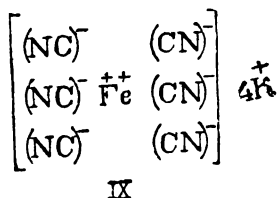
VII



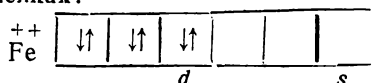
VIII

Легко видеть, что электростатическое взаимодействие примерно одинаково в (V) и (VI), или (III) и (VII), или в (II) и (VIII), но в структурах (II), (III) и (V) имеются лишние двойные связи $\text{Fe}=\text{C}=\bar{\text{N}}$, что делает эти структуры более выгодными и обуславливает диамагнетизм $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Для $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ мыслима еще, вообще говоря, и чисто ионная структура (IX):



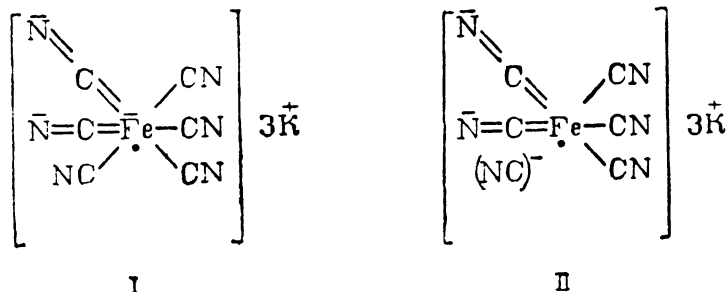
Но чтобы согласовать ее с наблюдаемым диамагнетизмом и допустить к участию в резонансе со структурами (II—V), нужно предположить, что ион Fe^{++} находится здесь не в состоянии с шестью холостыми электронами, как в структуре (V), и не в основном состоянии d^6 (с четырьмя холостыми электронами), а в состоянии, когда все шесть электронов спарены в трех d -ячейках:



Спаривание электронов внутри атома требует заметной затраты энергии, так что состояние такого иона является энергетически весьма невыгодным и соответствующая структура крайне мало вероятна.

Построить диамагнитный комплекс $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ нельзя уже потому, что общее число электронов в этой молекуле нечетное. Действительно, опыт показывает, что магнитный момент этого комплекса равен $2,33 \mu_B$, т. е. примерно отвечает одному холостому электрону. Состояние железа в этой молекуле существенно отличается от трехвалентного железа в FeCl_3 с пятью холостыми электронами.

Структуру комплекса можно написать следующим образом (I и II):

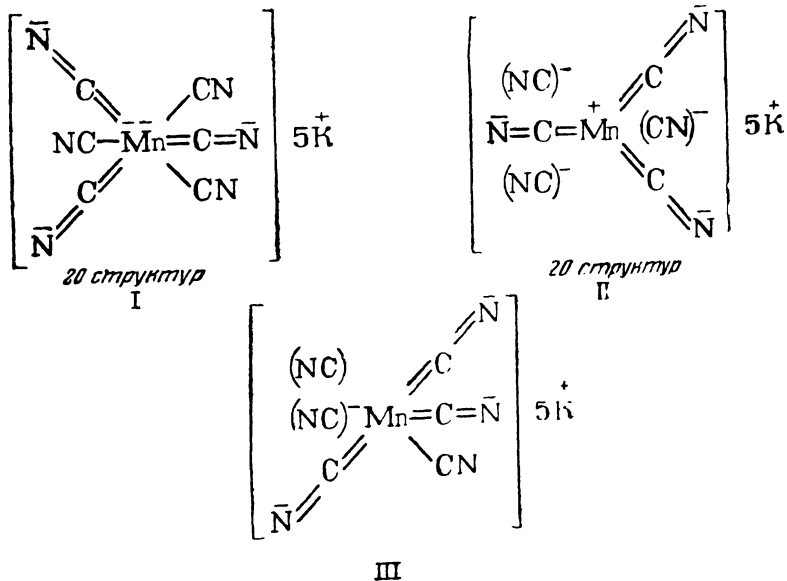


Точно так же магнитные моменты комплексных цианидов марганца $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ — $3,25 \mu_B$ (два холостых электрона) и $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$ — $2,18 \mu_B$ (один

холостой электрон) указывают на то, что в этих соединениях валентные состояния центрального атома иные, чем в $MnCl_2$ ($\mu=5,92\mu_B$) и $MnCl_3$ ($\mu=5,1\mu_B$)¹.

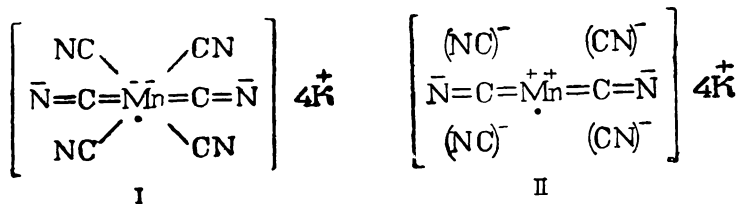
Согласно нашим представлениям в $K_5Mn(CN)_6$ заметную роль должна играть предельно ковалентная структура с девятивалентным $Mn^{--}(d^5sp^3)$. В этой структуре нет холостых электронов. Соответственно этому предельно ионная структура имеет вид (II).

Кроме того, имеется резонанс с промежуточными структурами, как, например, (III):



В соответствии с рассмотренными структурами в этой молекуле не должно быть холостых электронов. По последним измерениям Гольденберга² магнитный момент $K_5Mn(CN)_6$ равен $1,05\mu_B$, т. е. меньше, чем было бы при одном холостом электроне, и обусловлен, повидимому, орбитальным магнетизмом.

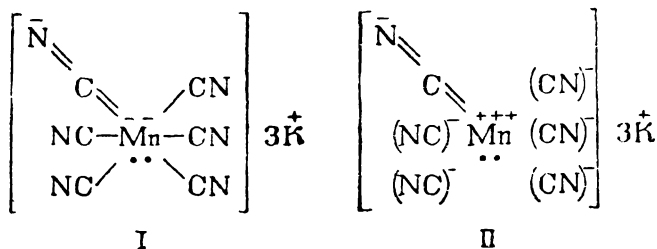
Предельные структуры $K_4Mn(CN)_6$ с одним холостым электроном имеют вид:



¹ У $KMn(CN)_8$ $\mu=4,22\mu_B$ (три холостых электрона). Возможно, что это соединение имеет формулу: $K_2[Mn(Mn(CN)_6)]$, где внутренний атом Mn имеет один холостой электрон, как в $K_4Mn(CN)_6$, а внешний — пять, как в $MnCl_2$. См. Goldenberg, Trans. Far. Soc. **36**, 847 (1940).

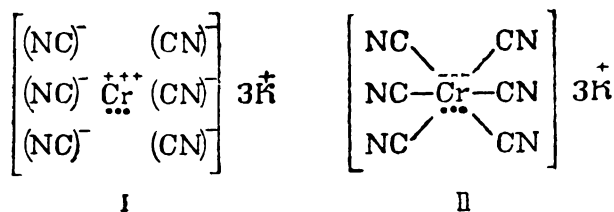
² Goldenberg, l. c.

а для $K_3Mn(CN)_6$ с двумя холостыми электронами возможны предельные структуры:

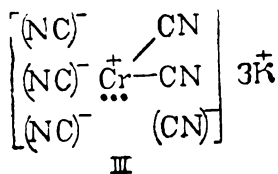


В $K_3Cr(CN)_6$, как показывает значение опытного магнитного момента, имеются три холостых электрона. Так как столько же холостых электронов имеется у $CrCl_3$ и у иона Cr^{+++} , то комплексу приписывают иногда структуру (I).

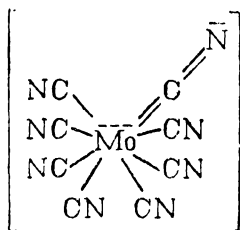
Однако такое предположение не обосновано. Для $K_3Cr(CN)_6$ можно указать другую предельную структуру, которая также удовлетворяет наблюдаемому магнитному моменту. Для этого следует положить, что хром в $Cr(CN)_6^{--}$ находится в состоянии трехзарядного отрицательного иона с девятью холостыми электронами, шесть из которых используются в ординарных связях с группами CN, а три остаются холостыми (II):



Атом хрома с тремя отрицательными зарядами уже встречался нам при рассмотрении карбониллов. На первый взгляд каждая из структур (I) и (II) кажется мало вероятной из-за большого числа зарядов (положительных или отрицательных) у центрального атома. Мы, однако, полагаем, что состояние $K_3Cr(CN)_6$ можно описать при помощи наложения структур (I) и (II), а также других структур с тем же числом неспаренных электронов, как, например (III):



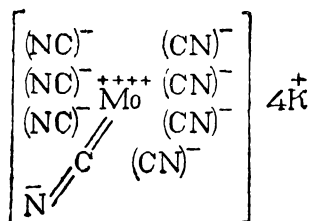
Известны диамагнитные октацианиды $K_4Mo(CN)_8$ и $K_4W(CN)_8$. В них представлены с разными весами все структуры от предельно ковалентных с девятивалентными Mo^{+9} (I) или W^{+9}



8 структур

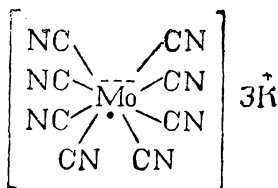
I

до предельно ионных (II)

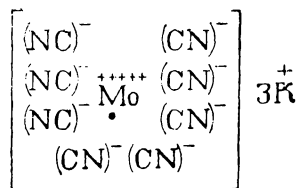


II

возникает вопрос, почему Cr^{+6} использует в цианидах только шесть холостых электронов, а Mo^{+6} может использовать все девять, образуя комплекс с координационным числом 8. Это обусловлено, повидимому, разными причинами. С одной стороны, больший размер атома молибдена позволяет разместить восьми группам CN с меньшими стерическими затруднениями, чем в случае хрома. Возможно к тому же, что потеря внутриатомного резонанса у Mo и W меньше, чем у Cr, из-за большего главного квантового числа последних электронов Mo и W. Для $K_3Mo(CN)_8$, который должен иметь один холостой электрон, возможны следующие предельные структуры (I и II):



I

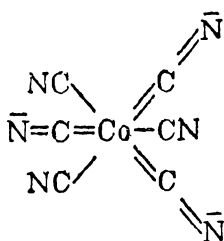


II

По рентгеновским данным $Mo(CN)_8^{4-}$ имеет конфигурацию додекаэдра. Согласно Кимболлу для координационного числа 8 при наличии

d -, s - и p -электронов возможен либо додекаэдр (d^4sp^3), либо квадратная антипризма (гибридизация d^5p^3). Расположение присоединенных групп в вершинах куба требует участия f -электронов¹.

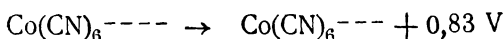
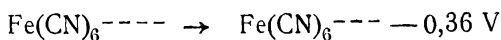
Ион $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ — изоэлектронен с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Ему можно приписать в качестве доминирующей структуры следующего типа (I):



I

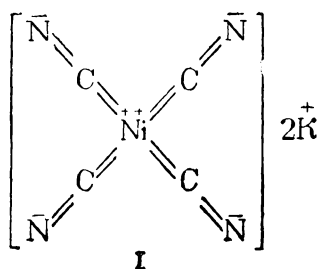
Использование всех девяти электронов кобальта в связях обусловливает наблюдаемый диамагнетизм этого соединения.

Комплекс $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ менее стабилен. Из формулы (I) видно, что лишний электрон может вступить в $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ с образованием $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ только на более высокую $4d$ - или $5s$ -орбиту кобальта. Это объясняет наблюдаемые отличия в окислительно-восстановительных потенциалах цианидов кобальта железа:

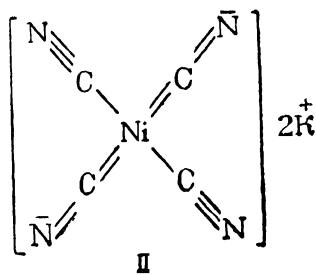


Переход $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ в $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ выгоден, так как он сопровождается избавлением от лишнего электрона на энергетически невыгодной орбите, тогда как переход $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ не выгоден, так как в первом из этих ионов все электроны используются в связях, а во втором один электрон остается холостым.

В $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ и аналогичных комплексах палладия и платины представлены, вероятно, структуры разных типов, как, например (I и II):



I



II

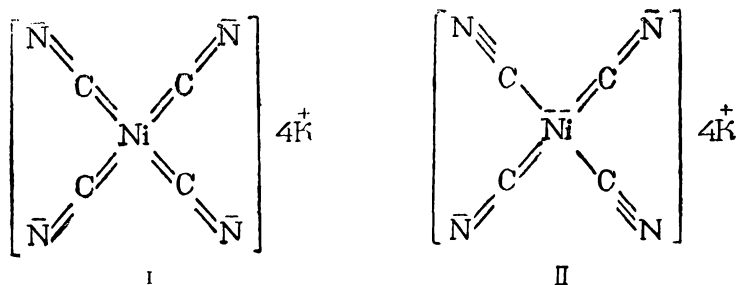
согласующиеся с наблюдаемым диамагнетизмом.

¹ См. также Rasch, J. Chem. Phys., 11, 214 (1943); Marchi, Fernelius, Mc Reynolds, J. Am. Ch. Soc. 65, 329 (1943).

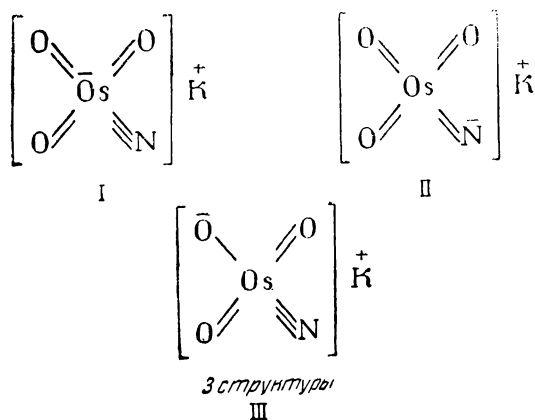
Из рентгеновских данных известно, что ион $\text{Ni}(\text{CN})_4^{--}$ плоский и четыре цианидные группы образуют квадрат вокруг атома никеля. Такое расположение σ -связей отвечает гибридизации dsp^2 или d^3p^2 . При этом 4 π -связи могут быть образованы за счет d^3p -электронов.

Другие соединения никеля с четверной координацией, например $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, обнаруживают в отличие от цианидов парамагнетизм, отвечающий одному или двум неспаренным электронам. Это считают иногда указанием на тетраэдрическое расположение групп, окружающих центральный атом, но экспериментального подтверждения этого факта пока нет.

Цианид $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ может иметь структуры



Из других соединений с высокой валентностью центрального атома упомянем комплекс $\text{K}(\text{OsO}_3\text{N})$, в котором согласно рентгенографическим данным атомы кислорода и азот связаны непосредственно с атомом осмия. При этом естественными являются структуры (I—III):



71. Галогениды

В комплексных галогенидах число атомов галогена, связанных с центральным атомом, больше обычной валентности последнего. В предельно ионных структурах этих соединений металл присутствует в виде положительного иона, а галогены в виде отрицательных ионов. В предельно ковалентных структурах связи металла с галогеном гомеоплярные и металл находится в состоянии с повышенной валентностью

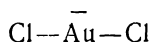
за счет присоединения электронов на свободные орбиты. Реальное состояние является наложением предельных и всех промежуточных структур с разными весами.

В качестве простого примера рассмотрим комплексные галогениды золота. Кристалл CsAuCl_3 представляет совокупность катионов Cs^+ и двух видов комплексных анионов золота — линейных ионов AuCl_2^- и плоских ионов AuCl_4^- .

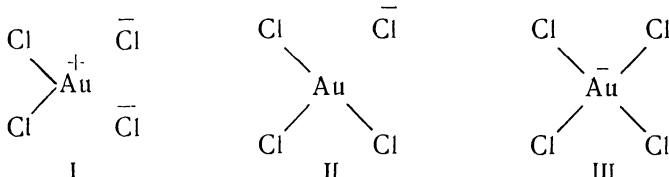
В AuCl_2^- имеется, по видимому, наложение следующих структур (I и II):



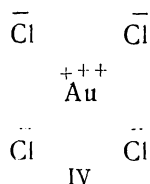
и структуры (III) с отрицательным двухвалентным золотом в состоянии $d^{10}sp$:



Гибридизация s - и p -электронов, образующих две σ -связи в структуре (III), согласуется с наблюдаемой конфигурацией. При построении структур иона AuCl_4^- нужно исходить из атома золота в возбужденном трехвалентном состоянии d^9sp . Это приводит к структурам (I—III):

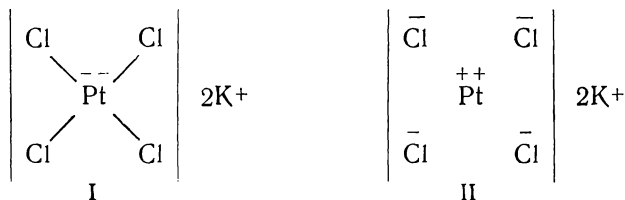


Предельно ионная структура (IV)



крайне мало вероятна. В структуре (III) золото находится в состоянии четырехвалентного отрицательного иона $\text{Au}^-(d^9sp^2)$. Четыре σ -связи образуются за счет dsp^2 -электронов, что и приводит к плоскому строению иона.

Комплексу K_2PtCl_4 можно приписать предельные структуры (I и II)



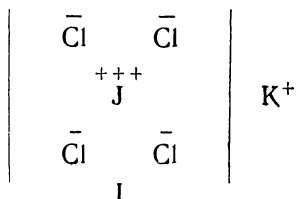
и ряд промежуточных. В структуре (I) все электроны попарно насыщают свои спины. Соответственно, для возможности резонанса суммарный спин должен быть равен нулю и в структуре (II). Поэтому в дан-

ном случае платина не является ионом в основном состоянии с двумя холостыми электронами (d^8), а находится в менее выгодном диамагнитном состоянии, когда два электрона спарены внутри атома. Это понижает вес структуры (II), так что главную роль играют ковалентные структуры. То же относится к иону AuCl_4^- .

Плоское строение PtCl_4^{--} связано, повидимому, с наличием иона Pt^{--} в состоянии d^9sp^2 , образующегося из двухвалентной платины (d^9s) при присоединении двух электронов на p -орбиты. В отличие от иона PtCl_4^{--} в нейтральной PtCl_4 следует ожидать другой конфигурации, так как незаряженная четырехвалентная платина может быть получена из атома в основном состоянии при разведении двух d -электронов и переводе одного из них на p -орбиту (d^8sp). В этом, случае связи образуются не dsp^2 , а d^2sp -электронами. По данным табл. 162 это должно привести к неплоской структуре (неправильный тетраэдр или конфигурация TeCl_4). Молекула $(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$, в ковалентной структуре которой незаряженная платина образует четыре связи, не плоская. В этом соединении на ковалентную структуру накладываются еще в небольшой степени структура с ионным состоянием в связи $\text{Pt}-\text{Cl}$.

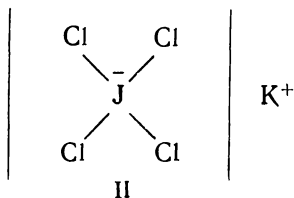
В K_2PtCl_6 осуществляется резонанс гомео- и гетерополярных структур. Кристалл K_2PtCl_6 состоит из ионов K^+ и октаэдрических групп PtCl_6^{--} , расположенных, как ионы Li^+ и O^{--} , в антифлуоритовой решетке. Каждый ион калия окружен двенадцатью атомами хлора. Компактность упаковки связана, повидимому, с тем, что положительный ион калия притягивается к частично отрицательным атомам хлора. Такая решетка является более удачным энергетическим решением, чем $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$.

Изложенные выше соображения позволяют понять строение KJCl_4 . Предельно ионная структура (I)

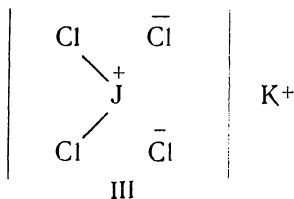


мало вероятна.

Незаряженный иод может быть не только одно-, но и трехвалентным (при возбуждении одного из спаренных $6p$ -электронов на следующую $6d$ - или $7s$ -орбиту, что в случае иода уже вполне реально). Возможно образование четырехвалентного J^- (p^4ds или p^4d^2). Поэтому напрашивается предельно ковалентная структура (II)

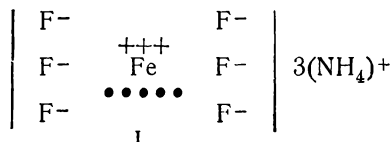


в которой четыре связи образованы p^2ds - или p^2d^2 -электронами, что и обуславливает плоскую конфигурацию. Наряду с предельными структурами (I) и (II), повидимому, представлены и промежуточные, как, например (III):

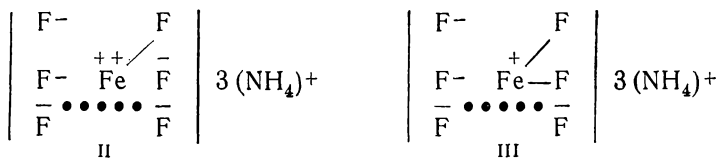


и др.

В отличие от $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ молекула $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ имеет магнитный момент 5,9 μB , отвечающий пяти холостым электронам. Это показывает, что состояние центрального атома такое же, как и, например, в FeCl_2 . Только три из восьми электронов железа участвуют в связях. Отсюда обычно делают вывод, что структура этого соединения чисто ионная (I):



с пятью холостыми электронами у иона Fe^{+++} . Но возможны также структуры с частично ковалентными связями и тем же числом неспаренных электронов, например (II и III):



Резонанс всех подобных структур дает некоторый выигрыш энергии. Таким образом, из магнитных данных нельзя сделать вывод о том, что $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — чисто ковалентный комплекс, а $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ — чисто ионный. Значение магнитных измерений в том, что они позволяют установить валентное состояние атома в данной молекуле. Сохранение холостых электронов в FeF_6^{---} может быть обусловлено тем, что в связи MeHal возможны лишь состояния:

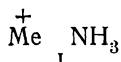
$\text{Fe}-\text{F}$ (ковалентная связь между незаряженными атомами)

и $\overset{+}{\text{Fe}} \overset{-}{\text{F}}$ (электростатическое взаимодействие без ковалентной связи), но в отличие от группы CN невозможны ковалентные связи металла с отрицательным ионом $\bar{\text{F}}$.

72. Аммиакаты и гидраты

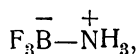
Очень многие металлы, в том числе даже щелочные и щелочноземельные, не являющиеся вообще комплексообразователями, дают аммиакаты и гидраты. Уже одно это указывает на отличие в характере связи в аммиакатах и, например, в цианидах.

В твердом $\text{NaCl} \cdot (\text{NH}_3)_x$ причиной связи металла с аммиаком является взаимодействие иона Na^+ с диполем присоединяющейся молекулы (I):



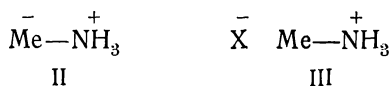
Такие аммиакаты имеют большую упругость пара NH_3 . Это указывает на малую энергию ион-дипольной связи.

Наряду с этим известны и более прочные аммиакаты, особенно среди соединений элементов с *d*-электронами. В этих случаях было бы ошибочным свести взаимодействие только к ион-дипольному. У азота есть тенденция к переходу в состояние четырехвалентного положительного иона. Если у центрального атома есть свободные квантовые ячейки, куда могут перейти лишние электроны, то наряду с ион-дипольным взаимодействием возникает связь такого же типа, как, например, в



осуществляемая двумя электронами азота (донорно-акцепторная связь).

Возможности перехода электронов к атому металла ограничены небольшим числом свободных ячеек. Как правило, последних бывает не больше трех (это *p*-орбиты, следующие за заполненными ячейками). Кроме того, накопление большого числа лишних электронов у металла энергетически невыгодно. Если же имеется соль, в которой анион обладает большим средством к электрону, то оттягивание электронов к кислотным остаткам благоприятствует донорно-акцепторной связи между металлом и аммиаком. Благодаря этому возникают ковалентные связи типа (II и III):



В группе $-\text{NH}_3^+$ положительный заряд не локализован у азота, а может находиться также и у атомов водорода. Это согласуется с тем фактом, что NH_3 более склонен входить в координационную сферу, чем $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Интересно отметить, что пиридин ведет себя как первичный амин. Это связано с тем, что в пиридине заметно представлены структуры с отрицательным двухвалентным азотом.

В структурах типа (II) и (III), накладывающихся на ион-дипольное взаимодействие, выигрывается энергия связи азот—металл, обусловленной движением пары электронов в поле двух ядер. Кроме того, связи $\text{N}-\text{H}$ в NH_3 упрочняются благодаря частичному переходу азота в четырехвалентное состояние с возможностью sp^3 -гибридизации (см. 26). Таким образом, в аммиакатах можно говорить о резонансе состояний, начиная от ион-дипольного (I) и кончая предельно ковалентными структурами типа (II) и (III).

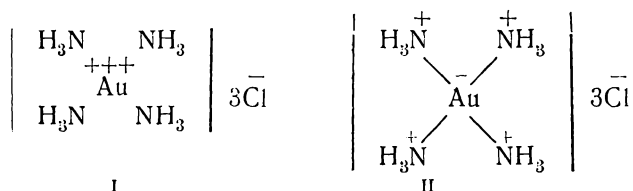
Существенно, что комплексообразование селективно, т. е. отнюдь не все дипольные молекулы способны входить во внутреннюю сферу комплекса. Если бы все ограничивалось ион-дипольным взаимодействием, то легче всего образовывались бы комплексы с сильно полярными мо-

лекулами небольшого размера. Мы, однако, не знаем случаев вхождения во внутреннюю сферу таких молекул, как CH_3Cl или CH_3NO_2 , моменты которых больше, чем аммиака, а размеры меньше, чем пиридина или других сложных аминов, весьма склонных к образованию комплексов. Дело в том, что в последних молекулах есть атомы, способные переходить в новые состояния с повышенной валентностью.

Донорно-акцепторная связь легче осуществляется в случае атомов с d -электронами, способствуя образованию ряда весьма устойчивых аммиакатов. С этой точки зрения понятно, почему аммиакаты серебра, меди и золота прочнее аммиакатов натрия, калия и др.

Если бы все определялось только электростатикой, то тенденция к комплексообразованию была бы тем больше, чем больше заряд и чем меньше радиус центрального иона (так как энергия ион-дипольного взаимодействия равна $\frac{Ze\mu}{r^2}$, где Ze —заряд, μ —величина диполя, r —расстояние от иона до диполя). С этой точки зрения ионы Be^{++} и Al^{+++} должны быть лучшими комплексообразователями, чем железо, платина, кобальт и никель.

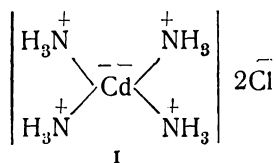
В свете изложенного в прочных комплексах, как, например, в $\text{Au}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, повидимому, имеет место наложение ряда состояний, причем предельные структуры могут быть изображены следующим образом (I и II):



В (II) золото находится в состоянии Au^- и образует четыре связи за счет dsp^2 -электронов.

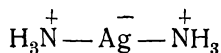
Известные из опыта конфигурации аммиакатов элементов с d -электронами согласуются с направленностью ковалентных связей.

В $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ в предельно ковалентной структуре (I)

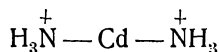


у Cd^{--} в связях участвуют sp^3 -орбиты и возможно только тетраэдрическое строение, которое и обнаружено в действительности.

Линейная конфигурация ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

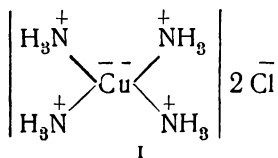


и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{++}$



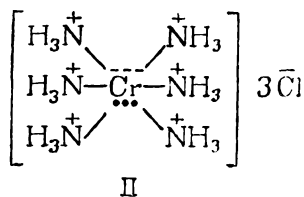
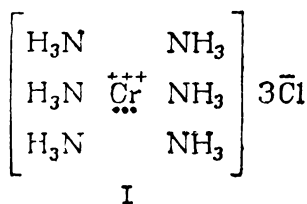
также находится в согласии с использованием s - и p -электронов Ag^- и Cd .

В $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ предельно ковалентная структура комплексного иона имеет вид (I):

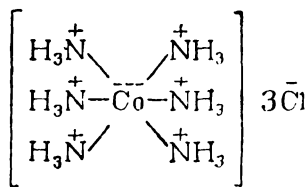


При этом у меди в состоянии d^9sp^3 (табл. 162) четыре электрона используются в связях, а пятый остается холостым. Плоская конфигурация этого комплекса указывает на dsp^2 -гибридизацию. Из пяти неспаренных dsp^3 -электронов в четырех связях могут быть использованы либо dsp^2 , либо sp^3 -электроны, так что принципиально в подобных соединениях не исключена и тетраэдрическая конфигурация. Но, повидимому, при dsp^2 -гибридизации связи более прочны, так что осуществляется плоская конфигурация.

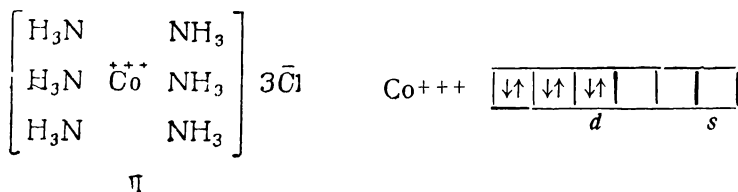
Магнитный момент $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ указывает на три холостых электрона. Это согласуется с резонансом большого числа структур, начиная от предельно ионной (I) и до предельно ковалентной (II):



Во всех рассмотренных примерах в структурах обоих предельных типов суммарный спин имел одно и то же значение и, следовательно, был возможен резонанс всех состояний, начиная от чисто ион-дипольного и кончая чисто ковалентным. Опытный диа- и парамагнетизм не является здесь доказательством какой-либо одной структуры, а согласуется с резонансом ряда состояний. В этих случаях число неспаренных электронов не меняется при переходе от соли к аммиаку. Так, например, AuCl_3 и $\text{Au}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ оба диамагнитны, CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ имеют оба по одному холостому электрону, а CrCl_3 и $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ по три холостых электрона. Иначе обстоит дело в аммиакатах Co . $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ диамагнитен, тогда как CoCl_3 сильно парамагнитен. Паулинг рассматривает этот факт как доказательство ковалентного характера связей в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ соответственно структуре (I):

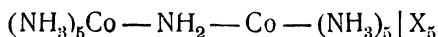


Предельно ионная структура, согласующаяся с наблюдаемым диамагнетизмом, требует допущения необычного диамагнитного трехзарядного иона кобальта, все шесть электронов которого спарены в трех *d*-ячейках (II):

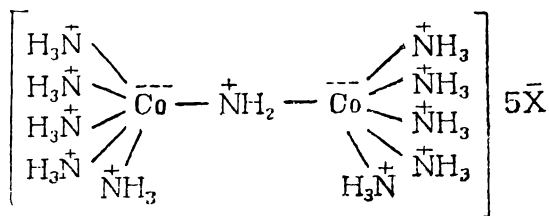


Если бы связь определялась только обычным ион-дипольным притяжением, в котором существен лишь заряд иона, то непонятно, с какой целью в данном случае затрачивается энергия на казалось бы ненужное спаривание электронов в ионе кобальта. Таким образом, диамагнетизм является аргументом скорее в пользу структуры (I). Структурная формула с тремя минусами на кобальте является способом описания такого состояния, когда из общего количества всех электронов (девять у кобальта и двенадцать у шести NH_3) три переходят к атомам хлора, а восемнадцать находятся попарно на молекулярных орбитах в поле шести атомов азота и девяти *s*-, *p*- и *d*-квантовых ячеек кобальта.

С этой точки зрения предельно ковалентную структуру двухядерного комплекса



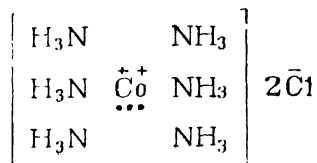
можно изобразить в виде (I):



Наличие ковалентных связей между кобальтом и азотом позволяет понять, почему мостиком, соединяющим два атома кобальта, является группа $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2-$.

В отличие от $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ парамагнитен и имеет магнитный момент 5,3 μ_B (момент CoCl_2 5,04 μ_B).

Это можно рассматривать как указание на наличие трех холостых электронов. Отсюда делается вывод об ион-дипольном взаимодействии (I):

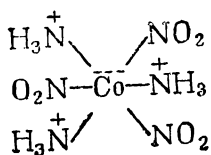


Предельная ковалентная структура с шестью связями $\text{Me} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ и тремя холостыми электронами требовала бы большой энергии возбуждения двух электронов кобальта на $5s$ - и $5p$ -орбиты. На основании магнитных свойств Паулинг относит $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ к преобладающе ковалентным, а $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ к преобладающе ионным комплексам. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ мало устойчив, имеет большую упругость пара NH_3 и отщепляет аммиак в водном растворе, тогда как $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ относится к прочным комплексам с малой упругостью пара NH_3 , растворяется в воде без разложения и кислотостоек. Расстояние $\text{Co} - \text{N}$, равное $1,9 \text{ \AA}$ в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, увеличено в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ до $2,5 \text{ \AA}$. Это можно поставить в связь с тем, что в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ сильно представлена выгодная ковалентная структура, а в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ преобладает, повидимому, ионная структура и возможно лишь наложение очень невыгодной ковалентной структуры.

Магнитные моменты $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ или $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$, совпадающие с моментами MnSO_4 и FeCl_2 , также указывают на большую роль ион-дипольного взаимодействия.

В $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ возникновение ковалентных связей металла с азотом было возможно благодаря переходу трех электронов к атомам хлора. Комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ существует без внешней сферы.

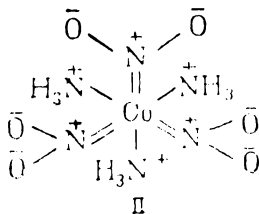
Здесь есть только три донорно-акцепторные связи металла с NH_3 , а связь $\text{Co} - \text{NO}_2$ является обычной ковалентной (I):



I

Стабилизирующим фактором является возможность рассредоточения зарядов благодаря сродству кислорода к электрону.

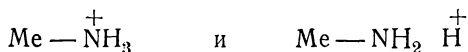
Это приводит к предельной, повидимому, значительно представленной структуре с девятивалентным кобальтом (II):



II

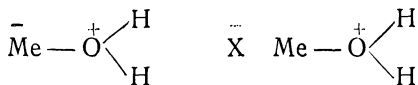
Поскольку в аммиакатах частично осуществляется обменная связь $\text{Me} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ с четырехвалентным положительным азотом, то основные свойства такого аммиаката понижены подобно тому, как это имеет место, например, в анилине. Соответственно растут кислотные свойства.

Отрыв протона облегчается, повидимому, частично положительным характером водорода благодаря наличию структур:

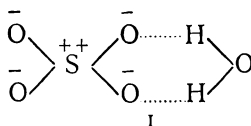


Это обуславливает слабо кислотные свойства ряда аммиакатов.

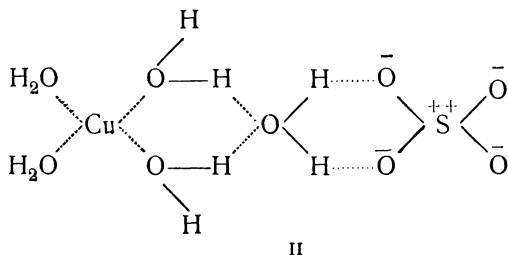
Соображения, высказанные выше относительно характера связи в аммиакатах, в известной мере могут быть перенесены на гидраты. И в этом случае проявляется ион-дипольное притяжение наряду с донорно-акцепторной связью за счет двух электронов кислорода, как в структурах:



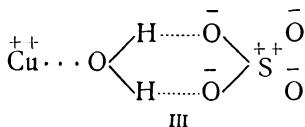
Кроме образования гидратированных катионов вода может быть ассоциирована в химических соединениях с анионами за счет водородных связей, как, например, в сульфатах (I):



Значительные отрицательные заряды атомов кислорода группы SO_4^{--} способствуют прочной водородной связи. С этой точки зрения становится понятным, что некоторые сульфаты кристаллизуются с нечетным числом молекул воды, из которых одна связана с анионом, а остальные с катионом, как, например, в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II):



Четыре молекулы H_2O расположены в плоскости вокруг атома меди, а кислород пятой молекулы воды тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами кислорода. Первые две стадии гидратации заканчиваются, повидимому, в последовательной потере четырех молекул, связанных с катионом. Последняя молекула H_2O в $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ связана более прочно соответственно структуре (III):

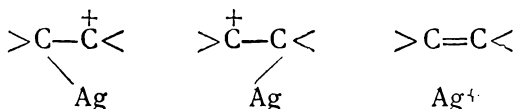


На примере гидратов можно проследить градации связей, от весьма прочных в комплексах до крайне лабильных. Наиболее прочны связи, в которых имеет место наложение донорно-акцепторного и ион-дипольного взаимодействия. Слабее связана вода в кристаллах с ионами щелочных металлов. В некоторых кристаллах имеются еще молекулы воды между слоями или в промежутках между атомами, расположенные часто неупорядоченным образом. Такая вода легко удаляется без нарушения структуры решетки.

Особый случай представлен в таких кристаллогидратах, как $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Эту решетку можно рассматривать как лед, в котором растворены ионы Na^+ и SO_4^{--} .

Образование комплексов с такими молекулами, как этилен, бутadiен и другие непредельные органические соединения, также связано, по-видимому, с возможностью перехода углерода в новые валентные состояния.

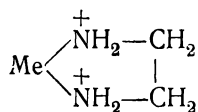
Тауфен, Муррей и Кливленд¹ произвели раман-спектроскопическое исследование комплексов серебра с олефинами и ацетиленами. Они обнаружили, что в спектрах олефинов в концентрированных растворах AgNO_3 частоты, характерные для связи $\text{C}=\text{C}$, заметно понижены (1584 см^{-1} в комплексе вместо 1653 см^{-1} в чистом углеводороде в случае циклогексена, соответственно 1539 см^{-1} вместо 1613 см^{-1} для циклопентена, 1598 см^{-1} вместо 1660 см^{-1} для цис-2-бутена и т. д.). Это показывает, что образование комплекса затрагивает кратную связь. Комплекс можно представить как наложение следующих структур:



Последняя структура отвечает ван-дер-вальсовому взаимодействию.

Фрейдлина и Несмеянов² нашли, что в раман-спектре соединения ацетилена с HgCl_2 вместо частоты тройной связи в $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (1961 см^{-1}) появляется частота 1777 см^{-1} .

Если у молекулы есть две группы, способные давать связь с центральным атомом, то возможно образование циклических комплексов. Известна, например, способность аминов, как CH_3NH_2 и др., входить во внутреннюю сферу комплексов. В случае этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ обе аминогруппы могут образовать связи с металлом:



Характер связей в таких соединениях принципиально такой же, как и в обычных комплексах с амином. Усложняющим обстоятельством могут оказаться стерические факторы (искажение валентных углов в кольце).

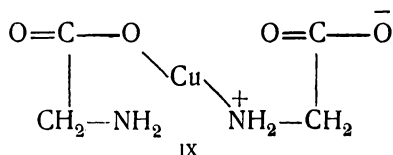
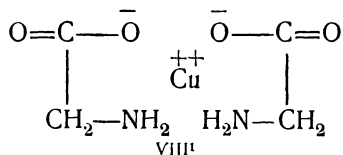
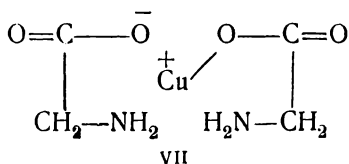
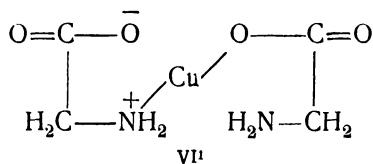
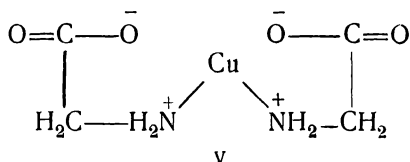
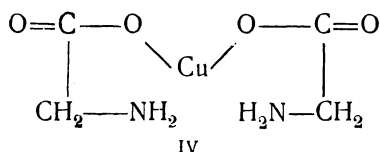
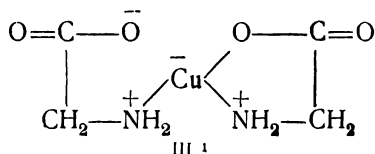
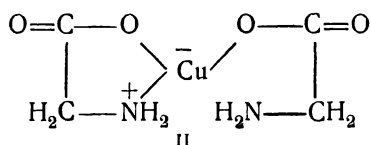
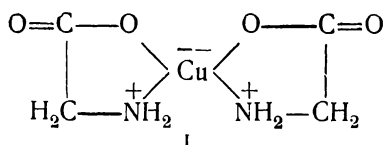
¹ Taufen, Murray, Cleveland, J. Am. Ch. Soc. 63, 3500 (1941).

² Фрейдлина, Несмеянов, ДАН 26, 59 (1940).

73. Внутриклетские соединения

Особый тип нелокализованных связей представлен в так называемых внутриклетских соединениях.

К этому классу относятся некоторые соли аминокислот, как, например, гликоколят меди. Это соединение лишь слабо диссоциирует в растворе. По цвету оно похоже на аммиакаты меди и мало склонно к присоединению аммиака, обнаруживая, таким образом, „координационную“ насыщенность. Все эти факты можно объяснить, предполагая, что медь связана как с гидроксильными кислородами, так и с азотами аминогрупп. Согласно нашим представлениям о характере связи металла с аминогруппой в этой молекуле имеется наложение структур следующих типов (I—IX):



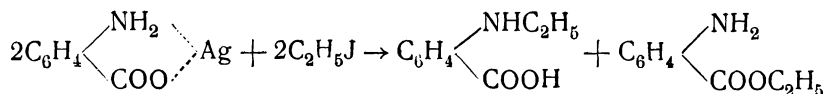
и др.

¹ Отрицательным может быть как один, так и другой атом кислорода группы COO (O=C-O⁻; O⁻-C=O).

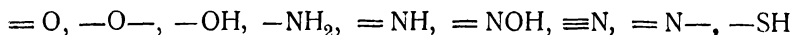
Существенно то, что здесь есть резонанс большого числа весьма вероятных структур, совместимых с валентными представлениями. В структуре (1) имеются связи металла как с атомами кислорода, так и атомами азота, а в остальных структурах есть связи или $\text{Cu}-\text{O}$, или $\text{Cu}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2-$.

Прежде думали, что в таких внутрикомплексных соединениях в связях с анионом проявляются „главные“ валентности металла, а в связях с аминогруппой „побочные“. Такое разделение искусственно; принципиального отличия в характере обеих связей нет. В дополнительных связях „комплексного“ типа проявляется повышенная валентность центрального атома, обусловленная переходом в новые валентные состояния.

С этой точки зрения показательно, что реакции между солями аминокислот и галогеналкилами могут идти как по линии связи металл—азот, так и по линии связи металл—кислород:



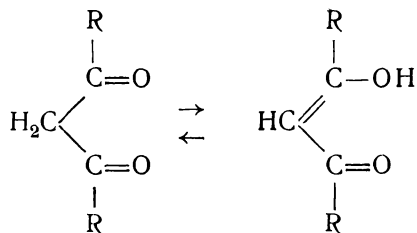
Возможность образования внутрикомплексного соединения связана с наличием в органической молекуле таких групп, которые способны к новым валентным состояниям и тем самым к комплексообразованию, т. е.



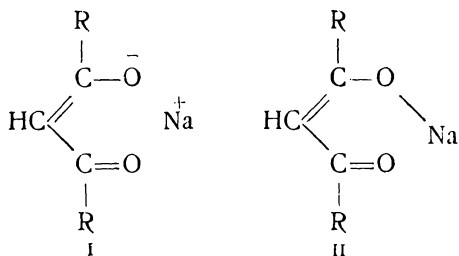
и т. д.

Ограничивающим условием являются стерические факторы. Внутрикомплексные соединения образуются, например, с α - и β -аминокислотами, когда кольцо состоит из пяти или шести атомов. Увеличение числа звеньев между NH_2 - и COOH -группами (в γ -, δ -, ε - и т. д. аминокислотах) не благоприятствует образованию циклических внутрикомплексных соединений.

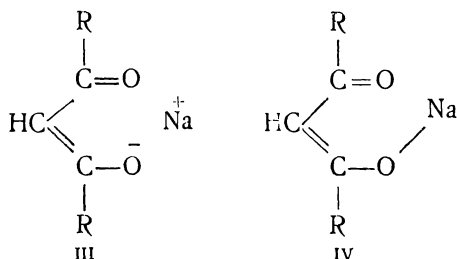
Тот же принцип, а именно связь атома металла то с одним, то с другим атомом присоединяющейся молекулы, определяет строение внутрикомплексных соединений металлов с β -дикетонами. Способность дикетонов к образованию металлических производных обусловлена возможностью энוליзации:



Металл может замещать водород энольной группы OH с образованием соли со структурами (I и II):



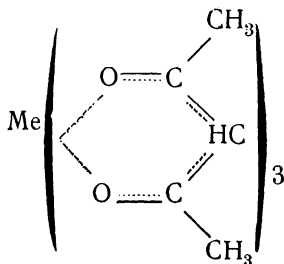
Но наличие двойных связей делает возможным еще две структуры (III и IV):



Благодаря резонансу натрий имеет координационное число 2.

Многие ацетилацетонаты металлов не электролиты, они не растворимы в воде и растворимы в неполярных растворителях. Следует отметить, что соединения этого типа являются производными энолов или аналогичных веществ, в которых имеется внутреннее кольцо, валирование за счет водородных связей, как в энольной форме ацетилацетона, салициловом альдегиде, оксимах и т. д. (см. 55).

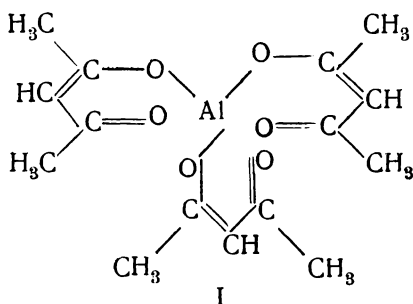
Триацетилацетонаты алюминия, кобальта и железа



отличаются по своим магнитным свойствам. Первые два диамагнитны, а третий парамагнитен и имеет магнитный момент 5,9 μ_B , что отвечает

пяти холостым электронам. Отсюда делается иногда вывод, что связи в соединениях алюминия и кобальта ковалентные, а в соединении железа — ионные. Это основано на том, что если принять по Паулингу, что причиной ковалентной связи является донорно-акцепторное взаимодействие с свободными орбитами центрального атома, то для шести связей необходимо освободить d^2sp^3 -ячейки, т. е. спарить электроны в атоме. При этом магнитный момент соединения железа равен только $1,73\mu_B$. Но Сегден¹ указывает, что свойства ацетилацетоната железа (летучесть, растворимость в неполярных растворителях) не согласуются с предположением о ионном характере связей. Если отказаться от предположения о спаривании электронов внутри атома, а полагать, что связи обусловлены неспаренными электронами, то это кажущееся противоречие отпадает.

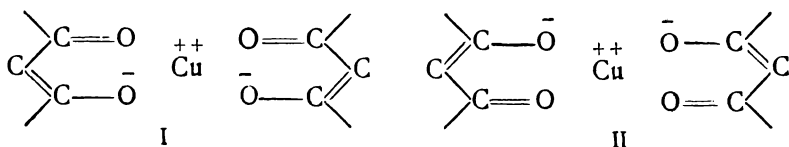
В ацетилацетонате алюминия три холостых электрона обеспечивают связи при наложении структур типа (I):



То же самое имеет, вероятно, место в соединении железа. Из восьми электронов Fe три дают делокализованные связи с тремя молекулами ацетилацетона, а пять остаются холостыми. Что касается кобальта, то здесь, повидимому, положение такое же, как в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

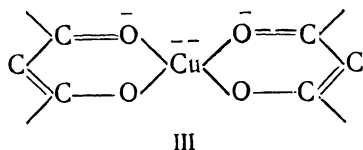
Известно, что соединения меди с β -дикетонами — плоские. Это указывает на dsp^2 - или d^2p^2 -гибридизацию. Если исходить из иона Cu^{++} и считать, что связи во внутрикомплексных соединениях донорно-акцепторного происхождения, т. е. образуются за счет перехода электронов присоединяющихся групп на свободные орбиты меди, то, как указывает Сэгден¹, плоская конфигурация необъяснима, поскольку у Cu^{++} нет полностью свободных d -ячеек.

Более естественным является предположение, что связи образуются за счет неспаренных электронов меди, причем имеет место наложение структур от предельно ионных (I и II)



¹ S u g d e n, J. Chem. Soc. (London) 328 (1943).

и до предельно ковалентных (III)



с участием также ряда промежуточных структур. В предельно ковалентной структуре (III) медь находится в состоянии Cu^- с пятью электронами, четыре из которых (dsp^2) дают ковалентные связи, расположенные в плоскости, а пятый остается холостым и обуславливает наблюдаемый магнитный момент $\mu = 1,73\mu_B$.

74. Выводы

Из материала, изложенного в этой главе, можно сделать следующие выводы.

1. Отличительной чертой атомов-комплексобразователей является наличие d -электронов, могущих участвовать в связях. Благодаря близости d -, s - и p -уровней, возможны переходы в состояния с большим числом холостых электронов.

2. В простых (некомплексных) соединениях атомов с d -электронами обычно используются не все неспаренные электроны атома. Сохранение холостых электронов в молекулярных может быть связано с явлениями внутриатомного обмена электронов.

3. В комплексных соединениях возможно образование связей всеми холостыми электронами атома или иона.

Максимальное число неспаренных электронов, могущих принять участие в связях, равно девяти. Наличие таких состояний подтверждается магнитными данными.

4. Такие группы, как CO, CN, NO, NO_2 и др., атомы которых могут существовать в различных валентных состояниях, способны образовывать с центральным атомом много σ - и π -связей. Строение карбониллов, цианидов и т. п. может быть описано в терминах обычных ковалентных σ - и π -связей.

5. В связях металла с присоединяющимися группами имеет место резонанс гомеоплярного и ионных состояний. В молекулах комплексов имеется наложение очень большого числа близких по энергиям структур с разной локализацией π -связей и различными валентными состояниями центрального и присоединенных атомов. Выделить какое-либо одно валентное состояние центрального атома зачастую представляется затруднительным. Поэтому можно говорить о „размазанной“ валентности металлов в комплексах.

6. Образование комплексов с аммиаком, водой и т. д. не может быть объяснено только притяжением диполей к иону. Значительную роль играет переход азота и кислорода в новые валентные состояния и обра-

зование донорно-акцепторных связей типа $Me - \overset{+}{N}H_3$, накладывающихся на ион-дипольное взаимодействие.

В таких комплексах имеется наложение большого числа ионных и ковалентных структур. Это может быть сформулировано в терминах предельных структур, причем надо иметь в виду и все промежуточные состояния.

7. Наблюдаемые конфигурации атомов согласуются с направленностью гомеоплярных валентностей центрального атома в предельно ковалентных структурах.

8. Во внутрикомплексных соединениях имеет место наложение ионных и гомеоплярных структур с разной локализацией связей металла с соседями, а также π -связей в органической части молекулы.

ГЛАВА XV

СТРОЕНИЕ БОРОВОДОРОДОВ

75. Диборан B_2H_6

Бороводороды занимают особое место среди химических соединений. Если углеводороды, силаны и др. полностью укладываются в рамки обычных валентных представлений, то совсем иначе обстоит дело с гидридами бора.

Особенность простейшего бороводорода B_2H_6 заключается в том, что в нем имеется двенадцать валентных электронов, которые должны обеспечить семь связей (шесть связей $B-N$ и одну связь $B-B$). Молекула BH_3 не выделена. Повидимому, BH_3 сразу димеризуется в B_2H_6 . Таким образом, более устойчивым оказывается не BH_3 с нормальной валентностью бора, а B_2H_6 .

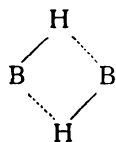
Большинство исследователей: Сиджвик, Льюис, Паулинг и др. видят выход из создавшейся трудности в постулировании одноэлектронной связи в бороводородах. Дополнительная стабилизация по мнению некоторых сторонников этих взглядов достигается за счет того, что одноэлектронная связь не локализована между определенными атомами, а резонирует между различными положениями. В качестве аргумента иногда указывается, что одноэлектронная связь существует в молекулярном ионе H_2^+ , энергия образования которого равна 61 ккал. Однако этот аргумент не основателен, так как в H_2^+ связь одноэлектронная, поскольку здесь есть всего один электрон в поле двух ядер и одноэлектронная связь осуществляется по необходимости. Как известно, ни в каких других соединениях одноэлектронная связь не обнаружена. Создается впечатление, что одноэлектронная связь в бороводородах постулируется за неимением другой возможности описать структуру соединений этого класса. При этом предполагается, что бороводороды имеют конфигурацию соответствующих углеводородов. Диборану B_2H_6 приписывается этаноподобная структура H_3VBH_3 . При такой конфигурации нельзя обойтись без одноэлектронных связей.

Характер связи в B_2H_6 , повидимому, отличен от связи в изоэлектронной молекуле O_2 . Последняя парамагнитна, в то время как B_2H_6 диамагнитен. Во всяком случае, для объяснения диамагнетизма бороводородов в рамках теории одноэлектронной связи нужна дополнительная гипотеза.

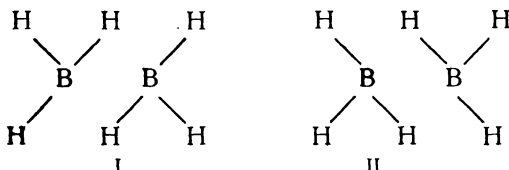
Некрасов¹, развивая идею Дильтея, предложил теорию „координационной“ структуры бороводородов и высказался против одноэлектронной связи. Согласно взглядам Некрасова все атомы бора трехва-

¹ Некрасов, ЖОХ 10, 1021, 1156 (1940).

лентны и в образовании молекулярных структур принимают участие только простые ковалентные связи и „комплексные“ по типу

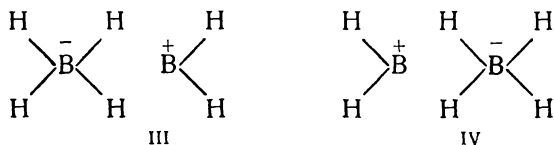


По мнению этого автора устойчивость B_2H_6 обусловлена наличием следующих структур:



Но квантово-механический расчет показывает, что при чисто гомеоплярных связях энергия резонанса не компенсирует отталкивания несвязанных электронов. Если бы резонанс такого типа мог стабилизировать систему, то существовали бы молекулы H_4 , N_2H_6 ¹.

Мы полагаем, что есть возможность описать структуры борводородов, не прибегая к одноэлектронной связи и учитывая возможные валентные состояния бора, а именно четырехвалентный отрицательный и двухвалентный положительный бор. Наличие двух ионных валентных состояний бора позволяет предположить, что молекула B_2H_6 содержит один отрицательный и один положительный атом бора, причем первый из них связан с четырьмя, а второй с двумя атомами водорода (III и IV):



Благодаря равноценности обоих атомов бора структура (III) не является единственной, наряду с ней существует валентная схема с обратным расположением зарядов (IV), и в реальной молекуле имеет место резонанс структур. Энергии обеих валентных схем (III) и (IV) равны, вследствие чего они входят в суммарное состояние системы с равными весами; при этом условия резонанса наиболее благоприятны и получается

¹ Лонгет-Хиггинс и Белл [J. Chem. Soc. London, 250 (1943)] высказали предположение, что резонанс структур (I) и (II) может все же сделать систему B_2H_6 стабильнее двух BH_3 за счет того, что в связи $B-N$ представлено ионное состояние BH . Мы полагаем, что этот источник стабилизации недостаточен, так

как структура $>B^+H$ крайне мало вероятна. Если бы такая структура играла заметную роль, то она прежде всего могла бы обеспечить достаточную энергию связи $B-N$ и существование молекулы BH_3 .

максимальный выигрыш энергии. Резонансная энергия обеспечивает стабильность молекулы B_2H_6 .¹

В диборане как бы осуществляется связь В—В, хотя, казалось бы, для этого нехватает пары электронов. Связь возникает в данном случае, грубо говоря, за счет перескока двух электронов от одного атома к другому подобно резонансу двух ионных состояний, например H^+H^- и H^-H^+ .

Отличие ионных структур в бороводородах от соответствующих структур в обычных молекулах состоит в том, что два электрона у каждого атома бора насыщают свои спины не друг с другом, а с электронами атомов Н (с образованием двух связей В—Н).

Из того факта, что молекула BH_3 не существует, можно сделать вывод, что энергия связи В—Н в BH_3 невелика. Это связано с тем, что перевод бора из нормального состояния $1s^22s^22p$ в трехвалентное $1s^22s2p^2$ требует затраты энергии. Ионное состояние $H^+ \bar{B}H_2$ мало вероятно и потому не может способствовать упрочнению связи. Молекула B_2H_6 стабилизируется резонансом двух состояний (III) и (IV), дающим большой выигрыш энергии, приблизительно равный энергии связи В—В. Надо полагать, что энергия резонанса окупает затраты, связанную с созданием ионной структуры, вследствие чего B_2H_6 устойчивее двух BH_3 .

Вместе с тем, известны мономерные соединения трехвалентного бора, например BF_3 . В связи В—F в заметной степени представлено ионное состояние $>B^+F^-$, обуславливающее возможность существования этого соединения.

В противоположность бору, который дает устойчивое соединение B_2H_6 , но не дает BH_3 , в случае азота наблюдается обратная картина. NH_3 очень устойчиво, в то время как молекула N_2H_6 , которой можно было бы приписать структуры



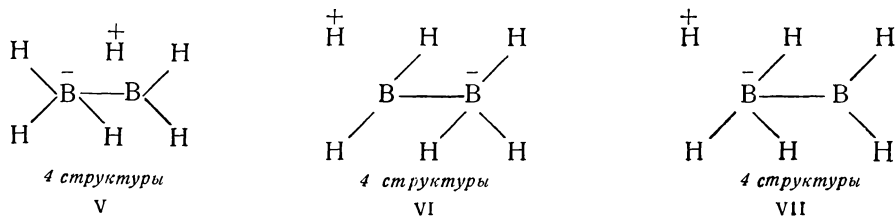
не существует. Образование таких структур из двух молекул NH_3 невыгодно из-за большого потенциала ионизации азота. К тому же энергия связи N—N в NH_3 очень велика по сравнению с В—Н в BH_3 . Это вызвано тем обстоятельством, что азот в основном состоянии уже трехвалентен.

Кроме того, отталкивание остовов двух атомов азота больше, чем в случае бора.

Структуры (III) и (IV) не являются единственными. Возможно существование других структур с нормальными валентностями (без привлечения одноэлектронных связей) и той же конфигурацией ядер. Так, в молекуле B_2H_6 возможно существование ионных структур с зарядом

¹ Сыркин и Дяткина, ЖФХ 15, 459 (1941).

у атома Н (помимо структур, соответствующих резонансу с ионным состоянием в связи В—Н):



Конечно, структуры (V—VII) гораздо менее выгодны, чем основные — (III) и (IV). Обмен всех без исключения указанных структур [с преобладанием (III) и (IV)], повидимому, может обусловить стабильность бороводородов без привлечения гипотетических одноэлектронных связей.

Мы полагаем, что атомы в молекуле диборана располагаются следующим образом. Два атома бора и четыре атома водорода находятся

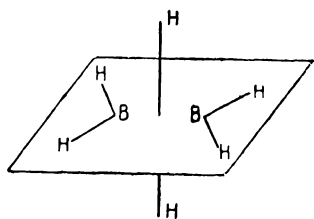


Рис. 72. Структура диборана.

в одной плоскости, а остальные два атома водорода расположены на линии, перпендикулярной к этой плоскости и проходящей через середину линии В—В на равных расстояниях от этой плоскости (рис. 72). Эта модель представляет собой два искаженных тетраэдра с общим ребром. Таким образом, для B_2H_6 предложены две модели — этаноподобная (два тетраэдра с общей вершиной) и изображенная на рис. 72.

Ответ на вопрос о правильности той или иной модели должен дать опыт.

Бауэр, исследовавший дифракцию электронов от молекул диборана, показал, что кривые интенсивности, рассчитанные для этаноподобной модели, удовлетворительно совпадают с опытной кривой. Мы¹ рассчитали кривую интенсивности для второй модели и пришли к выводу, что она передает опытную примерно так же, как теоретическая кривая Бауэра для этаноподобной модели. Таким образом, электронографический анализ в данном случае еще не позволил сделать однозначный выбор в пользу какой-либо одной модели. Наш расчет приводит к следующим значениям расстояний и углов в молекуле диборана:

$$\begin{aligned}
 & B-B \quad 1,80 \pm 0,04 \text{ \AA} \\
 & B-H_{\text{внешн.}} = 1,23 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \sphericalangle \text{NBH}_{\text{внешн.}} = 125^\circ \pm 8^\circ \\
 & B-H_{\text{внутр.}} = 1,33 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \sphericalangle \text{NBH}_{\text{внутр.}} = 95^\circ \pm 5^\circ
 \end{aligned}$$

Расстояние $B-H_{\text{внешн.}}$ в B_2H_6 совпадает с расстоянием в молекуле BH ($1,216 \text{ \AA}$), так что нет оснований для предположения особого типа связи в данном случае. Расстояние $B-H_{\text{внутр.}}$ больше, чем расстояние $B-H_{\text{внешн.}}$, так как связь эта частично ослаблена.

Рентгенографическое исследование кристаллического B_2H_6 позволило установить положение атомов бора, но не водорода. Следовательно,

¹ Дяткина и Сыркин, ЖФХ 17, 20 (1943).

эти опытные данные не позволяют решить вопрос о правильности той или иной модели. Исходя из предвзятой мысли об этаноподобности, авторы соответствующим образом располагают атомы водорода. Однако такое не вытекающее из опыта распределение произвольно.

Ститт¹ при изучении теплоемкости диборана пришел к выводу, что торможение внутреннего вращения в диборане значительно больше, чем в этане (потенциальный барьер в B_2H_6 4—6 ккал, а в C_2H_6 3 ккал). Между тем расстояние между атомами водорода разных метильных групп в этане равно 2,26 Å, а в диборане (по этаноподобной модели Бауэра) 2,70 Å. Так как торможение внутреннего вращения уменьшается с расстоянием (в диметилацетилене вращение почти полностью свободное), то, по видимому, опытные данные Ститта находятся в противоречии с этаноподобной моделью.

Андерсон и Бург² и Ститт³ исследовали инфракрасный и раман-спектры B_2H_6 . Эти авторы интерпретировали полученные спектры с точки зрения этаноподобной структуры. Но такая интерпретация, как указали Вагнер⁴ и Лонгет-Хиггинс и Белл⁵, наталкивается на большие трудности. В раман-спектре B_2H_6 имеются две интенсивные линии 2102 cm^{-1} и 2523 cm^{-1} . Судя по интенсивности, они отвечают полносимметрическим колебаниям. Частоты эти лежат в области, характерной для валентных колебаний В—Н. Однако в этаноподобной модели возможно только одно такое колебание. Андерсон и Бург пытаются объяснить появление двух линий резонансным расщеплением. Но разница в 421 cm^{-1} значительно больше, чем в этане (56 cm^{-1}), так что это предположение кажется мало правдоподобным. Во второй модели появление двух частот естественно, так как есть связи В—Н двух типов (с „внешними“ и „внутренними“ атомами водорода). В связи с этим Вагнер, а также Лонгет-Хиггинс и Белл склоняются на сторону второй модели.

Отличие четырех атомов водорода в B_2H_6 от двух остальных следует и из химических данных. Известно, что при метилировании диборана удается получить только моно-, ди-, три- и тетраметил-замещенные. Пента- и гекса-производные не выделены. Вместо $B_2(CH_3)_6$ получается $2B(CH_3)_3$. С другой стороны, $BH(CH_3)_2$ известно только в виде димеров. Существенно отметить еще, что не получено ни одного метильного производного диборана с тремя метильными группами у одного атома бора. Эти факты, как указывает Шлезингер и Бург⁶, позволяют сделать два вывода: 1) в диборане четыре водорода связаны иначе, чем остальные два; 2) для образования связи между атомами бора существенно наличие атомов водорода.

76. Другие бороводороды

Развитые здесь соображения позволяют высказать некоторые предположения о структурах остальных известных бороводородов.

¹ Stitt, J. Chem. Phys. 8, 981 (1940).

² Anderson, Burg, J. Chem. Phys. 6, 586 (1938).

³ Stitt, *ibid.* 9, 780 (1941).

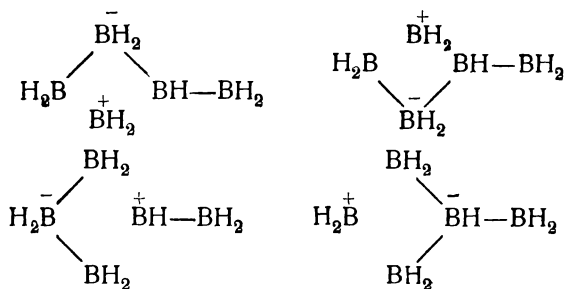
⁴ Wagner, Z. phys. Chem. B 53, 85 (1943).

⁵ Longuet-Higgins, Bell, l. c. Proc. Roy. Soc. A 183, 357 (1945).

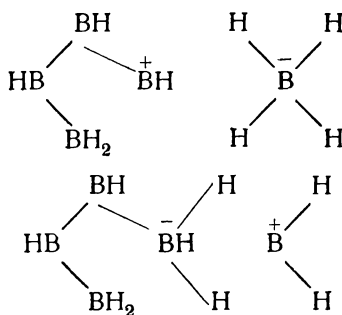
⁶ Schlesinger, Burg, Chem. Rev. 31, 1 (1942).

B₅H₉. В этой молекуле возможны разные типы структур.

Тип А

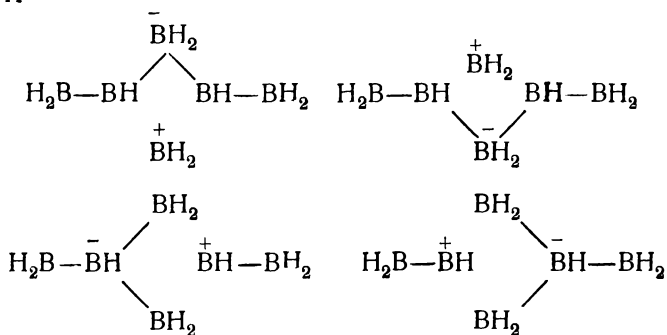


Тип В

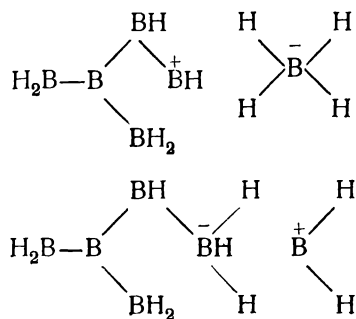


B₆H₁₀. Примерные конфигурации по принятому структурному принципу следующие:

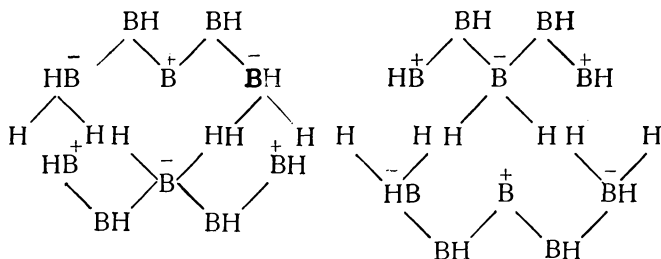
Тип А



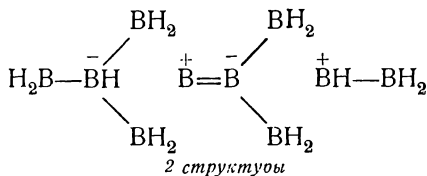
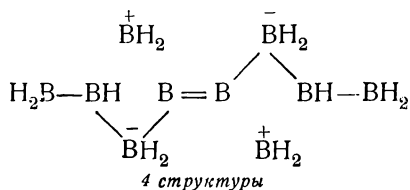
Тип В



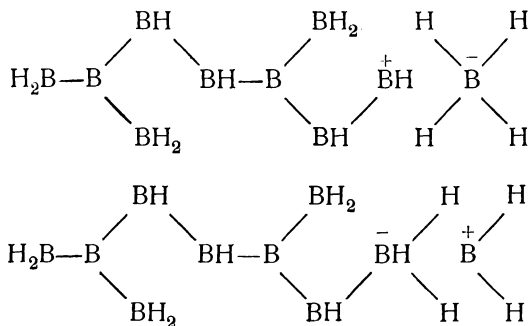
$B_{10}H_{14}$. В этой молекуле возможны разные циклические формы.
Тип А



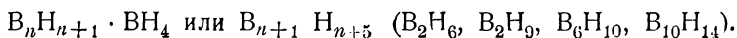
Тип В



Тип С



Легко видеть, что общая формула этих соединений:



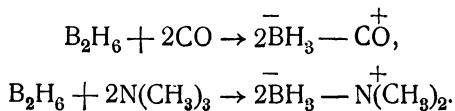
Нам представляется наиболее существенным, что во всех приведенных структурах нет надобности прибегать к одноэлектронным связям, число которых обычно устанавливается *post factum* на основании имеющейся формулы. Согласно развитым представлениям все борводороды построены по одному принципу. Они содержат некоторое количество

обычных трехвалентных атомов бора и наряду с этим несколько атомов бора в состоянии $>\overset{+}{\text{B}}$ и $>\overset{-}{\text{B}}<$.

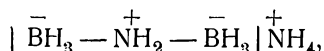
Исследование физических и химических свойств бороводородов привело к заключению, что бороводороды B_5H_9 , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ более устойчивы, чем B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} . Из приведенных формул видно, что в первых имеется больше резонансных структур и больше связей $\text{B}-\text{B}$.

С точки зрения теории одноэлектронной связи казалось бы, что возможно существование B_3H_8 . Во всяком случае, если бы это соединение было найдено, то для сторонников одноэлектронной связи не представляло бы никакого труда написать его структуру. Авторы, ищущие аналогии с углеводородами, считали бы его пропаноподобным, точно так же, как они считают B_2H_6 этаноподобным. Интересно отметить, что не известно ни одного бороводорода с нечетным числом электронов (B_3H_8 , B_3H_{12} ... и т. д.). В рамках развитых здесь предположений написать структуру таких соединений невозможно. То обстоятельство, что несмотря на большое число синтезированных бороводородов подобные соединения не найдены, не является, по видимому, случайным и может рассматриваться как одно из подтверждений правильности предложенного принципа построения бороводородов.

Интересно, что диборан легко разлагается, когда есть возможность образования соединений с четырехвалентным отрицательным бором:



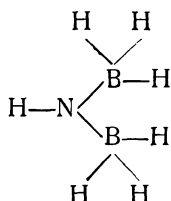
Продукт взаимодействия B_2H_6 с аммиаком изображается формулой $\text{B}_2\text{H}_4(\text{NH}_4)_2$, как будто речь идет о двухвалентном ионе B_2H_4 . В действительности, для этой молекулы более естественной является структура



которая, между прочим, согласуется с поведением этого вещества в жидком аммиаке. Известно также, что в $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ и B_2NH_7 нет связи $\text{B}-\text{B}$, а есть $\text{B}-\text{N}-\text{B}$ ¹.

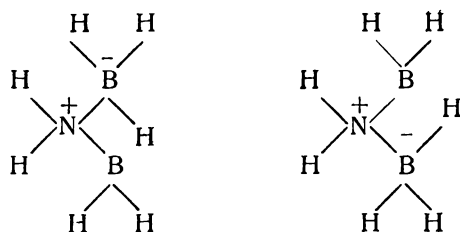
Для молекулы B_2NH_7 дискутируются две модели:

1) диметиламиноподобная



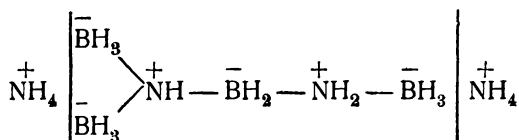
¹ Bauer, J. Am. Ch. Soc. 60, 524 (1938).

и 2) с резонансом двух структур:

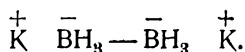


Электронографический анализ не позволяет сделать однозначный выбор. Однако химические данные более согласуются со второй моделью.

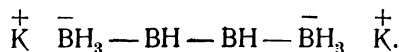
Продукт присоединения четырех молекул NH_3 к B_4H_{10} изображается формулой $(\text{B}_4\text{H}_6)(\text{NH}_4)_4$, которая мало вероятна, так как ион B_4H_6 с четырьмя отрицательными зарядами должен быть очень неустойчив. Нам представляется более вероятной следующая структура:



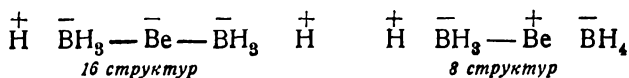
Бороводороды присоединяют также щелочные металлы с образованием соединений более устойчивых, чем исходные гидриды. Для $\text{B}_3\text{H}_6\text{K}_2$ вероятна следующая структурная формула:



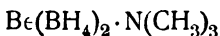
Интересно отметить, что в то время как B_4H_8 не существует, известно соединение $\text{B}_4\text{H}_8\text{K}_2$, которому может быть приписана следующая формула:



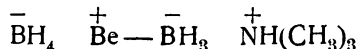
В работах Шлезингера и его сотрудников описаны новые металлопроизводные бороводородов, строение которых также может быть интерпретировано без привлечения одноэлектронных связей. Соединение LiBH_4 является заметно полярным и имеет структуру $\text{Li}^+ \text{BH}_4^-$. Что касается структуры $\text{Li} - \text{BH}_3^+ \text{H}^-$, то она менее вероятна. Повидимому, по этой причине LiBH_4 не реагирует с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Напротив, в соединении $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ структура $\text{Be}^{++} \text{BH}_4^- \text{BH}_4^-$ мало вероятна. С большим весом представлены структуры



В этом соединении водород в большей степени положителен, вследствие чего оно дает продукт присоединения

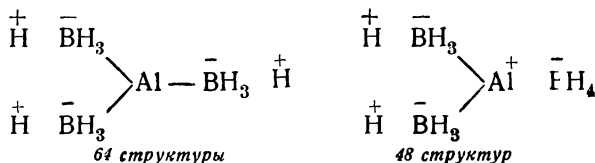


со структурами



и, вероятно, в меньшей степени $\overset{+}{\text{H}} \quad \overline{\text{BH}}_3 - \text{Be} - \overline{\text{BH}}_3 \quad \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$.

В случае $\text{Al}(\overline{\text{BH}}_4)_3$, повидимому, главным образом представлены следующие структуры



Это объясняет большую легкость взаимодействия с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Таким образом, соединения этого класса без натяжки могут быть описаны в терминах обычных валентных схем без одноэлектронных связей. Во всяком случае несомненно, что группа $\overline{\text{BH}}_4$ входит во все приведенные молекулы в качестве структурной единицы.

Некоторое сходство с бороводородами обнаруживают соединения аналогов бора. Есть указания на то, что гидрид галлия тоже образует димер Ga_2H_6 ¹. Для Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , Al_2J_6 , $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4\text{Br}_2$ установлена такая же конфигурация атомов, как в нашей модели B_2H_6 ². Относительно $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ имеются разноречивые данные. Электронограммы лучше согласуются с этаноподобной конфигурацией, а раман-спектры³ — со второй моделью.

¹ Wiberg, Johansen, *Angew. Chem.* **55**, 38 (1942). Относительно гидроксида алюминия вопрос неясен; см. Wiberg, Stecher, *ibid.* **52**, 372 (1939); *Ver.* **75**, 2003 (1942).

² Palmer, Elliott, *J. Am. Ch. Soc.* **60**, 1852 (1938); Brockway, Davidson, *ibid.* **63**, 3287 (1941).

³ Kohlrausch, Wagner, *ibid.* *B.* **52**, 185 (1942); Gerding, Smit, *Z. phys. Chem.* *B* **50**, 171 (1941); **51**, 217 (1942).

ГЛАВА XVI

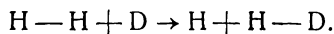
РАСЧЕТ ТРЕХЭЛЕКТРОННОЙ ПРОБЛЕМЫ ПО МЕТОДУ СЛЕТЕРА. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

77. Взаимодействие атома с молекулой

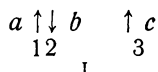
В молекуле водорода валентности атомов насыщены. К ней нельзя присоединить дополнительно лишний атом или еще одну молекулу. Молекула H_3 термодинамически неустойчива по сравнению с $H_2 + H$. Молекула водорода может вступать только в реакции обмена с переключением валентности:



Примером может служить обмен водорода на дейтерий:



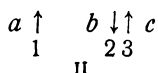
Когда атом c находится далеко от молекулы ab , распределение электронов можно представить следующим образом:



Первый и второй электроны обмениваются между атомами a и b , образуя молекулу ab ; третий практически не участвует в обмене.

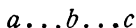
Пусть теперь атом c приближается к молекуле ab . Три электрона этой системы не локализованы и поэтому возникают новые возможности их обмена. Рассмотрим прежде всего тот случай обмена, когда между атомами a и b сохраняется связь. Это имеет место, если переставить первый и третий электроны (обмен второго и третьего электронов запрещен принципом Паули). Связь в молекуле ab будет осуществляться вторым и третьим электронами, а первый перейдет к атому c . Подобный обмен электронов с параллельными спинами ведет к повышению энергии. Поэтому приближение третьего атома энергетически невыгодно и требует затраты энергии на преодоление отталкивания.

Но вместе с тем благодаря делокализации электронов может случиться, что второй электрон с третьим будут обмениваться между ядрами b и c . При этом перестает существовать молекула ab . Вместо нее возникает свободный атом a и новая молекула bc :



Пока расстояние между атомами b и c больше, чем между a и b , новая связь значительно слабее старой. Но все же состояние (II) накладывается на (I). Теперь второй электрон не занят все время в связи ab , а участвует также частично в связи bc . Это приводит к некоторому ослаблению связи ab . Таким образом, при приближении атома c к молекуле ab атомы последней (a и b) начинают расходиться.

Отталкивание c от ab (из-за обмена первого и третьего электронов) растет по мере приближения атома к молекуле. Одновременно состояние $a-b-c$ становится все более выгодным. Выигрыш энергии при резонансе состояний $a-b-c$ и $a-b-c$ несколько уменьшает отталкивание. Для того чтобы приблизить атом c к молекуле ab , нужно затратить работу, но наступает момент, когда атом b с одинаковой вероятностью может дать связь как с атомом a , так и с c или, как пишет Эйринг¹, „атом b сам не уверен, с каким атомом (a или c) он собственно связан“. Это состояние неуверенности и есть состояние активации



Такой „активный комплекс“ или „переходное состояние“ не является устойчивым. Он отвечает высшей точке потенциальной кривой. Работа, затраченная на приближение c к ab с образованием переходного состояния, представляет энергию активации реакции.

На рис. 73 изображено, как изменяется энергия в процессе реакции при переходе от начального к конечному состоянию. Как видно, она сперва растет, доходит до максимума в переходном состоянии и затем спадает до энергии конечного состояния. E_{a_1} — это энергия активации прямой реакции $ab + c \rightarrow a + bc$. E_{a_2} означает энергию активации обратной реакции $a + bc \rightarrow ab + c$. Величина $Q = E_{a_1} - E_{a_2}$, т. е. разность энергии конечного и начального состояния равна тепловому эффекту реакции.

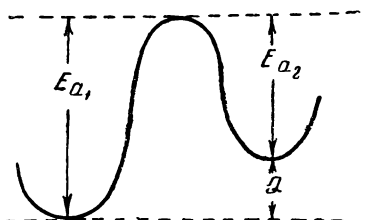


Рис. 73. Энергия активации прямой и обратной реакции.

78. Метод Слетера

Перейдем к количественному расчету системы из трех атомов по методу Слетера².

Обозначим атомы буквами a , b и c . На больших межатомных расстояниях электрон каждого атома находится в поле только своего ядра. Назовем электрон атома a первым, атома b — вторым и атома c — третьим. Состояние первого электрона описывается функцией $\psi_a(1)$,

¹ Вопрос о механизме реакции атома c с молекулой ab впервые был рассмотрен Лондоном [Z. Elektrochem. 35, 552 (1929)]. Более обстоятельное исследование было предметом работы Эйринга и Поляни [Z. phys. Chem. B. 13, 275 (1931)]. Работы указанных авторов и их сотрудников послужили толчком к созданию метода переходного состояния (активного комплекса) в химической кинетике [Evans, Polanyi, Trans. Far. Soc. 31, 875 (1935); Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107 (1935)]. Подробное изложение этих вопросов можно найти в монографии Glasstone, Laidler, Eyring, Theory of rate processes, N. Y. 1941.

² Slater, Phys. Rev. 38, 1109 (1931).

второго — ψ_b (2) и третьего — ψ_c (3). Предположим, как и в гл. III, что движение электронов по атомным орбитам независимо. Тогда можно представить функцию всей системы в виде произведения одноэлектронных функций:

$$\psi_1 = \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_c(3). \quad (1)$$

Простоты ради обозначим ψ_a через a , ψ_b через b и ψ_c через c . Условимся всегда ставить функцию, описывающую первый электрон, на первое место, второй — на второе, третий — на третье и т. д. Это избавит нас от необходимости каждый раз указывать номера электронов. Запись $\psi_1 = abc$ означает, что первый электрон находится у a , второй у b и третий у c , а запись $\psi_2 = bca$ означает, что первый электрон находится у b , второй у c и третий у a . Иначе говоря, место функции в произведении указывает номер описываемого ею электрона.

Для полной характеристики состояния электрона нужно указать еще направление его спина. Каждый электрон может иметь положительную или отрицательную проекцию спина. Поэтому в случае трех электронов возможно $2^3 = 8$ различных комбинаций. Эти восемь состояний приведены в табл. 168, где указаны значения проекций спинов

ТАБЛИЦА 168
Электронные состояния

Состояние	Первый электрон		Второй электрон		Третий электрон		$\Sigma \sigma$
	σ	спин-функция	σ	спин-функция	σ	спин-функция	
1	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(1)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(2)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(3)$	$+\frac{3}{2}$
2	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(1)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(2)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(3)$	$+\frac{1}{2}$
3	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(1)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(2)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(3)$	$+\frac{1}{2}$
4	$-\frac{1}{2}$	$\beta(1)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(2)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(3)$	$+\frac{1}{2}$
5	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(1)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(2)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(3)$	$-\frac{1}{2}$
6	$-\frac{1}{2}$	$\beta(1)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(2)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(3)$	$-\frac{1}{2}$
7	$-\frac{1}{2}$	$\beta(1)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(2)$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha(3)$	$-\frac{1}{2}$
8	$-\frac{1}{2}$	$\beta(1)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(2)$	$-\frac{1}{2}$	$\beta(3)$	$-\frac{3}{2}$

отдельных электронов σ , их спинфункции, а в последнем столбце значение суммарной проекции спинов всех электронов $\Sigma \sigma$.

Таким образом, существует восемь состояний системы из трех электронов при заданном распределении между ядрами. Первому из них соответствует спинфункция

$$\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$$

и полная волновая функция

$$\Phi_1 = \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2)\psi_c(3)\alpha(3) \quad (2)$$

или

$$\Phi_1 = \alpha\alpha b\alpha c\alpha. \quad (3)$$

В этом произведении на первом месте находится полная функция первого электрона (произведение его координатной функции a на спинфункцию α), на втором — второго ($b\alpha$) и на третьем — третьего ($c\alpha$). Остальным состояниям соответствуют следующие полные волновые функции:

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \alpha a b \alpha c \beta \\ \Phi_3 &= \alpha a b \beta c \alpha \\ \Phi_4 &= \alpha \beta b \alpha c \alpha \\ \Phi_5 &= \alpha a b \beta c \beta \\ \Phi_6 &= \alpha \beta b \alpha c \beta \\ \Phi_7 &= \alpha \beta b \beta c \alpha \\ \Phi_8 &= \alpha \beta b \beta c \beta \end{aligned} \quad (3')$$

При сближении атомов электроны могут обмениваться местами. Число возможных размещений трех электронов между тремя ядрами равно $3! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$ (табл. 169).

ТАБЛИЦА 169
Размещение электронов

Функция	Первый электрон у ядра	Второй электрон у ядра	Третий электрон у ядра
$\psi_1 = abc$	a	b	c
$\psi_2 = acb$	a	c	b
$\psi_3 = bac$	b	a	c
$\psi_4 = cba$	c	b	a
$\psi_5 = bca$	b	c	a
$\psi_6 = cab$	c	a	b

Общее число полных волновых функций, описывающих возможные состояния системы, равно, следовательно, $6 \cdot 8 = 48$. Для удовлетворения принципа Паули из этих функций нужно составить антисимметричные линейные комбинации (см. 13). Антисимметризируем, например, функцию:

$$\Phi_3 = \alpha\alpha b\beta c\alpha.$$

Для этого оказывается достаточным взять линейную комбинацию не из всех 48 функций, а только из тех 6 функций, которые получаются из Φ_3 при перестановках электронов.

В методе Слетера производятся перестановки между полными волновыми функциями отдельных электронов, как $\alpha\alpha$, $b\beta$ и т. д. Так, например, в $\alpha\alpha b\beta c\alpha$ первый электрон находится в состоянии $\alpha\alpha$, а второй в $b\beta$. Перестановка первого и второго электронов сводится к тому, что первый электрон рассматривается в состоянии $b\beta$, а второй в $\alpha\alpha$.

Обозначим перестановку буквой P_{ik} . Индекс указывает переставляемые электроны. Запись $P\Phi_3$ означает, что в функции Φ_3 производится перестановка электронов. Возможны шесть перестановок трех электронов. Это, во-первых, тождественная перестановка, т. е. такая, при которой размещение не изменяется. Она обозначается P_E . Очевидно, что

$$P_E \Phi_3 = \Phi_3 = \alpha\alpha b\beta c\alpha. \quad (4)$$

Далее идет перестановка 1-го и 2-го электронов. Она дает:

$$P_{12}\Phi_3 = P_{12}\alpha\alpha b\beta c\alpha = b\beta \alpha\alpha c\alpha; \quad (5)$$

перестановка 1-го и 3-го электронов дает:

$$P_{13}\Phi_3 = P_{13}\alpha\alpha b\beta c\alpha = c\alpha b\beta \alpha\alpha; \quad (6)$$

перестановка 2-го и 3-го:

$$P_{23}\Phi_3 = P_{23}\alpha\alpha b\beta c\alpha = \alpha\alpha c\alpha b\beta; \quad (7)$$

перестановка 1-го со 2-м и 2-го с 3-м:

$$P_{123}\Phi_3 = P_{123}\alpha\alpha b\beta c\alpha = b\beta c\alpha \alpha\alpha \quad (8)$$

и, наконец, перестановка 1-го с 3-м и 3-го со 2-м:

$$P_{132}\Phi_3 = P_{132}\alpha\alpha b\beta c\alpha = c\alpha \alpha\alpha b\beta. \quad (9)$$

Шесть перестановок трех электронов можно разделить на два класса по числу пар переставляемых электронов. При перемене мест одной пары электронов перестановка называется нечетной. Такими являются перестановки P_{12} , P_{13} и P_{23} . Остальные перестановки P_E , P_{123} и P_{132} — четные, так как число обменивающихся пар четное (ноль или два). Чтобы линейная комбинация полученных функций была антисимметричной, надо взять функции, соответствующие четным перестановкам, со знаком плюс, а нечетным — со знаком минус¹. При этом получается следующая волновая функция, обозначаемая прямой буквой Φ :

$$\Phi_3 = \alpha\alpha b\beta c\alpha + b\beta c\alpha \alpha\alpha + c\alpha \alpha\alpha b\beta - b\beta \alpha\alpha c\alpha - c\alpha b\beta \alpha\alpha - \alpha\alpha c\alpha b\beta. \quad (10)$$

Символически составление такой линейной комбинации записывается следующим образом:

$$\Phi_3 = \sum_P (-1)^P P \alpha\alpha b\beta c\alpha, \quad (11)$$

$P \alpha\alpha b\beta c\alpha$ означает перестановки электронов между $\alpha\alpha$, $b\beta$ и $c\alpha$, а сумма с индексом P — суммирование по всем возможным перестановкам. Множитель $(-1)^P$ показывает, с каким знаком нужно взять функцию, получившуюся при данной перестановке. Если перестановка четная, то P четно, $(-1)^P = +1$ и берется знак плюс, а при P нечетном $(-1)^P = -1$. Это соответствует знаку минус.

¹ Читатель может легко убедиться, что если функции (4—9) будут взяты с одним знаком, полученная линейная комбинация не будет антисимметричной.

Функция (10) антисимметрична по отношению к любым перестановкам электронов. Действительно, поменяв в ней местами, например, 1-й и 2-й электроны, получаем:

$$\Phi_3' = b\beta a\alpha\alpha + \alpha b\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\alpha b\beta - \alpha\alpha b\beta\alpha - b\beta\alpha\alpha\alpha - \alpha\alpha\alpha b\beta, \quad (12)$$

т. е. ту же функцию (10) с обратным знаком. Тот же результат даст и перестановка 1-го и 3-го или 2-го и 3-го электронов. При антисимметризации всех функций получается восемь линейных комбинаций. Они передают восемь случаев, соответственно восьми возможным комбинациям спинов. Таким образом получаем следующие функции:

одну с $\sum\sigma = +\frac{3}{2}$

$$\Phi_1 = \sum_P (-1)^P P \alpha\alpha b\alpha\alpha$$

три с $\sum\sigma = +\frac{1}{2}$

$$\Phi_2 = \sum_P (-1)^P P \alpha\alpha b\alpha c\beta$$

$$\Phi_3 = \sum_P (-1)^P P \alpha\alpha b\beta c\alpha$$

$$\Phi_4 = \sum_P (-1)^P P \alpha\beta b\alpha\alpha$$

$$(13)$$

три с $\sum\sigma = -\frac{1}{2}$

$$\Phi_5 = \sum_P (-1)^P P \alpha\alpha b\beta c\beta$$

$$\Phi_6 = \sum_P (-1)^P P \alpha\beta b\alpha c\beta$$

$$\Phi_7 = \sum_P (-1)^P P \alpha\beta b\beta c\alpha$$

и одну с $\sum\sigma = -\frac{3}{2}$

$$\Phi_8 = \sum_P (-1)^P P \alpha\beta b\beta c\beta$$

Для нахождения возможных уровней энергии системы из трех атомов нужно взять линейную комбинацию восьми функций (13) с произвольными коэффициентами и отыскивать те значения коэффициентов, при которых энергия минимальна. Ход вычислений аналогичен приведенному выше для двух атомов водорода. Вместо двух однородных уравнений для коэффициентов c_1 и c_2 получается система из восьми уравнений с семью неизвестными коэффициентами. Вековое уравнение этой задачи будет восьмой степени. Его корни, число которых равно восьми, дают возможные значения энергии системы. Оно имеет следующий вид:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \dots H_{18} - ES_{18} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} \dots H_{28} - ES_{28} \\ H_{13} - ES_{13} & H_{23} - ES_{23} & H_{33} - E \dots H_{38} - ES_{38} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{18} - ES_{18} & H_{28} - ES_{28} & H_{38} - ES_{38} \dots H_{88} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

где E — энергия системы; H — оператор энергии; а

$$H_{11} = \int \Phi_1 H \Phi_1 d\tau; \quad H_{12} = \int \Phi_1 H \Phi_2 d\tau; \quad S_{12} = \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau \text{ и т. д.}$$

Перейдем к вычислению интегралов, входящих в это уравнение. Прежде всего нужно пронормировать функции (13), т. е. найти коэффициенты, которые надо ввести в Φ_i , чтобы интегралы $\int \Phi_i^2 d\tau$ были равны единице. Сперва найдем, чему равны интегралы $\int \Phi_i^2 d\tau$ без нормировочных множителей. Начнем с $\int \Phi_2^2 d\tau$.

Функция Φ_2 имеет следующий вид:

$$\Phi_2 = \sum_P (-1)^P Paabac\beta = aabac\beta + bac\beta aa + c\beta aaba - b\alpha ac\beta - \\ - c\beta ba\alpha\alpha - aac\beta ba. \quad (15)$$

Квадрат ее содержит 21 член — шесть квадратов отдельных функций вида $(aabac\beta)^2$ и пятнадцать двойных произведений вида $2(aabac\beta)(bac\beta aa)$. Нужно найти значение шести интегралов вида

$$\int (aabac\beta)(aabac\beta) d\tau \quad (16)$$

и пятнадцати интегралов вида

$$\int (aabac\beta)(bac\beta aa) d\tau. \quad (17)$$

Независимость пространственного состояния электрона от спина позволяет производить интегрирование отдельно по пространственным координатам и отдельно по спинперенным. При этом

$$\int (aabac\beta)(aabac\beta) d\tau \quad (18)$$

превращается в

$$\int (abc)(abc) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 dx_3 dy_3 dz_3 \times \\ \times \int (\alpha\alpha\beta)(\alpha\alpha\beta) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3. \quad (19)$$

В этот интеграл входят функции, зависящие от координат и спинперенных отдельных электронов, поэтому интегрирование можно производить раздельно для каждого электрона. Выражение (19) преобразуется в

$$\int a^2(1) d\tau_1 \int b^2(2) d\tau_2 \int c^2(3) d\tau_3 \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \beta^2(3) d\omega_3, \quad (20)$$

где $d\tau_1$ — элемент объема в координатном пространстве первого электрона $dx_1 dy_1 dz_1$, а $d\omega_1$ — элемент объема в области изменения его спинперенных, $d\tau_2$ и $d\omega_2$ — соответствующие величины для второго электрона, а $d\tau_3$ и $d\omega_3$ — для третьего.

В отдельные интегралы вроде $\int a^2(1) d\tau$ или $\int \alpha^2(1) d\omega$ входят атомные координатные и спиновые функции одного электрона. Так

как возможны только два значения спинпеременной, то интегрирование по всей области изменения спинпеременных заменяется суммированием по этим двум значениям $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned}\int \alpha^2 d\omega &= \alpha^2\left(+\frac{1}{2}\right) + \alpha^2\left(-\frac{1}{2}\right), \\ \int \beta^2 d\omega &= \beta^2\left(+\frac{1}{2}\right) + \beta^2\left(-\frac{1}{2}\right), \\ \int \alpha\beta d\omega &= \alpha\left(+\frac{1}{2}\right)\beta\left(+\frac{1}{2}\right) + \alpha\left(-\frac{1}{2}\right)\beta\left(-\frac{1}{2}\right).\end{aligned}\quad (21)$$

По определению спинфункций:

$$\alpha^2\left(+\frac{1}{2}\right) = 1; \quad \alpha^2\left(-\frac{1}{2}\right) = 0; \quad \beta^2\left(+\frac{1}{2}\right) = 0; \quad \beta^2\left(-\frac{1}{2}\right) = 1. \quad (22)$$

Отсюда следует, что

$$\int \alpha^2 d\omega = 1; \quad \int \beta^2 d\omega = 1; \quad \int \alpha\beta d\omega = 0, \quad (23)$$

т. е. спинфункции нормированы к единице и ортогональны. Из (23) следует, что

$$\int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \beta^2(3) d\omega_3 = 1, \quad (24)$$

так что

$$\int (\alpha\alpha \beta\alpha c\beta)^2 d\tau = \int a^2(1) d\tau_1 \int b^2(2) d\tau_2 \int c^2(3) d\tau_3. \quad (25)$$

Атомные координатные функции также нормированы к единице:

$$\int a^2 d\tau = 1; \quad \int b^2 d\tau = 1 \quad \int c^2 d\tau = 1. \quad (26)$$

Следовательно, каждый член вида $\int (\alpha\alpha \beta\alpha c\beta)^2 d\tau$ равен единице. Таких членов, как указано выше, шесть.

Рассмотрим интегралы типа

$$\int (\alpha\alpha \beta\alpha c\beta)(\beta\alpha c\beta\alpha\alpha) d\tau.$$

Этот интеграл можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}&\int a(1) b(1) d\tau_1 \int b(2) c(2) d\tau_2 \int c(3) a(3) d\tau_3 \times \\ &\times \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha(2) \beta(2) d\omega_2 \int \alpha(3) \beta(3) d\omega_3.\end{aligned}\quad (27)$$

Очевидно, что он равен нулю из-за членов $\int \alpha\beta d\omega$, равных нулю вследствие ортогональности спинфункций. Всякий раз, когда под знаком интеграла встречаются две волновые функции с разным расположением спинфункций в их спиновых частях, например, $\alpha\alpha\beta$ и $\alpha\beta\alpha$, члены $\int \alpha\beta d\omega$

обращают интеграл в нуль. Из пятнадцати двойных произведений в $\int \Phi_2^2 d\tau$ все интегралы:

$$\left. \begin{aligned} & \int (a\alpha b\alpha c\beta)(b\alpha c\beta a\alpha) d\tau \\ & \int (a\alpha b\alpha c\beta)(c\beta b\alpha a\alpha) d\tau \\ & \int (a\alpha b\alpha c\beta)(c\beta a\alpha b\alpha) d\tau \\ & \int (a\alpha b\alpha c\beta)(a\alpha c\beta b\alpha) d\tau \\ & \int (b\alpha c\beta a\alpha)(c\beta a\alpha b\alpha) d\tau \\ & \int (b\alpha c\beta a\alpha)(b\alpha a\alpha c\beta) d\tau \\ & \int (b\alpha c\beta a\alpha)(c\beta b\alpha a\alpha) d\tau \\ & \int (c\beta a\alpha b\alpha)(b\alpha a\alpha c\beta) d\tau \\ & \int (c\beta a\alpha b\alpha)(a\alpha c\beta b\alpha) d\tau \\ & \int (b\alpha a\alpha c\beta)(c\beta b\alpha a\alpha) d\tau \\ & \int (b\alpha a\alpha c\beta)(a\alpha c\beta b\alpha) d\tau \\ & \int (c\beta b\alpha a\alpha)(a\alpha c\beta b\alpha) d\tau \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

равны нулю.

Остаются еще три двойных произведения с одинаковым расположением спинфункций:

$$\left. \begin{aligned} & 2 \int (a\alpha b\alpha c\beta)(b\alpha a\alpha c\beta) d\tau \\ & 2 \int (b\alpha c\beta a\alpha)(a\alpha c\beta b\alpha) d\tau \\ & 2 \int (c\beta a\alpha b\alpha)(c\beta b\alpha a\alpha) d\tau \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Интеграл $\int (a\alpha b\alpha c\beta)(b\alpha a\alpha c\beta) d\tau$ равен

$$\begin{aligned} & \int a(1) b(1) d\tau_1 \int b(2) a(2) d\tau_2 \int c^2(3) d\tau_3 \times \\ & \times \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \beta^2(3) d\omega_3. \end{aligned} \quad (30)$$

Учитывая нормировку спинфункций и функции ψ_e , можно переписать (30) в виде:

$$\int a(1) b(1) d\tau_1 \int b(2) a(2) d\tau_2. \quad (31)$$

Выше мы обозначили интеграл $\int \psi_a \psi_b d\tau$ через S , так что

$$\int a(1) b(1) d\tau_1 \int b(2) a(2) d\tau_2 = S^2. \quad (32)$$

Точно так же равны S и интегралы $\int \psi_a \psi_c d\tau$ и $\int \psi_b \psi_c d\tau$. Интегралы неортогональности S всегда меньше единицы. В методе Слетера предполагается, что они являются малыми величинами, квадратами которых можно пренебречь. Это допущение справедливо только при больших расстояниях между ядрами. Пренебрежение неортогональностью на расстояниях порядка 10^{-8} см является грубым упрощением. Оно делает расчет весьма приближенным. При пренебрежении квадратом интеграла неортогональности формула Гейтлера-Лондона для энергии молекулы водорода (гл. III) принимает вид $C + A$ вместо $\frac{C + A}{1 + S^2}$. Между тем для H_2 на равновесном состоянии $S = 0,75$ и $S^2 = 0,56$, так что ошибка составляет около 30%. Попытки расчета многоэлектронной проблемы с учетом неортогональности наталкиваются на большие математические трудности.

Если принять $S^2 \approx 0$, то интеграл

$$\int (aabc\beta) (baaac\beta) d\tau$$

и остальные два двойных произведения обращаются в нуль. В интеграле $\int \Phi_2^2 d\tau$ остаются только шесть членов типа $\int (aabc\beta)^2 d\tau$, каждый из которых равен единице, так что

$$\int \Phi_2^2 d\tau = 3! = 6. \quad (33)$$

В общем случае, при n электронах число интегралов, равных единице, будет $n!$

Введем в функцию Φ_2 множитель $\frac{1}{\sqrt{n!}} = \frac{1}{\sqrt{3!}}$. Тогда

$$\int \Phi_2^2 d\tau = 1, \quad (34)$$

т. е. функция Φ_2 нормирована к единице. Эта же величина $\frac{1}{\sqrt{6}}$ является нормировочным фактором и для всех остальных функций (13). Для проверки вычислим интеграл

$$\int \Phi_1^2 d\tau = \int \sum_P (-1)^P P aabaca \cdot \sum_{P'} (-1)^{P'} P' aabaca d\tau. \quad (35)$$

Он также состоит из двадцати одного члена. Шесть членов будут типа $\int (aabaca)^2 d\tau$. Каждый из них равен единице. Это шесть произведений,

отвечающих одной и той же перестановке в обоих множителях. Остальные пятнадцать членов относятся к типу

$$\int (a a b a c a) (b a a c a) d\tau = \int a(1) b(1) d\tau_1 \int b(2) a(2) d\tau_2 \int c^2(3) d\tau_3 \times \\ \times \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \alpha^2(3) d\omega_3. \quad (36)$$

Они отвечают различным перестановкам в первом и втором множителях. В этих случаях спинфункции одинаковы $(\alpha\alpha\alpha)(\alpha\alpha\alpha)$, но интегралы обращаются в нуль, так как каждый из них содержит множитель S^2 .

Итак, восемь функций можно переписать с учетом нормировки (в предположении, что $S^2 \approx 0$) в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a a b a c a \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a a b a c \beta \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a a b \beta c a \\ \Phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a \beta b a c a \\ \Phi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a a b \beta c \beta \\ \Phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a \beta b a c \beta \\ \Phi_7 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a \beta b \beta c a \\ \Phi_8 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P a \beta b \beta c \beta \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Найдем теперь интеграл неортогональности двух таких функций, например S_{23} . Он равен

$$S_{23} = \frac{1}{3!} \int \sum_P (-1)^P P a a b a c \beta \cdot \sum_{P'} (-1)^{P'} P' a a b \beta c a d\tau, \quad (38)$$

т. е. состоит из 36 членов. Выше было показано, что не равны нулю только те члены, когда и в первом и во втором множителе произведена одна и та же перестановка (иначе интеграл обращается в нуль, так как он содержит множитель S^2). Но если, например, в обоих сомножителях взята тождественная перестановка

$$\int (a a b a c \beta) (a a b \beta c a) d\tau = \int a^2(1) d\tau_1 \int b^2(2) d\tau_2 \int c^2(3) d\tau_3 \times \\ \times \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha(2) \beta(2) d\omega_2 \int \alpha(3) \beta(3) d\omega_3, \quad (39)$$

то хотя координатная часть равна единице, но интеграл все же равен нулю из-за члена $\int \alpha(2) \beta(2) d\omega_2$. И при любой другой перестановке расположение спинфункций в первом и втором множителях различно и, следовательно

$$S_{23} = 0. \quad (40)$$

Точно так же равны нулю все остальные интегралы неортогональности. Воспользовавшись этим обстоятельством, можно переписать вековое уравнение (14) в виде

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} & H_{17} & H_{18} \\ H_{12} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} & H_{27} & H_{28} \\ H_{13} & H_{23} & H_{33} - E & H_{34} & H_{35} & H_{36} & H_{37} & H_{38} \\ H_{14} & H_{24} & H_{34} & H_{44} - E & H_{45} & H_{46} & H_{47} & H_{48} \\ H_{15} & H_{25} & H_{35} & H_{45} & H_{55} - E & H_{56} & H_{57} & H_{58} \\ H_{16} & H_{26} & H_{36} & H_{46} & H_{56} & H_{66} - E & H_{67} & H_{68} \\ H_{17} & H_{27} & H_{37} & H_{47} & H_{57} & H_{67} & H_{77} - E & H_{78} \\ H_{18} & H_{28} & H_{38} & H_{48} & H_{58} & H_{68} & H_{78} & H_{88} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (41)$$

Уравнение (41) можно значительно упростить, а именно разделить его на несколько уравнений низших степеней, соответствующих разным значениям $\Sigma\sigma$. Дело в том, что функции Φ для разных $\Sigma\sigma$, как говорят, не комбинируют друг с другом. Если i и k — номера функций, принадлежащих разным значениям $\Sigma\sigma$, например $i = 1 \left(\Sigma\sigma = +\frac{3}{2} \right)$, а $k = 2 \left(\Sigma\sigma = +\frac{1}{2} \right)$, то можно показать, что все интегралы H_{ik} равны нулю. Так, например, интеграл H_{12} равен

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \Phi_1 H \Phi_2 d\tau = \\ &= \frac{1}{3!} \int \sum_P (-1)^P P a x b x c \alpha H \sum_{P'} (-1)^{P'} P' a x b x c \beta d\tau. \end{aligned} \quad (42)$$

Оператор энергии не зависит от спина. Благодаря этому интегрирование по спинпеременным и в этом случае можно производить отдельно. Слагаемые H_{12} имеют вид

$$\int a(1) b(2) c(3) \alpha(1) \alpha(2) \alpha(3) H a(1) b(2) c(3) \alpha(1) \alpha(2) \beta(3) d\tau. \quad (43)$$

Это выражение можно переписать в форме

$$\begin{aligned} &\int a(1) b(2) c(3) H a(1) b(2) c(3) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \times \\ &\times \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \alpha(3) \beta(3) d\omega_3. \end{aligned} \quad (44)$$

Оно, очевидно, обращается в нуль вследствие ортогональности спинфункций. Нулю равны и все остальные слагаемые H_{12} . Действительно, в первом множителе спиновая часть имеет вид $\alpha\alpha\alpha$, а в функции, стоящей после оператора, она равна $\alpha\alpha\beta$, так что при любых перестановках в каждом члене содержится множитель $\int \alpha\beta d\omega$ и

$$H_{12} = 0. \quad (45)$$

Интегралы H_{ik} не равны нулю только в том случае, если в них входит хотя бы один член типа

$$\int abc H abc d\tau \int \alpha^2(1)\alpha^2(2)\alpha^2(3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \quad (46)$$

или

$$\int abc H abc d\tau \int \alpha^2(1)\alpha^2(2)\beta^2(3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3, \quad (47)$$

т. е. содержащий только интегралы от квадратов спинфункций, а не от их произведений. Для этого необходимо, чтобы суммарное значение σ , т. е. число спинфункций α и β , было одинаково в обеих функциях Φ_i и Φ_k . Очевидно, что состояние Φ_1 ($\Sigma\sigma = +\frac{3}{2}$, три спинфункции α) не комбинирует ни с одним из остальных состояний системы. Это справедливо и для Φ_8 с $\Sigma\sigma = -\frac{3}{2}$, где все три функции β . Три состояния Φ_2 , Φ_3 и Φ_4 соответствуют $\Sigma\sigma = +\frac{1}{2}$ (две спинфункции α и одна β). Среди тридцати шести членов каждого произведения $\Phi_2\Phi_3$, $\Phi_2\Phi_4$ и $\Phi_3\Phi_4$ имеются члены с одинаковым распределением электронов по спинфункциям. Состояния Φ_2 , Φ_3 и Φ_4 могут комбинировать между собой, но не с другими. Точно так же Φ_5 , Φ_6 и Φ_7 , отвечающие $\Sigma\sigma = -\frac{1}{2}$ (две спинфункции β и одна α), комбинируют только друг с другом.

Таким образом интегралы

$$\begin{aligned} &H_{12}, H_{13}, H_{14}, H_{15}, H_{16}, H_{17}, H_{18}, \\ &H_{25}, H_{26}, H_{27}, H_{28}, \\ &H_{35}, H_{36}, H_{37}, H_{38}, \\ &H_{45}, H_{46}, H_{47}, H_{48}, \\ &H_{58}, H_{68} \text{ и } H_{78} \end{aligned}$$

равны нулю, а интегралы

$$\begin{aligned} &H_{11}, H_{22}, H_{33}, H_{44}, H_{55}, H_{66}, H_{77}, H_{88}, \\ &H_{23}, H_{24}, H_{34}, H_{56}, H_{57} \text{ и } H_{67} \end{aligned}$$

отличны от нуля. Принимая это во внимание, т. е. заменяя соответствующие места нулями, можно переписать вековое уравнение (41) следующим образом:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{23} & H_{33} - E & H_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{24} & H_{34} & H_{44} - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} - E & H_{56} & H_{57} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{56} & H_{66} - E & H_{67} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{57} & H_{67} & H_{77} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{88} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (48)$$

Его можно представить в виде произведения:

$$(H_{11}-E)(H_{33}-E) \begin{vmatrix} H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\ H_{23} & H_{33}-E & H_{34} \\ H_{24} & H_{34} & H_{44}-E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{55}-E & H_{56} & H_{57} \\ H_{56} & H_{66}-E & H_{67} \\ H_{57} & H_{67} & H_{77}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (49)$$

Уравнение восьмой степени распадается на два уравнения первой степени и два кубических. Оба уравнения первой степени совпадают. Это справедливо и для двух кубических уравнений. Энергии состояний, отличающихся только знаком $\Sigma\sigma$, равны. Следовательно, корни векового уравнения попарно равны друг другу. Нужно отыскать только четыре корня. Уравнение первой степени

$$H_{11} - E = 0$$

имеет решение

$$E = H_{11}.$$

Это решение соответствует состоянию с тремя параллельными спинами. Все три атома в этом случае отталкиваются друг от друга. Это самое невыгодное энергетическое состояние системы.

Вычислим значения интегралов H_{11} , H_{22} , H_{23} и т. д. Рассмотрим интеграл H_{11} :

$$H_{11} = \int \Phi_1 H \Phi_1 d\tau = \frac{1}{3!} \int \sum_P (-1)^P P a a b c a H \sum_{P'} (-1)^{P'} P' a x b c a d\tau. \quad (50)$$

Все тридцать шесть членов содержат множитель

$$\int \alpha^2(1) \alpha^2(2) \alpha^2(3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 = \left[\int \alpha^2 d\omega \right]^3, \quad (51)$$

равный по условию нормировки единице. Поэтому необходимо рассмотреть лишь координатную часть функции Φ_1 и

$$H_{11} = \frac{1}{6} \int \sum_P (-1)^P P a b c H \sum_{P'} (-1)^{P'} P' a b c d\tau. \quad (52)$$

$\sum_P (-1)^P P a b c$ содержит шесть членов:

$$\begin{array}{ll} abc & -cba \\ bca & -acb \\ cab & -bac \end{array}$$

так что H_{11} является суммой тридцати шести интегралов:

$$\begin{aligned} H_{11} = & \frac{1}{6} \left[\int abcHabc d\tau + \int bcaHbca d\tau + \int cabHcab d\tau + \right. \\ & \left. + \int cbaHcba d\tau + \int acbHacb d\tau + \int bacHbac d\tau \right] + \\ & + \frac{1}{6} \left[- \int abcHbac d\tau - \int bcaHacb d\tau - \int cabHcba d\tau - \right. \\ & \left. - \int cbaHcab d\tau - \int acbHbca d\tau - \int bacHabc d\tau \right] + \\ & + \frac{1}{6} \left[- \int abcHacb d\tau - \int bcaHcba d\tau - \int cabHbac d\tau - \right. \\ & \left. - \int cbaHbca d\tau - \int acbHabc d\tau - \int bacHcab d\tau \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{6} \left[- \int abcHcba \, d\tau - \int bcaHbac \, d\tau - \int cabHacb \, d\tau - \right. \\
& \quad \left. - \int cbaHabc \, d\tau - \int acbHcab \, d\tau - \int bacHbca \, d\tau \right] + \\
& + \frac{1}{6} \left[+ \int abcHbca \, d\tau + \int bcaHcab \, d\tau + \int cabHabc \, d\tau + \right. \\
& \quad \left. + \int cbaHbac \, d\tau + \int acbHcba \, d\tau + \int bacHacb \, d\tau \right] + \\
& + \frac{1}{6} \left[\int abcHcab \, d\tau + \int bcaHabc \, d\tau + \int cabHbca \, d\tau + \right. \\
& \quad \left. + \int cbaHacb \, d\tau + \int acbHbac \, d\tau + \int bacHcba \, d\tau \right]. \quad (53)
\end{aligned}$$

В этой записи мы разбили входящие в H_{11} слагаемые на шесть групп по шести интегралов в каждой. Во всех членах первой группы функция, стоящая справа от оператора, такая же, как слева. Во второй группе собраны те интегралы, в которых в функции справа от оператора произведена перестановка P_{ab} , т. е. переставлены атомные функции a и b . Третья группа отвечает перестановке P_{bc} , четвертая — P_{ac} , пятая — P_{abc} и шестая — P_{acb} .

Интегралы первой группы с неизменным расположением атомных функций справа и слева от оператора называются кулоновскими, остальные интегралы — обменными.

Покажем, что все члены одной группы равны между собой. Выпишем кулоновский интеграл $\int abcHabc \, d\tau$ в развернутом виде. Оператор энергии для системы из трех атомов включает все взаимодействия электронов с ядрами, электронов между собой и ядер друг с другом:

$$\begin{aligned}
H = & - \frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{\Delta_3}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{b3}} - \\
& - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{c3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}} \quad (54)
\end{aligned}$$

(буквенные индексы означают ядра, цифры — номера электронов; всего между ядрами и электронами имеется 15 расстояний).

Воспользовавшись (54), получаем:

$$\begin{aligned}
\int abcHabc \, d\tau = & \int \psi_a \psi_b \psi_c \left(- \frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{\Delta_3}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \right. \\
& - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{b3}} - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{c3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R_{ab}} + \\
& \left. + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}} \right) \psi_a \psi_b \psi_c \, d\tau. \quad (55)
\end{aligned}$$

Функции ψ_a , ψ_b и ψ_c удовлетворяют уравнению типа

$$\left(- \frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_{a1}} \right) \psi_a(1) = E_0 \psi_a(1), \quad (\text{III} - 4)$$

где E_0 — энергия атома водорода. Из (55) и (гл. III, 4) следует, что

$$\begin{aligned} \int abcHabcd\tau &= \int \psi_a(1) E_0 \psi_a(1) d\tau_1 \int \psi_b^2(2) d\tau_2 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 + \\ &+ \int \psi_a^2(1) d\tau_1 \int \psi_b(2) E_0 \psi_b(2) d\tau_2 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 + \\ &+ \int \psi_a^2(1) d\tau_1 \int \psi_b^2(2) d\tau_2 \int \psi_c(3) E_0 \psi_c(3) d\tau_3 + \\ &+ \int \psi_a \psi_b \psi_c \left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b3}} - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}} \right] \psi_a \psi_b \psi_c d\tau = 3E_0 + C. \end{aligned} \quad (56)$$

Воспользовавшись нормировкой ψ_a , ψ_b и ψ_c , разложим последний интеграл на отдельные слагаемые. Тогда

$$\begin{aligned} H_{11} &= 3E_0 - \int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{b1}} d\tau_1 - \int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{c1}} d\tau_1 - \int \frac{\psi_b^2(2)}{r_{a2}} d\tau_2 - \\ &- \int \frac{\psi_b^2(2)}{r_{c2}} d\tau_2 - \int \frac{\psi_c^2(3)}{r_{a3}} d\tau_3 - \int \frac{\psi_c^2(3)}{r_{b3}} d\tau_3 + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{bc}} + \frac{1}{R_{ac}} + \\ &+ \int \frac{\psi_a^2(1) \psi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \frac{\psi_a^2(1) \psi_c^2(3)}{r_{13}} d\tau_1 d\tau_3 + \\ &+ \int \frac{\psi_b^2(2) \psi_c^2(3)}{r_{23}} d\tau_2 d\tau_3. \end{aligned} \quad (57)$$

Рассмотрим интеграл $\int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau$. Он выражает кулоновскую энергию взаимодействия электрона, описываемого функцией ψ_a с ядром b ; интеграл $\int \frac{\psi_b^2}{r_a} d\tau$ — энергию притяжения электрона, описываемого функцией ψ_b к ядру a . Член $\int \frac{\psi_a^2(1) \psi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$ передает энергию взаимодействия электронов на орбитах ψ_a и ψ_b между собой. Добавив к этим трем членам энергию отталкивания ядер $\frac{1}{R_{ab}}$, получаем полную энергию взаимодействия атомов a и b . Обозначим ее C_{ab} :

$$C_{ab} = - \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau - \int \frac{\psi_b^2}{r_a} d\tau + \int \frac{\psi_a^2 \psi_b^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{R_{ab}}. \quad (58)$$

Точно так же

$$C_{ac} = - \int \frac{\psi_a^2}{r_c} d\tau - \int \frac{\psi_c^2}{r_a} d\tau + \int \frac{\psi_a^2 \psi_c^2}{r_{13}} d\tau_1 d\tau_3 + \frac{1}{R_{ac}} \quad (59)$$

и

$$C_{bc} = - \int \frac{\psi_b^2}{r_c} d\tau - \int \frac{\psi_c^2}{r_b} d\tau + \int \frac{\psi_b^2 \psi_c^2}{r_{23}} d\tau_2 d\tau_3 + \frac{1}{R_{bc}}. \quad (60)$$

Эти выражения передают энергии кулоновского взаимодействия двух атомов a и c (C_{ac}) и двух атомов b и c (C_{bc}). Итак

$$\int abcHabc d\tau = 3E_0 + C_{ab} + C_{ac} + C_{bc}. \quad (61)$$

Сокращенно можно переписать (61) в виде

$$\int abcHabc \, d\tau = 3E_0 + C, \quad (62)$$

где

$$C = C_{ab} + C_{ac} + C_{bc} \quad (63)$$

означает полную кулоновскую энергию трех атомов.

Если мы рассмотрим любой другой кулоновский интеграл из (53), то оказывается, что он равен $\int abcHabc \, d\tau$. Действительно:

$$\begin{aligned} & \int bcaHbca \, d\tau = \\ & = \int \psi_b \psi_c \psi_a \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{\Delta_3}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{r_{b3}} - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{c3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}} \right) \psi_b \psi_c \psi_a \, d\tau = \\ & = 3E_0 - \int \frac{\psi_b^2(1)}{r_{a1}} \, d\tau_1 - \int \frac{\psi_b^2(1)}{r_{c1}} \, d\tau_1 - \int \frac{\psi_c^2(2)}{r_{a2}} \, d\tau_2 - \int \frac{\psi_c^2(2)}{r_{b2}} \, d\tau_2 - \\ & - \int \frac{\psi_a^2(3)}{r_{b3}} \, d\tau_3 - \int \frac{\psi_a^2(3)}{r_{c3}} \, d\tau_3 + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}} + \int \frac{\psi_b^2(1) \psi_c^2(2)}{r_{12}} \, d\tau_1 d\tau_2 + \\ & + \int \frac{\psi_b^2(1) \psi_a^2(3)}{r_{13}} \, d\tau_1 d\tau_3 + \int \frac{\psi_c^2(2) \psi_a^2(3)}{r_{23}} \, d\tau_2 d\tau_3, \quad (64) \end{aligned}$$

т. е. также равен $3E_0 + C_{ab} + C_{ac} + C_{bc}$. Это обусловлено тем, что оператор H симметричен по отношению ко всем трем электронам. При любых перестановках электронов вид оператора не меняется. Как бы ни были распределены электроны между тремя функциями ψ_a , ψ_b и ψ_c , слагаемые кулоновского интеграла остаются те же. Точно так же и все остальные члены первой группы (53) равны $\int abcHabc \, d\tau$. Таких членов всего шесть, но перед скобкой в (53) имеется множитель $\frac{1}{6}$, так что кулоновский интеграл $\int abcHabc \, d\tau = 3E_0 + C$ входит в H_{11} с коэффициентом, равным единице.

Обменный интеграл $\int abcHbac \, d\tau$ равен

$$\begin{aligned} \int abcHbac \, d\tau = & \int \psi_a \psi_b \psi_c \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{\Delta_3}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{b3}} - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{c3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{R_{bc}} \right) \psi_b \psi_a \psi_c \, d\tau. \quad (65) \end{aligned}$$

Члены с $-\frac{\Delta_1}{2}$; $-\frac{\Delta_2}{2}$; $-\frac{\Delta_3}{2}$; $-\frac{1}{r_{a2}}$; $-\frac{1}{r_{a3}}$; $-\frac{1}{r_{b1}}$; $-\frac{1}{r_{b3}}$; $-\frac{1}{r_{c1}}$; $-\frac{1}{r_{c2}}$; $-\frac{1}{r_{c3}}$; $\frac{1}{R_{ac}}$; $\frac{1}{R_{bc}}$; $\frac{1}{r_{23}}$; $\frac{1}{r_{13}}$ в нашем приближении могут

быть приравнены нулю. При этом остается лишь выражение:

$$\int \psi_a \psi_b \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \psi_b \psi_a d\tau_1 d\tau_2, \quad (66)$$

которое представляет собой обменный интеграл электронов двух атомов a и b . Обозначим его через A_{ab} . Таким образом, интеграл (65) сводится к обменному интегралу A_{ab} :

$$\int abcHbac d\tau = A_{ab}. \quad (67)$$

Точно так же и во всех остальных интегралах второй группы, отвечающих перестановке P_{ab} , остается только выражение (66). Сумма интегралов второй группы равна $6A_{ab}$. Аналогично интеграл $\int abcHacb d\tau$ означает обменный интеграл электронов атомов b и c . Обозначим его через A_{bc} . Этой же величине равны все остальные интегралы, отвечающие перестановке P_{bc} (третья группа).

Интеграл типа $\int abcHcba d\tau$ является обменным интегралом электронов a и c . Он обозначается через A_{ac} . Таких интегралов в (53) тоже шесть (четвертая группа).

В интегралах типа $\int abcHbca d\tau$ и $\int abcHcab d\tau$ (пятая и шестая группы), соответствующих одновременным перестановкам трех электронов, все члены имеют порядок S^2 , так что ими можно пренебречь. Чтобы убедиться в этом, выпишем в развернутом виде один из интегралов, например $\int abcHbca d\tau$.

Он равен

$$\begin{aligned} & \int abcHbca d\tau = \\ & = \int \psi_a \psi_b \psi_c \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{\Delta_3}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{13}} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{c3}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \psi_b \psi_c \psi_a d\tau = \\ & = \int \psi_a(1) E_0 \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_b(2) \psi_c(2) d\tau_2 \int \psi_c(3) \psi_a(3) d\tau_3 + \dots + \\ & \quad + \int \frac{\psi_a(1) \psi_b(1)}{r_{a1}} d\tau_1 \int \psi_b(2) \psi_c(2) d\tau_2 \int \psi_c(3) \psi_a(3) d\tau_3 + \dots \quad (68) \end{aligned}$$

Таким образом, все члены пятой и шестой групп равны нулю. Скобка в (53) состоит из шести кулоновских интегралов, шести обменных интегралов A_{ab} (со знаком минус), шести интегралов A_{bc} и шести интегралов A_{ac} .¹ Окончательно получаем:

$$H_{11} = 3E_0 + C - A_{ab} - A_{bc} - A_{ac}. \quad (69)$$

¹ В случае n электронов каждая волновая функция содержит $n!$ членов и все интегралы состоят соответственно из $(n!)^2$ слагаемых. Даже не вычисляя всех слагаемых, можно показать, воспользовавшись положениями из теории перестановок, что их можно разделить на $n!$ групп, каждая из которых содержит $n!$ одинаковых членов.

Вычисление интеграла H_{11} оправдывает высказанное выше утверждение, что три атома в состоянии с $\Sigma\sigma = +3/2$, т. е. с параллельными спинами, отталкиваются друг от друга. Действительно, энергия взаимодействия в этом случае равна

$$H_{11} - 3E_0 = C_{ab} + C_{bc} + C_{ac} - A_{ab} - A_{bc} - A_{ac}. \quad (70)$$

Обменные интегралы со знаком минус дают отталкивание. Кулоновское взаимодействие вызывает притяжение, но оно невелико и составляет $\sim 10\%$ от обменного.

Перейдем к вычислению интегралов, входящих в кубическое уравнение

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{23} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{24} & H_{34} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (71)$$

Вычислим интеграл H_{22} :

$$\begin{aligned} H_{22} &= \int \Phi_2 H \Phi_2 d\tau = \\ &= \frac{1}{3!} \int \sum_P (-1)^P P a a b a c \beta H \sum_{P'} (-1)^{P'} P' a a b a c \beta d\tau. \end{aligned} \quad (72)$$

Здесь уже нельзя сразу отбросить спинфункции. В этом случае распределение электронов по спинфункциям не остается неизменным. При перестановках возникают следующие комбинации спинов электронов:

$$\begin{array}{ll} P_E & \alpha\alpha\beta \\ P_{ab} & \alpha\alpha\beta \\ P_{ac} & \beta\alpha\alpha \\ P_{bc} & \alpha\beta\alpha \\ P_{abc} & \alpha\beta\alpha \\ P_{acb} & \beta\alpha\alpha \end{array}$$

Рассмотрим член первой суммы, соответствующий P_E . Спиновая часть функции $a a b a c \beta$, находящейся слева от оператора H , имеет вид $\alpha\alpha\beta$. Это означает, что 1-й и 2-й электроны имеют положительные проекции спинов, а 3-й — отрицательную. Не равны нулю будут лишь те члены суммы, в которых в функции, стоящей после оператора, имеется такое же распределение спинов. Это имеет место при тождественной перестановке P_E и перестановке 1-го и 2-го электронов. Этим перестановкам соответствуют следующие члены:

$$\begin{aligned} \int a a b a c \beta H a a b a c \beta d\tau &= \int a b c H a b c d \tau \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \beta^2(3) d\omega_3 = \\ &= \int a b c H a b c d \tau = 3E_0 + C \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \int a a b a c \beta H b a a a c \beta d\tau &= \\ = \int a b c H b a c d \tau \int \alpha^2(1) d\omega_1 \int \alpha^2(2) d\omega_2 \int \beta^2(3) d\omega_3 &= \\ = \int a b c H b a c d \tau = A_{ab}. \end{aligned} \quad (74)$$

Все остальные члены суммы содержат множитель $\int \alpha\beta d\omega$, обращающий их в нуль. Так, например, при перестановке P_{ac} в функции справа от оператора в (72) получается:

$$\int \alpha\alpha b\alpha c\beta Hc\beta b\alpha\alpha\alpha d\tau = \\ = \int abcHcba d\tau \int \alpha(1)\beta(1)d\omega_1 \int \alpha^2(2)d\omega_2 \int \beta(3)\alpha(3)d\omega_3 = 0. \quad (75)$$

Возьмем в первой сумме в (72) перестановку P_{ab} . Тогда функция перед оператором будет $b\alpha\alpha c\beta$. Не равны нулю только два члена. Один из них отвечает перестановке P_{ab} в функции после оператора, а другой — тождественной перестановке:

$$\int b\alpha\alpha c\beta Hb\alpha\alpha c\beta d\tau = \int bacHbac d\tau = 3E_0 + C, \quad (76)$$

$$\int b\alpha\alpha c\beta H\alpha ab\alpha c\beta d\tau = \int bacHabc d\tau = A_{ab}. \quad (77)$$

Это опять кулоновский интеграл $3E_0 + C$ и обменный интеграл A_{ab} . При перестановке P_{ac} в первой сумме (72) остаются те же два члена, а именно перестановка во второй функции P_{ac} :

$$\int c\beta b\alpha\alpha\alpha Hc\beta b\alpha\alpha\alpha d\tau = 3E_0 + C \quad (78)$$

и перестановка P_{acb} :

$$\int c\beta b\alpha\alpha\alpha Hc\beta\alpha\alpha b\alpha d\tau = A_{ab}. \quad (79)$$

Нетрудно убедиться, что и при остальных перестановках в первой функции получаются те же интегралы $3E_0 + C$ и A_{ab} , так что

$$H_{22} = \frac{1}{6} \left[6 \int abcHabc d\tau - 6 \int abcHbac d\tau \right] = 3E_0 + C - A_{ab}. \quad (80)$$

Таким образом, интеграл H_{22} состоит из кулоновского интеграла $\int abcHabc d\tau$ и одного обменного интеграла $\int abcHbac d\tau$.

Остальные интегралы, входящие в кубическое уравнение, равны:

$$\left. \begin{aligned} H_{33} &= \int abcHabc d\tau - \int abcHcba d\tau = 3E_0 + C - A_{ac} \\ H_{44} &= \int abcHabc d\tau - \int abcHacb d\tau = 3E_0 + C - A_{bc} \\ H_{23} &= - \int abcHacb d\tau = -A_{bc} \\ H_{34} &= - \int abcHbac d\tau = -A_{ab} \\ H_{24} &= - \int abcHcba d\tau = -A_{ac} \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Подставив в (71) полученные значения интегралов (80—81), перепишем кубическое уравнение в виде:

$$\begin{vmatrix} 3E_0 + C - A_{ab} - E & -A_{bc} & -A_{ab} \\ -A_{bc} & 3E_0 + C - A_{ac} - E & -A_{ac} \\ -A_{ab} & -A_{ac} & 3E_0 + C - A_{bc} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (82)$$

Для решения используем следующий прием. Введем, вместо функций Φ_2 , Φ_3 и Φ_4 , их линейные комбинации:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3 - \Phi_4). \\ \Phi_{III} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2 - \Phi_3). \\ \Phi_{IV} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4). \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Математический смысл введения новых функций заключается в том, что кубическое уравнение, составленное на основе этих функций (подобно тому как уравнение (71) было составлено на основе функций Φ_2 , Φ_3 и Φ_4),

$$\begin{vmatrix} H_{IIII} - ES_{IIII} & H_{IIIII} - ES_{IIIII} & H_{IIVV} - ES_{IIVV} \\ H_{IIII} - ES_{IIII} & H_{IIIII} - ES_{IIIII} & H_{IIIIV} - ES_{IIIIV} \\ H_{IIVV} - ES_{IIVV} & H_{IIIIV} - ES_{IIIIV} & H_{IVVV} - ES_{IVVV} \end{vmatrix} = 0 \quad (84)$$

распадается на линейное и квадратное. Действительно, вычислим входящие в него интегралы:

$$\begin{aligned} H_{IIII} &= \frac{1}{2} \int (\Phi_3 - \Phi_4) H (\Phi_3 - \Phi_4) d\tau = \frac{1}{2} H_{33} + \frac{1}{2} H_{44} - H_{34} = \\ &= 3E_0 + C - \frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{bc}}{2} + A_{ab}. \end{aligned} \quad (85)$$

Аналогично:

$$\begin{aligned} H_{IIIII} &= 3E_0 + C - \frac{A_{ab}}{2} - \frac{A_{ac}}{2} + A_{bc}; \\ H_{IIVV} &= 3E_0 + C - A_{ab} - A_{ac} - A_{bc}; \\ H_{IIII} &= -\frac{3E_0 + C}{2} + A_{ac} - \frac{A_{ab}}{2} - \frac{A_{bc}}{2}; \quad H_{IIVV} = 0; \quad H_{IIIIV} = 0, \end{aligned}$$

$$S_{IIII} = \frac{1}{2} \int (\Phi_3 - \Phi_4)^2 d\tau = \frac{1}{2} (S_{33} + S_{44} - 2S_{34}) = 1, \quad (86)$$

$$S_{IIIII} = 1; \quad S_{IIVV} = 1; \quad S_{IIII} = 0; \quad S_{IIVV} = 0; \quad S_{IIIIV} = 0.$$

При этом вместо (84) получаем

$$\begin{vmatrix} H_{II II} - E & H_{II III} & 0 \\ H_{II III} & H_{III III} - E & 0 \\ 0 & 0 & H_{IV IV} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (87)$$

или

$$\begin{vmatrix} H_{II II} - E & H_{II III} \\ H_{II III} & H_{III III} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{IV IV} - E = 0$$

Подставив в эти уравнения значения интегралов из (86), получаем:

$$3E_0 + C - A_{ab} - A_{ac} - A_{bc} - E = 0 \quad (88)$$

$$\begin{vmatrix} 3E_0 + C - \frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{bc}}{2} + A_{ab} - E & -\frac{3E_0 + C}{2} + A_{ac} - \frac{A_{ab}}{2} - \frac{A_{bc}}{2} \\ -\frac{3E_0 + C}{2} + A_{ac} - \frac{A_{ab}}{2} - \frac{A_{bc}}{2} & 3E_0 + C - \frac{A_{ab}}{2} - \frac{A_{ac}}{2} + A_{bc} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (89)$$

Таким образом, мы свели задачу к квадратному уравнению.

Но, кроме того, введение новых функций имеет и другое преимущество. Оно позволяет проникнуть глубже в физический смысл полученных результатов. Рассмотрим спиновые части новых функций. Функция Φ_3 возникла при антисимметризации функции $\alpha\alpha b\beta c\alpha$ со спиновой частью $\alpha\beta\alpha$, а Φ_4 — при антисимметризации функции $\alpha\beta b\alpha c\alpha$ со спиновой частью $\beta\alpha\alpha$. Следовательно:

$$\Phi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 - \Phi_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^P P\{\alpha\alpha b\beta c\alpha - \alpha\beta b\alpha c\alpha\}, \quad (90)$$

т. е. в основе функции Φ_{II} лежит функция $abc(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$ со спиновой частью

$$\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha = [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\alpha(3). \quad (91)$$

Она содержит множитель

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (92)$$

Напомним, что именно такой вид имела спинфункция для случая связи между двумя атомами (формула 113, гл. III). Всякий раз, когда спиновое состояние двух электронов описывается функцией $\alpha\beta - \beta\alpha$, можно сказать, что обмен этих электронов дает связь. В данном случае связь осуществляют первый и второй электроны, принадлежащие атомам a и b . Функция описывает, таким образом, то состояние системы, когда атом c свободен и не участвует в связи, а атомы a и b дадут связь.

Общая проекция спина электронов равна $\sum \sigma = +\frac{1}{2}$ и сам суммарный спин тоже равен $\frac{1}{2}$.

Энергия структуры $a-b$ с равна

$$H_{II} = 3E_0 + C + A_{ab} - \frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{bc}}{2}. \quad (93)$$

Помимо $3E_0$, т. е. энергии разъединенных атомов, в нее входят кулоновская энергия C и обменная $A_{ab} - \frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{bc}}{2}$. Если атом c находится далеко от $a-b$, то энергия равна

$$\begin{aligned} E &= 3E_0 + C_{ab} + A_{ab} \\ |C_{bc} = 0; C_{ac} = 0; A_{ac} = 0; A_{bc} = 0|. \end{aligned} \quad (94)$$

При наличии атома c в кулоновскую энергию входит взаимодействие всех трех ядер и электронов:

$$C = C_{ab} + C_{bc} + C_{ac}.$$

Каждое слагаемое включает притяжение электронов к ядрам и отталкивание ядер друг от друга и электронов друг от друга. Результирующим является притяжение, так что дополнительные слагаемые C_{ac} и C_{bc} понижают общую энергию. Электростатическое взаимодействие аддитивно, т. е. кулоновские энергии складываются.

Кроме обменной энергии связи $a-b$, равной A_{ab} , появляются еще члены $-\frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{bc}}{2}$, означающие взаимодействие двух пар несвязанных электронов. Обменный интеграл каждой пары входит в (93) с коэффициентом $\frac{1}{2}$ и знаком минус, т. е. обмен ведет к повышению энергии. Несвязанные электроны отталкиваются. Приведенная выше формула Пенни (гл. IV, формула 4) совпадает с результатом расчета Слетера.

Благодаря обмену возможна структура II, когда имеется связь между атомами b и c , а атом a свободен:



Она описывается функцией Φ_3 , которая имеет спиновую часть

$$\alpha(1)[\alpha(2)\beta(3) - \beta(2)\alpha(3)]. \quad (95)$$

Энергия ее равна

$$E = 3E_0 + C + A_{bc} - \frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{ab}}{2}. \quad (96)$$

И в этом случае суммарный спин и его проекция равны $\frac{1}{2}$. Казалось бы, что можно записать еще третью функцию

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2 - \Phi_4), \quad (97)$$

описывающую состояние, когда имеется связь $a-c$ и отдельный атом b . Но эта функция не независима, а равна, как легко видеть:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2 - \Phi_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_3 - \Phi_4) = \Phi_{III} + \Phi_{IV}. \quad (98)$$

Рассмотрим спиновую часть последней функции Φ_{IV} :

$$\Phi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{3!}} (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P P_{abc} (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha). \quad (99)$$

В этом случае, хотя $\Sigma\sigma$ равна $+\frac{1}{2}$, но суммарный спин равен $S = \frac{3}{2}$. Напомним, что проекция спина может принимать значения $S, S-1, S-2, \dots, 0, \dots, -S+1, -S$. Приведение векового уравнения восьмой степени распадается, таким образом, на две стадии. Сперва были выделены функции, соответствующие одному значению суммарной проекции спина. При этом уравнение распалось на два уравнения первой степени и два кубических. Появление уравнения третьей степени было связано с наличием трех функций, соответствующих $\Sigma\sigma = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Эти значения в свою очередь являлись в одном случае проекцией $S = \frac{3}{2}$ и в остальных двух $S = \frac{1}{2}$. Выделив функции, отвечающие разным значениям S , удалось разбить кубическое уравнение на квадратное (89) и на уравнение первой степени (88).

Уравнение первой степени дает

$$E = 3E_0 + C - A_{ab} - A_{bc} - A_{ac}. \quad (100)$$

Решение совпадает с H_{11} . Это понятно, так как функции Φ_I и Φ_{IV} относятся к одному и тому же значению суммарного спина.

Энергию низшего энергетического состояния можно получить при решении квадратного уравнения. Последнее имеет два корня:

$$E = 3E_0 + C_{ab} + C_{ac} + C_{bc} \pm \sqrt{A_{ab}^2 + A_{ac}^2 + A_{bc}^2 - A_{ab}A_{ac} - A_{ab}A_{bc} - A_{ac}A_{bc}}. \quad (101)$$

В основном низшем состоянии берется знак плюс перед корнем.

Энергия системы из трех атомов равна

$$E = 3E_0 + C_{ab} + C_{ac} + C_{bc} + \sqrt{A_{ab}^2 + A_{ac}^2 + A_{bc}^2 - A_{ab}A_{ac} - A_{ab}A_{bc} - A_{ac}A_{bc}}, \quad (102)$$

где E — полная энергия системы,

E_0 — энергия одного атома,

C_{ab} — кулоновская энергия атомов a и b ,

C_{ac} — кулоновская энергия атомов a и c ,

C_{bc} — кулоновская энергия атомов b и c ,

A_{ab} — обменная энергия атомов a и b ,

A_{ac} — обменная энергия атомов a и c ,

A_{bc} — обменная энергия атомов b и c .

Это уравнение впервые было получено Лондоном.

79. Энергия активации

Пользуясь формулой (102), можно приближенно оценить энергию активации. Лондон рассмотрел процесс приближения атома к молекуле для случая, когда все три атома находятся на одной прямой. При этом энергия активации минимальна.

В исходном состоянии атом c удален от a и b . Он с ними не взаимодействует (если не считать слабых ван-дер-ваальсовых сил). Это выражается в том, что кулоновская энергия C_{ac} и обменная энергия A_{ac} (между атомами a и c) равны нулю точно так же, как и кулоновская энергия C_{bc} и обменная A_{bc} (между атомами b и c):

$$C_{ac} = 0; \quad A_{ac} = 0 \quad \text{при больших } R_{ac},$$

$$C_{bc} = 0; \quad A_{bc} = 0 \quad \text{при больших } R_{bc}.$$

Практически этими величинами можно пренебречь уже при R_{ac} и R_{bc} равных 3—4 Å. В этом случае выражение (102) переходит в

$$E = 3E_0 + C_{ab} + A_{ab}. \quad (103)$$

Это есть не что иное, как формула Гейтлера-Лондона для молекулы H_2 с прибавкой энергии свободного третьего атома E_0 (при пренебрежении S^2):

$$a - b \quad c.$$

При приближении атома c к ab расстояния R_{ac} и R_{bc} уменьшаются, и уже нельзя пренебречь взаимодействием электронов атома c с электронами атомов a и b . Интегралы A_{bc} и A_{ac} нельзя более считать равными нулю, но они все еще меньше A_{ab} . Пусть атом c приближается к молекуле ab со стороны атома b . Тогда атом c начинает взаимодействовать с b . Но с атомом a он не взаимодействует из-за дальности расстояния. Это означает, что если R_{bc} больше R_{ab} , но близко к нему, а R_{ac} значительно больше R_{ab} , то C_{ac} и A_{ac} можно положить равными нулю, а энергиями C_{bc} и A_{bc} уже нельзя пренебречь. В этом случае общая энергия равна

$$E = 3E_0 + C_{ab} + C_{bc} + \sqrt{A_{ab}^2 + A_{bc}^2} - A_{ab}A_{bc}. \quad (104)$$

Дополнительное кулоновское взаимодействие C_{bc} уменьшает энергию и дает притяжение, но оно невелико. Эффект определяется в основном обменными энергиями. Так как $R_{bc} > R_{ab}$, то $A_{bc} < A_{ab}$ и, следовательно, $A_{bc}^2 < A_{ab}A_{bc}$. Таким образом, выражение под корнем меньше A_{ab}^2 . Поэтому энергия выше, чем в случае, когда c находился далеко от $a - b$. Атом c отталкивается от молекулы $a - b$.

Для упрощения математических выкладок Лондон ведет расчет в предположении, что расстояние в молекуле $a - b$ остается неизменным при приближении атома c . Это значит, что атомы a и b насильно удерживаются на своих местах и учитывается лишь взаимодействие с приближающимся атомом c . Таким образом, Лондон считает величину A_{ab} постоянной; энергия зависит только от A_{bc} , т. е. от расстояния между атомами b и c . Пока A_{bc} мало, рост его ведет к усилению отталкивания, а энергия системы продолжает расти. При дальнейшем сближении связь $b - c$ начинает конкурировать с $a - b$ и энергия

проходит через максимум, положение которого можно найти, продифференцировав E по A_{bc} и приравняв производную к нулю (в предположении, что A_{ab} постоянно):

$$\frac{\partial E}{\partial A_{bc}} = \frac{2A_{bc} - A_{ab}}{2\sqrt{A_{ab}^2 + A_{bc}^2 - A_{ab}A_{bc}}} = 0, \quad (105)$$

т. е. энергия максимальна при $A_{bc} = \frac{A_{ab}}{2}$. Подставляя это выражение в (104), получаем, что в переходном состоянии энергия равна:

$$E = 3E_0 + C + \frac{A_{ab}\sqrt{3}}{2} = 3E_0 + C + 0,86A_{ab}. \quad (106)$$

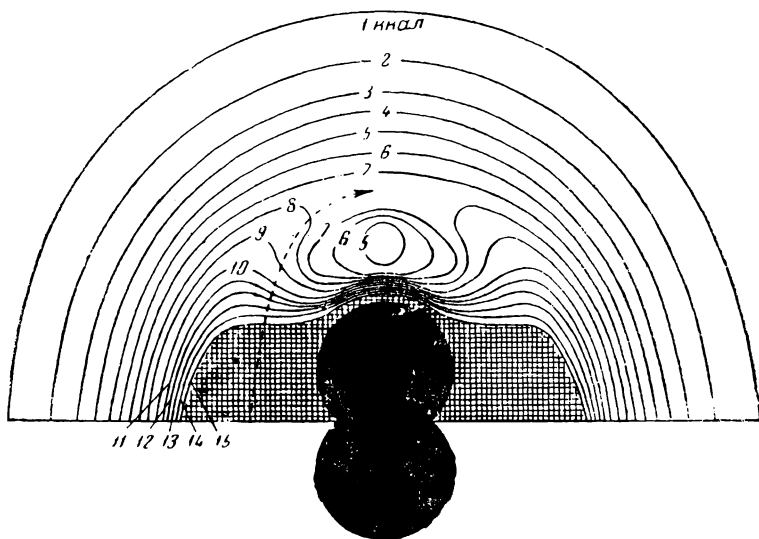


Рис. 74. Приближение атома к жесткой молекуле.

Энергия выше, чем в исходном положении, на $0,14A_{ab}$. Эта величина является приближенной оценкой энергии активации. В конечном состоянии имеется связь bc и свободный атом a . Энергия равна

$$E = 3E_0 + C_{bc} + A_{bc}. \quad (107)$$

Процесс приближения атома c к молекуле $a-b$, в которой атомы насильственно удерживаются на равновесном состоянии, показан на рис. 74. Каждая контурная линия отвечает определенному значению энергии. Зависимость энергии от расстояния вычисляется следующим образом. Из опытных данных строится кривая энергии молекулы как функции расстояния между атомами. Предполагается, что кулоновская энергия всегда составляет некоторую определенную долю полной (в данном расчете 20%). Вычитая из общей энергии эту величину, можно получить обменную энергию в зависимости от расстояния. Из рисунка следует, что приближение по линии $a-b$ является наиболее выгодным. При движении в этом направлении нужно затратить работу на преодоление отталкивания. Точка с энергией примерно в 7,5 ккал отвечает

переходному состоянию. Дальнейшее приближение сопровождается уменьшением энергии.

Такое рассмотрение является грубым приближением, так как в действительности наличие третьего атома вызывает увеличение расстояния R_{ab} . Предположение о сохранении расстояния приводит к неверному результату для случая

$$A_{ab} = A_{bc}. \quad (108)$$

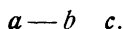
Это отвечает конфигурации, когда оба расстояния R_{ab} и R_{bc} равны между собой. Действительно, подставив (108) в формулу (104), получаем:

$$E = 3E_0 + C + \sqrt{A_{ab}^2 + A_{bc}^2} - A_{ab} \cdot A_{bc} = 3E_0 + C + A_{ab}, \quad (109)$$

т. е. энергия системы

$$a \dots b \dots c \text{ при } R_{ab} = R_{bc}$$

равна энергии начального состояния

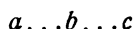


Это явно неправильно.

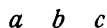
Правда, если учесть обменную энергию A_{ac} (т. е. взаимодействие атомов a и c), то уравнение (102) при $A_{ab} = A_{bc}$ переходит в

$$E = 3E_0 + C + A_{ab} - A_{ac}. \quad (110)$$

Этот результат показывает, что состояние



энергетически менее выгодно, чем $a - b \quad c$. Но все же при линейной конфигурации



a от c находится далеко и, следовательно,

$$A_{ac} < A_{bc}.$$

В этом приближении „молекуле“ H_3 соответствует заметная потенциальная „яма“. Причина ошибочности этого вывода ясна. Необходимо учесть, что приближение третьего атома сопровождается увеличением расстояния в молекуле ab и, следовательно, уменьшением A_{ab} . Поэтому, хотя выражение (102) справедливо для $a \dots b \dots c$, но значение A_{ab} теперь другое; оно значительно меньше, чем в молекуле $a - b$.

Эйринг и Поляни построили потенциальную поверхность, которая передает энергию системы из трех атомов a , b и c в зависимости от двух расстояний R_{ab} и R_{bc} . Они оценивали обменные энергии из опытной кривой энергии молекулы H_2 и учитывали, что меняются оба расстояния R_{ab} и R_{bc} . Из значений A_{ab} , A_{bc} и A_{ac} для разных расстояний R_{ab} и R_{bc} они получали по формуле (102) энергии различных конфигураций системы. В результате была построена топографическая карта, изображенная на рис. 75. По осям координат отложены расстояния между атомами a и b (R_{ab}) и b и c (R_{bc}). На двухмерном чертеже нанесены линии, соответствующие равным уровням энергии. Точка A изображает исходное состояние, когда атомы a и b образуют молекулу, т. е.

находятся на равновесном расстоянии, а атом c удален. Она соответствует энергии $3E_0 + C_{ab} + A_{ab}$. Примем этот уровень за нулевой. Точка B соответствует конечному состоянию, т. е. молекуле $b-c$ и отдельному атому a с энергией $3E_0 + C_{bc} + A_{bc}$.

Путь AL лежит в ущельи между двумя склонами. Пойдем от точки A налево. Это означает, что мы будем сближать атомы a и b в молекуле $a-b$. На это нужно затратить большую энергию, поскольку на расстояниях меньше равновесного отталкивание растет очень быстро. Таким образом, движение от точки A налево представляет подъем по крутому склону.

Начнем двигаться от точки A направо. Это отвечает растягиванию молекулы $a-b$, начиная от равновесного состояния, что также требует затраты энергии. Равновесное расстояние соответствует дну потенциальной ямы, откуда есть только подъем, но нег спуска. Легко видеть, что второй склон впадины менее крутой. Поднимаясь по нему, можно достичь плато высотой $102,6$ ккал, которое соответствует трем разведенным атомам.

Движение в ущельи от A к L отвечает приближению атома c к молекуле ab . Из-за отталкивания c от ab оно требует затраты энергии, т. е. тоже сопряжено с подъемом. Как видно из рис. 75, движение от A к L означает не только уменьшение расстояния R_{bc} , но и растягивание R_{ab} (это не трактовка Лондона, предполагающая постоянство расстояния R_{ab} , а более точная, учитывающая, что по мере приближения c к ab происходит ослабление связи $a-b$ и отодвигание атома a).

Путь от начального состояния A к L ведет по наименьшему из возможных подъемов—это наименее невыгодный путь. Действительно, движение от A по линии, параллельной оси y (т. е. оставляя расстояние R_{ab} постоянным), требует большей затраты энергии; оно отвечает более крутому подъему. Это объясняется тем, что при таком движении нужно затратить энергию не только на преодоление отталкивания c от ab , но и на насильственное сохранение атомов a и b на прежних местах.

Выбирая, таким образом, все время наименее невыгодный путь, мы, в конце концов, поднимемся из ущелья на перевал с высотой в 13 ккал¹.

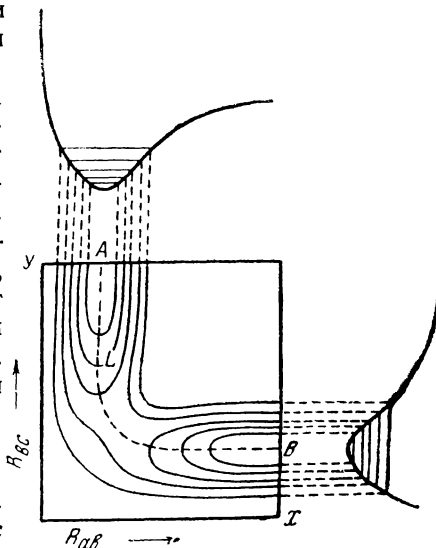


Рис. 75. Потенциальная поверхность системы из трех атомов водорода.

Внутри квадрата представлено сечение этой поверхности XY . Сверху и справа от квадрата даны сечения потенциальной поверхности плоскостями YZ и XZ , представляющие собой потенциальные кривые молекул ab и bc .

¹ При построении потенциальной поверхности $H_2 + H$ Эйринг и Поляни нашли, что после перевала имеется узкий бассейн, глубиной примерно в $1,5$ ккал, за которым идет второй перевал такой же высоты, как и первый, и затем спуск во второе ущелье. Это означает, что реакция идет через не-

Он соответствует неустойчивому переходному состоянию. Из этой точки система либо скатывается обратно в начальное состояние (атом c и молекула $a-b$), либо спускается по второму ущелью, имеющему тот же вид, что и первое, и доходит до конечного состояния (атом a и молекула $b-c$; точка B). Энергия активации, равная 13 ккал, получена в предположении, что кулоновская энергия составляет 14% , а обменная 86% от полной.

Расчет Эйринга и Поляни является, конечно, весьма нестрогим и носит полуэмпирический характер. С значительной ошибкой сопряжена прежде всего оценка обменных интегралов из опытных данных. Если принять, что кулоновская энергия составляет 14% от полной, то для энергии активации получается 13 ккал, а при 20% — $7,5$ ккал. Джемс и Кулидж¹ указывают, что пренебрежение неортогональностью при выводе формулы Лондона может привести к большой ошибке.

Метод Эйринга и Поляни не представляет ценности с точки зрения получения количественных результатов. Уже для простейшего случая $H_2 + H$ он является весьма приближенным. Для более сложных молекул трудности неизмеримо возрастают.

В том приближении, в каком ведут расчет Эйринг и Поляни, легко ошибиться калорий на двадцать. При переводе на язык химической кинетики (по формуле $k \sim e^{-A/RT}$) это отвечает ошибке в скорости реакции при комнатной температуре в 10^{14} раз.

Значение работ Лондона и Эйринга и Поляни не в количественных прогнозах, а в том, что они позволяют понять физический смысл явления и объясняют происхождение энергии активации.

Вышеприведенный расчет был сделан в рамках теории Гейтлера-Лондона, т. е. с учетом только гомеополярных состояний. Это существенно ограничивает область его применения. Появляющиеся в расчете члены, отвечающие отталкиванию несвязанных электронов (половины обменных интегралов), и основанные на них выводы применимы к системам типа H_3 , H_4 и т. п. В молекулах с заметной ролью ионных состояний положение может измениться. Чисто гомеополярные молекулы должны, как показывает расчет, отталкиваться, делая невозможным появление таких соединений, как H_4 . Существование координационных решеток, димеризация VH_3 в V_2H_6 и другие факты показывают, однако, что при наложении гомеополярного и ионных состояний вокруг одного атома может расположиться (на равных расстояниях) больше соседей, чем это допускается его гомеополярной валентностью.

устойчивое промежуточное соединение H_3 (энергия его выше, чем $H_2 + H$ примерно на 12 ккал). Экспериментально обнаружить H_3 не удалось. Существование такой промежуточной молекулы не отразится ни на энергии активации, ни на скорости реакции. Эйринговское H_3 крайне неустойчиво из-за незначительной глубины потенциальной ямы. Точность расчета далеко недостаточна для того, чтобы создать уверенность в реальности этой потенциальной ямы. Аналогично Эйринг приходит к выводу о существовании неустойчивого промежуточного соединения Cl_3 (см. Glasstone, Laidler, Eyring, l. c.).

¹ James, Coolidge, J. Chem. Phys. 2, 811 (1934). См. также A. Schuchowitzky, Acta Physicochimica URSS 1, 901 (1935).

МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ПРОБЛЕМА. ЭНЕРГИЯ РЕЗОНАНСА

80. Четырехэлектронная проблема

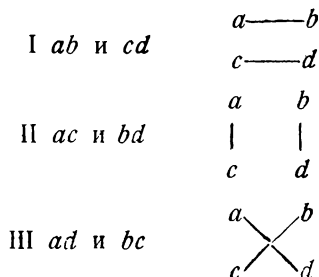
Метод Слетера, изложенный в гл. XVI применительно к трем электронам, может быть распространен на системы с любым числом электронов. И в этом случае каждый электрон может занимать все возможные состояния, т. е. находиться у любого из центров. Осуществляется резонанс (наложение) состояний с разными распределениями электронов между атомами.

В случае четырех атомов с четырьмя валентными электронами возможно $4! = 24$ различных распределений электронов между этими центрами и $2^4 = 16$ различных расположений спинов, так что всего будет $24 \times 16 = 384$ различных полных волновых функций. Из них нужно составить $2^4 = 16$ линейных комбинаций, отвечающих разным расположениям спинов. Но, как мы уже видели, состояния с разными значениями спинмомента не комбинируют друг с другом. Это позволяет сразу уменьшить число рассматриваемых состояний. Нас интересуют только устойчивые молекулы, в которых все электроны попарно насыщают свои спины (в атомах или ковалентных связях). Суммарный спин и его проекция равны при этом нулю ($S = 0, \Sigma\sigma = 0$).

При наличии четырех электронов возможны три способа насыщения спинов электронов, а именно:

- первого со вторым и третьего с четвертым,
- первого с третьим и второго с четвертым,
- первого с четвертым и второго с третьим.

Если назвать первым электрон атома *a*, вторым — атома *b*, третьим — атома *c* и четвертым — атома *d*, то три возможности насыщения спинов означают образование связей между атомами:



Казалось бы, что для описания состояния четырех электронов в молекуле нужно учитывать наложение приведенных трех структур с разной

локализацией валентных штрихов. Но в действительности удается сделать еще дальнейшие упрощения. В трехэлектронной проблеме также были возможны три структуры: 1) со связью между атомами a и b и свободным атомом c (спинфункция $\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$), 2) со связью между атомами b и c и свободным атомом a (спинфункция $\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha$) и 3) со связью между атомами a и c и свободным атомом b ($\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha$). Но там мы видели, что третья из этих функций не независима, а является линейной комбинацией двух первых.

Напишем функции четырехэлектронной системы, описывающие состояния I, II и III. Координатная часть любой функции четырех электронов имеет вид:

$$\psi_1 = \sum_P (-1)^P P abcd, \quad (1)$$

т. е. является линейной комбинацией функции $abcd$ и всех функций, которые получаются из данной при перестановках электронов.

В первой структуре взаимно насыщают свои спины первый и второй электроны. Это означает, что если проекция спинмомента одного из них будет $+\frac{1}{2}$ (спинфункция α), то проекция спинмомента второго будет $-\frac{1}{2}$ (спинфункция β). Спинфункция двух электронов в случае связи будет, как известно:

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (2)$$

Такой же вид имеет спинфункция второй пары связанных электронов — третьего и четвертого:

$$\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4), \quad (3)$$

так что спинфункция структуры I в целом равна:

$$\begin{aligned} s &= [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)][\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] = \\ &= \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha. \end{aligned} \quad (4)$$

Полную волновую функцию структуры I можно записать в виде:

$$\Phi_1 = \sum_P (-1)^P P abcd \{ \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha \}. \quad (5)$$

Во второй структуре связи образуют первый электрон с третьим и второй с четвертым. Спинфункции этих пар обозначаются соответственно

$$\alpha(1)\beta(3) - \beta(1)\alpha(3) \quad (6)$$

$$\alpha(2)\beta(4) - \beta(2)\alpha(4). \quad (7)$$

Спинфункция всей структуры равна:

$$\begin{aligned} s &= [\alpha(1)\beta(3) - \beta(1)\alpha(3)][\alpha(2)\beta(4) - \beta(2)\alpha(4)] = \\ &= \alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha, \end{aligned} \quad (8)$$

а полная волновая функция

$$\Phi_{II} = \sum_P (-1)^P P abcd \{ \alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha \}. \quad (9)$$

В третьей структуре есть связи первого электрона с четвертым и второго с третьим

$$\alpha(1)\beta(4) - \beta(1)\alpha(4) \quad (10)$$

и

$$\alpha(2)\beta(3) - \beta(2)\alpha(3). \quad (11)$$

Спинфункция равна соответственно:

$$s = [\alpha(1)\beta(4) - \beta(1)\alpha(4)][\alpha(2)\beta(3) - \beta(2)\alpha(3)] = \\ = \alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha, \quad (12)$$

а полная волновая функция

$$\Phi_{III} = \sum_P (-1)^P P abcd \{ \alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha \}. \quad (13)$$

Легко видеть, что Φ_{III} является линейной комбинацией Φ_I и Φ_{II} . Действительно,

$$\Phi_{III} = \Phi_{II} - \Phi_I = \sum_P (-1)^P P abcd \{ \alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha \} - \\ - \sum_P (-1)^P P abcd \{ \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha \} = \\ = \sum_P (-1)^P P abcd \{ \alpha\alpha\beta\beta - \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha \}. \quad (14)$$

Это значит, что структура III не независима, а получается при наложении двух первых.

Теорема Румера (гл. V) дает способ нахождения полной системы независимых структур при любом числе электронов (так называемых канонических структур). В нашем случае число независимых структур равно $\frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2} + 1\right)!} = \frac{4!}{2! 3!} = 2$. Это две валентные схемы без пересечений I и II.

Волновую функцию системы из четырех электронов в случае $\Sigma\sigma = 0$ можно представить как линейную комбинацию полных волновых функций структур I и II:

$$\Phi = c_1 \Phi_I + c_2 \Phi_{II}. \quad (15)$$

Обычным путем получается вековое уравнение второй степени:

$$\begin{vmatrix} H_{I I} - \epsilon & H_{I II} - \epsilon S_{I II} \\ H_{I II} - \epsilon S_{I II} & H_{II II} - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (16)$$

где ϵ — энергия системы за вычетом энергии разбединенных атомов.

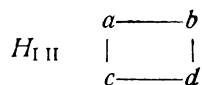
$$\left. \begin{aligned} H_{I I} &= \int \Phi_I H \Phi_I d\tau \\ H_{I II} &= \int \Phi_I H \Phi_{II} d\tau \\ H_{II II} &= \int \Phi_{II} H \Phi_{II} d\tau \\ S_{I II} &= \int \Phi_I \Phi_{II} d\tau \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

81. Вычисление элементов векового уравнения методом островов Паулинга

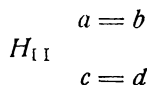
Перейдем к вычислению интегралов $H_{I I}$, $H_{I II}$ и $H_{II II}$. Если пренебречь величиной неортогональности атомных функций, то интегралы можно представить в виде суммы кулоновских (C) и обменных (A) интегралов между отдельными парами атомов ab , ac , ad , bc , bd и cd . Вычисление может быть проведено точно так же, как и в случае трех электронов. Но это довольно трудоемкий способ. Паулинг предложил простой рецепт для нахождения коэффициентов при отдельных кулоновских и обменных интегралах ¹. Структуры I и II изображаются следующим образом:



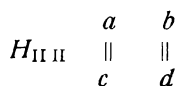
Для вычисления $H_{I II}$ расположим буквы таким же образом и нанесем все валентные штрихи, отвечающие первой и второй структурам. Получаем следующую схему:



Соответствующая схема для $H_{I I}$ получается, если наложить структуру I на самое себя. Это дает



Аналогично для $H_{II II}$ получаем схему:



Каждая такая схема состоит по терминологии Паулинга из „островов“. Каждая изолированная часть схемы, не соединенная штрихами с другими частями, является отдельным островом. В схеме для $H_{I II}$ есть только один остров, в схемах $H_{I I}$ и $H_{II II}$ — по два. Если число островов равно i , а число электронов равно n , то коэффициент при кулоновском интеграле равен $\frac{1}{2^{\frac{n}{2}-i}}$. Так, при $n=4$ коэффициент при кулоновском

интеграле в $H_{I I}$ будет равен ($i=2$):

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}-i}} = \frac{1}{2^{2-2}} = 1,$$

в $H_{II II}$ ($i=2$):

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}-i}} = \frac{1}{2^{2-2}} = 1,$$

¹ Pauling, J. Chem. Phys. 1, 280 (1933).

а в $H_{I\ II}$ ($i = 1$):

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}-i}} = \frac{1}{2^{2-1}} = \frac{1}{2}.$$

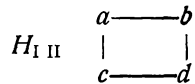
Далее, в $H_{I\ I}$, $H_{II\ II}$ и $H_{I\ II}$ могут входить обменные интегралы между атомами:

$$\begin{aligned} a \text{ и } b & A_{ab} \\ a \text{ и } c & A_{ac} \\ a \text{ и } d & A_{ad} \\ b \text{ и } c & A_{bc} \\ b \text{ и } d & A_{bd} \\ c \text{ и } d & A_{cd} \end{aligned}$$

Коэффициент при каждом из них в интегралах $H_{I\ I}$, $H_{II\ II}$ и $H_{I\ II}$ по рецепту Паулинга дается выражением:

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}-i}} f(p). \quad (18)$$

Если рассматриваемые атомы принадлежат в данной схеме разным островам, то p равно нулю и $f(p) = -\frac{1}{2}$. Это относится, например, к атомам a и c в схеме $H_{I\ I}$. Если атомы находятся в одном острове, то p равно числу отрезков, которые надо пройти от одного атома к другому. Так, например, в схеме $H_{I\ II}$



p равно 1 для атомов a и b и 2 для атомов a и d . Если p равно 1, 3, 5..., то $f(p) = +1$, если p равно 2, 4, 6..., то $f(p) = -2$.

Найдем коэффициенты разных обменных интегралов в $H_{I\ I}$

$$H_{I\ I} \quad \begin{array}{l} a = b \\ c = d \end{array}$$

Здесь

$$\frac{1}{2^{n/2-i}} = 1.$$

Для атомов a и b $p = 1$ и $f(p) = +1$. Коэффициент при A_{ab} равен $+1$. Для атомов a и c $p = 0$ и $f(p) = -\frac{1}{2}$. A_{ac} входит в $H_{I\ I}$ с коэффициентом $-\frac{1}{2}$. То же относится к парам атомов a и d , b и c или b и d . Коэффициенты при обменных интегралах A_{ad} , A_{bc} и A_{bd} равны $-\frac{1}{2}$. Наконец, для атомов c и d , находящихся в одном острове,

$p = 1$ и $f(p) = +1$ и коэффициент при A_{cd} равен $+1$. Таким образом

$$H_{I I} = C + A_{ab} + A_{cd} - \frac{1}{2} A_{ac} - \frac{1}{2} A_{bc} - \frac{1}{2} A_{ad} - \frac{1}{2} A_{bd}. \quad (19)$$

В схеме для H_{II}

$$\begin{array}{cc} a & b \\ \parallel & \parallel \\ c & d \end{array}$$

пары атомов ab , ad , bc и cd находятся в разных островах. Для всех этих пар $p = 0$ и $f(p) = -\frac{1}{2}$. Атомы a и c находятся в одном острове.

Для них $p = 1$ и $f(p) = +1$. То же справедливо для b и d . Таким образом, в H_{II} коэффициенты при обменных интегралах A_{ac} и A_{bd} равны 1, а при A_{ab} , A_{ad} , A_{bc} и A_{cd} равны $-\frac{1}{2}$.

$$H_{II} = C + A_{ac} + A_{bd} - \frac{1}{2} A_{ab} - \frac{1}{2} A_{ad} - \frac{1}{2} A_{bc} - \frac{1}{2} A_{cd}. \quad (20)$$

Схема для H_{II} имеет вид

$$\begin{array}{cc} a - b \\ | & | \\ c - d \end{array}$$

и

$$\frac{1}{2^{n/2-i}} = \frac{1}{2^{2-1}} = \frac{1}{2}.$$

Все атомы находятся в одном острове. Чтобы перейти от a к b , нужно пройти либо один ($a - b$), либо три отрезка ($a - c$, $c - d$, $d - b$).

Следовательно, $f(p) = 1$ и коэффициент при обменном интеграле A_{ab} равен

$$\frac{1}{2^{n/2-i}} f(p) = \frac{1}{2}.$$

Это относится также к парам атомов a и c ; b и d и c и d . Коэффициенты интегралов A_{ac} , A_{bd} и A_{cd} равны также $\frac{1}{2}$. Чтобы перейти от a к d , нужно пройти два отрезка ($a - c$ и $c - d$), так что в этом случае $p = 2$, $f(p) = -2$ и коэффициент при обменном интеграле A_{ad} равен

$$\frac{1}{2^{n/2-i}} f(p) = -\frac{1}{2} \cdot 2 = -1.$$

Это имеет место и для атомов b и c . Окончательно получаем:

$$H_{II} = \frac{1}{2} C + \frac{1}{2} A_{ab} + \frac{1}{2} A_{ac} + \frac{1}{2} A_{bd} + \frac{1}{2} A_{cd} - A_{ad} - A_{bc}. \quad (21)$$

Кроме интегралов $H_{I I}$, H_{II} и H_{II} в вековое уравнение (16) входит еще интеграл неортогональности полных волновых функций структур I и II:

$$S_{I II} = \int \Phi_I \Phi_{II} d\tau$$

(его не следует смешивать с интегралами неортогональности отдельных функций). Интеграл $S_{I\ II}$ отличается от $H_{I\ II}$ тем, что вместо оператора энергии H в него входит единица. Интеграл $H_{I\ II}$ состоит из кулоновского и обменных членов. В $S_{I\ II}$ первым из них отвечают члены типа

$$\int (\alpha\alpha\ \beta\alpha\ \beta\beta\ d\beta)^2 d\tau, \text{ а вторым — члены типа } \int (\alpha\alpha\ \beta\alpha\ \beta\beta\ d\beta) (\beta\beta\ \beta\alpha\ \alpha\alpha\ d\beta) d\tau.$$

Все члены второго типа равны нулю вследствие ортогональности спин-функций. Члены первого типа, отвечающие кулоновскому интегралу, сами равны единице, так как координатные и спиновые функции нормированы. В $S_{I\ II}$ такой член входит с тем же коэффициентом, как и кулоновский интеграл в $H_{I\ II}$, т. е. в нашем случае

$$S_{I\ II} = \frac{1}{2}. \quad (22)$$

Теперь мы можем составить в общем виде вековое уравнение для четырехэлектронной проблемы.

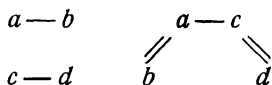
Оно будет иметь следующий вид:

$$\begin{vmatrix} H_{I\ I} - \epsilon & H_{I\ II} - \epsilon S_{I\ II} \\ H_{I\ II} - \epsilon S_{I\ II} & H_{II\ II} - \epsilon \end{vmatrix} =$$

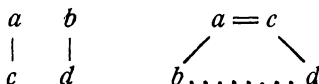
$$= \begin{vmatrix} C + A_{ab} + A_{cd} - \frac{A_{ac}}{2} - \frac{A_{ad}}{2} - \frac{A_{bc}}{2} - \frac{A_{bd}}{2} - \epsilon & \frac{C}{2} + \frac{A_{ab}}{2} + \frac{A_{ac}}{2} + \frac{A_{bd}}{2} + \frac{A_{cd}}{2} - A_{ad} - A_{bc} - \frac{\epsilon}{2} \\ \frac{C}{2} + \frac{A_{ab}}{2} + \frac{A_{ac}}{2} + \frac{A_{bd}}{2} + \frac{A_{cd}}{2} - A_{ad} - A_{bc} - \frac{\epsilon}{2} & C + A_{ac} + A_{bd} - \frac{A_{ab}}{2} - \frac{A_{ad}}{2} - \frac{A_{bc}}{2} - \frac{A_{cd}}{2} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

То же самое получается, если вычислять интегралы тем же способом, как и в случае трехэлектронной проблемы. Можно показать, что способ Паулинга эквивалентен этому вычислению. Преимущество приведенного рецепта в значительном сокращении расчетной работы.

Расчет молекул бутадиена, бензола и фульвена. Рассмотрим четыре π -электрона молекулы бутадиена. Две разные возможности локализации π -связей даются каноническими структурами.



и



В первой из них имеются двойные связи с крайними атомами углерода, как в обычной формуле бутадиена, а во второй — двойная связь между средними углеродами и растянутая связь между крайними атомами С. В этом случае интегралы A_{ab} , A_{ac} и A_{cd} — это обменные интегралы по

связям ab , ac и cd . Приближенно их можно считать равными и обозначить через α :

$$A_{ab} = A_{ac} = A_{cd} = \alpha. \quad (24)$$

Все остальные интегралы отвечают обмену между несоседними атомами, находящимися сравнительно далеко друг от друга. Интегралы эти очень малы, так что их можно положить равными нулю:

$$A_{bc} = A_{ad} = A_{bd} = 0. \quad (25)$$

Используя (24) и (25), получаем из (19), что

$$H_{I I} = C + \frac{3}{2} \alpha. \quad (26)$$

Такова была бы энергия молекулы, если бы была представлена только структура I. Здесь учтены кулоновская энергия C , обменная энергия двух связей (2α) и энергия отталкивания несвязанных между собой электронов, обменивающихся между атомами a и c ($-\frac{\alpha}{2}$).

Но кроме этого есть еще структура II. Ее энергия, как легко видеть из (20), (24) и (25), будет:

$$H_{II II} = C. \quad (27)$$

Дело в том, что в этой структуре есть, по существу, только одна связь ($a-c$). Вторая связь ($b-d$) на расстоянии $> 2,8 \text{ \AA}$ ничего не привносит в энергию. Обменная энергия связи ($a-c$) компенсируется энергией отталкивания несвязанных электронов a и b и c и d ($-2 \cdot \frac{\alpha}{2}$).

Энергия структуры II выше, чем I, но наложение ее, как мы сейчас покажем, дает все же некоторую дополнительную стабилизацию системы.

Из (21), (24) и (25) получаем:

$$H_{I II} = \frac{C}{2} + \frac{3}{2} \alpha. \quad (28)$$

Вековое уравнение для π -электронов бутадиена имеет следующий вид:

$$\begin{vmatrix} C + \frac{3}{2} \alpha - \epsilon & \frac{C}{2} + \frac{3}{2} \alpha - \frac{\epsilon}{2} \\ \frac{C}{2} + \frac{3}{2} \alpha - \frac{\epsilon}{2} & C - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (29)$$

Отсюда получаем:

$$\epsilon = C \pm \alpha \sqrt{3} = C \pm 1,73 \alpha, \quad (30)$$

т. е. для ϵ есть два решения:

$$\epsilon_1 = C + 1,73 \alpha \quad (31)$$

и

$$\epsilon_2 = C - 1,73 \alpha. \quad (32)$$

Это значит, что в результате резонанса возникают два состояния системы (они отличаются разными коэффициентами c_1 и c_2 в (15), т. е. разной долей участия структур I и II). Энергия низшего состояния равна (31):

$$\epsilon_1 = C + 1,73 \alpha.$$

Сравним это с энергией изолированной структуры I:

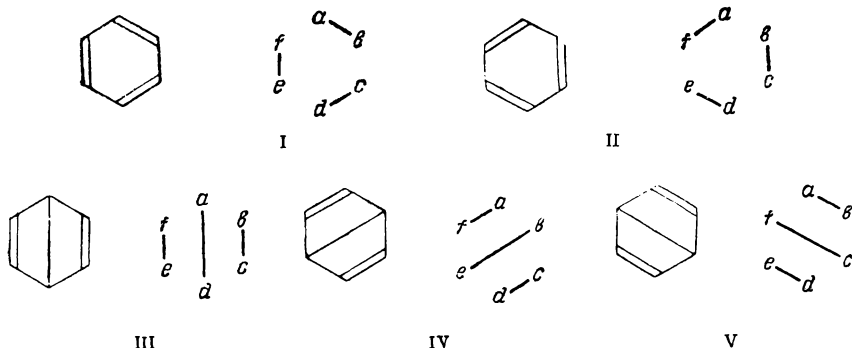
$$\epsilon = C + 1,5\alpha.$$

Как видно, резонанс дает стабилизацию на $0,23\alpha$. Это и есть энергия резонанса в бутадиене.

Таким же образом можно составить вековые уравнения для любого четного числа электронов.

Если же число электронов нечетное, как, например, в свободных радикалах, то поступают следующим образом. Вводят лишний „пустой“ центр l (с одним электроном), проводят расчет с четным числом электронов и затем приравнивают нулю все обменные интегралы с этим центром A_{al} , A_{bl} и т. д. Это означает введение лишнего электрона на бесконечном расстоянии.

В бензоле есть шесть π -электронов. Число независимых канонических структур равно пяти. Обозначим атомы углерода буквами a, b, c, d, e, f . Тогда эти структуры будут



Вековое уравнение в случае пяти резонансных структур имеет вид:

$$\begin{vmatrix} H_{I I} - \epsilon & H_{I II} - \epsilon S_{I II} & H_{I III} - \epsilon S_{I III} & H_{I IV} - \epsilon S_{I IV} & H_{I V} - \epsilon S_{I V} \\ H_{I II} - \epsilon S_{I II} & H_{II II} - \epsilon & H_{II III} - \epsilon S_{II III} & H_{II IV} - \epsilon S_{II IV} & H_{II V} - \epsilon S_{II V} \\ H_{I III} - \epsilon S_{I III} & H_{II III} - \epsilon S_{II III} & H_{III III} - \epsilon & H_{III IV} - \epsilon S_{III IV} & H_{III V} - \epsilon S_{III V} \\ H_{I IV} - \epsilon S_{I IV} & H_{II IV} - \epsilon S_{II IV} & H_{III IV} - \epsilon S_{III IV} & H_{IV IV} - \epsilon & H_{IV V} - \epsilon S_{IV V} \\ H_{I V} - \epsilon S_{I V} & H_{II V} - \epsilon S_{II V} & H_{III V} - \epsilon S_{III V} & H_{IV V} - \epsilon S_{IV V} & H_{V V} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Вычислим по методу Паулинга входящие в (33) интегралы. При этом будем учитывать обмен только между соседними парами атомов:

$$\begin{aligned} a - b \\ b - c \\ c - d \\ d - e \\ e - f \\ a - f \end{aligned}$$

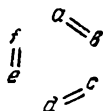
Все соответствующие обменные интегралы точно равны друг другу:

$$A_{ab} = A_{bc} = A_{cd} = A_{de} = A_{ef} = A_{af} = \alpha. \quad (34)$$

Остальные обменные интегралы между несоседними атомами положим равными нулю:

$$A_{ac} = A_{ad} = A_{ae} = A_{bd} = A_{be} = A_{bf} = A_{ce} = A_{cf} = A_{df} = 0. \quad (35)$$

Для $H_{I I}$ имеем следующую схему:

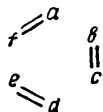


В ней, как легко видеть, есть три острова, так что $i = 3$; $\frac{n}{2} = 3$ и $\frac{1}{2^{n/2-i}} = 1$. Коэффициент при кулоновском интеграле равен единице.

Найдем коэффициенты при обменных интегралах A_{ab} , A_{bc} , A_{cd} , A_{de} , A_{ef} , A_{af} . Каждая пара атомов $a-b$, $c-d$, $e-f$ находится в одном острове и для нее $f(p) = 1$ и, следовательно, коэффициенты $\frac{1}{2^{n/2-i}} f(p)$ при интегралах A_{ab} , A_{cd} и A_{ef} равны 1. Пары же атомов $b-c$, $d-e$ и $a-f$ находятся в разных островах. Для них $p = 0$, $f(p) = -\frac{1}{2}$ и коэффициенты при интегралах A_{bc} , A_{de} и A_{af} равны $-\frac{1}{2}$. Таким образом,

$$\begin{aligned} H_{I I} &= C + A_{ab} + A_{cd} + A_{ef} - \frac{1}{2} A_{bc} - \frac{1}{2} A_{de} - \frac{1}{2} A_{af} = \\ &= C + 3\alpha - \frac{3}{2} \alpha = C + \frac{3}{2} \alpha. \end{aligned} \quad (36)$$

Точно так же в $H_{II II}$



$$i = 3; \frac{n}{2} = 3; \frac{1}{2^{n/2-i}} = 1$$

для A_{af} , A_{bc} , A_{de} $p = 1$ и коэффициент равен 1.

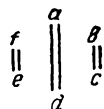
Для A_{ab} , A_{cd} и A_{ef}

$$p = 0 \text{ и коэффициент} = -\frac{1}{2}.$$

$$\begin{aligned} H_{II II} &= C + A_{af} + A_{bc} + A_{de} - \frac{1}{2} A_{ab} - \frac{1}{2} A_{cd} - \frac{1}{2} A_{ef} = \\ &= C + \frac{3}{2} \alpha. \end{aligned} \quad (37)$$

Обе структуры Кекуле с тремя нормальными π -связями имеют одну и ту же энергию.

Найдем энергии дьюаровских структур. Для $H_{III III}$ имеем схему



Здесь $i = 3$; $\frac{n}{2} = 3$; $\frac{1}{2^{n/2-i}} = 1$.

Для A_{bc} и A_{ef} $p = 1$ и коэффициент равен 1. Для A_{ab} , A_{cd} , A_{de} и A_{af} $p = 0$ и коэффициент равен $-\frac{1}{2}$, так что

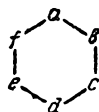
$$\begin{aligned} H_{III III} &= C + A_{bc} + A_{ef} - \frac{1}{2}(A_{ab} + A_{cd} + A_{de} + A_{af}) = \\ &= C + 2\alpha - 4 \cdot \frac{\alpha}{2} = C. \end{aligned} \quad (38)$$

Легко видеть, что точно так же

$$H_{IV IV} = H_{V V} = C. \quad (39)$$

Энергии дьюаровских структур выше, чем структур Кекуле, так как третьей π -связи здесь из-за большого расстояния по существу нет.

Схема для $H_{II II}$ имеет вид:

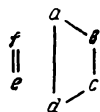


Она состоит из одного острова: $i = 1$, так что $\frac{1}{2^{n/2-i}} = \frac{1}{2^{3-1}} = \frac{1}{4}$.

Для всех интересующих нас пар атомов $p = 1$; $f(p) = 1$ и коэффициент при обменных интегралах равен $\frac{1}{4} f(p) = \frac{1}{4}$

$$H_{II II} = \frac{1}{4}(C + 6\alpha) = \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha. \quad (40)$$

Схема для $H_{I III}$ имеет вид:

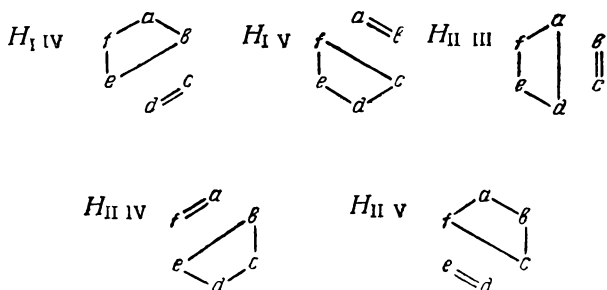


Число островов равно двум, $i = 2$ и $\frac{1}{2^{n/2-i}} = \frac{1}{2^{3-2}} = \frac{1}{2}$. Для A_{ab} , A_{bc} , A_{cd} и A_{ef} $p = 1$ и $f(p) = 1$. Атомы $a-f$ и $d-e$ находятся в разных островах ($p = 0, f(p) = -\frac{1}{2}$).

Отсюда следует, что:

$$H_{I III} = \frac{1}{2}(C + 4\alpha - 2 \cdot \frac{\alpha}{2}) = \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha. \quad (41)$$

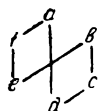
Из схем



Находим, что

$$H_{I\ IV} = H_{I\ V} = H_{II\ III} = H_{II\ IV} = H_{II\ V} = \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha. \quad (42)$$

В схеме для $H_{III\ IV}$



есть один остров $a-f-e-b-c-d-a$ и $i=1$. От a можно перейти к f , пройдя один отрезок ($p=1$); то же имеет место для пар $b-c$, $c-d$, $e-f$. Чтобы перейти от a к b , нужно пройти три отрезка ($a-d$, $d-c$ и $c-b$ или $a-f$, $f-e$, $e-b$). Для интегралов A_{ab} и A_{de} $p=3$ и $f(p)=1$.

Коэффициенты при кулоновском интеграле и при всех обменных равны $\frac{1}{4}$:

$$H_{III\ IV} = \frac{1}{4}(C + 6\alpha) = \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha. \quad (43)$$

Аналогично

$$H_{III\ V} = H_{IV\ V} = \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha. \quad (44)$$

Воспользовавшись (36)—(44), получаем следующее вековое уравнение для бензола:

$$\begin{vmatrix} C + \frac{3}{2}\alpha - \epsilon & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} \\ \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & C + \frac{3}{2}\alpha - \epsilon & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} \\ \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & C - \epsilon & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} \\ \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & C - \epsilon & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} \\ \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{2} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{2} & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & \frac{C}{4} + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & C - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (45)$$

Это уравнение пятой степени и даже запись его по степеням, не говоря уже о решении, затруднительна. Введем вместо функций структур I—V новые

$$\begin{aligned} A &= I + II \\ B &= III + IV + V \\ C &= II - I \\ D &= V - III \\ E &= IV - V \end{aligned} \quad (46)$$

Тогда

$$\begin{aligned} H_{AA} &= H_{I I} + H_{II II} + 2H_{I II} = 2C + 3\alpha + \frac{C}{2} + 3\alpha = \frac{5C}{2} + 6\alpha; \\ H_{AB} &= H_{I III} + H_{I IV} + H_{I V} + H_{II III} + H_{II IV} + H_{II V} = 3C + 9\alpha; \quad (47) \\ H_{AC} &= H_{I II} + H_{II II} - H_{I I} - H_{I II} = 0 \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

и вековое уравнение имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \frac{5C}{2} + 6\alpha - \frac{5}{2}\epsilon & 3C + 9\alpha - 3\epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 3C + 9\alpha - 3\epsilon & \frac{9C}{2} + 9\alpha - \frac{9}{2}\epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3C}{2} - \frac{3}{2}\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3C}{2} - 3\alpha - \frac{3}{2}\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3C}{2} - 3\alpha - \frac{3}{2}\epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (48)$$

Это уравнение распадается на квадратное и три линейных:

$$\begin{vmatrix} \frac{5C}{2} + 6\alpha - \frac{5}{2}\epsilon & 3C + 9\alpha - 3\epsilon \\ 3C + 9\alpha - 3\epsilon & \frac{9C}{2} + 9\alpha - \frac{9}{2}\epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (49)$$

$$C - \epsilon = 0. \quad (50)$$

$$C - 2\alpha - \epsilon = 0. \quad (51)$$

$$C - 2\alpha - \epsilon = 0. \quad (52)$$

Если заранее не известно, какие линейные комбинации следует взять для приведения векового уравнения, то поступают, как обычно при вычислении детерминантов высших степеней.

Из уравнений (49), (50), (51) и (52) находим все решения для ϵ :

$$\epsilon_1 = C + \alpha(\sqrt{13} - 1) = C + 2,6\alpha \quad (53)$$

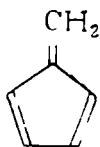
$$\epsilon_2 = C \quad (54)$$

$$\epsilon_3 = \epsilon_4 = C - 2\alpha \quad (55)$$

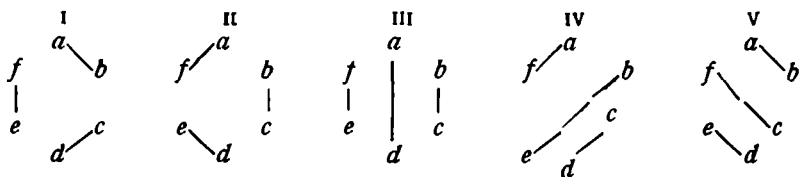
$$\epsilon_5 = C - \alpha(\sqrt{13} + 1) = C - 4,6\alpha. \quad (56)$$

В результате резонанса возникает пять состояний. Энергия низшего устойчивого состояния равна $C + 2,6\alpha$, тогда как энергия одной изолированной структуры Кекуле была бы $C + 1,5\alpha$ [см. (36)]. Энергия резонанса бензола составляет таким образом $1,1\alpha$.

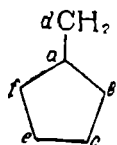
В качестве второго примера шестиэлектронной проблемы рассмотрим фульвен, который представляет интерес как простейший окрашенный углеводород. Химическая структурная формула фульвена имеет следующий вид:



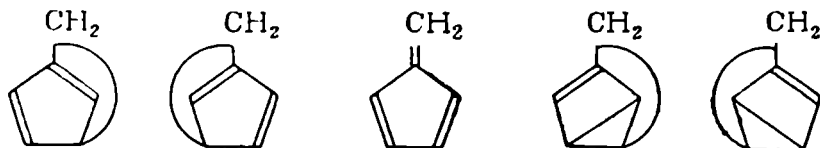
Как и в бензоле, имеется пять канонических структур



Обозначим атомы следующим образом:

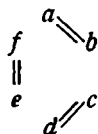


Тогда канонические структуры отвечают следующим валентным схемам:



Здесь сохраняются те же схемы для вычисления интегралов, входящих в вековое уравнение. Существенное отличие заключается в другом расположении атомов. Неравными нулю будут теперь интегралы между соседними атомами: A_{aa} , A_{ab} , A_{af} , A_{bc} , A_{ce} и A_{ef} . Остальные интегралы A_{ac} , A_{ae} и др. уже равны нулю.

В схеме для H_{11}



$\rho = 1$ для пар атомов $a-b$ и $e-f$, так что коэффициент при интегралах A_{ab} и A_{ef} равен 1; для остальных пар ($a-d$, $a-f$, $b-c$ и $c-e$) $\rho = 0$ и коэффициент при интегралах A_{ad} , A_{af} , A_{bc} и A_{ce} равен $-1/2$.

Таким образом, в этом случае

$$H_{II} = C + A_{ab} + A_{ef} - \frac{1}{2} A_{ad} - \frac{1}{2} A_{af} - \frac{1}{2} A_{bc} - \frac{1}{2} A_{ce}. \quad (57)$$

Предоставляя читателю вычисление остальных интегралов, приведем готовые решения для уровней энергии фульвена:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= C + 2\alpha \\ \varepsilon_2 &= C + 0,24\alpha \\ \varepsilon_3 &= C - \alpha \\ \varepsilon_4 &= C - 3\alpha \\ \varepsilon_5 &= C - 4,24\alpha \end{aligned} \quad (58)$$

Энергия структуры III с локализованными связями равна:

$$\varepsilon = C + \frac{3}{2} \alpha, \quad (59)$$

так что энергия резонанса составляет 0,5 α .

Таким же способом можно рассчитать энергии резонанса других молекул. Но при увеличении числа электронов эта задача, несмотря на указанное упрощение, становится все сложнее. Для восьми электронов получается вековое уравнение 14-й степени, для десяти 42-й (соответственно числу канонических структур). Правда, эти уравнения удается, как и в случае бензола, разбить на несколько сравнительно более простых. Но такие возможности довольно ограничены, требуют к тому же специальных методов и это вообще недостаточно эффективно. Так, в случае нафталина (10 π -электронов) приходится в конце концов решать уравнение 16-й степени. Можно, однако, сделать некоторые допущения, которые заметно облегчают расчет. Рассмотрим их на примере бензола. В этом случае мы имели две структуры Кекуле с равными энергиями $\varepsilon = C + \frac{3}{2}\alpha$ и три структуры Дьюара с $\varepsilon = C$. Из-за равенства энергии обе структуры Кекуле входят в функцию молекулы

$$\Phi = c_1 \Phi_I + c_2 \Phi_{II} + c_3 \Phi_{III} + c_4 \Phi_{IV} + c_5 \Phi_V \quad (60)$$

с одинаковыми коэффициентами

$$c_1 = c_2 = a. \quad (61)$$

То же относится к трем дьюаровским структурам:

$$c_3 = c_4 = c_5 = b. \quad (62)$$

Подставив (61) и (62) в (60), имеем

$$\Phi = a(\Phi_I + \Phi_{II}) + b(\Phi_{III} + \Phi_{IV} + \Phi_V) = a\Phi_a + b\Phi_b. \quad (63)$$

Таким образом рассматривается резонанс только двух состояний Φ_a и Φ_b , являющихся линейными комбинациями канонических структур. Задача сводится к вековому уравнению второй степени:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \varepsilon & H_{ab} - \varepsilon S_{ab} \\ H_{ab} - \varepsilon S_{ab} & H_{bb} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (64)$$

Входящие в него интегралы легко получить из известных нам для канонических структур. Окончательно вековое уравнение будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} \frac{5}{2}C + 6\alpha - \frac{5}{2}\epsilon & 3C + 9\alpha - 3\epsilon \\ 3C + 9\alpha - 3\epsilon & 9\frac{C}{2} + 9\alpha - \frac{9\epsilon}{2} \end{vmatrix} = 0. \quad (49)$$

Его корни равны

$$\epsilon = C + \alpha(-1 \pm \sqrt{13}), \quad (65)$$

т. е. получаются не все уровни, а только низший уровень и один из более высоких.

Другой способ упрощения векового уравнения заключается в том, что заранее отбрасываются энергетически менее выгодные структуры. Если в бензоле учитывать только структуры Кекуле

$$\Phi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2, \quad (66)$$

то из (36), (37) и (40) получается следующее вековое уравнение:

$$\begin{vmatrix} C + \frac{3}{2}\alpha - \epsilon & \frac{1}{4}C + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} \\ \frac{1}{4}C + \frac{3}{2}\alpha - \frac{\epsilon}{4} & C + \frac{3}{2}\alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (67)$$

с решениями

$$\epsilon_1 = C + 2,4\alpha \quad (68)$$

и

$$\epsilon_2 = C. \quad (69)$$

В этом приближении энергия резонанса равна

$$\epsilon_{\text{рез.}} = (C + 2,4\alpha) - (C + 1,5\alpha) = 0,9\alpha. \quad (70)$$

Отсюда следует, что, в основном, энергия резонанса определяется наложением структур Кекуле. Структуры Дьюара дают сравнительно незначительную дополнительную стабилизацию на 0,2 α .

82. Вычисление энергии резонанса по методу молекулярных орбит

Энергию резонанса можно также рассчитать по методу молекулярных орбит. Когда два атома образуют связь, каждый электрон находится на связывающей молекулярной орбите

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2, \quad (71)$$

где ψ_1 и ψ_2 — атомные орбиты электрона у первого и второго атомов.

Энергия электрона на такой орбите равна

$$\epsilon = C + \beta, \quad (72)$$

где C — кулоновская энергия взаимодействия электрона с обоими ядрами и вторым электроном, а β — так называемый *резонансный интеграл*, имеющий смысл энергии одного электрона, когда он обменивается между атомными орбитами ψ_1 и ψ_2 двух атомов

$$\beta = \int \psi_1 H \psi_2 d\tau. \quad (73)$$

Его не следует смешивать с обменным интегралом двух электронов

$$\alpha = \int \psi_a(1) \psi_b(2) H \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau. \quad (74)$$

На одной молекулярной орбите могут находиться два электрона. В рассматриваемом методе предполагается, что движение электронов независимо. Поэтому волновая функция связи является произведением двух волновых функций для первого и второго электронов, а энергия равна сумме энергий, т. е.

$$\epsilon = 2C + 2\beta. \quad (75)$$

Такую энергию имеет изолированная π -связь. Если бы три π -связи в бензоле были локализованы, то энергия равнялась бы

$$\epsilon = 6C + 6\beta. \quad (76)$$

В действительности, каждый из шести π -электронов бензола находится в поле всех шести ядер, т. е. на молекулярной орбите

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 + c_6\psi_6. \quad (77)$$

Если отыскивать, например, вариационным путем значения коэффициентов, при которых энергия минимальна, то можно найти наиболее выгодные орбиты для электронов в поле шести ядер и их энергии.

Исходя из функции (77), получаем следующее вековое уравнение:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{13} - \epsilon S_{13} & H_{14} - \epsilon S_{14} & H_{15} - \epsilon S_{15} & H_{16} - \epsilon S_{16} \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{22} - \epsilon & H_{23} - \epsilon S_{23} & H_{24} - \epsilon S_{24} & H_{25} - \epsilon S_{25} & H_{26} - \epsilon S_{26} \\ H_{13} - \epsilon S_{13} & H_{23} - \epsilon S_{23} & H_{33} - \epsilon & H_{34} - \epsilon S_{34} & H_{35} - \epsilon S_{35} & H_{36} - \epsilon S_{36} \\ H_{14} - \epsilon S_{14} & H_{24} - \epsilon S_{24} & H_{34} - \epsilon S_{34} & H_{44} - \epsilon & H_{45} - \epsilon S_{45} & H_{46} - \epsilon S_{46} \\ H_{15} - \epsilon S_{15} & H_{25} - \epsilon S_{25} & H_{35} - \epsilon S_{35} & H_{45} - \epsilon S_{45} & H_{55} - \epsilon & H_{56} - \epsilon S_{56} \\ H_{16} - \epsilon S_{16} & H_{26} - \epsilon S_{26} & H_{36} - \epsilon S_{36} & H_{46} - \epsilon S_{46} & H_{56} - \epsilon S_{56} & H_{66} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (78)$$

Вычислим входящие в него интегралы. Интегралы H_{ii} равны

$$H_{ii} = \int \psi_i H \psi_i d\tau. \quad (79)$$

Они, как легко видеть, означают энергию кулоновского взаимодействия электрона атома i (на орбите ψ_i) со всеми остальными ядрами и электронами. Обозначим эти интегралы через C .

Интеграл H_{12} равен:

$$H_{12} = \int \psi_1 H \psi_2 d\tau. \quad (80)$$

Он отвечает обмену электрона между двумя соседними атомами 1 и 2. Назовем его β . Так как в нашем случае все ядра одинаковы, то и все остальные интегралы между соседними атомами H_{23} , H_{34} , H_{45} , H_{56} и H_{16} равны этой же величине. Резонансные интегралы между несоседними атомами малы и их естественно положить равными нулю. Интегралы неортогональности отдельных атомных орбит, например

$$S_{12} = \int \psi_1 \psi_2 d\tau, \quad (81)$$

также принимаются равными нулю. Вековое уравнение можно переписать следующим образом

$$\begin{vmatrix} C-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & C-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & C-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & C-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & C-\varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & C-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (82)$$

Не вдаваясь в элементарные подробности решения, выпишем сразу корни этого уравнения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= C + 2\beta \\ \varepsilon_2 &= C + \beta \\ \varepsilon_3 &= C + \beta \\ \varepsilon_4 &= C - \beta \\ \varepsilon_5 &= C - \beta \\ \varepsilon_6 &= C - 2\beta \end{aligned} \quad (83)$$

Есть, следовательно, шесть орбит для электронов. Наиболее выгодна первая из них (с энергией $C + 2\beta$). На ней размещаются два электрона. Остальные четыре занимают попарно следующие две орбиты (с одинаковой энергией $C + \beta$). Нетрудно видеть, что остальные орбиты являются разрыхляющими, так как энергия электрона на орбитах 4, 5, 6 выше, чем на атомной ($\varepsilon = C$). Стабильность системы обусловлена тем, что все электроны могут разместиться на связывающих орбитах. Энергия шести электронов равна сумме энергий отдельных занимаемых ими орбит, т. е.

$$\frac{2(C + 2\beta) + 2(C + \beta) + 2(C + \beta)}{6C + 8\beta}$$

При изолированных π -связях она была бы равна $6C + 6\beta$. Обмен электронов в поле всех ядер дает, следовательно, добавочный выигрыш в 2β . Это та же энергия резонанса, как и в методе Слетера-Паулинга, только выраженная в других величинах.

83. Сравнение вычисленных энергий резонанса с опытными значениями

Энергии резонанса ряда молекул приведены в табл. 170. В первом столбце дано название, во втором — энергия резонанса, вычисленная по методу Слетера-Паулинга, выраженная в обменных интегралах α , в третьем та же величина по методу молекулярных орбит, выраженная в резонансных интегралах β . Приравнивая для каждой молекулы оба значения, полученные разными методами, можно найти отношение β/α . Естественно ожидать его постоянства, что и подтверждается на самом

ТАБЛИЦА 170
Вычисленные и опытные энергии резонанса

Молекула	Энергия резонанса ϵ , вычисленная по методам		Отношение β/α	Опытная энергия резонанса $\epsilon_{\text{опыт}}$ ккал	$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{опыт}}}{\epsilon_{\text{выч}}}$ ккал	$\beta = \frac{\epsilon_{\text{опыт}}}{\epsilon_{\text{выч}}}$ ккал
	Слетера	молекулярных орбит				
Бутадиен	0,23 α	0,47 β	0,49	4,1	18	—
Гекса триен	0,48 α	0,99 β	0,48	—	—	—
Октатетраен	0,73 α	1,52 β	0,48	—	—	—
2-Винил-бутадиен	0,44 α	0,90 β	0,49	—	—	—
Бензол	1,1 α	2 β	0,55	34,4	31	17
Дифенил	2,37 α	4,38 β	0,54	75,6	32	17
Нафталин	2,04 α	3,68 β	0,55	63,4	31	17
Стирол	1,31 α	2,42 β	0,54	38,2	29	16
Стильбен	2,59 α	4,88 β	0,53	79,0	30,5	16
Антрацен	—	5,32 β	—	86,2	—	16
Фенантрен	—	5,42 β	—	93,0	—	17

деле для ароматических углеводородов (четвертый столбец). В пятом столбце приведены опытные энергии резонанса (гл. XI). Из них можно найти значения α и β (шестой и седьмой столбцы). И α и β сохраняют в разных случаях постоянные значения. Этого следовало ожидать, так как во всех молекулах имеет место обмен электронов в поле тех же самых углеродных атомов. Пониженное значение α получается только для молекулы бутадиена. Это связано, повидимому, с тем, что все обменные интегралы между соседними атомами считаются равными. В бензоле такое допущение совершенно правильно, так как все межатомные расстояния в кольце равны. В бутадиене расстояния связей $a-b$ и $c-d$ равны 1,35 Å, а связи $a-c$ 1,46 Å. Поэтому действительное значение A_{ac} меньше, чем A_{ab} . В приведенном расчете структура с двойной связью между средними атомами переоценена и для энергии резонанса получено завышенное значение.

84. Цветность

Мы видели, что благодаря резонансу валентных структур возникает несколько энергетических состояний молекул. Низшее из них является устойчивым, основным состоянием системы, остальные, более высокие — возбужденными. Если разность энергии этих уровней невелика, то переход $E_1 \rightarrow E_2$ может быть вызван поглощением небольшого кванта света $h\nu$ в близкой ультрафиолетовой или в видимой области¹. В последнем случае вещество окрашено.

Метод Слетера-Паулинга, изложенный в этой главе, дает энергии разных уровней молекул. Разность энергий основного и первого возбужденного уровней бензола составляет 2,6 α , а при учете только структур Кекуле 2,4 α . Вычисленные разности энергии основного и возбужденного состояний ряда молекул приведены в табл. 171 (второй столбец). Поскольку для нафталина и других ароматических углеводородов соответствующие величины получены с учетом только структур

¹ Sklar, J. Chem. Phys. 5, 669 (1937).

Кекуле, для бензола, в целях сравнимости, в таблице дано значение 2,4 α . В третьем столбце приведены опытные длины волн поглощаемого света (положения максимумов кривой поглощения).

Приравнивая $E_1 - E_2$ к $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, можно найти значения α (четвертый столбец). Для ароматических углеводородов α меняется в сравнительно небольшом интервале от 37 до 43 ккал. Отклонение для бутадиена и гекса-триена объясняется ук-занными выше причинами.

ТАБЛИЦА 171

Разность уровней и положение максимума поглощения

Молекула	Разность энергетических уровней $E_1 - E_2$	Положение максимума поглощения опыти. Å	α ккал
Бензол	2,4 α	2550	42
Нафталин	1,97 α	2750	37
Антрацен	1,60 α	3700	41
Нафтацен	1,31 α	4600	41
Пентацен	1,08 α	5800	43
Фенантрен	1,94 α	2950	39
Пирен	1,70 α	3300	39
Фульвен	1,76 α	3600 ¹	43
Азулен	3,42 α	2170	51
Бутадиен	2,71 α	2650 ²	49
Гексатриен	1,04 α	7000	50

Из энергий резонанса для α получено значение 29—31 ккал.

Принимая во внимание весьма приближенный характер расчета, вряд ли можно ожидать лучшего согласия. Тот факт, что столь разнородные методы, как термохимия и спектроскопия, приводят к близким значениям, является доводом в пользу изложенной квантово-химической трактовки.

Теория правильно передает существование близких уровней энергии и объясняет, таким образом, поглощение в длинноволновой ультрафиолетовой или видимой части спектра.

Эти представления о связи между резонансом и цветностью обещают быть весьма полезными в разработке теории цветности и выяснении физического смысла наблюдаемых эмпирических закономерностей (хромофоры и ауксохромы, зависимость окраски от положения ауксохромов и т. д.)³.

Весь материал этой главы показывает, что количественные выводы расчетных методов не могут еще претендовать на достаточную точность. Существенно, однако, что такие сложные явления, как гомеополярная связь, делокализация валентных штрихов, энергия активации, цветность, которые еще недавно казались загадочными и непонятными, могут быть объяснены в рамках квантовой механики. Уже самая возможность хотя бы приближенного и полуколичественного подхода к сложным много-электронным проблемам является большим достижением, знаменующим начало нового этапа в развитии учения о химической связи и строении молекул.

¹ По измерениям для ω , ω -диметилфульвена.

² По измерениям для декатриеновой кислоты $C_{20}H_{32}(CH=CH)_3CH_2COOH$.

³ Питцер и Гильдебранд [J. Am. Ch. Soc. **63**, 2472 (1941)] обратили внимание на то, что в ряду неорганических солей, как CdJ_2 , SnJ_2 , SnJ_4 , SbJ_3 и др., поглощение смещается в сторону более длинных волн при увеличении веса гомеополярной структуры.

ГЛАВА XVIII

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

85. Решение уравнения Шредингера для атома водорода (к гл. 1)

Подробное решение уравнения

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1)$$

является довольно сложной задачей. Здесь будут намечены лишь основные вехи решения этой задачи. Полное изложение и обоснование методов решения можно найти в специальных руководствах¹. Для наших целей существенно лишь показать, как появляются квантовые числа и дискретные уровни энергии атома.

Для удобства рассмотрения перейдем от обычных, декартовых координат электрона x , y , z к сферическим координатам r , ϑ и φ , где r — радиус-вектор, т. е. расстояние электрона от ядра, ϑ — угла между радиусом-вектором и осью z , φ — угол между проекцией радиуса-вектора на плоскость xy и осью y (рис. 2). Сферические координаты связаны с декартовыми следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi & \cos \vartheta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ z &= r \cos \vartheta & \operatorname{tg} \varphi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \quad (2)$$

Если заменить x , y , z в (1) их значениями (2), получается уравнение для атома водорода в сферических координатах:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Это уравнение разделяется на три более простых. Будем искать функцию ψ , зависящую от трех переменных r , ϑ и φ , в виде произведения трех функций, из которых первая $R(r)$ зависит только от r , вторая $\vartheta(\vartheta)$ только от ϑ , а третья $\Phi(\varphi)$ только от φ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \vartheta(\vartheta) \Phi(\varphi). \quad (4)$$

¹ Pauling and Wilson, Introduction to quantum mechanics, N. Y. 1935; Dushman, The elements of quantum mechanics, N. Y. 1938; Фок, Начала квантовой механики, КУБУЧ, Л. 1934.

Подставив эту функцию в уравнение (3) и разделив полученное уравнение на $\frac{\psi}{r^2 \sin^2 \vartheta}$, получаем:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \vartheta}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0. \quad (5)$$

Переменная φ содержится только во втором члене $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$.

Перепишем уравнение (5) в виде:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \vartheta}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}. \quad (6)$$

Левая часть зависит только от r и ϑ , но не от φ , а правая, $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$, не зависит от r и ϑ ; следовательно, в силу независимости r , ϑ и φ , каждая часть равна некоторой постоянной величине. Обозначим эту постоянную через m^2 ¹. Тогда

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad (7)$$

или

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi. \quad (8)$$

Решением этого уравнения являются функции:

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}. \quad (9)$$

φ может изменяться, как видно из рис. 2, только от 0 до 2π . Значениям φ и $\varphi + 2\pi$ отвечает одна и та же точка.

Следовательно, для того чтобы $\Phi(\varphi)$ была однозначной функцией, она должна быть периодической, с периодом равным 2π . Это возможно, если m равно целому числу (положительному или отрицательному) или нулю.

Таким образом решение уравнения для $\Phi(\varphi)$ возможно только при некоторых определенных значениях m .

Величина m фигурировала уже в старой квантовой теории под названием магнитного квантового числа. Но там, как и другие квантовые числа, оно вводилось в качестве постулата, а теперь получается автоматически из уравнения Шредингера. Каждому значению m соответствует определенная функция. Подставив в (9) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, мы получим полный ряд решений уравнения (8). Константу A выберем из условия нормировки. Для этого нужно проинтегрировать выражение $\Phi_m(\varphi) \Phi_m^*(\varphi)$ (так как Φ — комплексная функция) по всей области изме-

¹ Эту постоянную принято обозначать буквой m . Не следует ее смешивать с обозначением массы.

нения переменной φ , т. е. от 0 до 2π , и приравнять полученное выражение единице:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\varphi) \Phi_m^*(\varphi) d\varphi = 1, \quad \text{где } \Phi_m^*(\varphi) = Ae^{-im\varphi}; \quad (10)$$

это дает

$$A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A^2 \cdot 2\pi = 1. \quad (11)$$

Следовательно:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (12)$$

Нормированная функция Φ имеет следующий вид:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (13)$$

Уравнению (8) удовлетворяют как функции $e^{im\varphi}$ и $e^{-im\varphi}$, так и $\cos m\varphi$ и $\sin m\varphi$. В некоторых случаях удобнее пользоваться вместо комплексных функций действительными.

Значения функций $\Phi_m(\varphi)$ в комплексной и действительной форме для $m = 0, \pm 1, \pm 2$ приведены ниже:

Функции $\Phi_m(\varphi)$

$$\begin{aligned} \Phi_0(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \Phi_1(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \text{ или } \Phi_1 \cos(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi \\ \Phi_{-1}(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \text{ или } \Phi_1 \sin(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \varphi \\ \Phi_2(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\varphi} \text{ или } \Phi_2 \cos(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\varphi \\ \Phi_{-2}(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\varphi} \text{ или } \Phi_2 \sin(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\varphi \end{aligned} \quad (14)$$

Приравнивая левую часть уравнения (6) величине m^2 , получаем:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - m^2 + \frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \vartheta}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0 \quad (15)$$

или

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} + \frac{1}{\theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0^1. \quad (16)$$

Перепишем это уравнение в следующей форме:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} - \frac{1}{\theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right). \quad (17)$$

¹ Напомним, что m в члене $\frac{m^2}{\sin^2 \vartheta}$ это квантовое число, а m в члене $\frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right)$ обозначает массу электрона.

Как видно, в правую часть не входит r , а в левую не входит ϑ . Следовательно, каждая часть равна некоторой постоянной величине. Обозначим ее через β . После умножения первого выражения на $\frac{R}{r^2}$, а второго на θ получаются уравнения для R и θ :

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2 \theta}{\sin^2 \vartheta} + \beta \theta = 0. \quad (18)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\beta R}{r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0. \quad (19)$$

Будем искать решение уравнения (18) в виде ряда. Изложим вкратце основной принцип этого метода.

Произведем сперва для удобства несколько преобразований. Заменим $\cos \vartheta$ на z , тогда

$$\theta(\vartheta) = P(z). \quad (20)$$

$$\frac{d\theta}{d\vartheta} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{d\vartheta} = -\frac{dP}{dz} \sin \vartheta; \quad \sin^2 \vartheta = 1 - z^2. \quad (21)$$

Уравнение (18) принимает следующий вид:

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1 - z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right\} + \left\{ \beta - \frac{m^2}{1 - z^2} \right\} P(z) = 0. \quad (22)$$

Произведем теперь подстановку:

$$P(z) = (1 - z^2)^{\frac{|m|}{2}} G(z)^1. \quad (23)$$

При этом из (22) получается следующее уравнение:

$$(1 - z^2) \frac{d^2 G}{dz^2} - 2(|m| + 1)z \frac{dG}{dz} + \left\{ \beta - |m|(|m| + 1) \right\} G = 0. \quad (24)$$

Ищем решение (24) в виде ряда:

$$G = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} z^{\nu}. \quad (25)$$

Дифференцирование G по z дает:

$$\frac{dG}{dz} = a_1 + 2a_2 z + 3a_3 z^2 + \dots = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_{\nu} z^{\nu-1} \quad (26)$$

$$\frac{d^2 G}{dz^2} = 2a_2 + 3 \cdot 2a_3 z + 4 \cdot 3a_4 z^2 + \dots = \sum_{\nu=2}^{\infty} a_{\nu} \nu(\nu-1) z^{\nu-2} \quad (27)$$

¹ $|m|$ обозначает абсолютную величину магнитного квантового числа.

Подставив (25), (26) и (27) в (24), получаем:

$$\begin{aligned}
 & 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3z + 3 \cdot 4a_4z^2 + 4 \cdot 5a_5z^3 + \dots - \\
 & - 1 \cdot 2a_2z^2 - 2 \cdot 3a_3z^3 - 3 \cdot 4a_4z^4 - 4 \cdot 5a_5z^5 - \dots - \\
 & - 2(|m| + 1)a_1z - 2 \cdot 2(|m| + 1)a_2z^2 - 2 \cdot 3(|m| + 1)a_3z^3 - \dots + \\
 & + \{\beta - |m|(|m| + 1)\}a_0 + \{\beta - |m|(|m| + 1)\}a_1z + \\
 & + \{\beta - |m|(|m| + 1)\}a_2z^2 + \{\beta - |m|(|m| + 1)\}a_3z^3 + \dots = 0. \quad (28)
 \end{aligned}$$

Для того чтобы левая часть была равна нулю при любых z , необходимо, чтобы коэффициенты при отдельных степенях z обращались в нуль:

$$\begin{aligned}
 z^0 \quad & 1 \cdot 2a_2 + \{\beta - |m|(|m| + 1)\}a_0 = 0 \\
 z^1 \quad & 2 \cdot 3a_3 + [\{\beta - |m|(|m| + 1)\} - 2(|m| + 1)]a_1 = 0 \\
 z^2 \quad & 3 \cdot 4a_4 + [\{\beta - |m|(|m| + 1)\} - 2 \cdot 2(|m| + 1) - 1 \cdot 2]a_2 = 0 \\
 z^3 \quad & 4 \cdot 5a_5 + [\{\beta - |m|(|m| + 1)\} - 2 \cdot 3(|m| + 1) - 2 \cdot 3]a_3 = 0 \\
 & \dots \dots \dots
 \end{aligned}$$

$$\text{для } z^\nu \quad (\nu + 1)(\nu + 2)a_{\nu+2} + [\{\beta - |m|(|m| + 1)\} - 2\nu(|m| + 1) - \nu(\nu - 1)]a_\nu = 0 \quad (29)$$

или

$$a_{\nu+2} = \frac{(\nu + |m|)(\nu + |m| + 1) - \beta}{(\nu + 1)(\nu + 2)} a_\nu. \quad (30)$$

Формула (30) позволяет составить ряд для G , т. е. вычислить все коэффициенты a_ν , если известны первые два a_0 и a_1 , так называемые произвольные постоянные. Последние не могут быть найдены из самого уравнения, а подлежат определению из дополнительных условий.

Более детальное исследование получающегося ряда показывает, что для произвольных β он не имеет конечной суммы при $|z| = 1$, что отвечает значениям ϑ , равным 0 и π . Но функция $\theta(\vartheta)$ является одним из множителей волновой функции ψ . Согласно физическому смыслу функция ψ должна быть конечной в любой точке пространства. Следовательно, и $\theta(\vartheta)$ должна быть конечной повсюду, в том числе и при $\vartheta = 0$ и π . Это оказывается возможным только при таких значениях β , когда бесконечный ряд вырождается в конечное число членов. Это приводит к тому, что допустимы лишь значения β , которые удовлетворяют следующему условию:

$$\beta = (\nu + |m|)(\nu + |m| + 1). \quad (31)$$

При выполнении (31) числитель (30) обращается в нуль и при любом a_ν все коэффициенты $a_{\nu+1}$, $a_{\nu+2}$ и т. д. будут равны нулю; вместо бесконечного ряда получается многочлен. Таким образом, благодаря требованию конечности ψ -функции величина β может принимать не любые, а только строго определенные значения.

Обозначим число $\nu + |m|$ буквой l . Оно может быть только нулем или целым положительным числом (как сумма ν и $|m|$, которые могут быть только нулями или целыми положительными числами). Таким образом появляется квантовое число l , от которого зависит β .

При

$$\nu + |m| = l. \quad (32)$$

$$\beta = l(l+1). \quad (33)$$

Подставив в (18) вместо β его значение (33), мы получаем уравнение для θ . Решением этого уравнения являются особые функции, так называемые *присоединенные функции Лежандра*. Не будем отыскивать решение в общем виде, а приведем готовые значения функций θ для низших значений l и m . Убедиться в справедливости приведенных решений можно непосредственной подстановкой функций (34) в уравнение (18).

Решения уравнения (18) зависят от двух характеристических чисел l и m . Из них l , как указано выше, может принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots$. Это число l является аналогом азимутального квантового числа в теории Бора. Из соотношения $l \geq |m|$ следует, что каждому значению l отвечают $2l+1$ значений m , равных $-l, -l+1, \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots, l-1, l$. Значения функций θ_{ml} приведены ниже:

$$\begin{aligned} l=0 \quad m=0 \quad \theta_{00}(\theta) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \\ l=1 \quad m=0 \quad \theta_{10}(\theta) &= \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \\ l=1 \quad m=\pm 1 \quad \theta_{1\pm 1}(\theta) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \\ l=2 \quad m=0 \quad \theta_{20}(\theta) &= \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ l=2 \quad m=\pm 1 \quad \theta_{2\pm 1}(\theta) &= \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \\ l=2 \quad m=\pm 2 \quad \theta_{2\pm 2}(\theta) &= \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (34)$$

Остается решить уравнение так называемых радиальных функций атома водорода:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\beta R}{r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0 \quad (35)$$

или, положив $R(r) = rv(r)$,

$$\frac{d^2}{dr^2} (rv(r)) - \frac{l(l+1)}{r} v(r) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) rv(r) = 0. \quad (36)$$

В это уравнение входит энергия E . За нуль энергии выбирается энергия системы, когда электрон удален на бесконечное расстояние от ядра. При такой системе отсчета энергии неионизованного атома отрицательны (так как приближение электрона к ядру представляет экзотермический процесс). Мы будем решать уравнение для отрицательных значений энергии E , поскольку нас интересуют только состояния неионизованного атома. Для больших r члены $\frac{l(l+1)}{r}$ и $\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2 r}$ в уравнении (36) становятся очень малыми.

Вместо уравнения (36) рассмотрим приближенное уравнение

$$\frac{d^2}{dr^2} (rv(r)) + \left(\frac{-8\pi^2 mE}{h^2} \right) rv(r) = 0. \quad (37)$$

Перепишем его в виде

$$\frac{d^2}{dr^2} (rv(r)) + \alpha^2 rv(r) = 0, \quad (38)$$

где

$$\alpha = \sqrt{-\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}. \quad (39)$$

Решением (38) являются функции:

$$rv(r) = Ce^{\alpha r} \quad (40)$$

$$rv(r) = Ce^{-\alpha r} \quad (41)$$

Только вторая из них удовлетворяет условию обращения в нуль на бесконечности. Общее решение ищем в форме произведения полученного решения для больших расстояний на некоторую функцию $f(r)$, которую предстоит найти:

$$rv(r) = f(r)e^{-\alpha r} \quad (42)$$

Подставив это выражение в (36), получим следующее уравнение для $f(r)$:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - 2\alpha \frac{df}{dr} + \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f = 0. \quad (43)$$

Решение этого уравнения будем искать опять в виде ряда:

$$f(r) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} r^{\nu}, \quad (44)$$

тогда

$$\frac{df}{dr} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu b_{\nu} r^{\nu-1}; \quad \frac{d^2 f}{dr^2} = \sum_{\nu=2}^{\infty} b_{\nu} \nu(\nu-1) r^{\nu-2}. \quad (45)$$

Подставив выражения для производных в (43), получаем формулу, связывающую коэффициенты в (44):

$$[\nu(\nu+1) - l(l+1)] b_{\nu+1} = b_{\nu} \left[2\nu \sqrt{\frac{-\nu\pi^2 mE}{h^2}} - \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right]. \quad (46)$$

Из (46) видно, что при $\nu = l$ левая часть будет равна нулю. Следовательно, все b_{ν} с $\nu \leq l$ также равны нулю. Ряд начинается с члена $b_{l+1} r^{l+1}$.

Исследование показывает, что сумма членов этого ряда при произвольных значениях E стремится к бесконечности при $r \rightarrow \infty$. Произведение этого ряда на $e^{-\alpha r}$, т. е. радиальная часть волновой функции, не стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$, что необходимо из физических соображений. Это и накладывает ограничительные условия на E .

Конечные решения существуют только при таких значениях E , при которых, начиная с некоторого $\nu = n$, произойдет обрыв ряда. Это осуществляется, если коэффициент при b_ν в правой части (46) обратится в нуль:

$$2\nu \sqrt{\frac{-8\pi^2 m E}{h^2}} - \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} = 0. \quad (47)$$

Условие (47) приводит к следующей формуле для возможных характеристических значений энергии (при замене ν на n):

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}, \quad (48)$$

где n — целое число, причем l может быть равно или меньше $n - 1$. Решения уравнения (19), так называемые присоединенные функции Лягерра, приведены ниже:

$$\begin{aligned} n=1 \quad l=0 \quad 1s \quad R_{10}(r) &= \frac{1}{a^{3/2}} 2e^{-\frac{r}{a}}, \quad \text{где } a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \\ n=2 \quad l=0 \quad 2s \quad R_{20}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{2}a^3} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\ n=2 \quad l=1 \quad 2p \quad R_{21}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{6}a^3} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \\ n=3 \quad l=0 \quad 3s \quad R_{30}(r) &= \frac{1}{9\sqrt{3}a^3} \left(6 - 4\frac{r}{a} + \frac{4}{9}\frac{r^2}{a^2}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \\ n=3 \quad l=1 \quad 3p \quad R_{31}(r) &= \frac{1}{9\sqrt{6}a^3} \left(4 - \frac{2}{3}\frac{r}{a}\right) \frac{2}{3} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{3a}} \\ n=3 \quad l=2 \quad 3d \quad R_{32}(r) &= \frac{1}{9\sqrt{30}a^3} \frac{4}{9} \frac{r^2}{a^2} e^{-\frac{r}{3a}} \end{aligned} \quad (49)$$

Произведение функций Φ , θ и R дает полные решения уравнения Шредингера (табл. 4).

Функции ψ , отвечающие разным состояниям, ортогональны. Это значит, что интеграл $\int \psi_i \psi_k d\tau$ равен нулю. Ортогональность решений уравнения Шредингера может быть доказана в общем виде, но мы опускаем это доказательство, предоставляя желающим убедиться в справедливости непосредственной проверкой для любой пары собственных функций.

Решениями уравнения Шредингера исчерпываются все возможные стационарные состояния системы.

86. Направленные валентности (к гл. IV)

Покажем, что восьмерки облаков трех p -электронов направлены по осям декартовой системы координат. Обозначив радиальную часть

волновой функции через $f(r)$, можно получить из (14) и (34) следующие выражения для трех p -состояний:

$$m = \pm 1 \begin{cases} \psi_{P_x} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \sin \vartheta \cos \varphi \\ \psi_{P_y} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \sin \vartheta \sin \varphi \end{cases} \quad (50)$$

$$m = 0 \quad \psi_{P_z} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \cos \vartheta$$

Из (2) следует, что

$$\begin{aligned} \sin \vartheta \cos \varphi &= \frac{x}{r}, \\ \sin \vartheta \sin \varphi &= \frac{y}{r}, \\ \cos \vartheta &= \frac{z}{r}, \end{aligned} \quad (51)$$

так что

$$\begin{aligned} \psi_{P_x} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \frac{x}{r} = f_1(r)x \\ \psi_{P_y} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \frac{y}{r} = f_1(r)y \\ \psi_{P_z} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \frac{z}{r} = f_1(r)z \end{aligned} \quad (52)$$

(где $f_1(r) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{f(r)}{r}$), т. е. функция ψ_{P_x} направлена по оси x , ψ_{P_y} — по оси y , ψ_{P_z} — по оси z .

Рассмотрим атом a с двумя валентными p -электронами. Пусть эти электроны описываются функциями ψ_{P_x} и ψ_{P_y} . Назовем p_x -электрон первым, а p_y — вторым. При приближении атома b его электрон (третий) будет обмениваться с обоими электронами a . С одним из них, например первым, он даст связь; от второго будет отталкиваться. Энергия радикала ab по аддитивной схеме (формула 6, гл. IV) равна:

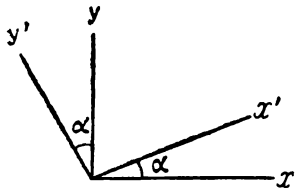
$$E = C + A_{ik} - \frac{1}{2} A'_{ik} = C_{13} + C_{23} + A_{13} - \frac{1}{2} A_{23}, \quad (53)$$

где C — кулоновская энергия, которую можно разбить на две части $C_{13} + C_{23}$, A_{13} — обменный интеграл между электронами a и b , образующими связь, A_{23} — обменный интеграл между несвязанными электронами a и b , т. е.

$$\begin{aligned} C_{13} &= \int \psi_{P_x}^2(1) H \psi_b^2(3) d\tau; & A_{13} &= \int \psi_{P_x}(1) \psi_b(3) H \psi_{P_x}(3) \psi_b(1) d\tau \\ C_{23} &= \int \psi_{P_y}^2(2) H \psi_b^2(3) d\tau; & A_{23} &= \int \psi_{P_y}(2) \psi_b(3) H \psi_{P_y}(3) \psi_b(2) d\tau. \end{aligned} \quad (54)$$

Пусть атом b приближается к a по линии, составляющей угол α с осью x , вокруг которой сконцентрировано облако p_x -электрона. Проз-

изведем для упрощения расчета преобразование координат. Повернем оси на угол α . Новой осью x' будет при этом линия, вдоль которой атом b приближается к a . Старая (x, y) и новая (x', y') системы координат изображены на рис. 76. При повороте осей координаты преобразуются по следующим формулам:



$$\begin{aligned} x &= x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \\ y &= x' \sin \alpha + y' \cos \alpha. \end{aligned} \quad (55)$$

Рис. 76. Поворот осей координат.

Функции ψ_{P_x} и ψ_{P_y} переходят в

$$\begin{aligned} \psi_{P_x} &= f_1(r) x = f_1(r) [x' \cos \alpha - y' \sin \alpha] = \psi'_{P_x} \cos \alpha - \psi'_{P_y} \sin \alpha \\ \psi_{P_y} &= f_1(r) y = f_1(r) [x' \sin \alpha + y' \cos \alpha] = \psi'_{P_x} \sin \alpha + \psi'_{P_y} \cos \alpha. \end{aligned} \quad (56)$$

Подставив новые значения ψ_{P_x} и ψ_{P_y} в (54), получаем

$$\begin{aligned} C_{13} &= \int (\psi'_{P_x} \cos \alpha - \psi'_{P_y} \sin \alpha)^2 (1) H \psi_b^2(3) d\tau = \\ &= \cos^2 \alpha \int \psi_{P_x}^{\prime 2} (1) H \psi_b^2(3) d\tau + \\ &+ \sin^2 \alpha \int \psi_{P_y}^{\prime 2} (1) H \psi_b^2(3) d\tau - 2 \sin \alpha \cos \alpha \int \psi'_{P_x} (1) \psi'_{P_y} (1) H \psi_b^2(3) d\tau \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} C_{23} &= \sin^2 \alpha \int \psi_{P_x}^{\prime 2} (2) H \psi_b^2(3) d\tau + \cos^2 \alpha \int \psi_{P_y}^{\prime 2} (2) H \psi_b^2(3) d\tau + \\ &+ 2 \sin \alpha \cos \alpha \int \psi'_{P_x} (2) \psi'_{P_y} (2) H \psi_b^2(3) d\tau. \end{aligned}$$

Точно так же из (54) и (56) следует, что

$$\begin{aligned} A_{13} &= \int (\psi'_{P_x} (1) \cos \alpha - \psi'_{P_y} (1) \sin \alpha) \psi_b (3) H \psi_b (1) (\psi'_{P_x} (3) \cos \alpha - \\ &- \psi'_{P_y} (3) \sin \alpha) d\tau = \cos^2 \alpha \int \psi'_{P_x} (1) \psi_b (3) H \psi_b (1) \psi'_{P_x} (3) d\tau + \\ &+ \sin^2 \alpha \int \psi'_{P_y} (1) \psi_b (3) H \psi_b (1) \psi'_{P_y} (3) d\tau - \\ &- 2 \sin \alpha \cos \alpha \int \psi'_{P_x} (1) \psi_b (3) H \psi_b (1) \psi'_{P_x} (3) d\tau \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} A_{23} &= \sin^2 \alpha \int \psi'_{P_x} (2) \psi_b (3) H \psi_b (2) \psi'_{P_x} (3) d\tau + \\ &+ \cos^2 \alpha \int \psi'_{P_y} (2) \psi_b (3) H \psi_b (2) \psi'_{P_y} (3) d\tau + \\ &+ 2 \sin \alpha \cos \alpha \int \psi'_{P_y} (2) \psi_b (3) H \psi_b (2) \psi'_{P_x} (3) d\tau. \end{aligned}$$

Можно показать, что интегралы $\int \psi'_{P_x} (1) \psi'_{P_y} (1) H \psi_b^2(3) d\tau$ и $\int \psi'_{P_x} (1) \psi_b (3) H \psi_b (1) \psi'_{P_y} (3) d\tau$ равны нулю.

$$\begin{aligned} \text{Тогда } C_{13} &= \cos^2 \alpha \int \psi'_{P_x}{}^2(1) H\psi_b^2(3) d\tau + \sin^2 \alpha \int \psi'_{P_y}{}^2(1) H\psi_b^2(3) d\tau \\ C_{23} &= \sin^2 \alpha \int \psi'_{P_y}{}^2(2) H\psi_b^2(3) d\tau + \cos^2 \alpha \int \psi'_{P_x}{}^2(2) H\psi_b^2(3) d\tau \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} A_{13} &= \cos^2 \alpha \int \psi'_{P_x}(1) \psi_b(3) H\psi_b(1) \psi'_{P_x}(3) d\tau + \\ &+ \sin^2 \alpha \int \psi'_{P_y}(1) \psi_b(3) H\psi_b(1) \psi'_{P_y}(3) d\tau \\ A_{23} &= \sin^2 \alpha \int \psi'_{P_x}(2) \psi_b(3) H\psi_b(2) \psi'_{P_x}(3) d\tau + \\ &+ \cos^2 \alpha \int \psi'_{P_y}(2) \psi_b(3) H\psi_b(2) \psi'_{P_y}(3) d\tau. \end{aligned}$$

Из (59) следует:

$$C = C_{13} + C_{23} = \int \psi'_{P_x}{}^2 H\psi_b^2 d\tau + \int \psi'_{P_y}{}^2 H\psi_b^2 d\tau. \quad (60)$$

Суммарное кулоновское взаимодействие не зависит от угла приближения атома b . При изменении α меняется энергия взаимодействия электрона b с каждым из электронов a , но сумма их благодаря аддитивности электростатических сил остается постоянной.

Обменная энергия не аддитивна. Она равна

$$\begin{aligned} A &= A_{13} - \frac{1}{2} A_{23} = \left(\cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right) \int \psi'_{P_x} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_x} d\tau + \\ &+ \left(\sin^2 \alpha - \frac{1}{2} \cos^2 \alpha \right) \int \psi'_{P_y} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_y} d\tau = \\ &= \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) \left\{ \int \psi'_{P_x} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_x} d\tau - \int \psi'_{P_y} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_y} d\tau \right\} + \\ &+ \frac{1}{2} \int \psi'_{P_y} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_y} d\tau \end{aligned} \quad (61)$$

Как видно из (61), A зависит от угла α . Осуществляется всегда то состояние, которое отвечает минимуму полной энергии системы, т. е. максимальной обменной энергии. Это означает, что связь образуется не под произвольным углом, а под таким, который обеспечивает наибольшую обменную энергию. Максимум ее можно найти, продифференцировав (61) по α :

$$\frac{dA}{d\alpha} = 3 \left\{ \int \psi'_{P_x} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_x} d\tau - \int \psi'_{P_y} \psi_b H\psi_b \psi'_{P_y} d\tau \right\} \sin \alpha \cos \alpha. \quad (62)$$

Производная $\frac{dA}{d\alpha}$ обращается в нуль при $\alpha = 0^\circ$. Связь образуется по оси x , т. е. в направлении максимального перекрывания с облаком p_x -электрона. При этом энергия связи наибольшая, а отталкивание от p_y -электрона минимально.

87. Гибридные функции (к гл. IV)

Для получения тетраэдрических гибридных функций найдем, следуя Паулингу, линейные комбинации одной s - и трех p -функций, которые дают максимальную прочность связи.

Линейная комбинация имеет вид:

$$\psi_s = a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z}.$$

Отыщем значения коэффициентов a , b , c и d , при которых осуществляется наибольшее перекрывание. Предположим, что связь образуется в направлении оси z . Тогда можно ограничиться линейной комбинацией ψ_s - и ψ_{p_z} -функций:

$$\psi_1 = a\psi_s + b\psi_{p_z}. \quad (63)$$

Эта функция должна быть нормирована к единице, т. е.

$$\int \psi_1^2 d\tau = a^2 \int \psi_s^2 d\tau + 2ab \int \psi_s \psi_{p_z} d\tau + b^2 \int \psi_{p_z}^2 d\tau = 1. \quad (64)$$

Волновые функции ψ_s и ψ_{p_z} сами нормированы к единице и взаимно ортогональны:

$$\int \psi_s^2 d\tau = 1; \quad \int \psi_{p_z}^2 d\tau = 1, \quad \int \psi_s \psi_{p_z} d\tau = 0. \quad (65)$$

Выражение (64) переходит при учете (65) в

$$a^2 + b^2 = 1. \quad (66)$$

Можно переписать (63) в виде:

$$\psi_1 = a\psi_s + \sqrt{1-a^2} \psi_{p_z}. \quad (67)$$

Вспомним, что

$$\begin{aligned} \psi_s &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} f(r) \\ \psi_{p_x} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \sin \vartheta \cos \varphi \\ \psi_{p_y} &= \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \sin \vartheta \sin \varphi \\ \psi_{p_z} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} f(r) \cos \vartheta \end{aligned} \quad (68)$$

Так как мы интересуемся только угловой зависимостью, то можно ввести общую для всех функций (68) часть нормировки $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ в $f(r)$; пренебречь различием в радиальных частях s - и p -функций и положить $f(r) = 1$. При этом получаем:

$$\begin{aligned} \psi_s &= 1 \\ \psi_{p_x} &= \sqrt{3} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \psi_{p_y} &= \sqrt{3} \sin \vartheta \sin \varphi \\ \psi_{p_z} &= \sqrt{3} \cos \vartheta \end{aligned} \quad (69)$$

В направлении связи по оси z (т. е. при $\vartheta = 0$):

$$\psi_s = 1, \quad (70)$$

$$\psi_{P_z} = \sqrt{3},$$

так что согласно (67)

$$\psi_1 (\vartheta=0) = a + \sqrt{3(1-a^2)}. \quad (71)$$

Для того чтобы найти a , соответствующее максимальному перекрытию, т. е. наибольшему значению ψ в данном направлении, следует продифференцировать (71) по a и приравнять производную нулю:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial a} = 1 - \frac{3 \cdot 2a}{2\sqrt{3(1-a^2)}} = 0, \quad (72)$$

т. е.

$$a = \frac{1}{2}. \quad (73)$$

Следовательно

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{P_z}. \quad (74)$$

Тем же путем можно найти гибридную орбиту второго электрона. Пусть вторая связь будет расположена в плоскости xz . При этом нужно рассмотреть только линейную комбинацию ψ_s , ψ_{P_x} и ψ_{P_z} :

$$\psi_2 = a_2 \psi_s + b_2 \psi_{P_z} + d_2 \psi_{P_x}. \quad (75)$$

Условие нормировки, как и в случае (64), дает:

$$a_2^2 + b_2^2 + d_2^2 = 1. \quad (76)$$

Функции ψ_1 и ψ_2 должны быть ортогональны:

$$\begin{aligned} \int \psi_1 \psi_2 d\tau &= \int \left(\frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{P_z} \right) (a_2 \psi_s + b_2 \psi_{P_z} + d_2 \psi_{P_x}) d\tau = \\ &= \frac{a_2}{2} + \frac{\sqrt{3} b_2}{2} = 0. \end{aligned} \quad (77)$$

Отсюда

$$a_2 = -b_2 \sqrt{3}. \quad (78)$$

Из (76) и (78) следует:

$$\frac{4a_2^2}{3} + d_2^2 = 1; \quad d_2 = \sqrt{1 - \frac{4a_2^2}{3}}. \quad (79)$$

т. е.

$$\psi_2 = a_2 \psi_s - \frac{a_2 \sqrt{3}}{3} \psi_{P_z} + \sqrt{1 - \frac{4a_2^2}{3}} \psi_{P_x}. \quad (80)$$

В плоскости xz угол φ равен 0° , так что

$$\left. \begin{aligned} \psi_{P_x} &= \sqrt{3} \sin \vartheta \\ \psi_{P_y} &= 0 \\ \psi_{P_z} &= \sqrt{3} \cos \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Воспользовавшись (81), можно переписать уравнение (80) в виде:

$$\psi_2 = a_2 \psi_s - a_2 \cos \vartheta + \sqrt{1 - \frac{4a_2^2}{3}} \cdot \sqrt{3} \sin \vartheta. \quad (82)$$

Найдем значения a_2 и ϑ , при которых ψ_2 максимально:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi_2}{\partial a_2} &= 1 - \cos \vartheta - \frac{\frac{4a_2}{3}}{\sqrt{1 - \frac{4a_2^2}{3}}} \cdot \sqrt{3} \sin \vartheta = 0 \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial \vartheta} &= a_2 \sin \vartheta + \sqrt{1 - \frac{4a_2^2}{3}} \cdot \sqrt{3} \cos \vartheta = 0 \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Эти уравнения удовлетворяются при:

$$\cos \vartheta = -\frac{1}{3}; \quad a_2 = \frac{1}{2}. \quad (84)$$

Следовательно:

$$b_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}; \quad d_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}. \quad (85)$$

Окончательно получаем:

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \psi_{P_x} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_{P_z}. \quad (86)$$

Так как $\cos \vartheta = -\frac{1}{3}$, то эта функция ориентирована по оси, составляющей угол в $109^\circ 28'$ с осью z . Аналогично для третьего и четвертого электронов находим:

$$\begin{aligned} \psi_3 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_{P_z} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{P_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{P_y}, \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_{P_z} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{P_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{P_y}. \end{aligned} \quad (87)$$

Все четыре функции отличаются друг от друга только поворотом на тетраэдрический угол.

Другой ряд тетраэдрических орбит можно получить, исходя из того факта, что на долю каждого гибридного электрона приходится по одной четверти s -, p_x -, p_y -, p_z -электронов (т. е. $a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = a_4^2 = \frac{1}{4}$). При этом коэффициенты при ψ_s , ψ_{P_x} , ψ_{P_y} и ψ_{P_z} в смешанной функции равны $\pm 1/2$.

Четыре орбиты отличаются друг от друга различными комбинациями знаков $+$ и $-$ при ψ_{P_x} , ψ_{P_y} и ψ_{P_z} :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{P_x} + \psi_{P_y} + \psi_{P_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{P_x} - \psi_{P_y} + \psi_{P_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{P_x} + \psi_{P_y} - \psi_{P_z}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{P_x} - \psi_{P_y} - \psi_{P_z}) \end{aligned} \quad (88)$$

Они направлены по диагоналям четырех квадрантов прямоугольной системы координат (+ + +, - - +, - + - и + - -).

Эти функции совершенно эквивалентны приведенным выше. Преимущество их в том, что они более наглядно демонстрируют равноценность всех четырех связей.

При тригональной гибридизации одного s - и двух p -электронов одна s -функция распределена поровну между тремя, так что на долю каждого гибридного электрона приходится $1/3$ s -облака ($a^2 = \frac{1}{3}$).

Первую смешанную орбиту можно, следовательно, записать в виде:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x}. \quad (89)$$

Она направлена по оси x . Остальные две орбиты имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \psi_2 &= a_2 \psi_s + b_2 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y}, \\ \psi_3 &= a_3 \psi_s + b_3 \psi_{p_x} + c_3 \psi_{p_y}. \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

Из условия нормировки следует:

$$\left. \begin{aligned} a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 &= 1, \\ a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

Так как

$$a_2 = a_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad (92)$$

то

$$\left. \begin{aligned} b_2^2 + c_2^2 &= \sqrt{\frac{2}{3}}, \\ b_3^2 + c_3^2 &= \sqrt{\frac{2}{3}}. \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

Из условия ортогональности ψ_1 и ψ_2 получаем:

$$\int \left(\sqrt{\frac{1}{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{3}} \psi_s + b_2 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y} \right) d\tau = \frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}} b_2 = 0. \quad (94)$$

Из (93) и (94) следует:

$$\left. \begin{aligned} b_2 &= -\sqrt{\frac{1}{6}}, \\ c_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

Аналогично получаем:

$$\left. \begin{aligned} b_3 &= -\sqrt{\frac{1}{6}}, \\ c_3 &= -\sqrt{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

Окончательно имеем:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} \end{aligned} \right\} \quad (97)$$

Две эквивалентные функции из одного s - и одного p -электрона (линейная гибридизация) имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \end{aligned} \right\} \quad (98)$$

Пять водородоподобных d -функций имеют вид:

$$\begin{aligned} d_z &= \frac{\sqrt{5}}{4} f(r) (3 \cos^2 \vartheta - 1) \\ d_{y+z} &= \sqrt{15} f(r) \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \\ d_{x+z} &= \sqrt{15} f(r) \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \\ d_{x+y} &= \frac{\sqrt{15}}{4} f(r) \sin^2 \vartheta \sin 2 \varphi \\ d_{xy} &= \frac{\sqrt{15}}{4} f(r) \sin^2 \vartheta \cos 2 \varphi, \end{aligned}$$

где $f(r)$ — радиальная часть функции, не существенная для нашего рассмотрения.

Расчет приводит к следующим выражениям для шести гибридных октаэдрических функций:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_z} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_z} \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_z} + \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_z} + \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_z} - \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_z} - \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} \end{aligned}$$

где использованы две d -функции (d_z и d_{xy}).

Если образуются четыре связи с участием одной d -орбиты, то эквивалентность и наибольшая прочность обеспечиваются при следующих линейных комбинациях:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{2} \psi_{d_{xy}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y}\end{aligned}$$

88. Колебательные и вращательные уровни (к гл. VIII)

Для нахождения колебательных и вращательных состояний рассмотрим простые модели. В двухатомной молекуле атомы колеблются вдоль линии, соединяющей ядра. В первом приближении можно представить, что колебания удовлетворяют закону одномерного, т. е. линейного осциллятора [гл. 1, уравнения (11—20)]:

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (1)$$

(Напомним, что F — это возвращающая сила, пропорциональная смещению из положения равновесия x ; k — коэффициент пропорциональности, называемый константой упругой или возвращающей силы).

Круговая частота ω равна:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (2)$$

Из уравнения

$$\omega = 2\pi\nu \quad (3)$$

находим частоту колебания ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (4)$$

В двухатомной молекуле колеблются оба атома. Пусть массы ядер равны m_1 и m_2 , а равновесные расстояния от общего центра тяжести равны r_1 и r_2 . Тогда

$$m_1 r_1 = m_2 r_2. \quad (5)$$

Пусть ядра смещаются на x_1 и x_2 . Центр тяжести остается неподвижным. Соответственно получаем:

$$m_1 (r_1 + x_1) = m_2 (r_2 + x_2) \quad (6)$$

или

$$m_1 x_1 = m_2 x_2. \quad (7)$$

Отсюда имеем: $x_1 = \frac{m_2 x_2}{m_1}$ и $x_2 = \frac{m_1 x_1}{m_2}$. Полное смещение равно $x_1 + x_2$ и, следовательно,

$$F = -k(x_1 + x_2). \quad (8)$$

Воспользовавшись выражениями для x_1 и x_2 , получаем:

$$F = -k \left(\frac{m_2 + m_1}{m_1} \right) x_2 = -k \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) x_1. \quad (9)$$

Уравнения движения имеют следующий вид:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -k \frac{m_1 + m_2}{m_2} x_1 \quad \text{и} \quad m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k \frac{m_1 + m_2}{m_1} x_2. \quad (10)$$

Умножим первое уравнение на $\frac{m_2}{m_1 + m_2}$, а второе на $\frac{m_1}{m_1 + m_2}$ и сложим их. При этом получаем:

$$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -k (x_1 + x_2). \quad (11)$$

Заменим $x_1 + x_2$ на x . Тогда

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx. \quad (12)$$

Это уравнение колебания частицы с массой

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (13)$$

Таким образом, колебания двух атомов около двух положений равновесия можно заменить колебанием одной частицы (осциллятора) с так называемой приведенной массой m . Частота колебания равна:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}. \quad (14)$$

Работа, которую надо затратить, чтобы сместить колеблющуюся частицу из положения равновесия на расстояние x , равна

$$\int_0^x kx \, dx = \frac{kx^2}{2}. \quad (15)$$

Эта работа численно равна увеличению потенциальной энергии. Так как $x = A \cos 2\pi\nu t$ (где A — амплитуда), то

$$E_{\text{пот.}} = \frac{kx^2}{2} = 2\pi^2\nu^2 m x^2 = 2\pi^2\nu^2 m A^2 \cos^2 2\pi\nu t. \quad (16)$$

Кинетическая энергия равна:

$$E_{\text{квн.}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = 2\pi^2\nu^2 m A^2 \sin^2 2\pi\nu t. \quad (17)$$

Отсюда полная энергия:

$$E = 2\pi^2\nu^2 m A^2 (\cos^2 2\pi\nu t + \sin^2 2\pi\nu t) = 2\pi^2\nu^2 m A^2. \quad (18)$$

Как видно, она пропорциональна квадрату амплитуды.

В старой квантовой теории Планка принималось, что энергия осциллятора может иметь только значения:

$$E = nh\nu, \quad (19)$$

где n — любое целое число.

Осциллятор поглощает энергию только порциями, при этом он из состояния $E_n = nh\nu$ переходит в состояние $E_{n+1} = (n + 1)h\nu$. Из уравнения (18) имеем:

$$E_n = nh\nu = A_n^2 \cdot 2\pi^2\nu^2 m, \quad (20)$$

$$E_{n+1} = (n + 1)h\nu = A_{n+1}^2 \cdot 2\pi^2\nu^2 m. \quad (21)$$

При поглощении энергии частота остается той же, меняется только амплитуда. Таким образом, особенность планковского осциллятора по сравнению с классическим заключается в том, что амплитуда меняется не непрерывно, а скачками:

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = \frac{\sqrt{n+1}}{\sqrt{n}}. \quad (22)$$

Она может принимать ряд дискретных значений A , $A\sqrt{2}$, $A\sqrt{3}$ и т. д.

Подобно тому, как волновая механика внесла существенные коррективы в борковский атом, она изменила и планковский осциллятор.

Напишем уравнение Шредингера для линейного осциллятора:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - 2\pi^2\nu^2 mx^2)\psi = 0. \quad (23)$$

Для удобства решения введем следующие обозначения:

$$\frac{8\pi^2mE}{h^2} = a \quad \text{и} \quad \frac{4\pi^2m\nu}{h} = b \quad (24)$$

или

$$\frac{a}{b} = \frac{2E}{h\nu}. \quad (25)$$

Вместо координаты x введем координату q , которая связана с x следующим соотношением:

$$q = x\sqrt{b}. \quad (26)$$

Тогда

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = b \frac{d^2\psi}{dq^2}. \quad (27)$$

Подставив (25) и (27) в (23), получаем:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \left(\frac{a}{b} - q^2\right)\psi = 0. \quad (28)$$

При решении этого уравнения оказывается, что $\frac{a}{b}$ может принимать только определенные значения, выражаемые рядом нечетных целых чисел 1, 3, 5, 7 и т. д., или в общей форме $2n + 1$. Легко, например, видеть, что одним из решений может быть

$$\psi = e^{-q^2/2}. \quad (29)$$

Действительно, двойное дифференцирование ψ по q приводит к уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + (1 - q^2)\psi = 0, \quad (30)$$

$$\text{т. е.} \quad \frac{a}{b} = 1 = \frac{2E}{h\nu}, \quad \text{или} \quad E = \frac{h\nu}{2}. \quad (31)$$

Далее решением уравнения может быть:

$$\psi = 2qe^{-q^2/2}. \quad (32)$$

Это приводит к

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + (3 - q^2)\psi = 0 \quad (33)$$

или

$$\frac{a}{b} = 3 \quad \text{и} \quad E = \frac{3}{2}h\nu. \quad (34)$$

Приведем и другие решения

$$\psi = (4q^2 - 2)e^{-q^2/2} \quad E = \frac{5}{2}h\nu \quad (35)$$

$$\psi = (8q^3 - 12q)e^{-q^2/2} \quad E = \frac{7}{2}h\nu \quad (36)$$

$$\psi = (16q^4 - 48q^2 + 12)e^{-q^2/2} \quad E = \frac{9}{2}h\nu \quad (37)$$

Мы не будем вдаваться в подробности. Укажем только, что можно найти общую формулу, из которой получается полный набор всех возможных значений ψ , удовлетворяющих уравнению (28)¹. $\psi^2 dq$ дает вероятность нахождения колеблющейся частицы в интервале между q и $q + dq$. Выражение для энергии линейного осциллятора имеет следующий вид:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu. \quad (38)$$

Таким образом, энергия колеблющейся частицы может принимать только определенный ряд значений. Это квантование получается в волновой механике автоматически, как результат решения уравнения Шредингера. Рассмотрим возможные вращательные состояния. Энергия вращения двухатомной молекулы (массы атомов m_1 и m_2 , расстояния от центра тяжести r_1 и r_2) равна

$$E = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2}, \quad (39)$$

где v_1 и v_2 — скорости соответствующих атомов. Пусть число оборотов в единицу времени, т. е. частота обращения, равно ν . Тогда

$$v_1 = 2\pi r_1 \nu \quad (40)$$

$$v_2 = 2\pi r_2 \nu \quad (41)$$

и

$$E = \frac{4\pi^2 \nu^2}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2), \quad (42)$$

$2\pi\nu = \omega$ означает угол, описываемый в единицу времени (угловая скорость). Выражение $m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ называется моментом инерции молекулы и обозначается через I . Можно переписать (42) в виде:

$$E = \frac{I\omega^2}{2}. \quad (43)$$

В старой квантовой теории условие квантования сводилось к тому, что момент количества движения (mvr) мог принимать не произвольные

¹ См., например, Фок, Начала квантовой механики, КУБУЧ, Л. 1934.

значения, а лишь $\frac{Kh}{2\pi}$, где K — любое целое число. Применительно к нашей вращающейся молекуле (ротатору) это условие запишется так:

$$m_1 v_1 r_1 + m_2 v_2 r_2 = \frac{Kh}{2\pi} \quad (44)$$

или согласно (40) и (41):

$$2\pi v (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) = I\omega = \frac{Kh}{2\pi}. \quad (45)$$

Из уравнений (45) и (43) получаем:

$$E = \frac{K^2 h^2}{8\pi^2 I}, \quad (46)$$

т. е. энергия ротатора принимает значения, пропорциональные квадратам целых чисел. Волновая механика изменила этот результат в том смысле, что вместо K^2 следует взять $K(K+1)$:

$$E = \frac{K(K+1)h^2}{8\pi^2 I}. \quad (47)$$

Легко видеть, что момент инерции просто связан с межатомным расстоянием r , равным $r_1 + r_2$. Для расстояний r_1 и r_2 имеем из механики соотношение:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \text{ или } m_1 r_1 = m_2 (r - r_1), \quad (48)$$

$$r_1 = r \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad (49)$$

$$r_2 = r \frac{m_1}{m_1 + m_2}. \quad (50)$$

Подставляя это в выражение для момента инерции, находим:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = m r^2. \quad (51)$$

89. Уравнение Клаузиуса-Моссоти (к гл. X)

Представим себе плоский конденсатор с двумя бесконечно большими стенками, находящимися друг от друга на некотором расстоянии. Одна стенка несет положительный заряд, поверхностная плотность которого (т. е. количество электричества, прилегающего к единице поверхности) равна $+\sigma$. Соответственно единица поверхности противоположной стенки имеет заряд $-\sigma$. Рассчитаем напряжение поля, численно равное силе, действующей на единичный заряд, помещенный в некоторой точке O между обкладками. Опустим из точки O перпендикуляр OA на стенку (рис. 77). Из A опишем на стенке две concentрические окружности с радиусами s и $s + ds$ (AB и AC). Площадь бесконечно узкого кольца между ними равна $2\pi s ds$. Как видно из рисунка,

$$AB = s = OB \sin \beta. \quad (1)$$

$ds = BC$ можно найти из треугольника BCD . В нем угол CBD равен β , а сторона BD равна:

$$BD = OB \sin d\beta. \quad (2)$$

Ввиду малости угла $d\beta$

$$BD = OB d\beta. \quad (3)$$

и

$$BC = ds = \frac{BD}{\cos \beta} = \frac{OB d\beta}{\cos \beta}. \quad (4)$$

Площадь кольца равна

$$2\pi s ds = \frac{2\pi(OB)^2 \sin \beta d\beta}{\cos \beta}. \quad (5)$$

Количество электричества на кольце равно

$$\sigma' = \frac{2\pi(OB)^2 \sigma \sin \beta d\beta}{\cos \beta}. \quad (6)$$

Результирующая сила взаимодействия между зарядом в точке O и кольцом равна проекции на направление поля:

$$\frac{\sigma' \cos \beta}{(OB)^2} = 2\pi \sigma \sin \beta d\beta. \quad (7)$$

Для нахождения поля всей пластинки надо проинтегрировать (7) по всем углам от 0 до 90° (чтобы учесть действие всех колец). Это дает $2\pi\sigma$. С такой силой единичный отрицательный заряд притягивается к левой положительной обкладке. С такой же силой он отталкивается от правой отрицательно заряженной стенки по направлению к левой. Таким образом, полная сила, влекущая единичный заряд налево, равна $4\pi\sigma$.

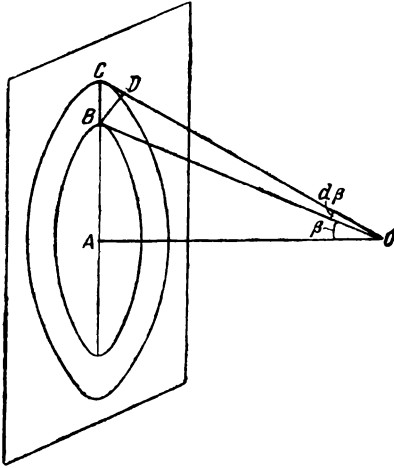


Рис. 77.

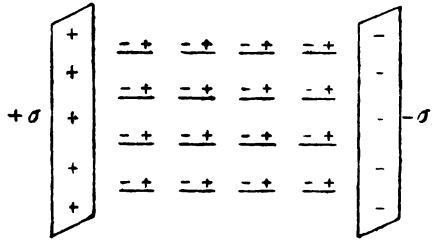


Рис. 78.

Теперь заполним пространство между стенками какой-нибудь средой, например, бензолом. Молекулы последнего, как и любого вещества, состоят из ядер и электронов. Действие поля скажется в том, что молекулы начнут поляризоваться, т. е. положительные заряды начнут смещаться направо, а отрицательные налево. Заряды в молекуле раздвинутся, в ней индуцируется (наводится) дипольный момент, равный le , т. е. смещению, помноженному на заряд.

Если вещество между обкладками состоит из молекул с постоянным дипольным моментом, то последние ориентируются в поле.

Теперь можно схематически рассматривать пространство между обкладками конденсатора как совокупность диполей, расположенных в притык друг к другу (рис. 78). Минус второго диполя находится около

плюса первого, минус третьего около плюса второго и т. д. Легко видеть, что сила, действующая на единичный заряд, уже не та, что прежде. Действие всех внутренних зарядов компенсируется (например, плюса первого диполя и минуса второго); остается, однако, слой отрицательных зарядов, примыкающих к положительной обкладке, и слой положительных, прилегающих к отрицательной стенке, т. е. однородно поляризованное вещество эквивалентно внутреннему конденсатору с некоторой поверхностной плотностью I , действующему на единичный заряд в обратном направлении. Следовательно, сила, действующая на заряд, равна уже не $4\pi\sigma$, а $4\pi\sigma - 4\pi I$. Отношение

$$\frac{4\pi\sigma}{4\pi\sigma - 4\pi I} = \frac{\sigma}{\sigma - I} = \epsilon \quad (8)$$

и есть диэлектрическая константа, показывающая, во сколько раз благодаря введению среды уменьшилось взаимодействие.

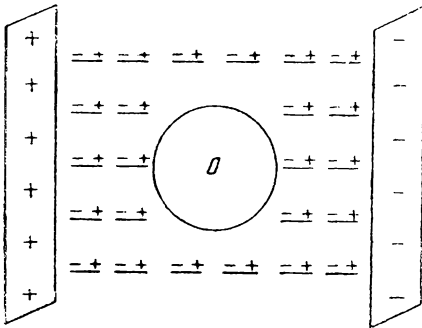


Рис. 79.

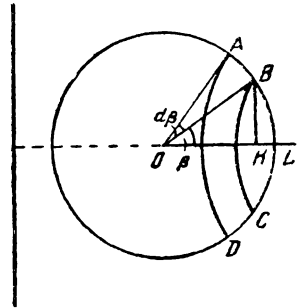


Рис. 80.

Легко видеть, что I тем больше, чем больше концентрация диполей и чем больше величина каждого из них:

$$I = nt, \quad (9)$$

где n — число молекул в 1 см^3 , а t — дипольный момент в направлении поля (индуцированный \pm проекция постоянного).

В этой трактовке молекулярная структура среды (диэлектрика) заменена непрерывно распределенным между обкладками конденсатора электрическим моментом с плотностью, равной I .

Теперь, в отличие от среднего макроскопического поля, рассчитаем, следуя Лорентцу, эффективное поле, действующее на молекулу, помещенную внутри диэлектрика. Прием Лорентца заключается в том, что на большом расстоянии от рассматриваемой точки вещество трактуется как однородно поляризованный диэлектрик, а на малом расстоянии учитывается его молекулярная структура. Вырежем вокруг точки O маленькую сферу, которая все же значительна по сравнению с молекулярными размерами (рис. 79). Поле в точке O (в месте нахождения какого-нибудь диполя) складывается из: 1) действия обкладок конден-

сатора $4\pi\sigma$; 2) силы F_2 , обусловленной поляризацией вещества между обкладками конденсатора и сферой (за вычетом вещества внутри сферы), и, наконец, 3) силы F_3 , обусловленной молекулами, находящимися внутри сферы:

$$F = 4\pi\sigma + F_2 + F_3. \quad (10)$$

Между стенками конденсатора и сферой вещество однородно поляризовано. Поэтому вне сферы оно действует зарядами, ограничивающими две поверхности (у стенок внешнего конденсатора — $4\pi I$ и на поверхности сферы). Сила F_2 состоит из двух слагаемых. Чтобы найти действие зарядов, прилегающих к сфере, вырежем на ней пояс $ABCD$ (рис. 80). Поверхность его равна

$$2\pi(BK)(AB) = 2\pi(r \sin \beta)(rd\beta) = 2\pi r^2 \sin \beta d\beta, \quad (11)$$

где r — радиус сферы. Поверхностная плотность заряда на сфере равна $I \cos \beta$, так как заряд I , прилегающий к некоторой площадке s , перпендикулярной к OL , будучи распластан на сфере, займет на ней площадку $\frac{s}{\cos \beta}$. Полный заряд на шаровом поясе равен:

$$I' = 2\pi I r^2 \sin \beta \cos \beta d\beta. \quad (12)$$

В центре сферы создается поле, равное сумме проекций

$$\frac{I' \cos \beta}{r^2} = 2\pi I \sin \beta \cos^2 \beta d\beta. \quad (13)$$

Проинтегрировав (13) по всем углам (от 0 до 180°), мы охватим всю сферу и найдем величину $\frac{4}{3}\pi I$. Направление этой силы, как видно из рисунка, совпадает с направлением поля внешнего конденсатора. Таким образом

$$F_2 = -4\pi I + \frac{4}{3}\pi I = -\frac{8}{3}\pi I. \quad (14)$$

Расчет силы F_3 , обусловленной молекулами внутри сферы, т. е. близости от точки O , представляет для общего случая наибольшие трудности. На малых расстояниях предположение об однородной поляризации среды недостаточно и необходимо знать структуру и пространственное расположение молекул. Лорентц показал, что в двух частных случаях, а именно: 1) если вещество имеет кристаллическую структуру типа NaCl или 2) если молекулы диэлектрика расположены совершенно беспорядочно (газы, некоторые жидкости), то F_3 равно 0.

Таким образом результирующая сила F равна

$$F = 4\pi\sigma - \frac{8}{3}\pi I = 4\pi\sigma - \frac{8}{3}\pi n m. \quad (15)$$

Момент молекулы в направлении поля в первом приближении пропорционален силе поля

$$m = \alpha F, \quad (16)$$

где α — общая поляризуемость. Из (15) и (16) находим

$$F = 4\pi\sigma - \frac{8}{3}\pi n \alpha F. \quad (17)$$

Отсюда получаем для диэлектрической постоянной следующее выражение:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{\sigma - I} = \frac{\frac{1}{4\pi} + \frac{2}{3} n\alpha}{\frac{1}{4\pi} - \frac{1}{3} n\alpha}. \quad (18)$$

Уравнение (18) можно переписать в принятой более удобной форме:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n\alpha. \quad (19)$$

Если молекулярный вес равен M , а плотность d , то $n = \frac{Nd}{M}$, где N — число Авогадро. Тогда

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N\alpha. \quad (20)$$

90. Уравнение Ланжевена-Дебая (к гл. X)

Если диполь μ образует с полем угол β , то составляющая его в направлении поля равна $\mu \cos \beta$. Эта величина входит в измеряемую на опыте поляризацию. Каждый диполь образует с полем свой угол. Сумма всех составляющих моментов равна

$$\mu \cos \beta_1 + \mu \cos \beta_2 \dots + \mu \cos \beta_N.$$

Чтобы найти среднее значение составляющей, надо эту сумму разделить на число молекул.

Найдем сперва, какова вероятность того, что свободная молекула в отсутствии поля образует с некоторым заданным направлением угол между β и $\beta + d\beta$, если все направления равновероятны. Перенесем все молекулы параллельно самим себе, не меняя их направлений, так, чтобы один конец каждой молекулы находился в точке O . Опишем вокруг этой точки шар радиуса r . Зададимся некоторым направлением OL . Вырежем на сфере шаровой пояс (рис. 80). Его поверхность равна $2\pi r^2 \sin \beta d\beta$ (89, формула 11). Вероятность того, что молекула образует с OL угол между β и $d\beta$, т. е. вероятность того, что второй конец диполя смотрит в шаровой пояс $ABCD$, равна отношению поверхности пояса к поверхности всего шара:

$$dW = \frac{2\pi r^2 \sin \beta d\beta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \beta d\beta. \quad (1)$$

Такова чисто геометрическая вероятность в случае отсутствия каких-либо преимущественных направлений.

Когда молекула находится в поле, то мы не можем ограничиться таким расчетом, а должны найти физическую вероятность данного события. Из закона Больцмана известно, что если вероятность некоторого состояния, например, данного распределения молекул в отсутствии поля, равна a , то при наличии поля она будет $a e^{-U/kT}$. Здесь U — потенциальная энергия молекулы в поле, T — абсолютная температура, а k — константа Больцмана, т. е. газовая константа R , деленная на число Авогадро.

Таким образом, вероятность того, что молекула образует с полем угол β , равна $\frac{1}{2} \sin \beta e^{-\frac{U}{kT}} d\beta$. Найдем потенциальную энергию диполя в поле. Для этого надо вычислить работу поворота диполя из положения AB (перпендикулярного полю) в новое положение, когда он образует с направлением поля угол β (рис. 81). Если конец диполя A переместился в C , то при этом выигрывается энергия

$$Fe(CK) = Fe(OC) \cos \beta, \quad (2)$$

где F — напряжение поля, численно равное силе, действующей на единичный заряд; e — положительный заряд диполя, CK — смещение в поле.

Точно так же, когда другой конец диполя сместился из B в D , то выигрывается энергия

$$Fe(DL) = Fe(DO) \cos \beta. \quad (3)$$

Полная энергия равна:

$$Fe \cos \beta (DO + OC) = Fel \cos \beta, \quad (4)$$

где l — длина диполя. Так как

$$el = \mu, \quad (5)$$

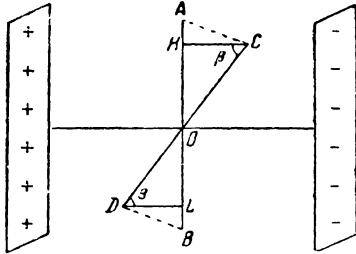


Рис. 81.

то потенциальная энергия диполя в поле

$$U = -F\mu \cos \beta. \quad (6)$$

Как видно, энергия минимальна, когда $\beta = 0$.

Таким образом, вероятность того, что диполь образует с полем угол между β и $\beta + d\beta$, равна

$$dW = \frac{1}{2} \sin \beta e^{F\mu \cos \beta / kT} d\beta. \quad (7)$$

Чтобы найти число молекул, образующих с полем угол β , надо помножить dW на полное число молекул N . Каждая из этих молекул имеет постоянный дипольный момент μ и момент в направлении поля $\mu \cos \beta$. Сумма проекций моментов всех молекул с углом β равна $NdW \mu \cos \beta$. Проинтегрировав это выражение по всем возможным углам от 0 до 180° , найдем сумму проекций моментов всех N молекул. Разделив полученное число на N , получим среднее значение составляющей момента в направлении поля:

$$\bar{m} = \int_0^\pi \frac{1}{2} \mu \sin \beta \cos \beta e^{\frac{F\mu \cos \beta}{kT}} d\beta. \quad (8)$$

В условиях опыта $\frac{F\mu \cos \beta}{kT}$ всегда гораздо меньше единицы. Действительно дипольные моменты имеют порядок 10^{-18} эл.-ст. ед., так как порядок величины заряда равен 10^{-10} эл.-ст. ед., а порядок длины диполя 10^{-8} см. Для диполя с $\mu = 1D = 10^{-18}$ эл.-ст. ед. потенциальная энергия в поле в 300 В/см в сорок тысяч раз меньше его те-

пловой энергии. Следовательно, вместо $e^{F\mu\cos\beta/kT}$ достаточно ограничиться первыми членами разложения в ряд:

$$e^{F\mu\cos\beta/kT} \approx 1 + \frac{F\mu\cos\beta}{kT}. \quad (9)$$

При этом получаем ¹:

$$m = \frac{\mu}{2} \int_0^\pi \sin\beta \cos\beta \left(1 + \frac{F\mu\cos\beta}{kT}\right) d\beta = \frac{\mu^2 F}{3kT}. \quad (10)$$

Более точное квантово-механическое рассмотрение ориентационной поляризации приводит к тому же значению, если температура не слишком низка. При очень низкой температуре необходимо ввести поправку. Это не имеет практически никакого значения, поскольку дипольные моменты всегда измеряются в такой области температур, когда формула (10) достаточно точна.

Момент в направлении поля пропорционален силе поля

$$\bar{m} = \alpha_{\text{ор.}} F. \quad (11)$$

Отсюда находим

$$\alpha_{\text{ор.}} = \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (12)$$

91. Дипольные моменты связей (к гл. X)

Рассмотрим вопрос о происхождении электрического момента отдельной молекулы.

В двухатомных молекулах с ординарной связью каждое ядро со своими невалентными (экранирующими) электронами может рассматриваться как положительный заряд $+e$. Электрический центр тяжести двух таких зарядов находится на середине между ними.

Отрицательные заряды представлены двумя валентными электронами, по одному от каждого атома. Согласно квантовой механике электрон можно представить в виде размазанного облака. В атоме водорода облако $1s$ -электрона обладает шаровой симметрией и его центр тяжести находится в центре сферы (совпадает с ядром). Иначе говоря, электрон одинаково часто бывает справа и слева, сверху и снизу от этой точки и координата центра сферы это среднее значение координаты электрона.

Если состояние электрона описывается функцией ψ , то среднее значение его координаты x выражается следующей формулой:

$$\bar{x} = \frac{\int \psi^* x \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (1)$$

¹ Можно проинтегрировать это выражение и без разложения в ряд. Тогда получаем:

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = L(a), \quad \text{где } a = \frac{F\mu}{kT}.$$

При малых a это совпадает с приведенным в тексте значением.

Это и будет координата центра тяжести электронного облака в состоянии ψ^1 .

Для нескольких электронов среднее значение координат центра тяжести дается следующим выражением

$$\overline{x}_i = \frac{\int \psi \Sigma x_i \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

n — число электронов.

¹ Напомним, что в классической статистике среднее значение некоторой величины x определяется формулой:

$$\overline{x} = \frac{\int f(x)x dx}{\int f(x) dx},$$

где $f(x) dx$ — это вероятность того, что x имеет значение от x до $x + dx$. Поясним это на примере. Если распределение скоростей газовых молекул подчиняется закону Максвелла, то среднее значение скорости v находят следующим образом. Вероятность того, что молекула имеет скорость между v и $v + dv$ равна

$$Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv,$$

где A — некоторая постоянная величина. Если проинтегрировать это выражение по всем скоростям v , получаем сумму всех вероятностей, т. е. единицу (условие нормировки):

$$A \int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 1$$

или

$$A = \frac{1}{\int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv}.$$

Если общее число молекул равно N , то число молекул со скоростью между v и $v + dv$ составляет:

$$NAe^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$

Сумма скоростей этих молекул равна:

$$NvAe^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$

Полная сумма скоростей всех молекул будет:

$$\int NvAe^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$

Средняя скорость равна:

$$\overline{v} = \int vAe^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$

Подставив вместо A его значение, получаем

$$\overline{v} = \frac{\int v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv}{\int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv} = \frac{\int v f(v) dv}{\int f(v) dv},$$

где $f(v) dv$ — вероятность того, что значение скорости лежит между v и $v + dv$. В квантовой механике, где вероятность выражается через $\psi^2 d\tau$ или точнее $\psi^* \psi d\tau$, эта формула заменяется сходной, но видоизмененной

$$\overline{x} = \frac{\int \psi^* x \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}.$$

В двухатомной молекуле центр тяжести электронов находится на линии связи. Последнюю можно принять за ось x и ограничиться только вычислением средних значений абсцисс.

Если поместить начало координат в центр тяжести положительных зарядов, то величина $\sum_i x_i$, определенная формулой (2), означает среднее расстояние между электрическими центрами тяжести разноименных зарядов ¹. Дипольный момент равен:

$$\mu = \frac{e \int \psi \sum_i x_i \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона.

В случае двух электронов формула (3) приобретает следующий вид:

$$\mu = \frac{e \int \psi (x_1 + x_2) \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}. \quad (4)$$

Если связь в молекуле ковалентная, то ее момент можно найти, подставив в эту формулу функцию (III—95), описывающую состояние электронов в гомеополарной связи:

$$\mu = \frac{e \int \{ \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) \}^2 (x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2} \quad (5)$$

Раскрывая скобки, получаем:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{гом.}} = & \frac{e \int \psi_a^2(1)\psi_b^2(2)(x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2} + \frac{e \int \psi_b^2(1)\psi_a^2(2)(x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2} + \\ & + \frac{2e \int \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)(x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Формула (6) показывает, что момент гомеополарной связи складывается из моментов структур $\psi_a^2(1)\psi_b^2(2)$ и $\psi_b^2(1)\psi_a^2(2)$, соответствующих пребыванию электронов у атомов a и b , и момента переходной структуры $\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)$:

$$\mu_1 = \frac{e \int \psi_a^2(1)\psi_b^2(2)(x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2} = \frac{e(A + B)}{2 + 2s^2}, \quad (7)$$

$$\mu_2 = \frac{e \int \psi_b^2(1)\psi_a^2(2)(x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2} = \frac{e(B + A)}{2 + 2s^2}, \quad (8)$$

$$\mu_{\text{пер.}} = \frac{2e \int \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)(x_1 + x_2) d\tau}{2 + 2s^2} = \frac{4eTs}{2 + 2s^2}, \quad (9)$$

где

$$A = \int \psi_a^2 x d\tau; \quad B = \int \psi_b^2 x d\tau; \quad T = \int \psi_a \psi_b x d\tau. \quad (10)$$

¹ Координаты центра тяжести нескольких зарядов вычисляются по формуле:

$$x = \frac{\sum e_i x_i}{\sum e_i}.$$

Поместим начало координат по середине между атомами. При этом

$$A = \frac{r}{2}, \quad (11)$$

$$B = -\frac{r}{2}, \quad (12)$$

где r — межатомное расстояние, так что момент структур I и II равен нулю. Для связей между одинаковыми атомами интеграл T и момент переходной структуры тоже равен нулю. Момент гомеоплярной связи, как и следовало ожидать, равен нулю.

В случае гомеоплярных связей, образованных разными атомами, возможна асимметрия электронного облака переходной структуры. Хотя мы рассматривали движение пары электронов в поле двух якобы одинаковых положительных зарядов, все же надо учесть, что атомные функции электронов разных атомов могут быть различны (например, один электрон s , а другой p , как в HF). Следовательно, а priori не ясно, что переходная структура не имеет момента. Таким образом, игнорирование момента гомеоплярной связи между разными атомами может вызвать сомнения. Представляло интерес приближенно рассчитать момент гомеоплярной связи в HF, где можно ожидать наиболее значительной асимметрии электронного облака переходной структуры, так как атомы, образующие эту связь, заметно отличаются по электроотрицательности. Оказывается, что момент меньше 0,1 D.¹ Таким образом, можно принять, что гомеоплярная связь даже между разными атомами практически не имеет момента.

Состояние ионной связи описывается функцией $\psi_a(1)\psi_a(2)$ (оба электрона у ядра a). При этом получается:

$$\mu_i = e \int \psi_a^2(1)\psi_a^2(2)(x_1 + x_2) d\tau = 2eA = er \quad (13)$$

в соответствии с обычным выражением.

В связях между разными атомами благодаря суперпозиции гомеоплярного и ионного состояний дипольные моменты имеют промежуточные значения. В этом случае связь описывается функцией:

$$\psi = c_1\{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\} + c_2\psi_a(1)\psi_a(2). \quad (14)$$

Подставив (14) в (4), получаем

$$\mu = e \frac{c_1^2(2(A+B)+4Ts) + 2c_2^2A + 4c_1c_2(As+T)}{c_1^2(2+2s^2) + c_2^2 + 4c_1c_2s} = \frac{e(c_2^2r + 2c_1c_2Ts)}{c_1^2(2+2s^2) + c_2^2 + 4c_1c_2s} \quad (15)$$

Момент связи складывается из момента гомеоплярной структуры:

$$\mu_{\text{гом.}} = e \frac{2A + 2B + 4Ts}{N} \approx 0^2, \quad (16)$$

момента ионной структуры:

$$\mu_i = e \frac{2A}{N} = \frac{er}{N} \text{ с коэффициентом } c_2^2 \quad (17)$$

¹ Дяткина, Ж. Ф. Х. 14, 1589 (1940).

² N — нормировочный множитель.

и момента переходной структуры:

$$\mu_{\text{пер.}} = e \frac{2As + T}{N} \cong e \frac{2As}{N} = \frac{ers}{N} \text{ с коэффициентом } 2c_1c_2. \quad (18)$$

Формула (15) может служить для вычисления c_1 и c_2 и, следовательно, весов структур в связи.

92. Деформационный, ориентационный и дисперсионный эффекты (к гл. XII)

Вычислим напряжение поля диполя. Потенциал диполя AD в точке O (рис. 82) равен $\frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2} = \frac{e(r_2 - r_1)}{r_1 r_2}$, где r_1 и r_2 — расстояния точки O от положительного и отрицательного концов диполя. Если точка O достаточно удалена, то произведение $r_1 r_2$ можно заменить через r^2 , где r — расстояние от O до центра диполя, и можно считать углы OAD и ODC равными.

Из чертежа видно, что

$$r_2 - r_1 = AB = l \cos \varphi, \quad (1)$$

где l — длина диполя, а φ — угол OAD . Таким образом, потенциал U равен:

$$U = \frac{el \cos \varphi}{r^2} = \frac{\mu \cos \varphi}{r^2}. \quad (2)$$

Составляющая напряжения в направлении r равна:

$$-\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{2\mu \cos \varphi}{r^3}, \quad (3)$$

а в перпендикулярном направлении

$$-\frac{\partial U}{r \partial \varphi} = \frac{\mu \sin \varphi}{r^3}. \quad (4)$$

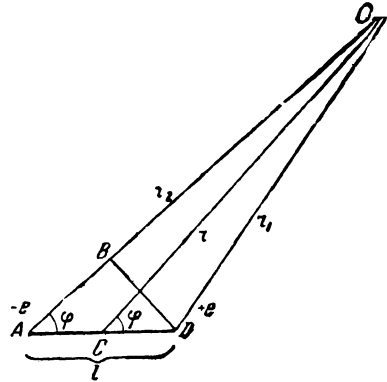


Рис. 82. Поле диполя.

Из (3) и (4) получаем следующее выражение для результирующего напряжения

$$F = \sqrt{\left(\frac{2\mu \cos \varphi}{r^3}\right)^2 + \left(\frac{\mu \sin \varphi}{r^3}\right)^2} = \frac{\mu}{r^3} \sqrt{4 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi} = \frac{\mu}{r^3} \sqrt{3 \cos^2 \varphi + 1} \quad (5)$$

Среднее значение $\cos^2 \varphi$ равно $1/3$ ¹. Отсюда, для среднего значения F получается:

$$F = \frac{\mu}{r^3} \sqrt{2}. \quad (6)$$

Найдем энергию деформационного взаимодействия двух молекул. Под действием поля первой молекулы F_1 во второй молекуле индуцируется

¹ Вероятность того, что угол лежит между φ и $\varphi + d\varphi$ равна $\frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi$. Среднее значение $\cos^2 \varphi$ равно, следовательно:

$$\int_0^\pi \frac{1}{2} \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi = \frac{1}{3}.$$

момент:

$$m_2 = ex = \alpha_2 F_1, \quad (7)$$

где x — смещение и α_2 — поляризуемость второй молекулы.

Сила, действующая на заряд e , равна $F_1 e$. На деформацию, т. е. на смещение заряда полем, затрачивается работа, равная $\int_0^x F_1 e dx$. Из уравнения (7) находим:

$$eF_1 = \frac{e^2 x}{\alpha_2}.$$

Следовательно

$$\int_0^x F_1 e dx = \int \frac{e^2 x}{\alpha_2} dx = \frac{e^2 x^2}{2\alpha_2} = \frac{\alpha_2 F_1^2}{2}. \quad (8)$$

Потенциальная энергия индуцированного диполя второй молекулы в поле первой равна: $-Fm_2 \cos \beta$ (см. 90), т. е. в данном случае $-F_1 m_2$ (электроны смещены по полю). Согласно (7)

$$F_1 m_2 = -F_1 \alpha_2 F_1 = -\alpha_2 F_1^2. \quad (9)$$

Следовательно, из (8) и (9) полная энергия индуцированного диполя в поле равна

$$-\alpha_2 F_1^2 + \frac{\alpha_2 F_1^2}{2} = -\frac{\alpha_2 F_1^2}{2}. \quad (10)$$

Это надо понимать следующим образом. Если бы индуцированный диполь затвердел, т. е. стал постоянным, то для удаления его на бесконечное расстояние нужно было бы затратить энергию $m_2 F_1 = \alpha_2 F_1^2$. Но по мере удаления он будет деполяризоваться, смещенные электроны вернуться на прежние места, и мы, следовательно, получим обратно энергию, затраченную прежде на смещение, т. е. $\frac{\alpha_2 F_1^2}{2}$. Это и дает полную энергию $-\frac{\alpha_2 F_1^2}{2}$.

Пусть вторая молекула имеет дипольный момент μ_2 , а поляризуемость первой равна α_1 . В первой молекуле индуцируется момент

$$m_1 = \alpha_1 F_2.$$

Энергия первой молекулы в поле второй равна $-\frac{\alpha_1 F_2^2}{2}$.

Полная энергия двух молекул равна:

$$-\frac{1}{2} \alpha_2 F_1^2 - \frac{1}{2} \alpha_1 F_2^2. \quad (11)$$

Для двух одинаковых молекул:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \quad \text{и} \quad \mu_1 = \mu_2, \quad (12)$$

так что

$$E = -\alpha F^2. \quad (13)$$

Согласно (6)

$$E_{\text{деф.}} = -\frac{2\mu^2 \alpha}{r^6}. \quad (14)$$

формула (14) выражает энергию деформационного взаимодействия двух диполей. Силы этого рода не зависят в первом приближении от температуры.

Для вычисления энергии ориентационного взаимодействия можно было бы пойти таким же путем, как и при выводе уравнения Дебая (см. 90). Нужно прежде всего найти геометрическую вероятность некоторой конфигурации, выраженную через углы, определяющие ориентацию диполей. Для нахождения физической вероятности надо помножить эту величину на больцмановский коэффициент $e^{-U/kT}$, где U — энергия взаимодействия двух диполей. Умножив физическую вероятность на U и проинтегрировав по всем значениям углов, можно найти среднее значение U . Можно, однако, сразу получить энергию ориентационного взаимодействия, воспользовавшись уравнением (14).

Если у молекулы есть постоянный момент μ , то это эквивалентно существованию эффективной поляризуемости $\frac{\mu^2}{3kT}$ (см. 90). Подставив это значение в уравнении (14) вместо α , находим:

$$E_{\text{ор.}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT}. \quad (15)$$

Уравнение (15) верно лишь при высоких температурах¹. При низких температурах ориентация полная и энергия взаимодействия равна, как показывает простой расчет:

$$E_{\text{ор.}} = -\frac{2\mu^2}{r^3}, \quad (\lim T = 0) \quad (16)$$

Для количественного расчета дисперсионного эффекта рассмотрим взаимодействие двух дипольных линейных осцилляторов. Пусть каждый из них состоит из положительного и отрицательного зарядов, между которыми действует квазиупругая сила. Частота колебания ν_0 каждого осциллятора связана с возвращающей силой k известным соотношением

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (17)$$

При напряжении поля F сила, действующая на заряд, равна:

$$eF = kx, \quad (18)$$

где x — смещение.

Из (7) следует:

$$\alpha = \frac{ex}{F} \quad (19)$$

или согласно (18)

$$\alpha = \frac{e^2}{k}. \quad (20)$$

Отсюда

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha}}. \quad (21)$$

¹ При выводе уравнения Дебая мы ограничились случаем, когда $U \ll kT$, что позволяет заменить $e^{-\frac{U}{kT}}$ первыми членами разложения в ряд.

Потенциальная энергия первого осциллятора равна:

$$E_{\text{пот.}} = \frac{kx_1^2}{2}, \quad (22)$$

а кинетическая:

$$E_{\text{кин.}} = \frac{mv_1^2}{2} = \frac{p_1^2}{2m}, \quad (23)$$

где $p_1 = mv_1$ — импульс.

Полная энергия первого осциллятора равна:

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{kx_1^2}{2}. \quad (24)$$

Соответственно, для второго осциллятора имеем:

$$E_2 = \frac{p_2^2}{2m} + \frac{kx_2^2}{2}. \quad (25)$$

Теперь учтем взаимодействие линейных осцилляторов, находящихся друг от друга на расстоянии r . По закону Кулона появляется электростатическая энергия (рис. 83):

$$U = e^2 \left\{ \frac{1}{r+x_2-x_1} - \frac{1}{r+x_2} - \frac{1}{r-x_1} + \frac{1}{r} \right\} = -\frac{2e^2x_1x_2}{r^3} + \dots \quad (26)$$

Для энергии U получается выражение в виде ряда. Первый написанный член означает взаимодействие диполей; следующие члены дают энергию диполей с квадрупольями, квадрупольей между собой и т. д., т. е.

взаимодействие более электросимметричных образований. Мы обрываем ряд на первом члене и учитываем, следовательно, только дипольное взаимодействие. Полная энергия двух взаимодействующих осцилляторов равна:

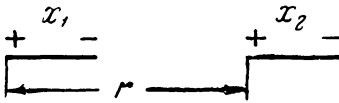


Рис. 83.

$$E = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{k}{2} (x_1^2 + x_2^2) - \frac{2e^2x_1x_2}{r^3}. \quad (27)$$

Член $\frac{2e^2x_1x_2}{r^3}$ характеризует энергию возмущения, т. е. дополнительную энергию, обусловленную взаимодействием. Для решения введем новые координаты u_1 и u_2 . Пусть

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \text{ и } u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), \quad (28)$$

тогда

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 + u_2) \text{ и } x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 - u_2). \quad (29)$$

Подставив вместо x_1 и x_2 новые значения и выразив импульсы в новых координатах, получим для энергии двух осцилляторов следующее выражение:

$$E = \left[\frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} \left(k - \frac{2e^2}{r^3} \right) x_1^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} \left(k + \frac{2e^2}{r^3} \right) x_2^2 \right]. \quad (30)$$

Этим путем мы избавились от неприятного члена, содержащего $x_1 x_2$. Полученное выражение представляет, как легко видеть, энергию двух осцилляторов с частотами:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(k - \frac{2e^2}{r^3} \right)}, \quad (31)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(k + \frac{2e^2}{r^3} \right)}, \quad (32)$$

или, учтя (17):

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 - \frac{2e^2}{kr^3} \right)} = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{2e^2}{kr^3}}, \quad (33)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2e^2}{kr^3} \right)} = \nu_0 \sqrt{1 + \frac{2e^2}{kr^3}}. \quad (34)$$

Физический смысл полученного результата заключается в том, что если до взаимодействия оба осциллятора колебались с частотой ν_0 , то теперь благодаря возмущению произошло расщепление частоты на две, а именно: на одну повышенную по сравнению с прежней и на одну пониженную.

Если прежде общая нулевая энергия равнялась:

$$E = \frac{h\nu_0}{2} + \frac{h\nu_0}{2} = h\nu_0, \quad (35)$$

то теперь она равна согласно (33) и (34):

$$E' = \frac{h\nu_0}{2} \left(1 - \frac{2e^2}{kr^3} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{h\nu_0}{2} \left(1 + \frac{2e^2}{kr^3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (36)$$

По формуле разложения в ряд имеем:

$$(1 - a)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} - \frac{a^3}{16} + \dots \quad (37)$$

$$(1 + a)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \frac{a^3}{16} + \dots \quad (38)$$

Подставив это в уравнение (36), получаем:

$$E' = h\nu_0 \left(1 - \frac{e^4}{2k^2 r^6} \right). \quad (39)$$

Таким образом, благодаря взаимодействию энергия уменьшилась (экзотермический процесс) на величину

$$\frac{h\nu_0 e^4}{2k^2 r^6}$$

или согласно (20):

$$\Delta E = \frac{h\nu_0 a^2}{2r^6}. \quad (40)$$

Эта величина дает энергию притяжения.

Если осцилляторы не линейные, а пространственные, то колебания можно разложить на составляющие по трем осям: x , y , z . В этом случае уравнение (26) принимает вид

$$U = \frac{e^2}{r^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2). \quad (41)$$

При этом

$$E = - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} \hbar \nu_0. \quad (42)$$

Слетер и Кирквуд¹ получили для дисперсионной энергии выражение, которое содержит только поляризуемость и число электронов на внешней оболочке N :

$$E = - \frac{3eh}{8\pi r^6} \sqrt{\frac{N\alpha^3}{m}}. \quad (43)$$

К такой зависимости можно прийти, если ввести в (42) вместо частоты каждого смещающегося электрона ее значение из формулы (21).

§ 93. Нулевая энергия электронного газа (к гл. XIII)

Рассчитаем энергию электронного газа, помещенного в кубический ящик с ребром L . Под этим понимают такое положение, когда во всем пространстве внутри ящика потенциал равен нулю, а на границах ящика сразу становится бесконечно большим, оставаясь таким всюду за пределами ящика.

Начнем с простейшего случая движения электрона в одном измерении, например вдоль оси x . Уравнение Шредингера для свободного электрона имеет следующий вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} E\psi = 0. \quad (1)$$

Решением его является функция

$$\psi = \sin \sqrt{\frac{8\pi^2mE}{\hbar^2}} x. \quad (2)$$

В рассматриваемом случае на функцию ψ нужно наложить определенные условия, а именно потребовать, чтобы она описывала то обстоятельство, что электрон находится в ящике длины L и не может оттуда выбраться. Для этого нужно, чтобы волновая функция обращалась в нуль на границах ящика. Такие функции должны иметь целое число узлов на отрезке L , для чего необходимо выполнение следующего соотношения:

$$\sqrt{\frac{8\pi^2mE}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{L}, \quad (3)$$

где n — целое число: $n = 1, 2, 3, \dots$

¹ Slater, Kirkwood, Phys. Rev. **31**, 682 (1931); Kirkwood, Phys. Z. **33**, 57 (1932).

Тогда

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (4)$$

и

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}. \quad (5)$$

Таким образом, электрон в ящике может находиться только в определенных дискретных состояниях. Для трехмерной задачи уравнение Шредингера имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0 \quad (6)$$

с условиями, что $\psi = 0$ при $x = 0$; $x = L$; $y = 0$; $y = L$; $z = 0$; $z = L$. Решением уравнения является функция:

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin \frac{\pi n_1 x}{L} \sin \frac{\pi n_2 y}{L} \sin \frac{\pi n_3 z}{L}, \quad (7)$$

где n_1 , n_2 и n_3 — квантовые числа.

Энергия может принять значения

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (8)$$

или, так как $L^3 = V$,

$$E = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (9)$$

В каждом состоянии с одной тройкой квантовых чисел n_1 , n_2 , n_3 может быть согласно запрету Паули максимум два электрона. Так как квантовых чисел три, то возможно, что несколько состояний имеют одну и ту же энергию (вырождение). Очевидно можно составить несколько наборов чисел n_1 , n_2 и n_3 с тем, чтобы величина $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ имела одно и то же значение. Так, $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ равно шести при

$$\begin{array}{lll} n_1 = 2, & n_2 = 1 & \text{и} & n_3 = 1 \\ n_1 = 1, & n_2 = 2 & \text{и} & n_3 = 1 \\ n_1 = 1, & n_2 = 1 & \text{и} & n_3 = 2 \end{array}$$

На рис. 84 дана схема уровней электронов в ящике. По оси ординат даны последовательные значения сумм $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$. p означает число состояний с данной энергией.

Для больших значений квантовых чисел такой способ подсчета неприемлем. В этом случае поступают следующим образом. Возьмем решетку, т. е. кубик, усеянный точками так, чтобы расстояние от одной точки до другой равнялось 1 (рис. 85). Все точки этой решетки имеют целочисленные координаты, каждая точка изображает определенное состояние. Если координаты равны n_1 , n_2 и n_3 , то энергия этого состояния равна

$$\frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2).$$

¹ Множитель $\sqrt{\frac{2}{L}}$ вызван нормировкой.

Все состояния с данной энергией E лежат на сфере радиуса

$$\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = \sqrt{\frac{8mL^2E}{h^2}}. \quad (10)$$

Найдем число состояний с энергией меньше некоторого значения E . Они все лежат очевидно внутри шара радиуса (10). Так как плотность точек равна 1, поскольку расстояния между ними равны 1, то число

точек в шаре численно равно его объему. Но нас интересуют не все точки, а только те, для которых все три числа n_1, n_2, n_3 — положительные, так как только такие точки изображают квантовые состояния. Легко видеть, что все точки с положительными координатами заключены

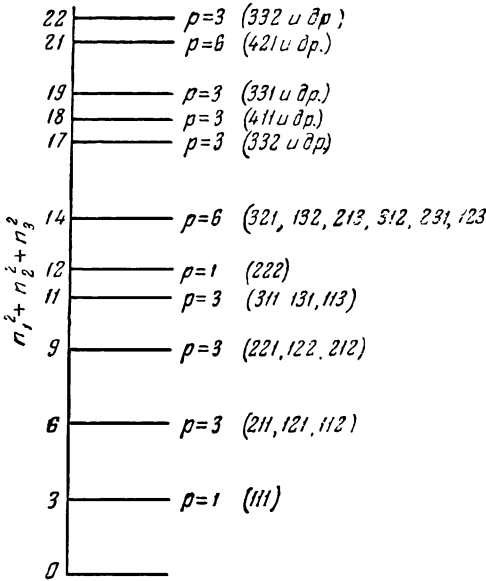


Рис. 84. Схема уровней электрона в кубическом ящике.

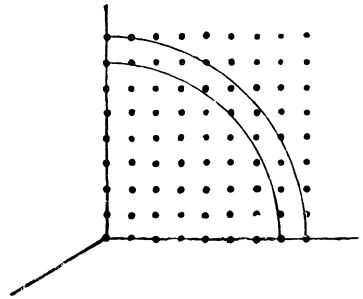


Рис. 85. Точечная решетка.

в одном октанте и, следовательно, число их равно одной восьмой от объема сферы радиуса $\sqrt{\frac{8mL^2E}{h^2}}$. Отсюда получается, что число квантовых состояний с энергиями меньше E равно:

$$n = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{8mL^2E}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8mL^2E}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (11)$$

Так как

$$L^3 = V,$$

то это выражение можно переписать в виде

$$n = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8mE}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (12)$$

Если E_{\max} — максимальная возможная энергия электрона, т. е. энергия высшего из занятых состояний, то число состояний с энергией меньше E_{\max} равно

$$\frac{\pi V}{6} \left(\frac{8mE_{\max}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Нас интересует минимальное значение энергии N электронов, т. е. состояние, когда заняты попарно $\frac{N}{2}$ низших уровней. При этом можно приравнять число занятых состояний $\frac{N}{2}$ числу состояний с энергией меньше E_{\max} :

$$\frac{N}{2} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8mL^2 E_{\max}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (13)$$

Отсюда получается, что максимальная энергия электрона равна

$$E_{\max} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (14)$$

Как видно, E_{\max} зависит только от числа электронов в единице объема $\frac{N}{V}$. Число состояний с энергией от E до $E + dE$ можно найти дифференцируя (12) по E . Оно равно

$$\frac{\pi V}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \bar{E} dE. \quad (15)$$

Так как в каждом состоянии находятся два электрона, то число электронов в этих состояниях равно

$$2 \cdot \frac{\pi V}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \bar{E} dE. \quad (16)$$

Полную энергию всех N электронов можно получить, умножив (16) на E и интегрируя от 0 до E_{\max} :

$$E = \int_0^{E_{\max}} \frac{\pi V}{2} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} E V \bar{E} dE = \frac{3}{5} N E_{\max}. \quad (17)$$

Отсюда полная нулевая кинетическая энергия электронного газа равна

$$E = \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (18)$$

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абельсон 48
Адамс 324
Андерсон 431, 473
Армстронг 119
Астон 343
Ауверс 336
- Байер 103
Бамбергер 119
Барнет 423
Бауэр 145, 322, 472, 473, 477
Белл 470, 473
Белов 349
Бенуа 392
Бергманн 434
Берджер 397
Берналь 369
Берцелиус 58
Берш 220
Бете 357
Бечер 38
Бич 145, 343, 345
Блох 418
Блюэтт 54
Бонгеффер 191
Бор 9 сл., 21, 24, 25, 421
Борн 173, 238, 378, 379, 381, 392,
394, 408
Брауне 96, 429
Брегг 401, 406
Бренч 337
Бриджмен 357
Брилль 361, 401
Броквей 96, 120, 262, 326, 479
Броун 324
Брух-Вильштеттер 368
Букльс 347
Бург 473
Бурман 264
Бурро 74
Бухдал 54
Быховский 183
- Вагнер 473, 479
Вазаштерна 383
Вальтер 107, 344
Ван-ден-Брок 9
Ван-дер-Ваальс 317, 318
Ван-Мейлен 321
Ван-Флек 164, 418, 443, 449
Вант-Гофф 93, 341
- Васильев 238, 246, 276, 279
Веггофер 368
Вейнбаум 86, 87
Вейсс 189
Веланд 269
Веллер 208
Венчке 262
Вернер 59, 410
Вибо 107
Виберг 479
Вигнер 191
Вильсон 357, 529
Вильштеттер 119
Виттек 213
Волков 48
Волькенштейн 139, 208, 210, 330
Вольф 270, 368
Ву 55
Вудвард 223
- Гааз 423
Гаайман 107
Гальфорд 343
Ганней 259
Гантмяхер 139, 330
Ганч 268
Гарнер 343
Гаррнес 119
Гартек 191
Гартри 62
Гассель 387, 406
Гаудсмит 31, 38
Гейдон 181, 285
Гейзенберг 11, 191, 238, 429
Гейман 434
Гейтлер 74, 87, 89, 157, 158, 159,
162, 163, 166, 168, 169, 170, 179,
248, 381, 489, 508
Геллер 321
Гельман 55
Гельмгольц 379, 399
Гемпсон 223, 397
Гендрикс 231, 397
Гепперт-Майер 41, 48, 238
Гердинг 479
Германн 361, 401
Гершберг 90, 157, 168, 179, 180, 285
308
Гиббен 207
Гигер 226, 230, 255
Гиллер 191

Гиллераас 55, 74, 394
Гильдебранд 528
Гинсбург 119
Гиппл 315
Гладышев 329
Глестон 191, 481, 508
Глоклер 54
Гольденберг 445, 446
Гольдинг 343
Гольдшмидт 383, 387, 388, 389
Гомбаш 131
Гомберг 120
Горди 221, 225
Горин 342, 344
Горовиц 74
Гоу 396
Граффундер 434
Гребе 119
Грей 420
Губанов 319
Губо 213
Гунд 38 сл., 56, 137, 157, 168, 191,
411
Гунтц 392
Гурьянова 267
Гюемин 74
Гюккель 157, 167, 168

Дар 120
Двинн 343
Дебай 130, 131, 233, 234, 236, 312,
313, 319, 420, 550, 561
Де-Бройль 11, 12, 17
Девидсон 479
Девиссон 12
Деминг 397
Деннисон 197, 343
Дешер 343
Дешман 529
Дейц 368
Джекобс 387
Джемс 87, 169, 396, 508
Джермер 12
Джонс 357, 365
Джонс Н. 120
Джонсон 362, 396
Дикинсон 74
Дильтей 469
Дирак 11
Дукельский 54
Дьюар 106
Дьюти 343
Дяткина 114, 124, 154, 248, 254, 257,
277, 417, 471, 558

Зейц 357, 362
Зелинский 296
Зоммерфельд 11, 351, 357

Жданов 442
Жуховицкий 508

Ивенс 429, 435, 437
Иернен 395
Иогансен 479
Ионов 54
Иосс 238
Иост 343

Кадеш 208
Казарновский 55, 189
Капустинский 378
Карл 120, 326
Карозерс 258
Картрайт 235
Кассель 343
Кафтанов 238
Кеезом 312, 313
Кекуле 105
Кельвин 54, 347
Кеннеди 343
Кимболл 107, 416, 433, 451
Кирквуд 131, 319, 564
Кистяковский 285, 287, 342, 348
Клаузен 324
Клаузиус 232, 236, 549
Клемм 324, 418, 426
Кливленд 207, 213, 463
Клоу 420
Кноке 96
Коллер 343
Коль 107
Кольрауш 479
Комптон 12
Кондон 179
Коссель 59, 60
Кофман 258
Крауфорд 343
Кришнамурти 206
Кронинг 179
Круикшенк 420
Кулидж 87, 169, 508
Куп 236, 262
Купер 426
Курран 322

Лайдлер 481, 508
Ланде 383, 425
Ландсберг 197, 198
Ландсгофф 380, 381
Ланжевен 236, 312, 419, 420, 550
Ларк-Горовиц 396
Лаубенгауер 321, 322
Леведаль 343
Леви 96, 387
Левин 107
Ленгмюр 60
Леннард-Джонс 157
Лечер 342, 343
Либерман 119
Линстед 264
Липсон 355
Листер 227, 429, 437
Лонгетт-Хиггинс 470, 473

Лондон 74, 87, 89, 157 сл., 162,
163, 166, 168, 169, 170, 179, 248,
314, 316, 367, 381, 481, 489, 504,
508

Лорентц 130, 233, 234, 549, 550

Лоренц 130, 233, 234

Лю 256

Льюис Г. Н. 60, 87, 130, 469

Льюис Д. 343

Мабботт 363

Магнус 387, 388

Маделунг 376

Майер 54, 55, 238, 378, 379, 387, 395

Мак-Каллум 54

Мак-Миллан 48

Мак-Рейнольдс 451

Максвелл К. 233, 556

Максвелл Л. Р. 226, 231, 397

Мальтби 395

Мамогенко 55

Мандельштам 197, 198

Марковников 256, 257, 264

Марчи 451

Мей 387

Мейер 249

Мейзенгеймер 142

Мекке 191

Менделеев 29 сл.

Мозли 9, 29, 49

Мозли В. М. 226, 231

Морзе 179, 180

Мосотти 232, 236, 549

Мотт 357

Мулликен 56, 57, 157, 168

Мур 398

Муррей 207, 213, 463

Мюллер 124

Нейгебауер 131

Некрасов 469

Несмеянов 463

Никль 343

Нильсен 226

Ниссен 11

Онзагер 319

Оппенгеймер 173

Осборн 343

Оспер 281

Павлов 294

Пальмер 343, 479

Партс 236

Пасвик-Хлопина 48

Паскаль 419

Паули 11, 31 сл., 80 сл., 89, 158,

160, 161, 167, 191, 483

Паулинг 92, 93, 96, 105, 107, 125,

127, 129, 130, 131, 157, 166, 167,

168, 221, 225, 228, 229, 238, 248,

292, 305, 306, 382, 383, 384, 385,

398, 443, 444, 469, 512, 513, 515,

526, 527, 529

Пелаум 262

Пенни 91, 162, 181, 285, 443, 502

Петерс 401

Печерер 343

Пешль 180

Пиекара 319

Пиккарди 54

Пиннов 429

Питгер 292, 342, 343, 528

Плотников 322

Поляни 481, 506, 507, 508

Поуэлл 435

Прайс 315

Прилежаева 210

Пфейфер 336

Пшежецкий 131

Райдон 264

Райс 343

Раман 197 сл.

Рамзай 30

Рансом 342, 343

Рауль 335, 336

Редлих 226

Резерфорд 9

Рейка 451

Рессель 343, 426

Ридберг 11

Робертсон 222, 223, 368

Роджерс 399

Розен 86, 87, 180

Россини 183, 285, 287

Рубин 343

Румер 111

Сагенкан 343

Саундерс 207, 213

Свифт 122

Сегден 315, 467

Сейлор 225

Селвуд 418

Сигиура 87

Сиджвик 469

Симон 255

Симонс 55

Скиннер 225

Скляр 527

Слетер 92, 105, 157, 167, 168, 481,

484, 489, 502, 509, 526, 527, 564

Словохотова 208

Смайс 259, 281, 343

Сривастава 379

Стивенсон 230, 315, 345

Ститт 343, 373

Стокс 355

Стосик 397

Сэттон Л. 225, 227, 236

Сэттон П. 54

Сьюэрд 55

Сыркин 114, 124, 139, 154, 208, 210,

236, 238, 267, 276, 277, 278, 279,

319, 320, 329, 330, 471, 472

Тандон 379
Тауфен 463
Тейлор 294
Теллер 74, 180
Теренин 179
Тиле 109
Томсон 13
Трутон 285
Туркевич 281, 345

Уест 401
Уленбек 31
Уолш 315
Уонг 86, 87

Фаркас 191
Фаянс 130, 238, 248
Ферми 40
Фернелиус 451
Финкельштейн 74
Финлей 321, 322
Фир 55
Фок 529
Форстер 343
Фосбердж 426
Франк 128, 179
Фрейдлина 463
Френкель 319, 376
Фридель 138
Фришмут 426
Фукс 27

Хлопин 48

Цан 271
Ценер 74

Чадвик 9
Чаннел-Эванс 363

Шека 322
Шенд 226

Шерман 107, 114, 376
Шермен 443
Шидловская 320
Ширер 119
Шлезингер 473
Шомекер 226, 230
Шотт-Львова 236, 278
Шпонер 179, 368
Шпурр 226
Шредингер 11, 17, 20 сл., 60 сл.,
159, 529 сл.
Штейнберг 426
Штерн 13
Штехер 479
Шугам 442
Шуман 343
Шютт 426

Эванс 481
Эглофф 246
Эдсолл 209
Эйдинов 343
Эйкен 191, 249
Эйнштейн 191, 423
Эйринг 107, 342, 344, 481, 506, 507,
508
Эллиотт 479
Энгель 434
Эренфест 191
Эрленмейер 119
Эррера 235
Эрхардт 396
Эстерманн 13

Юз 255
Юм-Розери 357, 363, 364, 365

Яброфф 337
Якоби 324
Янкевич 322
Яффе 74

УКАЗАТЕЛЬ СОЕДИНЕНИЙ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

- Ac 44, 47
 Ag 13, 42, 44, 46, 50, 52, 55, 352,
 359, 360, 363, 384, 457
 Ag сплавы 364, 367
 AgBr 388, 389
 AgCOOC₆H₄NH₂ 465
 Ag(CN)₂⁻ 442
 AgCl 388, 389
 AgF 387 сл.
 AgH 185
 AgJ 388
 AgO 187
 Ag₂O 394, 395
 Ag(NH₃)₂⁺ 457
 AgNO₃ · CH₂ = CH₂ 462
 Al 13, 39, 40, 43, 46, 50, 53, 55,
 310, 352, 359, 360, 407, 457
 AlAs 407
 AlBr₃, Al₂Br₆ 322, 479
 AlC связь 230
 Al₂(CH₃)₆ 479
 Al₂(CH₃)₄Br₂ 479
 Al₂(CH₃)₄Cl₂ 479
 Al(CH₃COCH₂COCH₃)₃ 465, 466
 AlCl связь 309, 310
 AlCl₃, Al₂Cl₆ 322, 391, 392, 479
 AlF₃ 391, 392
 AlH связь 185, 186
 AlHal₃ Молекулярные соединения
 322 сл.
 AlI₃, Al₂I₆ 322, 479
 AlN 407
 AlO 187
 Al₂O₃ 394, 396, 408
 Al(OH)₃ 398, 399
 AlP 407
 AlSb 407
 Ar 30, 39, 40, 43, 47, 49, 50, 53 сл.,
 59, 237 сл., 351, 353, 368
 As 43, 46, 50, 52, 94, 95, 229, 352,
 357
 As₂ 183, 186, 188, 189, 304, 407
 As₂⁺ 188, 189
 As₄ 304, 306
 AsAs связь 304
 AsBr связь 309
 AsBr₃ 95, 229, 254
 AsC связь 230
 As(CH₃)₃ 95
 AsCl связь 309
 AsCl₃ 95, 229, 254
 AsF₃ 229, 254
 AsH связь 254, 309
 AsH₃ 254
 AsJ связь 309
 AsJ₃ 95, 229, 254
 AsO 187
 As₂O₃, As₄O₆ 396, 397
 AsS 407
 AsS₄²⁻ 400
 Au 13, 29, 42, 44, 46, 50, 52, 55,
 352, 359, 360, 363, 384, 415, 427,
 457
 Au сплавы 364, 367
 AuCl₃ 427, 428, 458
 CsAuCl₃ 453
 AuH 185
 Au(NH₃)₄Cl₃ 457, 458
 B 35 сл., 40, 43, 46, 50, 53, 55, 96,
 98, 100, 134, 136 сл., 148, 149,
 229, 310, 321, 363, 410, 470, 474,
 477
 BBr связь 309, 310
 BrBr₃ 229
 BC
 B(CH₃)₃ 96, 324, 473
 B₂(CH₃)₆ 473
 B(CH₃)₂H 473
 BCl связь 309, 310
 BCl₃ 186, 229, 322, 391
 BF связь 309
 BF₃ 229, 322, 391, 471
 BF₄⁻ 186, 187, 400
 HBF₄ 186
 BF₃ · (CH₃)₂O 321 сл.
 BH связь 471
 BH 185, 186
 BH₃ 469 сл.
 B₂H₆ 343, 469 сл., 476, 479
 B₃H₈ 477
 B₄H₁₀ 474, 477
 B₅H₉ 474 сл.
 B₅H₁₁ 474, 477
 B₆H₁₀ 475 сл.
 B₆H₁₂ 474, 477

$B_{10}H_{14}$ 476, 477
 BH_4^- 142
 $LiBH_4$ 142, 478
 $Al(BH_4)_3$
 $K_2B_2H_6$ 478
 $K_2B_4H_8$ 478
 BH_3CO 219, 220, 477
 $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ 477
 $B_2H_6(NH_3)_2$ 477
 $B_4H_{10}(NH_3)_4$ 478
 $Be(BH_3)_2N(CH_3)_2$ 479
 $BHAl_3$ Молекулярные соединения
 321, 322, 324, 456
 BN 354
 B_2NH_7 477, 478
 $B_3N_3H_6$ 144, 145
 BO связь 406
 BO 187
 BO_3^- 400
 B_2O_3 405
 $B(OH)_3$ 399
 $B(OC_2H_5)_3$ 187
 $B(OC_2H_5)_4H$ 187
 $B_3O_3(CH_3)_3$ 145
 CaB_2O_4 405
 $K_3B_3O_6$ 405
 Ba 37, 42, 44, 46, 50 сл., 184, 239,
 352, 360, 384, 406, 414
 $BaCl$ 392
 $BaCl_2$ 391, 392
 BaH 184, 185
 BaO 187, 188, 394, 395
 BaS 406
 Be 29, 35 сл., 43, 46, 50, 51, 53 сл.,
 96, 98, 99, 134 сл., 148, 149, 184,
 239, 309, 352, 360, 384, 407, 410,
 457
 $BeCl$ связь 309
 $BeCl_2$ 96, 98, 135, 309, 391
 BeF_2 391
 BeF_4^- 400
 BeH 184, 185
 $BeHal_2$ Молекулярные соединения
 255
 BeJ связь 309
 BeO 187, 395
 BeS 407
 $BeSe$ 407
 $BeTe$ 407
 $Be_4O(CH_3COO)_6$ 219
 Bi 44, 46, 50, 95, 352, 357, 362
 Bi_2 183, 184, 186
 BiH 185
 BiO 187
 Br 30, 43, 47, 50, 54, 55, 128, 239,
 353, 356, 383, 384
 Br_2 99, 125, 181, 183, 196, 227, 229,
 238, 247
 $BrCl$ 125
 BrO_3^- 400
 Ca 37, 40, 43, 46, 49 сл., 84, 239,
 352, 360, 383, 384, 406, 414
 $CaCO_3$ 219
 $CaCl$ 392
 $CaCl_2$ 391, 392
 CaF 309
 CaF_2 309, 372, 374, 376, 382
 CaH 185
 CaO 187, 188, 394, 395
 $Ca(OH)_2$ 398, 399
 CaS 406
 Cd 42, 44, 46, 50 сл., 229, 352, 359,
 360, 384, 414, 415
 Cd_2 183, 184
 $CdBr_2$ 229
 $Cd(CN)_2$ 442
 $CdCl_2$ 229, 393
 CdH 185
 CdJ_2 229, 373, 374, 393, 528
 $Cd(NH_3)_2^{++}$ 457
 $Cd(NH_3)_4Cl_2$ 457
 CdO 394, 395
 $Cd(OH)_2$ 398, 399
 CdS 407
 $CdSe$ 407
 $CdTe$ 407
 Ce 29, 40, 44, 424
 Cl 30, 39, 40, 43, 47, 49, 50, 53 сл.,
 125, 126, 128, 134, 153, 229, 239,
 325, 329, 353, 356, 374, 376, 380,
 381, 383, 384, 423
 Cl_2 99, 125, 126, 128, 181, 183, 188,
 189, 196, 227, 238, 247, 368
 Cl_2^+ 188, 189
 Cl_3 508
 ClO 166, 167
 ClO_2 166
 ClO_2^- 153, 400
 ClO_3^- 153, 400
 ClO_4^- 153, 400
 Cl_2O 40, 95, 229, 305
 Cl_2O_3 40
 Cl_2O_7 40
 Co 41, 43, 47, 50, 353, 360, 410, 411,
 413 сл., 425, 427, 428, 431, 457 сл.
 $Co(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 465, 466
 $K_3Co(CN)_6$ 451
 $K_4Co(CN)_6$ 451
 $Co(CO)_3NO$ 439
 $Co(CO)_4H$ 437, 438
 $Co(CO)_4K$ 438
 $Co_2(CO)_8$ 431, 437, 439
 $Co_4(CO)_{12}$ 431
 $CoCl_2$ 393, 425 сл., 460
 $CoCl_3$ 427, 428, 458
 CoH 185
 $Co(NH_3)_6Cl_2$ 426, 459, 460
 $Co(NH_3)_6Cl_3$ 424, 458 сл., 467
 $[(NH_3)_5CO(NH_2)Co(NH_3)_5]Cl_5$ 459
 $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ 460
 $Co(N_2H_4)_2Cl_2$ 426
 $Co(N_2H_4)_2SO_3 \cdot H_2O$ 426
 $Co(N_2H_4)_2(CH_3COO)_2$ 426
 $K_2NaCo(NO_2)_6$ 440, 441
 CoO 394, 395

Co(OH)₂ 398, 399
CoSO₄ 425
Cr 41, 43, 46, 50, 53, 353, 360, 411,
412, 414, 415, 425 сл., 431, 448,
449
Cr(CO)₆ 431, 436
K₃Cr(CN)₆ 448, 449
K₄Cr(CN)₆ 449
CrCl₃ 426, 448, 458
Cr(NH₃)₆Cl₃ 458
CrO 187
CrO₄⁻ 400, 421, 429
Cr₂O₃ 396, 425
Cs 30, 42, 44, 46, 50 сл., 90, 128,
184, 237, 239, 352, 359, 360, 383,
384
Cs₂ 90, 183, 184
CsBr 127, 230, 379, 382, 383, 385, 386
CsCl 90, 127, 129, 230, 372, 374, 376,
379, 381 сл., 385 сл., 391
CsF 128, 379, 383
CsH 184 сл., 394
CsJ 127, 129, 230, 378, 379, 382, 383,
385, 386
Cu 13, 41 сл., 46, 50, 52, 55, 352,
359, 360, 363, 384, 411, 413, 415,
425 сл., 457, 458, 467
Cu сплавы 364, 367
CuBr 388
CuCl 388, 427, 428
CuCl₂ 425, 427, 428, 458
CuH 185
CuJ 388
Cu(NH₃)₄Cl₂ 458
Cu(NH₂CH₂COO)₂ 463
CuO 187
Cu₂O 373, 376, 394, 395
Cu(RCOCHCOR)₂ 467
CuS 408
CuSO₄ 419, 425, 428
CuSO₄·H₂O 461
CuSO₄·5H₂O 461

D 189

D₂ 189 сл., 196
DCl 190
DJ 190
Dy 44, 424, 425

Er 29, 44, 424

Eu 44, 424, 425

F 30, 35 сл., 40, 43, 47, 50, 53 сл.,
59, 128, 134, 145, 146, 148, 149,
153, 228, 229, 239, 325, 329, 383,
384, 387, 456

F₂ 164, 180, 182, 183, 186, 238, 391

Fe 13, 41, 43, 47, 50, 353, 360; 410
сл., 414, 415, 423, 425, 427, 428,
431, 457

FeAs₂ 407

FeAsS 407

Fe(CH₃COCHCOCH)₃ 465, 466

Fe(CN)₂ 443

K₃Fe(CN)₆ 443, 446, 449, 451, 455

K₄Fe(CN)₆ 410, 442 сл., 449, 451

Fe(CO)₅ 431, 432, 434

Fe₂(CO)₉ 431, 435

Fe₃(CO)₁₂ 431, 436

Fe(CO)₄H₂ 436

K₂Fe(CO)₄ 438

Fe(CO)₂(NO)₂ 439, 440

FeCl₂ 393, 423, 425, 427, 428, 443,
445, 460

FeCl₃ 427, 428, 446, 455

(NH₄)₃FeF₆ 443, 455

FeH 185

Fe(H₂O)₆Cl₂ 460

Fe(NH₃)₆Cl₂ 460

Fe(NO)₄ 439

FeO 394, 395

Fe₂O₃ 396

Fe(OH)₂ 398, 399

FeS₂ 407, 408

FeSO₄ 425

Fe₂(SO₄)₃ 425

FeSbS 407

Fe₃Zn₂₁ 361

Ga 43, 46, 50, 51, 352, 359, 360

GaAs 407

GaCl₃ 391

Ga₂H₆ 472

GaO 187

Ga₂O₃ 396

GaP 407

GaSb 407

Gd 44, 424, 425

Ge 43, 46, 50, 52, 97, 229, 352, 357,
360

Ge(CH₃)₄ 97

GeCl связь 309

GeCl₄ 324

GeH₄ 333

GeO 186, 187

GeO₂ 395, 404

H 19 сл., 30, 34, 40, 43, 45, 47, 50,
53 сл., 58, 128, 135, 138, 184, 189,
228, 229, 237 сл., 311, 363, 393,
529 сл.

H₂ 11, 60, 74 сл., 85 сл., 90, 91, 99,
104, 125, 128, 162, 168, 169, 178,
180, 183, 184, 188, 190, 191 сл.,
227, 228, 238, 247, 285

H₂⁺ 11, 60 сл., 71 сл., 80, 157, 159,
160, 162, 188, 469

H₃ 506, 508

HBr 129, 130, 132, 138, 174, 185,
228, 239, 249, 313, 317, 333, 367,
368

HCl 99, 126, 128 сл., 138, 145, 174,
180, 185, 190, 228, 239, 240, 249,
313, 317, 333, 367, 368, 391

HD 189, 190

HF 129, 130, 146, 174, 180, 185, 186,
 228, 239, 240, 249, 329, 333, 334,
 558
 HJ 129, 130, 138, 185, 186, 190, 228,
 239, 313, 317, 367, 368
 H₂O 94 сл., 99, 138, 228, 234, 235,
 239, 240, 248 сл., 289, 305, 311,
 315, 317, 319, 328, 333, 334, 370,
 371, 433, 467
 H₂O₂ 227, 241, 255, 305
 H₃O⁺ 128, 138, 240
 H₂S 95, 96, 149, 202, 228, 239, 240,
 250, 253, 254, 304, 315, 333
 H₂S₂ 304
 H₂Se 95, 96, 239, 333
 H₂Te 333
 He 34, 36, 43, 45, 47, 50, 53 сл.,
 59, 135, 160, 237, 238, 311
 He₂ 89, 163, 171
 He₂⁺ 163, 166
 HeH 89, 171
 Hf 42, 44, 46, 352, 360
 Hg 42, 44, 46, 50 сл., 55, 96, 309,
 352, 359, 360, 384, 414, 415
 Hg₂ 183, 184
 HgBr 309
 HgBr₂ 96, 309
 Hg(CH₃)₂ 415, 442
 HgCl 309, 310
 HgCl₂ 96, 309
 HgCl₂ · C₂H₂ 462
 HgH 185
 HgJ 309
 HgJ₂ 96, 309
 HgS 407
 HgSe 407
 HgTe 407
 Ho 44, 424

 I 44
 In 29, 44, 46, 50, 51, 352, 360
 InCl 392, 393
 InCl₃ 391, 392, 393
 InH 185
 InO 187
 Ir 29, 44, 47, 353, 360
 IrO₂ 395

 J 30, 44, 47, 50, 55 сл., 128, 146,
 229, 239, 353, 356, 383, 384
 J₂ 99, 125, 181, 183, 186, 238, 247
 JBr 125, 128
 JCl 125
 KJCl₄ 454, 455
 JO₃⁻ 400
 HJO₃ 328, 399, 400
 JO₄⁻ 400

 K 30, 40, 43, 46, 49, 50 сл., 90, 128,
 229, 237, 239, 352, 358, 360,
 383 сл., 387, 390, 406, 457
 K₂ 90, 125, 183, 358, 384

 KBr 127, 129, 230, 378, 379, 382,
 383, 385
 KCl 127, 129, 230, 378 379, 382, 383,
 387, 391
 KF 379, 383, 387
 KH 185, 228, 394
 KHF₂ 328
 KJ 127, 129, 230, 378, 379, 382, 383
 Kr 30, 41 сл., 47, 50, 59, 237 сл.,
 311, 351, 353, 368

 La 29, 42, 44, 46, 48, 50, 360, 415,
 424
 LaO 187
 Li 35 сл., 43, 45, 46, 50, 51, 53 сл.,
 90, 128, 134, 135, 148, 149, 184,
 229, 237 сл., 352, 358, 359, 360,
 384, 406
 Li₂ 90, 99, 163, 165, 182 сл., 358
 LiBr 379, 382 сл., 387
 LiCl 379, 383, 384
 LiCs 135
 LiD 190
 LiF 126, 379, 383, 391
 LiH 135, 184 сл., 190, 228, 394
 Li₂O 394, 395
 LiOH 398, 399
 LiJ 379, 382 сл., 387
 Lu 44, 424

 Ma 43, 47
 Mg 37, 39, 40, 43, 46, 50, 51, 53, 55,
 134, 184, 239, 352, 359, 360, 361,
 363, 384, 407
 MgCl₂ 391, 393
 MgF₂ 391
 MgH 184, 185
 MgO 187, 188, 394, 395, 406
 Mg(OH)₂ 398, 399, 404
 MgS 406
 MgTe 407
 Mn 41, 43, 47, 50, 53, 353, 359, 360,
 410 сл., 414, 415, 425, 427, 428
 KMn(CN)₃ 446
 K₃Mn(CN)₆ 446, 448
 K₄Mn(CN)₆ 445, 446 сл.
 K₅Mn(CN)₆ 447
 MnCl₂ 393, 425, 427, 428, 445, 447
 MnCl₃ 425, 427, 428, 447
 MnCl₄ 427, 428
 2KCl · MnCl₄ 425
 Mn(NH₃)₆Br₂ 460
 MnO 187, 394, 395
 MnO₂ 395
 MnO₄⁻ 400
 BaMnO₄ 425
 KMnO₄ 420, 427, 428
 K₂MnO₄ 425, 427, 428
 Mn(OH)₂ 398, 399
 MnSO₄ 425, 460
 Mn₂(SO₄)₃ 425

Mo 43, 46, 50, 353, 359, 360, 414,
 427, 431
 $K_3Mo(CN)_8$ 450
 $K_4Mo(CN)_8$ 442, 450
 $Mo(CO)_6$ 431
 $MoCl_4$ 427
 $MoCl_5$ 427, 429
 MoF_5 427
 MoF_6 427, 429
 MoO_2 395
 MoO_4^{2-} 400
 MoS_2 408

 N 30, 35 сл., 43, 46, 50, 52, 53, 55,
 58, 94, 98, 99, 134, 141, 145, 148,
 149, 229, 311, 395, 329, 351, 353,
 357, 363, 410, 468
 N_2 60, 99, 100, 128, 140, 163 сл.,
 180 сл., 186, 188, 189, 196, 227,
 240, 241, 247, 285, 306, 367, 368
 N_2^+ 165, 188, 189
 N_4 306
 NN связь 226, 227, 230, 241, 288,
 290, 305 сл.
 NCl связь 306, 309
 NCl_3 306
 NF связь 254, 309
 NF_3 254, 391
 NH связь 99, 129, 142, 187, 203,
 228, 240, 241, 249, 250, 254, 288,
 305, 309, 457, 471
 NH 180, 185, 228
 NH_3 94 сл., 99, 141, 142, 157, 228,
 239, 240, 250 сл., 297, 305, 311,
 315, 317, 333, 433, 456, 467, 471
 NH_2OH 204
 N_2H_4 227, 241, 289, 305
 N_2H_6 469, 471
 NH_4^+ 141, 142, 240, 389, 390
 NH_4Br 381, 390
 NH_4Cl 381, 390
 NH_4F 328, 390
 NH_4HF_2 328
 NH_4J 381, 390
 NH_4N_3 328
 N_3H 143
 NO связь 204, 226, 288, 290, 306,
 307
 NO 158, 165 сл., 181, 187 сл., 204,
 306, 368, 423, 429, 433, 449, 467
 NO^+ 189
 NO_2 227, 306, 307
 NO_2^- 400
 NO_3 306, 308
 NO_3^- 143, 226, 227, 239, 399, 400
 DNO_3 226
 HNO_3 138, 226, 306, 307
 N_2O 306 сл.
 N_2O_2 306
 N_2O_3 306
 N_2O_4 306, 307
 N_2O_5 143, 255, 306 сл.
 R_3NO 142, 153, 227

 $(R_3NO)OH$ 142
 $NOBr$ 227, 229
 $NOCI$ 227, 229
 NS 188
 Na 30, 39, 40, 43, 45, 46, 50, 51,
 53 сл., 58, 90, 125, 126, 128,
 134, 229, 239, 352, 358, 359,
 360, 362, 376, 380, 381, 383,
 384, 406, 457
 Na_2 90, 125, 126, 128, 165, 183, 227,
 358
 $NaBr$ 127, 228, 230, 378, 379, 382, 383
 $NaCl$ 60, 90, 125 сл., 132, 133, 180
 сл., 228, 230, 358, 372, 374, сл.,
 378 сл., 382, 383, 385 сл., 391,
 402
 $NaCl(NH_3) \times$ 456
 NaD 190
 NaF 59, 60, 379, 383, 391
 NaH 185, 190, 228, 394
 $NaHCO_3$ 328
 $NaHF_2$ 328
 NaJ 127, 228, 230, 378, 379, 382 сл.
 NaK 125, 128
 Na_2O 395
 $Na(RCOCH_2COR)$ 465, 466
 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 462
 Nb 34, 42, 46, 353
 NbO_2 395
 Nd 44, 424, 425
 Ne 30, 35 сл., 43, 47, 50, 53 сл.,
 237, 351, 353, 368
 Ne_2 165
 Ni 41, 43, 47, 50, 353, 360, 410, 411,
 413, 425 сл., 431
 $K_2Ni(CN)_4$ 451, 452
 $K_4Ni(CN)_4$ 452
 $Ni(CO)_4$ 219, 431 сл.
 $NiCl_2$ 393, 425, 427, 428
 NiH 185
 $Ni(NH_3)_4SO_4$ 452
 NiO 394, 395
 $Ni(OH)_2$ 398, 399
 $NiSO_4$ 425
 Ni_5Zn_{21} 364
 Nt (нептуний) 48

 O 35 сл., 43, 46, 50, 52 сл., 58, 94,
 96, 99, 134, 140, 148, 149, 153,
 187, 189, 229, 239, 240, 254, 311,
 325, 329, 351, 353, 357, 384, 410, 468
 O_2 60, 128, 153, 164, 166, 180, 182,
 183, 187 сл., 247, 285, 305, 368,
 449, 469
 O_2^+ 165, 188, 189
 O_2^- 189
 O_3 226, 254, 305
 O_4 305
 OO связь 226, 227, 230, 305, 306
 OCl связь 305, 309
 OD 190
 OF связь 309
 OF_2 95, 229, 391

ОН связь 99, 129, 138, 147, 203,
228, 239, 240, 249, 250, 288, 289,
304, 305, 309, 329
ОН 185, 190, 228, 240, 305
РОН 138
R₂O 138
Os 29, 44, 47, 50, 353, 360, 427
OsF₈ 427 сл.
OsO₂ 395
KO₂OsN 452

P 39, 40, 43, 46, 50, 52, 53, 55, 94,
95, 152, 184, 229, 310, 352
P₂ 183, 184, 186, 304, 407
P₄ 184, 304
PP связь 304, 306
PBr связь 309
PBr₃ 95, 96, 229, 254
PC связь 230
P(CH₃)₃ 95
PCl 309, 310
PCl₃ 95, 96, 229, 254
PCl₅ 152, 310
PF₃ 95, 96, 229, 391
PFCl₂ 95
PH связь 240, 254, 309
PH 185
PH₃ 95, 96, 239, 240, 254, 333
PH₃ · CuHal 325
PJ связь 309
PJ₃ 95, 96, 226
PN 188
PO 187
P₄O₅ 397
P₄O₁₀ 397
P₄O₆S₄ 397
PO₄²⁻ 152, 400
H₃PO₂ 152
H₃PO₃ 152
H₃PO₄ 152
R₃PO 153
Pa 44, 47
Pb 13, 44, 46, 50, 229, 352, 360
Pb₂ 183
PbC связь 230
PbCl₂ 229, 392, 393
PbCl₄ 392, 393
PbF связь 309
PbH 185
PbJ₂ 393
PbO 186, 187
PbO₂ 394, 395
PbS 406
PbSe 406
PbTe 406
Pd 42, 43, 47, 50, 353, 360, 415
PdO 395, 398
Po 44, 46
Pr 44, 424
Pt 13, 29, 44, 47, 50, 353, 359, 360,
410, 424, 427, 428, 457
PtAs₂ 407
PtCl₂ 424

PtCl₄ 427, 428
(CH₃)₃PtCl 454
K₂PtCl₄ 453, 454
K₂PtCl₆ 454, 455
PtO 395, 398
PtP₂ 407
PtS 408
PtS₂ 408
PtSb₂ 408
Pt₅Zn₂₁ 364
Pu (плутоний) 48

Ra 44, 47, 50
Rb 30, 42, 44, 46, 50 сл., 90, 239,
352, 360, 383, 384
Rb₂ 90, 183
RbBr 127, 230, 379, 382, 383
RbCl 127, 230, 379, 382, 383, 391
RbF 379, 383
RbH 185, 394
RbJ 127, 230, 379, 382, 383, 385
Rh 42, 43, 47, 50, 353, 360, 410
Re 44, 47, 353
Rn 44, 47, 50
Ru 43, 47, 50, 353, 360, 410, 411,
431
Ru(CO)₅ 431
Ru₂(CO)₈ 431
RuO₂ 395

S 39, 40, 43, 46, 50, 52, 53, 55, 94,
134, 149, 151, 229, 239, 254, 285,
325, 329, 353, 357, 384, 406
S₂ 164, 183, 304, 407
S₆ 304
S₈ 95, 304, 357
SS связь 304, 306, 308
BaS₃ 95
SCl связь 308
SCl₂ 95, 229
S₂Cl₂ 254, 308
R₃SCl 150
SF₆ 151, 229, 399, 400
SH связь 202, 203, 228, 239, 240,
249, 250, 288, 304, 309
SH₄ 150
SO связь 308
SO 186, 187, 308
SO₂ 150, 240, 241, 255, 308
SO₃ 151, 240, 241, 255, 308
SO₃⁻ - 150, 400
SO₄⁻ - 151, 152
K₂S₂O₈ 95
SOCl₂ 150, 308
SO₂Cl₂ 151, 308
S₂O₅Cl₂ 308
SO₂(NH₂)₂ 153, 154
SO₂(NHAg)₂ 154
NH₂(SO₂NH)_nSO₂NH₂ 154
Sb 44, 46, 50, 94, 95, 229, 352, 357
Sb₂ 183, 186
SbBr₃ 95, 229, 254
SbCl связь 309

SbCl₃ 95, 229
 SbJ₃ 95, 229, 528
 SbO 187
 Sb₂O₃ 396 сл.
 SbS 407
 Sc 40, 42, 43, 46, 50, 53, 360, 410
 411, 414, 415
 ScO 187
 Se 43, 46, 50, 52, 94, 95, 229, 239,
 254, 353, 356, 357, 384, 406
 Se₂ 183, 304
 Se₆ 304
 Se₈ 304
 SeSe связь 304, 306
 Se₂Cl₂ 254
 SeH связь 309
 SeO 187
 SeO₄²⁻ 400
 Si 39, 40, 43, 46, 50, 52, 53, 55, 97,
 229, 352, 357, 363, 400 сл., 409
 SiSi связь 402, 409
 SiBr связь 309
 SiBr₄ 229
 SiC связь 230, 309, 409
 SiC карборунд 409
 Si(CH₃)₄ 97, 343, 344
 SiCl связь 309
 SiCl₄ 229, 256, 324
 SiF связь 309
 SiF₄ 229, 391, 392
 SiH связь 240, 309
 SiH 185
 SiH₄ 239, 240, 256, 333
 Si₂H₆ 343, 344
 SiHBr₃ 98
 SiHCl₃ 98, 261
 SiH₂Cl₂ 261
 SiH₃Cl 261
 SiJ связь 309
 SiJ₄ 229, 370
 SiN 188
 SiO связь 240, 309, 401, 402, 416
 SiO 186, 187
 SiO₂ 240, 241, 309, 370, 373, 374, 376,
 382, 388, 395, 400 сл., 408
 SiO₃²⁻ 240, 241
 SiO₄⁴⁻ 400, 402, 403
 Si₂O₇⁶⁻ 403
 Si₃O₉⁴⁻ 403
 Si₄O₁₂⁸⁻ 403
 Si₆O₁₈¹²⁻ 403
 Силикаты 401 сл.
 SiS₂ 408
 Sm 44, 424, 425
 Sn 13, 44, 46, 49, 50, 97, 229, 352,
 357, 360, 363
 SnBr₄ 214
 Sn(CH₃)₄ 97
 SnCl связь 309
 SnCl₂ 392, 393
 SnCl₄ 214, 238, 239, 324, 392, 393
 SnCl₄. Молекулярные соединения 322,
 324
 SnCl₃(CH₃) 324
 SnJ₂ 528
 SnJ₄ 528
 SnO 186, 187, 395, 398
 SnO₂ 394, 395
 SnS₂ 408
 SnS₄⁴⁻ 400
 Sr 37, 42, 43, 46, 50 сл., 184, 239,
 352, 360, 384, 406, 414
 SrCl 392, 393
 SrCl₂ 391
 SrH 185
 SrO 187, 188, 394, 395
 SrS 406
 Ta 44, 46, 353, 360
 Tb 44, 424
 Te 44, 46, 50, 94, 95, 229, 239, 353,
 357, 384, 406
 Te₂ 183
 TeCl₄ 254, 417
 TeH связь 309
 TeO 187
 TeO₂ 395
 Th 29, 44, 46, 352, 360
 Ti 29, 41, 46, 50, 53, 352, 360, 410,
 411, 414, 415
 TiCl₄. Молекулярные соединения 322
 TiO 187
 TiO₂ 373, 376, 382, 395
 Ti₂O₃ 396
 TiS₂ 408
 Tl 44, 46, 50, 51, 352, 360, 392
 TlBr 392, 393
 TlCl 392, 393
 TlCl₃ 391, 392, 393
 TlJ 392, 393
 Tu 44, 424
 U 29, 44, 46, 48, 353
 UO₃ 29
 V 41, 43, 46, 50, 53, 353, 360,
 410 сл., 414, 415
 VO 187
 VO₂ 395
 V₂O₃ 396
 VS₄²⁻ 400
 W 44, 45, 46, 50, 353, 359, 360, 415,
 431
 WBr₅ 427
 K₄W(CN)₈ 450
 W(CO)₆ 431
 WCl₆ 427, 429
 WF₆ 429
 WJ₄ 427
 WO₂ 395
 WO₄²⁻ 400

Xe 30, 42, 44, 47, 48, 50, 237 сл.,
311, 351, 353
Y 29, 43, 46, 50, 352, 360, 410, 414,
415
YO 187
Yb 44, 424
Zn 41 сл., 46, 50, 352, 359, 360,
384, 411, 413 сл., 423
Zn(CN)₂ 442

ZnCl₂ 393, 423
ZnH 185
ZnO 372, 394 сл.
Zn(OH)₂ 399
ZnS 372, 374, 376, 382, 407
ZnSe 407
ZnTe 407
Zr 43, 45, 46, 50, 352, 360, 410, 414,
415
ZrO 187
ZrS₂ 408

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

C 35 сл., 43, 46, 50, 52, 53, 55, 58,
96, 97, 120, 134, 139, 141, 146,
148, 149, 229, 256, 363, 402, 410,
411
C алмаз 181, 215, 285, 286, 349 сл.,
354, 355, 362, 392, 409
C графит 354 сл.
C₂ 180, 182, 183
CBr связь 241, 260, 288, 289
CC связи 99, 107, 156, 203, 204,
209 сл., 215, 217, 218, 241,
286 сл., 304, 306, 342, 402, 409
CCl связь 58, 129, 156, 205, 241,
260, 288, 289
CF связь 241, 260, 288
CH связь 58, 99, 203, 217, 218, 228,
241, 242, 256, 286 сл.
CJ связь 241, 260, 288, 289
CN связи 204, 212, 213, 230, 240,
241, 249, 250, 254, 286, 288, 290,
300, 306
CO связи 146, 204, 205, 218 сл., 230,
240, 241, 249, 250, 266, 288 сл.,
298, 303, 306, 402
CS связь 230, 288
CD 190
CH 128, 180, 185, 190, 217, 228
CH₂ 120
CH₄ 58, 60, 96 сл., 99, 150, 217, 218,
228, 239, 256, 286, 287, 290, 291,
293, 320, 333, 367, 368, 370
CF₄ 225, 229, 391
CCl₄ 60, 97, 139, 198, 224, 229, 256
CBr₄ 229, 370, 420
CJ₄ 229, 370
CN 165, 181, 188, 240, 429
CN⁻ 456, 467
CO 60, 139, 140, 165, 166, 181, 186,
187, 189, 204, 219, 240, 241, 317,
367, 368, 429 сл., 467
CO⁺ 165, 188, 189
CO₂ 102, 103, 140, 141, 197, 199 сл.,
219, 240, 241, 298, 313, 367, 369,
402
CO₃²⁻ 219, 240, 241, 400
CS 188

CS₂ 220, 235
CHF₃ 261
CHCl₃ 98, 139, 224, 261, 420
CHBr₃ 98, 261, 420
CHJ₃ 261
CHN 228, 264, 265, 300
CH₂F₂ 98, 225
CH₂Cl₂ 98, 224, 261, 420
CH₂Br₂ 98, 261, 420
CH₂J₂ 261, 420
CH₂N₂ 220
CH₂O 147, 206, 219, 263, 315
CH₂O₂ HCOOH 101, 206, 219, 326,
328
CH₃F 225, 261, 334
CH₃Cl 224, 260, 261, 265, 457
CH₃Br 261, 275
CH₃J 261, 319, 320
CH₃N₃ метилазид 220
CH₃Li 139
CH₄O CH₃OH 204, 235, 249, 260,
265, 288, 317, 334, 335, 342 сл.
CH₄O₂ CH₃OOH 242
CH₄S CH₃SH 202
CH₅N CH₃NH₂ 202, 204, 251, 254,
265, 275, 297, 315, 334, 343, 462
CFCl₃ 224, 225
CF₂Cl₂ 224, 225
COCl₂ 206, 225
COS 219, 220
CSCl₂ 101, 225
CHFCI₂ 224, 225
CHF₂Cl 225
CHO₂Na HCOONa 101, 206, 219
CH₂FCl 224, 225
CH₃NO HCONH₂ 206
CH₃NO₂ 213, 220, 226, 260, 265, 266,
275, 318, 457
CH₃NO₂ CH₃ONO 204, 318
CH₄N₂O CO(NH₂)₂ 147, 206, 207,
219, 220, 300, 301, 328, 369, 370
CO(NH₂)₂ · H₂O₂ 328
CH₄N₂S CS(NH₂)₂ 220, 300
CH₃NO CH₃ONH₂ 219, 226
CH₂NOCI NH₂COCl 206, 207

C_2H_2 197, 204, 215, 217, 218, 228, 289, 295, 463
 C_2H_4 59, 108, 204, 215, 217, 218, 256, 289, 346, 369
 C_2H_6 92, 98, 120, 204, 215, 265, 286, 287, 334, 341 сл., 369, 370, 463
 C_2Br_2 215
 C_2J_2 215
 C_2Cl_4 224
 C_2Cl_6 224, 420
 C_2Br_6 420
 C_2N_2 200, 216, 217, 221, 300
 C_2HCl 215, 262
 C_2HBr 262
 C_2HCl_3 224
 $C_2H_2Cl_2$ $CH_2 = CCl_2$ 224
 $C_2H_2Cl_2$ $CHCl = CHCl$ 224, 263, 315
 C_2H_2O $CH_2 = C = O$ 102, 103, 215, 219
 $C_2H_2O_2$ $CHOCHO$ 107, 108,
 $C_2H_2O_4$ $COOHCOOH$ 101, 219, 328
 C_2H_3Cl 149, 210, 224, 225, 262, 315
 C_2H_3Br 210, 262, 263
 C_2H_3J 210, 262, 263, 319
 $C_2H_3F_3$ CH_3CF_3 261, 348
 $C_2H_3Cl_3$ CH_3CCl_3 98, 261, 343
 C_2H_3N CH_3CN 202, 213, 221, 264 сл., 300, 319
 C_2H_3N CH_3NC 213, 221
 $C_2H_4Cl_2$ 261, 340, 343 сл.
 $C_2H_4Br_2$ 343 сл.
 $C_2H_4N_2$ дициандиамид 221
 C_2H_4O CH_3CHO 101, 205, 219, 263 сл., 275, 289, 315
 C_2H_4O окись этилена 302
 $C_2H_4O_2$ CH_3COOH 205, 206, 328
 $C_2H_3DO_2$ CH_3COOD 328
 C_2H_5Cl 98, 224, 260, 261
 C_2H_5Br 98, 320
 C_2H_5Na 139
 $C_2H_6N_2$ $CH_3N = NCH_3$ 220, 226, 227
 C_2H_6O C_2H_5OH 235, 288, 311, 315, 317, 334, 343
 C_2H_6O CH_3OCH_3 95, 219, 249, 250, 252, 260, 265, 315, 343, 419
 $C_2H_6O \cdot HCl$ 138, 139, 329, 330
 $C_2H_6O \cdot CHCl_3$ 330
 $C_2H_6O_2$ C_2H_5OOH 242
 $C_2H_6O_2$ CH_3OOCH_3 242
 C_2H_6S C_2H_5SH 202, 265, 315
 C_2H_6S CH_3SCH_3 220, 265, 315, 343
 C_2H_7N $C_2H_5NH_2$ 202, 297
 C_2H_7N $(CH_3)_2NH$ 252, 315, 343
 $C_2H_8N_2$ $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 462
 C_2HOCl_3 CCl_3CHO 224
 $C_2HO_2F_3$ CF_3COOH 328
 C_2H_3NS CH_3NCS 300, 302
 C_2H_3NS CH_3CNS 301
 C_2H_5OCl CH_3COCl 204, 207, 220, 275, 299, 320
 $C_2H_5O_2Na$ CH_3COONa 206
 C_2H_4ClBr 343, 345
 C_2H_5NO CH_3CHNOH 204
 $C_2H_5NO_2$ 260, 319
 $C_2H_5NO_2$ C_2H_5ONO 289, 319
 $C_2H_5NO_2$ NH_2CH_2COOH 101, 209, 219, 328
 $C_2H_6N_2O$ $(CH_3)_2NNO$ 213
 $C_2H_6NO_2Cl$ $CINH_3CH_2COOH$ 209
 C_3H_4 $CH_3C \equiv CH$ 212, 217, 257, 258, 294, 315
 C_3H_4 $CH_2 = C = CH_2$ 102, 212, 215, 289
 C_3H_6 $CH_3CH = CH_2$ 209, 256, 257, 315, 343, 344
 C_3H_6 циклопропан 215, 302
 C_3H_8 98, 215, 287, 315, 343
 C_3O_2 141, 219
 C_3H_3Cl $CH_2Cl - C \equiv CH$ 217, 225
 C_3H_3N $CH_2 = CHCN$ 210, 244, 264, 265
 C_3H_4O $CH_2OHC \equiv CH$ 212
 C_3H_4O $CH_2 = CHCHO$ 211, 212, 244, 264, 315
 $C_3H_4O_2$ CH_3COCHO 108
 $C_3H_4O_2$ $CH_2 = CHCOOH$ 211, 264
 C_3H_5Cl $CH_2 = CHCH_2Cl$ 211, 260
 C_3H_5Br $CH_2 = CHCH_2Br$ 211
 C_3H_5N C_2H_5CN 202, 265, 319, 320
 C_3H_5N C_2H_5NC 319
 $C_3H_6Cl_2$ $CH_3CCl_2CH_3$ 261
 C_3H_6O CH_3COCH_3 205, 214, 235, 264, 275, 302, 315, 319, 343, 344
 $C_3H_6O \cdot CHCl_3$ 330
 C_3H_6O C_2H_5CHO 205, 263
 C_3H_6O $CH_3ONCH = CH_2$ 210, 260
 C_3H_6O окись пропилена 302
 $C_3H_6O_2$ C_2H_5COOH 205, 311
 $C_3H_6O_2$ $HCOOC_2H_5$ 205, 320
 C_3H_7Cl 98, 260
 C_3H_7Br 98
 C_3H_8O $C_2H_5OCH_3$ 319
 C_3H_8O C_3H_7OH 260, 288, 315, 345
 $C_3H_8O_2$ $CH_3OOC_2H_5$ 242
 $C_3H_8O_2$ $(CH_3)_2CHOOH$ 242
 C_3H_8S C_3H_7SH 202
 C_3H_8N $C_3H_7NH_2$ 202
 C_3H_8N $N(CH_3)_3$ 95, 220, 250, 252, 315, 456, 473
 C_3H_3OCl $CH_2 = CHCOCl$ 211
 C_3H_5OCl C_2H_5COCl 205
 C_3H_5OBr CH_2BrCH_2CHO 264
 $C_3H_5O_2Br$ CH_2BrCH_2COOH 264
 $C_3H_7NO_2$ 260, 319
 $C_3H_7NO_2$ C_2H_7ONO 319
 $C_3H_7NO_2$ $NH_2COOC_2H_5$ 206
 $C_3H_7NO_2$ $NH_2CH(CH_3)COOH$ 209
 C_3H_9NO $(CH_3)_3NO$ 226, 332
 $C_3H_8NO_2Cl$ $CINH_3CH(CH_3)COOH$ 209
 C_4H_2 $CH \equiv C - C \equiv CH$ 215 сл., 294, 295, 315
 C_4H_4 $CH_2 = CH - C \equiv CH$ 210, 258, 294, 295
 C_4H_6 циклобутадиеп 110

C_4H_6	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	109, 168, 216 сл., 242, 243, 294, 295, 343, 515, 527, 528	$C_4H_6N_4O_3$	аллантиин	301
C_4H_6	$C_2H_5C \equiv CH$	257	C_4H_7OCl	C_3H_7COCl	205
C_4H_6	$CH_3C \equiv CCH_3$	212, 217, 256, 294, 343, 473	C_4H_7OCl	$CH_2ClCOOC_2H_5$	419
C_4H_8	$C_2H_5CH = CH_2$	210, 257, 258, 293, 343, 344	$C_4H_9NO_2$	$NH_2CH(C_2H_5)COOH$	209
C_4H_8	$CH_3CH = CHCH_3$	209, 217, 259, 293, 463	$C_4H_9NO_2$	260	
C_4H_8	$(CH_3)_2C = CH_2$	209, 217, 218, 257, 258, 262, 293, 294, 315, 343	$C_4H_{11}NO_2$	бетани	208
C_4H_8	циклобутан	302	$C_4H_9NO_2Cl$	$C_1NH_3CH(C_2H_5)COOH$	209
C_4H_{10}	98, 215, 286, 287, 292, 343, 344		C_5H_6	$CH_3C \equiv C - CH = CH_2$	217
$C_4H_2O_4$	$HOOC \equiv CCOOH$	102	C_5H_6	циклопентадиен	217, 244, 257, 259, 299
$C_4H_4N_2$	$NCCN_2CH_2CN$	343, 345	C_5H_8	$C_3H_7C \equiv CH$	257
$C_4H_4N_2$	пиразин	216, 220	C_5H_8	$CH_3CH = CH - CH = CH_2$	257 сл., 294
C_4H_4O	фуран	95, 146, 147, 217, 278, 279, 299	C_5H_8	$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$	243, 257, 258, 294
$C_4H_4O_4$	$HOOCCH = CHCOOH$	347, 369	C_5H_8	$C_2H_5C \equiv CCH_3$	212
C_4H_4S	тиофен	95, 216, 217, 220	C_5H_8	циклопентен	463
C_4H_5Cl	$CH_2Cl - CH = C = CH_2$	258	C_5H_8	$CH_2 = CHCH_2CH = CH_2$	294
C_4H_5Cl	$CH_2 = CCl - CH = CH_2$	262	C_5H_{10}	$C_3H_7CH = CH_2$	210, 293
C_4H_5N	$CH_3CH = CHCN$	244, 264, 265	C_5H_{10}	$C_2H_5CH = CHCH_3$	293
C_4H_5N	пиррол	216, 217, 220, 332	C_5H_{10}	$(CH_3)_2C = CHCH_3$	101, 209, 293
$C_4H_6Br_2$	дибромбутадиен	109	C_5H_{10}	циклопентан	215, 302, 420
$C_4H_6N_2$	мегилимидазол	332	C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	241, 287, 292, 293
C_4H_6O	$CH_2OHCH_2C \equiv CH$	212	C_5H_{12}	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	292, 293
C_4H_6O	$CH_3CH = CHCHO$	212, 244, 263, 264, 315	C_5H_{12}	$C(CH_3)_4$	97, 98, 215, 292, 343, 344
$C_4H_6O_2$	$CH_3COCOSCH_3$	108, 299	C_5H_5N	пиридин	216, 220, 235, 296, 330, 456
$C_4H_6O_3$	$(CH_3CO)_2O$	298	$C_5H_6N_2$	α -аминопиридин	280, 281
C_4H_7Cl	$CH_2 = CHCHClCH_3$	211	C_5H_6O	$CH_2 = CHCHOHC \equiv CH$	
C_4H_7Cl	$(CH_3)_2C = CHCl$	262	C_5H_6O	211	
C_4H_7Br	$CH_2 = CHCHBrCH_3$	211	C_5H_6O	$CH_2 = CHCHOHCH = CH_2$	
C_4H_7N	C_3H_7CN	202, 264, 319	C_5H_6O	$(CH_3)_2C(OH)C = CH$	212
C_4H_7N	C_3H_7NC	319	$C_5H_8O_2$	$CH_3COCH_2COCH_3$	214, 303, 338, 466
C_4H_8O	$C_2H_5COCH_3$	205	$C_5H_8O_2$	$CH_2 = CHCH_2OCOCH_3$	211
C_4H_8O	$CH_2 = CHOC_2H_5$	210	C_5H_9N	C_4H_9CN	202, 264
C_4H_8O	$CH_3CHONCH = CH_2$	210	$C_5H_{10}O$	C_4H_9CHO	205
C_4H_8O	C_3H_7CHO	205, 263	$C_5H_{10}O$	$C_3H_7COCH_3$	205
C_4H_8O	2,3-эпоксибутан	215, 219	$C_5H_{10}O_2$	C_4H_9COOH	205
C_4H_8O	окись бутилена	302	$C_5H_{10}O_2$	$C_2H_5COOC_2H_5$	205
C_4H_8O	тетрагидрофуран	215, 219	$C_5H_{10}O_2$	$C_3H_7COOCH_3$	205
$C_4H_8O_2$	диоксан	95, 219, 235, 332, 333	$C_5H_{10}O_2$	$(C_2H_5O)_2C$	140
$C_4H_8O_2$	C_3H_7COOH	205	$C_5H_{10}O_3$	$(C_2H_5O)_2CO$	206
$C_4H_8O_2$	$CH_3COOC_2H_5$	205, 214, 419	$C_5H_{12}O$	$C_5H_{11}OH$	260, 288
$C_4H_8O_2$	$C_2H_5COOCH_3$	205	$C_5H_{12}O_4$	$(CH_2OH)_4C$	328
C_4H_9Cl	98, 260		$C_5H_{12}S$	$C_5H_{11}SH$	202
C_4H_9Br	98, 215		$C_5H_{13}N$	$C_5H_{11}NH_2$	202
$C_4H_{10}O$	C_4H_9OH	260, 288	$C_5H_4N_4O$	гипоксантин	301
$C_4H_{10}O$	$C_2H_5OC_2H_5$	235, 315	$C_5H_4N_4O_3$	мочевая кислота	301
$C_4H_{10}O_2$	$C_2H_5OOC_2H_5$	242	C_5H_5NO	оксипиридин	280, 281, 332, 333
$C_4H_{10}S$	C_4H_9SH	202	$C_5H_5N_5O$	гуанин	301
$C_4H_{10}S$	$C_2H_5SC_2H_5$	149, 150, 315	C_5H_9OCl	C_4H_9COCl	205
$C_4H_{11}N$	$C_4H_9NH_2$	202	C_6H_6	бензол	59, 104 сл., 117 сл., 154, 167 сл., 235, 244, 256, 295, 296, 315, 321, 369, 419, 515 сл., 550
$C_4H_5N_2O_4$	аллоксан	301	C_6H_6	фульвен	515, 522, 523, 528
$C_4H_2O_4Br_2$	$HOOCBr = CBrCOOH$	102			
$C_4H_6N_2O_2$	дикетопиперазин	328			

C_6H_6	$CH_2 = CHC \equiv CCH = CH_2$	$C_6H_{14}S$	$(C_2H_7)_2S$ 315
244, 258		$C_6Cl_4O_2$	хлоранил 235, 435
C_6H_6	$HC \equiv CCH_2CH_2C \equiv CH$ 294	$C_6H_3N_3O_6$	$C_6H_3(NO_2)_3$ 1, 3, 5, 233, 235, 321, 435
C_6H_6	$CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$	$C_6H_4JCl_3$	$ClC_6H_4JCl_2$ 272
217, 294		$C_6H_5N_2O_4$	$C_6H_4(NO_2)_2$ 320, 369
C_6H_6	$CH_2 = (CHCH)_2 = CH_2$	$C_6H_5N_2O_6$	$C_6H_5(NO_2)_2OH$ 246
527, 528		$C_6H_4N_4O_6$	$C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ 246, 273
C_6H_6	$CH_2 = C(CH = CH_2)_2$ 527	$C_6H_5JCl_2$	267
C_6H_6	циклогексадиен 108, 110, 244, 295, 296	$C_6H_5NO_2$	148, 155, 156, 213, 235, 265, 266, 269 и сл., 273, 275, 297, 320, 332
C_6H_{10}	циклогексен 295, 296, 463	C_6H_5OCl	330
C_6H_{10}	$CH_2 = CHCH_2CH_2CH = CH_2$	$C_6H_5NO_3$	$C_6H_4(OH)NO_2$ 246, 275, 336
244, 294		$C_6H_5NO_4$	$C_6H_3(OH)_2NO_2$ 336
C_6H_{10}	$CH_3CH = CHCH = CHCH_3$	$C_6H_5NO_4$	$C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ 246
243		C_6H_5NBr	$NH_2C_6H_4Br$ 275
C_6H_{10}	$(CH_3)_2C = CHCH = CH_2$ 243	$C_6H_5N_2O_2$	$C_6H_4(NO_2)NH_2$ 246, 271, 272, 274, 275, 297, 298, 332, 333, 369
C_6H_{10}	$CH_2 = C(CH_3)C(CH_3) = CH_2$	$C_6H_6SO_3$	$C_6H_5SO_3H$ 155, 156
243, 244, 257, 294		C_6H_7NO	$C_6H_4(OH)NH_2$ 298
C_6H_{10}	$C_4H_9C \equiv CH$ 212, 257	C_6H_7NO	N метилкетопиперидин 70, 280, 298
C_6H_{10}	$C_3H_7C \equiv CCH_3$ 212	$C_6H_7NO_2$	$C_6H_3(NH_2)_2NO_2$ 246
C_6H_{12}	гексен 210	$C_6H_8NO_2Cl$	$NO_2C_6H_4Cl$ 269, 272, 275
C_6H_{12}	циклогексан 215, 296, 302, 420	$C_6H_8NO_2Br$	$NO_2C_6H_4Br$ 272
C_6H_{12}	$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$ 101, 209, 217, 218	$C_6H_8NO_2J$	$NO_2C_6H_4J$ 272
C_6H_{14}	н. гексан 235, 241, 287, 317	C_7H_7	$C_6H_5CH_2$ 120
C_6Cl_6	216, 224	C_7H_8	$C_6H_5CH_3$ 235, 256 сл., 265, 270, 295, 320
$C_6H_2Cl_4$	224	C_7H_{10}	циклогептадиен 244
$C_6H_3Cl_3$	1,3,5, 224, 419	C_7H_{12}	$C_5H_{11}C \equiv CH$ 212, 257
$C_6H_4Cl_2$	224, 273	C_7H_{12}	$C_4H_9C \equiv CCH_3$ 212
$C_6H_4O_2$	бензохинон 215, 216, 233, 235	C_7H_{12}	$CH_3CH = CHCH = CHC_2H_5$ 243
C_6H_5Cl	224, 225, 265, 269, 271, 297	C_7H_{12}	$CH_3CH = C(CH_3)CH = CHCH_3$ 243
C_6H_5Br	271, 275	C_7H_{12}	$(CH_3)_2C = CHCH = CHCH_3$ 243
C_6H_5J	267	C_7H_{14}	$(CH_3)_3CCH_2CH = CH_2$ 257
$C_6H_6Cl_6$	224	C_7H_{14}	циклогептан 302
C_6H_6O	C_6H_5OH 148, 265, 267, 270, 271, 297, 302, 320, 331	C_7H_{14}	гептен 210
$C_6H_6O_2$	$C_6H_4(OH)_2$ 328	C_7H_{16}	гептаны 241, 287, 292
$C_6H_6O_6$	триозонид бензола 107	C_7H_5N	C_6H_5CN 212, 265, 266, 270, 271, 273, 297
C_6H_6S	C_6H_5SH 265	C_7H_5N	C_6H_5NC 270
C_6H_7N	$C_6H_5NH_2$ 148, 265, 267, 271, 275, 297, 298, 311, 332, 333, 461	C_7H_6O	C_6H_5CHO 206, 265, 266, 297
C_6H_7N	пиколин 235, 296	$C_7H_6O_2$	C_6H_5COOH 328, 331, 369
$C_6H_8N_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$ 273	$C_7H_6O_3$	$C_6H_4(OH)CHO$ 336, 466
C_6H_8Cl	$C_4H_9C = CCl$ 262	$C_7H_6O_4$	$C_6H_4(OH)COOH$ 297, 337
C_6H_8Br	$C_4H_9C = CBr$ 262	C_7H_7Cl	$C_6H_3(OH)_2COOH$ 337
C_6H_9J	$C_4H_9C = CJ$ 262	C_7H_7Br	$CH_3C_6H_4Cl$ 269, 272
$C_6H_{10}O_2$	$CH_3COCH(CH_3)COCH_3$ 214	C_7H_7Br	$CH_3C_6H_4Br$ 272
$C_6H_{10}O_3$	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$ 214, 238	C_7H_7J	$CH_3C_6H_4J$ 272
$C_6H_{11}Cl$	хлорциклогексан 260	C_7H_8O	$C_6H_5OCH_3$ 265, 320
$C_6H_{11}N$	$C_5H_{11}CN$ 202	$C_7H_8O_2$	$CH_3C_6H_4OH$ 272
$C_6H_{12}N_4$	гексаметилентетрамин 98, 220, 369, 397	$C_7H_8O_2$	γ -диметилпирон 247, 279, 280
$C_6H_{12}O$	$C_5H_{11}CHO$ 205	C_7H_8N	$CH_3C_6H_4NH_2$ 272, 298, 330
$C_6H_{12}O$	$C_4H_9COCH_3$ 205		
$C_6H_{12}O_2$	$C_5H_{11}COOH$ 205		
$C_6H_{12}O_2$	$C_4H_9COOCH_3$ 205		
$C_6H_{12}O_2$	$C_3H_7COOC_2H_5$ 205		
$C_6H_{12}O_2$	$(CH_3COO)_3$ 215, 219		
$C_6H_{14}O$	$C_6H_{13}OH$ 260, 288		

$C_7H_{10}O_2$	$C_2H_5C \equiv CCOOC_2H_5$ 300	$C_8H_{20}NJ$	$(C_2H_5)_4NJ$ 141
$C_7H_{10}O_2$	$CH_3C \equiv CCH_2COOC_2H_5$ 300	C_9H_8	$CH_3C_6H_4C \equiv CH$ 257
$C_7H_{10}O_2$	$CH_2 = (CH)_2 = CHCO_2C_2H_5$	C_9H_8	$C_6H_5CH_2C \equiv CH$ 212
	300	C_9H_8	инден 257, 259
$C_7H_{11}Cl$	$C_5H_{11}C \equiv CCl$ 262	C_9H_{10}	$CH_3C_6H_4CH = CH_2$ 257
$C_7H_{11}Br$	$C_5H_{11}C \equiv CBr$ 262	C_9H_{10}	метилстиролы 243, 244
$C_7H_{11}J$	$C_5H_{11}C \equiv CJ$ 262	C_9H_{12}	$C_6H_5CH_2CH = CH_2$ 211
$C_7H_{12}O_2$	$CH_3COC(CH_3)_2COCH_3$ 214	C_9H_{12}	$CH \equiv C(CH_2)_5C \equiv CH$ 212
$C_7H_{14}O$	$C_5H_{11}COCH_3$ 205	C_9H_{12}	мезитилен 217, 218, 274, 275
$C_7H_{14}O$	$C_6H_{13}CHO$ 205	C_9H_{12}	гидринден 244
$C_7H_{14}O_2$	$C_6H_{13}COOH$ 205	C_9H_{20}	нонан 241, 287
$C_7H_{14}O_2$	$C_5H_{11}COOCH_3$ 205	$C_9H_8O_2$	кумарин 274, 280
$C_7H_{14}O_2$	$C_4H_9COOC_2H_5$ 205	C_9H_7N	хинолин 276, 296, 320, 330
$C_7H_{16}O$	$C_7H_{15}OH$ 288	$C_9H_{10}O_2$	$C_6H_5COOC_2H_5$ 206
$C_7H_4N_2O_2$	$NO_2C_6H_4CN$ 273	$C_9H_{11}Br$	$C_6H_2(CH_3)_3Br$ 275
C_7H_4NCI	ClC_6H_4CN 269, 272	$C_9H_{13}N$	$CoH_2(CH_3)_3NH_2$ 275
C_7H_5NO	$C_6H_4(OH)CN$ 340	$C_9H_{14}N$	$C_6H_5N(CH_3)_3$ 154, 155
C_7H_5OCl	C_6H_5COCl 206, 275	$C_9H_{18}O$	$C_7H_{15}COCH_3$ 205
C_7H_7NO	$C_6H_5CONH_2$ 206, 301	$C_9H_{18}O$	$C_8H_{17}CHO$ 205
C_7H_7NO	C_6H_5NHCON 301, 332	$C_9H_{18}O_2$	$C_8H_{17}COOH$ 205
$C_7H_7NO_2$	$CH_3C_6H_4NO_2$ 272	$C_9H_{18}O_2$	$C_7H_{15}COOCH_3$ 205
$C_7H_7NO_2$	$C_6H_4(OH)CHNOH$ 339	$C_9H_{18}O_2$	$C_6H_{13}COOC_2H_5$ 205
$C_7H_7NO_3$	$CH_3OC_6H_4NO_2$ 274	$C_9H_{20}O$	$C_9H_{19}OH$ 288
$C_7H_{13}NO_2$	$CH_3CONHCO_2C_2H_5$ 301	$C_9H_{11}NO$	$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ 274
C_8H_8	$C_6H_5C \equiv CH$ 257, 270, 321	$C_9H_{11}NO$	$C_6H_5NHCO_2C_2H_5$ 301
C_8H_8	$C_6H_5CH = CH_2$ 210, 243, 244, 257, 295, 321, 527	$C_9H_{11}NO_3$	$C_6H_2(CH_3)_3NO_2$ 213, 275
C_8H_8	циклооктатетраен 110	$C_{10}H_8$	нафталин 111 сл., 117 сл., 216, 244, 245, 295, 320, 321, 369, 527, 528
C_8H_{10}	$CH_2 = (CHCH)_3 = CH_2$ 527	$C_{10}H_8$	азулен 528
C_8H_{10}	$\omega\omega'$ -диметилфульвен 528	$C_{10}H_{10}$	дигидронафталины 110, 114, 115, 246
C_8H_{10}	$C_6H_5C_2H_5$ 257, 295	$C_{10}H_{10}$	$C_2H_5C_6H_4C \equiv CH$ 257
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ 108, 241, 295, 315	$C_{10}H_{10}$	$C_6H_5CH = CH - CH = CH_2$
C_8H_{14}	$C_5H_9CH_2CH = CH_2$ 210		243, 321
C_8H_{14}	$C_6H_{13}C \equiv CH$ 212	$C_{10}H_{10}$	$CH_2 = C(C_6H_5) - CH = CH_2$
C_8H_{14}	$C_5H_{11}C \equiv CCH_3$ 212	$C_{10}H_{12}$	тетралин 111, 115, 244
C_8H_{16}	октен 210	$C_{10}H_{12}$	α β -диметилстирол 243
C_8H_{18}	октаны 241, 287, 292, 293	$C_{10}H_{12}$	$C_2H_5C_6H_4CH = CH_2$ 257
$C_8H_4O_3$	фталевый ангидрид 297	$C_{10}H_{14}$	дурул 216, 274, 275, 369
C_8H_5Cl	$C_6H_5C \equiv CCl$ 263	$C_{10}H_{14}$	$C_6H_5C(CH_3)_3$ 257
C_8H_5Br	$C_6H_5C \equiv CBr$ 263	$C_{10}H_{16}$	декалин 302
C_8H_6O	кумарон 279	$C_{10}H_{22}$	деканы 241, 287, 292
C_8H_7Cl	$C_6H_5CH = CHCl$ 262	$C_{10}H_7F$	276
C_8H_7Br	$C_6H_5CH = CHBr$ 262	$C_{10}H_7Cl$	276
C_8H_7J	$C_6H_5CH = CHJ$ 262	$C_{10}H_7Br$	276
C_8H_7N	$C_6H_5CH_2CN$ 212	$C_{10}H_7J$	276
C_8H_7N	$CH_3C_6H_4CN$ 272	$C_{10}H_8O$	$C_{10}H_7OH$ 276
C_8H_8O	$C_6H_5COCH_3$ 207, 208, 275, 297	$C_{10}H_{10}O$	$C_{10}H_7NH_2$ 276, 298, 332
$C_8H_{10}O$	$C_6H_5OC_2H_5$ 297	$C_{10}H_{12}O$	$C_6H_2(CH_3)_3CHO$ 208
$C_8H_{14}O$	$C_5H_{11}C \equiv CCH_2OH$ 212	$C_{10}H_{13}Br$	$C_6H(CH_3)_4Br$ 275
$C_8H_{16}O$	$C_6H_{13}COCH_3$ 205	$C_{10}H_{14}O_2$	$C_2H_5(CH = CH)_3CH_2COOH$
$C_8H_{16}O$	$C_7H_{15}CHO$ 205		528
$C_8H_{16}O_2$	$C_7H_{15}COOH$ 205	$C_{10}H_{15}N$	$C_6H(CH_3)_4NH_2$ 274
$C_8H_{16}O_2$	$C_6H_{13}COOCH_3$ 205	$C_{10}H_{18}O$	$C_5H_{11}C = CCH(OCH_3)CH_3$
$C_8H_{16}O_2$	$C_5H_{11}COOC_2H_5$ 205		212
$C_8H_{16}O_4$	$(CH_3CHO)_4$ 215, 219	$C_{10}H_{20}O$	$C_8H_{17}COCH_3$ 205
$C_8H_{18}O$	$C_8H_{17}OH$ 288	$C_{10}H_{20}O$	$C_9H_{19}CHO$ 205
$C_8H_5NO_2$	фтальимид 301	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_8H_{15}COOH$ 205
$C_8H_6NO_3$	$NO_2C_6H_4OC_2H_5$ 275	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_8H_7COOCH_3$ 205
$C_8H_{10}N_2O_2$	$NO_2C_6H_4N(CH_3)_2$ 272, 275	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_7H_{15}COOC_2H_5$ 205
		$C_{10}H_{22}O$	$C_{10}H_{21}OH$ 288

$C_{10}H_7NO_2$	276	$C_{13}H_{10}O_2$	оксим <i>o</i> -оксibenзофeнона 339
$C_{10}H_8N_2O_2$	нитронафталины 276	$C_{13}H_{16}O$	$C_6H_5COC_6H_5$ 206
$C_{10}H_8SO_3$	$C_{10}H_7SO_3H$ 111	$C_{13}H_8OS$	279
$C_{10}H_{11}NO_2$	нитротетралин 276	$C_{13}H_{11}NO$	$C_6H_5CONHC_6H_5$ 301
$C_{10}H_{11}OCl$	$C_6H_2(CH_3)_3COCl$ 275	$C_{13}H_{11}NO$	анил калицилового альдегида 339
$C_{10}H_{13}NO_2$	$C_6H(CH_3)_4NO_2$ 275	$C_{13}H_{11}N_3O_3$	$NO_2C_6H_4N =$ $= NC_6H_4OCH_3$ 274
$C_{10}H_{13}NO_3$	$NO_2C_6(CH_3)_4OH$ 275	$C_{13}H_{12}N_2O$	$(C_6H_5NH)_2CO$ 301
$C_{10}H_{14}N_2O_2$	$NO_2C_6(CH_3)_4NH_2$ 275	$C_{14}H_{10}$	антрацен 116 сл., 216, 244, 245, 295, 321, 369, 527, 528
$C_{10}H_{14}NBr$	$NH_2C_6(CH_3)_4Br$ 275	$C_{14}H_{10}$	фенантрен 117, 244, 245, 295, 321, 369, 527, 528
$C_{10}H_{12}NO_2Br$	$NO_2C_6(CH_3)_4Br$ 275	$C_{14}H_{10}$	$C_6H_5C \equiv CC_6H_5$ 216, 217, 295, 321
$C_{11}H_{10}$	метилнафталин 245, 246	$C_{14}H_{12}$	дигидроантрацен 116
$C_{11}H_{10}$	$CH_2 = CHCH_2C \equiv CC_6H_5$ 211	$C_{14}H_{12}$	дигидрофенантрен 118, 245
$C_{11}H_{12}$	$(CH_3)_2CHC_6H_4C \equiv CH$ 257	$C_{14}H_{12}$	метилфлуорен 245
$C_{11}H_{12}$	$C_6H_5CH = CHCH = CHCH_3$ 243	$C_{14}H_{12}$	$C_6H_5CH = CHC_6H_5$ 215 сл., 244, 295, 527
$C_{11}H_{14}$	α β -триметилстирол 243	$C_{14}H_{12}$	$(C_6H_5)_2C = CH_2$ 257
$C_{11}H_{14}$	$CH_2 = CHCH_2C \equiv CC_6H_5$ 211	$C_{14}H_{14}$	тетрагидрофенантрен 118, 245
$C_{11}H_{14}$	ундекан 241, 287	$C_{14}H_{14}$	$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ 120, 216, 369
$C_{11}H_{14}O$	$C_6H(CH_3)_4CHO$ 275	$C_{14}H_{18}$	октагидрофенантрен 118, 244
$C_{11}H_{14}O$	$C_6H_2(CH_3)_3COCH_3$ 207, 208, 275	$C_{14}H_{18}$	$C_6H_5(CH = CH)_2CH_2CH(CH_3)_2$ 244
$C_{11}H_{22}O$	$C_9H_{19}COCH_3$ 205	$C_{14}H_8O_2$	фенантренхинон 278
$C_{11}H_{22}O_2$	$C_9H_{19}COOCH_3$ 205	$C_{14}H_{22}NO$	$N(C_6H_5)_2N(CH_2)_4$ 143
$C_{11}H_{22}O_2$	$C_8H_{17}COOC_2H_5$ 205	$C_{14}H_{11}NO$	<i>N</i> -метилакридон 280
$C_{11}H_{13}NO$	$(CH_3)_2NC_6H_4CH = CHCHO$ 274	$C_{14}H_{11}NO_2$	$(C_6H_5CO)_2NH$ 301
$C_{12}H_8$	дифенилен 217	$C_{14}H_{11}NS$	280
$C_{12}H_{10}$	$C_6H_5 - C_6H_5$ 119, 145, 195, 216, 315, 369, 527	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	$NO_2C_6H_4CH =$ $= CHC_6H_4NH_2$ 347
$C_{12}H_{10}$	аценафтен 245	$C_{14}H_{14}N_4O_2$	$NO_2C_6H_4N =$ $= NC_6H_4N(CH_3)_2$ 274
$C_{12}H_{12}$	диметилнафталин 245	$C_{14}H_{17}NO$	$(CH_3)_2NC_6H_4CH =$ $= CHCH = CHCOCH_3$ 274
$C_{12}H_{14}$	$C_6H_5CH = CHCH = CHC_2H_5$ 243	$C_{15}H_{12}$	метилантрацен 245, 246
$C_{12}H_{16}$	$C_6H_5CH_2CH = CHCH_2CH_2CH_3$ 244	$C_{15}H_{14}$	α -метилстильбен 244
$C_{12}H_{18}$	$C_6(CH_3)_6$ 216, 218, 369	$C_{15}H_{14}$	1-фенил-2-м-толилэтилен 244
$C_{12}H_{18}$	додекан 241, 287	$C_{15}H_{11}O_2$	9-метокси-10-фенантрокси радикал 123
$C_{12}H_8O$	дифениленоксид 279	$C_{15}H_{24}O$	$(C_5H_{11}C \equiv C)_2CHON$ 212
$C_{12}H_8O_2$	оксантрен 283	$C_{15}H_{13}NO_3$	$NO_2C_6H_4CH =$ $= CHC_6H_4OCH_3$ 274
$C_{12}H_8S_2$	тиантрен 283	$C_{15}H_{13}NO_3$	ацетилоксим <i>o</i> -оксibenзофeнона 339, 340
$C_{12}H_8Se_2$	селенантрен 283	$C_{16}H_{10}$	пирен 244, 245, 528
$C_{12}H_{10}N$	$C_6H_5NC_6H_5$ 122, 123	$C_{16}H_{14}$	$C_6H_5CH = CHCH = CHC_6H_5$ 244, 321
$C_{12}H_{10}N_2$	$C_6H_5N = NC_6H_5$ 223, 224	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	$NO_2C_6H_4CH =$ $= CHC_6H_4N(CH_3)_2$ 274
$C_{12}H_{10}O$	$C_6H_5OC_6H_5$ 265	$C_{16}H_{20}N_2O$	кетон Михлера 246
$C_{12}H_{10}S$	$C_6H_5SC_6H_5$ 265	$C_{17}H_{10}O$	бензантрон 278
$C_{12}H_{11}N$	$C_6H_5C_6H_4NH_2$ 268	$C_{17}H_{12}O_2$	дифенилпирон 280
$C_{12}H_{12}N_2$	$NH_2C_6H_4C_6H_4NH_2$ 297	$C_{17}H_{12}OS$	280
$C_{12}H_{12}N_4$	$NH_2C_6H_4N = NC_6H_5$ 268, 298	$C_{17}H_{20}N_2O$	$(CH_3)_2NC_6H_4COC_6H_4N$ $(CH_3)_2$ 274
$C_{12}H_{16}O$	$C_6H(CH_3)_4COCH_3$ 207, 208, 275	$C_{18}H_{12}$	нафтацен 177, 528
$C_{12}H_{24}O_2$	$C_9H_{19}COOC_2H_5$ 205	$C_{18}H_{12}$	хризен 216, 295, 369
$C_{12}H_{10}NO$	$(C_6H_5)_2NO$ 144		
$C_{12}H_{10}N_2O_2$	$NO_2C_6H_4C_8H_4NH_2$ 374		
$C_{12}H_{15}NO$	$(CH_3)_2NC_6H_4CH =$ $= CHCOCH_3$ 274		
$C_{12}H_{17}NO_3$	$NO_2C_6(CH_3)_4OC_2H_5$ 275		
$C_{12}H_{18}N_2O_2$	$NO_2C_6(CH_3)_4N(CH_3)_2$ 275		
$C_{13}H_{10}$	флуорен 245, 257, 259, 332		
$C_{13}H_{12}$	$(C_6H_5)_2CH_2$ 295		
$C_{13}H_{16}$	$C_6H_5CH = (CHCH)_2(CH_3)_2$ 243		
$C_{13}H_8O_2$	ксантон 279, 280		

$C_{16}H_{14}$	дигидронафтацен	117	$C_{28}H_{18}$	диантрил	119
$C_{18}H_{16}$	$C_6H_5CH = (CHCH)_2 = C_6H_5$	321	$C_{29}H_{21}$	нафтилбифенилфенилметил	123
$C_{18}H_{15}N$	$(C_6H_5)_3N$	297	$C_{29}H_{60}$	нонакозан	215, 369
$C_{18}H_{12}N_5O_6$	$\alpha \alpha'$ -дифенил- β -пикрил-гидразил	281, 282	$C_{31}H_{21}$	тринафтилметил	123
$C_{18}H_{13}N_5O_6$	$\alpha \alpha'$ -дифенил- β -пикрил-гидразин	281, 282	$C_{31}H_{23}$	фенилдибифенилметил	123
$C_{19}H_{15}$	$(C_6H_5)_3C$	121 сл., 282	$C_{32}H_{18}N_8$	фталоцианин	222, 223, 328
$C_{19}H_{16}$	$(C_6H_5)_3CH$	257, 295, 332	$C_{34}H_{22}$	динафтилантрацен	119
$C_{19}H_{12}N_3O_6$	$(NO_2C_6H_4)_3C$	282	$C_{37}H_{27}$	трибифенилметил	121
$C_{20}H_{12}$	перилен	295	$C_{38}H_{28}$	тетрафенилдифенохинодиметан	123, 124
$C_{20}H_{17}$	дифенилтолилметил	123	$C_{38}H_{30}$	гексафенилэтан	121, 122
$C_{21}H_{15}NO_3$	$(C_6H_5CO)_3N$	304	$C_{38}H_{24}Cl_4$	тетрафенилтетрахлордифенохинодиметан	124
$C_{22}H_{14}$	пентацен	117, 528	$C_{38}H_{24}N_6O_{12}$	гекса- <i>n</i> -нитрофенилэтан	282
$C_{22}H_{21}O_3$	три- <i>o</i> -анизилметил	120	$C_{44}H_{16}$	тетрафенилтрифенохинодиметан	124
$C_{22}H_{34}O$	$(C_5H_{11}C = C)_3COH$	212	$C_{50}H_{20}$	тетрафенилтетрафенохинодиметан	124
$C_{23}H_{17}$	дифенилнафтилметил	123	$C_{74}H_{54}$	гексабифенилэтан	121
$C_{24}H_{20}N_2$	$(C_6H_5)_2N - N(C_6H_5)_2$	122			
$C_{25}H_{19}$	дифенилбифенилметил	123			
$C_{27}H_{19}$	динафтилфенилметил	123			

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивная схема квантовой химии** 92, 93, 290
Ангармоничности фактор 177, 179
Антисимметричные волновые функции 82, 482
Ассоциация 330 сл.
Атом
 водородоподобный 31 сл.
 многоэлектронный 30
 порядковый номер 9
 энергетические уровни 32, 33
 ядерная модель 9
Атомное ядро 9, 49
Бирадикалы 123
Бора
 магнетон 421
 постулаты 10
Валентность и число холостых электронов 36 сл., 89
 возбуждение 37 сл., 152, 290, 309
Валентные состояния атомов 37, 134 сл., 290, 410 сл., 426 сл.
Валентные углы 94 сл.
 напряжение 103, 110, 302
Вариационный метод 64, 66
Вековое уравнение 68, 77, 485, 491, 492, 501, 515 сл., 526
Весы структур 73, 80, 249 сл., 260, 262
Внутреннее вращение 340 сл.
 потенциальный барьер 343
Водорода атом по Бору 9 сл.
 возбужденные состояния 23, 25 сл., 536
 основное состояние 23 сл., 33, 536
 энергия 10, 20
Водородная связь 102, 325 сл., 399
 внутримолекулярная 337
 условия образования 340
Волновая аналогия 73
Волновое уравнение 14 сл.
Волновое число 173
Волны де-Бройля 12 сл., 18
Вырождение 22, 76, 161
Гартри единицы атомные 62
Гетерополярная (ионная) связь 126 сл.
Гибридизация 92 сл., 142, 143, 416 сл., 540 сл.
Гидриды 184 сл., 393, 394
Гидрирование 108, 110, 114 сл., 245, 296
Гиромагнитный эффект 423, 425
Гомеополярная (ковалентная) связь 58 сл., 87, 128
Гунда правило 38, 56, 137
Двухатомные молекулы 182 сл.
Двухполюсные ионы 208, 209, 283, 284
Дебая-Ланжевена уравнение 236, 553 сл.
Де-Бройля соотношение 12 сл., 17
Девиссона и Джермера опыты 12
Деформационное взаимодействие 312 сл., 559, 560
Диамagnetизм 419, 420
Димеры кислот 326
Диоксидный эффект 332
Диполь, дипольный момент 129, 232 сл., 318 сл., 345
 векторные суммы 249, 271
 гомеополярной связи 129, 248, 555
 ионной связи 129, 248, 555
 регулярные и нерегулярные группы 270, 271, 277
 и резонанс 261 сл.
Дисперсионное взаимодействие 314 сл., 561 сл.
 аддитивность 315
Диссоциация электролитическая и ионный характер связей 128
Диэлектрическая постоянная 232, 320
 d-состояния 21, 40, 52, 410 сл.
Зоны в металлах 362
Изотопные молекулы (дейтериды) 190
Изоэлектронные молекулы 165
Инертные газы 30, 34
Ионной молекулы энергия 126, 127
Ионные кристаллы 128, 374 сл.
Ионы, пространственные конфигурации 148, 151, 153, 400
Канонические структуры 106, 107, 111 сл., 116, 509

- Карбонилы 430 сл.
 Квадруполь 313
 Квантование 10, 20
 Квантовые числа
 главное n 11, 21
 магнитное m 11, 21, 27
 молекулярное λ 160 сл.
 побочное l 11, 21, 32
 спиновое s 31
 Кетозольная таутомерия 214, 302, 303
 Клаузиуса-Моссотти уравнение 236, 549 сл.
 Клобания
 валентные 197
 гармонические 14 сл., 173
 деформационные 198 сл.
 нормальные 197
 полносимметрические 200
 Комплекс двухядерный 460
 Координационное число 349, 385 сл., 395
 Корпускулярный характер света 12
 Корреляции энергия 87
 Кратные связи 100, 164
 Кристаллические решетки 349 сл.
 типы решеток 371 сл.
 Кулоновский интеграл, Кулоновская энергия 70, 74, 85, 92, 290, 494
 Ланде фактор 422, 425
 Локализованные связи 92, 106
 Локализованных пар метод 92
 сопоставление с методом молекулярных орбит 169
 учет ионных состояний 169
 Магнетизм орбитальный 426
 Магнитные моменты 421 сл.
 переходных элементов 425
 редкоземельных элементов 424
 Маделунга константа 376
 Максимальное перекрывание 94
 Масса приведенная 546
 Межатомные расстояния 215 сл.
 Момент инерции 173, 178, 548, 549
 Момент количества движения 10
 Молекулярные ионы 188, 189
 Молекулярные орбиты 90, 157
 метод 157 сл.
 волновая функция 168
 в многоатомных молекулах 167, 524 сл.
 порядок заполнения 161
 учет ионных состояний 168, 169
 Молекулярные решетки 128, 367 сл.
 Молекулярные соединения 320 сл.
 Молекулярные спектры 172, 174
 Морзе кривая 179, 180
 Мультиплетность 45
 Направленность валентностей 93 сл., 537 сл.
 Насыщаемость валентностей 89
 Неорганический бензол 144
 Неортогональности интеграл 71, 489
 Несвязанных электронов отталкивание 89, 91, 92
 Нитриды 188
 Нитрозилы 438 сл.
 Нитрокомплексы 440, 441, 461
 Обмен электронов 52, 78, 80, 89, 92
 внутриатомный 428, 429
 Обменный интеграл, обменная энергия 78, 85, 91, 92, 290, 496
 несвязанных электронов 91, 93, 126, 290, 291
 Объединенный атом 160
 Однородные уравнения 68
 Одноэлектронная связь 469, 474
 Озонирование бензола 107, 108
 Оксиды 186 сл., 393 сл.
 Операторы 64, 65
 Лапласа 17
 энергии 61
 Орбита боровская 10, 19
 в квантовой механике 32
 Ориентационное взаимодействие 312 сл., 561
 Ортоводород 191 сл.
 Остов атомный 90
 отталкивание 90
 Осциллятор гармонический 173, 175, 545 сл.
 Отталкивание ионов обменное 126, 377
 Параводород 191 сл.
 Парамагнетизм 420 сл.
 Парциальные валентности 109
 Паулинга критерий
 аддитивности энергий 125 сл.
 среднего геометрического 130
 Паулинга метод вычисления элементов векового уравнения 512 и сл.
 Перестановки 483, 484
 Переходная структура 61, 72, 88, 105, 132, 159
 Периодическая система 34 сл.
 подгруппы 45
 Плотные упаковки 348, 370
 Плоская конфигурация и резонанс 119, 223
 Полная волновая функция 80 сл., 483 сл.
 Поляризация, поляризуемость 86, 130, 200, 232 сл., 313
 Полярность 129
 альтернирующая 153 сл.
 Потенциальная кривая 176, 178 сл.
 Потенциалы ионизации 50 сл.
 молекул 315
 Принцип Паули 31 сл., 80, 82, 83, 89
 p -состояния 21, 25, 26, 94
 π -связи сл., 105

- Радикалы свободные** 120 сл. 281, 429
 сродство к электрону 122
Радиусы
 ионные 382 сл.
 ковалентные 227 сл.
Разрыхляющие орбиты 159 сл.
Расстояния межатомные 215 сл.
 в кристаллах 381
Растянутые связи 114
Редкоземельные элементы 42
Резонанс состояний 72, 73, 80, 104 сл., 470 сл.
 внешний 146
 с ионными состояниями 86, 131 сл., 248
 стерические препятствия 207, 208, 224, 275 сл.
 энергия 107, 166, 294 сл., 526, 527
Резонансный интеграл 71
Релаксации время 234
Рефракция 130, 233 сл.
 экзальтация 242 сл.
Ридберга константа 11
Ротатор 548, 549
Румера теорема 111

Света квант 12
Связи промежуточного типа 133
Связывающие орбиты 159 сл.
Семиполярная связь 140
Силикаты 400 сл.
Симметричные волновые функции 82
Синглетное состояние 85, 124
Слетера-Кирквуда формула 564
Слетера метод 481 сл.
Слоистые решетки 343
Смещение жидкостей 334 сл.
Собственные значения 20
Сопряженные связи 109
Спектр инфракрасный 199
 испускания 172
 поглощения 172, 528
Спин электрона 31 сл., 80 сл.
Спинфункция 80 сл., 482
Сплавы 326 сл.
Сродство к протону 138, 142, 390
Сродство к электрону 54 сл., 189
Статистический вес 194
Стекла 405, 406
Субгалогениды 392
Сферические координаты 22, 529
s-состояния 21, 25
 сферическая симметрия 24, 25, 94
 s-связи 99 сл.

Таутомерия 105
Температуры плавления 391

Теория связи
 Берделлиуса 58, 59
 Коссея 59, 60
 Льюиса 60
Теплоты испарения 311
 сублимации 313, 360, 368, 369
Трансураниды 48
Трехэлектронная связь 166, 170, 306, 307
Триплетное состояние 85, 124

Углеродородов полярность 257 сл.
 ионные структуры 258

Франка критерий 128
Функция ψ 18 сл.
 вероятностная трактовка 18, 19
 линейная комбинация 64, 76
 нормировка 19, 69
 требования 19
f-состояния 42, 48

Цианиды 441 сл.

Частоты характеристические 202 сл.,
 и резонанс 205 сл.
 кратных связей 204

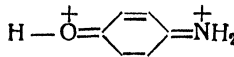
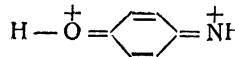
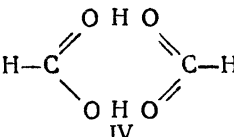
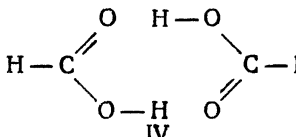
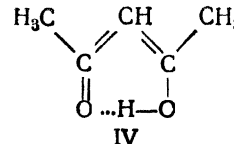
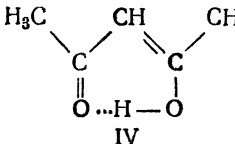
Шредингера уравнение 17 сл.
 в единицах Гартри 62
 для H 18, 529 сл.
 для H₂ 75 сл.
 для H₂⁺ 63

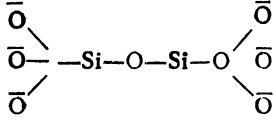
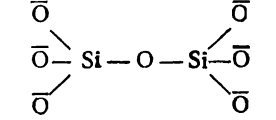
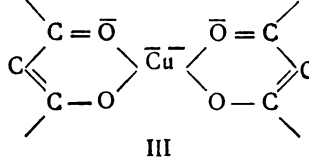
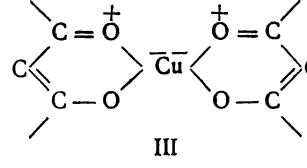
Электрон 9
 дифракция 12, 13
 спин 31 сл.
Электронное облако 18, 26, 27, 70, 133, 361
Электронные уровни атомов 32 сл.
Электроотрицательность 55 сл.
Электропроводность 391, 393
Энергия
 активации 481, 504 сл.
 нулевая осциллятора 173, 190
 нулевая электронного газа 564 сл.
 образования 181, 182
 решетки 376, 379, 380, 392, 394
 ротационная водорода 195
 связей 287 сл., 291 сл., 303 сл.
 уровни 10, 20, 173, 174, 193, 545 сл., 565 сл.
Энтропия 59, 60, 196, 334
Эффект Рамана-Мандельштама-Ландсберга 197 сл.
 аналитические применения 213, 214
 элементарная теория 198 сл.

Юм-Розери правила 356, 364

К ЧИТАТЕЛЮ

Прежде чем пользоваться книгой, исправьте следующие опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть								
23	1 снизу	$\sin^2 \varphi$	$\sin 2 \varphi$								
23	2 снизу	$\cos^2 \varphi$	$\cos 2 \varphi$								
25	14 сверху	$n = 2l$	$n = 2, l$								
67	12 снизу	$(2c_2H_{aa} + 2c_2H_{ab})$	$(2c_1H_{aa} + 2c_2H_{ab})$								
70	9 сверху	$+\frac{1}{r_a}$	$-\frac{1}{r_a}$								
70	2 снизу	$+\frac{1}{r_b}$	$-\frac{1}{r_b}$								
75	15 снизу	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\pi}$								
79	6 сверху	$\frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}^2}}$	$\frac{1}{\pi\sqrt{2+2S_{12}^2}}$								
79	7 сверху	$\frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}^2}}$	$\frac{1}{\pi\sqrt{2-2S_{12}^2}}$								
79	11 сверху	$e^{-2(r_{b_2}+r_{a_2})}$	$e^{-2(r_{b_1}+r_{a_1})}$								
141	15 сверху	\bar{N} <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↓↑</td><td>↓</td><td>↓</td><td>↓</td></tr></table> 2s 2p II	↓↑	↓	↓	↓	\bar{N} <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓</td><td>↓</td></tr></table> 2s 2p II	↓↑	↓↑	↓	↓
↓↑	↓	↓	↓								
↓↑	↓↑	↓	↓								
166	8 снизу	и $:\ddot{O}-\ddot{O}:$	и $:\ddot{O}-\ddot{O}:$								
273	6 снизу	пара-нитрогруппы	три нитрогруппы								
293	24 снизу	Декан 2247,2	Декан 2447,2								
294	12 снизу	диметилацетилена	диметилдиацетилена								
295	10 снизу	Хризен 27 ± 7	Хризен 127 ± 7								
295	11 снизу	Фенантрен 193,02	Фенантрен 93,02								
298	14 снизу										
326	4 снизу	 IV	 IV								
338	1 снизу	 IV	 IV								

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
402	12 сверху	больше 89 ккал.	больше, а именно 89 ккал.
403	19 сверху		
417	4 снизу	d^3p^3	d^3p
467	2 сверху		
478	2 снизу	$\overset{+}{\text{H}} \bar{\text{B}}\text{H}_3 - \bar{\text{V}}\text{e} - \bar{\text{B}}\text{H}_3 \overset{+}{\text{H}}$	$\overset{+}{\text{H}} \bar{\text{B}}\text{H}_3 - \text{V}\text{e} - \bar{\text{B}}\text{H}_3 \overset{+}{\text{H}}$
528	табл. 171 последние три строчки	Азулен Бугадиен Гексагриен	Бугадиен Гексагриен Азулен
567	1 снизу	$\frac{3\hbar^2}{40m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3N\hbar^2}{40m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$



*Сидят: Я. К. Сыркин со своей аспиранткой и М. Е. Дяткина;
стоят: В. Волков (слева), А. А. Левин*

Булдукская
и
депутат
чужае

Александр
Александрович

Александрович
и
16.12.46
Вадим