

ИНТЕГРАЛЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ И ПРИБЛИЖЕННЫЕ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

В. М. Волков

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1528
2. Оценка прочности химической связи при помощи интегралов перекрывания	1530
3. Использование интегралов перекрывания для объяснения свойств соединений с <i>d</i> -электронами	1534
4. Определение степени ионности связей при помощи интегралов перекрывания	1535
5. Использование интегралов перекрывания для определения наиболее выгодной гибридизации атомных орбит в молекуле	1536

1. ВВЕДЕНИЕ

Оценка прочности химической связи является одной из важнейших проблем теоретической химии, поскольку в ряде случаев нет достоверных экспериментальных данных по энергиям связи.

Однако квантово-механические расчеты энергии связи очень сложны и, вместе с тем, не дают большой уверенности в правильности полученных результатов. Поэтому в настоящее время в квантовой химии большую роль играют приближенные, полуколичественные расчеты, позволяющие делать сравнительные оценки¹.

Одним из простых путей квантово-механической оценки прочности химической связи является использование интегралов перекрывания. Эти интегралы применяются для решения и некоторых других химических вопросов. Поэтому мы считаем необходимым привлечь внимание широких кругов химиков к интегралам перекрывания.

Интегралы перекрывания являются наиболее простыми из всех молекулярных интегралов. Если состояние электрона в атоме А описывается волновой функцией χ_A , а в атоме В — функцией χ_B , то интеграл

перекрывания этих двух функций равен:

$$S_{AB} = \int \chi_A \chi_B dr \quad (1)$$

Интегрирование производится по координатам одного электрона по всему конфигурационному пространству. Перекрываться могут только неортогональные волновые функции; мерой перекрывания функций является степень их неортогональности, поэтому интегралы перекрывания называются еще иначе интегралами неортогональности.

Энергию связи в грубом приближении можно считать пропорциональной интегралу перекрывания², так как известно, что ее главную часть составляет обменная энергия. Если же написать выражение для обменного интеграла в случае образования самой простой молекулы H_2^+ , то видно, что почти все его члены содержат интегралы перекрывания в качестве сомножителя

$$H_{12} = H_{21} = \int \chi_A \left(E_0 + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_B} \right) \chi_B dr = E_0 \int \chi_A \chi_B dr + \\ + \frac{1}{R} \int \chi_A \chi_B dr - \int \chi_A \frac{1}{r_B} \chi_B dr = E_0 S + \frac{1}{R} S - K, \quad (2)$$

где: E_0 — энергия атома водорода, R — межъядерное расстояние, r_B — мгновенное расстояние от электрона до ядра В, K — резонансный интеграл.

Предложена следующая полуэмпирическая формула для обменного интеграла $H_{ij} = \int \chi_a^2 \chi_b^2 (1/r_{12}) d\tau_1 d\tau_2$, предполагающая его полную пропорциональность интегралу перекрывания S_{ij} :

$$H_{ij} = \frac{1}{2} F_x S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}), \quad (3)$$

где: H_{ii} и H_{jj} — интегралы, выражающие энергию электрона на i -ой или j -ой орбите в поле ядерного скелета молекулы и остальных валентных электронов, F_x — эмпирическая поправка, равная 1,67 для σ -связи и 2,00 для π -связи³. Обменная энергия, вычисленная по этой формуле, находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными для ряда соединений^{3,4}.

Отсюда видно, что интегралы перекрывания *симбатны* обменным интегралам, то есть *симбатны* энергиям химических связей.

Однако интегралы перекрывания не могут быть «абсолютными» критериями энергии химической связи и других характеристик химического взаимодействия в молекуле. Из их рассмотрения не следует выгодность занятия одним или двумя электронами той молекулярной орбиты, которая образуется при перекрывании атомных орбит.

Поэтому, все выводы, сделанные на основании изменения величин интегралов перекрывания, справедливы обычно только для достаточно сходных соединений. Здесь мы можем обнаружить ряд интересных закономерностей и сделать некоторые предсказания. Но переносить все это на другие соединения следует с осторожностью.

При вычислении интегралов перекрывания атомные орбиты берутся чаще всего в виде функций Слейтера. Точные выражения для атомных орбит, получаемые по методу самосогласованного поля, применяются только для строгих расчетов. Слейтеровские орбиты имеют следующий вид:

$$\chi_A = Y(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\frac{Z'}{n} r}, \quad (4)$$

где $Y(\theta, \varphi)$ — угловая часть функции; Z' и n' — эффективные заряд и квантовое число, вычисляемые по определенным правилам⁵. Вычисление интегралов перекрывания, если χ_A и χ_B взяты в виде (4), не представляет затруднений, поскольку существуют подробные таблицы для вычисления выражений, получающихся в результате интегрирования⁵. Кроме того, имеются специальные таблицы интегралов перекрывания, которыми очень удобно пользоваться^{6,7}. Интегралы табулируются в виде функции от двух параметров, зависящих от межъядерного расстояния (R) и различия в электроотрицательностях взаимодействующих атомов. Эти параметры обозначаются ρ и t :

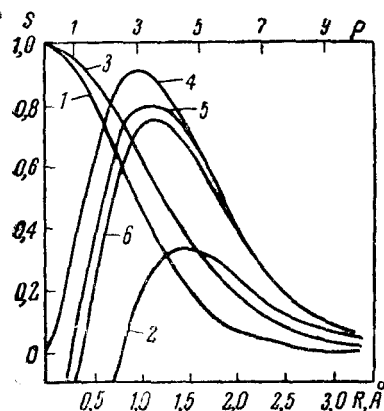
$$\rho = \frac{1}{2} \frac{R}{a_H} (\mu_A + \mu_B); \quad t = \frac{\mu_A - \mu_B}{\mu_A + \mu_B}; \quad \mu = Z'/n', \quad (5)$$

где a_H — боровский радиус.

Интеграл перекрывания — функция, зависящая от вида атомных орбит, межъядерного расстояния и параметра t . Интегралы перекрывания изменяются в пределах от 0 до +1 или -1*. С увеличением R

* Интеграл перекрывания может быть отрицательным, когда положительная часть одной атомной орбиты перекрывается с отрицательной частью другой. Это происходит, например, при образовании σ -связей из p - или f -орбит, у которых положительные и отрицательные части располагаются в противоположных направлениях по линии связи

интегралы перекрывания очень быстро убывают до нуля. Увеличение параметра t в положительную или отрицательную сторону также сильно снижает величину интеграла перекрывания; наибольшее перекрывание имеет место при $t = 0$. Перекрывание орбит зависит также от вида образующейся между ними связи: σ , π , или δ . На рисунке изображены интегралы перекрывания для различных связей.



Изменение интегралов перекрывания для различных связей между двумя атомами углерода при изменении межъядерного расстояния. 1 — между $2s$; 2 — между $2p$; 3 — между $2p$ -орбитами; 4, 5, и 6 — при осуществлении линейной, тригональной и тетраэдрической гибридизаций, соответственно

При использовании интеграла перекрывания в качестве критерия прочности связи принято считать, что σ -связь является достаточно прочной, если ее интеграл перекрывания равен, примерно, 0,4. Интегралы перекрывания для π - и δ -связей имеют значения не менее 0,2.

2. ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ПРИ ПОМОЩИ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ

Общеизвестный критерий прочности связи Полинга («bond strength») исходит из допущения о равноценности радиальных частей волновых функций, участвующих в образовании связи. Он формулируется так: энергия связи пропорциональна произведению угловых частей атомных орбит².

Интеграл перекрывания является более ясным критерием прочности химической связи, так как он учитывает перекрывание и угловых и радиальных частей атомных орбит и, кроме того, является функцией межъядерного расстояния, что позволяет судить об изменении энергии с изменением расстояния. Поэтому интеграл перекрывания есть более точная характеристика прочности химической связи.

Впервые обстоятельное сопоставление интегралов перекрывания с энергиями и другими свойствами химических связей было проведено Маллиkenом с сотрудиниками⁸ на материале простых соединений элементов коротких периодов системы Д. И. Менделеева.

Кроме интегралов перекрывания, Малликен оперирует понятием приведенного межъядерного расстояния ξ , определяемого соотношением: $\xi = R/(r_A + r_B)$. Положив $r = n' a_H/\mu$, получим при $n'_A = n'_B = n'$: $\xi = (1 - t^2) \rho / 2n'$, где n' , μ , ρ и t имеют то же значение, что и в (4) и (5). (a_H — боровский радиус). Если слейтеровские орбиты правильно отражают действительное движение электронов, то $\xi = 1$ должно соответствовать наибольшей прочности связи при равновесном расстоянии. Следовательно, ξ также может являться характеристикой химической связи, но более грубой, чем интеграл перекрывания, поскольку здесь учитывается только радиальное перекрывание. Чем ξ больше, тем интеграл перекрывания меньше.

ТАБЛИЦА I

Связь	R, Å	ξ	Интегралы перекрывания для различных связей (при $t=0$)					
			$s-s$	$p\sigma-p\sigma$	$p\pi-p\pi$	Гибридизации		
						линейная sp	тригональная sp^2	тетраэдрическая sp^3
H—H	0,74	0,70	0,75					
Li—Li	2,67	0,82	0,59	0,05	0,55			
B—B	1,52	0,94	0,50	0,30	0,33		0,80	
B=B	1,76	1,08	0,40	0,33	0,24		0,74	
B=B-	1,92	1,02	0,44	0,32	0,28			0,73
C \equiv C	1,21	0,93	0,54	0,29	0,33	0,88		
C=C	1,34	1,03	0,44	0,32	0,27		0,77	
C=C	1,54	1,18	0,34	0,33	0,19			0,65
N \equiv N	1,095	1,01	0,45	0,32	0,28			
N=N	1,24	1,15	0,36	0,33	0,22			
N=N	1,47	1,36	0,25	0,29	0,13			
O=O	1,21	1,30	0,28	0,31	0,15			
O=O	1,47	1,58	0,16	0,23	0,07			
F—F	1,435	1,77	0,11	0,17	0,05			
Na—Na	3,08	0,87	0,48	0,03	0,58			
Al—Al	2,50	1,08	0,32	0,33	0,35			
Si=Si	2,04	1,03	0,35	0,30	0,371			
Si—Si	2,32	1,17	0,26	0,37	0,28			
P \equiv P	1,89	1,10	0,31	0,36	0,31			
P—P	2,20	1,28	0,20	0,38	0,21			
S=S	1,89	1,24	0,23	0,38	0,22			
S—S	2,10	1,38	0,16	0,36	0,16			
Cl—Cl	1,93	1,281	0,21	0,291	0,101			

В табл. I сопоставлены значения R , ξ и интегралов перекрывания для некоторых гомеополарных связей между атомами элементов первого и второго коротких периодов (по Малликену).

Приведенные цифры показывают, что в согласии с критерием Полинга интегралы перекрывания для гибридных s, p -орбит больше, чем для чистых s - и p -орбит. Напротив, интегралы перекрывания для $s-s$ -связей больше, чем для $p-p\sigma$ -связей (кроме O_2 и F_2 , у которых p очень велико); это противоречит критерию Полинга, по которому $p-p\sigma$ -связь всегда прочнее $s-s$ -связи в $\sqrt{3}$ раза. Интегралы перекрывания для линейной и тригональной гибридизаций больше, чем интеграл перекрывания для тетраэдрической (по Полингу должно быть наоборот). Это подтверждается данными по межатомным расстояниям C—H в этане, этилене и ацетилене, которые равны 1,11; 1,07 и 1,06 Å, соответственно⁹. Для малых p интеграл перекрывания для $p\pi$ -связей больше, чем для $p\sigma$ -связей. Это объясняется тем, что в этом случае $p\pi$ -слейтеровские орбиты более точны, чем $p\sigma$ -орбиты, поэтому общий ход интегралов перекрывания для $p\sigma$ -связей несколько нарушается*. ξ монотонно возрастает с увеличением атомного номера, наибольшие отклонения параметра ξ от 1 наблюдаются у O_2 , F_2 , Cl_2 и S_2 .

Для гетерополярных связей Малликен нашел аналогичные соотношения, с той разницей, что интеграл перекрывания в этом случае зависит от параметра t , который примерно пропорционален разности электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$. Мы не приводим этих данных, поскольку они принципиально не отличаются от цифр, приведенных в табл. I.

* Это один из примеров неточности слейтеровских функций, наглядно показывающий, что ими нужно пользоваться с осторожностью, иначе можно было бы сделать ошибочный вывод, что в кратной связи π -компонента прочнее, чем σ .

Интегралы перекрывания дают возможность оценить взаимодействие электронов, находящихся на различных орбитах. В табл. 2 приведены интегралы перекрывания для связи Р—О ($R = 1,64 \text{ \AA}$) для орбит фосфора и кислорода с различными квантовыми числами.

ТАБЛИЦА 2

Перекрывание внешней орбиты одного атома с внутренней орбитой другого для связи Р—О				
Перекрывающиеся орбиты	$2s_P - 2s_O$	$2s_P - 2p\sigma_O$	$2p\pi_P - 2p\sigma_O$	$2p\pi_P - p\pi_O$
Интеграл перекрывания	0,017	0,029	0,022	0,004
Перекрывание внешних орбит для связи Р—О				
Перекрывающиеся орбиты	$3s_P - 2s_O$	$3s_P - 2p\sigma_O$	$3p\pi_P - 2p\sigma_O$	$3p\pi_P - 2p\pi_O$
Интеграл перекрывания	0,24	0,20	0,23	0,14

Как видно из табл. 2, интеграл перекрывания валентной орбиты одного атома с внутренней орбитой другого может составлять до 10% от интеграла перекрывания валентных орбит, что следует принимать во внимание при более точных квантово-химических расчетах. В то же время перекрывание двух внутренних орбит взаимодействующих атомов очень невелико. Так, интегралы перекрывания для $1s$ -орбит в связях Li—Li , C=C и F—F и для $2s$ -, $2s' - 2p\sigma$ - и $2p\pi - 2p\pi$ -орбит в связях Na—Na , Si=Si и Cl—Cl почти равны нулю. Наконец, интегралы перекрывания показывают, что в ионных связях перекрывание ничтожно мало (в молекуле NaF интеграл перекрывания для $2s - 2p\sigma$ -орбит равен 0,019).

Для молекул, в которых не все связи равноценны, при помощи интегралов перекрывания можно оценивать относительную прочность таких связей. Например, в молекулах PCl_5 и PF_5 , имеющих структуру тригональной бипирамиды, было найдено, что связи P—X в направлении главной оси симметрии слабее, чем экваториальные¹⁰. Этот результат не противоречит опытным данным по межатомным расстояниям и частотам валентных колебаний P—X в этих молекулах. Следует отметить, что оценка относительной прочности связей в этих молекулах на основании критерия Полинга привела к противоположному результату, не согласующемуся с экспериментальными данными.

Для непосредственной оценки энергии химической связи Малликен предложил так называемую «магическую формулу»¹¹, которая для многоатомной молекулы может быть записана в таком виде:

$$D_0 = \sum X_{ij} - \frac{1}{2} \sum Y_{kl} + \frac{1}{2} \sum K_{mn} - P + E_R, \quad (6)$$

где: $\sum X_{ij}$ — обменная энергия по всем связывающим парам электронов; $\sum Y_{kl}$ и K_{mn} — энергия несвязывающих пар электронов (член с минусом выражает отталкивание, а с плюсом — притяжение); P — энергия промотирования, то есть энергия, необходимая для перевода электронов атома в валентное состояние; E_R — энергия ионного взаимодействия; D_0 — энергия диссоциации молекулы (без учета нулевых колебаний).

Эта формула является обобщением расчетных формул для простых молекул (таких как H_2^+ , H_2 , He_2^+), к которым приводят расчеты по методу молекулярных орбит или по методу валентных связей. Как уже говорилось, обменные интегралы пропорциональны, как правило, интегралам перекрывания. Кроме этого, обменная энергия пропорциональна потенциалу ионизации валентного электрона. Это дает возможность написать следующее приближенное выражение для члена X_{ij} :

$$X_{ij} = A_i S_{ij} \bar{I}_{ij} / [1 + S_{ij}] \quad (7)$$

где I_H — средний потенциал ионизации; S_H — интеграл перекрывания; A_j — эмпирический параметр, равный 0,65 для s — s -связей, 1 для большинства σ -связей и 1,5 для π -связей.

Энергия электрон-электронного отталкивания Y_{kl} также может быть выражена через интеграл перекрывания и потенциал ионизации:

$$Y_{kl} = \nu A_k S^2 \bar{I}_{kl}, \quad (8)$$

где ν — эмпирический параметр.

Формулы (7) и (8) хорошо оправдываются для простейших молекул. Так, энергия диссоциации H_2 , вычисленная по уравнению (7), равна 4,07 eV, что меньше опытного значения всего на 0,69 eV. В табл. 3 приведен ход энергии электрон-электронного отталкивания для двух атомов He, вычисленный по уравнению (8). Согласие с более строгими теоретическими расчетами вполне удовлетворительно⁸.

ТАБЛИЦА 3

R/a_H	2,01	2,51	3,01	4,01	5,01
Интегралы перекрывания	0,275	0,161	0,091	0,049	0,0075
Y_{kl} по ур. (8)	2,61	0,85	0,77	0,01	0,0018
Y_{kl} теорет.	2,31	0,81	0,26	0,025	0,0023

Для расчета более сложных молекул необходимо учитывать все члены в «магической формуле» и вводить варьируемые параметры. Малликен рассчитал по уравнению (6) энергию диссоциации для молекул CH , O_2 , N_2 , F_2 , Li_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 . При определенном подборе коэффициентов были получены удовлетворительные результаты. Нужно особо подчеркнуть, что «магическая формула», как и другие подобные ей, не может дать априори никакой уверенности в правильности полученных результатов, если рассчитывается новый тип соединений. Поэтому широкого применения она не получила.

Можно подобрать и еще более простые формулы. Например, мы предлагаем следующую:

$$D = \left(\frac{Z^2}{R} - \frac{2ZS}{(1+S)^2} \right) \cdot n^{-2}, \quad (9)$$

где n — главное квантовое число, член Z^2/R выражает отталкивание между атомами, а второй — обменное взаимодействие.

Уравнение (9) не учитывает в необходимой степени отталкивание внутренних электронов, поэтому оно также не пригодно для «абсолютных» расчетов, но довольно правильно отражает изменение энергии в ряду сходных соединений, особенно, если варьировать эффективный заряд Z . В табл. 4 представлены вычисленные нами по уравнению (9) энергии диссоциации молекул щелочных металлов.

Из приведенного материала видно, что расчеты по упрощенным формулам с применением одних только интегралов перекрывания не могут дать хороших количественных результатов даже для сравнительно простых соединений, не говоря уже о сложных. Но они с относительным успехом могут применяться для качественной оценки свойств химических соединений.

ТАБЛИЦА 4

Молекула	Z эффективное, оптимальное	D (из ур. 9), ккал	D , опытное, ккал
H_2	0,611	98,0	109,8
Li_2	1,30	26,2	26,0
Na_2	1,88	18,2	17,0
K_2	2,13	14,8	12,0

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ с *d*-ЭЛЕКТРОНАМИ

Соединения переходных металлов с валентными *d*-электронами представляют значительный интерес для химиков, поэтому отдельно рассмотрим применение интегралов перекрывания к этим соединениям.

Хорошим примером того, как интеграл перекрывания и «магическая формула» позволяют качественно объяснить свойства молекул, является работа Джаффе и Доака об устойчивости металлоорганических соединений¹². Авторы сопоставили значения интегралов перекрывания и средних потенциалов ионизации для связей элемент — углерод ($\text{Э}—\text{C}$), а также вычисленные по уравнению (7) значения X_{ij} , представляющего в магической формуле обменную энергию. Сопоставляя эти величины, а также значения энергии ионного взаимодействия E_{iR} , можно разделить металлы на три группы по их способности образовывать связи с углеродом. Это видно из табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Элементы	Средний интеграл перекрывания	Средний потенциал ионизации, I	Обменная энергия, X_{ij}/A	Ионное взаимодействие E_{iR}
Na Mg, Al, Si, P, S, Cl	0,397 ~0,4—0,6	5,11 ~6—10	2,67 ~3,6—5,7	4,0 ~2,6—0,0
K Ca Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	0,145 0,244 ~0,3—0,4	4,32 6,09 ~6—7,5	1,14 1,94 ~2,5—3,0	4,41 3,42 ~0,5—0,6
Zn, Ga, Ge, As, Se, Br	~0,5—0,6	~8—11	~4	~0,5—1,0

Из табл. 5 можно сделать следующие выводы. Металлы Na, Mg и Al должны давать достаточно прочные связи $\text{Me}—\text{C}$, так как соответствующие интегралы перекрывания достаточно велики и член X_{ij} , представляющий обменную энергию, весьма значителен. Это же относится и к неметаллам этого периода — Si, P, Cl и S, с той разницей, что у них связи $\text{Э}—\text{C}$ должны быть еще прочнее.

Металлы переходного периода не должны образовывать прочных связей с углеродом, поскольку S_{ij} и X_{ij}/A у них заметно меньше. Энергия ионного взаимодействия также мала.

Zn, Ga, Ge и неметаллы As, Se, Br должны давать прочные металлоорганические соединения, причем их связи с C почти полностью ковалентны.

Что касается K и Ca, то они, казалось бы, не должны образовывать связей $\text{Me}—\text{C}$, поскольку их интегралы перекрывания и X_{ij} такого же порядка, что и у переходных металлов. Но, как известно, металлоорганические соединения этих металлов довольно прочны. Это объясняется тем, что в этом случае связь $\text{Me}—\text{C}$ в значительной степени ионная, так как член E_{iR} , представляющий энергию ионного взаимодействия, достаточно велик. Все эти выводы подтверждаются опытом*.

* Здесь все время говорилось о связи $\text{Me}—\text{X}$; если же связывающие молекулярные орбиты образуются за счет *d*-орбит переходного металла и π -орбит лигандов, то такие металлоорганические соединения могут быть очень устойчивы, например, различные «металлоцены». Для таких соединений изложенные соображения не применимы, ибо в них нет локализованных связей $\text{Me}—\text{C}$.

Интегралы перекрывания оказывают большую помощь при выяснении роли d -электронов в простых и кратких связях. Критерий Полинга показывает, что d -орбиты должны давать более прочные связи, чем s - или p -орбиты, так как они более сконцентрированы в определенных направлениях. Интегралы перекрывания, учитывая радиальные части, дают более точный ответ. Особенно это важно для кратных связей, к которым критерий Полинга не применим.

При помощи интегралов перекрывания Джаффе¹³ показал, что d -электроны могут образовывать не только σ - и π -, но и δ -связи, с перекрыванием всех четырех лепестков каждой d -орбиты.

В комплексных соединениях π - и δ -связи встречаются довольно часто, и их реальность доказывается укорочением межатомного расстояния и вычислением соответствующих интегралов перекрывания. Например, в ионе $[\text{OsNCl}_5]^{-2}$ атом Cl, находящийся в *транс*-положении к атому азота, связан с осмием δ -связью, что приводит к укорочению расстояния Os—Cl на 0,27 Å^{14, 15}. Интеграл перекрывания этой δ -связи равен, примерно, 0,20. δ -связь образуется из d_{xy} -орбиты Os, занятой парой электронов и свободной d_{xy} -орбиты *транс*-атома Cl, относящихся к одному неприводимому представлению.

Интегралы перекрывания показывают, что в октаэдре и квадрате кратные связи более выгодны, чем в тетраэдре, поскольку в последнем случае они сопряжены в меньшей степени. Это приводит к уменьшению суммарного перекрывания в тетраэдре на 20% по сравнению с квадратом и октаэдром (для молекул с одинаковыми лигандами¹³).

Интегралы перекрывания могут применяться и при рассмотрении соединений с f -электронами. Коульсон и Лестер сопоставили интегралы перекрывания p -, d - и f -орбит урана с группами NO_3^{-1} в ионе $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6]^{-4}$ и показали, что участие f -электронов необходимо для образования молекул симметрии D_{6h} ¹⁶.

Рассмотрение интегралов перекрывания между различными орбитами урана и кислорода в ионе уранила UO_2^{+2} приводит к заключению, что d -орбиты урана могут участвовать в σ - и π -связях с атомами кислорода, в то время как σ - и π -связи с участием f -электронов должны быть гораздо более слабыми¹⁷.

При вычислении интегралов перекрывания с d -орбитами важно правильно определять эффективные заряды для d -электронов, поскольку правила Слейтера часто не дают хороших результатов, особенно для элементов третьего короткого периода. Существует ряд видоизменений правил Слейтера, которые дают лучшие результаты¹⁸. При сравнении интегралов перекрывания для разных связей необходимо, чтобы эффективные заряды вычислялись по одним и тем же правилам, иначе результаты будут несопоставимы.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ СВЯЗЕЙ ПРИ ПОМОЩИ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ

Интегралы перекрывания могут служить довольно удобным критерием степени ионности полярной связи. Рассмотрим отношение интеграла перекрывания в реальной молекуле к интегралу перекрывания в гипотетической молекуле сравнения, т. е. сравним реальную молекулу с молекулой, состоящей из тех же атомов, для которой $t=0$ (связь полагается идеально гомеополярной), а межъядерное расстояние равняется сумме ковалентных радиусов атомов, образующих связь. Степень ионности i для связей с s - или p -электронами определяется по уравнению:

$$i = 1 - \frac{\sum A_j S_j - \frac{1}{2} \sum A_{j'} (S_{j'})^2 + 0,82 \sum S_k}{\sum A_j S'_j - \frac{1}{2} \sum A_{j'} (S'_{j'})^2 + 0,82 \sum S'_k}, \quad (10)$$

где $A=1$ для S_{s-s} , 1,72 для $S_{s-p\sigma}$ и $S_{p\sigma-p\sigma}$, 0,82 для $S_{p\pi-p\pi}$. Член $1/2 \sum A_{j'} (S_{j'})^2$ выражает отталкивание несвязывающих электронов. Числитель относится к реальной молекуле, а знаменатель — к молекуле сравнения.

Этим способом Бацанов и Дураков вычислили степени ионности связей в 32 гидридах и галогенидах¹⁹. Они получили результаты, довольно хорошо совпадающие с данными, найденными из измерения дипольных моментов²⁰.

5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАИБОЛЕЕ ВЫГОДНОЙ ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТ В МОЛЕКУЛЕ

Наиболее распространенный способ нахождения гибридных орбит как линейной комбинации исходных атомных орбит состоит в нахождении углов θ и φ , при которых значение функции максимально. Атомные орбиты выбираются с учетом симметрии молекулы²¹. При этом пренебрегают различием в радиальных частях орбит.

Интегралы перекрывания позволяют более объективно судить о наиболее выгодной гибридизации в каждом конкретном соединении, поскольку они учитывают не только различия в угловых и радиальных частях атомных орбит, но и межатомные расстояния в молекуле.

На двух примерах покажем, как могут различаться радиальные части слейтеровских s -, p - и d -орбит. Для никеля ($3d^9 4p$) максимальное значение радиальной части для $3d$ -орбиты составляет 1,25 атомных единиц (а. е.), а для $4s$ - или $4p$ -орбиты оно составляет 3,7 а. е. Для 6-валентной серы ($3s 3p^3 3d^2$) максимальное значение радиальных частей для $3p(3s)$ и $3d$ -орбит равняется 1,46 и 5,45 а. е.²²

Интегралы перекрывания дают иные соотношения для относительной устойчивости различных конфигураций, чем критерий Полинга по максимальным значениям угловых частей гибридных функций. По Полингу, октаэдрическая конфигурация $d^2 sp^3$ должна быть устойчивее тетраэдрической sp^3 в 1,5 раза. в квадратной sdp^2 в 1,2 раза. Квадратная конфигурация должна быть устойчивее тетраэдрической в 1,35 раза.

Расчет интегралов перекрывания для соединений никеля при $\rho=6,0$ и $t=0$ показывает, что октаэдрическая конфигурация прочнее тетраэдрической всего на 15%, а квадратной — на 10%. Ход интегралов перекрывания при различных значениях ρ и t показывает, что перекрывание гибридных орбит никеля с орбитами лигандов при различных конфигурациях молекулы в большинстве случаев одинаково²². Это же имеет место и для соединений других элементов.

В заключение остановимся на возможности построения гибридных орбит с учетом их максимального перекрывания с орбитами лигандов²³. Этот метод, который можно назвать методом максимального перекрывания, дает систему связывающих и несвязывающих гибридных орбит в виде линейной комбинации атомных орбит для данной конфигурации молекулы.

Рассмотрим молекулу MX_k . Обозначим: $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ — валентные орбиты центрального атома; $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_k$ — валентные орбиты лигандов ($n \geq k$). Гибридные орбиты M ищем в виде ЛКАО*: $\Psi_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} \Phi_i$

* ЛКАО — линейная комбинация атомных орбит.

так, чтобы сумма интегралов перекрывания всех найденных гибридных орбит с соответствующими орбитами лигандов

$$\sum_{i=1}^{\kappa} \langle \Psi_i \Theta_i \rangle = \sum_{i=1}^{\kappa} \sum_{j=1}^{\kappa} a_{ij} \langle \Phi_i \Theta_j \rangle$$

была максимальной.

Сначала рассматривается перекрывание всех валентных орбит центрального атома со всеми валентными орбитами лигандов, которые могут принимать участие в связях с центральным атомом. Затем решается система линейных уравнений для нахождения коэффициентов для связывающих и несвязывающих орбит с учетом их нормировки и взаимной ортогональности. Количество уравнений зависит от числа связей в молекуле и от количества валентных орбит центрального атома.

Например, в молекуле ClF_3 атом хлора имеет 9 валентных орбит: одну s -, три p - и пять d -, на которых располагается семь электронов. Молекула ClF_3 имеет Т-образное строение (симметрия C_{2v})²⁴. Из этих семи электронов три принимают участие в образовании трех σ -связей с тремя атомами фтора, а остальные четыре занимают попарно две несвязывающие σ -орбиты, которые ортогональны ко всем связывающим орбиталям. Матрица перекрывания для этой молекулы имеет следующий вид (без учета различия в радиальных частях sp - и d -орбит хлора):

$$R = \begin{matrix} & \begin{matrix} \Theta_1 & \Theta_2 & \Theta_3 \end{matrix} \\ \left\{ \begin{array}{l} s \\ p_z \\ p_x \\ d_z^2 \\ dx^2 - y^2 \\ p_y \\ d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{array} \right. & \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & -\sqrt{3} \\ \sqrt{5} & -\frac{1}{2}\sqrt{5} & -\frac{1}{2}\sqrt{5} \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{15} & -\frac{1}{2}\sqrt{15} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \end{matrix}$$

Из рассмотрения этой матрицы видно, что перекрывание p_y -, d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбит хлора со всеми лигандами равно нулю; следовательно, они не принимают участия в связывающих гибридных орбиталях. В образовании σ -связей могут принимать участие p_z -, p_x -, d_z^2 - и $dx^2 - y^2$ -орбиты хлора.

Из этих пяти орбит образуется пять линейных комбинаций. Три из них будут связывающими σ -орбиталями и две — несвязывающими. Несвязывающие орбиты находятся из условия минимума их перекрывания со всеми атомами фтора. Затем строятся три связывающие σ -орбиты, ортогональные к несвязывающим. Последний этап вычислений по методу максимального перекрывания состоит в нахождении таких линейных комбинаций связывающих орбит, которые бы имели максимальное перекрывание со всеми лигандами.

Расчет показывает, что эти три наилучшие гибридные σ -орбиты Cl, соответствующие максимальному перекрыванию со всеми p -орбиталями атомов F, имеют следующий вид²³:

$$\psi_1 = 0,385s + 0,588p_z + 0,708d_z^2 + 0,089d_{x^2-y^2}$$

$$\psi_2 = 0,708p_x + 0,316s + 0,039p_z - 0,278d_z^2 + 0,568d_{x^2-y^2}$$

$$\psi_3 = -0,708p_x + 0,316s + 0,039p_z - 0,278d_z^2 + 0,568d_{x^2-y^2}$$

На каждой из этих трех орбит помещается по одному электрону от атома Cl и по одному от каждого из атомов F, что дает три σ -связи.

Ценность метода заключается в том, что он позволяет находить наиболее выгодные орбиты, с точки зрения их максимального перекрывания, не для абстрактной конфигурации, а для конкретной молекулы, с учетом ее строения, межатомных расстояний и эффективных зарядов атомов.

Молекулярные орбиты, находимые по методу максимального перекрывания, не уступают по точности орбитам, рассчитанным с самосогласованием, если соблюдается пропорциональность между интегралами перекрывания и обменными²⁵. В общем случае, они с успехом могут применяться в качестве исходных орбит для дальнейших расчетов по методу самосогласованного поля.

Недавно было дано обобщение метода максимального перекрывания, заключающееся в замене условия максимума суммы интегралов перекрывания условием максимальной суммы квадратов интегралов перекрывания^{25, 26}. Эта общая постановка задачи не требует допущения о наличии пропорциональности между полной энергией молекулы и перекрыванием. Однако в этом случае необходимо привлечение дополнительных данных о связи между энергией и перекрыванием, что значительно снижает практическую ценность метода.

При допущении пропорциональности между энергией и перекрыванием оба условия максимальной (суммы или суммы квадратов интегралов перекрывания) приводят к одинаковым результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Вестник АН СССР, 1959, № 6.
2. L. Pauling, I. Sherman, J. Am. Chem. Soc., 59, 1450 (1937).
3. M. Wolfsberg, L. Helmholz, J. Chem. Phys., 20, 837 (1953).
4. J. Kiga и другие, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 79 (1958).
5. M. Kotani и другие, Tables of Molecular Integrals, Tokyo, 1955.
6. R. Mulliken, C. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
7. H. Jaffé, Там же 21, 258 (1953).
8. R. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
9. L. Sutton, Tables of Interatomic Distances, London, 1958.
10. F. Cotton, J. Chem. Phys., 35, 228 (1961).
11. R. Mulliken, C. Rieke, J. Phys. Chem., 56, 295 (1952).
12. H. Jaffé, G. Doak, J. Chem. Phys., 21, 196 (1953).
13. Г. Г. Джаффе, Усп. химии, 26, 1060 (1957).
14. Г. Б. Боккий, Л. А. Атовмян, Т. С. Ходашева, ДАН, 128, 78 (1959).
15. В. М. Волков, М. Е. Дяткина, ДАН, 134, 351 (1960).
16. C. Coulson, G. Lester, J. Chem. Soc., 1956, 3650.
17. R. Belford, G. Belford, J. Chem. Phys., 34, 1330 (1961).
18. Я. К. Сыркин, В. И. Белов, ЖФХ, 23, 664 (1949).
19. С. С. Бацанов, В. И. Дураков, Журн. структ. химии, 1, 353 (1960).
20. L. Pauling, J. Phys. Chem., 56, 361 (1952).
21. М. Г. Ширмазан, Канд. диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1950.
22. D. Craig и другие, J. Chem. Soc., 1954, 354.
23. J. Murrell, J. Chem. Phys., 32, 767 (1960).
24. T. Smith, Там же, 21, 609 (1953).
25. P. Lykos, H. Schmaising, Там же, 35, 288 (1961).
26. T. Gilbert, P. Lykos, Там же, 34, 2199 (1961).

Ин-т общей и неорганической химии
АН СССР им. Н. С. Курнакова