

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1986

ТОМ LV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128

КОНЦЕПЦИИ ВИБРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ*Берсукер И. Б.*

Освещены химические аспекты новой концепции строения и свойств молекул и кристаллов — концепции вибронных взаимодействий, в которой на основе отказа от раздельного описания движения электронов и ядер учитывается смешивание электронных состояний ядерными смещениями. Рассмотрены приложения этой концепции к описанию вибронного строения с помощью орбитальных вибронных констант, вибронной реакционной способности и химической активации при координировании, к электрон-конформационным взаимодействиям. Показано, что концепция вибронных взаимодействий создает основу для более глубокого понимания происхождения строения и превращений молекулярных систем.

Библиография — 48 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1057
II. Вибронные взаимодействия . . . . .	1059
III. Описание молекулярного строения с помощью орбитальных вибронных констант . . . . .	1062
IV. Вибронная реакционная способность и химическая активация при координировании в катализе . . . . .	1065
V. Электрон-конформационные взаимодействия. Приложения к металлоопорфинам и гемсодержащим белкам . . . . .	1076

## I. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, строение и свойства молекулярной системы определяются движением ее электронов и ядер, их взаимодействием между собой. Основные законы, управляющие этим движением, были установлены в 30-х годах непосредственно после открытия квантовой механики. Из-за математических трудностей при квантовомеханическом описании свойств молекул вводятся ограничивающие, но физически обоснованные приближения. Наиболее общим из них является адиабатическое приближение Борна — Опенгеймера (см., например, [1, 2]), согласно которому, ввиду очень большого различия в массах электронов и ядер, и, следовательно, существенного различия в скоростях их движения, для каждого мгновенного положения ядер успевает установиться стационарное движение электронов. Другими словами, электроны безинерционно (адиабатически) следуют за движением ядер, а последние движутся в усредненном поле, созданном электронами.

Как легко видеть, в этом приближении электронам отводится лишь общая («классическая») роль источников среднего электростатического поля — в описании движения ядер детали электронного строения не фигурируют.

© Издательство «Наука»,  
«Успехи химии», 1986 г.

В те же 30-е годы были поняты и некоторые наиболее яркие отклонения от адиабатического приближения. В 1934 г. Л. Д. Ландау в беседе с Э. Теллером впервые высказал идею о том, что при наличии электронного вырождения (двух или нескольких орбитальных электронных состояний с одинаковой энергией) ядерная конфигурация может оказаться неустойчивой и самопроизвольно деформироваться. Эта идея, впоследствии проверенная Яном и Теллером для всех типов (нелинейных) молекул, легла в основу теоремы Яна — Теллера, следствия из которой широко используются в настоящее время для анализа строения и свойств многоатомных систем [1—5]. При наличии так называемого эффекта Яна — Теллера электроны не следуют адиабатически за ядрами, и состояние последних определяется не средним полем электронов, а его деталями, зависящими, в частности, от характера вырождения. Возникающая при этом сложная связь между электронным и ядерным движением является первым и весьма существенным отклонением от адиабатического приближения. Отметим, что случаи вырождения в основном состоянии молекулы сами по себе довольно часты, и их число сильно увеличивается с учетом возбужденных состояний (без которых невозможно достаточно полное исследование строения и свойств молекул).

В 1957 г. Опик и Прайс [6] впервые отметили, что явления, аналогичные эффекту Яна — Теллера могут иметь место при наличии квазивырождения (псевдовырождения), когда при некоторой ядерной конфигурации остова электронные уровни энергии достаточно близки, но не совпадают, как в случае вырождения (псевдоэффект Яна — Теллера). В критерии такого псевдовырождения входит соотношение между тремя параметрами системы, так что понятие близости электронных энергий становится относительным (подробнее см. ниже). Поэтому псевдоэффект Яна — Теллера в принципе охватывает все без исключения молекулярные системы, и вопрос состоит только в том, что в некоторых из них эффект мал и им можно пренебречь.

Теория эффекта и псевдоэффекта Яна — Теллера и ее приложения начали интенсивно развиваться в начале 60-х годов и выросли в новое направление в физике и химии молекул и кристаллов, в литературе довольно часто встречающееся под общим названием эффекта Яна — Теллера (хотя более адекватным представляется название «вибронные эффекты»). Области приложений этих эффектов охватывают всю спектроскопию, начиная с мессбауэровской через ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области ко всему диапазону радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР, ЯКР), поляризумость и магнитную восприимчивость, кристаллохимию и кристаллофизику, включая такие важные разделы как природа образования кристаллических структур, структурные фазовые переходы в сегнетоэлектричестве, и реакционную способность (правила орбитальной симметрии).

В последние годы начало развиваться новое направление, в котором вибронные взаимодействия учитываются для объяснения происхождения эффектов взаимного влияния молекулярных групп при их химическом связывании (координировании), как в случае химических реакций, так и, особенно, в случае влияния катализатора [3, 7—10]. Это направление вносит принципиально новые элементы в учет эффектов вибронного взаимодействия, распространяя их на случай молекулярных превращений. С включением этого направления подход в целом становится концепцией, с определенной точки зрения анализирующей все молекулярные свойства, включая их превращения. В основе этой концепции в плане математическом лежит отказ от адиабатического приближения, или последовательный учет вибронных взаимодействий (см. ниже). В плане более глубокого общего понимания явлений новая концепция более последовательно учитывает роль электронов и деталей электронного строения при формировании ядерной конфигурации и ее динамики, и влияние последних на спектральные, стереохимические свойства и реакционную способность молекул.

В некотором смысле последовательное «внедрение» этой концепции в химию развивает новый, более адекватный образ мышления у исследователей. Действительно, во всех курсах строения молекул излагается адиабатическое приближение, согласно которому электроны адиабатически следуют за ядрами, а последние движутся в среднем поле электронов, и за весьма редким исключением не упоминается о том, что в большинстве случаев такое представление неверно. Тем самым у исследователей, по нашему мнению, создается мешающий стереотип, согласно которому электронам, как отмечалось, отводится классическая роль источников электростатического поля и полностью игнорируются весьма важные детали электронного строения валентной оболочки, обвязанные квантовым эффектом. При этом теряется и понимание того, каким образом изменения строения валентной оболочки молекулы приводят к изменению ядерной конфигурации, теряется правильное понимание природы химических превращений. Новая концепция, основанная на неадиабатичности взаимодействий электронов и ядер (учитываемом посредством вибронного смешивания различных электронных состояний), ориентирует мышление исследователей на более адекватное отражение строения и свойств многоатомных систем и их химических превращений.

В настоящем обзоре кратко охарактеризована сущность концепции вибронных взаимодействий и некоторые аспекты ее приложений в современной химии. Анализируя последние, мы вынуждены из-за ограничения объема довольствоваться лишь примерами из химической реакционной способности и активации в катализе, электрон-конформационными эффектами. При этом остаются в стороне многочисленные приложения этой концепции в спектроскопии, получившие особенно широкое развитие в виде новых разделов в электронной спектроскопии и ЭПР, а также вопросы кристаллохимии, структурных ян-теллеровских фазовых переходов и сегнетоэлектричества (кооперативные эффекты). Читатель может найти эти и другие интересующие его аспекты этого направления в литературе (см. [1—4] и подробную библиографию в [5]).

## II. ВИБРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Приведем сначала некоторые общие уравнения, которые помогут нам ввести соответствующую терминологию и обозначения. Рассмотрим стационарное уравнение Шредингера для молекулярной системы  $H\Psi = E\Psi$  и представим гамильтониан  $H$  в виде суммы трех слагаемых:

$$H = H_Q + H_r + V(r, Q) \quad (1)$$

где  $H_r$  — часть гамильтониана, зависящая только от координат электронов,  $H_Q$  — оператор кинетической энергии ядер,  $V(r, Q)$  — оператор электрон-ядерных и ядер-ядерных взаимодействий ( $r$  и  $Q$  обозначают совокупности координат электронов и ядер соответственно).

Предположим, что найдено решение уравнения Шредингера при фиксированных положениях ядер ( $H_Q = 0$ ):

$$[H_r + V(r, Q)]\varphi_k(r, Q) = \varepsilon_k(Q)\varphi_k(r, Q) \quad (2)$$

В этом случае уровни энергии  $\varepsilon_k(Q)$  и волновые функции  $\varphi_k(r, Q)$  зависят от координат ядер как от параметров. Полную волновую функцию  $\Psi(r, Q)$  можно искать в виде разложения по системе функций  $\varphi_k(r, Q)$ :

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \cdot \varphi_k(r, Q) \quad (3)$$

Подставляя  $\Psi(r, Q)$  в уравнение  $H\Psi = E\Psi$  и учитывая формулу (2), получим бесконечную систему уравнений для функций  $\chi(Q)$ :

$$[H_Q + \varepsilon_m(Q) - E]\chi_m(Q) - \sum_k A_{mk}\chi_k(Q) = 0 \quad (4)$$

$$m = 1, 2, \dots$$

Здесь  $A_{mk}$  — матричные элементы так называемого оператора неадиа-

батичности. Эти величины зависят от производных функций  $\varphi_j(r, Q)$  по координатам ядер  $Q$  (см. [2], с. 14). Заметим, что здесь идет речь о проявлении неадиабатичности, связанной с перемешиванием различных электронных состояний.

Если электронные функции слабо зависят от координат ядер  $Q$ , то члены  $A_{mk}$  в (4) малы и ими можно пренебречь. Тогда система уравнений (4) примет вид:

$$[H_Q + \varepsilon_m(Q) - E] \chi_m(Q) = 0, \quad m = 1, 2, \dots \quad (5)$$

Для каждой электронной волновой функции можно построить  $\Psi_m(r, Q)$  в виде произведения:

$$\Psi_m(r, Q) = \varphi_m(r, Q) \chi_m(Q)$$

Функция  $\chi_m(Q)$  имеет смысл волновой функции, описывающей движение ядер. В этом и состоит адиабатическое приближение.

Обсудим природу адиабатического приближения с другой точки зрения. Разложим оператор  $V(r, Q)$  в ряд по малым смещениям  $Q$  в окрестности точки  $Q=0$ :

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Z_{\beta} + \dots \quad (6)$$

Отличные от нуля слагаемые в этой формуле (линейные, квадратичные и т. д.) называются операторами электронно-колебательного или, сокращенно, вибронного взаимодействия. При решении электронного уравнения Шредингера с учетом только нулевого члена разложения (6)  $V(r, 0)$  получают волновые функции  $\varphi(r, 0)$  и уровни энергии  $\varepsilon(0)$  не зависящие от  $Q$  (простое адиабатическое приближение). При малых смещениях ядер  $Q$  зависимость электронной волновой функции от  $Q$  определяется по теории возмущений матричными элементами линейных членов вибронного взаимодействия

$$F_{\alpha}^{(ij)} = \left\langle \varphi_i(r, 0) \left| \left( \frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \right| \varphi_j(r, 0) \right\rangle \quad (7)$$

которые получили название линейных вибронных констант. Следовательно, простое адиабатическое приближение эквивалентно пренебрежению вибронным взаимодействием. С другой стороны, последовательный учет вибронного взаимодействия автоматически учитывает и неадиабатичность. Можно показать [2], что физический смысл этого вывода сохраняется и в полном адиабатическом приближении.

Таким образом, в общем случае учет вибронного взаимодействия приводит к тому, что полная волновая функция представляется в виде выражения (3), включающего возбужденные состояния. Другими словами, вибронные взаимодействия «перемешивают» основное и возбужденные электронные состояния молекулы, полученные в простом адиабатическом приближении при фиксированных положениях ядер.

Критерием применимости адиабатического приближения может служить сильное неравенство:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \gg \hbar\omega \quad (8)$$

где  $\hbar\omega$  — квант колебаний в основном электронном состоянии, а  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$  — наименьшая энергия электронного возбуждения.

Если критерий (8) выполнен, то учет вибронных членов в разложении (6) приводит лишь к небольшим поправкам к величинам, найденным в адиабатическом приближении. Если же этот критерий не выполняется, то учет вибронных взаимодействий приводит к качественно новым эффектам. Для классификации и анализа этих эффектов удобно использовать поверхности (или кривые) адиабатических потенциалов, т. е. энергии электронных термов как функции от ядерных смещений. На рис. 1 представлены три типа адиабатических потенциалов в области пересечения или близости двух электронных термов (для удобства рассмотрен одномерный случай). Наиболее существенное нарушение

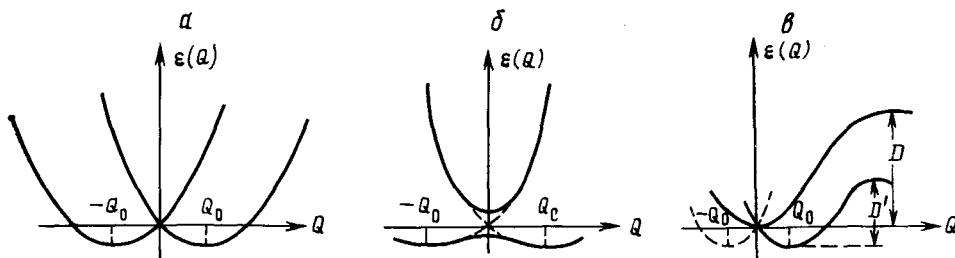


Рис. 1. Схематическое изображение трех основных случаев вибронных эффектов: *а* — случай вырождения (эффект Яна — Теллера), *б* — случай псевдовырождения (псевдо-эффект Яна — Теллера), *в* — случай электронной перестройки или вибронные эффекты) на больших расстояниях

критерия адиабатичности происходит при  $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$  (случай вырождения электронного состояния), когда неравенство (8) не выполняется ни при каких значениях  $\hbar\omega$ . Для этого случая Ян и Теллер на основе идеи Ландау доказали теорему, согласно которой (в современной формулировке) в точке электронного вырождения (т. е. в ядерной конфигурации, при которой энергии двух или нескольких электронных состояний совпадают) адиабатические потенциалы не имеют минимума (рис. 1, *а*) и, следовательно, ядерная конфигурация неустойчива.

На рис. 1 показано также, что минимумы адиабатического потенциала соответствуют искаженным конфигурациям. Это, однако, не означает, что при прямых измерениях можно обнаружить искаженную конфигурацию ядер вместо высокосимметричной. В действительности этих минимумов всегда два или несколько (иногда бесконечное число — континuum из минимумов), они эквивалентны по энергии и дополняют друг друга таким образом, что в целом сохраняется исходная симметрия. Поэтому так называемый эффект Яна — Теллера сводится не просто к искажению геометрии молекулы, а к весьма сложной динамике ядерного остова, из которой вытекает целая гамма новых эффектов и закономерностей [1—5]. Игнорирование этого обстоятельства привело к тому, что примерно до 1960 г. все попытки непосредственно обнаружить искажения системы, связанные с эффектом Яна — Теллера, вообще говоря, оказались безуспешными. К этому времени нами (см. [1—3]) было выявлено одно из наиболее ярких проявлений сложной динамики молекулярных систем с учетом вибронных эффектов — наличие пульсирующих движений, при которых молекула самопроизвольно (и с определенной частотой) меняет свою конфигурацию между соответствующими различным эквивалентным минимумам адиабатического потенциала (подобным приведенным на рис. 1, *а*). Это новое явление вместе с выявленными эффектами и закономерностями на его основе (и приложениями) было зарегистрировано (в 1978 г.) в СССР как научное открытие № 202 [11].

Ситуация, аналогичная той, которая реализуется в случае  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ , имеет место в точке ядерной конфигурации, где уровни энергии  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  достаточно близки (псевдоэффект Яна — Теллера, рис. 1, *б*). Здесь, наряду с эффектами, которые являются следствием теоремы Яна — Теллера, появляются некоторые новые закономерности [1—5].

Отметим, что близость энергий, имеющая место при ядерных смещениях в некотором направлении  $Q$ , является относительной характеристикой. Недавно было показано [12—14], что смешивание электронных состояний является единственным источником динамической неустойчивости молекулярных систем (и что оно может быть весьма существенным и при больших разностях  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sim 10$  эВ). Этот результат имеет большое значение для интерпретации стереохимических свойств молекулярных систем [3, 15] и переходных состояний химических реакций [3, 12], для объяснения природы структурных (в том числе сегнетоэлектрических) фазовых переходов в кристаллах [16, 17], «пластичности»

координационной сферы некоторых переходных металлов, а также дисторсионных изомеров [18, 19].

И, наконец, в последнем случае, представленном на рис. 1, в, могут возникать эффекты, которые проявляются на больших расстояниях от точки вырождения (или псевдовырождения). Различные ситуации, относящиеся к этому случаю, обсуждаются ниже более подробно.

### III. ОПИСАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОРБИТАЛЬНЫХ ВИБРОННЫХ КОНСТАНТ

Из сказанного выше следует, что эффекты вибронного смешивания различных электронных состояний определяются вибронными константами (7). Запишем их в более удобной форме, используя свойства симметрии молекул. Если в качестве координат смешений ядер в разложении (6) взять обобщенные координаты симметрии (или нормальные координаты)  $Q_{\Gamma\gamma}$ , преобразующиеся по строке  $\gamma$  неприводимого представления  $\Gamma$  точечной группы симметрии молекулы, то линейная вибронная константа запишется в виде:

$$F_{\bar{\Gamma}\gamma}^{(\Gamma\gamma, \Gamma'\gamma')} = \left\langle \Gamma\gamma \left| \left( \frac{\partial V}{\partial Q_{\bar{\Gamma}\gamma}} \right)_0 \right| \Gamma'\gamma' \right\rangle \quad (9)$$

где через  $|\Gamma\gamma\rangle$  и  $|\Gamma'\gamma'\rangle$  обозначены электронные волновые функции при фиксированных положениях ядер, преобразующиеся по соответствующим строкам неприводимого представления. Если смешиваемые состояния не вырождены, то в представлениях  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  имеется всего по одной строке  $\gamma$  и  $\gamma'$ . В этом случае и  $\bar{\Gamma}$  невырождено, и обозначения строки  $\gamma$  в  $F_{\bar{\Gamma}}^{(\Gamma, \Gamma')}$  опускаются. Если же одно или оба этих состояния вырождены, то существует несколько вибронных констант, соответственно числу возможных комбинаций строк представлений. Эти константы, однако, отличаются между собой лишь численным множителем (коэффициентом Клебша — Гордана), известным из таблиц (см. [2, 3]). Поэтому вибронное смешивание двух (любых) состояний по существу описывается одной вибронной константой.

Заметим, что некоторые из вибронных констант имеют вполне ясный физический смысл. В частности, диагональная линейная вибронная константа  $F_{\bar{\Gamma}}^{(\Gamma\Gamma)} \equiv F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$  равна силе, с которой электронная оболочка в состоянии  $\Gamma$  деформирует остов в направлении симметризованного (нормального) смещения  $\bar{\Gamma}$ . Очевидно, что молекула находится в равновесном (но не обязательно устойчивом) состоянии при  $F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = 0$  для всех  $\bar{\Gamma}$ .

Наряду с линейными вибронными константами можно ввести квадратичные, кубические и т. д. вибронные константы. Определим, например, квадратичные вибронные константы. Запишем для этого общее выражение матричного элемента коэффициента квадратичных членов в разложении (6) в виде:

$$K_{0\bar{\Gamma}\gamma}^{(\Gamma\Gamma')} (\Gamma_1 \times \Gamma_2) = \frac{1}{2} \left\langle \Gamma \left| \left\{ \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\Gamma_1} \partial Q_{\Gamma_2}} \right)_0 \right\}_{\bar{\Gamma}\gamma} \right| \Gamma' \right\rangle \quad (10)$$

Здесь фигурные скобки означают тензорную свертку, т. е. комбинацию вторых производных по координатам  $Q_{\Gamma_1\gamma_1}$  и  $Q_{\Gamma_2\gamma_2}$ , которая преобразуется по строке  $\gamma$  представления  $\bar{\Gamma}$ , содержащегося в произведении представлений  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ . Полносимметричная часть диагонального элемента (10) (которую мы обозначим через  $K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$ ) имеет вполне ясный физический смысл: она определяет кривизну адиабатического потенциала (силовую константу) системы  $K_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$ , соответствующую координатам  $Q_{\bar{\Gamma}}$  [2, 3]:

$$K_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma} - 2 \sum'_{\Gamma'} |F_{\bar{\Gamma}}^{(\Gamma\Gamma')}|^2 / \Delta_{\Gamma'\Gamma} \quad (11)$$

где  $\Delta_{\Gamma\Gamma}$  равна полуразности энергий состояний  $\Gamma$  и  $\Gamma'$ :  $\Delta_{\Gamma\Gamma} = (\frac{1}{2})(\varepsilon_{\Gamma'} - \varepsilon_{\Gamma})$ . Поэтому, сохранив за  $K_{0\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$  прежнее название кривизны поверхности или силовой константы (кривизна поверхности в точке равновесия, где  $F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = 0$ , совпадает с силовой константой), мы назовем все остальные матричные элементы (10) (а именно, неполносимметричные части  $\bar{\Gamma} \neq A_1$  диагональных элементов  $\Gamma = \Gamma'$  и все недиагональные элементы) квадратичными вибронными константами и обозначим их через  $G_{\bar{\Gamma}}^{(\Gamma\Gamma')}$  ( $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ ).

Подобным же образом можно ввести кубические вибронные константы, часть из которых (или их комбинации) вносят непосредственный вклад в ангармонизм системы.

Существенный шаг в сторону химических приложений теории вибронных взаимодействий можно сделать посредством введения орбитальных вибронных констант. В рамках метода молекулярных орбиталей (МО) можно ввести линейные, квадратичные и т. д. вибронные константы для каждого орбитального состояния. Для этого обозначим уровни энергии МО и волновые функции МО через  $\varepsilon_i$  и  $\psi_i(\mathbf{r})$ , соответственно, и воспользуемся аддитивностью оператора электрон-ядерного взаимодействия ( $N$  — число ядер):

$$V = \sum_i V_i(\mathbf{r}_i); V_i(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (12)$$

Тогда линейная орбитальная вибронная константа (ОВК), по аналогии с интегральной константой (8), определяется по формуле:

$$f_{\bar{\Gamma}}^{(i)} = \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) \left| \left( \frac{\partial V_i}{\partial Q_{\bar{\Gamma}}} \right)_0 \right| \psi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (13)$$

Точно так же, по аналогии с (9), орбитальные матричные элементы квадратичных членов вибронного взаимодействия запишутся в виде:

$$k_{0\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^{(i)}(\Gamma_1 \times \Gamma_2) = \frac{1}{2} \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) \left| \left\{ \left( \frac{\partial^2 V_i}{\partial Q_{\Gamma_1} \partial Q_{\Gamma_2}} \right)_0 \right\}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}} \right| \psi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (14)$$

Здесь тоже полносимметричная часть диагонального элемента  $i=j$  с  $\bar{\Gamma}=A_1$  и  $\Gamma_1=\Gamma_2=\bar{\Gamma}$ ,  $k_{0\bar{\Gamma}}^{(i)} \equiv k_{0\bar{\Gamma}}^i$  вносит непосредственный вклад в орбитальную силовую константу, а неполносимметричные (для вырожденных МО) и недиагональные элементы являются орбитальными квадратичными вибронными константами  $g_{\bar{\Gamma}}^{(i)}(\Gamma_1 \times \Gamma_2)$ .

Обратимся к физическому смыслу орбитальных констант. Прежде всего можно видеть, что диагональная линейная ОВК  $f_{\bar{\Gamma}}^{(i)} \equiv f_{\bar{\Gamma}}^i$  имеет смысл силы, с которой электрон, расположенный на  $i$ -ой МО, деформирует исходную ядерную конфигурацию в направлении симметризованной координаты  $Q_{\bar{\Gamma}}$  (или  $Q_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}$  для вырожденных координат), за вычетом соответственной части отталкивания в этом направлении (см. (12)). Орбитальные компоненты трудно определить из экспериментальных данных непосредственно. Поэтому представляет интерес найти связь этих орбитальных вкладов с соответствующими интегральными величинами для молекулы в целом. Это можно сделать с помощью теоремы сложения [7, 9], согласно которой

$$F_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^{\Gamma} = \sum_i q_i^{\Gamma} f_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^i \quad (15)$$

где  $q_i^{\Gamma}$  — числа заполнения МО (0, 1 или 2) в состоянии  $\Gamma$  молекулы. Иными словами, общая сила, с которой электронная оболочка воздейстует на ядерный остов (в некотором направлении  $Q_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}$ ), равна сумме вкладов от каждой МО. Аналогичное соотношение верно для диагональных квадратичных ОВК.

Вывод аналогичных соотношений для недиагональных ОВК более сложен, так как последние зависят от возбужденных состояний. В приближении «замороженных орбиталей» (в этом приближении при возбуждении  $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ , связанном с изменением состояния одного электрона  $i \rightarrow j$ , состояния остальных электронов не меняются) в работе [3] показано, что

$$F_{\Gamma\Gamma'}^{(1)} = f_{\Gamma\Gamma'}^{(ij)} \quad (16)$$

$$K_{\Gamma}^{\Gamma} = \sum_i q_i^{\Gamma} k_{\Gamma}^i \quad (17)$$

$$k_{\Gamma}^i = k_{0\Gamma}^i - 2 \sum_i' |f_{\Gamma}^{(ij)}|^2 / \Delta_{ji} \quad (18)$$

где  $\Delta_{ji} = (1/2)(\epsilon_j - \epsilon_i)$ .

Видно, что в приближении замороженных орбиталей недиагональные ОВК совпадают с полными вибронными константами, а силовые постоянные молекулы также могут быть представлены аддитивно через орбитальные вклады, хотя в последних участвуют и другие орбитали. Аналогичные формулы могут быть выведены для кубических и других ангармонических вкладов более высоких порядков.

Орбитальные вибронные константы дополняют данные об электронном строении молекул в одноэлектронном приближении МО (совокупность одноэлектронных уровней энергии и волновых функций — стационарная или статическая картина) важной информацией о воздействии электронов на ядерный остов (динамическая картина). Как известно, описание электронного строения молекул в терминах МО является в настоящее время наиболее адекватным и практически наиболее приемлемым. Оно дает возможность проанализировать химические процессы в удобных и наглядных образах, способствуя более глубокому пониманию их природы. Однако в этом приближении не учитывается влияние электронной оболочки на положения ядер, и поэтому неясно, будет ли конфигурация ядер равновесной при данном электронном распределении. Кроме того, из такой статической картины не видно, как изменится конфигурация ядер при изменении электронного строения.

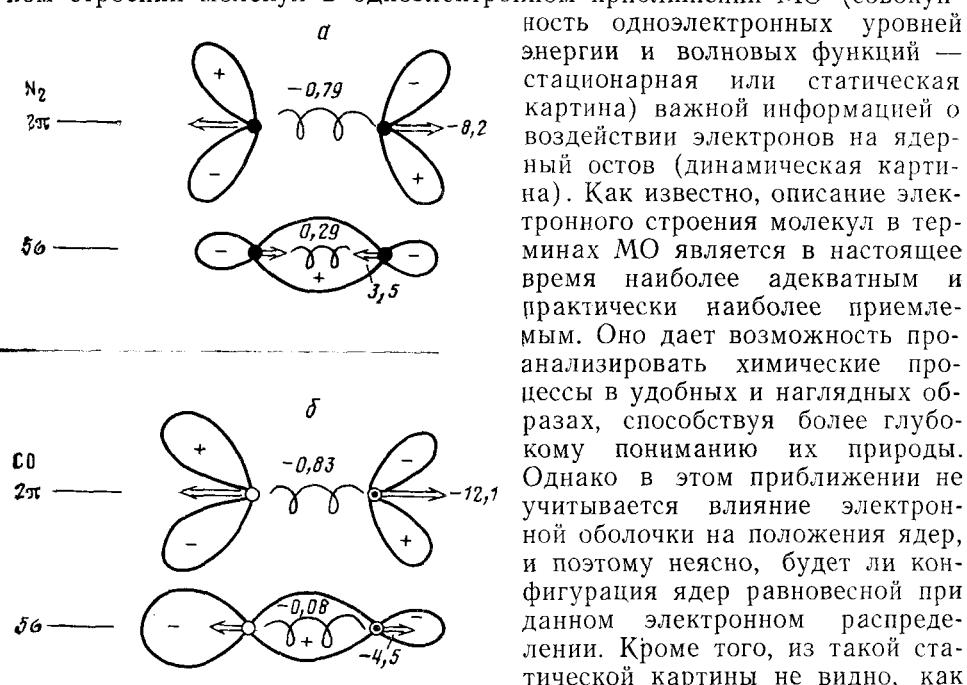


Рис. 2. Иллюстрация к вибронному строению молекул: *а* —  $5\sigma$ -ВЗМО (связывающая) и  $2\pi$ -НСМО (разрывающая) молекулы  $N_2$ ; *б* — ВЗМО и НСМО молекулы  $CO$ ; ВЗМО — слабо разрывающая, НСМО — сильно разрывающая. Вклад орбитальных электронов в деформирующую силу показан стрелками, цифры в  $10^{-4}$  дн; вклад в силовую константу показан пружиной, цифры в  $10^6$  дн/см

и силовые постоянные, соответствующие данному электронному строению. Особенно полезными оказываются орбитальные вибронные и силовые константы, характеризующие вклады отдельных МО в эти динамические характеристики. Зная орбитальные вибронные и силовые константы, можно заранее предсказать поведение ядерного остова при изменении электронного строения: изменение его равновесной конфигура-

ции, силовых постоянных, констант ангармоничности и т. д. Эти данные можно использовать для предсказания характера изменения реакционной способности. Орбитальные вибронные и силовые константы, таким образом, существенно дополняют статическое описание электронного строения в приближении МО.

На рис. 2 изложенная выше концепция строения многоатомных систем иллюстрируется на примерах верхних занятых МО (ВЗМО)  $5\sigma$  и нижних свободных МО (НСМО)  $2\pi$  простейших двухатомных молекул  $N_2$  и CO (численные характеристики этих МО обсуждаются в гл. IV). Из рис. 2 видно, что в молекуле  $N_2$  электрон, находящийся на  $5\sigma$ -МО, «тягивает» ядра с силой  $f_{R^{5\sigma}}(N_2) = 3,51 \cdot 10^{-4}$  дн ( $R$  — расстояние между ядрами), в то время как в молекуле CO электрон на аналогичной орбитали «расталкивает» ядра с силой  $f_{R^{5\sigma}}(CO) = -4,5 \cdot 10^{-4}$  дн. Электроны, находящиеся на  $2\pi$ -орбиталях, «расталкивают» ядра с силой  $f_{R^{2\pi}}(N_2) = -8,18 \cdot 10^{-4}$  дн и  $f_{R^{2\pi}}(CO) = -12,1 \cdot 10^{-4}$  дн.

Вклады в силовую постоянную (на рис. 2 показаны в виде пружины) равны следующим значениям (в дн/см):

	$5\sigma$	$2\pi$
$N_2$	$0,23 \cdot 10^{-6}$	$-0,73 \cdot 10^{-6}$
CO	$0,08 \cdot 10^{-6}$	$-0,83 \cdot 10^{-6}$

Из этих данных видно, прежде всего, что  $5\sigma$ -орбиталь в молекуле  $N_2$  связывающая, а в CO — разрыхляющая, в то время как  $2\pi$ -МО в обеих молекулах разрыхляющая. Кроме того, приведенные выше данные содержат количественную информацию о степени связывающего или разрыхляющего характера каждой МО и о вкладе ее в деформирующую силу и силовую постоянную связи. Как уже отмечалось, эта информация особенно цenna при анализе влияния перестройки электронной оболочки на поведение ядерного остова (см. гл. IV).

В случае многоатомных молекул орбитальные и силовые вибронные константы несут значительно более богатую информацию, чем простое представление о связывающем или разрыхляющем характере МО. Действительно, согласно правилам теории групп симметрии, орбитальная линейная вибронная константа  $f_{\bar{\Gamma}}^{(i)} = \langle i | (\partial V / \partial Q_{\bar{\Gamma}})_0 | i \rangle$  отлична от нуля, если произведение представлений  $\Gamma_i$  и  $\Gamma_j$ , по которым преобразуются  $i$ -ая и  $j$ -ая МО, содержит представление  $\bar{\Gamma}$ , соответствующее симметризованному направлению  $Q_{\bar{\Gamma}}$ . Для различных  $\Gamma_i$  и  $\Gamma_j$  представление  $\Gamma$  может быть любым. В случае  $i=j$  представление  $\Gamma$  содержится в симметризованном квадрате  $[\Gamma_i \times \Gamma_i]$ , поэтому, если  $i$ -ая МО невырождена, то представление  $\bar{\Gamma}$  полносимметрично. Другими словами, электроны на невырожденных МО деформируют молекулу, не меняя ее симметрии. В зависимости от знака  $f_{\bar{\Gamma}}^i$ , также МО являются либо связывающими, либо разрыхляющими. Для вырожденных МО произведение  $\Gamma_i \times \Gamma_j$  содержит, помимо полносимметричного, также неполносимметричные представления, так что электроны на вырожденных МО могут деформировать молекулу, меняя ее симметрию (в полном соответствии с эффектом Яна — Теллера [2]). Отметим также, что в соответствии с формулой (18), содержащей  $f_{\bar{\Gamma}}^{(i)}$ , «смягчение» молекулы, вносимое орбитальным электроном, может произойти в любом направлении (в зависимости от смешиваемых состояний  $i$  и  $j$  с малыми  $\Delta_{ji}$ ).

#### IV. ВИБРОННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИ КООРДИНИРОВАНИИ В КАТАЛИЗЕ

Вибронные эффекты могут существенно влиять на реакционную способность молекулярной системы. Действительно, как видно, например, из формулы (11), благодаря вибронному смешиванию кривизна адиабатического потенциала основного состояния уменьшается на величину  $F^2/\Delta$ . Очевидно, что уменьшение кривизны поверхности адиабатическо-

го потенциала ведет к уменьшению устойчивости (в пределе  $(F^2/\Delta > K_0)$  система становится неустойчивой) и к увеличению реакционной способности.

Последнее утверждение требует пояснений. Сначала необходимо дать количественное определение реакционной способности молекул, что само по себе является задачей весьма нелегкой. Очевидно, что реакционная способность должна характеризовать скорость элементарного акта химической реакции, и поэтому вполне естественно пытаться связать ее с энергией активации реакции. Последняя, однако, может зависеть не только от данной молекулы, но и от той, с которой данная вступает в реакцию.

Для исследования изменения реакционной способности данной молекулы под влиянием вибронных эффектов или изменения ее электронной структуры мы примем за меру ее реакционной способности в данной химической реакции величину  $D$  — энергию активации данной реакции, связанную с активацией рассматриваемой молекулы (см. обсуждение в работах [3, 10]). Для определения  $D$  необходимо знание восходящего участка кривой потенциальной энергии вдоль координаты реакции от ее минимума до максимума барьера. Сравнивая эти участки, построенные с учетом и без учета вибронных эффектов при прочих равных условиях, можно убедиться в том, что вибронные эффекты существенно снижают энергию активации реакции, протекающей вдоль активных в эф-

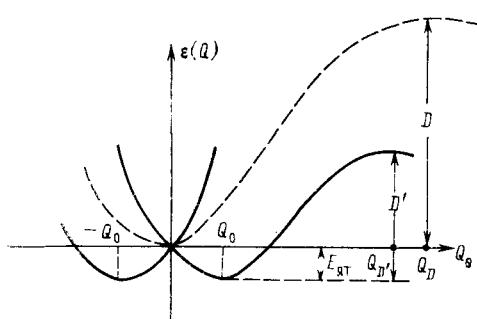


Рис. 3. Адиабатический потенциал в направлении активной в эффекте Яна — Теллера координаты  $Q_0$  на больших расстояниях, иллюстрирующий понижение энергии активации  $\Delta D = D' - D$  реакции, протекающей в этом направлении, по сравнению с той же реакцией в отсутствие эффекта Яна — Теллера (пунктирная кривая)

фекте или псевдоэффекте Яна — Теллера координат  $Q$ , т. е. вдоль смещений ядер, для которых вибронное смещивание электронных состояний максимально.

На рис. 3 этот вывод иллюстрируется для случая, когда в исходной высокосимметричной ядерной конфигурации  $Q=0$  имеет место эффект Яна — Теллера, и система не имеет в этой точке минимума энергии по отношению к ядерным смещениям, описываемым обобщенной координатой  $Q$ ; минимумы смещены в точки  $Q=\pm Q_0$ , в которых первоначальная ядерная конфигурация искажена. Легко видеть, что изменение энергии активации в этом случае может оказаться весьма существенным, ибо точки  $Q_0$  и  $Q_r$  не очень далеки друг от друга (искажения из-за эффекта Яна — Теллера порядка десятых долей ангстрема, а расстояния до барьера активации обычно больше, но не намного; во всяком случае, они того же порядка величины).

В качестве примера рассмотрим реакции замещения или мономолекулярного распада в октаэдрическом комплексе переходного металла, обладающего двукратно вырожденным  $E$ -термом, например, для двухвалентной меди, в случае которой наблюдается сильный эффект Яна — Теллера. В результате эффекта Яна — Теллера адиабатический потенциал системы имеет три минимума [1—4], в которых октаэдр вытянут вдоль тетрагональной оси, так что два лиганда на оси 4-го порядка находятся на большем расстоянии, чем четыре других. В тетрагональных координатах  $Q_0$  и  $Q_r$  [1, 2] искажение (вытягивание октаэдра) происходит вдоль координаты  $Q_0$ , являющейся, таким образом, координатой, вдоль которой происходит снижение энергии активации реакции (по сравнению с другими направлениями при прочих равных условиях).

Отсюда следует, что указанные реакции должны идти в направлении смещений  $Q_0$ , при которых два аксиальных лиганда удаляются

(а четыре экваториальных приближаются). Для мономолекулярной реакции это означает диссоциацию двух лигандов в *транс*-положении друг к другу, а для реакции замещения — замещение этих двух лигандов, приводящее к образованию *транс*-замещенных комплексов. Другими словами, при образовании (во время пульсаций) вытянутых октаэдров два лиганда в *транс*-положении оказываются слабее связанными и легче доступными атаке замещающих реагентов [20].

Этот результат полностью согласуется с известными экспериментальными данными, полученными при изучении поведения октаэдрических комплексов двухвалентной меди в растворе или в газовой фазе. Действительно, хорошо известно, что такие комплексы теряют в первую очередь два лиганда в *транс*-положении друг к другу, переходя при этом в квадратно-плоскостное строение, а в результате реакции замещения образуются только *транс*-замещенные комплексы (исключение составляют бидентантные лиганды, которые по необходимости могут образовать связи только в двух *цис*-положениях). С другой стороны, легко видеть, что в такой системе, если при прочих равных условиях эффект Яна — Теллера подавлен, то скорость реакции замещения значительно снизится; это также подтверждается экспериментально [21]. Согласно выводам теории, аналогичные эффекты следует ожидать для октаэдрических комплексов Cr (II), Mn (II), Ag (II) и других систем с *E*-термом.

Другим термам (или другим ядерным конфигурациям с *E*-термом) будут соответствовать другие механизмы рассматриваемой реакции. Их можно качественно оценить поискажениям, ожидаемым вследствие эффекта и псевдоэффекта Яна — Теллера. В частности, для тетраэдрической системы с *T*-термом (типа  $\text{CH}_4^+$ ), в которой в результате эффекта Яна — Теллера ожидается образование четырех минимумов адиабатического потенциала с одной вытянутой и тремя короткими связями, диссоциацию и замещение с пониженной энергией активации можно ожидать по этой удлиненной связи.

В несложных случаях можно получить и количественные оценки изменения реакционной способности молекул (понижения энергии активации химической реакции) за счет вибронных взаимодействий [7—10]. Рассмотрим приведенный выше пример октаэдрической системы с *E*-термом. Для анализа восходящего участка адиабатического потенциала вдоль координаты реакции его можно аппроксимировать многочленом третьей степени [3, 7—10]:

$$\varepsilon(Q) = aQ + bQ^2 + cQ^3 \quad (19)$$

Без учета вибронных эффектов кривая имеет минимум в начале координат, и  $\varepsilon(Q)$  описывается выражением

$$\varepsilon(Q) = \frac{1}{2}KQ^2 - \gamma Q^3 \quad (20)$$

где  $K$  — силовая константа, а с помощью  $\gamma$  учитываются отклонения от гармоничности. С учетом вибронных эффектов кривая принимает вид:

$$\varepsilon'(Q) = FQ + \frac{1}{2}K'Q^2 - \gamma'Q^3 \quad (21)$$

где  $F$  — линейная вибронная константа, соответствующая эффекту Яна — Теллера, которая для случая *E*-терма связана с энергией стабилизации  $E_{\text{ят}}$  (рис. 3) соотношением:  $E_{\text{ят}} = F^2/2K$ .

В рассматриваемом случае наибольший вклад в изменение формы адиабатического потенциала вдоль координаты  $Q_0$  вносят линейные члены вибронного взаимодействия [2]. Поэтому для оценки эффекта пренебрежем изменениями силовой константы и константы ангармонизма в этом направлении. Тогда  $K' = K$ ,  $\gamma' = \gamma$ , и для изменения энергии

активации  $\Delta D = D' - D$  получаем (более подробные выкладки приведены ниже):

$$\frac{\Delta D}{D} = -3p \left(1 - p + \frac{p^2}{3}\right) \quad (22)$$

где  $p = (4E_{\text{ят}}/3D)^{1/2}$ .

Видно, что изменение энергии активации благодаря эффекту Яна—Теллера весьма значительно. Например, для  $E_{\text{ят}}/D = 0,1$  получаем  $(\Delta D/D) \approx 0,7$ , т. е. энергия активации снижается на 70%. Подчеркнем, что такое уменьшение энергии активации происходит только в определенном направлении, а именно, в направлении активных в эффекте или псевдоэффекте Яна—Теллера координат (в рассматриваемом случае — в направлении координаты  $Q_6$ , для которой два лиганда в транс-положении удаляются). Поэтому можно утверждать, что при наличии сильных вибронных эффектов в одной или в обеих реагирующих системах механизм реакции диктуется этими эффектами.

Общий вопрос, который возникает из рассмотренной выше вибронной реакционной способности, заключается в следующем. Если известно, каким образом вибронные эффекты, уменьшая устойчивость, повышают реакционную способность, т. е. снижают энергию активации химических реакций в определенных направлениях, то нельзя ли посредством внешних воздействий (возмущений) изменять реакционную способность молекулы в нужном направлении. Иными словами, зная вибронное строение, может быть, можно, основываясь на концепции вибронных взаимодействий, разработать методы вибронной активации молекулярных систем. На этот вопрос можно дать утвердительный ответ, и один из методов исследования химической активации молекул, основанный на вибронной теории, рассматривается ниже.

Введенные в гл. III орбитальные вибронные константы и полученная на их основе картина вибронного строения молекул представляет хорошую основу для нового подхода к проблеме химических превращений, в частности, к более глубокому пониманию природы и к полу количественному описанию воздействий одной молекулярной системы на реакционную способность другой в процессе их взаимодействия между собой [7—10, 22—24]. Последнее обстоятельство особенно существенно в катализе, где координирование молекулы реагента к активному центру катализатора (гомогенного или гетерогенного) существенно меняет ее активность (реакционную способность) по отношению к химической реакции с другим атомом или молекулой (или мономолекулярной реакции распада). Ввиду важности этого каталитического аспекта проблемы и для более конкретного содержания изложения мы будем рассматривать здесь в основном вопрос об активации молекулярных систем при их взаимодействии с катализатором, хотя, как видно будет из дальнейшего, предлагаемый подход может быть использован и в других аспектах проблемы молекулярных превращений.

Как указывалось выше, диагональная линейная орбитальная вибронная константа  $f_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^i$  характеризует силу, о которой электрон на  $i$ -ой МО деформирует остов в направлении симметризованных смещений  $Q_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}$ , за вычетом доли силы ядерного отталкивания в этом направлении, приходящейся на один электрон. Полная сила, деформирующая молекулу в данном направлении (интегральная диагональная вибронная константа  $F_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^{\Gamma}$ ) в состоянии  $\Gamma$  определяется правилом сложения (15), из которого видно, что если система в данной конфигурации ядер в направлении симметризованной координаты  $Q_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}$  устойчива, то имеет место равенство

$$F_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^{\Gamma} = \sum_i q_i^{\Gamma} f_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}^i = 0 \quad (23)$$

т. е. обобщенные силы, возникающие вследствие воздействия электронов на ядерную конфигурацию в направлении  $\bar{\Gamma}\bar{\gamma}$ , в точке равновесия

компенсируются, хотя для каждой МО эта сила, вообще говоря, отлична от нуля, и для разных орбиталей силы  $f^i$  различны (сила ядерного отталкивания в данном направлении для данной ядерной конфигурации постоянна и не зависит от орбитали, в то время как электронное распределение существенно меняется от орбитали к орбитали).

Из формул (17) и (18) видно, что и для орбитальных силовых констант формально имеет место правило сложения: кривизна поверхности адиабатического потенциала в данном направлении  $K_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$  равна сумме орбитальных вкладов  $k_{\bar{\Gamma}}^i$ . Однако, в отличие от линейных вибронных констант, силовая константа  $k_{\bar{\Gamma}}^i$  определяется не только данной орбитальной, но и вкладами вибронного смешивания с другими орбитальными. Из последних необходимо принять во внимание только незаполненные или неполностью заполненные, так как вклады вибронного смешивания полностью заполненных орбиталей входят в выражение для  $k_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$  дважды с противоположными знаками и взаимно компенсируются.

Любое воздействие данной молекулярной системы на другую (ван-дер-ваальсово взаимодействия, водородная связь, статическая поляризация, химическое связывание с обобществлением электронов, окисление, восстановление, возбуждение, ионизация, координирование) начинается через изменение менее инертного (более мобильного) электронного распределения в ней, которое затем приводит к изменениям и в более инертной ядерной конфигурации. Изменение электронного строения, если оно достаточно мало, в первом приближении может быть описано изменением электронных заселенностей МО  $\Delta q_i$ . До тех пор, пока значения  $\Delta q_i$  не очень велики (порядка одного электрона), можно в рамках приближения Купманса (приближения замороженных орбиталей) пользоваться таким описанием (в действительности, из-за изменения межэлектронного отталкивания, с изменением  $q_i$  меняются также волновые функции МО, но это эффект второго порядка по  $\Delta q_i$ ; его можно учесть ценой значительного усложнения формул).

Новые значения орбитальных заселенностей  $q_i^{\Gamma} + \Delta q_i$ , естественно, приведут к изменению электронного распределения и к декомпенсации орбитальных деформирующих сил и силовых постоянных. Поэтому если первоначально система была равновесной с  $F_{\bar{\Gamma}} = 0$  и  $K_{\bar{\Gamma}} > 0$  (здесь и далее для удобства опускаем индекс состояния  $\Gamma$ ), то после замены  $q_i$  на  $q_i + \Delta q_i$  в формулах (15) и (17) получаем (здесь и далее  $q$  в единицах е):

$$F_{\bar{\Gamma}} = \sum_i \Delta q_i f_{\bar{\Gamma}}^i \quad (24)$$

$$\Delta K_{\bar{\Gamma}} = K_{\bar{\Gamma}}' - K_{\bar{\Gamma}} = \sum_i \Delta q_i k_{\bar{\Gamma}}^i + \sum_{i,j} q_i \Delta q_j |f_{\bar{\Gamma}}^{(ij)}|^2 / \Delta_{ji} \quad (25)$$

Отсюда видно, что при перестройке электронной оболочки, при которой меняются заселенности некоторых орбиталей, возникает отличная от нуля деформирующая сила  $F_{\bar{\Gamma}}$  в симметризованном направлении  $Q_{\bar{\Gamma}}$ ; в этом направлении соответствующие  $f_{\bar{\Gamma}}^i$  (для которых  $\Delta q_i \neq 0$ ) отличны от нуля (деформирующее воздействие), и изменяется силовая постоянная на  $\Delta K_{\bar{\Gamma}}$  (смягчающее воздействие). В отношении направления деформирующей силы можно сразу сказать, как она зависит от симметрии  $i$ -ой орбитали, преобразующейся по представлению  $\Gamma_i$ : как указывалось,  $f_{\bar{\Gamma}}^i$  отлична от нуля, если  $[\Gamma_i \times \Gamma_i]$  содержит  $\bar{\Gamma}$ . Если  $\Gamma_i$  не вырождено, то  $\bar{\Gamma}$  может быть только полносимметричным, т. е. невырожденные МО деформируют молекулу только вдоль полносимметричных смещений, не меняющих ее симметрию. Для невырожденных  $\Gamma_i$  представление  $\bar{\Gamma}$  может быть и неполносимметричным, но только таким, как в эффекте Яна — Теллера [2]. Что касается  $\Delta K_{\bar{\Gamma}}$ , то для него  $\bar{\Gamma}$  мо-

жет быть любым, особенно за счет второго члена суммы (25), в котором  $f_{\Gamma}^{(ij)}$  отлично от нуля, если  $\bar{\Gamma} \in \Gamma_i \times \Gamma_j$ . Аналогичные формулы можно записать для изменения в результате электронной перестройки констант ангармоничности и т. д.

Возникающие деформирующие силы, изменения силовых постоянных и констант ангармоничности под влиянием электронной перестройки естественным образом объясняют изменение реакционной способности молекулы, ее активацию, а при достаточно больших изменениях — ее химическое превращение. Ниже показано, как можно приблизенно определить эти изменения количественно в зависимости от степени электронной перестройки. Однако некоторые общие выводы об условиях наибольшего влияния электронной перестройки при координировании можно сделать уже сейчас, основываясь на формулах (20) и (21). Действительно, из этих формул следует, что деформирующее и смягчающее действие координационного центра на данную молекулу зависит линейно от орбитального переноса заряда  $\Delta q_i$ . Суммарный перенос  $\Delta q = \sum_i \Delta q_i$  не может быть большим по термодинамическим соображениям. Поэтому значения  $\Delta q_i$  в принципе могут быть большими, если в образовании связи между координационным центром и данной молекулой участвуют больше одной орбитали и если для разных орбиталей  $\Delta q_i$  имеют разные знаки.

В часто реализуемом случае, когда наиболее активными в образовании химической связи являются две орбитали, ВЗМО — связывающая (для нее  $f^{(1)} > 0$ ) и НСМО — разрыхляющая ( $f^{(2)} < 0$ ), орбитальные переносы зарядов имеют разные знаки:  $\Delta q_1 < 0$  и  $\Delta q_2 > 0$ . В итоге, например, деформирующая сила по формуле (24) равна:

$$F = \Delta q_1 f^{(1)} + \Delta q_2 f^{(2)} = -(|\Delta q_1| f^{(1)}| + |\Delta q_2| f^{(2)}|) \quad (26)$$

Иными словами, в этом случае вклады двух орбиталей в деформирующую силу суммируются по абсолютной величине (аналогично получается для вкладов в изменение силовой постоянной  $\Delta K$ ). Следовательно, чем больше абсолютное значение имеющих разные знаки орбитальных переносов заряда, тем больше эффект воздействия одной молекулы на другую в рассматриваемом случае. При наличии более чем двух орбиталей, активных в образовании связи, количество благоприятных комбинаций с увеличением вибронного влияния, но с сохранением малого полного переноса  $\Delta q$ , увеличивается. Отсюда вытекает вывод о роли многоорбитальных связей в вибронном воздействии одной системы на другую (в частности, в катализе). Особая роль переходных (и редкоземельных) элементов в катализе с этой точки зрения объясняется возможностью образования ими и их соединениями многоорбитальных связей с другими молекулярными образованиями.

Зная возникающую деформирующую силу  $F$ , изменение силовой постоянной константы  $\Delta K = K' - K$  и константы ангармоничности  $\gamma' - \gamma$ , можно, используя формулы (20) и (21), получить следующие соотношения ( $Q_0$  — смещение минимума кривой потенциальной энергии в результате действия деформирующей силы  $F$ ,  $Q_D$  и  $Q_{D'}$  — положения максимумов барьера до и после координирования, см. рис. 3) [7—10]:

$$D = K^3/54\gamma^2; Q_D = K/3\gamma = (6D/K)^{1/2}; Q_{D'} = K'/3\gamma' - Q_0 \\ Q_0 = (K'/6\gamma') \{1 - [1 + (12\gamma' F/(K')^2)^{1/2}]\} \quad (27)$$

$$D' = (K' - 6\gamma' Q_0)^3/54(\gamma')^2 = (K')^3/54(\gamma')^2 - K'Q_0/3\gamma' + 2K'Q_0^2/3\gamma' - 4\gamma'Q_0^3/3\gamma' \quad (28)$$

$$\Delta D = D' - D = -D [1 - (K'/K)^3(\gamma'/\gamma)^2] - (K')^2 Q_0/3\gamma' + 2K'Q_0^2/3\gamma' - 4\gamma'Q_0^3/3\gamma' \quad (28)$$

Последнюю формулу можно упростить. Коэффициенты при кубических членах  $\gamma$  можно выразить через спектроскопические поправки на ангармонизм  $\omega$  [25], во многих случаях известные из опытных данных. Имеем  $\gamma/\gamma' = \beta^2(K/K')^{3/2}(\hbar\omega'/\hbar\omega) = \beta^2(K/K')$ , где мы обозначили  $\beta =$

$=\omega x/\omega' x'$  (при не очень больших электронных перестройках  $\beta$  близко к единице). Окончательно получаем:

$$\Delta D = -D [1 - \beta (K'/K)] - K' Q_0 (6\beta K D)^{1/2} / K + 2K' Q_0^2 [1 - 2K Q_0 (54\beta K D)^{-1/2}] \quad (29)$$

Эта формула дает возможность вычислить изменение энергии активации  $\Delta D$  для рассматриваемой реакции с данным  $D$ , если известны вибронные константы и изменения электронных заселенностей при электронной перестройке, через которые определяются  $K'$ ,  $Q_0$  и  $\beta$ . Формулу (29) можно рассматривать и как эмпирическую формулу, связывающую  $\Delta D$  с параметрами молекулы  $K$ ,  $K'$ ,  $Q_0$  и  $\beta$ , наблюдаемыми экспериментально.

Для сложной молекулы со многими степенями свободы приведенные рассуждения и выводы относятся к каждой нормальной координате и, в частности, к той, по которой проходит рассматриваемая реакция (которая может быть линейной комбинацией нормальных координат). В этих многомерных случаях приведенные выше формулы могут быть использованы и для определения изменения геометрии молекулы при изменении электронного строения.

Формула (29) приближенная и имеет смысл лишь тогда, когда изменения электронной структуры не слишком велики по сравнению с исходной структурой и еще не привели к образованию существенно новой молекулярной системы. Такие электронные перестройки возникают в упомянутых выше процессах окисления, восстановления, возбуждения, ионизации и координирования данной молекулы к другой (в процессе химической реакции, в качестве лиганда в координационных системах, на поверхности твердого тела при адсорбции в гетерогенном катализе) и др.

Особенно существенны последние случаи, которые можно объединить под общим названием активации при координировании. Здесь значения изменений заселенностей MO, обязанные переносам зарядов на координационный центр и обратно, являются дробными. Если случаи переносов целых зарядов (в процессах окисления, восстановления, ионизации, возбуждения и т. п.), в принципе, могут быть исследованы другими методами (например, путем расчета полного электронного строения исходной и конечной систем), то анализ изменения свойств системы с дробными зарядами, насколько нам известно, может быть проведен лишь в рассматриваемой трактовке с привлечением орбитальных вибронных констант.

Предположение о слабом изменении электронной структуры при координировании выполняется в большинстве случаев; это подтверждается спектроскопическими исследованиями, свидетельствующими о сохранении в основном молекулой своих индивидуальных характеристик, не слишком сильно измененных под влиянием координирования. Это не относится к таким случаям, как, например, координирование молекулы  $H_2$ , когда она полностью диссоциирует, хотя и в этих случаях, рассматривая процесс на первоначальном этапе указанным выше методом, можно качественно оценить направление его протекания (например, объяснить, почему и предсказать, когда  $H_2$  будет диссоциировать при координировании).

Для практического использования полученных формул необходимо иметь приемлемые способы определения входящих в них параметров. Из формулы (29) следует, что изменение энергии активации химической реакции с другой молекулой при изменении электронного строения данной, в том числе при ее координировании к любому координационному центру, зависит от параметров молекулярно-орбитального строения активируемой молекулы, включая вибронные константы и изменения заселенностей MO  $\Delta q_i$ . В общем случае  $\Delta q_i$  определяются не только электронным строением данной молекулы, но и состоянием координационного центра и геометрией координации. Последняя определяет, ка-

кие орбитали молекул, перекрываясь с орбиталами центра, испытывают наибольшее изменение заселенности  $\Delta q_i$ .

Из общих соображений, подтверждаемых конкретными расчетами, вытекает, что если не рассматривать некоторых специальных случаев, наибольшие изменения при координировании простых молекул испытывают только две ее орбитали: ВЗМО, НСМО. Если пренебречь изменением заселенности внутренних орбиталей, то уравнения (24) и (25) заметно упрощаются, и их можно записать в следующем виде (верхние индексы 1 и 2 относятся к ВЗМО и НСМО соответственно):

$$F = f^{(1)} \Delta q_1 + f^{(2)} \Delta q_2 \quad (30)$$

$$\Delta K = k^{(1)} \Delta q_1 + k^{(2)} \Delta q_2 \quad (31)$$

$$\beta - 1 = C^{(1)} \Delta q_1 + C^{(2)} \Delta q_2 \quad (32)$$

Мы ввели коэффициенты силовых констант  $k^{(1)}$  и  $k^{(2)}$ , являющиеся комбинациями соответствующих вибронных констант и показывающие, как будет меняться силовая постоянная при добавлении одного электрона на соответствующую орбиталь. Последнее уравнение описывает аналогичную первым двум линейную зависимость отношения констант ангармоничности от переносов заряда  $\Delta q_i$ , причем коэффициенты  $C^{(1)}$  и  $C^{(2)}$  являются сложными комбинациями кубических (и более низких степеней) орбитальных вибронных констант.

Все шесть коэффициентов ( $f^{(1)}$ ,  $f^{(2)}$ ,  $k^{(1)}$ ,  $k^{(2)}$ ,  $C^{(1)}$  и  $C^{(2)}$ ) могут быть легко вычислены, если известны значения  $F$ ,  $\Delta K$  и  $\beta$  для каких-либо двух независимых процессов электронных перестроек (для двух пар значений  $\Delta q_1$  и  $\Delta q_2$ , кроме тривиального случая  $\Delta q_1 = \Delta q_2 = 0$ ). Такими процессами могут быть: например, ионизация ( $\Delta q_1 = -1$ ,  $\Delta q_2 = 0$ ), восстановление ( $\Delta q_1 = 0$ ,  $\Delta q_2 = 1$ ), или возбуждение ( $\Delta q_1 = -1$ ,  $\Delta q_2 = 1$ ), если только известны для них соответствующие эмпирические параметры. Для деформирующей силы  $F$  из формул (36) получаем:

$$F = -K' Q_0 [1 - K Q_0 (6\beta K D_0)^{-\frac{1}{2}}] \quad (33)$$

где  $K$  и  $D_0$  — константы для невозмущенной молекулы ( $D_0$  — энергия диссоциации молекулы в рассматриваемом направлении), а  $K'$ ,  $Q_0$  и  $\beta$  относятся к молекуле претерпевшей электронную перестройку.

Силовые константы  $K$  и  $K'$  легко находятся по соответствующим частотам колебаний. Деформация молекулы  $Q_0$  в направлении  $Q$  определяется сложнее — прямые рентгеноструктурные определения имеются далеко не для всех случаев. Для простых электронных перестроек, таких как ионизация или возбуждение,  $Q_0$  может быть определено из спектроскопических данных. В ряде случаев, особенно для простых молекул,  $Q_0$  можно определить по известному значению  $K'$ , используя эмпирические соотношения между ними (см. например, [26]). В этом случае теория становится однопараметрической [23, 24]: все величины определяются одним параметром — изменением соответствующей частоты колебаний в координированном состоянии. Этот вариант представляет лучшим в рассматриваемой параметризации теории, ибо при экспериментальном определении  $Q_0$ , например, в рентгеноструктурном анализе, образование решетки может повлиять на его численное значение, что существенно сказывается на результатах (значение  $Q_0$  требуется знать с относительно большой точностью).

Зная коэффициенты в уравнениях (30) — (32), можно по переносам зарядов определить деформирующую силу, изменения силовой постоянной и константы ангармоничности в направлении химической реакции, и затем по формуле (29) оценить изменение  $\Delta D$  как функцию  $D$ . Наоборот, если  $F$  и  $\Delta K$  известны для возмущенной молекулы, то можно определить  $\Delta q_1$  и  $\Delta q_2$  для ВЗМО и НСМО.

Уравнение (29), как отмечалось, может быть также использовано как эмпирическое соотношение между  $\Delta D$  и  $D$ :

$$\Delta D = aD + bD^{\frac{1}{2}} + c + dD^{-\frac{1}{2}} \quad (34)$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  определяются по известным эмпирическим параметрам  $K$ ,  $K'$ ,  $Q_0$  и  $\beta$ . Весьма часто величина  $D$  — энергия активации рассматриваемой реакции в отсутствие катализатора — неизвестна. В этих случаях можно, построив кривые зависимостей  $\Delta D = f(D)$  для каждого координационного центра (или любого другого источника электронной перестройки в рассматриваемой молекуле), сравнить их между собой и выявить относительную эффективность различных центров (источников) для каждого значения  $D$ .

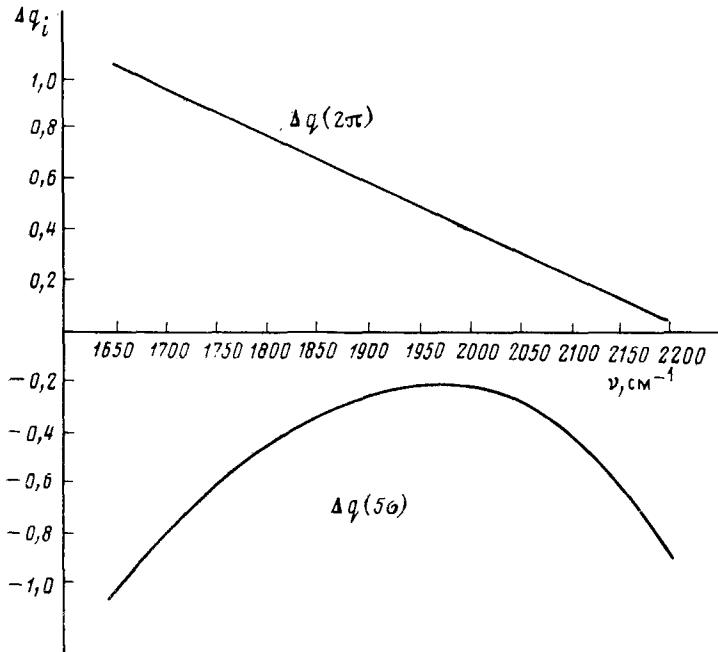


Рис. 4. Зависимость величин переноса заряда  $\Delta q(5\sigma)$  и  $\Delta q(2\pi)$  на молекулу CO от частоты ее колебаний в координированном состоянии в однопараметрической двухуровневой теории вибронной активации при координировании [23, 24]

Рассмотрим конкретные примеры. Электронное строение и спектроскопические параметры молекулы CO хорошо изучены, что позволяет сравнительно легко определить ее основные вибронные константы и коэффициенты силовых констант. Для нее ВЗМО является  $5\sigma$ -орбиталь, а НСМО —  $2\pi$ -орбиталь. Зная из опытных данных значения  $K$  для исходной молекулы CO и значения  $K'$ ,  $\beta$  и  $Q_0$  для ионизованной молекулы  $\text{CO}^+$  [26, 27] ( $\Delta q_1 = -1$ ,  $\Delta q_2 = 0$ ) и для возбужденного состояния CO (переход  $5\sigma^2 2\pi^0 \rightarrow 5\sigma^1 2\pi^1$ ;  $\Delta q_1 = -1$ ,  $\Delta q_2 = 1$ ) [26, 28], можно получить из уравнений (30)–(32) следующие величины (для конфигурации  $5\sigma^1 2\pi^1$  использованы средние значения по двум термам  $A^1\Pi$  и  $a^3\Pi$ ):

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= -4,54 \cdot 10^{-4} \text{ дн} & f^{(2)} &= -12,1 \cdot 10^{-4} \text{ дн} \\ k^{(1)} &= -0,080 \cdot 10^{-6} \text{ дн/см} & k^{(2)} &= -0,83 \cdot 10^6 \text{ дн/см} \\ C^{(1)} &= 0,134 & C^{(2)} &= 0,0104 \end{aligned} \quad (35)$$

Как из значений вибронных констант, так из коэффициентов силовых констант видно, что обе орбитали ( $5\sigma$  и  $2\pi$ ) являются разрыхляющими, причем последняя значительно более разрыхляющая, чем первая. В отличие от качественной констатации природы соответствующей орбитали (разрыхляющей или связывающей), которую часто (но не всегда) можно получить и без вибронного подхода, последний, как видно из полученных цифр, позволяет определить количественно степень участия соответствующей орбитали в деформирующую силу и силовую постоянную.

Зная константы (35), можно анализировать поведение молекулы окиси углерода в любой другой ситуации, в частности, при координировании. При этом, если известны переносы зарядов  $\Delta q_1$  и  $\Delta q_2$  в результате координирования, можно определить значения  $F$ ,  $\beta$  и  $\Delta K$  и, следовательно,  $\Delta D$  (для данного  $D$ ), и наоборот. Из значений этих констант видно, что отрицательная (разрыхляющая и, следовательно, уменьшающая энергию активации) сила  $F$  и отрицательное  $\Delta K$  (действующее в том же направлении) будут тем больше, чем больше положительные значения  $\Delta q_1$  и  $\Delta q_2$ , т. е. чем больше увеличились заселенности ВЗМО и НСМО. Но так как ВЗМО полностью занята электронами, то  $\Delta q_1$  может быть либо равным нулю, либо отрицательным. Отсюда следует, что активация CO будет тем больше, чем больше  $\Delta q_2$  и чем меньше абсолютное значение отрицательного  $\Delta q_1$ , так что, например, при линейной координации катализатор соответствующих реакций будет тем эффективнее, чем больше его  $\pi$ -донорные свойства и меньше  $\sigma$ -акцепторные.

Рассмотрим линейную координацию CO с атомом никеля на поверхности NiO. Из опытных данных для этой системы известно значение  $K' = 1,710 \cdot 10^6$  дн/см [27], и можно, используя соотношение между  $K$  и  $Q_0$  [26]:  $K' = (1,7957 - 8,2926 Q_0 [\text{\AA}]) \cdot 10^6$  дн/см, определить  $Q_0 = 0,0126 \text{\AA}$ ,  $F = -2,119 \cdot 10^{-4}$  дн и  $\Delta K = K' - K = -0,192 \cdot 10^6$  дн/см; затем

формулам (30) – (38) получается  $\Delta q_1 \approx -0,32$ ,  $\Delta q_2 \approx +0,26$  и  $\beta = 0,93$ . Отсюда вытекает в деталях механизм активации CO на окиси никеля: при координировании происходит перенос электронного заряда величиной  $\sim 0,3$  е на металл от слабо разрыхляющей  $5\sigma$ -орбитали CO, и примерно такой же перенос заряда от никеля на сильно разрыхляющую  $2\pi$ -орбиталь CO.

Используя приведенное выше соотношение между  $K'$  и  $Q_0$ , можно получить корреляционную диаграмму, связывающую частоту колебаний CO и переносы зарядов с  $5\sigma$ -ВЗМО на активный центр ( $-\Delta q_1$ ) и с последнего на  $2\pi$ -НСМО ( $\Delta q_2$ ) при координировании [23, 24], показанную на рис. 4. Заметим, однако, что эмпирическое

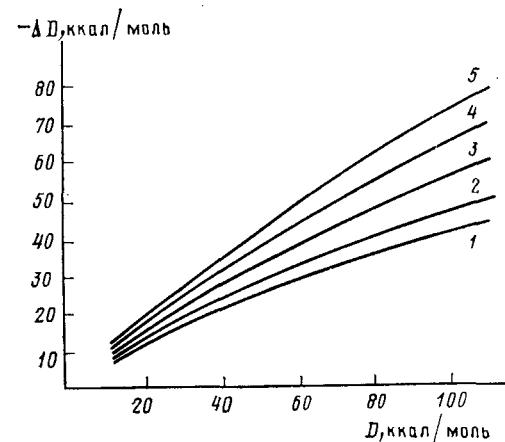


Рис. 5. Кривые зависимости  $-\Delta D = f(D)$  для активации молекулы CO при ее координировании к некоторым системам, построенные по вибронной теории для систем: 1 – Pd – CO, 2 – Ni – CO, 3 – Fe(CO)<sub>5</sub>, 4 – V(CO)<sub>5</sub>, 5 – Mn(CO)<sub>5</sub>

соотношение  $K' = f(Q_0)$  получено для области, где переносы зарядов и изменение частоты колебаний CO не слишком малы. С учетом корреляции между  $K'$  и  $Q_0$  вибронная теория активации становится однопараметрической, все результаты зависят от одного параметра – значения частоты колебаний CO в координированном состоянии (или  $K'$ ).

В этом приближении изменение реакционной способности CO на поверхности NiO, полученное на основе уравнения (29), дается следующим соотношением (значения  $D$  и  $\Delta D$  в ккал/моль):

$$\Delta D = -0,17D - 1,40D^{1/2} + 0,78 - 0,15D^{-1/2} \quad (36)$$

Кривая  $\Delta D = f(D)$  для этого случая вместе с другими аналогичными кривыми, полученными для ряда координационных центров-активаторов CO, приведена на рис. 5 [22].

Для оценки эффективности формулы (36) необходимо получить численные значения  $\Delta D$  для известного  $D$  и сравнить их с экспериментальными значениями. Если предположить, что энергия активации реакции

$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  в пламени ( $D = 48$  ккал/моль) [29] связана с активацией CO, то при линейном координировании на поверхности окиси никеля в соответствии с формулой (36) энергия активации уменьшается на  $\Delta D \approx -17$  ккал/моль и становится равной  $D' = D + \Delta D \approx 31$  ккал/моль, в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными для этой реакции на никелевом катализаторе, для которой (в избытке CO) получено  $D'_{\text{эксп}} = 25,4$  ккал/моль [30].

Интересные результаты получены при исследовании вибронной активации CO на кластерах переходных металлов [23]. Оказывается, в частности, что молекулы CO, координированные одновременно к двум (в  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) и особенно к трем (в  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ) атомам металла значительно более активированы, чем при координации к одному атому. С другой стороны, в  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  аксиальные CO-группы заметно более активированы, чем экваториальные.

Молекула  $\text{N}_2$  изоэлектронная с CO, также имеет 5 $\sigma$ -ВЗМО и 2 $\pi$ -НСМО. Используя экспериментальные данные для  $\text{N}_2^+$  и возбужденных состояний  $a^1\Pi_g$  и  $B^3\Pi_g$  [31] (последние соответствуют возбуждению  $5\sigma^2 \rightarrow 5\sigma^1 2\pi^1$  с  $\Delta q_1 = -1$  и  $\Delta q_2 = 1$ ), мы получаем на основе уравнений (30)–(32) следующие значения вибронных параметров [7–10]:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 3,51 \cdot 10^{-4} \text{ дн} \\ k^{(1)} &= 0,286 \cdot 10^6 \text{ дн/см} \\ C^{(1)} &= 0,112 \\ f^{(2)} &= -8,18 \cdot 10^{-14} \text{ дн} \\ k^{(2)} &= -0,785 \cdot 10^6 \text{ дн/см} \\ C^{(2)} &= 0,127 \end{aligned} \quad (37)$$

Видно, что высшая занятая 5 $\sigma$ -орбиталь молекулы  $\text{N}_2$ , в отличие от CO, является связывающей, а 2 $\pi$ -НСМО, как и для CO, разрыхляющей. Поэтому для активации  $\text{N}_2$  в отличие от CO, координационный центр в случае продольной линейной координации должен быть хорошим  $\sigma$ -акцептором и  $\pi$ -донором. В принципе, аналогичное действие производит перенос заряда на координационный центр по  $\pi$ -связи, который в случае линейной координации может осуществляться с более глубоко лежащей связывающей  $\pi_u$ -орбитали. При поперечной координации такой перенос может идти только с разрыхляющей  $\sigma_u$ -орбитали. Этим объясняются различия в активации  $\text{N}_2$  в зависимости от геометрии координации (см. подробнее в [7–9]). Оценки орбитальных вибронных констант даны также в работе [32].

Полумпирические оценки величин переноса заряда на ВЗМО  $\Delta q_1$  и на НСМО  $\Delta q_2$  и снижения энергии активации  $\Delta D = aD + bD^{1/2} + c + dD^{-1/2}$  молекулы  $\text{N}_2$  при координировании (однопараметрическое приближение)

Координационная система	$v'$ , см $^{-1}$	$10^{-6}K'$ , дн/см	$10^{-6}\Delta K$ , дн/см	$Q_0$ , Å	$10^{14}F$ , дн	$\Delta q_1$	$\Delta q_2$	$a$	$b$	$c$	$d$
$[\text{RuH}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$	2147	1,900	-0,394	0,0229	-4,19	-0,16	0,44	-0,14	-2,72	2,87	-0,01
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\}]_{14}^+$	2100	1,821	-0,479	0,0303	-5,25	-0,57	0,41	-0,21	-3,37	4,81	-2,28
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_6\text{N}_2]_{12}^+ \text{Br}_2$	2028	1,695	-0,599	0,0428	-6,77	-1,00	0,40	-0,31	-4,32	8,94	-6,17
$[(\text{tol})(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}^-$ $- \text{N}_2 - \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{dmpf})]^+$	1930	1,536	-0,758	0,0619	-8,54	-1,21	0,52	-0,37	-5,62	16,9	-47,0

Обозначения: tol = толуол, dmpf =  $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ ;  $\Delta K = K' - K$ .

В таблице приведены примеры расчетов величин изменения энергии активации и переносов зарядов для ряда конкретных случаев координирования молекулы  $N_2$  к комплексам переходных металлов [3, 10]. Данные для частот колебаний  $N_2$  в координированном состоянии взяты из работы [33], а значения  $Q_0$  оценены по эмпирической формуле ( $v'$  в  $\text{см}^{-1}$ ):

$$Q_0, \text{ \AA} = 0,9482 - 0,7105(v' \cdot 10^{-3}) + 0,1302(v' \cdot 10^{-3})^2 \quad (38)$$

Из таблицы, в частности, видно, что, как и следовало ожидать в общем случае, наибольший вклад в  $\Delta D$  при координировании обусловлен линейным вибронным эффектом, т. е. возникновением деформирующей силы (члены с коэффициентами  $b$  и  $c$  в формуле (34)), меньшее вклад от смягчающего влияния (квадратичный член с коэффициентом  $a$ ) и совсем небольшой вклад вносят члены ангармоничности (с коэффициентом  $d$ ).

Аналогичные оценки активации при координировании проведены и для ряда других малых молекул, включая  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и т. п. [3, 10].

## V. ЭЛЕКТРОН-КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ПРИЛОЖЕНИЯ К МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМ И ГЕМСОДЕРЖАЩИМ БЕЛКАМ

В предыдущей главе было показано, каким образом изменение электронного строения молекулярной системы через вибронную связь ведет к появлению силы, деформирующей остов молекулы в определенном направлении, к изменению силовой постоянной, «смягчающему» эту систему (или, наоборот, делающему ее «жестче») к изменению констант ангармоничности и т. д. Эти изменения меняют вид адиабатического потенциала, в том числе его поведение на больших расстояниях, т. е. реакционную способность системы. Однако изменение реакционной способности сказывается при взаимодействии данной системы с другой, с которой она вступает в химическую реакцию. В иных условиях (в отсутствие такого взаимодействия) более существенны другие эффекты, вытекающие из указанных изменений параметров системы.

В частности, непосредственным результатом появления отличной от нуля деформирующей силы  $F_{\bar{\Gamma}} = \sum_i \Delta q_i f_{\bar{\Gamma}}^i$  (формула (24)) является изменение пространственной конфигурации (геометрии) системы в направлении  $Q_{\bar{\Gamma}}$ . Последнее определяется симметрией молекулярных орбиталей  $i$ , для которых орбитальная вибронная константа  $f_{\bar{\Gamma}}^i$  и изменения заселенности  $\Delta q_i$  отличны от нуля. Представления  $\bar{\Gamma}$ , для которых  $f_{\bar{\Gamma}}^i$  отлично от нуля, как указывалось, находятся непосредственно. Если  $i$ -ая МО невырождена, то  $\bar{\Gamma} = \Gamma_i \times \Gamma_i = A_i$ , т. е. направление  $Q_{\bar{\Gamma}}$  может быть только полносимметричным. Иными словами, изменение заселенности невырожденных молекулярных орбиталей меняет только межатомные расстояния, не меняя симметрии системы (не искажая ее). Если же орбитальное состояние  $\Gamma_i$  вырожденно, то  $\bar{\Gamma} = [\Gamma_i \times \Gamma_i]$  содержит как полносимметричные, так и неполносимметричные представления, так что наличие электронов на этих орбиталях приводит к искажению системы; направление искажения совпадает с направлением искажения в эффекте Яна — Теллера [2].

Если в результате изменения электронного строения меняются заселенности  $\Delta q_i$  не одной, а нескольких МО и направления деформации остова, определяемые координатой  $Q_{\bar{\Gamma}}$ , для них различны, то суммарное искажение будет равно их векторной сумме. Для определения последней необходимо знать также величину искажения  $Q_{0\bar{\Gamma}}$  в каждом из направлений  $Q_{\bar{\Gamma}}$ . В линейном по вибронному взаимодействию приближении она определяется непосредственно из соотношения

$$Q_{0\bar{\Gamma}} = F_{\bar{\Gamma}} / K_{\bar{\Gamma}} \quad (39)$$

где  $K_{\bar{\Gamma}}$  — силовая константа в направлении  $Q_{\bar{\Gamma}}$ . С учетом изменения последней и константы ангармоничности в результате изменения электронного строения, выражение для  $Q_{0\bar{\Gamma}}$  усложняется и принимает вид, приведенный в формулах (27). Подставляя в формулу (39) выражение для  $F_{\bar{\Gamma}}$  (24), имеем:

$$Q_{0\bar{\Gamma}} = \sum_i \Delta q_i f_{\bar{\Gamma}}^i / K_{\bar{\Gamma}} \quad (40)$$

Отсюда видно, что в направлениях  $Q_{\bar{\Gamma}}$ , для которых  $f_{\bar{\Gamma}}^i$  мало, а жесткость молекулы большая ( $K_{\bar{\Gamma}}$  велико),  $Q_{0\bar{\Gamma}}$  имеет малую величину. Иными словами, вклад в искажение молекулы в данном направлении вносят только те орбитали, для которых вибронная константа достаточно велика, что имеет место, когда рассматриваемая орбиталь достаточно эффективно участвует в связывании (разрывании) системы в данном направлении. С другой стороны, заметные искажения могут реализоваться в тех направлениях, в которых система достаточно «мягкая» (т. е.  $K_{\bar{\Gamma}}$  мало). Аналогично, формула (25) дает возможность оценить смягчение или ужесточение (в смысле изменения силовой постоянной и частоты колебаний) системы в направлении  $Q_{\bar{\Gamma}}$ .

В простых случаях такие эффекты качественно вполне понятны из общих соображений, однако приведенные выше формулы дают количественные оценки для этих эффектов в общем случае и обеспечивают возможность их предсказания.

Отметим, что изменение конфигурации молекулы и ее жесткости при изменении ее электронного строения имеет прямое отношение к так называемым электрон-конформационным взаимодействиям. В сущности, последние совпадают с вибронными взаимодействиями, и развитый выше аппарат может быть непосредственно использован для анализа электрон-конформационных эффектов. Чаще всего рассматриваются электрон-конформационные переходы, при которых появление или исчезновение одного электрона приводит к изменению конформации системы. В такой постановке вопрос приближенно решается по приведенной выше схеме, в которой дополнительное заселение  $i$ -й орбитали ( $\Delta q_i = -1$ ) с  $f_{\bar{\Gamma}}^i \neq 0$  приводит к достаточно сильному искажению системы в направлении  $Q_{\bar{\Gamma}}$  особенно если значение  $K_{\bar{\Gamma}}$  мало в этом направлении. В случае больших систем появление электрона в данном месте, обычно на активном центре, приводит к локальному искажению  $Q_{0\bar{\Gamma}}$ , инициирующему конформационный переход системы в целом (так называемый триггерный механизм).

Особый интерес представляют электрон-конформационные переходы в биологических системах. Например, в гемоглобине выход атома железа из плоскости гема в дезокси-форме и его возвращение при оксигенации по Перутцу [34, 35] инициирует конформационный  $T \rightarrow R$ -переход. Этот переход определяют кооперативные свойства четырех активных центров железа в гемоглобине и приводит к необычной  $S$ -образной кинетической кривой для оксигенации («триггерный» механизм оксигенации гемоглобина). Аналогичные гем-центры в разных белках осуществляют широкий спектр функций — от переноса электрона до окисления насыщенных углеводородов, и все эти функции в той или иной форме связаны с электрон-конформационными взаимодействиями. Как отмечалось выше, искажения молекулярной системы, обязаные электронной перестройке (уравнение (40)), равно как и эффекту и псевдоэффекту Яна — Теллера, тем больше, чем система мягче (т. е. меньше  $K_{\bar{\Gamma}}$ ) в рассматриваемом направлении  $Q_{\bar{\Gamma}}$ .

Биологические системы как раз отличаются тем, что в них в силу многоатомности имеются такие мягкие моды, способствующие большей эффективности вибронных эффектов. С другой стороны, из-за больших размеров начальная («триггерная») электронная перестройка, как пра-

вило, происходит локально в активном центре, инициируя конформационный переход системы в целом.

В качестве примеров, иллюстрирующих эти положения, рассмотрим электрон-конформационные и другие вибронные эффекты в металлопорфиринах и гемсодержащих белках [36—43]. Помимо самостоятельного интереса для биологии, эти примеры имеют общее значение, так как поведение активного центра в них отражает общую ситуацию, возникающую во многих координационных и металлорганических соединениях, сходных с металлопорфиринаами. Существенной чертой таких систем является наличие близких уровней энергии  $d$ -электронов металла и  $\pi$ -системы порфиринового кольца (или других сходных лигандов). Если, например, (как в металлопорфиринах) эти состояния смешиваются в результате ядерных смещений типа  $A_{2u}$ , выводящих атом металла из плоскости порфиринового кольца (рис. 6), то, будучи достаточно сильным, это вибронное смешивание смягчает систему или даже делает ее неустойчивой по отношению к такому выходу металла из плоскости (псевдоэффект Яна — Теллера). Выход атома металла из плоскости порфиринового кольца объясняется тем, что при таком смещении образуются дополнительные  $\pi$ -связи металла — лиганд (для атома металла, расположенного в плоскости порфиринового кольца, перекрывание соответствующих орбиталей равно нулю), вклад которых в энергию связи больше, чем уменьшение прочности соответствующих  $\sigma$ -связей.

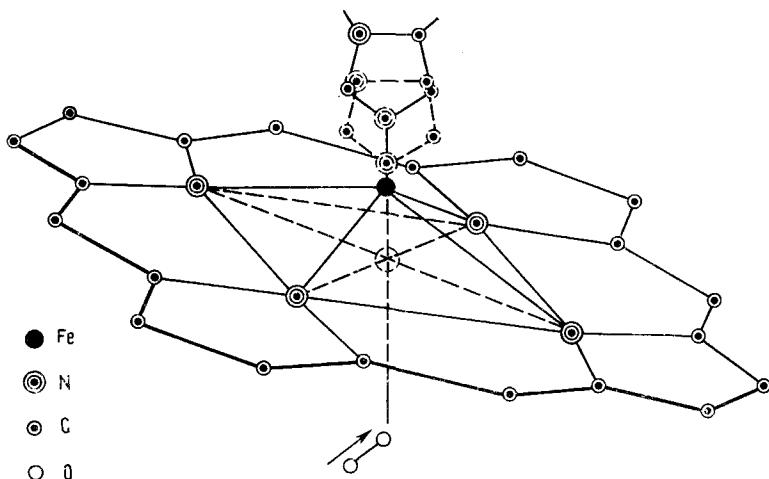


Рис. 6. Строение металлопорфиринов и соответствующих фрагментов гемсодержащих белков. Два положения атома железа вместе с группой имидазола гистидина соответствуют дезоксиформе (сплошные линии) и оксигенированной конфигурации (пунктирные линии) соответственно

Благодаря псевдоэффекту Яна — Теллера, силовая константа  $K$  для смещений в направлении  $Q$ , как указывалось выше, уменьшается на  $F^2/\Delta$ , где  $F = \langle 1 | (\partial V / \partial Q)_{\text{0}} | 2 \rangle$  — соответствующая вибронная константа; если  $(F^2/\Delta) > K$ , то система становится неустойчивой по отношению к  $Q$ -смещениям. Для рассматриваемых металлопорфиринов симметрия  $D_{4h}$   $Q$ -смещение атома металла из плоскости порфиринового кольца относится к  $A_{2u}$ -представлению (рис. 6). Это означает, что для того, чтобы было  $F \neq 0$ , необходимо, чтобы произведение представлений смешиваемых состояний 1 и 2 содержало представление  $A_{2u}$ .

На рис. 7 приведены верхние занятые и нижние свободные уровни энергии молекулярных орбиталей ряда металлопорфиринов Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и (для сравнения) фталоцианина марганца ( $\text{MnPc}$ ), полученные из расчета плоской конфигурации в работах [44, 45]. Из рис. 5, 6 видно, что, например, для FeP основное состояние есть  $^3E_g$ , так что возбужденное состояние, которое перемешивается с ним при  $A_{2u}$ -смеще-

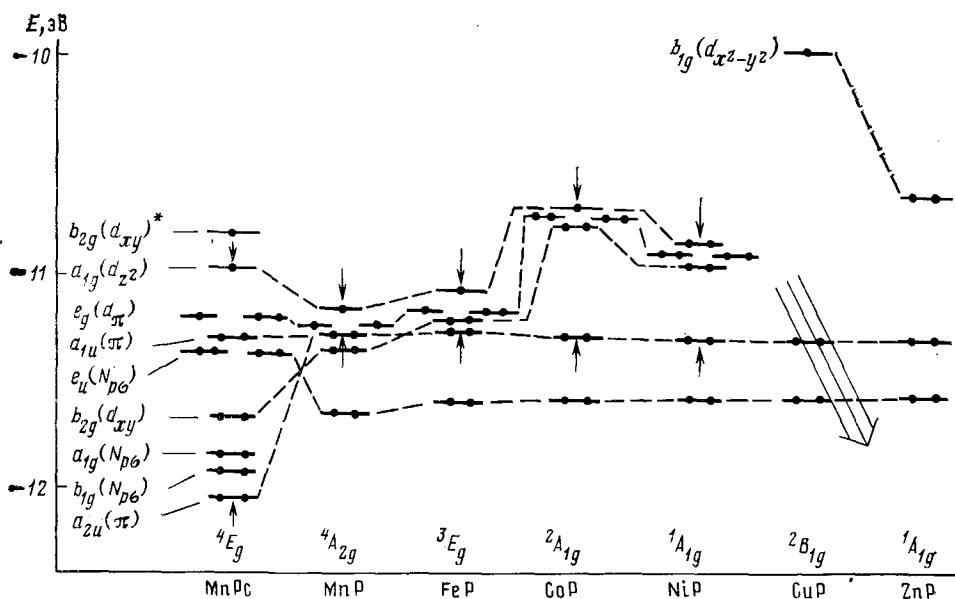


Рис. 7. Уровни энергий нескольких ВЗМО и НСМО для металлопорфиринов и фталоцианина марганца (MnPc); указаны основные термы систем в конфигурации с металлом в плоскости порфиринового (фталоцианинового) кольца. Стрелками показаны энергетические интервалы  $2\Delta$  между основным и самым низшим возбужденным состояниями, которые смещиваются при  $A_{2u}$ -смещениях металла

ниях, должно обладать симметрией  $^3E_u$  ( $E_g \times A_{2u} = E_u$ ); для MnP, MnPc и CoP соответствующие возбужденные состояния есть  $^4A_{2g}$ ,  $^4E_g$  и  $^2A_{2u}$ . Все они могут быть получены посредством одноэлектронного возбуждения с  $a_{2u}(\pi)$ -уровня (преимущественно) порфиринового кольца на свободный  $a_{1g}(d_z^2)$ -уровень (преимущественно) металла; при этом  $2\Delta \approx \epsilon(a_{1g}) - \epsilon(a_{2u})$  сравнительно невелико. Для остальных металлопорфиринов — NiP, CuP и ZnP, эта  $a_{1g}$ -орбиталь занята электронами (рис. 7), а следующие MO той же симметрии расположены очень высоко (на рис. 7 не представлены). Отсюда следует, что последние три металлопорфирина практически не подвержены псевдоэффекту Яна — Теллера по отношению к выходу атома металла из плоскости, в то время как в других системах эффект может проявляться.

Для оценки такой возможности заметим, что рассчитанные значения  $2\Delta$  в ряду MnP, FeP, CoP и MnPc составляют [44, 45] 0,15; 0,2; 0,6 и 1,0 эВ соответственно. Вибронная константа, оцененная в работе [38], для FeP оказалась равной  $F \approx 10^{-4}$  дн (для остальных металлопорфиринов при проведении расчета на тех же состояниях  $F$  имеет тот же порядок величины), а силовая константа  $A_{2u}$ -смещения оценивается равной  $K \sim 10^4$  дн/см. Получается, что  $(F^2/K) \sim 0,1$  эВ, т. е.  $F^2/K$  и  $\Delta$  имеют один и тот же порядок величины, и, следовательно, основное состояние сильно смягчается за счет псевдоэффекта Яна — Теллера. Порфирины MnP и FeP ( $\Delta \sim 0,08$  и 0,1 эВ) могут оказаться неустойчивыми, так как для них  $\Delta < F^2/K$ , в то время как для CoP и MnPc ( $\Delta \sim 0,3$  и 0,5) положение металла смягчено, хотя и является устойчивым. Эти результаты находятся в полном качественном согласии с опытными данными [46, 47].

Таким образом, наблюдаемое смещение атома железа из плоскости в дезокси-форме гемоглобина (и в других аналогичных системах) объясняется в терминах псевдоэффекта Яна — Теллера вполне удовлетворительно (наличие связи с имидазольным остатком (рис. 6) не приводит к качественным изменениям, так как уровни энергии  $a_{1g}$  и  $a_{2u}$  при этом существенно не сдвигаются [48], см. об этом подробнее в работах [41—43]). Представляет интерес объяснить с этой же точки зрения возвращение атома железа в плоскость гема при оксигенации, инициирую-

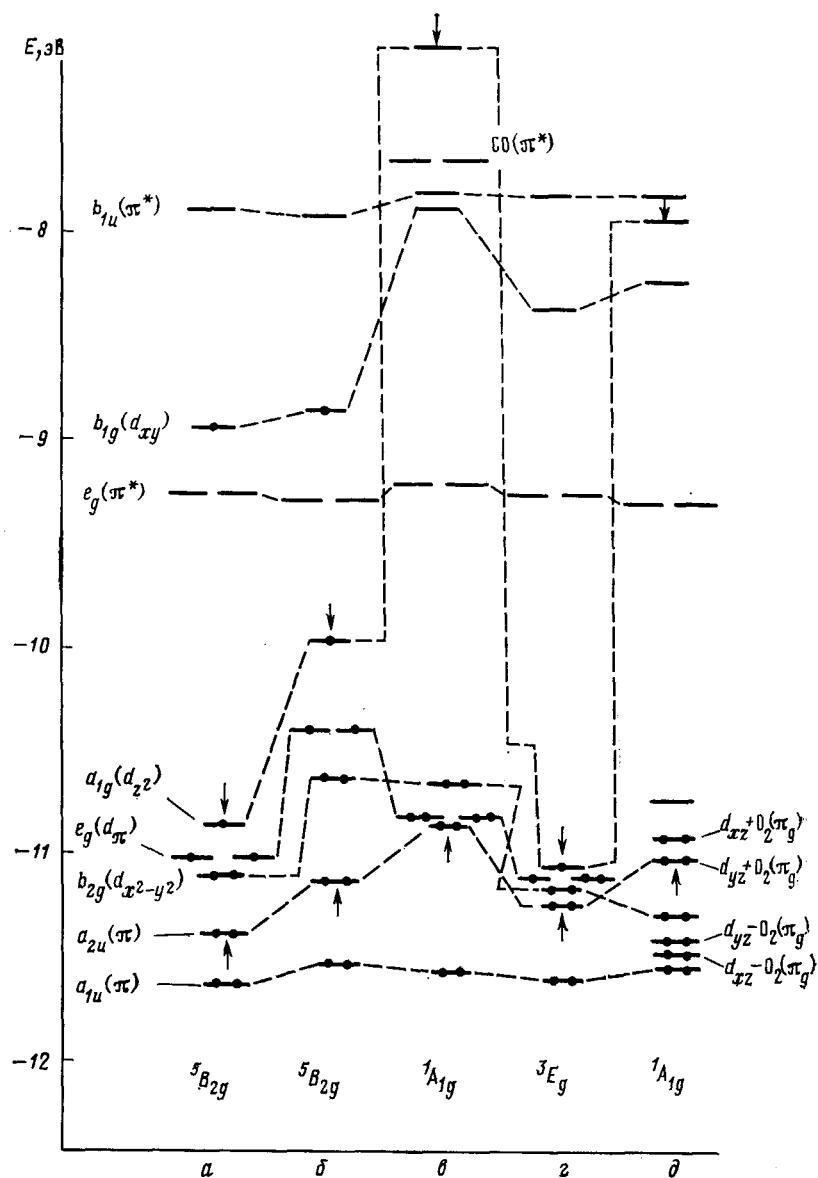


Рис. 8. Уровни энергий нескольких ВЗМО и НСМО: *а* — FeP в конфигурации с выходом атома Fe из плоскости порфирина на  $\Delta R=0,49$  Å; *б* — дезокси-форма гемоглобина с  $\Delta R=0,62$  Å; *в* — система Hb — CO; *г* — плоский FeP, т. е.  $\Delta R=0$ ; *д* — система Hb — O<sub>2</sub>. Указаны основной терм и (стрелками) щель  $2\Delta$  между состояниями, смешиваемыми при смещении атома железа из плоскости порфиринового кольца

щее упомянутый конформационный  $T \rightarrow R$ -переход. На рис. 8 приведены уровни энергий MO плоского FeP, дезокси-формы гемоглобина (Hb) и их изменение при координировании O<sub>2</sub> и CO [44, 48]. Видно, что сравнительно малая разность  $2\Delta = \epsilon(a_{1g}) - \epsilon(a_{2u})$ , обеспечивающая смягчение и неустойчивость первых двух систем, в том числе дезокси-формы гемоглобина, резко возрастает при присоединении O<sub>2</sub> или CO ( $2\Delta \sim 3$  эВ для HbO<sub>2</sub> и  $2\Delta \sim 4$  эВ для HbCO). Возрастание  $\Delta$  полностью снимает псевдоэффект Яна — Теллера, и положение атома железа становится устойчивым в плоскости гема; это приводит к упомянутому  $T \rightarrow R$ -конформационному переходу в системе (триггерному механизму оксигенации гемоглобина). Одновременно увеличение  $\Delta$  может привести (и приводит; см. рис. 8) к изменению спинового состояния от  $S=2$  к  $S=0$ , которое весьма типично для соединений железа и некоторых других переходных металлов и известно под названием «кросовер» (переход высок-

коспинового состояния в низкоспиновое реализуется, когда  $\Delta > \Pi$ , где  $\Pi$  — энергия связывания электронов на соответствующих орбиталах [1]). Более детально этот вопрос рассмотрен в работах [41—43].

Заметим, что так как геометрия и мультиплетность металлопорфиринов зависит от взаимодействия  $a_{2u}(\pi)$ -орбитали, чувствительной к введению заместителей на периферии кольца; с  $a_{1g}(d_{z^2})$ -орбиталью, подверженной воздействию аксиальных лигандов металлопорфирина, свойства этих систем могут оказаться сильно зависящими от белкового окружения в гембелках, что и наблюдается в действительности.

Оказалось, что не только выход металла из плоскости и его возвращение при изменении электронного строения, но и геометрия координации малых лигандов ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  и др.) и необычный квантовый выход фотолиза, сильно зависящей от этой геометрии, объясняются вибронными эффектами, критически зависящими от электронного строения [39—43]. Разумеется, подход в целом носит общий характер и может быть применен к любым молекулярным образованиям в химии и биологии [3].

Рассмотренные выше химические аспекты концепции вибронных взаимодействий позволяют сделать ряд выводов, имеющих общее значение в современной химии. Концепция вибронных взаимодействий, сводится к более детальному (чем в адиабатическом приближении) учету воздействия электронов на ядерную конфигурацию и ее динамику, который достигается посредством вибронного смешивания электронных состояний ядерными смещениями. При помощи введенных орбитальных вибронных констант получается новое, более полное (расширенное на динамическую область) описание электронного строения молекул в приближении молекулярных орбиталей. Новое описание позволяет предсказать изменения в ядерной конфигурации и ее динамике при изменении (возмущении) электрического строения.

Из вибронной теории следует, что единственным источником возникновения динамической неустойчивости молекулярных систем является вибронное смешивание основного состояния с одним (или, возможно, с несколькими) возбужденными состояниями. Этот вывод открывает широкие возможности для объяснения и предсказания стереохимии и кристаллохимии химических соединений, а также для анализа происхождения и для исследования переходных состояний химических реакций.

Показано, что вибронные эффекты приводят к снижению барьеров взаимодействия с другими молекулами в определенных направлениях, т. е. к увеличению реакционной способности для некоторых механизмов реакции. На основе знания механизма возникновения неустойчивости и реакционной способности разработана теория индуцирования реакционной способности под воздействием другой молекулярной системы — вибронная теория химической активации при координировании. С помощью орбитальных вибронных констант разработан полуэмпирический двухуровневый вариант теории, позволяющий приблизенно предсказать химическую активацию (снижение энергии активации реакции) при координировании к данному активному центру катализатора.

Кроме того, вибронные эффекты лежат в основе электрон-конформационного превращений в химии и биологии, и это показано на конкретных объектах — металлопорфиринах и гемсодержащих белках.

Каждый из этих выводов (кроме первого) нуждается в дальнейшей разработке и детализации, а прикладные аспекты при известном развитии, могут стать (каждый из них) началом целого направления в этой области исследований. Это подтверждает концептуальный характер кратко изложенного в этой статье нового подхода к проблеме строение — свойства.

В общем плане, как указывалось, представление о смешивании электронных состояний вследствие ядерных смещений (возникающее из-за отказа от раздельного описания движения электронов и ядер в простом адиабатическом приближении) вносит новые элементы в образ мышления химика, позволяя ему отойти от мешающих стереотипов. В новом

понимании, в частности, основное и возбужденные состояния молекулы при данной конфигурации ядер, строго говоря, перестают существовать как независимые понятия — с учетом смещений ядер они могут оказаться сильно смешанными. Иными словами, возбужденные электронные состояния рассматриваемой конфигурации молекулы могут определять ее свойства в основном состоянии в неменьшей степени, чем основное электронное состояние в этой конфигурации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.
2. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983.
3. Bersuker I. B. The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. N. Y.: Plenum Press, 1984.
4. Englman R. The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, N. Y.: Wiley, 1972.
5. The Jahn-Teller Effect. A Bibliographic Review/Ed. by Bersuker I. B. N. Y.: IFI Plenum Data Company, 1984.
6. Opik U., Pryce M. H. L. Proc. Roy. Soc., A, 1957, v. 238, p. 425.
7. Берсукер И. Б. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1268.
8. Берсукер И. Б. Теорет. и эксперим. химия, 1978, т. 14, с. 3.
9. Bersuker I. B. Chem. Phys., 1978, v. 31, p. 85.
10. Bersuker I. B. In: Coordination Chemistry-20/Ed. by Banerjee D. Oxford — N. Y.: Pergamon Press, 1980, p. 201.
11. Берсукер И. Б. Публикация по открытию № 202; Бюл. изобр., 1978, № 40.
12. Bersuker I. B. Nouv. J. Chim., 1980, v. 4, p. 139.
13. Берсукер И. Б. Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 291.
14. Bersuker I. B., Gorinchoi N. N., Polinger V. Z. Theoret. Chim. Acta, 1984, v. 66, p. 161.
15. Пирсон Р. Правила орбитальной симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1965.
16. Bersuker I. B., Vekhter B. G. Ferroelectrics, 1978, v. 19, p. 137.
17. Bersuker I. B. Phase Transitions, 1981, v. 2, p. 53.
18. Берсукер И. Б. Журн. структ. химии, 1975, т. 16, с. 935.
19. Gazo J., Bersuker I. B., Garaj J., M. Kabelsova, Kohout J., Langfelderova H., Melnik M., Serator M., Valach F. Coord. Chem. Rev., 1976, v. 19, p. 253.
20. Берсукер И. Б. Теорет. и эксперим. химия, т. 1, с. 5.
21. Cauley G., Gross D., Knowles P. Chem. Commun., 1976, v. 20, p. 837.
22. Берсукер И. Б., и др. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1454.
23. Свитин А. П., и др. Теорет. и эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 694.
24. Свитин А. П., и др. Вестник ЛГУ, 1983, № 4, с. 76.
25. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974.
26. Харитонов Ю. А., Базилева О. В. Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 867.
27. Краснов К. С., Тимошина В. С., Данилова Т. Г., Хандожко С. В. Молекулярные константы неорганических соединений. Л.: Химия, 1968.
28. Радзик А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
29. Кондратьев В. Н. Константы скоростей газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
30. Волькенштейн Ф. Ф., Коган Ю. А., Бонч-Бруевич В. Л. В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М.: Наука, 1968, с. 247.
31. Термодинамические константы индивидуальных веществ. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 352.
32. Гагарин С. Г. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 215.
33. Sellman D. Angew. Chem., 1974, B. 85, S. 692.
34. Perutz M. F. Brit. Med. Bull., 1976, v. 32, p. 195.
35. Weissbluth M. Hemoglobin. Cooperativity and Electronic Properties. London: Chapman Hall, 1974.
36. Берсукер И. Б. V Всесоюз. конф. по физическим методам в координационной химии. Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1974, с. 4.
37. Берсукер И. Б., Ставров С. С., Вехтер Б. Г. VI Всесоюз. конф. по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 139.
38. Берсукер И. Б., Ставров С. С., Вехтер Б. Г. Биофизика, 1979, т. 24, с. 413.
39. Bersuker I. B., Stavrov S. S. Chem. Phys., 1981, v. 54, p. 331.
40. Bersuker I. B., Stavrov S. S., Vekhter B. G. Ibid., 1982, v. 69, p. 165.
41. Bersuker I. G., Stavrov S. S. Inorg. Chim. Acta, 1983, v. 79, p. 177.
42. Stavrov S. S., Bersuker I. B. Ibid., 1983, v. 79, p. 176.
43. Берсукер И. Б., Ставров С. С. В сб.: Материалы III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Самарканд, 1983, с. 87.
44. Gouterman M. In: The Porphyrins/Ed. by Dolphin D. N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 1.
45. Schäffer A. H., Gouterman M., Davidson E. R. Theor. Chim. Acta, 1973, v. 30, p. 9.
46. Scheidt W. R. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 339.
47. Kirner J. E., Daw W., Scheidt W. R. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 1685.
48. Eaton W. A., Hanson L. K., Stephens P. J., Sutherland J. C., Dunn J. B. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4991.

Институт химии АН МСГР,  
Кишинев