

Принципы электронного строения комплексов переходных элементов

Г.П.Костикова, Д.В.Корольков, Ю.П.Костиков

Санкт-Петербургский государственный университет

198904, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский просп. 2, факс (812)428–6939

Представлен обзор результатов квантово-химических расчетов электронного строения комплексов переходных элементов. Проведен анализ рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных спектров соединений этого класса. Сформулированы общие принципы их электронного строения. Показано, что эффективное участие частично или полностью занятых валентных np^m -орбиталей центрального атома А комплексов типа AL_k в образовании делокализованных молекулярных орбиталей, пренебрежимо малый вклад вакантных And -орбиталей в связи с лигандами, валентная неактивность или незначительный вклад занятых Ans^2 -орбиталей (за исключением орбиталей $2s^2$) в валентные молекулярные орбитали, возникновение в электронной структуре комплекса кратных связей, обусловленных участием в ковалентных или гипервалентных π -взаимодействиях только $2p$ -АО (но не np -АО при $n \geq 3$), являются наиболее существенными факторами, влияющими на электронное строение соединений переходных элементов. Дана критика концепции d -орбиталей и концепции гипервалентных связей. Библиография — 130 ссылок.

Оглавление

I. Введение	307
II. Эмпирические концепции	308
III. Полуэмпирические расчеты молекулярных орбиталей	309
IV. Неэмпирические расчеты молекулярных орбиталей и рентгеновские спектры комплексов	310
V. Рентгенофотоэлектронные спектры соединений переходных элементов	313
VI. Общие принципы электронного строения комплексов переходных элементов	323
VII. Заключение	324

I. Введение

Проблема электронного строения соединений переходных элементов весьма проста по своей сущности. Главная задача состоит в том, чтобы выяснить, какие валентные орбитали центральных атомов (А) комплексов переходных элементов AL_k при $k \geq 1$ участвуют в образовании связей с лигандами (L), описываемых делокализованными молекулярными орбиталями (МО).

В ионных соединениях щелочных и щелочноземельных металлов на первый план выступают ns^1 - и ns^2 -орбитали; в других комплексах этих металлов необходимо учитывать также вклады np -орбиталей (особенно в комплексах A^{II}). Физико-химическая природа большинства соединений

металлов I и II групп слишком специфична, ее анализ выходит за рамки нашего обзора.

Электронное строение комплексов переходных элементов III и IV групп описывается достаточно корректно в терминах Ans - и Anp -орбиталей и обычно соответствует традиционным представлениям о sp^m -гибридизации базисных АО, особенно в случае комплексов бора и углерода. Сложнее электронное строение комплексов алюминия, кремния и их аналогов с координационными числами выше 4.

Проблема описания электронного строения комплексов переходных элементов V–VIII групп еще более усложняется, так как основные состояния атомов этих элементов содержат одну или более электронных пар, локализованных на валентных ns - и np -АО (в этом случае суммарное число валентных электронов атома больше числа валентных орбиталей, равного четырем). Здесь проблема разветвляется. Сравнительно проста структура валентных оболочек низших молекул типа HF, HCl, H₂O, H₂S, NH₃, PH₃, химические связи в которых образуются главным образом за счет неспаренных Anp -электронов; сложности возникают при определении вклада занятых Ans^2 -орбиталей в валентные МО и при выяснении вопроса о гибридизации базисных ns - и np -орбиталей центрального атома.

Наиболее сложной проблема описания электронного строения оказывается для высших соединений переходных элементов V–VIII групп. Под «высшими» соединениями имеются в виду такие молекулярные системы, в которых степень окисления переходного элемента А превышает число неспаренных np -электронов в основном состоянии атома и где только одних неспаренных Anp -электронов

Г.П.Костикова. Заведующая лабораторией общей и неорганической химии СПбГУ. Телефон (812)428–6733.

Д.В.Корольков. Доктор химических наук, профессор, руководитель лаборатории строения неорганических соединений того же университета.

Ю.П.Костиков. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела физико-химических исследований того же университета.

Область научных интересов авторов: неорганическая, координационная, квантовая химия кластеров, электронное строение комплексов с тяжелыми атомами, спектроскопия высоких энергий.

Дата поступления 15 апреля 1996 г.

недостаточно для того, чтобы все связи $A-L$ в комплексе AL_k были двухэлектронными двухцентровыми. Термин «высшие соединения» нельзя признать удачным, и его использование можно оправдать лишь стремлением к краткости изложения. При такой терминологии высшими оказываются не только соединения с максимальными степенями окисления (Cl^{7+} , S^{6+} и т. д.), но также и соединения даже с небольшими степенями окисления атома A (например, комплексы формально трехвалентного хлора ClO_2^{-} или четырехвалентной серы SO_3^{2-}).

Главная роль в образовании связей с лигандами в высших комплексах непереходных элементов, несомненно, принадлежит валентным np^m -орбиталям центрального атома. Поэтому при изучении их электронного строения основным вопросом является выяснение степени участия в валентных делокализованных МО вакантных nd - и занятых в основном состоянии центрального атома ns^2 -орбиталей.

Проблема описания электронного строения комплексов непереходных элементов имеет давнюю историю. В ней прослеживаются три не обособленных (ни по времени, ни по существу решаемых задач) этапа: эмпирический, полумпирический и неэмпирический. Последний этап назван условно; он объединяет теоретические расчеты электронного строения комплексов непереходных элементов неэмпирическими (*ab initio*) методами ССП МО ЛКАО, методами рассеянных волн и χ_α -дискретного варьирования, экспериментальные исследования этих комплексов методами рентгеновской эмиссионной и рентгенофотоелектронной спектроскопии, работы по согласованному изучению их электронной структуры с использованием рентгеновской спектроскопии и теории МО, а также общетеоретические подходы к проблеме.

II. Эмпирические концепции

В настоящем обзоре главное внимание уделено электронному строению высших соединений непереходных элементов V–VIII групп. Большое место в нем занимает обсуждение природы и причин отличия электронного строения комплексов элементов второго от комплексов элементов третьего и более высоких периодов.

Для описания электронного строения высших соединений непереходных элементов V–VIII групп третьего и последующих периодов еще в 1950-е годы были развиты две альтернативные концепции. В первой (концепции d -орбиталей) предполагалось, что в связях с лигандами участвуют как заселенные в основном состоянии ns^2 - и np^m -орбитали центрального атома A , так и его вакантные nd -орбитали.^{1,2} Связи атома A с лигандами описывались многоцентровыми МО, образующимися в соответствии с требованиями теории групп при эффективном участии строго определенных (для каждого типа молекулярной симметрии) ns -, np - и nd -орбиталей атома A и соответствующих групповых орбиталей лигандов. Эта концепция основывалась на идее о $sp^m d^p$ -гибридизации валентных орбиталей центрального атома и позволяла переходить от канонических делокализованных МО к эквивалентным локализованным МО, т. е. описывать электронное строение комплекса AL_k определенной совокупностью двухэлектронных двухцентровых σ - и π -связей $A-L$ ковалентного (CV) типа. Весьма важная роль отводилась учету симметрии комплекса. В соответствии с точечной группой симметрии производился строго определенный выбор тех вакантных nd -орбиталей центрального атома, которые способны участвовать в σ - и π -взаимодействиях с орбиталями лигандов. В простой и последовательной форме концепция d -орбиталей (иногда называемая теорией полной гибридации) изложена в монографиях^{3,4}.

Во второй концепции — концепции гипервалентных связей, основанной на идее Пиментела и Рандла о трехцентровых четырехэлектронных взаимодействиях,^{5–7} предпола-

галось, что связи атома A с лигандами образуются в основном за счет валентных np^m -орбиталей центрального атома A . При этом иногда использовались ns^2 -орбитали атома A , а вакантные nd -орбитали оставались валентно неактивными и в связях $A-L$ участия не принимали. Электронное строение комплекса AL_k описывалось как совокупность двухцентровых двухэлектронных (CV) связей $A-L$, в которых участвовали неспаренные электроны атома A , и трехцентровых четырехэлектронных (гипервалентных, HV) связей $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, в которых участвовали спаренные np^2 -электроны или, реже, ns^2 -электроны атома A .^{8,9} В случае комплексов с максимальной степенью окисления A (SF_6 , PF_5 и др.) участие Ans^2 -орбиталей в валентных МО предполагалось обязательным. Изложение концепции гипервалентных связей (или теории трехцентровых связей), историю их возникновения и многие следствия из нее можно найти в монографиях^{3,4,10}.

В 1950-е и 1960-е годы господствующее положение в теории электронного строения соединений непереходных элементов AL_k занимала концепция d -орбиталей. Объяснить это ретроспективно можно следующим образом. В те годы главными объектами в работах теоретиков были комплексы переходных металлов. Для моделирования их электронного строения привлекались теория кристаллического поля, теория поля лигандов и теория МО, включая различные варианты их расчетных методов. Теория электронного строения соединений непереходных элементов оставалась «Золушкой» квантовой химии и находилась «под гипнозом» успехов быстро прогрессирующей теории электронного строения комплексов переходных металлов. Считалось, что в электронной структуре AL_k не может быть ничего концептуально нового, интересного и значительного по сравнению с комплексами MK_k переходных металлов M , для описания электронной структуры которых обычно использовались все валентные АО (ns , $(n-1)d$, np) в соответствии с требованиями симметрии. Поэтому представления об электронном строении комплексов AL_k во многом были следствием как необоснованного переноса общих идей теории электронного строения комплексов ML_k на координационные соединения непереходных элементов, так и следствием широко используемого тезиса о близости и даже тождественности принципов электронного строения двух разновидностей комплексов — AL_k и ML_k . Более того, концепцию d -орбиталей поддерживали многие экспериментаторы, искавшие и «находившие» доказательства вкладов And -орбиталей в электронную структуру AL_k и их участия в связях $A-L$.

Но уже и в те годы были найдены аргументы в пользу концепции гипервалентных связей. На весьма малый вклад d -АО в электронную структуру комплексов непереходных элементов указывали Сыркин и Линнет.^{11–13} Они подчеркивали, что теоретически нельзя достаточно корректно оценить характеристики вакантных d -орбиталей атомов непереходных элементов, которые следует включать в базис атомов A . Далее, поскольку в комплексах AL_k орбитали And могут быть локализованы вблизи лигандов, проблема d -АО вообще имеет меньшее значение, чем это казалось первоначально. Особое сомнение в концепции d -орбиталей вызывает требование о совпадении числа гибридных орбиталей центрального атома комплекса AL_k с числом двухцентровых связей, а также априорное суждение о кратности связей $A-L$. Поэтому удивляет рецидив этих представлений, наблюдающийся в последнее время.¹⁴

В 1960-е годы сложилось убеждение, что решение обсуждаемой альтернативы станет возможным в ходе систематических квантовохимических расчетов электронной структуры комплексов непереходных элементов. Обе концепции — «плоть от плоти» теории МО. В рамках этих концепций описание электронного строения комплексов AL_k возможно с помощью как делокализованных МО, так и локализованных двух- и трехцентровых МО. Поэтому с середины 1960-х

годов начали систематически использовать квантовохимические расчеты для моделирования электронной структуры комплексов AL_k в различных приближениях метода МО.

III. Полуэмпирические расчеты молекулярных орбиталей

Наибольшее число расчетов комплексов AL_k выполнено полуэмпирическими методами МО ЛКАО. Из-за вычислительных трудностей неэмпирические расчеты сложных многоэлектронных и многоцентровых комплексов AL_k с использованием метода Хартри–Фока–Рутаана (*ab initio* ССП МО ЛКАО) с достаточно полными и сбалансированными базами АО были единичными.

Позже в 1960-е годы расчеты методами МО ЛКАО дали обширную информацию, изложенную с исчерпывающей полнотой и в ясной, последовательной форме в обзоре Дяткиной и Клименко^{15,†}.

Обзор начинается с комментариев к расчетам пространственных и энергетических характеристик вакантных nd -орбиталей изолированных атомов и атомов в поле лигандов. Такие расчеты не дали ответа на прямой вопрос, могут ли nd -АО участвовать в связях, но показали, что пространственные характеристики d -орбиталей (в отличие от s - и p -АО) в зависимости от валентного состояния атома могут меняться в широких пределах: от очень диффузных до сжатых АО. Не внесли ясности и расчеты возбужденных состояний атомов, хотя они и дали полезные сведения об энергиях возбуждения из основных состояний атомов в валентные состояния с электронами на nd -орбиталях и об орбитальных энергиях таких электронов.¹⁶

На основании результатов полуэмпирических расчетов МО ЛКАО различных комплексов AL_k в обзоре сделаны выводы, которые в то время представлялись наиболее достоверными и существенными. Суть этих выводов сводится к следующему.

Заселенности d -АО значительны, но не превышают 0.5–1 электрона. В теории локализованных связей постулируются большие целочисленные заселенности d -орбиталей, что всегда приводит к переоценке их вклада в два (и даже более) раза. Вклады d -орбиталей наиболее значительны в соединениях с высокой валентностью центрального атома (например, в таких как SO_2 , SO_4^{2-} , SF_6) и растут с увеличением его формальной валентности. Вклады d -АО растут с уменьшением степени ионности связей (в кислородных соединениях больше, чем во фторидных, при одинаковом числе лигандов). Донорно-акцепторные $Lp_\pi \rightarrow Ad_\pi$ -взаимодействия в заметной степени не обнаруживаются даже там, где такие взаимодействия разрешены по симметрии. Включение d -орбиталей по-разному влияет на рассчитываемые свойства молекул. Так, следует отметить, что расчет дипольных моментов и инверсионных барьеров требует обязательного включения d -орбиталей в базис АО даже для атомов элементов второго периода (хотя вклады d -АО для них меньше, чем для атомов элементов третьего периода). Однако энергии МО менее «чувствительны» к расширению базиса за счет d -АО. Поэтому было бы поспешным судить о роли d -АО на основании анализа только одного или нескольких молекулярных свойств, тем более что не всегда увеличение влияния d -АО на те или иные свойства пропорционально увеличению электронной заселенности d -АО. Необходим анализ совокупности свойств, по-разному «чувствительных» к включению d -орбиталей в атомный базис. Результаты расчетов не выявляют каких-либо соотношений между вкладами d -АО в МО

от электронных характеристик атома и не позволяют обсуждать изменение заселенностей nd -АО в зависимости от положения непереходного элемента в периодической системе.

Помимо полуэмпирических расчетов методом МО ЛКАО для изучения роли d -орбиталей и их участия в гибридных орбиталях тетраэдрических оксоанионов был использован метод максимального перекрытия.¹⁷ Тетраэдрические гибридные орбитали

$$\phi = \alpha\chi_s + \beta\chi_p + \gamma\chi_d$$

были вычислены с учетом вкладов от d_σ и g_p компонент. Электронные конфигурации $s^1p^m d^n$ центральных атомов были оценены из соотношений $l:m:n = \alpha^2:\beta^2:\gamma^2$. Результаты вычислений показали, что относительный d -вклад в электронную заселенность атома A меняется в широких пределах (от 0.02 для BrO_4^- до 0.3 и 0.4 для ClO_4^- и AsO_4^{3-}), но всегда в несколько раз меньше d -вклада в электронную заселенность центральных атомов M в аналогичных тетраэдрических оксоанионах переходных металлов (например, VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^-).

В работах^{18–21} проблема вакантных d -орбиталей атомов непереходных элементов обсуждалась на основе результатов расчетов распределения валентной электронной плотности в двух- и многоатомных фторидах, хлоридах, оксидах, комплексах типа $AX_{k-n}Y_n$ с координационными числами 3, 4 и 6. Полуэмпирические расчеты проводились методом МО в приближении нулевого дифференциального перекрытия (НДП). При этом была установлена незначительная роль d -орбиталей в образовании химических связей между центральными атомами и лигандами. В частности, было показано, что относительно большие энергии диссоциации монофторидов Si, P, S, Cl по сравнению с энергиями диссоциации монофторидов C, N, O, F обусловлены не ролью d -орбиталей атомов элементов третьего периода, а определяются спецификой их АО s - и p -типа, т. е. особенностями пространственных и энергетических характеристик $A3s$ - и $A3p$ -орбиталей.

К решению проблемы вакантных $3d$ -орбиталей атомов непереходных элементов третьего периода привлекалась и статистическая теория атомов Томаса–Ферми.²² Было показано, что атомы элементов третьего периода, в отличие от атомов элементов второго периода, не имеют занятых электронами состояний со значением орбитального квантового числа $l = 2$, причем состояния с $l = 2$ могут быть заселены только у катионов. Заселенность электронами состояний с $l = 2$ определяется степенью ионизации атома, причем существует как нижний, так и верхний предел степени ионизации. Один и тот же центральный атом в зависимости от величины эффективного положительного заряда может иметь или не иметь заселенные $3d$ -состояния. Определенная степень ионизации атома является необходимым, но недостаточным условием заселения $3d$ -АО электронами, поскольку степень этой заселенности определяется также и природой донора валентных электронов. Так, заселенность $3d$ -АО хлора в ClF_2^+ близка к нулю (0.05 ат. ед.), несмотря на значительную степень формальной ионизации атома хлора ($q_{Cl} = +1.18$ ат. ед.), благоприятствующей заселению его $3d$ -АО. По-видимому, это связано с незначительной донорной способностью атомов фтора ($q_F = +0.09$ ат. ед.).

В последнее время полуэмпирические расчеты редко используют для решения проблемы вакантных d -орбиталей, иногда результаты таких расчетов сопоставляются с данными фотоэлектронной спектроскопии соответствующих комплексов.^{23,24} Результаты последних свидетельствуют о значительном вкладе d -орбиталей в валентную электронную структуру высших фторидов серы, оксокомплексов кремния и др.

Но тем не менее не подлежит сомнению вердикт о невозможности адекватного решения проблемы d -орбиталей в рамках полуэмпирического подхода.¹⁵ Полуэмпирические расчеты МО ЛКАО преувеличивают роль

† Мы настоятельно советуем всем, кто интересуется проблемой вакантных АО, прочесть этот прекрасный обзор, опубликованный в 1973 г. и знаменующий завершение целого этапа в развитии квантово-химических представлений об электронной структуре соединений непереходных элементов.

d-орбиталей, дают неправильную картину распределения электронной плотности, мало пригодны для описания качественного изменения *d*-вкладов в разных рядах молекул, никоим образом не доказывают реального участия *And*-АО в формировании связей А–Л, дают столь большой разброс вычисленных значений *d*-заселенностей, что попытки извлечь из них однозначную информацию малоперспективны. Эти расчеты скорее запутывают, чем проясняют проблему внешних *d*-орбиталей.

В начале 1970-х годов казалось, что окончательное решение проблемы *nd*-АО станет возможным в ходе систематических неэмпирических расчетов большого ряда комплексов, обобщения экспериментальных значений широкого круга молекулярных свойств и тщательного анализа закономерностей в изменении этих свойств, а также при установлении корреляций между молекулярными свойствами и рассчитанными характеристиками вклада *d*-орбиталей в валентные молекулярные орбитали в электронной структуре комплексов. Но уже с первых работ в этом направлении стала ясна иллюзорность надежд и на неэмпирический подход к оценке роли *d*-АО в валентной электронной структуре комплексов непереходных элементов.

IV. Неэмпирические расчеты молекулярных орбиталей и рентгеновские спектры комплексов

К используемому для определения надежных значений заселенностей внешних (вакантных) АО, их явного вида, а также вкладов в различные молекулярные свойства варианту метода МО предъявляются высокие требования. Таким требованиям лучше других удовлетворяет неэмпирический метод ССП МО ЛКАО и X_α -методы. Но даже достаточно корректные расчеты комплексов AL_k с применением этих методов не привели к решению проблемы *nd*-АО.

В рамках *ab initio* и X_α -методов для решения проблемы *nd*-АО обычно используется следующий подход. Участие *And*-орбиталей в $\sigma(d_\sigma-s, p_\sigma)$ - или $\pi(d_\pi-p_\pi)$ -связях с лигандами ставится в зависимость от того, приводит или нет включение nd_σ - и nd_π -орбиталей в атомный базис к сближению рассчитанных одноэлектронных уровней энергий МО с экспериментальными значениями и (либо) к понижению полной энергии молекулярной системы. С этих же позиций оценивается также электронная заселенность *And*-орбиталей в комплексе.

К сожалению, не было получено однозначных выводов из результатов расчетов комплексов непереходных элементов, накопленных за последние два десятилетия.

Данные расчетов *ab initio* методами ССП МО ЛКАО и ССП РВ X_α свидетельствуют о значительной заселенности *And*-орбиталей в исследованных комплексах,^{15,25–29} тогда как по данным других расчетов такая заселенность близка к нулю.^{30–32} Причем опубликованные результаты расчетов для одних и тех же соединений иногда противоречат друг другу. Так, в работе²⁹ найдено, что заселенность *And* атомных орбиталей SF_6 равна $1.2 e^-$, а в работе³² установлено, что электронная структура SF_6 гипervalентна и описывается без участия *3d*-орбиталей центрального атома. Расчет SF_6 X_α -методом привел авторов работы³¹ к выводу о том, что *S3d*-орбитали остаются практически незаполненными.

Типична ситуация, когда включение *nd*-АО в атомный базис приводит к небольшому понижению энергии тех МО, которые могут содержать *nd*-АО (например, $e_g(\sigma)$ - и $t_{2g}(\pi)$ -МО) в октаэдрическом комплексе. Однако уменьшение энергий МО реализуется не для всех *nd*-экспонентов, к тому же энергии остальных одноэлектронных МО при учете *nd*-АО могут повышаться. Считается, что учет *And*-орбиталей и приводит (в соответствии с вариационным принципом) к понижению полной энергии молекулы, и это происходит не за счет стабилизации одноэлектронных энергетических уров-

ней³³, а в результате изменений энергии межэлектронного кулоновского и обменного взаимодействия. Такой парадоксальный результат воспроизводится в расчетах *ab initio* и в ССП РВ X_α -расчетах комплексов SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PF_5 , а также в изоэлектронной серии PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Результаты ССП ДВ X_α -расчетов электронного строения многих галогенидов и галогенанионов непереходных элементов AL_p^{q-} ($p = 0-3$), включая SF_6 , SF_5Cl , SF_5O^- и др., в базе численных хартри-фоковских функций показывают, что химические связи и многие свойства комплексов AL_p^{q-} (реакционная способность, геометрическая структура, стабильность и ее зависимость от заряда для рядов изоэлектронных комплексов) обусловлены образованием многоцентровых МО. Последние состоят из всех валентных *s*- и *p*-орбиталей центрального атома и лигандов, преобразующихся по соответствующим неприводимым представлениям группы симметрии исследуемых комплексов.^{34–38} Большинство расчетов не подтверждают участия вакантных *And*-орбиталей в связях с лигандами. В частности, при расчете электронного строения SF_6 в *sp*-базисе обнаружено хорошее согласие вычисленных одноэлектронных уровней энергии и экспериментальных потенциалов ионизации.^{34,37} Дополнение хартри-фоковского базиса *S3d*-орбиталями не меняет порядка следования уровней и не приводит к существенному улучшению вычисленных одноэлектронных энергий МО по сравнению с экспериментальными значениями в достаточно широком интервале варьируемой *d*-экспоненты. Однако следует отметить, что для TeF_6 хорошее согласие вычисленных и экспериментальных потенциалов ионизации МО наблюдается в расчете с *spd*-базисом центрального атома,³⁷ что указывает на более адекватное описание последовательности энергий молекулярных орбиталей TeF_6 при расширении атомного базиса за счет *Te5d*-орбиталей. На основании результатов ДВМ X_α -расчета МО аниона SF_5O^- , изоэлектронного молекуле SF_6 , повышение кратности связи S–O объясняется увеличением степени участия в связывании с АО серы всех валентных АО кислорода (по сравнению с АО фтора) без привлечения *S3d_π–O2p_π*-взаимодействий.³⁸ Возможно, что и в электронной структуре тетраоксоаниона SO_4^{2-} повышенная кратность связи не является следствием взаимодействия *S3d_π–O2p_π*.

В неэмпирических расчетах в качестве критерия для выяснения роли *nd*-АО часто используют соответствие вычисленных и экспериментальных параметров геометрической структуры комплекса (тип полиэдра, длины связей, валентные углы). При этом следят за тем, улучшает ли геометрию (т. е. согласие с экспериментом) добавление *nd*-функций центрального атома в атомный базис. Результаты одних расчетов *ab initio* приводят к выводу о незначительном влиянии *And*-орбиталей на оптимальные геометрические параметры галогенидов серы и об их малой электронной заселенности.³⁹ Напротив, из результатов других расчетов вытекает необходимость учета *d*-функций для адекватного описания геометрического строения таких молекул, при этом заселенность *And*-орбиталей оказывается значительной.^{40–43} Но и в этом случае имеются интересные особенности. Во-первых, значительная заселенность *nd*-АО существенно сказывается на энергиях кулоновского и стерического отталкивания и не приводит к усилению *d_π–p_π*-взаимодействия. К тому же, помимо *d*-вклада, решающим фактором, влияющим на геометрическую и электронную структуры, может быть эффект Яна–Теллера второго порядка, обусловленный наличием низколежащих энергий возбужденных состояний подходящей симметрии.⁴¹ Во-вторых, добавление *d*-функций вызывает почти одинаковые эффекты как для комплексов элементов третьего периода (SF_4 , SOF_2 , SO_2F_2),⁴² так и для комплексов элементов второго периода (NO_2^+ , NO_2^- , NO_3^- , NO и др.).⁴³ В обоих случаях расширение базиса за счет добавления *3d*-орбиталей улучшает геометрию и приводит к понижению полной энергии

молекулы, что хорошо коррелирует с заселенностью d -АО. Причем эффект стабилизации за счет d -АО тем значительнее, чем больше формальная валентность центрального атома S или P. Аналогично, расчеты гомоядерных полиэдрических молекул P_4 , As_4 , P_8 и As_8 неэмпирическим методом с использованием псевдопотенциала и двухэкспонентного базиса показывают, что включение в базис вакантных nd -АО позволяет объяснить большую устойчивость кластеров P_4 и As_4 по сравнению с системами $2P_2$ и $2As_2$ соответственно. Авторы работы⁴⁴ отмечают, что решающим фактором стабилизации P_4 относительно $2P_2$ является увеличение электронной заселенности d -АО от 0.06 до 0.10. Однако очень близкие значения заселенности d -АО были найдены⁴⁵ не только для кластеров As_2 и As_4 , но также для N_2 и N_4 , хотя, как известно, гипотетическая молекула N_4 имеет намного более высокую энергию, чем $2N_2$.

Здесь мы сталкиваемся с весьма характерной ситуацией, подробно проанализированной в обзоре Бочвара с соавт.⁴⁶ До сих пор при обсуждении проблемы d -орбиталей мы исходили из предположения о реальных атомных d -орбиталях в том смысле, в каком реальные валентные s - и p -орбитали атомов в молекуле. Далее, полагали, что ненулевые электронные заселенности d -АО служат действительным критерием и мерой их участия в связях А—L. Учитывая это, отметим, что Коулсон⁴⁷ предложил различать два случая: 1) вклад d -АО значителен (порядка 0.5–1 электрона и больше), тогда можно говорить о реальном участии этих АО в связях; 2) вклад d -АО мал, тогда они играют роль поляризующих функций и обсуждение их заселенностей не имеет особого смысла. Второй случай иллюстрирует иной аспект проблемы d -орбиталей, основанный на том, что получаемые в расчетах МО при минимизации полной энергии молекулы (с учетом варьирования показателей экспонент АО) радиальные части d -функций сильно отличаются от радиальных частей d -орбиталей изолированных атомов (более сжаты) и приближаются к радиальным функциям соответствующих валентных s - и p -АО, например, $3d \rightarrow 3s$, $3p$.^{48,49} Столь сильное сжатие наблюдается всегда и не зависит от d -заселенности и от эффективного заряда атома в молекуле. Такие измененные d -орбитали уже не имеют прямого отношения к вакантным валентным орбиталям атома. Они имеют иной смысл: их следует рассматривать как некие поправки в расчетах *ab initio*, учитывающие поляризацию валентных s - и p -АО при образовании связей и уточняющие полную молекулярную волновую функцию. Малликен предлагал относить заселенности таких внешних $d_{\sigma, \pi}$ -АО к заселенностям тех валентных σ -, π -АО, которые они поляризуют.⁵⁰

Если признать, что роль d -орбиталей сводится к расчетным поправкам, то надлежит выяснить, каково сравнительное значение этих поправок в расчетах электронной структуры соединений элементов второго и третьего периодов. Включение $3d$ -функций в базис центрального атома в расчетах соединений элементов второго периода всегда сопровождается их сильным сжатием ($3d \rightarrow 2s$, $2p$), ненулевой электронной заселенностью, понижением полной энергии молекулярной системы.^{15,46} Таким образом, и в расчетах *ab initio* соединений элементов второго периода, атомы которых не имеют никаких валентных d -орбиталей, d -функции играют роль эффективных поправок. В обзоре⁴⁶ на примере многих соединений азота и фосфора убедительно показано, что роль поправок d -типа в расчетах соединений элементов второго и третьего периодов примерно одинакова, близки d -заселенности, эффекты влияния на различные молекулярные свойства вполне сопоставимы по величине. По квантово-химическим соображениям участие d -орбиталей в электронной структуре соединений элементов второго периода никогда не считалось необходимым, поэтому второй («поправочный») аспект проблемы d -орбиталей представляется все более и более предпочтительным. Можно

полагать, что в расчетах *ab initio* соединений элементов третьего периода роль орбиталей d -типа сводится к компенсации дефектов неадекватного sp -базиса.⁵¹

Расширение базиса увеличивает число вариационных параметров, а следовательно, делает пробную функцию более гибкой и поэтому всегда (в силу вариационного принципа) приводит к понижению полной энергии молекулярной системы. Расширение базиса типично для квантовохимических расчетов. В результате расширения базиса в рамках метода Рутаана можно получить (в пределах заданной точности) волновые функции, соответствующие хартри-фоксовскому пределу. Но полная энергия молекулярной системы по сравнению с другими электронными характеристиками менее чувствительна к расширению базиса и поэтому не может быть надежным критерием для установления хартри-фоксовского предела в расчетах по методу Рутаана (в качестве дополнительных критериев используются теорема вириала и теорема Гельмана–Фейнмана).⁵² К тому же стабильность молекулярной системы не может быть полностью объяснена на хартри-фоксовском уровне; для этого необходим учет корреляционных и остоновых эффектов.^{53,54}

Из изложенного выше ясно, что на основе одних лишь квантово-химических (даже наиболее точных) расчетов методом Хартри–Фока–Рутаана (ХФР) с многоэкспоненциальным расширенным и сбалансированным базисом без дополнительного учета конфигурационных взаимодействий (КВ) (что свойственно большинству расчетов *ab initio*) невозможно корректное определение заселенности d -АО, а следовательно, и решение проблемы вакантных d -орбиталей. Видимо, только с использованием конфигурационного приближения в приближении самосогласованного поля (МК ССП) станет реальным решение задачи адекватной оценки d -вкладов в различные свойства исследуемых систем. (Все сказанное относится и к мало изученной проблеме занятых Ans^2 -орбиталей.) В рамках метода МО ЛКАО проблема внешних d -АО трудна еще и потому, что в понятие d -АО, как было отмечено, вкладывается двойкий смысл и нет четкого критерия для разграничения «реальных d -АО» и «поляризующих d -функций».¹⁵ Следует также иметь в виду, что вопрос о внешних d -АО возникает лишь в приближении МО ЛКАО, которое в настоящее время является наиболее распространенным, но вовсе не единственным.

С начала 1970-х годов к решению проблемы вакантных d -орбиталей стал интенсивно привлекаться метод ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Эмиссионные рентгеновские спектры дают важную информацию об электронной структуре комплексов, с их помощью можно найти относительные энергии всех валентных МО, величины вкладов в них большинства атомных орбиталей. Согласно дипольным правилам отбора, в L -спектрах элементов третьего периода (Cl, S, P, Si и др.) возможно проявление МО, в которые вносят вклады $3s$ - и $3d$ -орбитали атомов исследуемого элемента ($3s-2p$ - и $3d-2p$ -переходы).^{55–57} В этом отношении особенно хорошо изучены полные наборы рентгеновских флуоресцентных спектров обширного ряда соединений серы и хлора.^{58–63} Спектры однозначно, по мнению авторов цитируемых работ, свидетельствуют о наличии вкладов d -орбиталей серы и хлора в химические связи. Эти и им подобные данные по ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, охватывающие широкий круг соединений непосредственных элементов, считаются неоспоримым экспериментальным доказательством эффективного участия $A3d$ -электронов в химических связях.

Но есть и другая точка зрения. Анализ эмиссионных рентгеновских L -спектров соединений серы и хлора⁶⁴ позволяет выделить несколько причин, обуславливающих сложную, несогласующуюся структуру эмиссионных ClL - и SL -спектров. Первая из них — разложение вещества в процессе съемки как при первичном возбуждении спектра электронами, так и при вторичном фотонном возбуждении.

Экспериментальные (эмиссионные ClL -спектры ClO_4^-) и теоретические (ССП РВ X_α -расчеты ClO_4^-) данные подтверждают, что большая доля интенсивности низкоэнергетической полосы рентгеновского эмиссионного L -спектра обусловлена продуктами распада ClO_4^- .⁶⁵ Следует учитывать также, что в условиях съемки эмиссионного рентгеновского спектра возможно взаимодействие изучаемого соединения с поверхностью медного анода. Наконец, еще одна причина состоит в том, что при отнесении спектральных полос в большинстве случаев не контролируется (и потому не учитывается) наложение на регистрируемый спектр высоких порядков отражения коротковолнового излучения (например, шестого порядка отражения $L_{\alpha_{1,2}}$ - и L_{β_1} -линий меди).

Теория рентгеновских эмиссионных спектров в значительной мере основана на одноэлектронной орбитальной модели. Предполагается, что рентгеновские линии в многоэлектронной системе обусловлены переходом между двумя состояниями, которые имеют определенные электронные конфигурации и описываются методом Хартри–Фока. В одночастичном приближении (в приближении «замороженных» орбиталей), в котором игнорируются релаксационные эффекты, при расчете возбужденных состояний используются хартри-фовские орбитали основного состояния исследуемой молекулярной системы. В работе⁶⁶ приведены результаты расчетов *ab initio* методом самосогласованного поля тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров молекул SO_2 , CS_2 , SCO , Cl_2 и выявлена ограниченность орбитальной модели для интерпретации спектров из-за наличия значительных корреляционных эффектов. В SK_β -спектрах CS_2 и SCO обнаружены высокоинтенсивные переходы с уровней энергий нижних разрыхляющих МО (вакантных в основном состоянии). Для объяснения коротковолновых спутников привлечен механизм рентгеновской реэмиссии (неупругого несмещенного рассеяния). Ранее высокоинтенсивные коротковолновые спутники были обнаружены в K - и L -спектрах бора, углерода и серы и интерпретированы как реэмиссионные переходы с возбужденных уровней.^{61, 67–69}

Таким образом, данные ультрамягкой рентгеновской спектроскопии не могут считаться бесспорным доказательством участия d -орбиталей центральных атомов в химических связях в комплексах непереходных элементов, так как экспериментальные результаты часто не согласуются между собой и их традиционная интерпретация не является корректной и однозначной. Показательно, что более строгие исследования последнего времени выдержаны уже в ином духе. В работе⁷⁰ энергии и интенсивности рентгеновской L -эмиссии центрального атома для PO_4^{3-} и ClO_4^- измерены экспериментально и теоретически вычислены ССП РВ X_α -методом. Включение $A3d$ -орбиталей в расчетный базис улучшает согласие вычисленных и измеренных интенсивностей линий и энергий рентгеновских переходов (энергии переходов были вычислены с использованием приближения переходного состояния), но почти не влияет на орбитальные энергии основного состояния PO_4^{3-} и ClO_4^- . Это указывает на малое участие $A3d$ -орбиталей в их электронной структуре. Согласованное исследование электронного строения $POCl_3$ методами рентгеновской и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, расчетными методами *ab initio* ССП МО ЛКАО, MINDO/3 и ССП РВ X_α показывает,⁷¹ что вклад d -орбиталей атомов фосфора и хлора в занятые валентные молекулярные орбитали $POCl_3$ совсем невелик.

Не приводят к однозначным выводам о роли d -орбиталей и результаты изучения эффекта химического сдвига эмиссионных рентгеновских линий в соединениях непереходных элементов. В работе⁷² измерены химические сдвиги эмиссионных K_{α_1} - и K_{β_1} -линий ксенона в рентгеновских спектрах XeF_2 , XeF_4 , Li_4XeO_6 , $NaHXeO_4$, Na_4XeO_6 относительно аналогичных линий ксенона в гидроксидном клатрате. Величины химических сдвигов сопоставлены с мессбауэров-

скими изомерными сдвигами ксенона для рассмотренных соединений.¹²⁹ Интерпретация проведена в модели валентной электронной конфигурации эффективного свободного иона. Энергии рентгеновских переходов и электронная плотность на ядре в таком ионе были вычислены методом Дирака–Слэтера. Авторы работы⁷² оставляют открытым вопрос об участии $Xe5d$ -орбиталей в связях с лигандами, но указывают на возможность такого участия в электронной структуре высоковалентных кислородных соединений ксенона. Несколько ранее аналогичные результаты были получены для ряда соединений иода.^{73, 74}

Исходя из наиболее общих положений теории МО и теории возмущений, Шусторович теоретически обосновал отсутствие значимого вклада *And*-орбиталей в валентные МО комплексов непереходных элементов.^{33, 75, 76} Непременным условием эффективного электронного взаимодействия валентных орбиталей центрального атома и лигандов является близость их орбитальных энергий. Во втором порядке теории возмущений (для случая невырожденных уровней) энергия стабилизации связывающей МО

$$\varphi = C_A \chi_A + C_L \chi_L$$

(где C — вариационный параметр) определяется формулой

$$\Delta E_{AL} \sim \frac{\beta_{AL}^2}{|\alpha_A - \alpha_L|}, \quad (1)$$

где α_A и α_L — кулоновские интегралы, характеризующие «самосогласованные» энергии орбиталей χ_A и χ_L (в тех приближениях теории МО, где используется эффективный одноэлектронный гамильтониан), β_{AL} — резонансный интеграл, определяющий энергию взаимодействия АО χ_A и χ_L и пропорциональный интегралу перекрытия S_{AL} . В атомах непереходных элементов IV–VIII групп энергии *nd*-орбиталей на 10–15 эВ выше, а энергии *ns*-орбиталей на 10–20 эВ ниже энергии *np*-орбиталей. Это обстоятельство указывает на неизбежную неравноценность вкладов *ns*-, *np*- и *nd*-орбиталей атома А в связи с лигандами. В типичных случаях энергии валентных орбиталей лигандов лежат несколько ниже энергий *Anp*-орбиталей. Поэтому энергии вакантных *And*-орбиталей оказываются слишком велики, и они не могут эффективно взаимодействовать с заполненными валентными орбиталями лигандов. По этой же причине далеко не всегда в связывание с лигандами могут вовлекаться занятые *Ans*²-орбитали: часто их энергия оказывается слишком низкой по сравнению с энергией валентных орбиталей лигандов. В целом большие энергии разделения *ns*–*np*- и *np*–*nd*-орбиталей атома А указывают на решающую роль *Anp*-орбиталей в формировании электронного строения комплексов AL_k и на значительно менее существенные вклады *Ans*²-, и особенно *And*-орбиталей в валентные МО. Характеристические свойства координационных соединений непереходных элементов могут быть рассчитаны без использования *nd*-орбиталей центрального атома, которые играют роль поляризационных поправок орбитального базиса.^{26, 77–80} В целом общетеоретические представления не оставляют сомнений в отсутствии существенного вклада вакантных *And*-орбиталей в валентные МО в электронной структуре комплексов непереходных элементов; менее ясна роль занятых *Ans*²-орбиталей.

При обсуждении проблемы d -орбиталей (точнее, при априорном утверждении о большом вкладе d -АО в электронную структуру комплекса) часто ссылаются на критерии симметрии, подчеркивая, что для любой точечной группы симметрии комплекса AL_k среди *And*-орбиталей всегда найдутся орбитали, принадлежащие к тем же неприводимым представлениям, что и валентные лигандные орбитали. Поэтому всегда в той или иной степени возможно σ - или π -взаимодействие *And*-орбиталей с орбиталями лигандов.

В дальнейшем этот тезис был уточнен следующим образом:⁸¹ *d*-АО вносят реальный вклад в электронную структуру комплекса тогда, когда они, будучи включенными в базис, при взаимодействии с АО лигандов образуют, в соответствии со свойствами симметрии, новые связывающие МО (например, орбитали *e* в MX_4 или t_{2g} и e_g в MX_6); в остальных случаях их следует считать поляризующими добавками. Но, во-первых, неэмпирические расчеты показывают, что *d*-АО участвуют в связях отнюдь не всегда, даже если это возможно по условиям симметрии. Во-вторых, результаты сравнительного исследования влияния *d*-функций в различных вариантах расчетов⁸² показывают, что *d*-орбитали, с нужными свойствами симметрии важны не более, чем все остальные *d*-АО. Далее, при расчете электронной структуры возбужденного состояния молекулы критерий симметрии для выбора *d*-АО менее важен, чем оптимизация дополнительной диффузной *d*-АО, необходимой для описания МО ридбергова типа. Наконец, главное — учет *d*-АО не является необходимым при построении нужного числа МО комплекса AL_k той или иной симметрии. Так, можно при наличии только одной *ns*- и трех *np*-орбиталей центрального атома с учетом АО лигандов построить шесть эквивалентных МО, соответствующих каноническим МО (a_{1g} , t_{1u} , e_g) октаэдрического комплекса, или только из трех *np*-орбиталей центрального атома построить четыре эквивалентные МО, соответствующие каноническим МО (a_1 , t_2) тетраэдрического комплекса.³³ В первом случае орбиталь e_g будет несвязывающей, лигандной, во втором — таковой будет орбиталь a_1 .

Таким образом, неоднозначность результатов неэмпирических расчетов электронного строения комплексов переходных элементов и отнюдь не безупречная интерпретация данных ультрамягкой рентгеновской спектроскопии делают актуальной проблему описания общих принципов электронного строения комплексов переходных элементов и решение кардинального вопроса — какие же валентные орбитали центральных атомов реально участвуют в образовании делокализованных МО.

V. Рентгенофотоэлектронные спектры соединений переходных элементов

В наиболее значительных работах последних лет вскрыта несостоятельность концепции *d*-орбиталей. Однако и существующая теория электронного строения комплексов переходных элементов в некоторых своих аспектах все еще противоречива, лишена внутреннего единства. К тому же в ней остается проблема не только вакантных *nd*-АО, но и занятых *ns*²-АО, которая до недавнего времени мало изучалась. Для дальнейшего развития теории необходимы прецизионные экспериментальные исследования электронной структуры указанных соединений.

Ниже обсуждены результаты систематического изучения типичных комплексов переходных элементов методами фото- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, которые являются в настоящее время основными физическими методами изучения занятых электронных уровней в свободных молекулах и в кристаллах.^{83–85} Приведены данные рентгеновской эмиссионной и мессбауэровской спектроскопии, спектроскопии оже-электронов и электронов внутренней конверсии. В обсуждение включены только такие экспериментальные результаты, которые получены неоднократно, разными авторами и практически совпадают друг с другом, т. е. могут считаться окончательными. Рассмотрены соединения элементов главных подгрупп IV–VIII групп периодической системы. Обсуждение во многом опирается на наши

собственные работы, в которых интерпретация параметров рентгенофотоэлектронных спектров (РФЭС) валентной области и внутренних уровней центральных атомов впервые выполнена независимо от результатов теоретических расчетов электронной структуры соответствующих комплексов. Анализ интенсивностей линий был проведен с использованием сечений фотоионизации и включал систематическое сопоставление относительных интенсивностей. При анализе энергетического положения линий использованы энергии валентных орбиталей и основных уровней соответствующих свободных атомов. В этих работах были установлены рентгеноэлектронные критерии, позволяющие оценивать степень участия вакантных *nd*- и занятых *ns*²-орбиталей центральных атомов в МО связей А–L.

1. Вакантные *And*-орбитали

Для определения степени участия *nd*-орбиталей центрального атома А в валентных МО комплексов переходных элементов по параметрам их рентгенофотоэлектронных спектров были использованы два подхода: анализ относительных интенсивностей линий валентных РФЭС и энергий внутренних уровней атомов А в этих комплексах.^{85, 86}

Обзоров, посвященных анализу РФЭС соединений переходных элементов к настоящему времени очень мало.^{85, 87} В большинстве случаев анализ РФЭС и интерпретация на их основе электронной структуры изучаемых комплексов проводится с привлечением результатов соответствующих неэмпирических расчетов. Большинство таких согласованных исследований, казалось бы, поддерживают представления о значительном вкладе *And*-орбиталей в электронную структуру комплексов. В первую очередь это относится к наиболее изученному ряду изоэлектронных тетраоксоанионов^{85, 87, 88} — ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} — и даже к фторидам ксенона.^{89, 90}

Но, по-видимому, выводы о значительных вкладах *d*-АО, сделанные на основе анализа РФЭС, недостаточно корректны. И дело не только в том, что результаты некоторых ССП-расчетов прекрасно согласуются с РФЭС и без *d*-АО.

Действительно, валентные РФЭС тетраэдрических ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и многих других оксоанионов^{85, 87, 91, 92} содержат одинаковое число полос и весьма похожи по положению полос и по их относительной интенсивности. Типичным примером является РФЭС аниона ClO_4^- , представленный на рис. 1, а. В этом спектре две верхние полосы, отвечающие молекулярным орбиталям $1t_1$ и $3t_2$ с одной и той же заселенностью (6 e^-), близки по энергии и имеют почти одинаковую интенсивность. Это означает, что указанные МО состоят лишь из $2p\pi$ -орбиталей атомов кислорода и что практически нет заметного вклада *And*-орбиталей в $3t_2$ -МО (вклад *And*-АО в $1t_1$ -МО запрещен по симметрии). В противном случае относительные интенсивности двух обсуждаемых полос должны были бы сильно различаться из-за различных сечений фотоионизации *nd*-уровней атома А и $2p$ -уровней атомов кислорода.

Анализ интенсивностей двух следующих полос, отвечающих молекулярным орбиталям $1e$ (4 e^-) и $2t_2$ (6 e^-), не может однозначно указать на отсутствие или наличие вклада *And*-орбиталей в эти валентные МО, поскольку в принципе такой вклад разрешен (по симметрии) и для $1e^-$, и для $2t_2$ -МО, составленных из $3d$ - и $2p$ -орбиталей. Но большая интенсивность полос указывает, скорее, на отсутствие в них заметного вклада *And*-орбиталей с малыми сечениями фотоионизации. К тому же $1e^-$ и $2t_2$ -МО расположены по энергии ниже $1t_1$ - и $3t_2$ -МО, поэтому вклад весьма высоколежащих по энергии *And*-орбиталей в $1e^-$ и $2t_2$ -МО еще менее вероятен, чем в $1t_1$ - и $3t_2$ -МО, не содержащих *And*-АО.

Еще одним указанием на отсутствие вклада *And*-орбиталей в валентные МО оксоанионов AO_4^{m-} является совершенно иная структура верхних полос в валентных РФЭС тетраэдри-

⁸² Использованы *d*-функции центрального атома, подходящие по свойствам симметрии; в базис центрального атома включены *d*-функции, не соответствующие критерию симметрии; учтен полный набор *d*-функций в сбалансированном базисе.

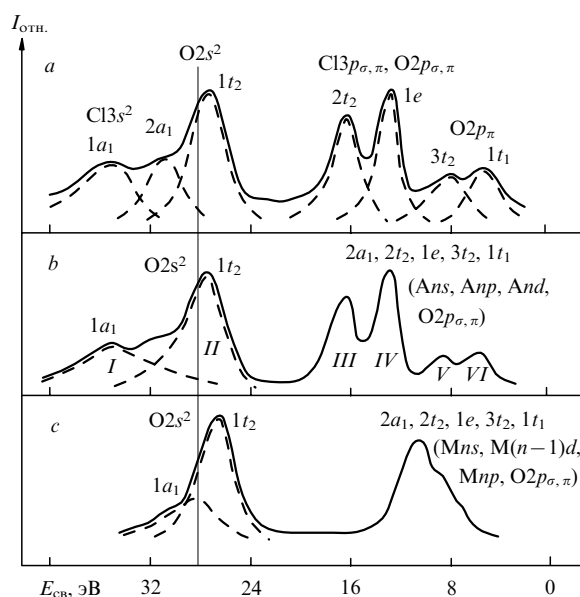


Рис. 1. Рентгенофотоэлектронные спектры валентной области тетраоксоанионов ClO_4^- (a), AO_4^{m-} (b), MO_4^{m-} (c). I–VI — см. текст.

ческих оксокомплексов переходных металлов MO_4^{m-} . Такие оксокомплексы изоструктурны и изоэлектронны оксоанионам AO_4^{m-} .^{85,87,91,92} При описании электронной структуры связей M—L в оксокомплексах участвуют валентные ns^2 - и $(n-1)d$ -орбитали центральных атомов M (см. рис. 1, b, c).

Аналогичные выводы следуют из результатов фото- и рентгенофотоэлектронных исследований некоторых других комплексов непереходных элементов.^{93–97} Особое место в этом ряду занимает работа Зигбана,⁹⁷ в которой на основании детального анализа интенсивностей линий в валентных фотоэлектронных спектрах SF_6 при разных ионизирующих излучениях (He-I, He-II) установлено, что параметры спектров должны были быть другими, если бы $3d$ -орбитали атомов серы играли заметную роль.

Таким образом, интенсивности валентных полос РФЭС свидетельствуют об отсутствии в электронной структуре комплексов непереходных элементов донорно-акцепторных взаимодействий $\text{And}_{\sigma\pi} \leftarrow \text{Lnd}_{\sigma\pi}$ с участием вакантных And -орбиталей. Это подтверждено изучением, например, таких соединений как SO_4^{2-} (без $\text{S}3d_{\pi} \leftarrow \text{O}2p_{\pi}$) или SF_6 (без $\text{S}3d_{\sigma} \leftarrow \text{F}2p_{\sigma}$), которые в первую очередь должны были бы с точки зрения концепции d -орбиталей вскрыть участие nd -орбиталей центрального атома в образовании делокализованных валентных МО комплексов.

Другим рентгеноэлектронным критерием неучастия вакантных And -орбиталей в связях A—L является характер зависимости энергии внутренних уровней центральных атомов A от их степени окисления (формальной валентности) в комплексах.

В работе⁸⁶ на основе результатов систематического исследования рентгенофотоэлектронных спектров внутренних уровней центральных атомов многих комплексов непереходных элементов было впервые показано, что закономерности изменения энергии и химического сдвига какого-либо внутреннего уровня атома A в ряду соединений этого элемента в зависимости от его формальной валентности линейны. В рядах многих изученных соединений непереходных элементов, начиная с третьего периода: $\text{NaCl} - \text{NaClO}_4$ ($\text{Cl}2p_{3/2}$), $\text{KBr} - \text{NaBrO}_4$ ($\text{Br}3d_{5/2}$), $\text{KI} - \text{KIO}_4$ ($\text{I}4d_{5/2}$), $\text{CdS} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{S}2p_{3/2}$), $\text{CdSe} - \text{Na}_2\text{SeO}_4$ ($\text{Se}3d_{5/2}$), $\text{CdTe} - \text{H}_6\text{TeO}_6$ ($\text{Te}4d_{5/2}$, $\text{Te}3d_{5/2}$), не обнаружены значительные отклонения от линейности корреляций «энер-

гия внутреннего уровня атома A—степень окисления A» (рис. 2). При вычислении химических сдвигов из измеренных значений $E_{\text{св}}$ за нулевую точку принята энергия связи внутреннего уровня центрального атома в его соединении с низшей степенью окисления. Полученные для всех исследованных систем результаты однотипны: энергия связи и химический сдвиг внутреннего уровня атома A всегда линейно возрастают с увеличением его степени окисления. Причем «линейный эффект» не зависит от типа внутреннего уровня атома A (например, $\text{Te}3d_{5/2}$ и $\text{Te}4d_{5/2}$, рис. 2).

«Линейный эффект» объяснен как следствие малого вклада вакантных And -орбиталей в валентные МО связей A—L.⁸⁶ Действительно, участие вакантных nd -орбиталей атома A в связях с лигандами (например, с $2p$ -АО кислорода в оксокомплексах) возможно лишь по донорно-акцепторному механизму $\text{And} \leftarrow \text{Lnp}$ (0:2) с переносом валентного электронного заряда с занятых орбиталей лигандов на вакантные nd -орбитали атома A, что должно было бы приводить к относительному увеличению электронного заряда на атоме A, к соответствующему уменьшению энергии связи его внутреннего уровня и к нарушению обсуждаемой линейной зависимости, вплоть до ее исчезновения. Именно поэтому «линейный эффект» свидетельствует о том, что виртуальные nd -орбитали центрального атома практически не участвуют в связях с лигандами в соединениях фосфора, мышьяка, сурьмы, серы, селена, теллура, хлора, брома, йода — типичных представителей непереходных элементов третьего и последующих периодов. Существенными аргументами в пользу такого заключения являются следующие. Во-первых, линейность корреляции между энергией связи и химическим сдвигом внутреннего уровня энергии аниона A характерна для тех соединений непереходного элемента, в электронную структуру которых And -орбитали заведомо не вносят никакого вклада (Na_2S , CdS , S , см. рис. 2), и распространяется без изменения вида уравнения на его соединения с высокой степенью окисления (Na_2SO_3 , Na_2SO_4), для которых концепция d -орбиталей предполагает действительное участие And -орбиталей в связях A—L. Во-вторых, аналогичная линейная зависимость наблюдается для нитридов и оксокомплексов азота, а также для фторидов ксенона (см. рис. 2),^{98,99} где отсутствие какого бы то ни было вклада nd -орбиталей центрального атома в связывание с лигандами не подлежит сомнению; в-третьих, в рядах коор-

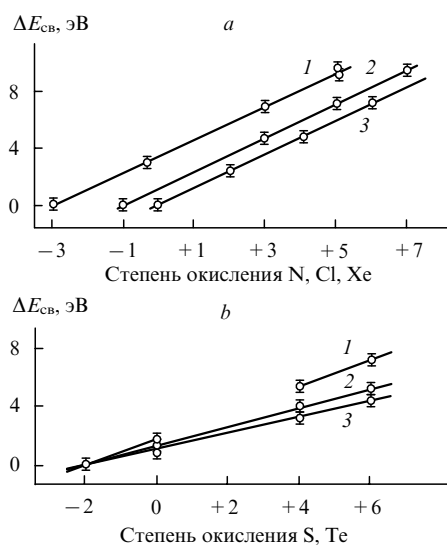


Рис. 2. Химические сдвиги внутренних уровней атомов A в зависимости от их степени окисления.

a: 1 — $\text{N}1s_{1/2}$; 2 — $\text{Cl}2p_{3/2}$; 3 — $\text{Xe}3d_{5/2}$; b: 1 — $\text{S}2p_{3/2}$; 2 — $\text{Te}3d_{5/2}$; 3 — $\text{Te}4d_{5/2}$

Таблица 1. Валентные полосы в спектрах тетраоксоанионов непереходных элементов, эВ.

AO_4^{m-}	$E_{св} \text{ линии } I$ ($Ans^2, 2a_1$)	$E_{св} \text{ линии } II$ ($O2s^2, 1a_1 + 1t_2$)	Ширина линий I и II по основанию	$A \pm 0.05$	Уровни σ -связей $A-O$; $O2p_\pi$ -уровни				
					$2t_2$	$1e$	$3t_2$	$1t_1$	ширина полосы по основанию
ClO_4^-	36.0	28.6	18.0	0.6	18.3	15.2	10.5	8.6	13.8
SO_4^{2-}	32.0	27.6	14.2	0.6	16.9	13.7	10.3	7.2	14.8
PO_4^{3-}	30.5	27.1	13.4	0.5	16.0	12.0	7.2	9.1	15.9
SeO_4^{2-}	30.8	27.2	12.8	0.7	17.8	12.9	9.1	—	—
AsO_4^{3-}	31.0	27.1	12.0	0.6	16.7	13.1	10.1	10.1	12.0
IO_4^-	29.8	26.5	14.4	0.5	17.6	12.0	8.7	8.7	14.4

Примечание. I, II — линии на рис. 1; A — отношение интенсивностей линий I и II .

динационных соединений переходных металлов, где в связях $M-L$ могут участвовать все валентные орбитали центрального атома, в том числе $M(n-1)d$ -АО, зависимости энергии внутренних уровней атомов M от их степени окисления носят сложный нелинейный характер; здесь нет линейных корреляций (или вообще какой-либо регулярности, вплоть до «звездного неба») из-за различий в каждом конкретном соединении ML_k относительной роли ковалентных $M-L$, донорно-акцепторных $M \leftarrow L$ - и дативных $M \rightarrow L$ -связей.

2. Занятые Ans^2 -орбитали с $n \geq 3$

Вопрос об участии Ans^2 -АО в связях $A-L$ в комплексах непереходных элементов можно решить при исследовании их валентных рентгенофотозлектронных спектров, если проследить за тем, сохраняется ли полоса квазиатомного Ans^2 -уровня или такой полосы в спектре нет из-за вовлечения Ans^2 -орбитали в валентные делокализованные МО комплекса.

На рис. 1 приведены типичные валентные рентгенофотозлектронные спектры тетраоксокомплексов непереходных элементов AO_4^{m-} и переходных металлов MO_4^{m-} , полученные для $A = Cl, Br, I, S, Se, Te, As$ и $M = V, Cr, Mn, Mo, W$, Re .^{87,91,92} Традиционная интерпретация^{87,91} валентного РФЭС комплекса AO_4^{m-} или MO_4^{m-} (отнесение полос соответствующим МО комплекса) основана на результатах квантовохимических расчетов электронной структуры тетраэдрических оксоанионов с использованием полумпирических и неэмпирических методов. В спектре AO_4^{m-} (см. рис. 1, *b*) высокоэнергетические полосы I и II относят к атомным $O2s^2$ -уровням ($1a_1$ - и $1t_2$ -МО), полосы III и IV — к молекулярным орбиталям $2a_1, 1t_2, 1e$ σ -связей $A-O$, образованных при взаимодействии валентных Ans^2, Anp^-, And^- и $O2p$ -орбиталей; наконец, полосы V и VI — к несвязывающим $O2p_\pi$ -уровням (малоразрешенные по энергии $3t_2$ - и $1e$ -МО). Такое отнесение вызывает серьезные возражения по ряду причин.⁹²

Во-первых, валентные спектры изоэлектронных и структурных (T_d) тетраоксоанионов AO_4^{m-} и MO_4^{m-} совершенно различны, и это естественно, так как различны валентные электронные конфигурации центральных атомов A и M . Но в области $O2s^2$ -уровней следовало бы (с точки зрения обсуждаемой интерпретации) ожидать если не полной аналогии, то большего сходства форм и энергий полос рентгенофотозлектронных спектров. Но такого сходства нет (табл. 1 и 2). В спектре MO_4^{m-} полоса $O2s$ высокосимметрична (индекс асимметрии во всех случаях близок к единице) и имеет практически постоянную энергию независимо от природы центрального атома. Это означает, что в тетраэдрических анионах MO_4^{m-} уровни $O2s^2$ и соответствующие $1a_1$ - и $1t_2$ -МО очень близки по энергии (энергия расщепления Δ составляет 1–2 эВ), что полностью согласуется с результатами расчетов *ab initio*¹⁰⁰ электронного строения MO_4^{m-} , в соответствии с которыми $O2s^2$ -электроны в MO_4^{m-} являются

квазиатомными и не принимают участия в образовании связей с центральным атомом. В спектре же AO_4^{m-} две полосы с наибольшей энергией, которые традиционно относят к квазиатомным $O2s^2$ -уровням, имеют гораздо более сложную форму. В соответствии с общепринятыми представлениями энергии расщепления $1a_1$ - и $1t_2$ -МО, рассчитанные из параметров РФЭ, достаточно велики ($\Delta = 5-6$ эВ, в случае ClO_4^- $\Delta = 7.4$ эВ), что контрастирует с малой энергией расщепления $O2s^2$ -уровней в MO_4^{m-} .

Во-вторых, если бы полосы I и II (см. рис. 1, *b*) действительно принадлежали к $O2s^2$ -уровням, как того требует общепринятая интерпретация, то их интенсивности должны были бы относиться как 1:3. Поскольку сечения ионизации $O2s^2$ -уровней $1a_1$ ($2e^-$) и $1t_2$ ($6e^-$) практически одинаковы (учитывая близость их энергий), значит, отношение их интенсивностей должно определяться лишь заселенностями этих уровней, т. е. 1:3. Но во всех без исключения валентных РФЭС исследованных комплексов AO_4^{m-} отношение интенсивностей линий I и II существенно больше (лежит в пределах 0.5–0.7 вместо ожидаемого 0.33).

В-третьих, в комплексах MO_4^{m-} энергия $O2s^2$ -уровней близка к энергии $O2s^2$ -уровня в свободном атоме кислорода (вертикальная линия при 28.5 эВ на рис. 1). Если полоса I в спектре AO_4^{m-} относится к $O2s^2$ -уровню, то невозможно объяснить столь значительную его стабилизацию, с учетом отрицательного эффективного заряда атомов кислорода в AO_4^{m-} (равно как и в MO_4^{m-}). Вряд ли здесь может спасти положение ссылка на стабилизацию кристаллическим полем положительно заряженных катионов (K) в кристаллической структуре K_mAO_4 (почему же такой стабилизации нет для K_mMO_4 ?).

Детальный анализ интенсивностей и энергий двух полос с наибольшими энергиями (I и II) в валентных РФЭС тетраоксоанионов AO_4^{m-} показывает,⁹² что первая из них отвечает квазиатомному ns^2 -уровню центрального атома A , не входящему в валентные делокализованные МО и практически не участвующему в связях атома A с лигандами, а вторая, как и

Таблица 2. Валентные полосы в спектрах тетраоксоанионов переходных металлов.

Комплекс MO_4^{m-}	$O2s^2$ -уровни ($1a_1 + 1t_2$)				Уровни σ -связей $M-O$; $O2p_\pi$ -уровни	
	I	II	III	IV	I	II
CrO_4^{2-}	25.3	11.0	3.9	1.16	14.1–6.1	8.0
MoO_4^{2-}	25.2	10.8	3.2	1.00	14.4–6.0	8.4
WO_4^{2-}	25.2	10.6	3.2	1.00	13.8–6.6	7.2
ReO_4^-	25.4	8.0	3.6	1.04	13.4–5.8	7.6

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — энергия полосы, эВ; II — ширина полосы по основанию, эВ; III — полуширина полосы, эВ; IV — индекс асимметрии.

в случае спектров тетраоксоанионов переходных металлов, — квазиатомным $2s^2$ -уровням атомов кислорода ($2a_1$ - и $1t_2$ -МО). При такой интерпретации (см. рис. 1, а) устраняются сразу все упомянутые противоречия, становятся понятными особенности и существенные различия валентных рентгенофотоэлектронных спектров изоструктурных и изоэлектронных тетраоксоанионов непереходных элементов и переходных металлов.

Действительно, из-за большей электроотрицательности атомов кислорода по сравнению с центральным атомом в комплексе AO_4^{m-} (равно как и в других оксокомплексах непереходных элементов и переходных металлов) на центральном атоме появляется положительный эффективный заряд, а на атомах кислорода — отрицательный (при этом надо учесть еще и отрицательные заряды анионов AO_4^{m-} или MO_4^{m-}). Это приводит к стабилизации квазиатомных Ans^2 -орбиталей по сравнению со свободными атомами А и к дестабилизации (в значительно меньшей степени) квазиатомных $O2s^2$ -уровней по сравнению со свободными атомами кислорода (рис. 3, а). Именно поэтому полоса I в валентном РФЭС аниона AO_4^{m-} с наибольшей энергией (35 эВ) не может принадлежать $O2s^2$ -уровням, а относится к квазиатомной ns^2 -орбитали центрального атома А, сильно стабилизированной (на 7–10 эВ) по сравнению с ns^2 -орбиталью в свободном атоме А. На такую же величину энергии стабилизации (до 10 эВ) как остовных, так и остающихся квазиатомными валентных орбиталей центральных атомов А при образовании высших комплексов указывает Зигбан^{83, 84, 97} на основе анализа параметров многих рентгенофотоэлектронных спектров.

Энергия разделения полос I и II в валентном спектре AO_4^{m-} , которую раньше относили к энергии расщепления $O2s^2$ -уровней $1a_1$ и $1t_2$, представляет собой разность энергий квазиатомной Ans^2 -орбитали и $O2s^2$ -уровней и вполне может меняться в широких пределах в зависимости от индивидуальной природы атома А (от энергии ns^2 -орбитали в свободном атоме А) и от его формальной валентности.

Сделаем одно важное замечание. Если в оксокомплексах непереходных элементов АО наибольшей энергией связи в валентной области обладает квазиатомная ns^2 -орбиталь центрального атома А, то во фторидах AF_k^{m-} наибольшей энергией связи в валентной области характеризуются $F2s^2$ -уровни. Это объясняется тем, что $2s^2$ -орбиталь атома фтора имеет намного большую энергию (37.8 эВ), чем $2s^2$ -орбиталь атома кислорода (28.5 эВ), и в электронной структуре фторокомплексов AF_k^{m-} сильно стабилизирующаяся квазиатомная орбиталь Ans^2 не может «обогнать» по энергии несколько дестабилизированные $F2s^2$ -уровни. Поэтому в валентных РФЭС (как MF_k^{m-} , так и AF_k^{m-}) полосы с наибольшей энергией отвечают $F2s^2$ -уровням.

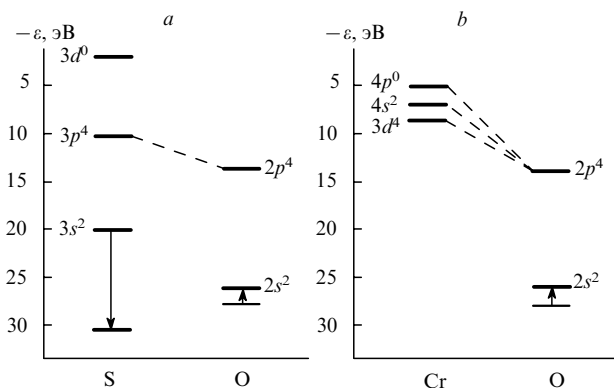


Рис. 3. Изменение энергии квазиатомных орбиталей при образовании оксокомплексов непереходного элемента (а) и переходного металла (б).

В электронной структуре MO_4^{m-} (в отличие от AO_4^{m-}) валентные ns^2 -орбитали центрального атома М входят в валентные МО (с энергиями, лежащими значительно выше энергий $O2s$ -состояний) и тем самым эффективно участвуют в образовании связей М–L. Вследствие этого наибольшей энергией связи в валентной области обладают квазиатомные $2s^2$ -уровни атомов кислорода (рис. 3, б), поэтому в валентном РФЭС комплекса MO_4^{m-} нет и не может быть полосы, подобной полосе I в спектре AO_4^{m-} .

В комплексах MO_4^{m-} степень ионности связей, а следовательно, эффективный отрицательный заряд на лигандах больше, чем в изоэлектронных комплексах AO_4^{m-} , так как электроотрицательности у атомов М существенно меньше, чем у атомов А. Значит, можно предвидеть, что в валентных РФЭС комплекса MO_4^{m-} полоса $O2s$ должна быть дестабилизирована (по сравнению со значением энергий 28.5 эВ) в большей степени, чем в случае AO_4^{m-} . Эксперимент полностью подтверждает это предположение (см. рис. 1).

Отношение интенсивностей линий I и II (см. рис. 1, б) в валентном спектре (при отнесении первой из них к состоянию Ans^2) не должно быть равно 0.33, но должно зависеть, как это и наблюдается в эксперименте, от природы центрального атома А (Cl, Br, I, S, Se, P, As), от соответствующих изменений сечений ионизации¹⁰¹ валентных ns^2 -уровней этих атомов, а также от интегральной интенсивности полосы I при постоянстве сечения ионизации $O2s^2$ -уровня и неизменной интегральной интенсивности, отвечающей этому уровню полосы II.

Энергии ns^2 -орбиталей центральных атомов А в рядах $ClO_4^- - BrO_4^- - IO_4^-$, $ClO_4^- - SO_4^{2-} - PO_4^{3-}$ и т.д. зависят от электронных заселенностей (эффективных зарядов) атомов А, обусловленных, в свою очередь, химической индивидуальностью каждого из атомов А, выражаемой энергией ns^2 -АО в свободном атоме и орбитальной электроотрицательностью. На энергии ns^2 -орбиталей влияет также суммарный заряд комплекса, разность орбитальных электроотрицательностей между центральным атомом и лигандами и некоторые другие факторы. При этом, в соответствии с развиваемой интерпретацией, энергии $O2s^2$ -уровней меняются в тех же самых рядах. В частности, в последовательностях $ClO_4^- - SO_4^{2-} - PO_4^{3-}$ и $BrO_4^- - SeO_4^{2-} - AsO_4^{3-}$ возрастает энергия стабилизации Ans^2 -уровня по сравнению с энергией ns^2 -уровня соответствующего свободного атома А, что отвечает уменьшению суммарного заряда на атомах А в этих рядах из-за уменьшения ns - и np -орбитальных потенциалов ионизации А. В этих же рядах возрастает дестабилизация квазиатомных $O2s^2$ - и $O2p^2$ -уровней по сравнению с их энергиями в свободном атоме кислорода, вызванная увеличением валентной электронной плотности на атомах кислорода в AO_4^{m-} . Схожие закономерности и по тем же причинам наблюдаются в $ClO_4^- - BrO_4^- - IO_4^-$ и аналогичных рядах тетраоксоанионов серы, селена, фосфора, мышьяка и др.

Эта новая интерпретация валентных РФЭС оксокомплексов непереходных элементов универсальна и охватывает не только тетраоксоанионы AO_4^{m-} , но и остальные известные оксокомплексы: с иным числом координированных атомов кислорода, с другой симметрией и т.д. При этом появляются следующие дополнительные аргументы в пользу такой интерпретации.

Во-первых, квазиатомный характер Ans^2 -АО подтверждается почти одинаковой интенсивностью соответствующей линии в валентных РФЭС соединений одного и того же непереходного элемента, включая те соединения, где Ans^2 -орбитали заведомо не участвуют в связях А–L, например, в ряду $ClO_4^- - ClO_3^- - ClO_2^- - ClO^- - Cl$. Если бы Ans^2 -орбиталь участвовала в связях А–L, такое постоянство интенсивности Ans^2 -линии (при ее нормировке к какому-либо остовному уровню) независимо от структуры оксокомплексов не могло бы иметь места из-за различной степени смешивания Ans^2 - и $O2p$ -орбиталей в валентных МО.

Во-вторых, при уменьшении числа координированных атомов кислорода в оксокомплексе в его валентном спектре пропорционально возрастает отношение интенсивностей Ans^2 - и $O2s^2$ -линий. Такое поведение характерно лишь для квазиатомных электронных уровней.

В-третьих, если линия с наибольшей энергией связи в валентных рентгенофотоэлектронных спектрах оксоанионов и других комплексов непереходного элемента действительно отвечает псевдоатомному Ans^2 -состоянию, то энергия этого уровня (как любого внутреннего) должна линейно возрастать с повышением степени окисления атома А. Причем «чувствительность» энергии связи псевдоатомного ns^2 -уровня атома А к числу координированных более электроотрицательных лигандов, какими являются атомы кислорода, должна быть максимальной по сравнению с другими внутренними уровнями атома А той же самой симметрии. Иначе говоря, следует ожидать, что темп роста энергии связи ns -уровня должен быть выше, чем для $(n-1)s$, $(n-2)s$ и т. д. уровней в ряду соединений с повышающейся степенью окисления центрального атома, так как именно ns -уровень является самым внешним из рассматриваемых. В валентных РФЭС соединений хрома, серы, селена, мышьяка с различными степенями окисления определены энергии связей ns^2 -уровней атомов А. На рис. 4 в качестве примера приведена зависимость величин химического сдвига $Cl3s^2$ -уровня от степени окисления атома хлора. Здесь же представлены аналогичные соотношения для химических сдвигов $K(1s)$ - и $L(2s)$ -уровней хлора по данным Зигбана⁸⁴. Действительно, энергия связи $Cl3s^2$ -уровня линейно возрастает с повышением степени окисления атомов хлора, при этом темп ее возрастания значительно больший, чем энергии остовных уровней.

То обстоятельство, что энергии валентных ns^2 -орбиталей центральных атомов А «ведут себя» так же, как и остовные $1s^2$ -, $2s^2$ -уровни (имеется в виду близкая к линейной зависимость в изменении их энергий от формальной валентности атома А), представляется очень важным для решения вопроса об участии Ans^2 -орбиталей в формировании электронного строения комплекса непереходного элемента. Согласно общепринятым представлениям, так ведут себя лишь валентно неактивные, квазиатомные электронные уровни.

Таким образом, анализ параметров (энергии и интенсивности линий) рентгенофотоэлектронных спектров валентной области оксокомплексов непереходных элементов третьего и следующих периодов приводит (особенно при сравнении с аналогичными параметрами для оксокомплексов переходных металлов) к следующему выводу: в противоположность MO_k^{m-} в электронной структуре AO_k^{m-} занятые ns^2 -орбитали центрального атома А в малой степени вовлекаются в связи с лигандами; Ans^2 -электроны остаются квазиатомными и значительно стабилизированными по сравнению с соответствующими электронами свободных атомов.

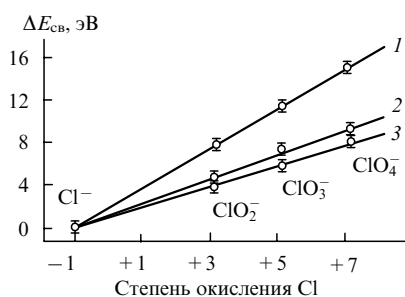


Рис. 4. Зависимость химического сдвига $Clns^2$ -уровней от степени окисления атома хлора.
1 — $Cl3s$, 2 — $Cl1s$, 3 — $Cl2s$.

Еще одним рентгеноэлектронным критерием валентной неактивности занятых Ans^2 -орбиталей является обсуждавшаяся выше линейная зависимость энергии внутреннего уровня центрального атома от его формальной валентности.⁸⁶ Действительно, занятые ns^2 -орбитали центрального атома А могли бы участвовать в двухцентровых двухэлектронных (ковалентных) связях с лигандами по дативному механизму $Ans^2 \rightarrow Lnp$ (2:0) за счет вакантных валентных орбиталей лигандов, или в трехцентровых четырехэлектронных (гипервалентных) взаимодействиях $L_{(1)}np \leftarrow Ans^2 \rightarrow L_{(2)}np$ за счет валентных лигандных орбиталей с неспаренными электронами. В обоих случаях должны были бы иметь место: перенос электронной плотности от центрального атома на лиганды, уменьшение электронного заряда на атоме А, соответствующее возрастанию энергии связи его внутреннего уровня и нарушение обсуждаемой линейности, поскольку из-за большей проникающей способности ns -орбиталей атома А (по сравнению с np -орбиталями) их участие в связях с лигандами должно было бы в большей мере «обнажать» ядро атома А и в соответствии с эффектом внутреннего экранирования значительно сильнее стабилизировать остовные уровни атома А. Показательна в этом отношении упоминавшаяся выше линейность изменения энергии связи $Xe3d_{5/2}$ -уровня в ряду фторидов ксенона. Почти очевидно, что в электронной структуре фторидов ксенона^{89,90} отсутствуют не только $Xe5d$ -АО, но и занятые $Xe5s^2$ -орбитали ($\sigma_g(XeF_2$, симметрия $D_{\infty h}$), $a_{1g}(XeF_4$, симметрия D_{4h}), $a_{1g}(XeF_6$, симметрия O_h) остаются квазиатомными и относятся к полносимметричным неприводимым представлениям; гипервалентные связи $F-Xe-F$ образуются при участии лишь валентных $5p$ -орбиталей атомов ксенона.

В целом «линейный эффект» свидетельствует об отсутствии заметного, существенного вклада вакантных And - и занятых Ans^2 -орбиталей центрального атома А в связи $A-L$ и об образовании этих связей за счет последовательного вовлечения в них лишь одного типа валентных орбиталей атома А, а именно его np -АО. Линейный рост энергий внутреннего уровня обусловлен изменением количественных характеристик участия np -электронов в связях с лигандами при изменении степени окисления центрального атома А. В электронной структуре комплекса AL_k орбитали And остаются виртуальными, а занятые орбитали Ans^2 оказываются, как правило, валентно неактивными и остаются квазиатомными.

Таким образом, учитывая различия в эффектах экранирования, в проникающей способности, в одноэлектронных уровнях, энергиях и электроотрицательностях валентных ns -, np -, nd -орбиталей атома А, можно заключить, что при реальном участии And - и (или) Ans^2 -орбиталей в образовании связей $A-L$ линейная зависимость энергии связи ($E_{св}$) внутреннего уровня атома А от его степени окисления неминуемо должна была бы нарушаться. Ниже будут приведены экспериментальные доказательства отклонений от линейности в изменении $E_{св}$ внутренних уровней при эффективном вовлечении Ans^2 -орбиталей в валентные МО. Для And -орбиталей аналогичные факты до сих пор не обнаружены, но неэмпирические расчеты *ab initio* методом ССП МО ЛКАО²⁶ электронного строения оксоанионов ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} показывают, что при включении $A3d$ -функций в атомный базис эффективный заряд на центральном атоме А резко уменьшается по сравнению со случаем sp -базиса (например, для хлора в ClO_4^- с +2.4 до +0.8). Следовательно, при этом увеличивается электронная плотность на атоме А, что должно было бы намного уменьшить энергию связи его внутренних уровней, т. е. привести к аномальным значениям $E_{св}$, не укладывающимся на линейную зависимость.

Развиваемые представления о малом вкладе валентных Ans^2 -орбиталей в молекулярные орбитали связей $A-L$ находят подтверждение и в других, пока еще немногочисленных, экспериментальных и теоретических работах. Результаты

неэмпирических ХФР-расчетов показывают,^{26,88} что в электронной структуре оксокомплексов ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_3^- орбитали $A3s^2$ вносят основной вклад в самую нижнюю по энергии валентную МО (которая, следовательно, отнюдь не является чистой $O2s^2$ -орбиталью), а не в те МО, энергии которых лежат выше $O2s^2$ -уровней энергии и ответственны за связи $A-L$. В рентгеновских эмиссионных SL -спектрах соединений серы параметры высокоинтенсивной длинноволновой полосы, отражающей переход с самой нижней по энергии валентной МО комплекса, указывают на преимущественный $S3s^2$ -, а вовсе не $O2s^2$ -характер этой МО. Труднее интерпретировать данные ЯГР-спектроскопии. Результаты исследования мессбауэровских спектров (и химических сдвигов в них) многих соединений сурьмы, теллура, иода, ксенона не позволяют сделать однозначных выводов об участии валентных $A3s^2$ -орбиталей в связях $A-L$.¹⁰²

Представления о малой роли валентных $A3s^2$ -АО в связях с лигандами приложимы ко многим соединениям непереходных элементов третьего и последующих периодов, но, безусловно, не ко всем.

Обратимся сначала к комплексам непереходных элементов вторых половин рядов, т. е. V–VIII групп — P, S, Cl, Ar (так называемые поздние p -элементы), — и их аналогов. Экспериментальные данные и общие теоретические соображения, основанные на значениях ns - и np -орбитальных энергий и на энергиях $(np-ns)$ -разделения для свободных атомов A,¹⁰ позволяют сделать следующий принципиальный вывод: валентная активность $A3s^2$ -, $A4s^2$ - и особенно $A6s^2$ -орбиталей (эффект инертной пары) мала. Для атомов непереходных элементов VII и VI групп велики и энергии $(np-ns)$ -разделения ($\sim 10-15$ эВ), и ns -, np -орбитальные потенциалы ионизации, что исключает донорную способность этих атомов и тем самым предопределяет валентную неактивность их ns^2 -орбиталей. Для атомов фосфора и его аналогов (V группа) энергии $(np-ns)$ -разделения уже невелики (3–7 эВ), но все еще высоки ns -, np -орбитальные потенциалы ионизации. Последний фактор оказывается решающим в ограничении участия $A3s^2$ -орбиталей в связях с лигандами.

В относительном плане наиболее вероятно участие в связях с лигандами валентных $5s^2$ -орбиталей атомов сурьмы, теллура, иода, ксенона. В соответствующих им подгруппах энергии $(np-ns)$ -разделения минимальны.¹⁰ В первую очередь требует прецизионного изучения электронная структура их высококоординированных комплексов типа $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, TeF_6 , H_5IO_6 , IF_7 , H_6TeO_6 , XeF_6^{2-} , $[\text{H}_2\text{XeO}_6]^{2-}$ и др. Первые данные уже появляются. Спектры электронов внутренней конверсии и РФЭС для Ag_6TeO_6 согласованно указывают¹⁰³ на непосредственное участие $\text{Te}5s^2$ -электронов в образовании связей (в отличие от TeO_2 , где связи осуществляются только за счет $5p$ -электронов TeO_2). В валентном РФЭС комплекса Ag_6TeO_6 (при сравнении с аналогичным спектром TeO_2) исчезает $\text{Te}5s^2$ -полоса. Правда, при интерпретации валентных РФЭС комплексов типа Ag_6TeO_6 существует опасность использовать отсутствие $A3s^2$ -полосы как прямое доказательство участия $A3s^2$ -орбиталей в связях с лигандами, в то время как эта АО может (в результате изменений в распределении валентной электронной плотности, изменений во внутреннем экранировании) дестабилизироваться и, оставаясь невалентной квазиатомной орбиталью, «замаскироваться» близкими по энергии обычными валентными МО.

Все-таки более вероятным представляется действительное участие $A3s^2$ -орбиталей в некоторых комплексах в валентных МО связей $A-L$. При этом возможно образование дативных $(2:0)$ связей $A3s^2 \rightarrow L$ или трехцентровых четырехэлектронных гипервалентных связей $L_{(1)} \leftarrow A3s^2 \rightarrow L_{(2)}$. Во всяком случае эффективное участие валентных $A3s^2$ -орбиталей в связывании с лигандами возможно, по-видимому, лишь при выполнении ряда условий, главные из которых заключаются в достаточной донорной способности центрального

атома A (повышенной, например, в результате образования «первичных» связей $A-L$ за счет валентных $A3d$ -электронов) и в большой акцепторной способности лигандов, вплоть до наличия в их валентной структуре вакантных орбиталей с низкими энергиями, способными участвовать в дативном двухэлектронном взаимодействии $A3s^2 \rightarrow L$. Очевидно, что вовлечению $A3s^2$ -орбиталей в валентные МО благоприятствуют повышенные степени окисления и высокие координационные числа атомов A.

В отношении комплексов ранних непереходных элементов (Na, Mg, Al, Si и их аналогов) традиционный тезис о полном (в большинстве случаев) вовлечении валентных $A3s^2$ - и $A3p^2$ -орбиталей в ковалентные связи с лигандами не вызывает никаких сомнений. Эти атомы характеризуются небольшими энергиями $(np-ns)$ -разделения¹⁰ и относительно небольшими энергиями возбуждения валентных состояний.¹⁶

3. Занятые $A2s^2$ -орбитали

В теории электронного строения комплексов непереходных элементов особое место занимают элементы второго периода. Это обусловлено особенностями пространственных и энергетических характеристик валентных $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов этих элементов. «Валентное поведение» $2s^2$ -орбиталей атомов второго периода требует специального изучения. Для решения вопроса о вкладе занятых валентных $2s^2$ -орбиталей атомов таких элементов в делокализованные МО их комплексов были изучены рентгенофотозлектронные спектры внутренних атомных уровней и валентной области соединений азота с различной формальной валентностью атомов азота. На основе полученных результатов выявлены условия эффективного участия валентных $2s^2$ -орбиталей центральных атомов в связях с лигандами.^{104,105} В табл. 3 приведены необходимые для дальнейшего обсуждения энергии $N1s$ - и $N2s$ -уровней в соединениях азота.

Изучение эффектов химического сдвига внутреннего $N1s$ -уровня в рентгенофотозлектронных спектрах соединений азота прежде всего показывает, что для ряда его соединений характерна близкая к линейной зависимость энергии связи $N1s$ -уровня от степени окисления атома азота (рис. 5). При возрастании степени окисления атома азота на единицу энергия связи $N1s$ -уровня растет на ~ 1 эВ, что было отмечено в работах^{106–108}. Линейность зависимости свидетельствует о том, что в этих соединениях валентные $2s^2$ -орбитали атомов азота практически не участвуют в его связях с лигандами (в образовании делокализованных МО) и $N2s^2$ -электроны остаются квазиатомными.⁹² Химические связи в нитратах, нитритах, цианидах, роданидах, нитридах образованы в основном за счет валентных $2p$ -электронов атомов азота при валентной неактивности их $2s^2$ -электронов.

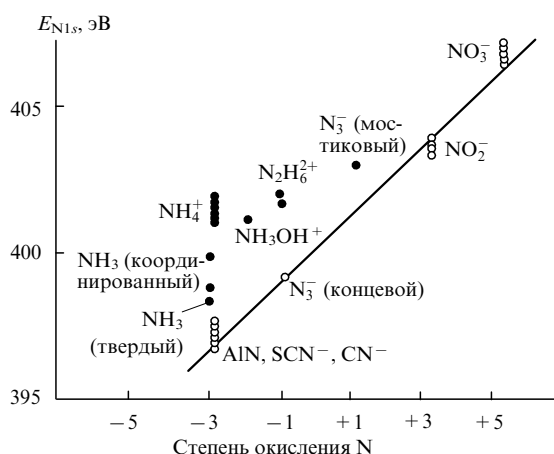
Вместе с тем для некоторых низших соединений азота (NH_4^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, NH_3OH^+) наблюдается значительное отклонение энергий связи E_{N1s} от линейной зависимости (см. рис. 5). Эти отклонения в десятки раз превышают ошибку измерения энергии $N1s$ -уровня. В частности, средняя энергия $N1s$ -уровня в катионе аммония (401.5 эВ) значительно больше, чем в твердом аммиаке (398.3 эВ) и в других соединениях азота с той же самой (–3) степенью окисления. Энергия $N1s$ -уровня в NH_3 определяется эффективным зарядом на атоме азота, обусловленным отличной от нуля степенью ионности трех ковалентных (1:1) связей $N-H$, которые образуются за счет неспаренных $2p$ -электронов атома азота и $1s$ -электронов атомов водорода. Возникновение тетраэдрического катиона NH_4^+ вследствие протонирования молекулы аммиака возможно лишь при образовании четвертой связи $N \rightarrow H^+$ по дативному механизму (2:0) в результате переноса электронной плотности с квазиатомной $2s^2$ -орбитали атома N молекулы NH_3 на вакантную $1s$ -орбиталь лиганда H^+ . При этом на атоме азота умень-

Таблица 3. Энергия внутренних N1s-уровней и валентных N2s-уровней в соединениях азота.

Соединение	Степень окисления азота	Энергия, эВ	
		N1s	N2s
(NH ₄) ₂ SO ₄	–3	401.6	(см. ^b)
NH ₄ H ₂ PO ₄	–3	401.6	»
NH ₄ Cl	–3	401.2	»
NH ₄ F	–3	401.5	»
NH ₄ ⁺ (см. ^a)	–3	401.4	»
NH ₃ (координированный)	–3	399.9	—
[Rh(NH ₃) ₆]Cl ₃	–3	398.6	—
NH ₃ (твердый) ^a	–3	398.3	—
AlN	–3	397.3	22.8
Si ₃ N ₄	–3	397.4	22.8
Si ₂ N ₂ O	–3	397.2	22.6
KSCN	–3	397.7	26.3
NaSCN	–3	397.6	26.0
K ₃ [Fe(CN) ₆]	–3	397.6	26.0
N ₂ H ₄ H ₂ SO ₄	–2	401.6	(см. ^b)
NH ₂ OH HCl	–1	401.7	»
[NH ₃ OH]Cl	–1	402.1	»
NaN ₃			
N _I , N _{III} (концевой)	–1	398.8	29.5
N _{II} (мостиковый)	+1	403.1	(см. ^b)
NaNO ₂	+3	403.2	—
KNO ₂	+3	403.2	32.6
NO ₂ [–] (внешнесферный) ^a	+3	403.2	—
NO ₂ [–] (внутрисферный) ^a	+3	403.2	—
KNO ₃	+5	403.3	—
NaNO ₃	+5	407.2	35.4
LiNO ₃	+5	407.0	35.5
NO ₃ [–] (внешнесферный) ^a	+5	406.6	—
NO ₃ [–] (внутрисферный) ^a	+5	407.3	—

^a Величины энергий N1s-уровней взяты из работ ^{106, 107} и приведены к энергии связи Cls-уровня, равной 284.5 эВ. ^b Энергия N2s-уровня не измерена.

шается плотность валентных электронов, эффективный заряд становится положительным, вследствие чего внутрен-

**Рис. 5.** Энергии N1s-уровня в зависимости от степени окисления атома азота.

ний N1s-уровень (в NH₄⁺) стабилизируется. Это обстоятельство фиксируется экспериментально: энергия связи N1s-уровня при переходе от твердого аммиака (398.3 эВ) к катиону аммония (401.5 эВ) возрастает на 3.2 эВ.

Именно участие 2s²-электронов атома азота в образовании связей N—H в NH₄⁺ объясняет, почему на фоне ярко выраженного понижения энергии связи N1s-уровня при уменьшении степени окисления атома азота (от нитратов и нитритов к NH₃, нитридам, цианидам, роданидам) величина E_{N1s} для катиона NH₄⁺ оказывается аномально высокой и не укладывается на линейную зависимость. Очевидно, что та же самая причина приводит к аномально высоким химическим сдвигам и к нарушению линейной зависимости энергии связи N1s-уровня от степени окисления атома азота для соединений гидразина (N₂H₆²⁺), гидроксилamina (NH₃OH⁺), для центрального мостикового атома азота в азидном анионе N₃[–]. Отклонение от линейной зависимости в каждом случае индивидуально, поскольку оно зависит от типа и числа связанных с атомом азота лигандов, от природы партнеров азотсодержащего комплекса в кристалле и т. д.

Безусловно, и в твердом аммиаке нельзя полностью исключить небольшое участие 2s²-электронов атома азота в образовании водородных связей; вследствие этого энергия связи N1s-уровня для твердого NH₃ несколько превышает соответствующее значение для нитридов, роданидов, цианидов. Тем более, координация молекул NH₃ на атомах переходных металлов M, т. е. образование в аминных комплексах дативных (2:0) σ-связей M ← NH₃ за счет 2s²-электронов атомов азота и вакантных орбиталей атомов M, приводит к стабилизации внутренних N1s-уровней в аммиакатах по сравнению со свободными молекулами NH₃ (или слабо ассоциированными в твердом состоянии). Поэтому энергия связи N1s-уровня в аммиакатах больше, чем в твердом NH₃, и по мере упрочнения связей M ← NH₃ она возрастает, приближаясь к значению, характерному для катиона аммония.

Различную роль N2s²-электронов в структурах N₂H₄–N₂H₅⁺, N₂H₆²⁺ и NH₂OH–[NH₃OH]⁺ можно объяснить, проведя аналогию с парным сочетанием NH₃–NH₄⁺.

Отклонения зависимости энергии связи E_{N1s} от степени окисления атома азота для некоторых его соединений от линейной свидетельствуют не только об участии валентных 2s²-орбиталей атомов азота в делокализованных МО. Одновременно это есть еще одно доказательство того, что сама по себе линейность в изменении энергии внутреннего уровня центрального атома действительно говорит об отсутствии заметного вклада валентных ns²-АО атомов переходных элементов в химическое связывание в соответствующих комплексах⁹² и об участии в связях с лигандами лишь валентных *np*-электронов центрального атома. Вовлечение же в связи A–L орбиталей другой симметрии (*ns*) с качественно иным характером их пространственного распределения приводит к резким отклонениям от линейности, что и наблюдается для энергии связи E_{N1s} в ряду азотсодержащих соединений.

Второй рентгеноэлектронный критерий участия (или неучастия) 2s²-электронов центрального атома в связях A–L — это наличие или отсутствие N2s-линии в валентных РФЭС соединений азота и соответствующие сдвиговые эффекты. Ведь РФЭС тех соединений, *Ans*-электроны которых заведомо участвуют в связях A–L, не содержат *Ans*-линий в валентной области (соединения Na, Mg и др.). На рис. 6 представлены валентные области рентгенофотоэлектронных спектров типичных азотсодержащих соединений: нитратов, нитритов, катиона аммония и некоторых других. Линия N2s присутствует, естественно, в спектрах всех тех соединений азота, в которых его валентные 2s²-электроны не участвуют в связях с лигандами и остаются квазиатомными (энергии связи N1s-уровня таких соединений зависят линейно от степени окисления азота, см. рис. 5). При

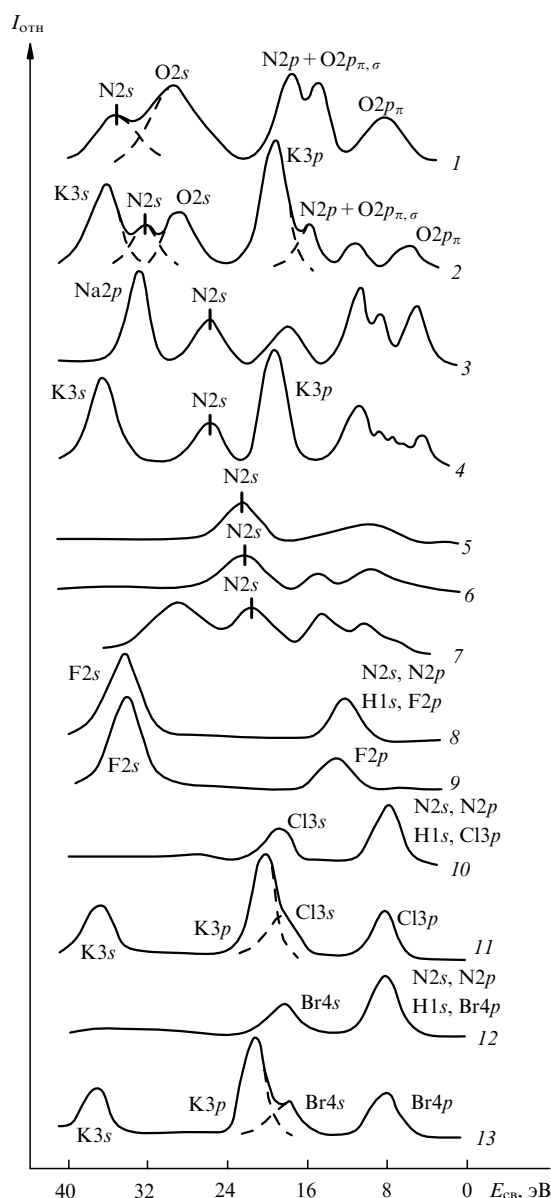


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронные спектры валентной области соединений азота.

1 — LiNO_3 , 2 — KNO_3 , 3 — NaSCN , 4 — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5 — AlN , 6 — Si_3N_4 , 7 — $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 8 — NH_4F , 9 — LiF , 10 — NH_4Cl , 11 — KCl , 12 — NH_4Br , 13 — KBr .

этом энергия связи $\text{N}2s$ -уровня последовательно смещается в сторону меньших энергий по мере уменьшения электроотрицательности атомов, связанных с азотом, — от NO_3^- , NO_2^- к Si_3N_4 и AlN . В анионе NO_3^- уровень $\text{N}2s$ наблюдается при энергии 35.4 эВ, причем интенсивность этой линии в нормированных соответствующим образом спектрах конкретных нитратов (LiNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3) совпадает в пределах ошибки определения. Для этих соединений остается постоянным и отношение интегральной интенсивности линий $\text{N}2s$ - и $\text{O}2s$ -уровней. В анионе NO_2^- энергия $\text{N}2s$ -уровня уменьшается до 32.8 эВ; увеличивается отношение интенсивностей линий $\text{N}2s$ - и $\text{O}2s$ -уровней, что обусловлено увеличением стехиометрического соотношения азота и кислорода при переходе от NO_3^- (1:3) к NO_2^- (1:2). В спектрах нитридов кремния и алюминия и оксинитрида кремния линия $\text{N}2s$ -уровня еще сильнее смещается в сторону меньших энергий связи, приближаясь к орбитальному потенциалу ионизации свободного атома азота.

Главный эффект, обнаруживаемый при анализе валентных рентгенофотоэлектронных спектров азотсодержащих соединений, — это исчезновение $\text{N}2s$ -линии в спектрах соединений аммония (см. рис. 6). Ее отсутствие однозначно свидетельствует о том, что $2s^2$ -электроны атома азота полностью вовлечены в образование связей $\text{N}-\text{H}$ в катионе NH_4^+ . На эффективное участие $2s$ -орбитали атома азота в валентных МО катиона указывает еще одно обстоятельство. В валентных рентгенофотоэлектронных спектрах NH_4Cl , NH_4Br и KCl , KBr наряду с постоянством положения линий $\text{Cl}3s$ и $\text{Br}4s$ наблюдается следующая важная особенность. При нормировке спектров NH_4Cl , KCl на $\text{Cl}3s$ -линию и спектров NH_4Br , KBr на $\text{Br}4s$ -линию отмечается значительное превышение (30–40%) интегральных интенсивностей самых внешних полос в спектрах соединений аммония по сравнению со спектрами соединений калия. Это возможно лишь в том случае, если в интенсивность внешних полос в спектрах NH_4Cl и NH_4Br вносят свой вклад МО связей $\text{N}-\text{H}$, образованные не только при участии $\text{N}2p$ - и $\text{H}1s$ -электронов с малыми сечениями ионизации (91.1 и 2.7 барн соответственно), но и при участии $2s^2$ -электронов атомов азота с гораздо большими сечениями ионизации (1179 барн).¹⁰⁹

Очевидно, что те же причины (участие $2s^2$ -электронов атома азота в связях в NH_4^+ и отсутствие заметного их вклада в системах NO_3^- , NO_2^- , CN^- , N_2 и NH_3) обуславливают различие форм KVV-оже-спектров азота (рис. 7). (При этом необходимо учитывать, что речь идет о координированном анионе CN^- , электронное строение которого существенно отличается от строения «свободного» аниона; в случае молекулы N_2 имеется в виду главным образом практически несвязывающая $2\sigma_u$ -МО, состоящая в основном из $\text{N}2s$ -АО.) Структуры валентных областей KVV-оже-спектров NO_3^- , NO_2^- , CN^- , N_2 , NH_3 состоят из двух сложных полос и очень схожи; спектр же катиона NH_4^+ содержит только одну полосу.¹¹⁰ Весьма возможно, что такие различия в KVV-оже-спектрах азота определяются участием $2s^2$ -орбитали атома азота катиона NH_4^+ в связях с лигандами и их псевдоатомным характером в NO_3^- , NO_2^- , CN^- , N_2 , NH_3 . Такая аналогия в формах валентных рентгенофотоэлектронных и оже-спектров в сравниваемых соединениях азота является существенным аргументом в пользу развиваемых представлений об электронной структуре азотсодержащих комплексов.

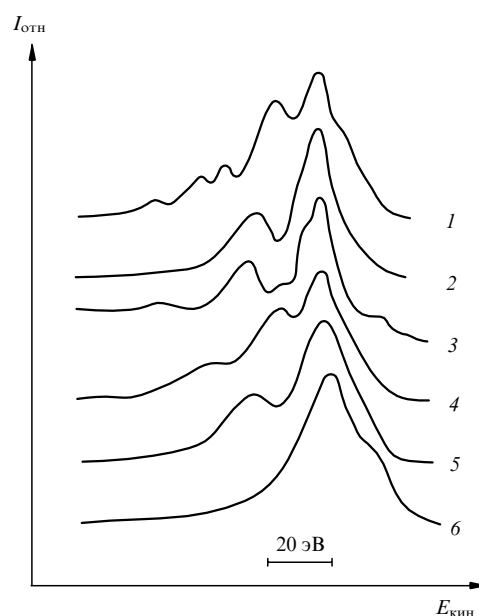


Рис. 7. KVV-Оже спектры азота.

1 — NH_3 , 2 — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 3 — N_2 , 4 — NaNO_2 , 5 — KNO_3 , 6 — NH_4Cl , NH_4Br .

Мы видим, что рентгенофотоэлектронные спектры внутренних N_{1s} -электронов (линейность в изменении энергии связи $E_{N_{1s}}$ или нарушение линейности) и валентных электронов (наличие или отсутствие N_{2s} -линии и сдвиговые эффекты), а также KVV-оже-спектры (наличие одной или двух сложных полос) согласованно указывают или на эффективное участие $2s^2$ -орбиталей атомов азота в валентных МО, или, напротив, на квазиатомное состояние электронов в электронной структуре соединений азота. В валентном РФЭС тех соединений, для которых энергия связи $E_{N_{1s}}$ зависит линейно от степени окисления атома азота, имеется N_{2s} -линия и в KVV-оже-спектре содержится дополнительная полоса. В аналогичных спектрах соединений, для которых величина $E_{N_{1s}}$ сильно отклоняется от линейной зависимости, не наблюдаются указанных выше особенностей. В соединениях со спектрами первого типа валентные $2s^2$ -орбитали атомов азота почти не участвуют в связях $A-L$ и остаются квазиатомными, в соединениях со спектрами второго типа $2s^2$ -орбитали вносят существенный вклад в соответствующие делокализованные МО.

Итак, анализ рентгенофотоэлектронных спектров комплексов элементов второго периода, проведенный на примере соединений азота (с различными степенями окисления атома N), показывает, что валентные $2s^2$ -орбитали этих атомов могут как эффективно участвовать во взаимодействиях с лигандами, так и оставаться квазиатомными, и зависит это не только от энергетических и пространственных характеристик $2s^2$ -АО, но также и от «косвенных» параметров, в частности от заряда комплекса ($NH_4^+ - CH_4 - BH_4^-$), от разности $\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{2s}$ орбитальных энергий центрального атома и др.

Возможно, что $2s^2$ -АО всегда участвуют в образовании МО в рассматриваемых комплексах, но количественно степень этого участия выражена очень слабо и может не проявляться в физических свойствах соответствующих соединений, в частности, в параметрах РФЭС валентной и внутренней областей. Литература, посвященная результатам экспериментальных и квантовохимических исследований электронной структуры комплексов типических элементов, необозрима. Поэтому целесообразно в обобщенной форме определить критерии участия или неучастия A_{2s^2} -орбиталей в связях $A-L$; такие обобщения непременно окажутся приближенными, претендующими лишь на более или менее общие правила.

В большинстве соединений ранних типических элементов (Li, Be, B, C), включая двухатомные гомо- и гетероядерные молекулы, A_{2s^1} - и A_{2s^2} -орбитали наряду с A_{2p^m} -орбиталями эффективно участвуют в обычных ковалентных связях с лигандами, независимо от степени окисления атома A, от природы лигандов L, от геометрии комплекса. Этому благоприятствуют и пространственный, и энергетический факторы. Главные максимумы радиальной плотности A_{2s} -орбиталей расположены дальше от соответствующего атомного ядра, чем максимумы A_{2p} -орбиталей; абсолютные значения энергии A_{2s} - и A_{2p} -орбиталей невелики и близки друг другу (энергии разделения не превышают 5–6 эВ), не слишком высоки энергии возбуждения валентных состояний.

Более разнообразно электронное строение соединений поздних типических элементов (N, O, F), в том числе и их двухатомных молекул. Пространственные факторы также благоприятны для включения A_{2s^2} -орбиталей в валентные МО связей $A-L$. Энергетический же фактор сдерживает валентную активность A_{2s^2} -АО, поскольку эти АО имеют очень низкие энергии; следует учесть также, что энергии $2p-2s$ -разделения достаточно велики (15–20 эВ, и лишь для атома азота эта энергия составляет 6 эВ).

Для атомов поздних типических элементов с заполненной $2s^2$ -орбиталью существует, по сути, лишь один способ ее вовлечения в связывание с лигандами — образование дативной ($2:0$) связи $A \rightarrow L$, поскольку маловероятно образование

гипервалентных связей $L_{(1)} \leftarrow A_{2s^2} \rightarrow L_{(2)}$ из-за весьма низких энергий $2s^2$ -орбиталей азота, кислорода, фтора. Поэтому здесь критерии участия в связях $A-L$ атомных орбиталей A_{2s^2} не исчерпываются их пространственными и энергетическими характеристиками. Для такого участия необходимо выполнение ряда условий, определяемых индивидуальной природой и состоянием в молекуле атомов A и L, разностью электроотрицательностей, энергиями валентных орбиталей, заселенностями АО и т.д. Одним из важных условий участия A_{2s^2} -АО в связи $A-L$ является, как и для ns^2 -АО с $n \geq 3$ (см.⁹²), наличие в валентной структуре лиганда вакантной акцепторной орбитали с низкой энергией. В таком случае возможно образование дативной ($2:0$) связи $A \rightarrow L$ даже при том, что донорная A_{2s^2} -орбиталь сама имеет низкую энергию. Важную роль играют электронные перестройки в результате образования в комплексе «первичных» связей $A-L$ за счет валентных орбиталей атома A, приводящие к перераспределению электронной плотности. Новое (по сравнению со свободными атомами) распределение электронной плотности в комплексе вызывает изменение пространственных и энергетических характеристик АО, которые могут быть учтены, например, при варьировании экспонент АО. Эти изменения для A_{2s} -АО могут способствовать увеличению перекрывания с валентными орбиталями атома L и сближению с ними по энергии, т. е. благоприятствуют усилению взаимодействия A_{2s} -АО с лигандными орбиталями, но могут действовать и в противоположном направлении. Здесь надо иметь в виду, что эффекты релаксации (изменение протяженности и энергии) выражены сильнее для A_{2s} -АО, обладающих высокой проникающей способностью, и в меньшей степени — для A_{2p} -АО. Поэтому эффекты релаксации, вызванные образованием «первичных» связей $A-L$, могут привести к обращению протяженности $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома A ($2s$ -АО могут стать менее протяженными, чем $2p$ -АО) и к увеличению энергии разделения этих АО (к резкой стабилизации $2s^2$ -АО), что в итоге уменьшит вклад A_{2s^2} -АО в делокализованные МО комплекса.

По-видимому, для эффективного участия A_{2s^2} -орбиталей в связях $A-L$ необходимо выполнение всех (или большинства) этих условий, каждое из которых в отдельности можно рассматривать как необходимое, но недостаточное. По этой причине, очевидно, во многих комплексах поздних элементов второго периода A_{2s} -орбитали практически не участвуют в связях и остаются квазиатомными.

В электронной структуре молекул гидридов FH, OH₂, NH₃ орбитали A_{2s^2} имеют квазиатомный характер и по данным фотоэлектронных спектров¹¹¹ стабилизированы соответственно на 2; 4 и 7 эВ по сравнению со своими энергиями в свободных атомах. Менее ясна роль A_{2s^2} -орбиталей в валентной структуре молекулярных катионов FH_2^+ и OH_2^+ . Вопрос об электронном строении CH₄ и NH₄⁺ требует специального обсуждения; это необходимо для обобщения представлений об электронной структуре тетраэдрических молекул и ионов CH₄, CF₄, NH₄⁺, BH₄⁻, BF₄⁻, NR₄⁺ и др.

Важная особенность электронного строения катиона NH₄⁺ состоит в очень малой разности энергий его валентных молекулярных орбиталей a_1 и t_2 ; по данным РФЭС эта разность не превышает 1.5–2 эВ, а общепринятая оценка этой величины равна 10 эВ (по аналогии с изoelekтронной молекулой CH₄). Из валентного РФЭС катиона NH₄⁺ (см. рис. 6) следует, что обе орбитали a_1 и t_2 лежат в пределах одной и той же (внешней по энергии) полосы, включающей также F2p-, Cl3p- или Br4p-уровни. Если структура валентных областей рентгенофотоэлектронных спектров NH₄Cl и NH₄Br, в которых Cl3s- и Br4s-уровни отстоят на 8–10 эВ от внешней полосы, порождает иллюзию большой разности в энергиях a_1 - и t_2 -МО катиона NH₄⁺, то интерпретация валентного спектра NH₄F лишена какой-либо неоднозначности и поэтому особенно показательна. В этом спектре ничто не примешивается к внешней (по энергии)

полосе (энергия ближайшего к ней $F2s$ -уровня на 25 эВ больше); к внешней полосе заведомо относятся обе ($a_1 + t_2$) валентные МО катиона NH_4^+ , и это не оставляет сомнений в близости их энергий.

В галогенидах энергии a_1 - и t_2 -МО катиона NH_4^+ лежат в области 8–12 эВ и значительно превосходят энергии $2p$ - (15 эВ) и особенно $2s$ -АО (20 эВ) в свободном атоме азота. Обращает на себя внимание резкая дестабилизация системы восьми валентных электронов при переходе от NH_3 (МО: $2a_1$ — 11 эВ, $1e$ — 16 эВ и особенно $N2s^2$: $1a_1$ — 28 эВ) к NH_4^+ . Следует, конечно, учесть, что речь идет о переходе свободной молекулы в молекулярный катион в кристалле, но тем не менее сильная дестабилизация $N2s^2$ -электронов при переходе от квазиатомного состояния (NH_3) в делокализованную многоцентровую МО (NH_4^+) — факт весьма примечательный.

Малая разность в энергиях a_1 - и t_2 -МО катиона NH_4^+ согласуется с небольшой разностью (3 эВ) соответствующих МО в молекуле CF_4 и сильно отличается от аналогичной величины (9 эВ) для изоэлектронной молекулы CH_4 .¹¹² В отличие от NH_4^+ и CF_4 , где $2s^2$ -орбитали центрального атома эффективно участвуют в валентных МО, в электронной структуре CH_4 валентные $2s^2$ -электроны атома углерода, по-видимому, лишь частично вовлечены в связывание с лигандами и в значительной мере сохраняют свой квазиатомный характер,² что и предопределяет большую энергию разделения a_1 - и t_2 -МО. Это означает, что даже в «классическом случае» молекулы метана CH_4 с sp^3 -гибридизацией не все так просто. Электронная пара $C2s^2$ остается существенно неподеленной (т. е. a_1 -МО носит несвязывающий характер), связи $C-H$ образуются в основном за счет взаимодействий $C2p_\sigma - H1s$ (благодаря заполнению связывающих t_2 -МО), так что связи $C-H$ являются скорее орбитально дефицитными гипервалентными связями ($6e^-$), чем обычными ковалентными ($8e^-$), описываемыми эквивалентными МО в терминах sp^3 -гибридизации АО, как это имеет место в CF_4 . Подтверждением указанных различий в электронном строении CH_4 и CF_4 является возрастание средней (и суммарной) энергии связей МО при переходе от CH_4 к CF_4 . Такая зависимость, безусловно, была бы обратной, если бы электронная структура CF_4 и CH_4 была одинаковой (ковалентной, 8-электронной).¹⁰

Таким образом, в тетраэдрических молекулах AL_4 в случае участия электронов центрального атома в связях $A-L$ разность энергий валентных a_1 - и t_2 -МО мала, тогда как при «валентной инертности» $2s^2$ -АО эта разность оказывается значительной. В свою очередь, эффективное взаимодействие $2s^2$ -АО центрального атома с валентными орбиталями лигандов во многом определяется близостью энергий взаимодействующих орбиталей атомов A и L (например, энергии орбиталей $C2s$ и $F2p_\sigma$ в CF_4 ближе, чем энергии орбиталей $C2s$ и $H1s$ в CH_4). Близость энергий валентных a_1 - и t_2 -МО сложным образом зависит от разности орбитальных электроотрицательностей, от распределения валентной электронной плотности в комплексе AL_4 , индуцируемого связями $A-L$, которые образуются при участии $2p$ -электронов центрального атома, от исходных и оптимизированных орбитальных энергий атомов A и L , зависящих от их эффективных зарядов, а также от некоторых других факторов. Малая разность энергий a_1 - и t_2 -МО имеет место как для нейтральных молекул, таких как CF_4 (но не CH_4), так и для катионных комплексов (NH_4^+) и, по-видимому, для анионных комплексов также. Можно предвидеть, что в тетраэдрическом анионе BF_4^- валентные a_1 - и t_2 -МО характеризуются малой энергией разделения. Действительно, рентгенофотоэлектронные спектры валентной области аниона BF_4^- позволяют надежно определить разность энергий этих МО, равную 2 эВ (рис. 8). Для интерпретации валентных полос в спектрах $LiBF_4$ и $NaBF_4$ дополнительно приведены спектры валентной области LiF и MgF_2 . Величина

2 эВ воспроизводится и в ДВМ X_α -расчетах электронной структуры аниона BF_4^- .¹¹³

В соединениях поздних типических элементов в связывании с лигандами, как правило, всегда участвуют $2s^2$ -орбитали атомов азота. В этом случае в отличие от O и F разность орбитальных энергий $2p$ и $2s$ невелика и близка аналогичной величине для атомов C , B . Валентная активность $N2s^2$ -орбиталей зависит от многих факторов. Ей способствуют низкая степень окисления азота, малые значения электроотрицательностей лигандов, небольшой эффективный заряд атома N . Это имеет место, например, для катионов NH_4^+ , $N_2H_3^+$, $N_2H_6^{2+}$, NH_3OH^+ и их замещенных типа NR_4^+ , а также для N_3^- и HN_3 . Если некоторые из перечисленных выше условий не выполняются (к примеру, для NO_3^- , NO_2^- и др.), $N2s$ -орбитали остаются квазиатомными, сильно стабилизированными (по сравнению со свободным атомом N) в случае лигандов с большой электроотрицательностью. Такая стабилизация, имеющая место при вовлечении неспаренных $N2p$ -электронов в связи с высокоэлектроотрицательными лигандами, является следствием уменьшения внутреннего экранирования $N2s^2$ -орбиталей, обладающих большей (чем $N2p$ -АО) проникающей способностью.

В ряде случаев эта простая картина усложняется. Например, для NH_3 и NO_2^+ . Валентная неактивность $N2s^2$ -орбитали молекулы аммиака определяется отсутствием вакансий в валентной структуре лигандов (атомов H), тогда как для NO_2^+ степень участия $N2s^2$ -орбитали в валентных МО полностью аналогична поведению $C2s$ -АО в изоэлектронной и тоже линейной молекуле CO_2 .

Очень низкая энергия $F2s^2$ -орбитали и экстремально большая разность энергий $2p$ - и $2s$ -АО делают практически невозможным вовлечение $F2s^2$ -АО в связывание с лигандами. Указанные энергетические ограничения немного снижены для кислородных атомов, и поэтому, по-видимому, только в редчайших случаях возможно участие $O2s^2$ -орбиталей в связях с лигандами. Единственным хорошо изученным примером, иллюстрирующим эту возможность, являются однотипные комплексы $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ и $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ с линейной трехатомной группировкой $M \equiv O \equiv M$, включающей

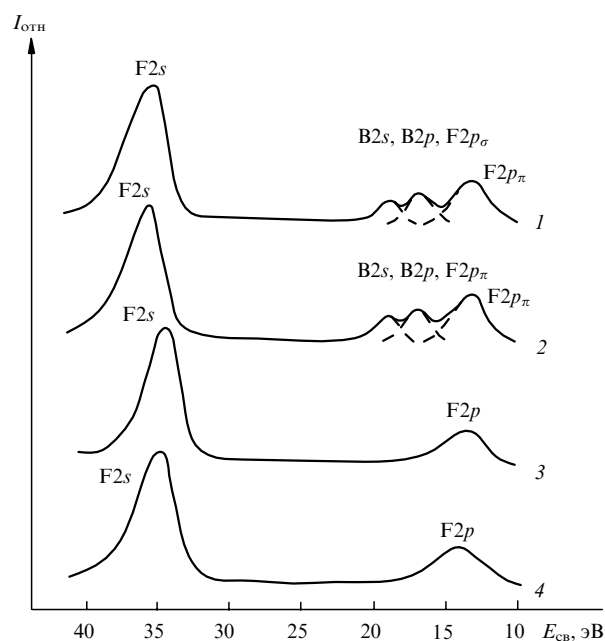


Рис. 8. Рентгенофотоэлектронные спектры валентной области аниона BF_4^- (для простоты опущены $Na2p$ - и $Mg2p$ -уровни; $Li1s$ -уровень лежит за пределами приведенного интервала энергий). 1 — $LiBF_4$, 2 — $NaBF_4$, 3 — LiF , 4 — MgF_2 .

двойные ($\sigma + \pi$) двухцентровые связи, с четырехвалентным атомом кислорода. Столь необычное электронное строение можно легко объяснить, если учесть релаксационные эффекты и модификацию энергетических характеристик валентных АО в этих комплексах при образовании «первичных» σ -связей центрального атома кислорода с обоими лигандами (своеобразную роль здесь выполняют два атома металла). Образование σ -связей (а также специфическое окружение атомов М в $[M_2OCl_{10}]^{4-}$) приводит к стабилизации вакантных орбиталей атомов-акцепторов (М) и одновременно дестабилизирует две электронные пары на валентных орбиталях атома-донора (О), что и предопределяет последующее образование двух дативных π -связей $O \rightarrow M$. В целом оказывается, что все четыре валентные орбитали атома кислорода, включая $2s^2$ -АО, полностью вовлечены в делокализованные МО комплекса. Возможно, что кислородные $2s^2$ -АО частично примешиваются к $2p_\sigma$ -АО в электронной структуре оксокомплексов с высокочастотными связями типа $[Ti \leftarrow O]$, $[O \rightleftharpoons U \rightleftharpoons O]$.

Квантово-химические расчеты соединений непереходных элементов показывают,¹¹⁴ что при увеличении междатомного расстояния $A-L$ вклад $2s^2$ -АО в МО связей $A-L$ уменьшается (вероятно, из-за более быстрого убывания $2s$ -электронной плотности при удалении от ядра по сравнению с $2p$ -электронной плотностью). Это приводит к нескольким следствиям. Так, в свободных двухатомных молекулах и ионах CO , CN^- , NO^+ и некоторых других системах As^2 -АО часто входят в состав валентных МО. При координации этих двухатомных групп в комплексах переходных металлов на атомах М кратность двухцентровых связей понижается из-за переноса электронной плотности с валентных d_π -АО атома М на разрыхляющие π^* -МО двухатомной группы, междатомное расстояние в ней увеличивается, и вклад $A2s^2$ -АО в валентные МО, по-видимому, уменьшается. Теми же самыми эффектами объясняется изменение $A2s^2$ -вклада и инверсия уровней энергии 1π - и $3(5)\sigma$ -МО двухатомных систем при переходе от N_2 , CO , CN^- , NO^+ с короткими междатомными расстояниями к молекулам O_2 , F_2 и другим с большими длинами связей.

Для решения проблемы валентных $2s^2$ -АО для комплексов AL_k важно учесть, что геометрию таких молекул с валентными углами 104.5° вовсе не обязательно связывать с тетраэдрическим распределением электронной плотности. Результаты расчетов электронной структуры H_2O без участия $2s^2$ -орбитали атома кислорода приводят к структуре, близкой к экспериментальной, а именно минимум полной энергии достигается при значении валентного угла $101-102^\circ$ без какой-либо sp^3 -гибридизации, а просто из-за междатомного отталкивания.

В завершение этого раздела обратим внимание на не поддающееся простой систематизации (с точки зрения вовлечения $A2s^2$ -орбиталей в связывание с лигандами) многообразие электронных структур соединений типических элементов. Здесь надо учитывать все: геометрию комплекса, число атомов, пространственные и энергетические характеристики $A2s$ - и $A2p$ -орбиталей, различия в атомных электронных характеристиках А и L и т.д. Показательный пример — линейные трехатомные молекулы и молекулярные ионы изоэлектронного ($16 e^-$) ряда $CO_2-FCN-NO_2^+-OCN^--ONC^--CN_2^--N_3^--N_2O$. Для интерпретации различий в электронном строении этих систем надо учитывать не только указанные выше параметры, но также и такие особенности структуры, которые характеризуют свойства атомов в исследуемой молекулярной системе (центральный атом, с большей ролью $2s^2$ -орбиталей, или лиганд, с меньшей ролью $2s^2$ -АО), суммарный заряд комплекса и некоторые другие.

Эффективное участие $A2s$ -АО в валентных МО для соединений элементов второго периода объясняет их многие особенности, определяет глубокие отличия типических эле-

ментов от остальных непереходных элементов, основные проявления периодического закона в химии элементов главных подгрупп, биогенный характер C, N, O и т.д.

VI. Общие принципы электронного строения комплексов непереходных элементов

Многочисленные результаты экспериментальных и квантово-химических исследований комплексов непереходных элементов позволяют сформулировать общие принципы их электронного строения. Теоретические обобщения всегда будут предметом пересмотра, уточнения, улучшения. Поэтому специально отметим, что в нашем обзоре в качестве первоочередной физической основы фигурируют рентгенофотоэлектронные спектры соединений непереходных элементов. При изучении интенсивностей, энергий и химических сдвигов линий в рентгенофотоэлектронных спектрах внутренней и валентной областей многих комплексов непереходных элементов с ацидолигандами обнаружены систематически повторяющиеся и согласованные эффекты; на их основе установлены рентгеноэлектронные критерии степени участия и роли валентных орбиталей центральных атомов в образовании связей с лигандами. При анализе всех имеющихся РФЭС с использованием этих критериев и с непременным согласованием с результатами квантовохимических расчетов и с данными других видов высокэнергетической спектроскопии выявлены главные принципы электронного строения комплексов непереходных элементов.^{104, 105}

Вакантные nd -орбитали центрального атома А практически не участвуют в связях $A-L$, включая соединения высших степеней окисления, и остаются виртуальными. Орбитали And , вероятно, могут вносить вклад в структуру электронно-возбужденных состояний комплексов. Не исключено, что в редких случаях And -орбитали вносят вклад и в структуру основного состояния комплекса, если основное состояние содержит значительную долю возбужденных конфигураций.

Занятые одним или двумя электронами Ans -орбитали ($n \geq 2$) атомов всех ранних (I–IV групп) непереходных элементов второго и последующих периодов, в электронной структуре большинства комплексов входят в состав валентных МО, участвуют наряду с Anp -орбиталями в образовании ковалентных связей $A-L$. Электронную структуру таких комплексов можно описывать в терминах многоцентровых делокализованных (канонических) МО или двухцентровых локализованных (эквивалентных) МО, отражающих распределение электронной плотности в области двухцентровой связи с использованием концепции гибридации базисных АО. Обычные представления о гибридации АО могут быть сохранены только для координационных чисел атомов А не больше 4, причем для гибридации лишь типа sp^m , и то с известной осторожностью (сравните CH_4 и CF_4).

Занятые Ans^2 -орбитали ($n \geq 3$) атомов поздних (V–VIII групп) непереходных элементов третьего и последующих периодов вносят весьма малый вклад в валентные МО большинства комплексов. В случае лигандов с высокой электроотрицательностью валентные Ans^2 -орбитали остаются квазиатомными, сильно стабилизированными (по сравнению с орбиталями соответствующих свободных атомов А). Вклад Ans^2 -АО в делокализованные МО значителен в некоторых высококоординированных комплексах (например, $Te5s^2$ в Ag_6TeO_6).

В отличие от аналогичных комплексов переходных металлов, в большинстве комплексов непереходных элементов третьего и следующих периодов в связях $A-L$ принимают участие лишь валентные np -орбитали центральных атомов (в противоположность традиционным представлениям об участии ns -, np - и nd -АО независимо от их электронной заселенности в свободных невозбужденных атомах А). Представления о гибридации базисных АО здесь неу-

местны. Электронную структуру таких ацидокомплексов целесообразно описывать МО без вкладов *And*- и *Ans*²-орбиталей, с учетом только *Anp*^m-, и лишь изредка, *Ans*²-орбиталей в терминах ковалентных и гипервалентных связей А—L. Для описания таких комплексов в рамках общей теории МО ЛКАО гипервалентная структура является лучшим приближением. В целом можно сказать, что химия фосфора, серы, хлора, аргона и их аналогов — это химия соединений, построенных в основном за счет валентных *np*^m-орбиталей центрального атома, почти без вклада *Ans*²- и *And*-орбиталей в валентные делокализованные МО.

В комплексах поздних элементов второго периода (N, O, F) главный и иногда единственный вклад в МО вносят валентные *A2p*^m-орбитали. В одних комплексах занятые *A2s*²-орбитали оказываются валентно неактивными и остаются квазиатомными, в других — эффективно участвуют в образовании делокализованных МО. Вовлечение *2s*²-электронов центральных атомов (такое как иногда и *ns*²-электронов с $n \geq 3$) в связывание с лигандами возможно лишь при выполнении ряда условий, важнейшим из которых является наличие в валентной структуре лиганда вакантной орбитали с низкой энергией (т. е. сильной акцепторной АО). Двухцентровые связи А—L за счет *A2p*^m-электронов образуются как по ковалентному (1:1), так и по дативному (2:0) механизму, а за счет *A2s*²-электронов, — как правило, по дативному.

В электронной структуре комплексов элементов второго периода за счет *A2p*_π-электронов часто образуются π-связи ковалентного и гипервалентного типов.^{115–117} Одновременное участие *A2s*-АО (наряду с *A2p*-АО) в σ-связях А—L приводит к образованию высокочрезмерных гомо- и гетероатомных двухцентровых связей ($N \equiv N$, $[C \equiv N^-]$, $C \equiv O$ и др.). Возможность образования ковалентных и тем более гипервалентных π-связей при взаимодействии *Anp*_π-орбиталей с $n \geq 3$ резко снижена, поэтому в электронной структуре комплексов непереходных элементов третьего и следующих периодов редко образуются кратные двухцентровые связи.^{3, 45}

В заключение остановимся на теоретическом обосновании сформулированных выше принципов. Главное внимание уделим при этом двум факторам — энергетическому и пространственному.¹⁰⁴

Теоретическое обоснование валентной неактивности вакантных *nd*- и занятых *ns*²-орбиталей ($n \geq 3$) центральных атомов в электронной структуре комплексов непереходных элементов третьего и последующих периодов основано на большой энергетической разности между этими АО, с одной стороны, и валентными орбиталями лигандов — с другой. Вакантные *nd*-орбитали имеют слишком высокую, а занятые *ns*²-орбитали очень низкую энергию по сравнению с энергиями валентных орбиталей более электроотрицательных по сравнению с атомом А ацидолигандов (энергии же *Anp*-орбиталей близки энергиям σ-, π-орбиталей лигандов). Большая разность орбитальных энергий усугубляется тем, что *And*-АО весьма диффузны, а *Ans*²-АО сильно сжаты, и это также препятствует их эффективному взаимодействию с лигандными орбиталями (протяженность *Anp*-АО в этом смысле оптимальна). Следовательно, участию вакантных *And*- и занятых *Ans*²-орбиталей в МО комплексов с типичными лигандами препятствуют и энергетический, и пространственный факторы.

Теоретическое обоснование участия занятых валентных *A2s*²-орбиталей атомов второго периода в МО комплексов с ацидолигандами опирается главным образом на большую пространственную протяженность их *A2s*-АО по сравнению с *A2p*-АО (главные максимумы радиальной плотности *A2s*-орбиталей расположены дальше от ядра, чем для *A2p*-орбиталей). Для всех остальных валентных АО с $n \geq 3$ ситуация, как известно, противоположная, и именно поэтому *A2s*²-АО намного эффективнее участвуют в связях А—L, чем

все остальные *ns*-АО. Следовательно, наиболее важным здесь является пространственный фактор, определяющий высокое значение числителя (через интеграл перекрывания) в выражении для энергии стабилизации связывающей МО (см. формулу (1)). Именно благодаря своим особым пространственным характеристикам *2s*-АО атомов А во многих случаях эффективно участвуют в образовании делокализованных МО, в отличие от *ns*-АО с $n \geq 3$. Решающая роль пространственного фактора,¹⁰⁴ обеспечивающего повышенные значения интеграла перекрывания для *2s*-орбиталей атома А с валентными орбиталями лигандов по сравнению со всеми остальными *ns*-орбиталями, подчеркивается тем, что при увеличении междядерных расстояний А—L вклад занятых *A2s*²-орбиталей в валентные МО падает,¹¹⁴ а также сдерживающим влиянием энергетического фактора на степень участия занятых *A2s*²-орбиталей в связях А—L (ведь энергии *2s*-АО намного меньше энергий валентных орбиталей лигандов, поэтому знаменатель в приведенном выше уравнении всегда имеет большую величину). Правда, следует учитывать возможность сближения энергий *A2s*- (и вообще *Ans*-) орбиталей с валентными орбиталями лигандов из-за перераспределения валентной электронной плотности в комплексе, вызванного образованием «первичных» связей А—L за счет валентных *A2p*- (или *Anp*-) орбиталей, т. е. из-за электронных перестроек, регулируемых различиями атомных характеристик А и L. Но эти же электронные перестройки могут вызвать и противоположные эффекты, а именно уменьшение пространственной протяженности *ns*-АО и их энергий, приводящее к увеличению их энергетического несоответствия с валентными орбиталями лигандов.

VII. Заключение

Квантовая природа электронов порождает тенденцию к их делокализации. Поэтому в рамках формализма МО ЛКАО, являющегося частью волновой механики атомов и молекул, всегда можно и даже должно ожидать, что в принципе в электронной структуре молекулярной системы ненулевой вклад в электронную плотность вносят те состояния, которые остаются вакантными в свободных невозбужденных атомах. Таковы, в частности, *And*-орбитали в комплексах непереходных элементов. Но при описании электронного строения таких систем нельзя терять обязательное в любых ситуациях чувство меры (его отсутствием, неоправданно большим вниманием к деталям и потерей сути страдают рассуждения о проблеме *d*-орбиталей многих авторов статей, обзоров, монографий). Тем более что представления об атомных *s*-, *p*-, *d*-орбиталях в молекуле не являются строгими. В молекулах момент количества движения электронов не сохраняется и деление орбиталей на *s*-, *p*-, *d*-типы теряет смысл. Лишь вблизи ядра атома есть область, где влияние молекулярного окружения достаточно мало по сравнению с полем ядра, так что представление о *s*-, *p*-, *d*-орбиталях приблизительно сохраняется. Поэтому под участием *And*-орбиталей в связях А—L имеется в виду наличие таких заселенных одноэлектронных состояний, которые вблизи ядра центрального атома А имеют вид *d*-орбиталей, а вдали от него модифицируются в соответствии с влиянием молекулярного окружения.¹¹⁸

Именно в этом смысле (и только в этом) мы рекламируем в настоящем обзоре общую идею валентной неактивности *And*-орбиталей и радикально меньшей, чем обычно предполагается, валентной активности *Ans*²-орбиталей в электронном строении комплексов непереходных элементов.

В этом обзоре мы высказываем свою точку зрения: роль *And*-орбиталей в большинстве случаев пренебрежимо мала. Эти орбитали настолько невыгодны энергетически и столь диффузны, что не способны к сколько-нибудь значительному взаимодействию с валентными орбиталями лигандов. В расчетах *ab initio* *d*-орбитали важны как поляризационные

функций, но их заселенность много меньше, чем это предполагается в модели $sp^m d^n$ -гибридизации.

В работах, вышедших в последнее время, и посвященных проблеме электронного строения комплексов непереходных элементов, приведены результаты теоретических исследований нескольких таких комплексов с использованием эмпирических методов,^{119, 120} функционала плотности¹²¹ и других квантовохимических методов высокого уровня.^{122–125} Результаты этих работ не противоречат главным (концептуальным) выводам данного обзора.

Однако изложенное выше относится к основным состояниям комплексов. В возбужденных состояниях участие d -АО в связях и их влияние на молекулярные свойства может быть существенно больше, чем в основном состоянии. Но до сих пор нет надежных расчетов возбужденных состояний комплексов в приложении к проблеме d -АО. В работе¹²⁶ показано, что участие d -орбиталей центрального атома в МО может быть результатом взаимодействия невозбужденной конфигурации без d -вклада с электронно-возбужденными конфигурациями, имеющими достаточно заселенные d -орбитали.

В связи с этим мы считаем необходимым кратко остановиться на изучении распределения электронной плотности в кристаллах на основе рентгенодифракционных экспериментов. Прецизионные расчеты на этой основе дают надежную, полезную, удобную для обработки информацию о разностной и деформационной электронных плотностях, простота обращения с которыми выдержала испытание временем лучше, чем многие сложные построения и утонченные подходы. В этом направлении получены результаты, теоретическая интерпретация которых указывает на значительную заселенность And -орбиталей электронами. Такие результаты пока единичны, но привлекают серьезное внимание и требуют ясного и строгого объяснения.

Одним из первых таких примеров является прямое доказательство заселенности $Si3d$ -орбиталей в анионе SiO_4^{4-} (см.^{127, 128}). В работе¹²⁷ количественно изучено распределение разностной ($\Delta\rho$) и полной (наблюдаемой) в эксперименте (ρ^0) электронных плотностей в кристалле γ - Ni_2SiO_4 на основе массива измеренных структурных амплитуд; при этом обнаружена заметная электронная заселенность $Si3d$ -орбиталей в тетраэдрическом SiO_4^{4-} и их очень сильное сжатие (экспериментальный эффективный заряд на атоме Si составляет +2.5). Мы полагаем, что если в γ - Ni_2SiO_4 на $Si3d$ -орбиталях действительно сосредоточена заметная электронная плотность, то объяснить это можно, по-видимому, следующим образом. В реальное состояние SiO_4^{4-} в кристалле γ - Ni_2SiO_4 большой вклад наряду с невозбужденной конфигурацией свободного гипотетического аниона SiO_4^{4-} вносят его электронно-возбужденные конфигурации, которые вполне могут содержать значительный вклад $Si3d$ -орбиталей. Причиной же большого вклада электронно-возбужденных конфигураций может служить «экстремальное» окружение аниона SiO_4^{4-} в кристалле γ - Ni_2SiO_4 : несколько атомов никеля с большими положительными зарядами (+1.3). Показательно, что электронное строение SiO_4 -группы в кристалле SiO_2 исключает участие $Si3d$ -функций в валентных орбиталях. Это было установлено¹²⁹ по результатам согласованного исследования фотоионизации, рентгеновской эмиссии (SiK_β , $SiL_{2,3}$, OK_α) и ультрафиолетового возбуждения SiO_2 , а также ССП РВ X_α -расчета электронной структуры SiO_4 -группы в SiO_2 . В кристаллическом кварце окружение SiO_4 -групп не имеет ничего общего с окружением γ - Ni_2SiO_4 , их вычленение в SiO_2 возможно лишь в форме $SiO_{4/2}$, предполагающей окружение SiO_4 -группы атомами кремния с весьма небольшими зарядами. Нет никаких указаний на заметный вклад $Si3d$ -орбиталей в электронную структуру Na_2SiO_3 . В работе¹²⁸ отмечено, что на сечениях деформационных плотностей кристаллов $AlPO_4$ и $CaSO_4$ можно обнаружить пики, соответствующие

частично заселенным $3d$ -орбиталям атомов фосфора и серы в анионах PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , изоэлектронных SiO_4^{4-} .

Одна из сложностей решения проблемы And -орбиталей кроется в многоэлектронной природе волновой функции молекулы. Поэтому необходимо отличать влияние And -АО на свойства молекулярной системы от проявления And -АО при прямом изучении электронной плотности или в результате расчетов электронной структуры молекулы многоконфигурационными методами квантовой химии.

Таким образом, есть основания полагать, что при определенных условиях ощутимая заселенность And -орбиталей в комплексах непереходных элементов вполне возможна, и одним из важнейших факторов, способствующих этому, является большой вклад электронно-возбужденных конфигураций в волновую функцию комплекса. Можно полагать, что значительная заселенность And -АО характеризует многие короткоживущие электронно-возбужденные состояния обсуждаемых комплексов (вклад электронно-возбужденных конфигураций в такие состояния велик по определению), а также некоторые (видимо, сравнительно редкие) стабильные состояния комплексов, в которых в силу определенных причин реализуется большой вклад электронно-возбужденных конфигураций.

Итак, обе эмпирические концепции — d -орбиталей и гипервалентных связей, — столь привлекательные своей простотой и кажущейся универсальностью, не могут далее служить для прецизионного описания электронного строения комплексов непереходных элементов, хотя вторая из них, безусловно, служит принципиально более хорошим приближением. В обеих концепциях значительная, хотя и неравноценная, роль отводится валентным ns^2 -орбиталям центрального атома А в образовании связей с лигандами, и это положение является их общим изъяном. (Напомним, что даже в лучшем приближении для описания электронного строения обсуждаемых комплексов — концепции гипервалентных связей — участие валентных ns^2 -электронов центрального атома А в связях с лигандами приписывается тем высшим соединениям, в которых степень окисления А максимальна.) Представления же о гибридизации валентных орбиталей центрального атома, включая изовалентную, т. е. неувеличивающую валентность, гибридизацию, применимы исключительно к комплексам элементов второго периода; здесь они весьма эффективны (кроме молекулярных соединений фтора и кислорода) по причине надлежащего соответствия энергетических и пространственных характеристик валентных $2s$ - и $2p$ -орбиталей.^{45, 104}

Теория электронного строения комплексов непереходных элементов еще не завершена. Некоторые ее положения требуют уточнения и аргументированной модификации. Есть в ней и «белые пятна», обуславливающие необходимость становления и развития концептуально новых положений. Например, электронная структура так называемых «двойных» связей S—O в H_2SO_4 , P—O в H_3PO_4 , кратность которых в действительности меньше двух.⁴⁵ И главное, конечно, — проблема валентности центральных атомов и примыкающая к ней задача о нестабильности PH_5 , SH_4 , SH_6 и др. По-видимому, существующие представления о шестивалентной сере в SO_3 , H_2SO_4 , SF_6 , о пятиявалентном фосфоре в P_2O_5 , H_3PO_4 , PF_5 — не более чем миф, простой и удобный для химика-нетеоретика, но во многом сдерживающий развитие теории.

Тот факт (точнее, важнейший признак), что в большинстве комплексов непереходных элементов в орбитальных взаимодействиях «центральный атом — лиганд» практически участвуют от центрального атома только p -АО, объясняет резкие различия в электронном строении комплексов непереходных элементов, с одной стороны, и комплексов переходных металлов, с другой. В электронной структуре последних и пространственный, и энергетический факторы часто способствуют эффективному участию всех типов

валентных орбиталей атомов М (ns , $(n-1)d$, np) в делокализованных МО в соответствии с симметрией комплексов. Это, в свою очередь, легко и просто объясняет, почему для комплексов переходных металлов по сравнению с соответствующими комплексами непереходных элементов характерны более разнообразные кратности связей (и в целом большая стабильность комплексов), а также валентности их центральных атомов М.

Но, по-видимому, электронное строение и комплексов переходных металлов далеко от этой идеализированной схемы; об этом свидетельствуют результаты недавних исследований роли различных валентных орбиталей в химическом связывании в комплексах ML_k . На основе рассчитанных¹³⁰ волновых функций для $Ni(CO)_4$ и $Cr(NO)_4$ проанализирована структура связей «центральный атом–лиганд» в рамках нового метода анализа, свободного от артефактов традиционного анализа заселенностей. При этом показано, что доминирующий вклад в ковалентные взаимодействия М–L вносят (наряду с лигандными орбиталями) именно $3d$ -орбитали атомов М ($3d-Ni$, $3d-Cr$), тогда как вклад их $4s$ - и $4p$ -АО пренебрежимо мал.

При всей «частности» этих результатов (изучено всего лишь два комплекса) главный вывод можно расценить как начало концепции о решающей роли валентных $(n-1)d$ -орбиталей атомов М в связях М–L в комплексах переходных металлов и о валентной неактивности (точнее, малой валентной активности) их ns - и np -орбиталей в электронной структуре комплексов ML_k . Наряду с обобщающим выводом о решающей роли валентных np -орбиталей центральных атомов А в связях А–L в комплексах непереходных элементов и о валентной неактивности их ns - и особенно nd -орбиталей это может привести к нетривиальному и очень простому взгляду на самые общие принципы, определяющие специфику электронного строения двух «полярных» комплексов AL_k и ML_k , а именно: комплексы переходных металлов образуются в основном за счет валентных d -электронов центральных атомов, комплексы же непереходных элементов — за счет валентных p -электронов центральных атомов.

Авторы выражают сердечную благодарность И.Б.Берсукеру и Б.С.Цукерблату за критические замечания и доброжелательное обсуждение, В.С.Стрыканову и М.И.Райчиной за помощь в работе.

Литература

1. L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, New York, 1960
2. Ч.Коулсон. *Валентность*. Мир, Москва, 1965, С. 426
3. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. В кн. *Современная неорганическая химия*. Ч. 2, Мир, Москва, 1969, С. 235
4. Д.В.Корольков. В кн. *Эволюция идей Д.И.Менделеева в современной химии*. (Под ред. Б.П.Никольского, Л.С.Лилича). Наука, Ленинград, 1984. С. 50
5. G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **19**, 446 (1951)
6. R.E.Rundle. *Rec. Chem. Progr.*, **23**, 195 (1962)
7. Г.Пиментел, Р.Спатли. *Как квантовая механика объясняет химическую связь*. Мир, Москва, 1973. С.331
8. J.I.Musher. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 54 (1969)
9. V.B.Koutecky, J.I.Musher. *Theor. Chim. Acta*, **33**, 227 (1974)
10. D.V.Korolkov. In *Theory of Valence in Progress*. (Ed. V.I.Kuznetsov). Mir, Moscow, 1980. P. 210
11. Я.К.Сыркин. В кн. *Сто лет Периодического закона химических элементов*. Наука, Москва, 1971. С. 85
12. Дж.Линнет. В кн. *Сто лет Периодического закона химических элементов*. Наука, Москва, 1971. С. 103
13. Я.К.Сыркин. *Периодическая система и проблема валентности*. Знание, Москва, 1971
14. I.Mayer, P.R.Surjan. *Acta Chim. Hung.*, **117**, 85 (1984)
15. М.Е.Дяткина, Н.М.Клименко. *Журн. структ. химии*, **14**, 173 (1973)
16. О.П.Чаркин. *Журн. структ. химии*, **14**, 389 (1973)
17. Cao Yang. *Int. J. Quant. Chem.*, **28**, 641 (1985)
18. С.П.Ионов, Г.В.Ионова. *Журн. неорг. химии*, **14**, 1691 (1969)
19. С.П.Ионов, Г.В.Ионова. *Журн. физ. химии*, **43**, 2199 (1969)
20. А.И.Карелин, С.П.Ионов, Г.В.Ионова. *Журн. структ. химии*, **11** (3), 454 (1970)
21. С.П.Ионов, В.С.Любимов. *Журн. физ. химии*, **44**, 9 (1970)
22. Б.А.Суворов, Л.Н.Орлова, Р.В.Джагапанян. *Коорд. химия*, **7**, 1159 (1981)
23. A.A.Bhattacharrya, A.Bhattacharra, J.J.Oleksik, G.Turner. *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L163 (1981)
24. В.В.Кирсанов, В.А.Цхай. *Теор. эксперим. химия*, **18**, 654 (1982)
25. A.Strich, A.Veillard. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5574 (1973)
26. H.Johansen. *Theor. Chim. Acta*, **32**, 273 (1974)
27. L.Noodleman, K.A.R.Mitchel. *Inorg. Chem.*, **17**, 2709 (1978)
28. U.Gellius, B.Rocs, P.Siegbahn. *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 471 (1970)
29. U.Gellius, B.Rocs, P.Siegbahn. *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 59 (1971)
30. Д.Е.Онопко, С.А.Титов. *Теор. эксперим. химия*, **14**, 677 (1978)
31. J.W.Condlii, K.N.Johnson. *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 616 (1971)
32. А.И.Болдырев, В.Г.Закжевский, О.П.Чаркин. *Журн. структ. химии*, **23** (6), 30 (1982)
33. Е.М.Шусторович. *Химическая связь в координационных соединениях*. Знание, Москва, 1975
34. G.L.Gutsev, A.A.Levin. *Chem. Phys. Lett.*, **57**, 235 (1978)
35. А.Р.Клягина, А.А.Левин, Г.Л.Гутсев. *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 365 (1981)
36. Г.Л.Гутсев, А.П.Клягина. *Журн. неорг. химии*, **27**, 2173 (1982)
37. G.L.Gutsev, A.P.Klyagina, A.A.Levin. *Chem. Phys.*, **75**, 243 (1983)
38. А.П.Клягина, Г.Л.Гутсев, А.А.Левин. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1142 (1984)
39. H.Oberhamer, J.E.Boggs. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7241 (1980)
40. S.-P.So. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **77**, 213 (1981)
41. C.A.Ernst, A.L.Allred, M.A.Ratner, M.N.Newton, G.V.Gibbs, J.M.Moskowitz, S.Topiol. *Chem. Phys. Lett.*, **81**, 424 (1981)
42. N.C.Baird, K.F.Taylor. *Can. J. Chem.*, **59**, 814 (1981)
43. N.C.Baird, K.F.Taylor. *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 83 (1980)
44. C.Trinquier, J.Malrier, J.-P.Daudey. *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 552 (1981)
45. W.Kutzelnigg. *Andrew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 272 (1984)
46. Д.А.Бочвар, Н.П.Гамбарян, Л.М.Эпштейн. *Успехи химии*, **45**, 1316 (1976)
47. C.A.Coulson. *Nature (London)*, **221**, 1106 (1969)
48. B.Roos, P.Siegbahn. *Theor. Chim. Acta*, **17**, 199 (1970)
49. M.Keeton, D.P.Santry. *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 105 (1970)
50. R.S.Malliken. *J. Chem. Phys.*, **36**, 3428 (1962)
51. S.Rothenberg, R.H.Jong, H.T.Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3243 (1970)
52. Н.П.Борисова. *Методика неэмпирических расчетов в эллипсоидальной базе*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1986. С. 61
53. Г.П.Костикова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Докл. АН СССР*, **287**, 671 (1985)
54. Г.П.Костикова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Теор. эксперим. химия*, **22**, 572 (1986)
55. Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов. *Рентгеновские спектры молекул*. Наука, Новосибирск, 1977
56. В.И.Нефедов. *Журн. структ. химии*, **13**, 352 (1972)
57. Л.Н.Мазалов. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Наука, Новосибирск, 1982
58. А.П.Садовский, Л.Н.Мазалов, Г.Н.Доленко. *Журн. структ. химии*, **14**, 1048 (1973)
59. Г.Н.Доленко, А.П.Садовский, Л.Р.Мазалов. *Журн. структ. химии*, **15**, 418 (1974)
60. А.П.Садовский, Г.Н.Доленко, Л.Р.Мазалов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **38**, 606 (1974)
61. В.И.Нефедов, В.А.Фомичев. *Журн. структ. химии*, **9**, 126 (1968)
62. D.V.Fischer, W.L.Baun. *Anal. Chem.*, **37**, 902 (1965)
63. J.Merriat, E.J.Agazzi. *Anal. Chem.*, **38**, 1954 (1966)
64. Г.П.Костикова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Вест. ЛГУ*, (1), 42 (1986)
65. J.A.Tossell. In *The 179th ACS National Meeting, Houston, TX (Abstracts of Reports)*. Washington, DC, 1980. P.113
66. А.В.Кондратенко, Л.Н.Мазалов, К.М.Нейман. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 1072 (1980)
67. И.И.Нефедов. *Журн. структ. химии*, **12**, 303 (1971)
68. В.А.Фомичев. *Физ. тв. тела*, **9**, 3167 (1967)

69. R.A.Mattson, R.C.Ehlert. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5465, 5471 (1968)
70. J.A.Tossell. *Inorg. Chem.*, **19**, 3328 (1980)
71. В.Д.Юматов, Л.Н.Мазалов, А.В.Окотруб, И.А.Тополь. *Журн. структ. химии*, **25**, 43 (1984)
72. Л.И.Молканов, К.Я.Мишин, Ю.С.Грушко, В.К.Исупов. *Экспериментальное исследование электронной валентной структуры соединений ксенона. (Препринт ЛИЯФ АН СССР)* 1979. № 521
73. Ю.С.Грушко, Л.И.Молканов, И.М.Банд, А.В.Олейник. *Успехи физ. наук*, **113**, 362 (1974)
74. Л.И.Молканов, Ю.С.Грушко, И.М.Банд, А.Шадрина, М.Б.Тржасковская. *Журн. эксперим. теор. физики*, **70**, 2218 (1976)
75. Е.М.Шусторович. *Коорд. химия*, **2**, 435 (1976)
76. Е.М.Shustorovich. *Inorg. Chem.*, **17**, 2648, (1978)
77. K.H.Johnson. *Adv. Quant. Chem.*, **7**, 143 (1973)
78. J.A.Tossell. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4840 (1975)
79. F.Kein, W.Kutzelnigg. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3623 (1975)
80. G.M.Schwenzer, H.F.Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1393 (1975)
81. M.A.Ratner, J.R.Sabin. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3542 (1971)
82. W.R.Rodwell. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7209 (1978)
83. K.Siegbahn. *ESCA Applied to Free Molecules*. North-Holland, Amsterdam, 1971
84. К.Зигбан. *Электронная спектроскопия*. Мир, Москва, 1971
85. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура химических соединений*. Наука, Москва, 1987
86. Г.П.Костинова, В.С.Стрыканов, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Теор. эксперим. химия*, **18**, 279 (1982)
87. В.И.Нефедов. *Строение молекул и химическая связь. Т. 3. (Сер. итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975
88. J.A.Connor, I.H.Hillier, V.R.Saunders, M.Barber. *Mol. Phys.*, **23**, 81 (1972)
89. Г.Л.Гуцев, А.Е.Смоляр. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 939 (1981)
90. G.M.Bancroft, P.A.Malmquist, S.Svensson, E.Basilier, U.Gelius, K.Siegbahn. *Inorg. Chem.*, **17**, 1595 (1978)
91. В.И.Нефедов. *Строение молекул и химическая связь. Т. 1. (Сер. итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1973
92. Г.П.Костинова, М.И.Райцина, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Коорд. химия*, **20**, 565 (1994)
93. W.L.Jolly. *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 47 (1974)
94. W.B.Perry, T.F.Scaaf, W.L.Jolly. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4899 (1975)
95. S.Cradoc, E.A.V.Edsworth, A.Robertson. *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 413 (1975)
96. R.Shong-yuan, W.X.Ching. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **23**, 5454 (1981)
97. K.Siegbahn. *Rev. Mod. Phys.*, **54**, 709 (1982)
98. W.L.Jolly, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1863 (1970)
99. J.M.Hollander, W.J.Jolly. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 193 (1970)
100. М.Е.Дяткина, Е.Л.Розенберг. *Строение молекул и химическая связь. Т. 2. (Сер. итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1974
101. J.H.Scofield. *J. Electron Spectrosc.*, **8**, 129 (1976)
102. S.L.Ruby, G.K.Shenoy. In *Mossbauer Isomer Shifts*. (Eds G.K.Shenoy, F.E.Wagner). North-Holland, Amsterdam, 1978. P. 617
103. С.И.Бондаревский, Ю.П.Костиков, С.А.Тимофеев. *Теор. эксперим. химия*, **20**, 89 (1984)
104. Г.П.Костинова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Докл. АН СССР*, **280**, 663 (1985)
105. Г.П.Костинова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Коорд. химия*, **20** (10), 735 (1994)
106. Я.В.Сальнь, К.В.Титова, Е.Н.Логинова, В.И.Нефедов. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2998 (1977)
107. D.N.Hendrickson, J.M.Hollander, W.L.Jolly. *Inorg. Chem.*, **8**, 2642 (1969)
108. В.И.Нефедов. *Коорд. химия*, **4**, 1283 (1978)
109. M.Lax. *Phys. Rev.*, **119**, 1502 (1960)
110. Г.М.Михайлов, Ю.Г.Бородько. *Поверхность*, **6**, 85 (1982)
111. В.И.Вовна. *Журн. структ. химии*, **28**, 166, (1987)
112. Г.Л.Гуцев, А.А.Левин. *Журн. структ. химии*, **20**, 771 (1979)
113. Г.Л.Гуцев, А.И.Болдырев. *Журн. структ. химии*, **26**, 2353 (1981)
114. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин, Ю.П.Диков, Г.Л.Гуцев. *Теор. эксперим. химия*, **19**, 256 (1983)
115. Г.П.Костинова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Докл. АН СССР*, **296**, 914 (1987)
116. Г.П.Костинова, Ю.П.Костиков, Д.В.Корольков. *Коорд. химия*, **20** (8), 573 (1994)
117. А.Н.Чехлов, С.П.Ионов. *Теор. эксперим. химия*, **18**, 682 (1982)
118. И.Б.Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1986
119. J.V.Seeley, T.M.Miller, A.A.Vaggiano. *J. Chem. Phys.*, **105**, 2127 (1996)
120. В.В.Пиняский, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, И.С.Ахрем, С.В.Гудима, М.Е.Вольпин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1116 (1996)
121. E.Ruiz, D.R.Salahub, A.Vella. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12265 (1996)
122. Y.Yamaguchi, Y.Hie, S.Kim, H.F.Schaefer. *J. Phys. Chem.*, **105**, 1951 (1996)
123. M.N.Glukhovtser, A.Dransfeld, P.von R.Schleyer. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13447 (1996)
124. А.Л.Чистяков, И.В.Станкевич, И.С.Ахрем, Р.П.Гамбарян, М.Е.Вольпин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 886 (1996)
125. И.П.Белецкий, А.Г.Гребенюк, В.Е.Клименко. *Коорд. химия*, **22**, 174 (1996)
126. A.Stromberg, U.Wahlgren, L.Petersen, P.Siegbahn. *Chem. Phys.*, **89**, 323 (1984)
127. А.Н.Чехлов, С.П.Ионов. *Коорд. химия*, **7**, 34 (1981)
128. А.Н.Чехлов, С.П.Ионов. *Коорд. химия*, **11**, 19 (1985)
129. J.A.Tossell, D.J.Vaughan, K.H.Johnson. *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 329 (1973)
130. P.S.Bagus, C.J.Nelin. In *New Challenges in Computational Quantum Chemistry*. (Eds R.Broer, P.J.C.Aerts, P.S.Bagus). University of Groningen, Groningen, 1994. P. 165

ELECTRON STRUCTURE OF NON-TRANSITION ELEMENT COMPOUNDS

G.P.Kostikova, D.V.Korolkov, Yu.P.Kostikov

St.Petersburg State University

2, Universitetskii prosp., 198904 St.Petersburg, Peterhof, Russian Federation, Fax +7(812)428-6939

The results of quantum-chemical calculations of the electron structure of non-transition element complexes are reviewed. Their X-ray emission and X-ray photoelectron spectra are analysed. General principles of the electron structure of such complexes are established. It is shown that the effective participation of partially or completely occupied valence np^m -orbitals of the central atom A of AL_k complexes in the formation of delocalised MOs, the negligibly small contribution of vacant And -orbitals to the bonds with ligands, the valence inertness or rather low contribution of occupied Ans^2 -orbitals (except for $2s^2$ -AO) to the valence MOs, and the initiation of the multiple bonds (in the electron structure of complexes) due to covalent or hypervalent π -interactions involving only $2p$ (but not $3p$, $4p$, etc) atomic orbitals are the most significant factors influencing the electronic structure of non-transition element compounds. The concept of d -orbitals and hypervalence bonds is criticised.

The bibliography includes 130 references.

Received 15th April 1996