

CHEMICAL BOND IN SIMPLE DIATOMIC MOLECULES

N. F. STEPANOV

Molecular orbital approach is used to consider the main features of chemical bond formation in simple diatomic molecules. Complications, which arise outside the scope of orbital approximation, are also outlined.

На основе молекулярно-орбитального подхода рассмотрены особенности образования химических связей для простейших двухатомных молекул и отмечено, как усложняется картина при выходе за рамки орбитальных приближений.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ПРОСТЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Н. Ф. СТЕПАНОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Проблема химической связи (что такое химическая связь и как она возникает) активно привлекала и привлекает внимание химиков. Достаточно вспомнить все те модели, которые начиная от Льюиса и Косселя предлагались на протяжении XX века для объяснения природы химической связи и классификации различных типов химических связей. Возникшие первоначально концепции ионной и ковалентной связей были далее дополнены представлениями о донорно-акцепторной, координационной, многоцентровой и других типах связи. Однако с течением времени эти идеи — казалось бы, вполне ясные — становились более и более размытыми, что было связано с двумя основными причинами. Во-первых, появление все новых и новых типов связей требовало их определения и отграничения от уже введенных, что, как правило, сделать трудно. Во-вторых, современные квантово-химические расчеты относительно хорошего уровня используют такое представление электронных волновых функций и определяемых ими распределений электронной плотности, которое не столь легко поддается анализу, не столь легко разбивается на отдельные составляющие, как то можно было сделать в рамках простейших подходов.

Тем не менее, поскольку химия имеет дело с огромным многообразием химических соединений и стремится выделить их основные особенности, сопоставляя определенные свойства, определенное химическое поведение либо отдельных фрагментов молекулы (функциональных групп, хромофоров), либо непосредственно тех или иных химических связей, необходимо более ясно понимать, что представляет собой химическая связь, и иметь достаточно четкую классификацию химических связей на основе конкретных принципов или моделей.

Как правило, при рассмотрении химических связей обращают внимание прежде всего на те изменения, которые происходят с распределением электронной плотности при образовании связей между атомами. Основные вклады в энергию взаимодействия отдельных частиц при образовании молекулы имеют электростатический, кулоновский характер. Повышение электронной плотности в тех или иных областях пространства приводит к

одновременному увеличению кинетической энергии электронов, дающему положительный вклад в энергию (то есть вклад, соответствующий отталкиванию). Однако, если образуется стабильная молекула, этот вклад компенсируется с избытком энергией кулоновского притяжения положительных и отрицательных зарядов. Поскольку при квантовомеханическом описании кулоновское взаимодействие частиц уже не является столь наглядным, как в классической физике, а к тому же более сложно представляются и изменения кинетической энергии частиц при образовании молекул, то приходится, как правило, ограничиваться более простой картиной изменений распределения электронной плотности, вычисляемых обычно в рамках некоторого приближения. В настоящее время в качестве такого приближения наиболее часто используется метод молекулярных орбиталей. По этой причине и изменение в распределении электронной плотности задают не непосредственно, а через изменения молекулярных орбиталей, поскольку суммы квадратов последних (с учетом чисел их заполнения) как раз и определяют электронную плотность.

ПРОСТЕЙШИЙ АНАЛИЗ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Выберем в качестве простейшего примера систему из двух одноэлектронных атомов или ионов, при взаимодействии которых образуется молекула (молекулярный ион). Это могут быть два атома водорода, атом водорода и однозарядный катион гелия и т.п. В приближении метода молекулярных орбиталей волновая функция такой системы будет определяться орбиталью ϕ , занятой двумя электронами. Если эту орбиталь (приближенно) представить в виде линейной комбинации орбиталей χ_A и χ_B атомов А и В соответственно: $\phi = c_1\chi_A + c_2\chi_B$, то распределение электронной плотности в молекуле будет задано квадратом модуля этой функции, умноженным на число электронов, то есть соотношением

$$\rho = 2(c_1^2\chi_A^2 + c_2^2\chi_B^2 + 2c_1c_2\chi_A\chi_B), \quad (1)$$

где цифра 2 перед скобкой указывает на число электронов на орбитали ϕ . Электронная плотность изолированного атома А задается функцией χ_A^2 , изолированного атома В — функцией χ_B^2 , так что изменение электронной плотности при переходе к молекуле будет представлено равенством

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \rho - \rho_A - \rho_B = \\ &= (2c_1^2 - 1)\chi_A^2 + (2c_2^2 - 1)\chi_B^2 + 4c_1c_2\chi_A\chi_B. \end{aligned} \quad (2)$$

При этом коэффициенты c_1 и c_2 удовлетворяют соотношению (условию нормировки)

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1, \quad (3)$$

вытекающему из того требования, что вероятность найти оба электрона где-либо в пространстве должна равняться вероятности достоверного события, то есть единице. В соотношении (3) безразмерная величина

$$S = \int \chi_A(\mathbf{r})\chi_B(\mathbf{r})dxdydz \quad (4)$$

есть так называемый интеграл перекрытия функций $\chi_A(\mathbf{r})$ и $\chi_B(\mathbf{r})$, который зависит от расстояния R между ядрами и стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$. Для функций χ_A и χ_B , нормированных на единицу ($d\tau = dxdydz$):

$$\int \chi_A^2(\mathbf{r})d\tau = \int \chi_B^2(\mathbf{r})d\tau = 1,$$

интеграл перекрытия S не превосходит единицы. Так, для молекулы водорода при равновесном расстоянии R_e и нормированных водородоподобных функциях типа $1s$:

$$\chi_A = \frac{\zeta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{r}_A|}, \quad \chi_B = \frac{\zeta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{r}_B|} \quad (5)$$

этот интеграл равен примерно 0,75. В выражении (5) ζ — численный параметр, равный для атома водорода 1, если использовать для расстояний так называемую атомную единицу длины, в качестве которой выступает борковский радиус атома водорода, $a_0 = 0,52918 \text{ \AA} = 0,052918 \text{ нм}$; \mathbf{r}_A и \mathbf{r}_B — радиусы-векторы ядер атомов А и В; $|\mathbf{r}-\mathbf{r}_A|$ и $|\mathbf{r}-\mathbf{r}_B|$ — расстояния от электрона, находящегося в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} , до ядер А и В соответственно. Для иона He^+ такая функция будет иметь вид

$$\chi_{1s\text{He}^+}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{He}}|}, \quad (6)$$

а интеграл перекрытия S для молекулярного иона HeH^+ при равновесном расстоянии ($\approx 0,78 \text{ \AA}$) равен уже заметно меньшей величине 0,48.

Соотношение коэффициентов c_1 и c_2 в формуле для молекулярной орбитали зависит от разности $\Delta\epsilon$ орбитальных энергий ϵ_A и ϵ_B атомов А и В: $\Delta\epsilon = \epsilon_A - \epsilon_B$ (ϵ_A и ϵ_B меньше нуля для связанных состояний), и от так называемого недиагонального матричного элемента h_{AB} (также меньше нуля):

$$\left[\frac{\Delta\epsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta\epsilon}{2}\right)^2 + h_{AB}^2} \right] c_1 = -h_{AB}c_2. \quad (7)$$

Матричный элемент h_{AB} задает изменение энергии при образовании молекулы по сравнению с энергией разделенных атомов, то есть в конечном итоге он определяет энергию взаимодействия.

Если оба атома одинаковы, то $\epsilon_A = \epsilon_B$, и поскольку $h_{AB} < 0$, то $c_1 = c_2$; это равенство с учетом (3) дает выражение для коэффициентов c_1 и c_2 :

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}. \quad (8)$$

Так, при $S=0,75$ $c_1 \approx 0,53$, при $S=0,25$ $c_1 \approx 0,63$, а при $S=0$ $c_1 \approx 0,707$.

Если же ϵ_A и ϵ_B различаются достаточно сильно, так что $(\epsilon_A - \epsilon_B)^2/4 \gg h_{AB}^2$, то в соотношении (7) можно воспользоваться следующим приближенным равенством, справедливым для произвольных чисел a и b (при $b^2 \ll a^2$)

$$\sqrt{a^2 + b^2} \approx |a| + \frac{b^2}{2|a|}. \quad (9)$$

Коль скоро ϵ_A и ϵ_B различны, то, не теряя общности, можно положить $\epsilon_A < \epsilon_B$ (<0). Тогда (7) с учетом (9) перейдет в приближенное равенство

$$\frac{2h_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} c_1 = c_2, \quad (10)$$

означающее при сделанных предположениях, что $c_2 \ll c_1$.

При $\Delta\epsilon^2/4 = h_{AB}^2$ соотношение коэффициентов c_1 и c_2 определяется равенством

$$(\sqrt{2} - 1)c_1 = c_2; \quad (11)$$

наконец, при $\Delta\epsilon^2/4 \ll h_{AB}^2$

$$\left[1 - \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2h_{AB}}\right] c_1 = c_2, \quad (12)$$

то есть и в этих случаях всегда $c_2 < c_1$.

Графически полученные результаты представлены на рис. 1. Величина $|h_{AB}|$ определяет сдвиг уровня ϵ_A (ϵ_B) при образовании молекулы, тогда как вне зависимости от величины $|h_{AB}|$ коэффициенты связаны неравенством $c_1 > c_2$. При малых расстояниях (по энергии) между уровнями ϵ_A и ϵ_B коэффициенты c_1 и c_2 различаются не очень сильно, тогда как при увеличении $\Delta\epsilon$ различия могут быть достаточно велики (на порядок и более).

После такого несколько затянувшегося введения можно вернуться к рассмотрению функции $\Delta\rho$ (2), задающей изменение распределения электронной плотности при образовании молекулы. При $\epsilon_A = \epsilon_B$ получим с учетом (8)

$$\Delta\rho = -\frac{S}{1+S}\chi_A^2 - \frac{S}{1+S}\chi_B^2 + \frac{2}{1+S}\chi_A\chi_B. \quad (13)$$

Посредине между ядрами, где $\chi_A(\mathbf{r}) = \chi_B(\mathbf{r})$,

$$\Delta\rho = 2\frac{1-S}{1+S}\chi_A^2 = 2\frac{1-S}{1+S}\chi_B^2 > 0,$$

поскольку $S < 1$. В точках же A_1 и A_2 (см. рис. 1), где расстояние электрона до ядра А заметно меньше, чем до ядра В, $\chi_B \approx 0$, так что в силу экспоненциального затухания функции χ_B по мере увеличения расстояния до ядра В (см. равенства (5)) будем иметь

$$\Delta\rho \approx -\frac{S}{1+S}\chi_A^2.$$

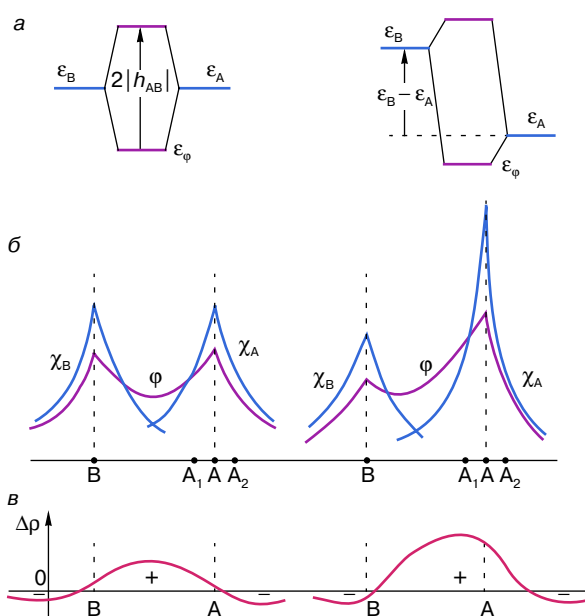


Рис. 1. Диаграммы корреляции энергий атомных (ϵ_A и ϵ_B) и молекулярных ϵ_ϕ орбиталей (а) и соответствующие сечения атомных (χ_A и χ_B) и молекулярных ϕ орбиталей (б), а также отвечающие им изменения электронной плотности $\Delta\rho$ при образовании молекулы (в)

Таким образом, в области посредине между ядрами электронная плотность возрастает, тогда как во внешних по отношению к ядрам областях эта плотность убывает.

Мы пришли к хорошо известному факту, что образование химической связи между двумя эквивалентными атомами, то есть образование ковалентной связи, сопровождается увеличением электронной плотности в пространстве между ядрами с одновременным ее уменьшением в остальных областях пространства.

Пусть теперь $\epsilon_A \neq \epsilon_B$, так что, например, $c_2 = c_1/2$. Равенство (2) в этом случае с учетом (3) будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta\rho = \frac{3-4S}{5+4S}\chi_A^2 - \frac{3+4S}{5+4S}\chi_B^2 + \frac{8}{5+4S}\chi_A\chi_B.$$

Это соотношение показывает, что электронная плотность у атома В убывает, причем это особенно заметно при малых S . В то же время при $S < 0,75$ она возрастает у атома А; при $S \rightarrow 0$ произведение $\chi_A(\mathbf{r})\chi_B(\mathbf{r})$ также достаточно быстро убывает, поскольку в качестве функций χ_A и χ_B используются функции типа $1s$. Так, для молекулярного иона HeH^+ в основном состоянии при равновесном расстоянии ($R_e = 0,78 \text{ \AA} = 1,474 \text{ ат.ед.}$), как уже было сказано, $S = 0,480$ и

$$\Delta\rho = 0,156\chi_{\text{He}}^2 - 0,711\chi_{\text{H}}^2 + 1,156\chi_{\text{He}}\chi_{\text{H}},$$

где введены более явные обозначения для функций атомов гелия и водорода. О чем говорит это выражение? О том, что электронная плотность вблизи протона уменьшается, вблизи же ядра He растет: в том месте, где находится протон, изменение электронной плотности равно $-0,171$, в том месте, где находится ядро гелия, это изменение равно $+0,623$. В точке, где $\chi_{\text{He}} = \chi_{\text{H}}$ на линии, соединяющей ядра и находящейся на расстоянии $0,636$ ат.ед. от протона, $\Delta\rho = 0,010$, то есть в этой точке плотность практически не меняется.

Таким образом, в молекулярном ионе HeH^+ происходит такое перераспределение электронной плотности, при котором отрицательный заряд смещается к ядру атома гелия и возникает полярная химическая связь, приводящая к образованию стабильной системы HeH^+ с энергией диссоциации около 180 кДж/моль (напомним, что энергия диссоциации молекулы H_2 составляет величину, примерно в два раза большую: 434 кДж/моль).

Формулы (10) и (12) показывают, что полный перенос электронной плотности от одного атома (иона) к другому, когда примерно равен нулю один из коэффициентов c_1 или c_2 , возможен лишь при слабом их взаимодействии (h_{AB} мало) и очень большом расстоянии по энергии между уровнями ϵ_{A} и ϵ_{B} , то есть в случае, когда $(\epsilon_{\text{A}} - \epsilon_{\text{B}})^2/4 \gg h_{\text{AB}}^2$, да и то лишь в пределе (чисто ионная связь), тогда как обычно связь является полярной, а степень полярности, определяемая соотношением коэффициентов c_1 и c_2 , может меняться согласно сказанному выше в сравнительно широких пределах.

НЕОБХОДИМЫЕ УТОЧНЕНИЯ

Без сомнения, представленное выше рассмотрение весьма упрощенно. В подавляющем большинстве случаев картина образования химической связи является более сложной. Даже в случае гомоядерной двухатомной молекулы при сближении атомов распределение электронной плотности вблизи каждого из них меняется под влиянием второго атома, перестает быть сферически симметричным, другими словами, происходит поляризация этого распределения.

Для того чтобы учесть поляризацию, к обсуждавшимся выше атомным орбиталам s -типа необходимо добавить функции, которые учтут смещение электронной плотности, например в сторону второго атома. В качестве таких функций в простейшем случае могут выступать атомные орбитали p -типа, в частности орбитали p_z , если ось z направлена по межъядерной оси. Действительно, использование даже для молекулы водорода вместо $1s$ -орбиталей (2) орбиталей вида (рис. 2)

$$\xi_{\lambda} = N(\chi_s + \lambda\chi_p), \quad (14)$$

где λ — некоторый параметр, заметно улучшает картину распределения электронной плотности. В

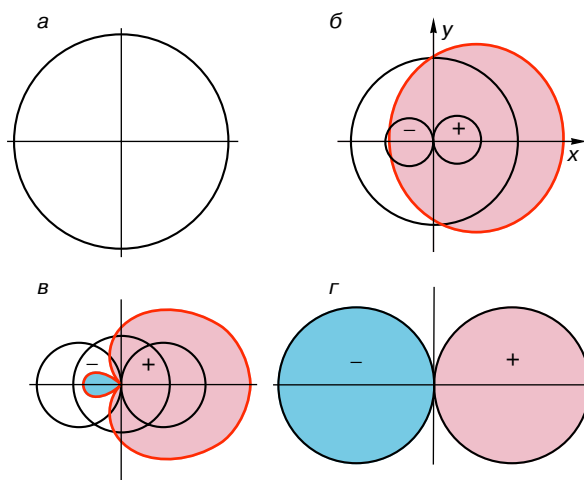


Рис. 2. Изменение формы атомной орбитали (сечение плоскостью xOy , ядро — в начале системы координат) в зависимости от величины коэффициента λ : $\lambda = 0$, s -орбиталь (а), $\lambda = 0,7$ (б), $\lambda = 1,5$ (в) и $N\lambda = 1$, p_x -орбиталь (г). Черный контур относится к исходным атомным s - и p_x -орбитальям, красный — к гибридным орбитальям. Отрицательная часть гибридной орбитали (в) и p_x -орбитали (г) закрашены голубым, положительные части орбиталей — розовым

выражении (14) N — нормировочный множитель, определяемый так, чтобы интеграл от ξ_{λ}^2 по всему пространству был бы равен единице. Параметры λ обычно подбираются так, чтобы получить с молекулярными орбитальями вида $\varphi = c_1\xi_{\lambda A} + c_2\xi_{\lambda B}$ наилучшее приближение по энергии к точному значению энергии основного состояния (λA и λB — параметры для атомов А и В). Для молекулы водорода значение параметра λ невелико ($\sim 0,1$), при переходе к другим молекулам эти значения могут становиться достаточно большими, в частности, превосходящими единицу.

Если присмотреться более внимательно к тому, что представляет собой формула (14), то нетрудно заметить, что функция ξ_{λ} есть, по существу, гибридная функция, то есть функция, составленная из двух функций так, чтобы отразить поляризацию, изменение распределения электронной плотности под влиянием второго атома, приводящее к асимметрии этого распределения. Именно этой цели — отражению поляризации электронной плотности — и служит переход к гибридным орбитальям. То, какова поляризация, зависит от расположения атомов, окружающих данный, и энергетических соотношений, отвечающих различным заполнениям орбиталей, то есть различным распределениям электронной плотности.

Для каждого состояния каждого атома, образующего химическую связь с другим атомом, характерно свое распределение электронной плотности и

свое изменение этой плотности при образовании молекулы. При возникновении полярной связи увеличение электронной плотности у одного из атомов приводит к такому изменению молекулярных орбиталей у этого атома, которое фактически соответствует переходу от нейтрального атома к аниону, когда электронная плотность вблизи этого атома становится заметно сильнее распределенной по пространству (то есть по большему объему пространства). Поэтому наряду с функциями, учитывающими поляризацию электронного распределения, для полярных соединений приходится вводить функции, отражающие более диффузный, более размытый характер распределения у атомов, несущих избыточный отрицательный заряд, и более “сжатый” характер распределения вблизи атомов, несущих избыточный положительный заряд.

Проблемы различий в описании и классификации химических связей, а точнее, лишь некоторая часть этих проблем хорошо прослеживается даже на примере двухатомных молекул, образованных атомами второго периода (включая гидриды). Если для молекул H_2 , Li_2 , LiH , HHe^+ и т.п. описание типа представленного выше оказывается по крайней мере качественно правильным, то у молекулы BeH уже возникают некоторые особенности, поскольку основное состояние этой молекулы отвечает более сложной орбитальной картине образования связи. При сближении атомов атом Be поляризуется, так что его орбиталь $2s$ переходит в (гибридную) орбиталь

$$\xi_\lambda = N_\lambda(2s + \lambda 2p_z), \quad (15a)$$

где $2s$ и $2p_z$ – атомные орбитали, N_λ – нормировочный множитель, λ – параметр. При межъядерном расстоянии $R \rightarrow \infty$ параметр $\lambda \rightarrow 0$ и орбиталь ξ_λ переходит в орбиталь $2s$. Орбиталь ξ_λ в поляризованном атоме занята двумя электронами, что символически представляется как χ_λ^2 . Однако возможно и другое состояние атома Be , более высокое по энергии при больших значениях R , которое представляется волновой функцией, включающей однократно заполненную орбиталь ξ_λ и однократно заполненную орбиталь

$$\xi_\mu = N_\mu(2s - \mu 2p_z), \quad (15b)$$

причем параметры λ и μ положительны и связаны соотношением $\lambda\mu = 1$, так что когда $\lambda \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$, то $\mu \rightarrow \infty$, то есть орбиталь ξ_μ стремится к орбитали $2p_z$. Молекулярная орбиталь, отвечающая образованию связи $Be-H$, имеет вид

$$\varphi = N_\varphi(c_1\xi_\lambda + c_21s_H),$$

где c_1 и c_2 – коэффициенты, $1s_H$ – орбиталь атома водорода, N_φ – нормировочный множитель. Этой орбитали отвечает заполнение двумя электронами, тогда как третий электрон (распределение электронов на $1s$ -орбитали атома Be меняется слабо под

влиянием атома водорода) остается на орбитали ξ_μ . В целом для такого заполнения $\varphi^2\xi_\mu^1$ электронное распределение вблизи атома Be будет определяться выражением

$$\rho = 2\varphi(\mathbf{r})^2 + \xi_\mu(\mathbf{r})^2,$$

которое показывает, что за счет вклада орбитали φ происходит увеличение электронной плотности в пространстве между ядрами и ее уменьшение за пределами этой области. Это уменьшение со стороны атома Be компенсируется вкладом орбитали ξ_μ , и в зависимости от соотношения коэффициентов в функциях φ и ξ_μ может возникать даже повышение электронной плотности у атома Be за пределами области связи. На рис. 3, а приведена соответствующая энергетическая диаграмма.

У молекулы BH (рис. 3, б) из-за достаточно большого различия по энергии между $2s$ - и $2p$ -орбиталями и примерного равенства энергий орбиталей $2s_B$ и $1s_H$ химической связи отвечает образование молекулярной орбитали

$$\varphi = c_1\xi_{\lambda B} + c_21s_H$$

с заметно большим весом орбитали $2s_B$ в $\xi_{\lambda B}$, чем орбитали $2p_{zB}$.

У молекулы B_2 картина оказывается заметно более сложной. Связь здесь определяется электронами, занимающими четыре орбитали. Две из них – орбитали, получаемые как комбинации орбиталей типа ξ_λ и ξ_μ :

$$h_\lambda = N_\lambda[(2s + \lambda 2p_z)_{B1} + (2s - \lambda 2p_z)_{B2}],$$

$$h_\mu = N_\mu[(2s - \mu 2p_z)_{B1} + (2s + \mu 2p_z)_{B2}],$$

где индексы $B1$ и $B2$ нумеруют атомы бора, а различия в знаках перед λ и μ определяются лишь выбором для обоих атомов единой системы координат. Первой из этих орбиталей соответствует более низкая энергия, чем второй. Каждая из орбиталей занята двумя электронами. Две другие орбитали имеют одну и ту же энергию и соответствуют p_x - и p_y -орбиталям атома бора:

$$\pi_x = N(2p_{xB1} + 2p_{xB2}), \quad \pi_y = N(2p_{yB1} + 2p_{yB2}).$$

Каждая из этих орбиталей занята лишь одним электроном.

Не менее сложная конструкция получается для молекулы BC , где образование связи определяется орбиталями типа $\varphi_1 = N_{\sigma 1}(\xi_{\lambda B} + a_{\sigma 1}\xi_{\mu C})$, $\varphi_2 = N_{\sigma 2}(\xi_{\lambda B} - a_{\sigma 2}\xi_{\mu C})$, $\pi_x = N(2p_{xB} + a_{\pi}2p_{xC})$ и $\pi_y = N(2p_{yB} + a_{\pi}2p_{yC})$, причем первым двум из них отвечает заполнение каждой двумя электронами, а двум другим – каждой одним электроном. Кроме того, имеется еще однократно занятая орбиталь типа $\xi_{\mu B}$, которая дает вклад в энергию связывания атомов B и C примерно такой же, что и каждая из орбиталей π_x и π_y (см. рис. 3, в).

Характерной особенностью последних примеров является то, что они не позволяют ничего конкретного сказать о кратности химической связи.

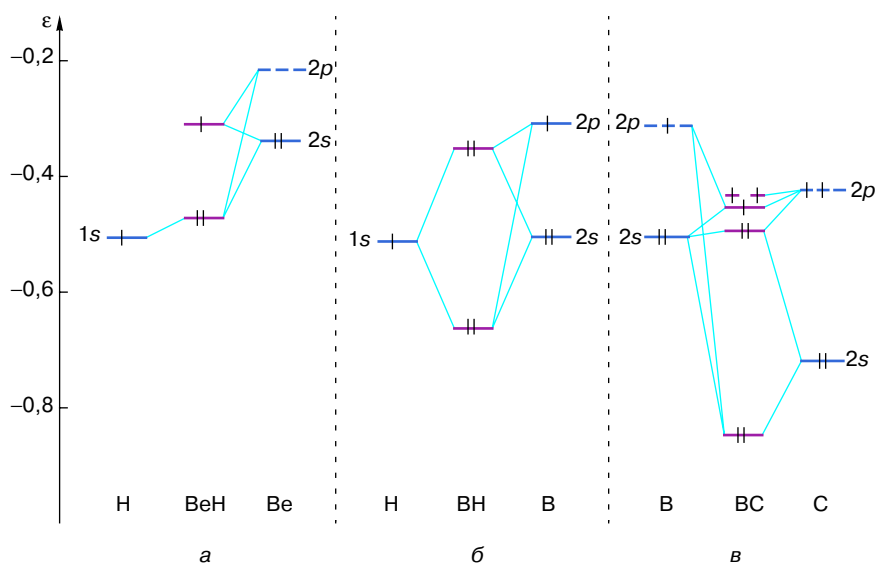


Рис. 3. Корреляционные диаграммы орбитальных энергий для молекул BeH (а), BH (б) и BC (в). Примерно соблюдены масштаб и относительное расположение орбитальных уровней. Тонкие линии, соединяющие уровни, указывают, какие атомные орбитали входят в основном в состав соответствующих молекулярных орбиталей

Привычная картина одинарных (H_2 , CH_4 и т.п.), двойных и тройных (C_2H_4 , C_2H_2 и т.п.) связей здесь уже перестает иметь сколько-нибудь четкие очертания. Образование связи можно соотнести с несколькими молекулярными орбиталями, вклад которых в общую энергию связывания и перераспределение электронной плотности при образовании молекулы может различаться весьма сильно.

Еще одной интересной особенностью полученных результатов является то, что наряду с увеличением электронной плотности в пространстве между ядрами в отдельных случаях (например, для молекулы BeH) возможно увеличение электронной плотности за пределами этого пространства со стороны одного из атомов (Be). Очень часто такое увеличение связано с молекулярной орбиталью, занятой двумя электронами и представленной практически лишь одной атомной орбиталью типа ξ_{ii} (называемой обычно орбиталью неподеленной пары). Распределение электронной плотности такого типа может приводить к образованию данной молекулой дополнительных химических связей с другими атомами, у которых нет не только такой избыточной плотности, а наоборот, плотность понижена по сравнению с нейтральным атомом. При этом образуется так называемая донорно-акцепторная, или координационная, связь, когда один из атомов выступает в качестве донора пары электронов, за счет которой образуется связь, а второй забирает на себя определенную часть электронной плотности первого атома, выступает в роли акцептора, координирующего около себя донор.

Картина образования химических связей становится гораздо более разнообразной при переходе к

возбужденным состояниям. И связано это не только с тем, что распределение электронной плотности свое для каждого электронного состояния. Оно ведь к тому же меняется при изменении межъядерного расстояния, с чем мы уже столкнулись выше, когда говорили об изменении интеграла перекрывания S при сближении атомов. Эти изменения становятся особенно заметными для молекулярных орбиталей, близких по энергии.

Еще один важный момент, влияющий на наши представления о химической связи, заключается в том, что использованный выше молекулярно-орбитальный подход является слишком упрощенным, не отражающим иногда даже качественных особенностей распределения электронной плотности в том или ином состоянии молекул. Помимо того что сами орбитали требуют более точного описания (учета поляризации и других уточняющих факторов), сильно влияет на возможности наглядного описания электронная корреляция. Последними двумя словами передается все то многообразие возможных изменений молекулярно-орбитальной картины, которые обусловлены согласованным, коррелированным движением электронов в атомах и молекулах. В частности, учет электронной корреляции просто необходим при рассмотрении электронной структуры молекулы BC.

Действительно, кулоновское отталкивание двух электронов обратно пропорционально расстоянию r между ними. Поэтому оно препятствует близкому их расположению, тогда как метод молекулярных орбиталей непосредственно этого фактора не учитывает. В рамках метода молекулярных орбиталей вероятность нахождения двух электронов с раз-

ными проекциями спина в одной и той же точке пространства в общем случае отлична от нуля, так что вычисленная средняя энергия отталкивания двух таких электронов окажется большей, чем при учете электронной корреляции. Особенно ярко это проявляется для двух электронов на одной и той же орбитали, например в основном состоянии атома гелия.

Для электронов с одинаковыми проекциями спина корреляция частично принимается во внимание за счет принципа Паули: волновая функция обращается в нуль, когда у двух электронов совпадают пространственные переменные и проекции спина. Вероятность найти в этом случае второй электрон вблизи первого должна быть близка к нулю, поскольку волновая функция, определяющая эту вероятность, меняется непрерывно. Тем не менее такое избегание двух электронов с одинаковыми проекциями спина все же не полностью снимает влияние кулоновского отталкивания.

Электронная корреляция особенно существенна для тех межъядерных расстояний, где орбитальные энергии двух или большего числа орбиталей становятся практически равными, а распределение электронов по орбиталям при расстояниях, меньших и больших тех, при которых орбитальные энергии выравниваются, различно. Как правило, вблизи таких геометрических конфигураций молекулы орбитальный подход просто перестает быть справедливым. Следует заметить, что при химических превращениях, при взаимодействии одних молекул с другими происходит как раз смена электронного распределения вблизи той геометрической конфигурации реагирующей системы, которая обычно называется переходным состоянием. Поэтому орбитальная картина перестает быть пригодной вблизи переходных состояний и может применяться, как правило, лишь в области геометрических конфигураций, которые отвечают исходным веществам и конечным продуктам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенное выше есть лишь некоторый эскиз того, что происходит при образовании химической связи между двумя атомами, то есть при образовании двухатомной молекулы. Самое важное то, что ковалентная связь как таковая имеется только у гомоядерных двухатомных молекул, тогда как во всех остальных случаях связь полярна, причем предел, отвечающий ионной связи, в двухатомных молекулах фактически никогда не достигается.

Те примеры, с которыми обычно оперируют при рассмотрении соединений с ионной связью, например хлорида натрия, очевидно, относятся к совер-

шенно другим системам, например к кристаллу, в котором каждый ион (атом) окружен шестью противоположными (атомами, несущими противоположный заряд), то есть к системе, в которой у каждого атома имеется шесть связей с окружающими его атомами, которые к тому же подвержены очень сильному влиянию всей кристаллической решетки в целом. Весьма похожая ситуация возникает и для координационных соединений, также, как правило, существующих только в конденсированном (твердом или растворенном) состоянии, где образование химической связи уже фактически невозможно рассматривать лишь для пары соседних атомов или фрагментов. Поэтому представления о химической связи зависят не только от многообразия возможных распределений электронной плотности в отдельных молекулах, но и от того, в каком состоянии и каком окружении находится рассматриваемая система. Различных вариантов и типов химических связей может быть много, тогда как общий подход может служить лишь для начального знакомства с тем, как можно объяснить появление химической связи в простейших случаях. Однако при любых объяснениях в основе остается одно: химическая связь возникает в системе прежде всего благодаря электростатическому взаимодействию разноименно заряженных частиц (ядер и электронов), приводящему к понижению энергии по сравнению с энергией разделенных, химически не связанных частей этой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. 384 с.
2. Угай Я.А. Валентность, химическая связь и степень окисления — важнейшие понятия химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 53–57.
3. Витковская Н.М. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Там же. 1996. № 6. С. 58–63.

* * *

Николай Федорович Степанов, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией строения и квантовой механики молекул, действительный член Российской академии естественных наук. Область научных интересов: квантовая механика и квантовая химия малоатомных молекулярных систем, теория строения и динамики молекул. Соавтор пяти монографий, автор более 250 научных работ.