1968 г. Апрель *Том 94, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ХИМИИ 1966 ГОДА *)

543.42+541.57

СПЕКТРОСКОПИЯ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ **)

Роберт С. Малликен

Я удостоен Нобелевской премии по химии, которая присуждена мне за «фундаментальные исследования химических связей и электронного строения молекул методом молекулярных орбиталей». В заглавие лекции я включил также слово «спектроскопия», так как исследования по молекулярной спектроскопии указали путь к молекулярным орбиталям. Здесь, как мне кажется, полезно вспомнить о том, что в относящейся к 1913 г. классической работе Нильса Бора «О строении атомов и молекул» [1], в которой была предложена теория водородного атома, и в последующей теории строения атомов и периодической системы элементов, развитой Бором в 1922 г., путеводной звездой служила атомная спектроскопия.

Теперь зададим вопрос: что же такое молекулярная орбиталь? Исчерпывающий ответ неизбежно должен включать в себя технические детали. Для того чтобы содержание было настолько доступным, насколько это возможно, я начну свою лекцию с изложения некоторых представлений, которые, как может показаться, представляют лишь исторический интерес или, по крайней мере для физиков, являются хорошо известными, «врожденными» понятиями. Прошу вас отнестись к этому снисходительно.

Прежде всего разрешите обратиться к квантовой теории строения атомов, предложенной Бором и развитой далее Зоммерфельдом. В своей первоначальной теории Бор предположил, что электроны в атоме движутся по орбитам вокруг очень небольших, но относительно тяжелых положительно заряженных ядер, подобно планетам вокруг Солнца. Заглядывая еще глубже в историю, полезно вспомнить, что картина атома, содержащего малое положительное ядро, впервые возникла из работ Резерфорда и что Бор начал развивать свою теорию во время пребывания в Манчестере, в резерфордовской лаборатории [1].

В сравнении с картиной движения планет вокруг Солнца теория атома Бора — Зоммерфельда отличалась, несомненно, размерами и расположением орбит в пространстве, а также величинами действующих сил. Однако самое существенное отличие было связано с предположением о том, что возможны лишь те электронные орбиты, которые ограничены

*) Copyright C the Nobel Foundation, 1966.

**) Robert S. Mulliken, Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding, Nobel Lecture, December 12, 1966. Preprint: Les Pris Nobel en 1966. The Nobel Foundation, Stockholm, 1966, 25 pp. Перевод С. И. Ветчинкина.

особыми размерами и формой, определяемыми условиями квантования (Бор в своих первых статьях упоминает эллиптические орбиты, но для того, чтобы получить конкретные результаты, рассматривает электроны, движущиеся по круговым орбитам с угловым моментом hl для каждого электрона; здесь h — постоянная Планка).

Во всех вопросах, за исключением уровней энергии и угловых моментов электронных орбит, теория Бора — Зоммерфельда следовала законам классической физики и прежде всего принципам механики, впервые сформулированным Ньютоном. Вместе с тем в 1925—26 гг. ньютоновская механика уступила место радикально новым представлениям квантовой механики о таких малых частицах, как атомы и молекулы. Квантовая механика показала, что при изучении атомов и молекул необходим совершенно иной, отличный от обычного образ мышления. Тем не менее она сохранила наглядную картину строения атома, состоящего из тяжелого положительного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами, и сохранила некоторое подобие прежних орбит.

Теперь постараемся ответить на поставленный ранее вопрос. Орбиталь означает качественно нечто подобное орбите, или, более точно, нечто настолько близкое к орбите, насколько это возможно в квантовой механике. Еще более строго говоря, термин «орбиталь» представляет собой сокращенное обозначение одноэлектронной орбитальной волновой функции, или, иными словами, обозначение одноэлектронной орбитальной собственной функции. Последнее определение указывает нам на связь орбиталей с так называемыми характеристическими решениями, т. е. с собственными функциями квантовомеханического волнового уравнения Шрёдингера для отдельного электрона в атоме или молекуле.

По образному выражению Ван-Флека, система орбиталей передает картину электронной населенности. Ко всем орбиталям, как атомным, так и молекулярным, применимо очень жесткое правило (принцип Паули), согласно которому каждая орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами. Другими словами, орбиталь свободна, занята одним электроном или занята двумя электронами. Каждый электрон обладает спином, подобно тому как Земля обладает моментом количества движения за счет вращения вокруг своей оси; при этом, если на одной орбитали расположены два электрона, то их спины направлены противоположно друг другу.

Атомную орбиталь (сокращенно АО) лучше всего выбирать так, чтобы она была собственной функцией одноэлектронного уравнения Шрёдингера, учитывающего притяжение рассматриваемого электрона к ядру плюс усредненное отталкивание со стороны всех остальных электронов. Следуя Хартри, это среднее поле называют самосогласованным — в соответствии со способом вычислений, при котором распределяют все электроны по некоторым орбиталям, а затем находят эти орбитали поочередно для каждого электрона.

Молекулярная орбиталь (сокращенно МО) определяется точно так же. Отличие состоит в том, что соответствующее одноэлектронное уравнение Шрёдингера включает притяжение электрона к двум или к большему числу ядер плюс усредненное отталкивание всех других электронов.

Вообще говоря, любая орбиталь (как атомная, так и молекулярная) представляет собой математическую функцию в обычном трехмерном пространстве. Если орбиталь занята электроном, то вид этой орбитали указывает нам, какую часть времени проводит электрон в различных областях пространства вблизи одного или нескольких ядер. Каждая орбиталь выделяет некоторые особые области пространства; вся остальная часть пространства менее существенна, несмотря на то, что

любая орбиталь простирается, по крайней мере в малой степени, на всю область атома и молекулы *). Самое удивительное отличие орбиталей от орбит боровской теории состоит в том, что орбитали не указывают строго определенной траектории электронов. Тем не менее они содержат некоторую информацию относительно средних скоростей и средних положений электронов.

Я всегда считал, что подлинные АО или МО соответствуют рассмотренному выше самосогласованному полю (иногда я называл эти орбитали наилучшими АО или МО). Вместе с тем орбиталями часто называют математические функции, являющиеся лишь приближением к подлинным АО или МО. Это объясняется прежде всего тем, что те орбитали, которыми мы располагали до настоящего времени, в большинстве своем, особенно для молекул, были очень приближенными.

Для МО общепринято так называемое ЛКАО-приближение. Тем не менее, когда о строении электронных оболочек и о возбужденных состояниях говорят на языке АО или МО, то, в сущности, следует подразумевать, что это — подлинные АО или МО, вне зависимости от того, знаем ли мы их точно или не знаем. Тем самым я хочу подчеркнуть, что концепции орбиталей наиболее полно отвечает строгое решение уравнений самосогласованного поля, т. е. подлинные АО и МО **).

На рис. 1—5 показаны контуры подлинных МО валентных оболочек молекулы кислорода, вычисленные в Лаборатории строения и спектров молекул Чикагского университета. На этих «портретах» молекулярных орбиталей каждому контуру сопоставлено число, равное квадрату значения молекулярной орбитали. Эти величины более наглядны, чем значение самой МО, потому что в каждой точке пространства квадрат значения орбитали, на которой находится электрон, пропорционален вероятности найти электрон именно в этой точке. Таким образом, в действительности на рис. 1—5 изображены распределения плотностей вероятности, а не непосредственная картина молекулярных орбиталей. Ряд аналогичных картин обсуждается в двух недавних работах [2]. Расчеты, которые необходимо выполнить, чтобы получить картины МО, исключительно сложны и возможны только при применении мощных вычислительных машин. В этих расчетах сосредоточены усилия целой группы исследователей, о которых я скажу позднее.

Каждой орбитали, как атомной, так и молекулярной, соответствует определенная энергия. Смысл этого понятия заключается в том, что орбитальная энергия равна энергии, необходимой для удаления электрона с данной орбитали в свободное пространство. Самой низкой энергии в атоме соответствуют те орбитали, которые выделяют области пространства, наиболее близкие к ядру, а в молекуле — те орбитали, которые наиболее близки к одному или сразу к нескольким ядрам.

В том состоянии атома или молекулы, которое я предпочитаю называть нормальным, электроны заполняют энергетически наиболее низкие орбитали (многие называют такое состояние основным — от немецкого Grundzustand; Бор [1] называл его «перманентным»). Выше по энергии, над заполненными орбиталями нормального состояния, расположены

---

*) Бесконечно тонкие «узловые поверхности» можно здесь не принимать во внимание.

**) Система приближенных орбиталей может соответствовать некоторому самосогласованному полю, которое, так же как и сами орбитали, является приближенным. Учитывая это обстоятельство, орбитали истинного (или почти точно соответствующего истинному) самосогласованного поля многие авторы (в том числе мои сотрудники в Чикаго) называют хартри-фоковскими орбиталями. Для состояний атомов и молекул с отличным от нуля спином возникают дополнительные трудности.

многочисленные вакантные орбитали, выделяющие более удаленные от ядра (или от ядер) области пространства. Если соответствующим толчком или ударом сообщить электрону достаточную избыточную энергию, то электрон может перейти на одну из вакантных орбиталей. Эти

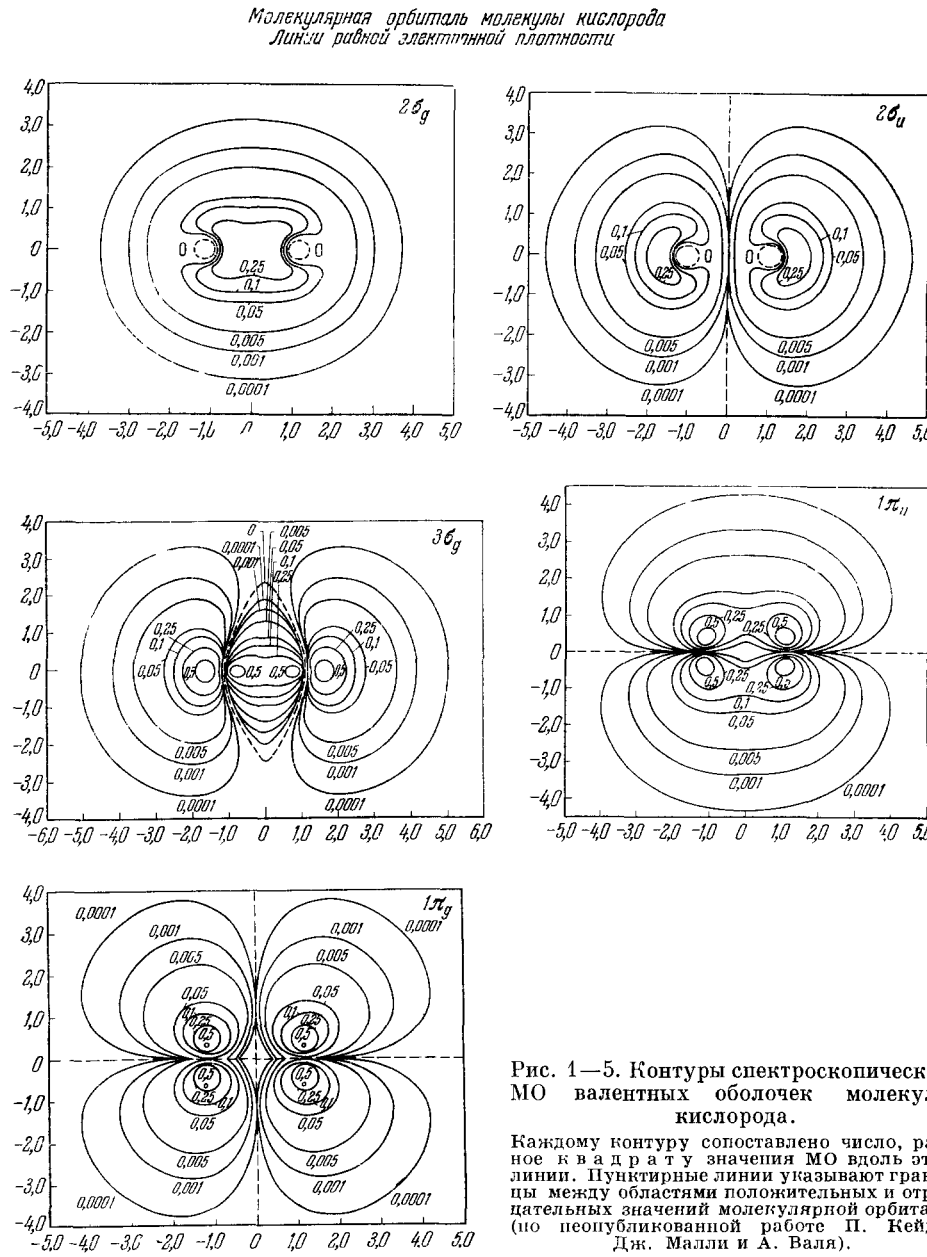


Рис. 1—5. Контуры спектроскопических МО валентных оболочек молекулы кислорода.

Каждому контуру сопоставлено число, равное квадрату значения МО вдоль этой линии. Пунктирные линии указывают границы между областями положительных и отрицательных значений молекулярной орбитали (по неопубликованной работе П. Кейда, Дж. Малли и А. Валя).

в нормальном состоянии не заполненные АО или МО называются возбужденными орбиталями. Если один электрон или сразу несколько электронов атома или молекулы вытолкнуты на возбужденные орбитали, то говорят, что атом или молекула возбуждены. За некоторыми исключениями, возбужденные состояния атомов и молекул существуют

очень недолго. Обычно молекула теряет свою избыточную энергию при столкновениях с другими молекулами или в результате электромагнитного излучения; при этом молекула излучает видимый, инфракрасный, ультрафиолетовый свет или рентгеновские лучи. Детальное изучение спектра этого излучения дает важную информацию и об энергии, о виде орбиталей, а также о других свойствах атома или молекулы как в нормальном, так и в различных возбужденных состояниях.

Самая характерная особенность предложенной в 1922 г. Бором теории атомов связана с принципом запрета (принципом заполнения). Если ядро постепенно обрастает электронами (а полученный таким образом атом приведен затем в нормальное состояние), то, согласно этому принципу, первые электроны займут наиболее низкие по энергии орбиты, последующие электроны заполнят очередные более высокие орбиты и т. д. Таким образом Бор объяснил образование последовательных электронных оболочек и периодическую систему химических элементов. В современной квантовой механике сохранена прежняя картина, но атомные орбиты заменены орбиталями. При объяснении строения молекул с помощью метода молекулярных орбиталей справедлив совершенно аналогичный принцип запрета для электронов, заполняющих молекулярные орбитали.

Правда, существует также другой способ описания молекул, который обычно называют методом валентных связей. Его основы заложены в работе Гайтлера и Лондона, посвященной молекуле водорода, и развиты далее прежде всего Слейтером и Полингом. В этом методе полагают, что каждая молекула составлена из атомов, и для объяснения электронного строения молекулы применяют атомные орбитали составляющих ее атомов. Подобное приближение, которое я предпочитаю называть методом атомных орбиталей*), диаметрально противоположно методу МО, рассматривающему, в своей наиболее общей форме, каждую молекулу как самостоятельное целое, а не как простую совокупность атомов.

Метод АО рассчитан прежде всего на химиков, так как его проще приспособить к обычному для них образу мышления. Однако с течением времени становится все очевиднее, что метод МО обладает рядом преимуществ при детальном изучении электронного строения молекул, особенно в том случае, когда необходимы пространные теоретические расчеты, возможности которых постоянно возрастают с применением мощных вычислительных машин. Кроме того, метод МО значительно лучше приспособлен для исследования спектров и, следовательно, фотохимических свойств молекул, т. е. приспособлен к тому кругу вопросов, который в настоящее время пользуется все возрастающим вниманием.

Я только что указал, что методы АО и МО диаметрально противоположны в своей основе; они различаются также по наглядности представлений и простоте приложений. Так почему же нельзя утверждать, что один из методов верен, а другой ошибочен? Объяснение, в общих чертах, состоит в том, что оба метода соответствуют лишь приближенным решениям полных уравнений, определяющих поведение многоэлектронных молекул. Чтобы, взяв за основу любой из этих методов, найти точное решение, необходимы дополнительные, как правило, очень сложные вычисления.

---

*) Называя это приближение «методом валентных связей», мы тем самым подчеркиваем роль нескольких электронных пар, которые образуют связь гайтлер-лондоновского типа; в то же время взаимодействие всех остальных электронов оказывает очень большое влияние на стабильность молекулы.

Причина этого видна из сравнения атома с планетарной системой. В планетарной системе Солнце во много раз больше любой из планет, и силы гравитационного притяжения каждой планеты к Солнцу очень велики по сравнению с малыми силами, действующими между планетами. Поэтому движение каждой планеты по своей орбите можно рассматривать почти так же, как движение, совершенно не зависимое от других планет, а затем методом, который называется теорией возмущений, с удовлетворительной точностью можно учесть малое влияние других планет. Однако математически не доказано, что таким образом можно найти абсолютно точное решение, которое было бы справедливо при больших интервалах времени. То же самое положение возникает во всех случаях, когда взаимодействуют более чем два тела. Это называется проблемой многих тел.

Для Солнца и планет недостатки решения проблемы многих тел не очень существенны, однако для ядра и электронов атома положение совершенно иное. Это вызвано двумя причинами: 1) действительно, электроны в атоме распределены не очень близко друг к другу, но все же относительно ближе, чем планеты в солнечной системе; 2) силы межэлектронного взаимодействия не очень велики по сравнению с силой, действующей на электрон со стороны ядра, но все же слишком велики, чтобы их можно было считать малым возмущением, как для планет и Солнца. Эти трудности существовали в старой квантовой теории электронных орбит и сохранились в современной квантовой механике, рассматривающей орбитали. Теория возмущений очень полезна как в теории Бора, так и в современной квантовой механике, но тем не менее проблема многих тел остается открытой. Поэтому чрезвычайно трудно получить достаточно точные сведения об электронном строении атомов и в особенности молекул. Исключение составляют одноэлектронная задача для атома водорода и более сложная задача для положительно заряженного молекулярного иона водорода. В этих случаях АО (для H) и МО (для H_2^+) представляют собой точные решения уравнения Шрёдингера. Самым первым примером расчетов МО, весьма близких к подлинным молекулярным орбиталям, служат работы Буррау [3], впервые достаточно точно вычислившего нормальное состояние H_2^+.

Таким образом, мы оказываемся лицом к лицу с тем фактом, что наше представление о строении типичного атома или молекулы, опирающееся на заполненные электронные орбитали, обычно довольно далеко от действительности. Это представление настолько хорошее, что оказывается чрезвычайно полезным и достаточным при объяснении главных особенностей строения атомов, периодической системы элементов и характера атомных спектров, но все это еще не означает, что подобный способ описания абсолютно точный. Аналогичные замечания справедливы также по отношению к способу описания строения молекул с помощью МО, занятых электронами.

Приближение, основанное на системе электронных орбиталей, называется моделью независимых частиц. Эта модель такова, что она близка к действительности для планет, движущихся вокруг Солнца, но для электронов в атоме или в молекуле, когда частицы сжаты теснее и их взаимодействия значительны, эта модель становится более приближенной. Тó, что в модели независимых частиц не учитывается, называется электронной корреляцией. При определении орбиталей мы учли только среднюю силу, действующую на данный электрон со стороны всех остальных электронов. Поэтому поправка к простому орбитальному приближению должна отражать то обстоятельство, чта при своем движении электроны оказываются иногда ближе, а иногда

дальше друг от друга, чем среднее расстояние между ними, и соответственно этому изменяются, причем значительно, силы взаимодействия.

Теперь вернемся к вопросу о том, почему возможно такое положение, когда два столь различных метода, как МО и АО, оказываются полезными при изучении электронного строения молекул в нормальном состоянии и оба помогают нам понять химическую связь. Дело в том, что, прежде чем будет найдено строгое решение, в каждом из этих методов следует ввести значительные поправки на электронную корреляцию. Существенное различие этих методов связано с тем, что, применяя эти методы, мы приближаемся к точному решению как бы с двух противоположных сторон. Однако полная картина требует детального объяснения, которое здесь привести невозможно. По-видимому, метод МО лучше приспособлен не только для более последовательных расчетов в приближении независимых частиц, но и для вычисления последующих поправок, точнее учитывающих электронное взаимодействие [4].

Прежде чем перейти к дальнейшему, я хочу кратко напомнить историю развития основных представлений метода МО в начале 20-х годов до современной квантовой механики. В своих первых работах [1] Бор предложил молекулярную модель, в которой химическую связь осуществляют два электрона, вращающиеся по круговым орбитам, охватывающим два атома. Однако основанные на этой модели более поздние расчеты, даже для простейшего примера — молекулы водорода, оказались настолько же безуспешными, насколько плодотворной была теория Бора для атома водорода.

Вместе с тем еще в начале 20-х годов в молекулярной спектроскопии было показано, что при возбуждении двухатомных молекул обнаруживаются различные особенности, которые можно объяснить, постулируя сходство молекулярных и атомных состояний [5, 6]. Эти экспериментальные данные свидетельствовали о том, что в молекулах, так же как и в атомах, траектории движения электронов чем-то напоминают орбиты и что для электронных оболочек молекул справедливо некоторое правило заполнения.

Мои личные работы, выполненные в Джефферсоновской физической лаборатории Гарвардского университета в 1923—25 гг., были связаны главным образом с объяснением видимых и ультрафиолетовых спектров двухатомных молекул (это так называемые полосатые спектры). При изучении этой области, в то время для меня совершенно новой, мне очень внимательно помогали профессора Саундерс и Кембл. Большую пользу я извлек также из переписки с профессором Калифорнийского университета Р. Берджем. В связи с этим интересно отметить, что общей спектроскопией и теорией электронного строения молекул в то время занимались главным образом физики (а мои статьи вплоть до начала издания «Journ. Chem. Phys.» публиковались в «Phys. Rev.» или «Rev. Mod. Phys.»). Теперь, однако, считается, что все эти вопросы, так же как новые направления в спектроскопии (ЯМР, ЭПР и др.), рожденные в физических лабораториях, относятся прежде всего к химии. Это объясняет, почему я длительное время был членом физических обществ, где меня считали молекулярным физиком, несмотря на то что мне присуждены ученые степени по химии. Лишь совсем недавно меня стали формально причислять к химикам, признавая тем самым миграцию молекулярной спектроскопии и метода МО от физики к химии. И все же эта область науки остается на границе между физикой и химией.

Теперь вернемся к моим попыткам разобраться в полосатых спектрах двухатомных молекул. По особенностям своего строения эти спектры

делятся на несколько различных видов, что указывает на существование нескольких типов электронных состояний молекул. Так же как в теории атома Бора — Зоммерфельда, эти состояния различаются свойствами, связанными с угловым моментом количества движения *). Следуя совету Берджа, я назвал их S-, P- и D-состояниями. Я воспользовался такими же обозначениями, как и для атомов, несмотря на то что в этом случае символы относились не к полному угловому моменту, а лишь к его проекции на ось.

Приблизительно в 1926 г. с развитием квантовой механики были устранены недостатки старой квантовой теории атомов и те ограничения, которые не позволяли применять квантовую механику для изучения молекул. В частности, орбиты атомных электронов были заменены атомными орбиталями. Впрочем, сам термин «орбиталь» был введен позднее, в 1932 г. Мой друг Фридрих Хунд, с которым я впервые встретился в 1925 г. в Гёттингене и с которым в то время, а также и в последующие годы мы многое обсуждали совместно, применил квантовую механику для детального изучения атомов и их спектров, а затем — для исследования строения и спектров молекул [7]. Опираясь на квантовую механику, он расширил наши представления о спектрах двухатомных молекул и о природе химической связи. Для характеристики тех электронных состояний, которые я ранее назвал S, P и D, Хунд в 1928 г. предложил греческие символы Σ, Π и Δ, ставшие ныне общепринятыми. С течением времени становилось все яснее, что молекулярные орбитали столь же пригодны для объяснения электронной населенности молекул, как атомные орбитали — для атомов. В признание важного вклада, который внес профессор Хунд на раннем этапе развития теории, метод МО долгое время назывался приближением Хунда — Малликена.

Я уже подчеркивал, что подлинными АО и МО следует считать те орбитали, которые соответствуют электрону в усредненном электрическом поле всех остальных электронов, заполняющих точные самосогласованные орбитали. Вместе с тем существует также несколько очень полезных приближенных методов построения МО. Эти приближения можно кратко характеризовать по степени локализации или делокализации электрона. Наиболее полно учитывает делокализацию строгий и последовательный метод МО, приводящий к подлинным МО; при этом каждая МО простирается, в определенной степени, на всю молекулу **). Такие МО я буду называть спектроскопическими, так как именно эти орбитали играют особенно важную роль при объяснении электронных спектров молекул. Очень велико также их значение при изучении процессов ионизации; каждый из простейших процессов ионизации соответствует удалению электрона с определенной спектроскопической МО.

Некоторые более или менее локализованные МО, несмотря на их приближенный характер, весьма полезны, особенно при объяснении и изучении химической связи. Часто начинают с локализованных МО, затем переходят к одному или нескольким шагам делокализации и, наконец, учитывают электронную корреляцию. С помощью таких последовательных приближений можно получить много дополнительных сведений о химических проявлениях различных особенностей в поведении электронов. Система полностью локализованных МО включает в себя не только МО связи, локализованные на двух (а иногда на трех или четырех) ато-

*) Главная особенность строения спектров двухатомных молекул связана с молекулярными колебаниями и вращениями, однако детальная структура спектра зависит от взаимодействия вращения молекулы с электронной орбиталью и со спином.

**) Несомненно, что в некоторых случаях МО частично (а иногда почти полностью) сконцентрированы вблизи отдельных атомов или групп атомов.

мах, но содержит также некоторые сильно локализованные МО, практически совпадающие с АО (обычно это гибридные АО). Заметим, что в конечном счете АО можно рассматривать как особый, самый простой случай МО. Локализованные МО я предпочитаю называть химическими МО (или просто химическими орбиталями, так как некоторые из этих орбиталей в действительности совпадают с АО). Обычно распределение электронов по химическим МО в простых молекулах представляет собой предельно близкий квантовомеханический аналог превосходной доквантовомеханической теории валентности Льюиса, с ее связывающими электронными парами, неподеленными парами и внутренними оболочками. Химические МО электронов внутренних оболочек и неподеленных пар совпадают с АО.

Хунд в своей статье [7] о природе химической связи впервые ввел понятие о σ- и π-связях. Одинарная связь — это всегда σ-связь, двойная связь — это совокупность из σ- и π-связей *), а тройная связь представляет собой совокупность одной σ-связи и двух π-связей. Каждой единичной связи соответствуют два электрона, занимающие МО, локализованную вблизи двух химически связанных атомов. Как я уже указывал, при точном решении необходимо принимать во внимание все электроны. Тем не менее простое изучение МО связывающихся электронов может качественно объяснить ряд важных аспектов химической связи, в частности почти свободное вращение вокруг σ-связи и фиксацию в одной плоскости соседних атомов в двойной связи.

Прежде чем перейти к дальнейшему, я хочу показать четыре диаграммы, иллюстрирующие связь метода МО в приближении химических орбиталей с теорией Льиса, и отметить некоторые иные исторические связи. Диаграмма рис. 6 более или менее сама себя объясняет. Покажем прежде всего, каким образом Льюис разрешает старый конфликт между ионной теорией химической связи, а также теорией зарядового переноса и, с другой стороны, существованием химической связи между двумя одинаковыми атомами, как, например, в H_2, или C — C-связи в C_2H_6. Льюис сопоставил каждой связи два электрона, поместив их между двумя связанными атомами, причем в полярной связи эта электронная пара расположена ближе к одному из атомов, чем к другому. На рис. 7 и 8 приведены некоторые примеры строения молекул по Льюису. Здесь же указано строение координационных комплексов, подобных $H_3N \cdot BH_3$ и $Co(NH_3)_6^{+3}$. Согласно Льюису, в координационных комплексах неподеленная пара электронов донорной молекулы, например NH_3, в какой-то мере принадлежит также акцепторной молекуле или иону, например BH_3 или Co^{+3}. В результате этого образуются «дативные» или «частично дативные» связи.

Льюис воспользовался принципом запрета, при котором заполнение электронных оболочек (а именно пар и октетов) происходит частично за счет деления. В результате такого деления электронную пару можно отнести к оболочке каждого из двух атомов (это изображено кругами на некоторых схемах рис. 7 и 8). Для отдельного атома, в отличие от плоских боровских орбит, электронные оболочки Льюиса трехмерны, и в этом отношении они ближе к современной квантовой механике, чем теория Бора. Ясно, однако, что теория Льюиса — эмпирическая, схематическая и чисто качественная. Эта теория не объяснила, как движутся

*) Согласно определению, которое было дано по отношению к двухатомным (или линейным) молекулам, π-орбитали двукратно вырождены. Иначе говоря, существуют две различные π-орбитали, отличающиеся друг от друга лишь поворотом на 90° вокруг оси цилиндрической симметрии. В двойной связи сохраняется только одна из них, а вторая π-орбиталь не существует как таковая, она смешана с σ-орбиталью. В действительности π-орбитали двойной связи следовало бы дать иное название.

электроны, почему они образуют пары и октеты и что удерживает их между двумя атомами при образовании химической связи. Электронные пары, осуществляющие химическую связь в трехмерном пространстве, например в H_2 или в CH_4, рассматривались также в ранних работах Бора [1] (при этом предполагалось, что два электрона одной пары движутся по противоположным сторонам одной круговой орбиты).

Квантовомеханическим аналогом льюисовской теории электронных пар считают обычно метод Гайтлера — Лондона. Однако электронная

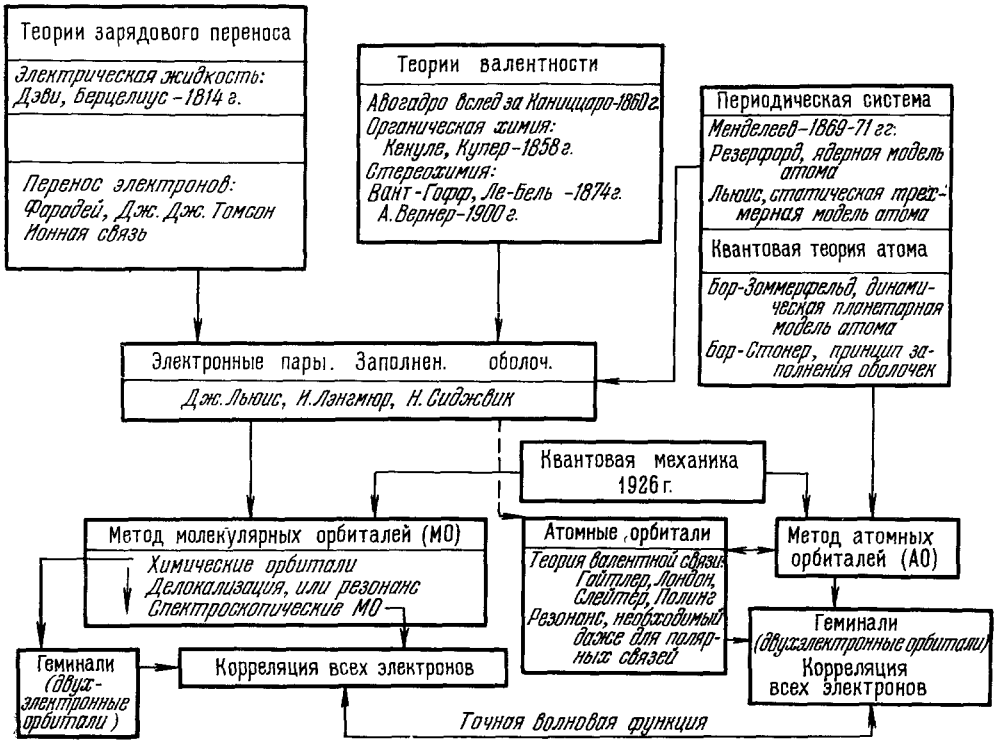


Рис. 6. Диаграмма исторического развития представлений, лежащих в основе методов МО и АО и методов расчета точных волновых функций.

пара на связывающей МО представляет собой не менее хороший аналог для симметричной (гомеополярной) связи и значительно лучший аналог для полярной связи, как, например, в HCl или H_2O.

В справедливости этого утверждения проще всего убедиться, если записать связывающую МО в приближенном виде ЛКАО, а именно $\alpha\chi_a + \beta\chi_b$, где χ_a и χ_b — АО атомов a и b. В случае гомеополярной связи $\alpha = \beta$, но при полярной связи α и β различны в той мере, которая соответствует полярности связи (например, $\alpha > \beta$ для молекул HCl или NaCl, если считать, что атомом a является H или Na), причем это неравенство сильнее для NaCl, чем для HCl. (Чисто ионной молекуле NaCl соответствовало бы $\alpha = 0$ и $\beta = 1$, но в действительности молекула NaCl не чисто ионная. Если, в противоположность этому, мы будем считать ее чисто ионной, то должны при этом сказать, что ион Cl сильно поляризован.) Таким образом, при изучении полярных связей приближение химических МО обладает той же степенью гибкости, как и теория Льюиса, в то время как в методе АО необходимо при этом предположить,

что связь Гайтлера — Лондона смешана с ионной. Кроме того, приближение химических МО включает в себя аналог льюисовских неподеленных пар; оно показывает также, что в координационных комплексах неподеленные пары могут перейти в МО полярных связей.

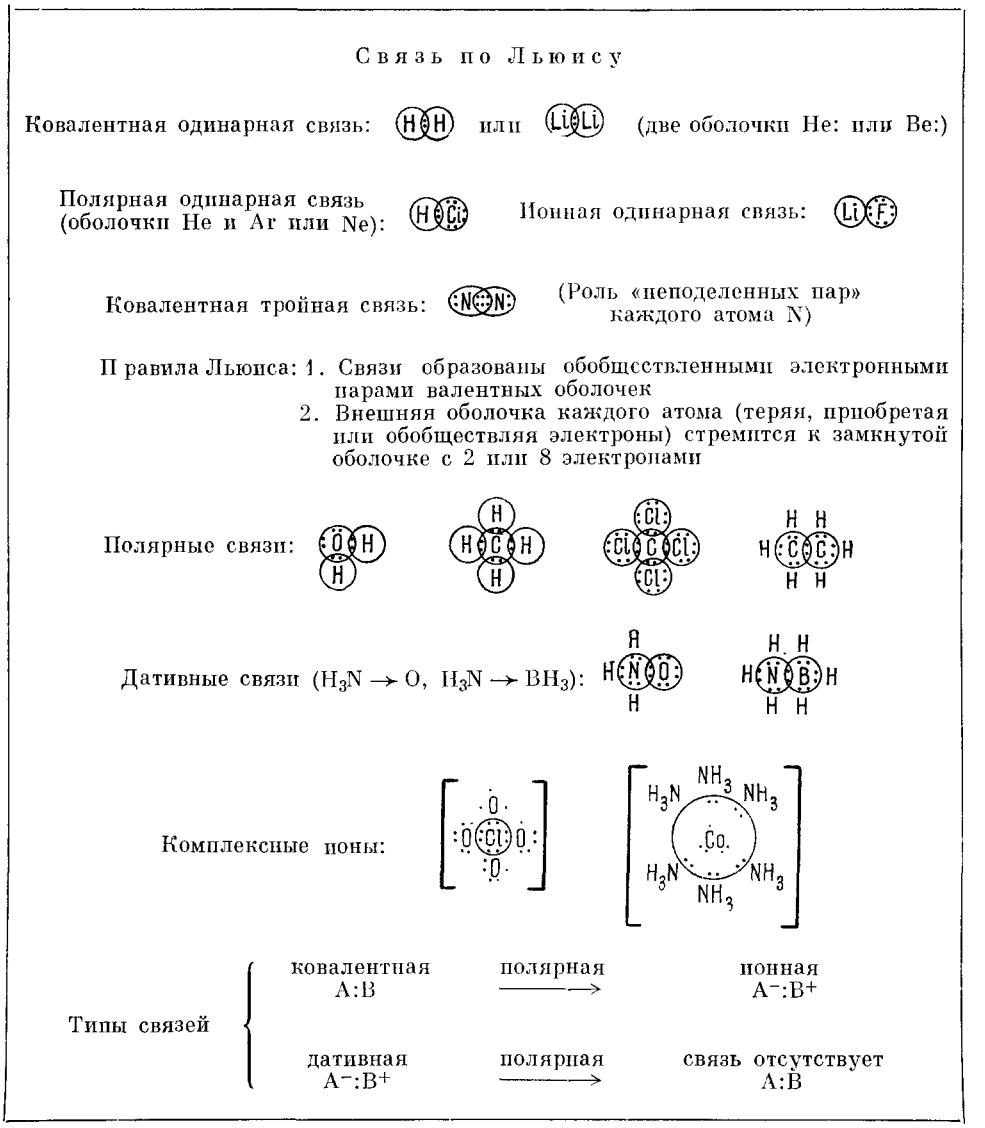


Рис. 7—8. Примеры образования связей по Льюису и заполнения октетов в результате деления.

Рис. 7—8, иллюстрируя синтез ранних представлений в теории Льюиса, показывают, что, начиная с 1926 г., дальнейший прогресс связан с применением квантовой механики и с развитием метода МО. Эта схема подчеркивает, что на конечном этапе при точном описании необходимо учитывать электронную корреляцию. На рис. 7—8 указан также альтернативный путь, опирающийся на теорию строения атомов, метод АО в теории химической связи и, наконец, как окончательный шаг к точной

волновой функции, учет электронной корреляции. Найденные двумя различными способами (методом АО или МО) точные решения совпадают по своему содержанию, но могут различаться по форме.

На рис. 9 отражена связь между химическими и спектроскопическими МО в молекуле CH_4 и указано, что для атомов, подобных неону, вместо спектроскопических МО можно применять химические МО. На этом рисунке изображена также одна из четырех локализованных (химических) АО для атома неона. Три другие АО отличаются лишь своей ориентацией.

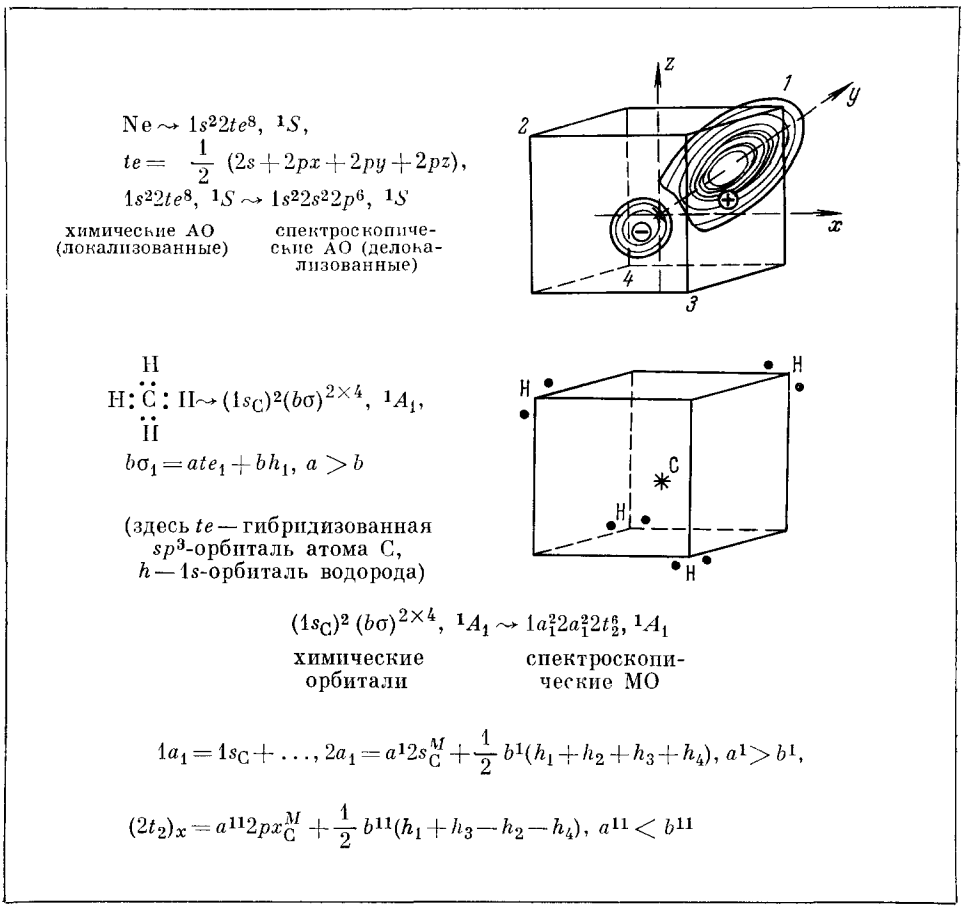


Рис. 9. Химические и спектроскопические МО для атома неона и молекулы метана.

Каждая из орбиталей симметрична относительно линии, направленной из центра к одной из четырех вершин тетраэдра; последние обозначены цифрами 1, 2, 3, 4. Если нарисовать четыре МО для валентных электронов в CH_4 (что соответствует четырем парам точек в формуле Льюиса), то эти МО по своему виду будут похожи на химические АО атома неона; отличие состоит в том, что МО более сильно вытянуты по направлению к соответствующему атому водорода. На рис. 9 приведены химические и спектроскопические МО для молекулы CH_4, представленные в виде ЛКМАО (буква М здесь означает «модифицированные»).

Далее я должен упомянуть о методе ЛКАО (ЛКАО — линейная комбинация АО), который в течение многих лет служил обычным спосо-

бом приближенного представления как локализованных, так и делокализованных МО [6]. В 1928 г. Блох, исследуя металлы, применил полностью делокализованные, простирающиеся на весь металл приближенные МО, представленные в виде линейных комбинаций АО валентных электронов всех атомов. В 1929 г. Леннард-Джонс указал на общие достоинства метода ЛКАО для приближенного представления МО валентных оболочек двухатомных молекул; для внутренних оболочек Леннард-Джонс применял АО *). В дальнейшем Герцберг отметил, что кратность связи в двухатомной молекуле можно принять равной половине разности между числом электронов на связывающих и на разрыхляющих МО (т. е. на МО ЛКАО, имеющих вид суммы $\alpha\chi_a + \beta\chi_b$ с числами α и β одного знака или разности $\alpha\chi_a - \beta\chi_b$ соответственно). Хюккель предложил очень простое приближение ЛКАО для π-электронов в молекулах с сопряженными связями. Несмотря на свой приближенный характер и на некоторые существенные недостатки, эта модель в течение многих лет сохраняла большое значение для органической химии. Однако наиболее интересные результаты в этом направлении были получены лишь после работ Коулсона, Лонге-Хиггинса, Дьюара и других авторов, представивших эту теорию в более действенной форме.

Я не могу подробно останавливаться на историческом материале, так как необходимо осветить современное состояние теории и ее будущее. Поэтому дальнейшее развитие метода МО я изложу очень кратко.

Я уже упоминал о применении метода ЛКАО для построения приближенных молекулярных орбиталей двухатомных молекул, металлов, а также многих очень важных органических соединений (правда, вплоть до последнего времени рассматривались только π-электроны). В 1932—35 гг. я обратил внимание на то, что непрерывно возрастают возможности изучения электронного строения и спектров сравнительно простых многоатомных молекул. Многие из этих молекул служат прототипами больших органических и неорганических соединений. В своих исследованиях я применил метод ЛКАО и учел свойства симметрии молекул. Тогда же Ван-Флек обратил мое внимание на то, что теоретико-групповой метод приведения к неприводимым представлениям, развитый Бете для орбиталей атома в кристалле, можно применить для классификации МО. Для различных групп МО я предложил систему обозначений, подобных тем, которые применял Плачек в своих исследованиях спектров комбинационного рассеяния. Естественно было бы применить метод МО для изучения такого типа соединений, как комплексные ионы высокой симметрии [8]. В то время я ограничился лишь кратким указанием на это обстоятельство и отложил дальнейшее исследование комплексных ионов до более подходящего случая, который, однако, отодвинулся на неопределенный срок. В последние годы эти приложения метода МО к теории поля лигандов были развиты другими исследователями.

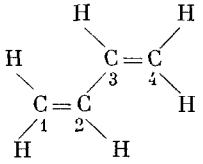
Одно из направлений моей дальнейшей работы было связано с абсолютными интенсивностями молекулярных спектров и прежде всего со спектрами внутримолекулярного переноса заряда. На основе этих исследований были развиты некоторые представления о механизме сопряжения и сверхсопряжения в органических молекулах. Далее, пытаясь объяснить ряд экспериментальных данных о спектрах растворов йода в бензоле и в иных аналогичных соединениях, я заинтересовался взаимодействием молекул, при котором происходит частичный перенос электрона от донорной молекулы к акцепторной с образованием молекулярного комплекса.

---

*) По-видимому, самым первым примером ЛКАО-вычислений служат расчеты Полинга для H_2^+; правда, эти расчеты в равной мере можно отнести и к методу АО.

В связи с этим я приступил к изучению спектров межмолекулярного переноса заряда, классическим примером которых служит спектр йодбензола.

Говоря об этих исследованиях, я связал их между собой. Их пример показывает, как изменяются приближенные представления о молекулах по мере того, как мы переходим от локализованных к все более делокализованным орбиталям. Я уже указывал, что наилучшие (т. е. подлинные) МО полностью делокализованы. Однако очень поучительно исходить из локализованных МО и далее следить за тем, что́ именно мы можем изучать по мере того, как при различных степенях делокализации последовательно увеличивается точность теоретического описания. Рассмотрим для примера молекулу 1,3-бутадиена. Наиболее простая схема химических связей в этой молекуле соответствует структурной формуле



а система химических орбиталей включает в себя орбитали K-оболочек каждого из четырех атомов углерода, шесть МО σ-связей атомов углерода и водорода, три МО σ-связей и две МО π-связей углеродных атомов. Та часть электронного распределения, которая образует π-систему, состоит из двух пар электронов, занимающих две молекулярные орбитали Φ_{12} и Φ_{34}. В приближении ЛКАО эти орбитали можно записать следующим образом:

$$\Phi_{12} = a(\chi_1 + \chi_2), \quad \Phi_{34} = a(\chi_3 + \chi_4).$$

Здесь четыре функции χ представляют собой π-орбитали атомов углерода, обозначенных на структурной формуле цифрами 1, 2, 3, 4.

Вместе с тем приближенные волновые функции только улучшатся, если МО двух локализованных связей Φ_{12} и Φ_{34} заменить двумя новыми полностью делокализованными МО (т. е. спектроскопическими π-МО)

$$\Phi_1 = b\chi_1 + c\chi_2 + c\chi_3 + b\chi_4, \quad \Phi_2 = b'\chi_1 + c'\chi_2 - c'\chi_3 - b'\chi_4,$$

каждая из которых распространяется на все четыре атома. Здесь коэффициент c несколько превосходит коэффициент b, а c' меньше, чем b' (все коэффициенты b, c, b', c', положительны). Как Φ_1, так и Φ_2 соответствуют связям, образуемым сразу между всеми четырьмя атомами 1, 2, 3, 4; поэтому первоначальная система π-связей между атомами 1, 2 и атомами 3, 4 изменяется не очень сильно. Вместе с тем электроны, находящиеся на МО Φ_1, связывают между собой атомы 2 и 3, а электроны, находящиеся на МО Φ_2, эту связь разрыхляют. Тем не менее, так как $c > b$ и $b' < c'$, связывание за счет электронов молекулярной орбитали Φ_1 превосходит разрыхляющее действие МО Φ_2. В результате образуется π-связь между атомами 2 и 3. Если бы не было делокализации, то π-электронные пары на МО Φ_{12} и Φ_{34} оказывали бы разрыхляющее действие на связь между атомами 2 и 3 (отталкивание атомов)[9].

В рассмотренном случае делокализация привела к небольшому снижению энергии. Однако еще более существенна роль делокализации при объяснении стабильности плоской геометрической конфигурации молекулы и при объяснении некоторых изменений химических свойств по сравнению с теми, которые следовало бы ожидать в отсутствие делокализации. Если, как в бутадиене, две двойные связи разделены одной одинарной связью, то эти связи называются сопряженными. Сопряженные

π-электронные молекулы обладают специфическими свойствами, которые можно объяснить методом МО, если учесть делокализацию π-электронов. Конечно, реальные молекулы обладают этими свойствами, связанными с сопряжением, т. е. с делокализацией π-электронов. Таким образом, приближение локализованных орбиталей менее точно передает свойства реальных молекул.

В дальнейшем при строгом учете делокализации следует заменить различные локализованные σ-орбитали спектроскопическими МО. Последние представляют собой простирающиеся на всю молекулу, полностью делокализованные σ-орбитали различных типов симметрии. На этой, окончательной, стадии делокализацию можно рассматривать как некоторую, правда, не самую характерную или существенную, разновидность сверхсопряжения.

В 30-х годах я предпринял попытку извлечь все доступные сведения о МО, опираясь на энергии связи и свойства симметрии в совокупности с экспериментальными данными о спектрах и об иных свойствах молекул. Вплоть до начала 40-х годов основные исследования в нашей лаборатории, руководимой Байтлером, а затем Мрозовским, были связаны с молекулярной спектроскопией. К концу этого периода при активном содействии миссис Рийк развиваются машинные расчеты π-электронных систем и расчеты сверхсопряжения в хюккелевском приближении метода МО ЛКАО. В условиях военного времени результаты некоторых расчетов не были опубликованы.

К тому времени мы заинтересовались ролью интегралов перекрывания, которыми для упрощения вычислений в модели Хюккеля все авторы пренебрегли. После войны я снова вернулся к этим исследованиям и указал на существенную роль интегралов перекрывания при объяснении химической связи. Кроме того, я все более убеждался в том, насколько существенны также другие недостатки модели Хюккеля [6].

Рутан пришел ко мне в 1947 г. в качестве студента. Он был хорошо подготовлен, и мне оставалось лишь предложить ему несколько задач, решение которых представило бы интерес. Расчеты, выполненные им в приближении Хюккеля, касались строения молекулы этилена, ее возбужденных состояний и поведения при вращении вокруг связи. Теоретические оценки подтвердили качественный вывод о том, что благодаря сверхсопряжению этилен в скрученном состоянии более стабилен.

Я предложил Рутану тему докторской диссертации по хюккелевским расчетам замещенных бензола. Рутан произвел несколько очень хороших расчетов, но затем он восстал против метода Хюккеля, вышвырнул свои превосходные вычисления, а в диссертации совершенно самостоятельно развил ныне широко известные самосогласованный метод МО ЛКАО для расчета атомных и молекулярных волновых функций. Мне кажется, что в настоящее время метод можно назвать методом Хартри — Фока — Рутана. После краткого пребывания в Католическом университете Рутан вернулся в нашу лабораторию. Здесь он проявил необыкновенную настойчивость, преодолевая трудности, связанные с расчетом исключительно сложных интегралов электронного отталкивания. Эти интегралы служили основным препятствием, затрудняющим переход от описательного и полуэмпирического метода молекулярных орбиталей к количественной теории. Значительный вклад в методику расчета молекулярных интегралов внес также К. Руденберг. Последующие работы Руденберга существенно дополнили наши представления о природе химической связи.

Прежде чем вернуться к чисто теоретическим расчетам, я хочу упомянуть еще об одном очень плодотворном направлении в исследовании строения и свойств молекул. Летом 1949 г. в Чикаго находился Р. Парр.

В совместной работе мы указали тогда некоторые интересные приложения полуэмпирического метода самосогласованного поля МО ЛКАО, предложенного еще в 1939 г. Гепперт-Майер и Скляром для π-электронов органических молекул. В дальнейшем Парр вместе со своим студентом Паризером развил этот метод и показал, что это приближение (так же как и очень близкое приближение Попла) представляет собой значительное улучшение модели Хюккеля для π-электронных молекул и оказывается исключительно плодотворным при детальном изучении молекул, играющих важную роль в органической химии и биологии.

В конце 40-х годов мы еще не знали, возможны ли последовательные теоретические расчеты молекул, и развивали квантовую химию, основываясь на полуэмпирических методах [10]. Мы еще не осознавали, что появились современные вычислительные машины, что сами машины становятся более мощными, быстро совершенствуются и что они превращают теоретические расчеты в орудие, которое уже соревнуется, а в некоторых случаях даже превосходит экспериментальные исследования. Вся последующая часть моей речи будет посвящена некоторым успехам, достигнутым в этой области.

Все то, о чем я в дальнейшем буду говорить, является не моим личным достижением, а результатом работы моих сотрудников по Чикагской группе. Экономя время, я лишь кратко упомяну о работе исследователей в других институтах и других странах, хотя они, несомненно, внесли значительный вклад в квантовую химию. Надеюсь, что мне простят это упущение.

Разрешите привести с незначительными изменениями выдержки из моей статьи 1959 г. [11], несмотря на то что в целом эта работа уже устарела в связи с быстрым развитием вычислительной техники: «Дирак указал однажды, что, в принципе, вся химия содержится в законах квантовой механики, но что на практике путь преграждают математические трудности...».

«На заре квантовой механики многие выдающиеся физики-теоретики мира занимались расчетами молекул. Применяя новое по тем временам орудие квантовой механики, они надеялись понять и объяснить свойства молекул. Однако, за исключением простейших случаев, а именно атома гелия и молекулы водорода, расчеты оказались слишком сложными, трудоемкими и приводили лишь к очень скромным приближенным результатам. Разочаровавшись, большинство теоретиков обратилось к иным проблемам».

«По-видимому, наиболее значительная трудность была связана с вычислением интегралов, представляющих энергию отталкивания между электронами на различных орбиталях. Последующие работы японских, английских и американских исследователей, а также исследователей других стран были направлены на преодоление этого наиболее узкого места в квантовой химии. Однако существенный прогресс был достигнут лишь в 50-е годы. Среди наиболее активных исследователей следует указать Котани и его группу в Японии, Бойса в Кембридже, Коулсона и его группу в Оксфорде, группу Лёвдина в Упсале, группу Слейтера в Массачусетском технологическом институте и нашу группу в Чикаго».

«На первой стадии исследований были получены общие выражения для молекулярных интегралов. Однако численный расчет по этим формулам требует больших затрат времени. Дальнейшим важным и поистине решающим шагом послужило создание программ для расчета молекулярных интегралов и их линейных комбинаций на электронных вычислительных машинах. С помощью такой программы может быть найдена молекулярная волновая функция и вычислены различные свойства молекул. Первый шаг в этом направлении сделал Бойс в Кембридже».

Вернемся теперь к тем работам по применению вычислительных машин, которые проводились в Чикаго. Автором этих работ является прежде всего мой коллега Рутан и его студенты и сотрудники. Все эти исследования прошли последовательные стадии развития по мере увеличения мощности машин. Расчеты, о которых я говорю, относятся к так называемым неэмпирическим, или, другими словами, чисто теоретическим вычислениям, при которых учитываются все электроны атома или молекулы. Они существенно отличаются от упоминавшихся выше, все еще исключительно ценных, полуэмпирических расчетов, в которых в явном виде учитываются только валентные π-электроны. Наиболее значительное улучшение достигается в том случае, когда все электроны, как внутренние, так и внешние, как π-, так и σ-электроны, рассматриваются одновременно.

В Чикаго первые расчеты с учетом всех электронов произвел Шерр, что послужило основой защищенной им в 1955 г. докторской диссертации. Шерр рассчитал методом самосогласованного поля МО ЛКАО волновую функцию молекулы азота. Эти вычисления основывались на так называемой минимальной базисной системе АО, т. е. на том, что можно считать костяком приближения ЛКАО. Расчеты потребовали от Шерра и двух его помощников двух лет интенсивной работы. На более мощных современных вычислительных машинах те же самые вычисления можно повторить за две минуты, но, конечно, при условии, что заранее проделана вся подготовительная работа по составлению программы.

Составление хорошей машинной программы для расчета электронного строения молекул — очень трудное и кропотливое дело. В Чикаго под руководством Рутана было создано два поколения машинных программ, в настоящее время создается третье поколение.

С помощью этих программ были произведены многочисленные расчеты двухатомных молекул. Рансил и его сотрудники применяли в своих вычислениях первую программу. Кейд, Гуо и Валь использовали вторую программу, причем Гуо и Валь сами участвовали в ее составлении. Кроме того, была создана машинная программа и выполнены многочисленные расчеты для атомов.

Второй вариант программы предусматривает расчет МО с включением возможно большего числа слейтеровских орбиталей. Впрочем, Рутан и некоторые другие авторы предпочитают говорить о функциях слейтеровского типа (ФСТ). Представление МО в виде линейной комбинации ФСТ соответствует наиболее общей форме рутановского метода.

Вплоть до недавнего времени почти все расчеты ЛКАО ограничивались минимальной базисной системой функций. Это означает, что общее число АО, применяемых для построения МО, равно числу занятых орбиталей у атомов, образующих молекулу, или, в лучшем случае, включает дополнительно еще по одной АО валентной оболочки от каждого из атомов. Так, например, минимальная базисная система для МО ЛКАО молекулы Li_2 состоит из $1s$- и $2s$-атомных орбиталей каждого из атомов Li плюс $2p\sigma$-орбиталь, причем $2p\sigma$-орбиталь в нормальном состоянии свободного атома Li не заполнена. Включение $2p\sigma$-орбитали приводит к $2s$—$2p\sigma$-гибридизации, которая при достаточно точных расчетах по методу МО ЛКАО очень существенна. Для молекулы N_2 минимальная базисная система состоит из $1s$-, $2s$-, $2p\sigma$- и $2p\pi$-атомных орбиталей каждого из атомов N; при этом в нормальном состоянии свободных атомов все указанные орбитали заполнены. В более ранних расчетах каждая АО в выражении МО ЛКАО представляла собой достаточно простую функцию, определенную согласно правилу, указанному Слейтером в 1930 г. [12]. Значительно более точные МО мы найдем, если в разложении

ЛКАО вместо слейтеровских АО воспользуемся АО самосогласованного поля; такие МО можно назвать сокращенно МО ЛКАО ССП. Тем не менее это разложение ЛКАО еще не дает истинных самосогласованных МО. Истинные МО ССП можно найти, если в обычном разложении ЛКАО воспользоваться соответствующим образом модифицированными АО ССП [13]. Необходимые изменения включают в себя вариацию масштабного фактора, увеличивающую или уменьшающую фактические размеры, а также поляризацию и гибридизацию. Только после всех этих изменений можно считать, что истинные МО ССП представляют собой простую линейную комбинацию АО, причем линейную комбинацию МАО, а не обычное выражение ЛКАО. Как правило, в расчетах пользуются расширенной линейной комбинацией значительного числа ФСТ или функций Гаусса (ФГ). Тем не менее простое выражение ЛКМАО очень полезно для общих представлений.

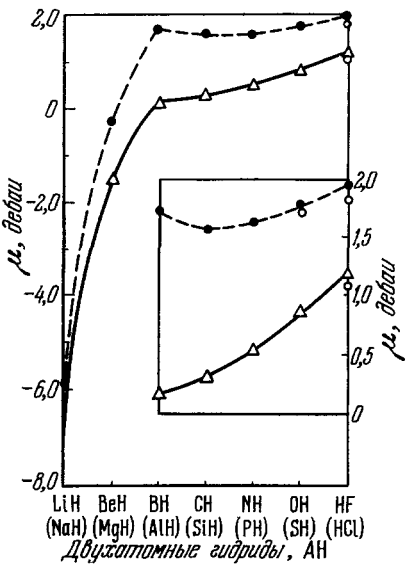


Рис. 10. Дипольные моменты гидридов легких атомов (основное состояние).

Вычисленные значения для гидридов атомов первого (●) и второго (△) рядов таблицы Менделеева, а также экспериментальные величины (○) (по работе [11]).

В реальных расчетах, как правило, каждую МАО выбирают в виде линейной комбинации конечного числа ФСТ или ФГ. Поэтому метод Рутана представляет собой фактически метод ЛКФСТ с большим числом ФСТ. Пользуясь этим методом, можно найти почти точные выражения тех истинных (спектроскопических) МО, о которых упоминалось ранее. С помощью этих самосогласованных волновых функций вычисляют, причем с большой точностью, ряд молекулярных свойств и в том числе те свойства, которые недостаточно изучены экспериментально. Я уже приводил вычисленные Кейдом, Малли и Валем картины распределения электронной плотности в валентных оболочках молекулы кислорода (см. рис. 1—5). Теперь рассмотрим рис. 10—12, иллюстрирующие результаты расчета некоторых молекулярных свойств с помощью волновых функций метода МО ССП. Я признателен доктору Кейду за предоставленную им возможность воспользоваться этими графиками.

На рис. 10 приведены дипольные моменты для всех двухатомных гидридов атомов первого и второго рядов таблицы Менделеева. Эти значения вычислены Кейдом и Гуо с помощью волновых функций самосогласованного метода МО [14]. Видно, что в пяти случаях (LiH, HF, HCl, OH и CH), когда дипольные моменты известны, согласие рассчитанных и экспериментальных значений очень хорошее. Это внушает уверенность в том, что вычисленные значения дипольных моментов достаточно точны и в остальных случаях. Большинство из приведенных результатов относится к радикалам, для которых очень трудно провести экспериментальные исследования. Это служит хорошим примером того, что молекулярные свойства, а особенно свойства радикалов, во многих все чаще встречающихся случаях легче рассчитать теоретически, чем найти экспериментально.

На рис. 11 приведены величины квадрупольных моментов двухатомных молекул и радикалов с одинаковыми ядрами, вычисленные с помощью полученных в Чикаго достаточно точных волновых функций самосогла-

сованного поля (Кейд, Валь, Малли, Сайлис, Гриншилдс). Согласно расчетам, знак квадрупольного момента иногда положительный, а иногда отрицательный. Вплоть до недавнего времени экспериментальные данные не определяли знака квадрупольного момента. Кружками на рис. 11 обозначены экспериментальные данные, полученные Бакингэмом для N_2 и O_2. В масштабе рис. 11 экспериментальное значение для O_2 совпадает с расчетным. Впрочем, на рис. 11 приведены также более ранние данные по микроволновым измерениям.

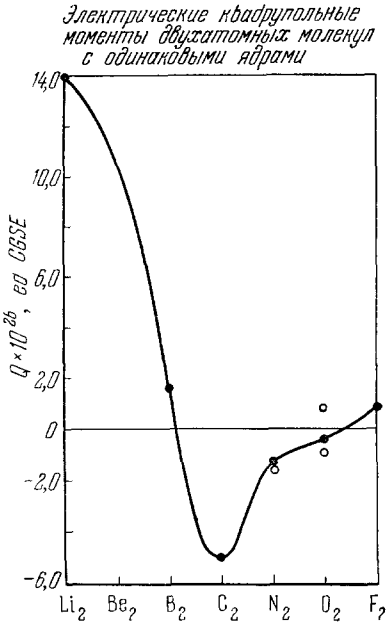


Рис. 11. Электрические квадрупольные моменты двухатомных молекул с одинаковыми ядрами (по П. Кейду).

На рис. 12 приведены значения градиента электрического поля q (т. е. константы квадрупольной связи) вблизи ядер Ar и H (или D), вычисленные для гидридов легких атомов. (Результаты цитируются по неопубликованной работе Кейда и Гуо). Экспериментальные данные получены только для q_D в молекулах LiH и HF, причем эти значения найдены по косвенным данным.

В нашем распоряжении есть волновые функции самосогласованного поля со спектроскопическими МО. Естественно спросить: в какой степени могут они ответить на вопросы, интересующие химиков? Я уже упоминал о дипольных и квадрупольных моментах, где в тех случаях, когда возможно сопоставление с точными значениями, ошибки не превосходят 5—10%. (Ясно, что такое сопоставление лишено смысла, если интересующая нас величина близка к нулю.) Той же степенью точности обладают расчеты потенциалов ионизации. Заметим, что вычислениям поддаются в с е потенциалы ионизации, соответствующие удалению электрона как с внешних, так и с внутренних оболочек. Во всех перечисленных случаях мы встречаемся с такими свойствами, которые зависят только от одного электрона. По отношению к ним справедлива теорема, утверждающая, что величины, вычисленные с помощью волновой функции самосогласованного поля, правильны вплоть до первого порядка теории возмущений включительно.

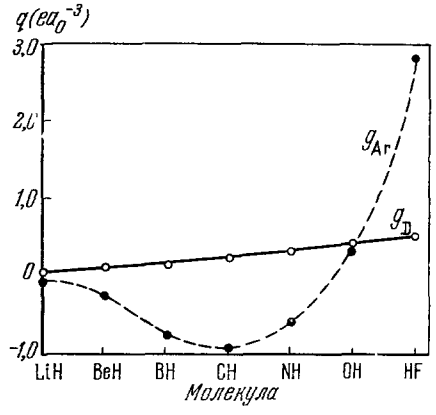


Рис. 12. Градиент электрического поля q вблизи ядер Ar и H (или D) в гидридах легких атомов (по неопубликованным результатам Кейда и Гуо).

Ну, а что можно сказать об энергии связи (энергии диссоциации) молекул? Этот вопрос для химиков представляет особый интерес. Конечно, мы можем вычесть энергию самосогласованного поля молекулы из суммы энергий самосогласованного поля составляющих ее атомов и считать, что эта разность представляет собой энергию диссоциации. Однако согласие

этих величин с экспериментальными значениями, как правило, очень плохое. Часто вычисленное значение энергии диссоциации составляет лишь половину той величины, которую следовало бы получить, а в некоторых случаях оказывается даже отрицательным.

Существует общая причина всех этих расхождений. Дело в том, что корреляционная энергия в молекулах, как правило, выше, чем корреляционная энергия в составляющих ее атомах. Действительно, как указал Клементи, при образовании каждой химической связи возникает добавочная корреляционная энергия, причем величина ее более или менее постоянна. Чтобы ее учесть, необходимо внести поправку в энергию диссоциации, вычисленную в приближении самосогласованного поля. С этой целью мы можем воспользоваться полуэмпирическими оценками; однако в настоящее время получил развитие другой, более последовательный метод. Он состоит в следующем. Вместо того, чтобы ограничиться волновой функцией ССП, которая соответствует определенной электронной конфигурации, т. е. вполне определенному распределению электронов по молекулярным орбиталям в соответствии с принципом Паули, мы можем продвинуться несколько дальше и в результирующей волновой функции смешать в определенной пропорции волновые функции различных электронных конфигураций. Пользуясь этим методом, Дас и Валь в Чикаго достигли [4] определенных успехов в вычислении энергии диссоциации; эти исследования продолжены Клементи и другими авторами.

До сих пор мы рассматривали работы, относящиеся к двухатомным молекулам. Между тем бо́льшая часть химии связана с многоатомными молекулами. Несомненный успех в составлении программы для расчета линейных многоатомных молекул был достигнут в Чикаго Мак-Лином. С помощью этой программы Мак-Лин и Клементи рассчитали в приближении самосогласованного поля МО ЛКАО ФСТ молекулу ацетилена CO_2 и некоторые другие молекулы.

В последнее время для построения приближенных самосогласованных МО в различных лабораториях пробовали применять линейные комбинации базисных функций, отличных от функций Слейтера. Прежде всего это относится к линейным комбинациям функций Гаусса. Этот способ был предложен Бойсом в Англии. Для получения сопоставимой точности число функций Гаусса должно быть удвоено в сравнении с числом функций Слейтера. Несмотря на то, что функции Гаусса представляют собой существенно худший материал для построения истинных МО, чем слейтеровские функции, тем не менее с функциями Гаусса проще производить вычисления, и это указывает на возможность их успешного применения при построении хорошего приближения к истинным МО ССП. Среди тех, кто применил функции Гаусса, следует отметить Московица и Гаррисона, воспользовавшихся программой, составленной Гаррисоном под руководством Слейтера в Массачусетском технологическом институте, Аллена и его сотрудников в Принстоне и, наконец, Клементи, который бо́льшую часть 1966 г. работал в Чикаго.

В течение 1966 г. Клементи в сотрудничестве с другими исследователями рассчитал в приближении самосогласованного поля с учетом всех электронов целый ряд молекул, а именно: аммония, этана, пиррола, бензола, пиридина и пиразина. Кроме того, он детально рассмотрел вопрос об изменении энергии и электронного распределения при сближении молекул NH_3 и HCl.

Эти расчеты представляют особый интерес. Предварительно вспомним основные положения, принятые при анализе электронной населенности [15]. Соответствующая процедура позволяет чрезвычайно наглядно показать,

каким образом общая электронная плотность в молекуле распределена по отдельным атомам. Прежде всего, каждому атому сопоставляется некоторое число, которое можно рассматривать как электрический заряд атома. Кроме того, вводится понятие так называемой перекрестной населенности; величина ее, как показано, тесно связана с прочностью химической связи. К сожалению, у нас нет времени рассматривать этот метод. На первый взгляд кажется, что по способу исследования этот метод противоречит моему основному утверждению о том, что молекулу лучше всего рассматривать как единое целое, чем считать ее собранием атомов. Заметим, однако, что в молекуле есть ядра атомов; в связи с этим можно считать, что так называемый заряд на атоме — это просто старомодный обиходный термин, принятый для указания распределения электронной плотности вблизи отдельных ядер.

Основанный на волновых функциях МО ССП анализ электронной населенности дает много интересных результатов. Я остановлюсь лишь на одном, особенно интересном примере, а именно на расчетах Клементи, в которых он рассмотрел изменения, происходящие при сближении молекул HCl и NH_3. Этот случай можно рассматривать как пример образования молекулярного комплекса исключительно важного класса, играющего большую роль в биологических системах, а именно комплекса с водородными связями. Вопрос о том, как изменяется распределение электронной плотности при сближении двух партнеров в комплексе с водородными связями, долгое время оставался спорным. Исследование электронной населенности, опирающееся на волновую функцию Клементи, дает ответ на этот вопрос; кроме того, расчеты Клементи показывают, как изменяется при сближении партнеров энергия системы.

Строго говоря, Клементи рассчитал спектроскопические (истинные) МО для комбинированной системы $NH_3 + HCl$. Это приложение метода МО ко всему комплексу в целом, чем с равным успехом можно воспользоваться для изучения электронного строения любого донорно-акцепторного молекулярного комплекса, еще раз подчеркивает, как улучшаются наши знания и повышается точность результатов при переходе от локализованных МО к делокализованным. В данном случае речь идет о переходе от МО двух различных молекул к МО комплекса в целом.

Чтобы обосновать применение метода МО ко всему комплексу в целом, заметим, что каждая из молекул NH_3 и HCl обладает замкнутой электронной оболочкой. Известно, что метод МО ССП служит хорошим приближением при всех расстояниях по мере сближения двух атомов с заполненными оболочками, например при сближении двух атомов гелия. Иными словами, в этом случае нет сколько-нибудь значительного увеличения энергии электронной корреляции в сравнении с тем, что происходит при сближении атомов, содержащих в валентной оболочке неспаренные электроны, например при образовании молекулы из двух атомов H или двух атомов N. Вспомним, что увеличение корреляционной энергии при образовании молекулы приводит к тому, что разность энергий самосогласованного поля молекулы и составляющих ее атомов отличается от энергии диссоциации. По аналогии со случаем двух атомов с замкнутыми оболочками следует ожидать, что молекулярное самосогласованное поле — без поправки на слабо меняющуюся электронную корреляцию — служит вполне удовлетворительным приближением для сближающихся молекул с заполненными оболочками; то обстоятельство, что два гелиевых атома не образуют устойчивой молекулы, здесь несущественно. Таким образом, вычисленные Клементи молекулярные орбитали для $NH_3 + HCl$ проливают свет на изменения, происходящие при образовании водородной связи. Действительно, результаты Клементи указывают на постепенный

перенос заряда от NH_3 к атому Cl, сопровождающийся увеличением расстояния между атомами H и Cl, что происходит вплоть до тех пор, пока не будет достигнута равновесная конфигурация, такая же, как в ионной паре $NH_4^+Cl^-$ с существенно поляризованным ионом Cl^-. Таким образом, на примере системы $NH_3 + HCl$ мы наблюдаем образование ионной пары, а не водородной связи; тем не менее изменения в распределении электронной плотности на ранних стадиях сближения HCl и NH_3, по-видимому, аналогичны изменениям в обычной водородной связи и характерны для нее.

В заключение я хочу еще раз выразить свою уверенность в том, что уже наступила эпоха вычислительной химии, когда сотни (если не тысячи) химиков для изучения все новых и новых проблем будут переходить от лабораторных работ к вычислительным машинам [11]. Существует лишь одно препятствие — это то, что кто-то должен платить за вычислительное время. Вместе с тем ясно, что предоставление соответствующих средств для расчетов молекул оправдано по крайней мере не меньше, чем затраты правительства и различных организаций на циклотроны, бетатроны и линейные ускорители для изучения ядра и частиц высоких энергий или на ракеты для исследования Луны, планет и межпланетного пространства. Химия и физика твердых природных тел имеет дело с основой материального мира, на которой построена вся наша жизнь. Тем не менее существенный прогресс, который мог бы быть достигнут уже сейчас с помощью существующих машинных программ, все еще не достигнут просто потому, что чрезвычайно ограничены средства для оплаты машинного времени. Машинное время стоит дорого; однако все затраты, которые необходимы для вычислений со всеми существующими и всеми будущими программами, пренебрежимо малы по сравнению с расходами на исследование ядра, элементарных частиц и космоса.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Классические работы Бора переизданы в 1963 г.: Munksgaard, Copenhagen — W. A. Benjamin, N.Y.
2. A. C. Wahl, Science **151**, 961 (1966); W. M. Huo, J. Chem. Phys. **43**, 624 (1965).
3. Ø. Burrau, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab **7**, 1 (1927).
4. Некоторые простые примеры, относящиеся к двухатомным молекулам, приведены в работе: G. Das, A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **44**, 87 (1966).
5. Molecular Scientists and Molecular Science: Some Reminiscences, J. Chem. Phys. **43**, S2 (1965).
6. J. chim. phys. **46**, 497 (1949) (введение в сб. Report on Molecular Orbital Theory).
7. F. Hund, Zs. Phys. **73**, 1 (1931).
8. О классификации молекулярных состояний см. J. Chem. Phys. **23**, 1997 (1955).
9. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. **66**, 2306 (1962).
10. R. S. Mulliken, Chem. Rev. **41**, 201 (1947).
11. R. S. Mulliken, C. C. J. Roothaan, Brocken Bottlenecks and the Future of Molecular Quantum Mechanics, Proc. Nat. Acad. Sci. **45**, 394 (1959).
12. *Обзор работ Слейтера см.:* R. S. Mulliken, Quantum Theory of Atoms Molecules and Solid State, Acad. Press, N.Y., 1966, стр. 5—13.
13. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **36**, 3428 (1962); **43**, 39 (1965).
14. P. E. Cade, W. M. Huo, J. Chem. Phys. **45**, 1063 (1966).
15. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).