

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

|   |     |
|---|-----|
| Предисловие к первому изданию .....                           | 7   |
| <i>Глава 1.</i> Атомные и молекулярные орбитали .....         | 15  |
| <i>Глава 2.</i> Внутри- и межмолекулярные взаимодействия .... | 78  |
| <i>Глава 3.</i> Кислоты и основания .....                     | 195 |
| <i>Глава 4.</i> Алканы .....                                  | 317 |
| <i>Глава 5.</i> Алкены .....                                  | 362 |
| <i>Глава 6.</i> Алкины .....                                  | 468 |
| <i>Глава 7.</i> Сопряженные и кумулированные диены .....      | 518 |

Светлой памяти  
*Нины Владимировны РЕУТОВОЙ,*  
*Лидии Владимировны КУРЦ* и  
*Марии Ивановны БУТИНОЙ*  
посвящается

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

---

Органическая химия относится к молодым естественно-научным дисциплинам и насчитывает немногим более полутораста лет своего развития с того чисто условно выбранного момента, когда Ф. Велер сумел превратить неорганическое вещество изоцианат аммония в органическое вещество мочевины. За этот короткий исторический промежуток времени органическая химия сумела войти в ряд наиболее развитых и стремительно развивающихся фундаментальных наук и накопить огромный фактический материал. Не менее 90% всех известных в настоящее время химических соединений являются органическими, и их число приближается к десяти миллионам. Интересно отметить, что химики-органики составляют более половины всех химиков, занятых научной и педагогической деятельностью. Органическая химия занимает доминирующее положение и в мировой химической индустрии, где ежегодно производятся тысячи органических продуктов.

Несмотря на то что органическая химия молода, она сама прародительница по крайней мере четырех чрезвычайно важных современных научных дисциплин: биоорганическая химия, химия высокомолекулярных соединений (полимеров), фармакологическая химия и промышленный органический синтез. Новые науки «отпочковались» всего 40–50 лет назад в процессе развития органической химии и теперь развиваются совершенно самостоятельно, с успехом используя богатейший опыт органической химии и ее новейшие достижения в теоретической и практической областях. Среди «потомков» органической химии наиболее важное значение имеют фармакологическая химия, поскольку подавляющее большинство лекарственных препаратов представляют собой сложные органические соединения, биотехнология и современная агрохимия (в связи с острым дефицитом продовольствия в слаборазвитых странах).

Что может дать студенту, аспиранту и начинающему ученому изучение органической химии? На этот вопрос трудно дать краткий ответ. Каждый может удовлетворить разные области своих интересов в соответствии с интеллектуальными запросами и возможностями. Одних эта наука привлечет дедуктивной логикой и теоретическими концепциями, касающимися механизмов разнообразных химических реакций, реакционной способности органических молекул и наиболее важной проблемы — связи химической структуры и реакционной способности. Все это можно объединить термином «физическая органическая химия». Другую группу студентов, аспирантов и молодых ученых могут привлечь вопросы строения органических соединений и связанные с этим проблемы. К их услугам разнообразные современные физико-химические методы: ЯМР-, ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, а также квантовохимические расчетные методы. Однако общий интерес к органической химии всегда был связан с органическим синтезом, не только удовлетворяющим практические запросы, но и открывающим пути к получению сложных по строению молекул, соответствующих высочайшим требованиям химической эстетики.

В крупнотоннажной химической технологии большинство процессов в той или иной степени связано с органической химией. К их числу относятся производства современных сырьевых материалов, биотехнологические производства, получение материалов для оптической электроники, сенсорные технологии, получение суперпроводящих материалов (высшая критическая температура для органического суперпроводника составляет 29 К, тогда как для керамического неорганического материала на основе производных таллия — только 125 К).

В табл. 1 обобщены некоторые наиболее важные сферы применения органических соединений, и этот далеко не полный перечень дает вполне наглядное представление о значении органической химии для современного общества.

Органическая химия находится в постоянном развитии: ежегодно разрабатываются и предлагаются новые реагенты и методики, гораздо реже — новые реакции и, что очень важно, теоретические принципы совершенствуются.

Студенты или аспиранты должны постигать органическую химию не в статике, а в динамике ее развития.

Обычно при написании учебника по органической химии могут быть использованы два альтернативных принципа организации огромного фактического материала: первый — традиционный — по классам органических соединений в соответствии с функциональной группой и второй, основанный на механизме реакций. В со-

## Сферы применения органических соединений

---

| <b>I. Химическая технология</b> |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| <b>Полимеры</b>                 | <b>Малые молекулы</b>              |
| полиэтилен                      | топливо (бензин, керосин, мазут)   |
| полистирол                      | красители, пигменты                |
| тефлон                          | растворители                       |
| каучук                          | лекарственные препараты            |
| искусственная шерсть            | пестициды (инсектициды, гербициды) |
| нейлон                          | огнетушители, душистые вещества,   |
| полиэфир                        | детергенты, рефрижеренты           |
| <b>II. Физика</b>               | <b>III. Биология и биохимия</b>    |
| термодинамика                   | белки и пептиды                    |
| энергетика                      | нуклеиновые кислоты                |
| структура                       | углеводы                           |
| динамика                        | липиды                             |
| спектроскопия                   | стероиды                           |
| электропроводность              | гормоны                            |
| квантовая механика              | витамины                           |
| адсорбция                       | порфины и порфирины                |
| фотохимия                       | ферменты                           |
| лазеры                          |                                    |
| гели                            |                                    |

---

временных учебниках для студентов первого года обучения, как правило, используется смешанный принцип, где наряду с рассмотрением классов органических соединений отдельные главы целиком посвящены фундаментальным механизмам органических реакций (замещения, отщепления и присоединения).

За последние десятилетия за рубежом было опубликовано несколько превосходных учебников по органической химии для студентов первого года обучения:

*A. Streitwieser; C. H. Heathcock, E. Kosower.* Introduction to organic chemistry. Macmillan Publishing Company. N. Y. 4-th Ed. 1992. 1256 p.

*K. P. C. Vollhardt.* Organic chemistry. W. H. Freeman and Co. N. Y., 1987. 1275 p.

*J. McMurry.* Organic chemistry. Brooks/Cole Publishing Company. Monterey; California, 1984. 1167 p.

*L. G. Wade.* Organic chemistry. Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs. New Jersey, 1987. 1377 p.

*T. W. Graham Solomons.* Fundamentals of organic chemistry. John Wiley and Sons. N. Y., 1982. 827 p.

*R. J. Fessenden, J. S. Fessenden.* Organic chemistry. 4-th Ed. Brooks/Cole. California, 1990. 1137 p.

Все эти учебники однотипны по принципу построения, отличаются логикой и глубиной изложения, прекрасным иллюстративным материалом, обилием таблиц с описанием физико-химических свойств органических соединений, а также тщательным отбором экспериментальных данных; специальные разделы отведены биоорганической химии и биохимии и различным видам современной спектроскопии (УФ- и ИК-спектрам, спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии). К сожалению, ни один из этих учебников не переведен на русский язык.

Из вышедших на русском языке нам хотелось бы рекомендовать следующие:

*А. Терней.* Современная органическая химия. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1981.

*Дж. Робертс, М. Касерио.* Основы органической химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1968.

Наиболее острую проблему представляет собой создание современного учебника или учебного пособия, предназначенного для студентов старших курсов, аспирантов и начинающих самостоятельную научно-исследовательскую деятельность молодых ученых. В мировой научно-учебной литературе, по нашему мнению, имеются всего два учебных пособия этого уровня:

*Ф. Керри, Р. Сандберг.* Углубленный курс органической химии. Т. 1, 2. — М.: Химия, 1981 (новое, третье издание не было переведено: *F. A. Carey, R. J. Sandberg.* Advanced organic chemistry. Part «A» and «B». Plenum Press. N. Y.; L., 1990).

*Дж. Марч.* Органическая химия. Т. 1–4. — М.: Мир. 1987–1988<sup>1</sup>.

Эти учебные пособия для углубленного изучения органической химии могут быть полезны аспирантам и молодым научным сотрудникам, но в первую очередь они предназначены для преподавателей с целью обновления, реорганизации и углубления собственных знаний.

Предлагаемый вниманию читателя учебник написан для студентов; в особенности он будет полезен старшекурсникам, аспирантам и молодым научным сотрудникам, избравшим органическую химию своей специальностью. Безусловно по нему смогут учиться и студенты первого года обучения по органической химии.

Мы старались придерживаться классического типа организации материала: в соответствии с классами органических соединений.

<sup>1</sup> Готовится к изданию перевод 6-го (последнего) издания этой книги: Смит М., Марч Дж. Органическая химия Марча: Пер. с англ. В 4-х томах. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

Однако, учитывая специфику аспирантской подготовки, мы включили в книгу ряд глав, посвященных различным проблемам физической органической химии. Интерпретация данных по реакционной способности и механизмам реакций органических соединений проводится здесь на основе двух принципиально разных теорий: теории электронных смещений, что традиционно для всех учебников, и теории молекулярных орбиталей, которая игнорируется в подавляющем большинстве учебников и учебных пособий. Это составляет главное теоретическое отличие данной книги от всех других изданий учебного характера.

Другое важное отличие нашего учебника заключается в том, что мы включили несколько глав, посвященных металлоорганическим соединениям переходных металлов и их роли в современном катализе, теоретическим и синтетическим аспектам большой группы так называемых перциклических реакций, крупнотоннажному промышленному органическому синтезу и, что очень важно, стратегии современного органического синтеза. В специальных главах подробно и углубленно рассматриваются наиболее кардинальные проблемы физической органической химии: нуклеофильное и электрофильное замещение у насыщенного атома углерода и в ароматическом ряду, реакции элиминирования, а также целый спектр гомолитических реакций.

Учебник выходит в свет в четырех частях. В часть 1 вошли главы 1–7. Главы 1 и 2 целиком посвящены теоретическим проблемам органической химии. В них подробно рассматривается теория атомных и молекулярных орбиталей простых и сложных молекул, содержащих как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -связи. В главе 2 излагаются основные принципы теории электронных смещений, основанной на индуктивном и мезомерном эффектах различных группировок. В главе 3 рассматриваются кислотно-основные свойства органических соединений в растворе и в газовой фазе. Подробно анализируются C–H-, N–H- и O–H-кислотность и ее зависимость от структурных факторов и природы растворителя. В главах 4–7 рассматриваются свойства алканов, алкенов, алкинов и диенов углеводородов алифатического ряда. В главе 4 обсуждаются не только радикальные, но и ионные реакции алканов. В главах 5, 6 и 7 основное внимание сконцентрировано на реакциях электрофильного и гомолитического присоединения к кратным связям, присоединения карбенов, а также на реакциях окисления и гидроборирования; полимеризация ненасыщенных соединений и миграция кратной связи по углерод-углеродной цепи представлена в сжатой форме.

В часть 2 вошли главы 8–15. Глава 8 целиком посвящена стереохимии органических соединений, различным типам хиральности соединений углерода и методам разделения оптически активных соединений на энантиомеры. Здесь же подробно рассмотрена актуальная проблема органической химии — асимметрический синтез сложных молекул со строго определенным положением заместителей и функциональных групп у хирального атома углерода. В главе 9 собраны данные по одной из центральных проблем физической органической химии — механизмам замещения у насыщенного атома углерода; подробно и всесторонне обсуждаются моно- и бимолекулярный механизм замещения, понятие нуклеофильности и роль различного типа ионных пар в реакциях сольволиза. В главе 10 рассматриваются механизмы реакций элиминирования, включая важнейшие вопросы — направление и стереохимия элиминирования, причем особо обсуждаются конфигурации образующегося алкена, а также конкуренция процессов замещения и элиминирования. Глава 11 посвящена разнообразным реакциям спиртов, оксиранов, простых эфиров и их сернистых аналогов.

Блок глав 12–15 отведен современным концепциям ароматичности и реакционной способности ароматических соединений. В главе 12 рассматриваются теоретические основы концепции ароматичности для разнообразных моно- и полициклических ароматических углеводородов, катионов и анионов и их гетероаналогов. В главе 13 внимание целиком сосредоточено на разнообразной и хорошо изученной группе реакций электрофильного ароматического замещения. Глава 14 посвящена родственным процессам гомолитического замещения и в более широком смысле химии свободных радикалов. В главе 15 анализируются механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения (по непонятным причинам эта тема не включается в другие современные учебники, и нами, по-видимому, впервые в учебной литературе предпринята попытка рассмотреть этот важный раздел физической органической химии).

В часть 3 вошли главы 16–22. Главы 16–18 посвящены химии карбонильных соединений (химии альдегидов и кетонов — главы 16 и 17). Большинство реакций этих соединений собрано в главе 16, а химия енолят-ионов, самих енолов и разнообразные конденсации с их участием рассмотрены в главе 17. Глава 18 посвящена разнообразным реакциям карбоновых кислот и их производных. В главах 19 и 20 собраны все необходимые сведения по азотсодержащим органическим соединениям: аминам, нитро-, diaзосоединениям и азидам, а в главе 21 — сведения по фенолам. В главе 22 приведен материал по химии циклоалканов и их производных; особое внимание уделено конформациям циклов и связи конформационного

состояния с реакционной способностью, а также аномерному эффекту и трансаннулярным реакциям в средних циклах.

В часть 4 вошли главы 23–29. Тесно связанные между собой главы 23 и 24 посвящены химии металлоорганических соединений непереходных металлов и подробному анализу механизма электрофильного замещения у насыщенного атома углерода (эта проблема отсутствует в современных курсах органической химии любого уровня обучения, несмотря на то что по работам последних 30 лет XX в. создана стройная теория электрофильного замещения у насыщенного атома углерода). Обширная глава 25 посвящена подробному описанию перициклических реакций, подчиняющихся концепции сохранения орбитальной симметрии. В главе 26 рассмотрен с общих позиций механизм разнообразных сигматропных перегруппировок, разбросанных по многим ранним главам. Особое положение занимает 27 глава, посвященная строению, синтезу и реакционной способности металлоорганических соединений переходных металлов. Важно, что здесь обсуждается интересный материал по гомогенному металлокомплексному катализу, реакциям гидрирования, метатезису алкенов и кросс-сочетанию на комплексах переходных металлов.

Две заключительные главы книги, как бы стоят особняком и не связаны с предыдущими главами. Тем не менее мы сочли целесообразным включить их в нашу книгу, поскольку здесь содержится очень важная информация (в ознакомительном плане) по промышленному органическому синтезу, а также по тактике и стратегии органического синтеза. Глава 28 посвящена крупнотоннажному производству наиболее ценных в практическом отношении органических соединений: этилена, пропилена, бутадиена, бензола, толуола, фенола, анилина и т. д., а также производству на их основе разнообразных полимеров, синтетических волокон, пластификаторов и других ценных материалов. В заключительной 29 главе, написанной по нашему предложению нашей коллегой В. П. Дядченко, излагается современная концепция тактики и стратегии синтеза сложных молекул на основе метода расчленения, выбора необходимых трансформов, ретронов и синтонов и способов связывания синтонов друг с другом.

Мы хотим предупредить читателя, что некоторые темы по тем или иным причинам не вошли в данный учебник. Это прежде всего относится к применению спектроскопических методов в органической химии. Специальные разделы или главы по УФ, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии имеются практически в каждом учебнике первого года обучения, и мы сочли возможным не включать их в наш учебник. Более глубокие знания по

спектроскопии можно приобрести не из учебника по общему курсу органической химии, а из монографий или учебных пособий<sup>1</sup>, посвященных тому или иному виду спектроскопии. Та же концепция была принята нами относительно биоорганической химии углеводов, липидов, пептидов, белков и нуклеиновых кислот, подробные сведения о которых можно найти в учебниках по биоорганической химии. Мы намеренно отказались от обсуждения гетероциклических соединений, что потребовало бы написания еще одного тома. Химия гетероциклических соединений превосходно изложена в монографии Дж. Джоуля и Г. Смита [Химия гетероциклических соединений: пер. с англ., 2-е изд. — М.: Мир, 2004].

Авторы с благодарностью примут критические замечания по любой из проблем, затронутых в учебнике. Мы считаем своим приятным долгом выразить признательность сотрудникам кафедры органической химии химического факультета МГУ за большую помощь при подготовке книги к печати.

## К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ ПЕРВОГО ТОМА

Третье издание этой книги выходит в свет, когда, к сожалению, ушли из жизни все ее авторы. Память о них остается, и мы решили обойтись без траурных рамок. Коллеги никогда не забудут то время, когда в течение шести с половиной лет этот творческий коллектив с огромным увлечением работал над книгой, иногда по 12–16 часов в сутки, причем периоды вдохновения и энтузиазма всегда возвращались после упадка сил из-за больших перегрузок.

Скончался также первый рецензент этого учебника профессор Тимирязевской сельскохозяйственной академии Виктор Леонидович Дрозд.

Все эти люди были настоящими учеными, которые внесли заметный вклад в развитие органической химии в России. Они по праву заслужили благодарность своих учеников.

*Н. А. Гайдай  
М. Е. Иванова  
Т. О. Реутова*

*Москва, 10 октября 2006 г.*

---

<sup>1</sup> См., например, Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 493 с.: ил.

## АТОМНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Уравнение Шредингера .....  | 16 |
| 1.2. Интерпретация физического смысла волновой функции .....             | 18 |
| 1.3. Квантование .....   | 19 |
| 1.4. Атомные орбитали .....  | 20 |
| 1.4.1. Орбитали атома водорода .....                                     | 20 |
| 1.4.2. Размеры атомных орбиталей .....                                   | 26 |
| 1.4.3. Строение многоэлектронных атомов .....                            | 26 |
| 1.5. Молекулярные орбитали иона $H_2^+$ .....                            | 29 |
| 1.5.1. Линейные комбинации атомных орбиталей .....                       | 29 |
| 1.5.2. Связывающие и разрыхляющие орбитали .....                         | 32 |
| 1.6. Гомоядерные двухатомные молекулы .....                              | 34 |
| 1.7. Гетероядерные двухатомные молекулы .....                            | 41 |
| 1.8. Гибридизация и форма многоатомных молекул .....                     | 43 |
| 1.8.1. Гибридизация .....  | 43 |
| 1.8.2. Форма молекул .....   | 45 |
| 1.9. Форма канонических молекулярных орбиталей .....                     | 49 |
| 1.10. Основные представления о методах расчета молекулярных орбиталей .. | 60 |
| 1.10.1. Метод Хюккеля .....  | 60 |
| 1.10.2. Развитие методов расчета молекулярных орбиталей .....            | 68 |
| 1.11. Спаривание атомных орбиталей .....                                 | 71 |
| 1.11.1. Теория валентных связей .....                                    | 71 |
| 1.11.2. Многоструктурное описание электронного строения молекул ..       | 73 |

Молекулы органических соединений образуются из атомов, расположенных в трехмерном пространстве. Разные атомы образуют разное число связей. Молекулы имеют определенное пространственное строение, которое называют *геометрией молекулы*. Особенности строения каждой конкретной молекулы, прочность связей между составляющими ее атомами объясняются теорией валентности. Основой современной теории валентности является квантовая теория, которая в настоящее время настолько развита, что с помощью ЭВМ можно правильно и достаточно точно предсказать строение небольших несложных молекул. К описанию молекул с позиций квантовой теории существует несколько подходов, однако наиболее широко применяется *теория молекулярных орбиталей* (сокращенно МО), поскольку именно она наиболее эффективна для понимания строения и реакционной способности органических молекул. В этой главе мы рассмотрим строение молекул в рамках теории МО, а в остальных главах применим эту теорию к про-

блемам реакционной способности, стереохимии и селективности в разнообразных органических реакциях. Мы увидим, что теорию молекулярных орбиталей во многих случаях можно успешно применять, пользуясь лишь легко воспринимаемыми «картинками», эскизами МО, почти не используя математический аппарат квантовой теории.

Описание строения молекул, естественно, начинается со строения атомов. Когда-то понятие атома было исключительно химической категорией. Но в XX в. физики «отняли» у химиков атом, обновили его квантовым содержанием, объяснили атомные спектры, изотопию, радиоактивность и другие экспериментальные наблюдения. В начале этой главы мы кратко рассмотрим физические основы теории атома, а затем перейдем к теории образования химической связи и молекулярным орбиталям простейших молекул.

## 1.1. УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА

Ядро занимает лишь незначительную часть общего объема атома, хотя концентрирует почти всю массу атома. Вокруг ядра группируются электроны. Они вносят очень небольшой вклад в общую массу атома, но зато занимают большой объем и обуславливают размеры атома. Главная концепция современной теории микромира состоит в том, что в атомной шкале частицы и волны незаметно переходят друг в друга, т. е. частицы имеют свойства волн, а волны — свойства частиц. Несмотря на то что волновая природа фотонов (т. е. света) была установлена давно, почти никто до 1925 г. не принимал всерьез точку зрения, согласно которой вещество (например, электроны, атомы) подобно волне, а не корпускулярно. Но в 1925 г. Девиссон и Джермер открыли дифракцию (т. е. волновые свойства) электронов на кристаллической решетке. Опыт по дифракции, позднее проведенный с другими частицами, включая молекулярный водород, четко показал, что частицы имеют волновые свойства. В 1924 г. Л. де Бройль предположил, что любая частица, движущаяся с моментом количества движения  $p$ , должна иметь в некотором смысле длину волны, выражаемую как  $\lambda = h/p$ , где  $h$  — постоянная Планка. В 1926 г. Э. Шрёдингер предложил уравнение, которое применимо для любой системы (электрона, движущегося автомобиля и т. д.) и решением которого является волновая функция этой системы.

Можно сказать, что роль уравнения Шрёдингера в квантовой теории такая же, как роль уравнений Ньютона в классической механике: их часто называют «вдохновенными постулатами». Уравнения

Ньютона позволяют рассчитать траекторию частицы, а уравнение Шрёдингера — их волновую функцию.

Интерпретация волновой функции будет дана в следующем разделе, а пока остановимся на вопросе, почему решение уравнения Шрёдингера называется именно волновой, а не какой-либо иной функцией. Для этого напишем уравнение Шрёдингера для простейшего случая частицы, которая может свободно двигаться в одном измерении. Оно имеет вид

$$(-\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V\psi = E\psi,$$

где  $\psi$  — волновая функция;  $V$  — потенциальная энергия частицы в точке  $x$ ;  $E$  — ее полная энергия (кинетическая плюс потенциальная);  $\hbar$  («аш» перечеркнутая) — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $m$  — масса частицы. Предположим, что в какой-то области перемещения потенциальная энергия частицы равна нулю. Тогда в левой части уравнения Шрёдингера пропадет второй член и получится упрощенное уравнение, решением которого будет  $\psi = \exp(ikx)$ , где  $k = \sqrt{2mE/\hbar}$ . Но  $\exp(ikx) = \cos kx + i \sin kx$ , следовательно,  $\psi = \cos kx + i \sin kx$ . Поскольку  $V = 0$ , полная энергия  $E$  будет исключительно кинетической энергией частицы, которая связана с моментом количества движения соотношением  $E = p^2/2m$ , откуда  $p = \sqrt{2mE}$ . Сопоставление этой формулы с написанным выше выражением для  $k$  дает момент количества движения частицы  $p = k\hbar$ . Известно, что стандартная форма гармонической волны имеет вид  $\cos(2\pi x/\lambda)$ , а в выражение для волновой функции входит  $\cos(kx)$ . Следовательно,  $\cos kx$  (или  $\sin kx$ ) можно представить как волну с длиной  $\lambda = 2\pi/k$ . Комбинируя выражения для  $p$  и  $\lambda$ , получим соотношение де Бройля:  $p = k\hbar = (2\pi/\lambda)(\hbar/2\pi) = h/\lambda$ . Таким образом, решение уравнения Шрёдингера сводится к волнам де Бройля, существование которых экспериментально доказано в опытах по дифракции вещества, поэтому оно и было названо волновой функцией.

Легко видеть, что если потенциальная энергия равна нулю, то длина волны частицы равна  $h/p$ . Когда потенциальная энергия отлична от нуля, но имеет постоянную величину, уравнение Шрёдингера превращается в  $(-\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) = (E - V)\psi$ , а решение снова имеет вид  $\exp(ikx)$ , но при этом  $E = \hbar^2 k^2/2m + V$ . Использование соотношения  $k = 2\pi/\lambda$  дает  $\lambda = h/\sqrt{2m(E - V)}$ . Из этого уравнения следует, что для постоянной полной энергии с ростом  $V$  величина  $E - V$  уменьшается и поэтому длина волны растет до тех пор, пока не достигнет бесконечного значения при  $E = V$ . Но  $(E - V)$  — это кинетическая энергия частицы. Следовательно, с понижением кинетической энергии длина волны

де Бройля растет и для состояния покоя достигает бесконечного значения. Анализ уравнения Шрёдингера, представляющего собой дифференциальное уравнение второго порядка, показывает, что оно имеет бесконечное число решений, т. е. энергия частицы  $E$  может принимать любые значения. Однако энергия квантована, поэтому некоторые решения необходимо обязательно исключить. Для этого сначала нужно придать физический смысл волновой функции  $\psi$ .

## 1.2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФИЗИЧЕСКОГО СМЫСЛА ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Явного физического смысла решения ( $\psi$ ) уравнения Шрёдингера не имеют. Смысл имеет квадрат волновой функции  $\psi^2$ . Интерпретация волновой функции  $\psi$  была дана М. Борном по аналогии с волновой оптикой, в которой квадрат амплитуды электромагнитной волны рассматривается как интенсивность электромагнитного излучения. В корпускулярной теории света интенсивность — это число имеющихся фотонов, т. е. интенсивное монохроматическое излучение соответствует большому числу фотонов (каждый с энергией  $h\nu$ ), а малоинтенсивное — небольшому числу таких фотонов.

Аналогия для частиц состоит в том, что волновую функцию частицы можно рассматривать как амплитуду, квадрат которой есть вероятность обнаружить эту частицу в каждой точке пространства. Например, для электрона  $\psi^2 dx$  — это величина, пропорциональная вероятности обнаружить электрон в бесконечно малом промежутке между  $x$  и  $x + dx$ ;  $\psi^2(r) d\tau$  — вероятность обнаружить электрон в бесконечно малом объеме пространства  $d\tau$ , расположенном на расстоянии  $r$  от центра координат (который обычно помещают в центре ядра). Вероятностная интерпретация волновой функции означает, что нельзя сказать в точности, где находится частица, например электрон. Можно говорить лишь о вероятности ее нахождения в различных областях пространства.

Лучше всего это проиллюстрировать на конкретном примере. Возьмем атом водорода в низшем (основном) состоянии. Для этого случая решение уравнения Шрёдингера приводит к волновой функции вида  $\psi = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r/a_0)$ , где  $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$  — радиус Бора,  $r$  — расстояние от центра ядра. С помощью этого уравнения можно рассчитать, что вероятность (пропорциональная  $\psi^2$ ) найти электрон внутри небольшой сферы объемом  $1 \text{ пм}^3$  (около  $1/100$  объема атома) в точке, отстоящей на  $0,5 \text{ \AA}$  от ядра, составляет 15% от вероятности найти электрон у самого ядра, а вероятность найти

электрон на расстоянии 1 мм от ядра столь мала ( $10^{-2 \cdot 10^7}$ ), что ею можно полностью пренебречь. Однако конечная вероятность найти электрон даже в 1 км от ядра не равна нулю.

### 1.3. КВАНТОВАНИЕ

Любое свойство объекта, любое явление квантовано, все в мире квантовано, включая само пространство. В этом заключается основной принцип квантовой механики. Энергия объекта не может измениться на произвольную величину. Объект может обладать лишь определенными значениями энергии, и нельзя сделать так, чтобы он имел какую-то промежуточную энергию. Это, между прочим, и явилось причиной введения уравнения Шрёдингера, которое вместе с изложенной выше интерпретацией волновой функции успешно объясняет квантование энергии. В разделе 1.1 указывалось, что для согласия с принципом квантования некоторые из бесконечного числа решений уравнения Шрёдингера нужно исключить. Это можно сделать на основе вероятностной интерпретации волновой функции.

Ограничение на волновые функции можно наложить с помощью простого заключения, состоящего в том, что если  $\psi^2 dx$  или  $\psi^2 d\tau$  есть вероятность найти частицу в области  $dx$  или  $d\tau$ , то сумма таких вероятностей по всему пространству должна быть равна единице. Это следует из того, что частица, если она существует, определено где-то находится, пусть даже она «размыта» по всей Вселенной. Таким образом, возникает *критерий полной вероятности* (по-иному его называют «*условие нормировки*»), который налагает жесткие ограничения на волновые функции, ибо ему удовлетворяют не все решения уравнения Шрёдингера, а только волновые функции, нормированные к единице, когда  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dx = 1$  для одномерного движения или  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 d\tau = 1$  для трехмерного движения, где  $x$  — длина, а  $\tau$  — объем.

Чтобы пояснить это, опять обратимся к атому водорода. В основном состоянии волновая функция пропорциональна  $\exp(-r/a_0)$  (см. предыдущий раздел), т. е. спадает по экспоненциальному закону при удалении от ядра. Однако интегрируя по всему пространству, можно вычислить, что условию нормировки, т. е. критерию полной вероятности, удовлетворяют не любые коэффициенты пропорциональности  $A$  в уравнении  $\psi = A \exp(-r/a_0)$ , а только один (называемый нормировочным множителем  $N$ ),  $A = N = (1/\pi a_0^3)^{1/2}$ , который и был использован в предыдущем разделе при расчетах вероятности найти электрон на разных расстояниях от ядра. При

других значениях  $A$  критерий полной вероятности не соблюдается и эти решения уравнения Шрёдингера неприемлемы. Если эти решения неприемлемы, их отбрасывают и тогда в уравнении Шрёдингера полная энергия  $E$  электрона в атоме водорода не может иметь значения, соответствующие этим неприемлемым решениям. Так мы приходим к квантованию и теперь должны заявить, что возможны только некоторые значения энергии электрона в атоме водорода, поскольку другие значения соответствуют неверным свойствам распределения электрона в пространстве.

## 1.4. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

### 1.4.1. ОРБИТАЛИ АТОМА ВОДОРОДА

Когда рассматриваются волновые функции для электронов в отдельных атомах, эти функции называют *атомными орбиталями* (сокращенно АО). Экспериментальные доказательства существования атомных орбиталей можно получить из атомных спектров. Например, при электрическом разряде в газообразном водороде молекулы  $H_2$  диссоциируют на атомы, а атомы испускают свет строго определенных частот, которые группируются сериями: в видимой области (так называемая серия Бальмера), ультрафиолетовой (серия Лаймана), инфракрасной (серия Пашена). Еще в доквантовый период было замечено, что все серии удовлетворяют простому уравнению  $1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ , в котором  $\lambda$  — длина волны испускаемого света,  $R$  — постоянная Ридберга,  $n_1$  и  $n_2$  — *целые положительные числа*. Для серии Лаймана  $n_1 = 1$ , для серии Бальмера  $n_1 = 2$ , для серии Пашена  $n_1 = 3$  ( $n_1$  относится к первой линии серии). Для других линий в каждой серии  $n_2 = n_1 + 1$  (для второй),  $n_2 = n_1 + 2$  (для третьей),  $n_2 = n_1 + 3$  (для четвертой) и т. д. Таким образом, налицо явный признак квантования частоты испускаемого света.

Атом водорода трехмерен, поэтому уравнение Шрёдингера должно включать кинетическую энергию во всех трех измерениях и будет иметь несколько более сложный вид, чем представленное в разделе 1.1 этой главы уравнение для одномерного движения. При его решении с наложением граничных условий, которые вытекают из вероятностной интерпретации волновой функции, были получены следующие выводы.

1. Необходимо принять, что существуют три безразмерных квантовых числа, которые обозначают символами  $n$ ,  $l$  и  $m$ . Появление квантового числа  $n$  вызвано тем, что электрон может менять свое расстояние от ядра. Квантовые числа  $l$  и  $m$  связаны с угловым

моментом количества движения электрона, который может вращаться вокруг ядра в трех измерениях. Число  $l$  характеризует величину углового момента, а число  $m$  — ориентацию углового момента в пространстве, так как угловой момент — векторная величина. Допустимыми значениями квантовых чисел, которые вытекают из граничных условий, являются  $n = 1, 2, 3 \dots$ ;

$$l = 0, 1, 2 \dots (n - 1);$$

$$m = l, (l - 1), (l - 2) \dots, -l.$$

2. Энергия электрона, вообще говоря, должна зависеть от всех трех квантовых чисел, или, по крайней мере, от двух, однако уникальной особенностью атома водорода (но не других атомов) является то, что энергия электрона зависит только от  $n$ . По этой причине  $n$  называется *главным квантовым числом*. (Так, для  $n = 3$   $l$  может принимать значения 0, 1 и 2, но энергия электрона остается постоянной.) Разрешенными энергиями будут энергии, имеющие вид  $E_n = R/n^2$ .

Спектр атомарного водорода теперь можно объяснить, предположив, что, как только электрон переходит из состояния с главным квантовым числом  $n_2$  и энергией  $R/n_2^2$  в состояние с главным квантовым числом  $n_1$  и энергией  $R/n_1^2$ , он излучает разность энергий в виде фотона с энергией  $h\nu$  и частотой  $\nu$ . Согласно закону сохранения энергии,  $h\nu = R/n_1^2 - R/n_2^2$ , что в точности соответствует экспериментальным наблюдениям.

Атомные орбитали атома водорода имеют очень важное значение, так как они показывают, как распределен электрон (или электронная плотность) в пространстве. Амплитуда АО  $\psi(r)$  различна в разных местах пространства, а вероятность нахождения электрона в некоторой бесконечно малой области  $d\tau$  вокруг точки  $r$  составляет  $[\psi(r)]^2 d\tau$ . Пространственное распределение электрона можно изобразить путем указания величины  $[\psi(r)]^2$  с помощью разной плотности штриховки на диаграмме. Распределение плотности в некоторых АО водорода представлено на рис. 1.1.

Орбиталь основного состояния атома водорода очень проста: она сферически симметрична и ее плотность экспоненциально спадает по мере удаления от ядра (с. 14). Следовательно, наиболее вероятно найти электрон около ядра, где  $\psi$  и, таким образом,  $\psi^2$  максимальны. Это согласуется с представлением, что электрон для достижения наименьшей потенциальной энергии должен стремиться к ядру. Однако орбиталь не совсем «прижата» к ядру, а распространяется и на области, достаточно удаленные от него. Такая ситуация возникает вследствие того, что большое значение имеет не только потенциальная, но и кинетическая энергия электрона. Последнюю

нельзя представить как кинетическую энергию движения по орбите вокруг ядра, которая приводит к появлению центробежной силы, удерживающей электрон вдали от ядра, поскольку угловой момент электрона в основном состоянии атома водорода равен нулю. (При  $n = 1$  может быть только одно квантовое число величины углового момента:  $l = 0$ , и, следовательно, величина углового момента  $[l(l + 1)]^{1/2} \hbar$  равна нулю.) Таким образом, в классическом понимании электрон в основном состоянии атома водорода как бы не вращается вокруг ядра, а просто качается вдоль радиуса. С этим и связана его кинетическая энергия. С точки зрения квантовой теории кинетическая энергия электрона связана с длиной волны электрона, распространяющейся в радиальном направлении. Если орбиталь «поджимается» к ядру, длина волны в радиальном направлении неизбежно уменьшается и поэтому кинетическая энергия возрастает (разд. 1.1). Реальная орбиталь является результатом компромисса между умеренно низкой потенциальной энергией и умеренно высокой кинетической энергией. Ближе к ядру электронная плотность выше, но она имеется и на удаленном от ядра расстоянии.

Все орбитали с нулевым угловым моментом называются  $s$ -орбиталями.  $s$ -Орбиталь низшей энергии ( $n = 1, l = 0, m = 0$ ) называется  $1s$ -орбиталью. Если  $n = 2$  и  $l = 0$ , то это  $2s$ -орбиталь. Ее энергия выше, чем энергия  $1s$ -орбитали, по двум причинам. Во-первых, она имеет радиальный узел (рис. 1.2), представляющий собой сферическую поверхность, внутри и снаружи которой волновая функция имеет разные знаки, и на самой этой поверхности электронная плотность равна нулю. Появление узлов на любой орбитали повышает энергию электрона, занимающего эту орбиталь, и чем больше узлов, тем энергия орбитали выше. Это связано с тем, что с увеличением числа узлов длина волны электрона становится короче т. е. большее число полуволн приходится на одну и ту же область пространства и поэтому его кинетическая энергия возрастает. Во-вторых, повышение энергии  $2s$ -орбитали по сравнению с  $1s$ -орбиталью связано с тем, что  $2s$ -орбиталь простирается на расстояние, более далекое от ядра, и поэтому потенциальная энергия электрона на ней выше, чем на  $1s$ -орбитали. Аналогичные замечания можно сделать и относительно более высоко лежащих  $s$ -орбиталей:  $3s, 4s$  и т. д.

Если  $n = 1$ , единственным значением, разрешенным для  $l$ , является нуль, но если  $n = 2$ , квантовое число орбитального углового момента может принимать значения 0 ( $2s$ -орбиталь) или 1. Если  $l = 1$ , атомные орбитали носят название  $p$ -орбиталей. При  $n = 2$  и  $l = 1$  мы имеем  $2p$ -орбиталь. Она отличается от  $2s$ -орбитали тем, что занимающий ее электрон обладает орбитальным угловым

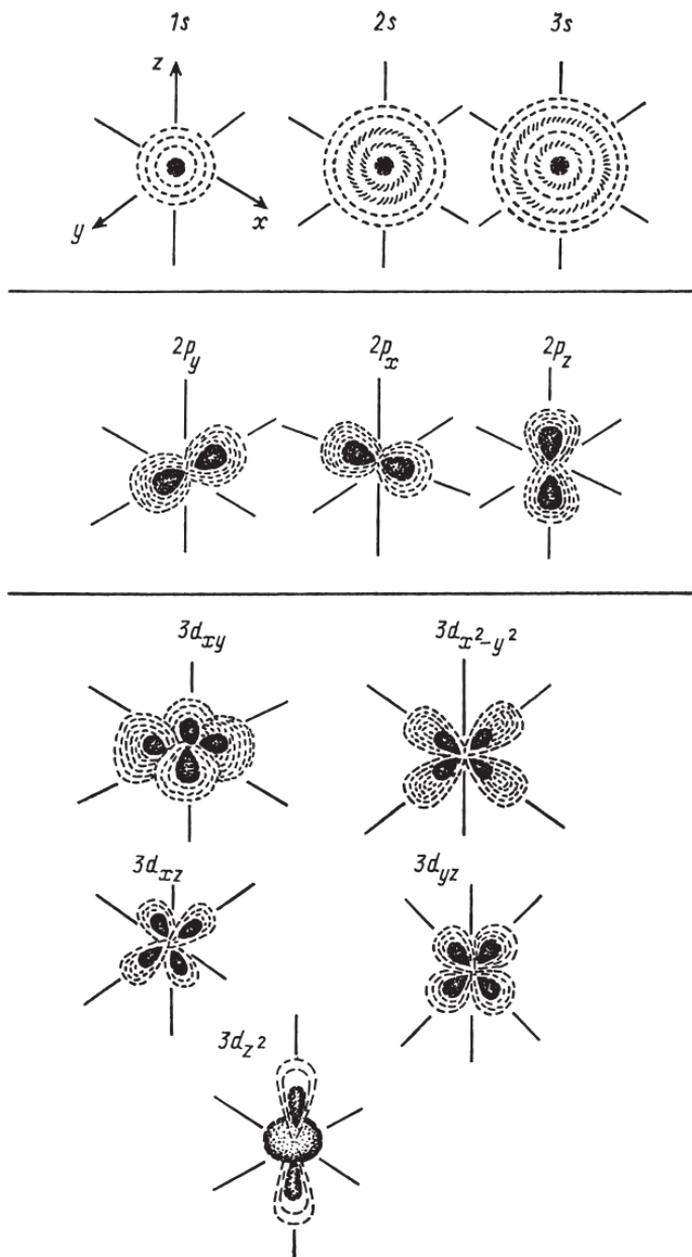


Рис. 1.1. Распределение плотности некоторых атомных орбиталей атома водорода в пространстве

моментом величиной  $\sqrt{2\hbar}$ . Угловым момент является следствием наличия углового узла (рис. 1.2), который, как говорят, «вводит кривизну в угловое изменение волновой функции» (шар превраща-

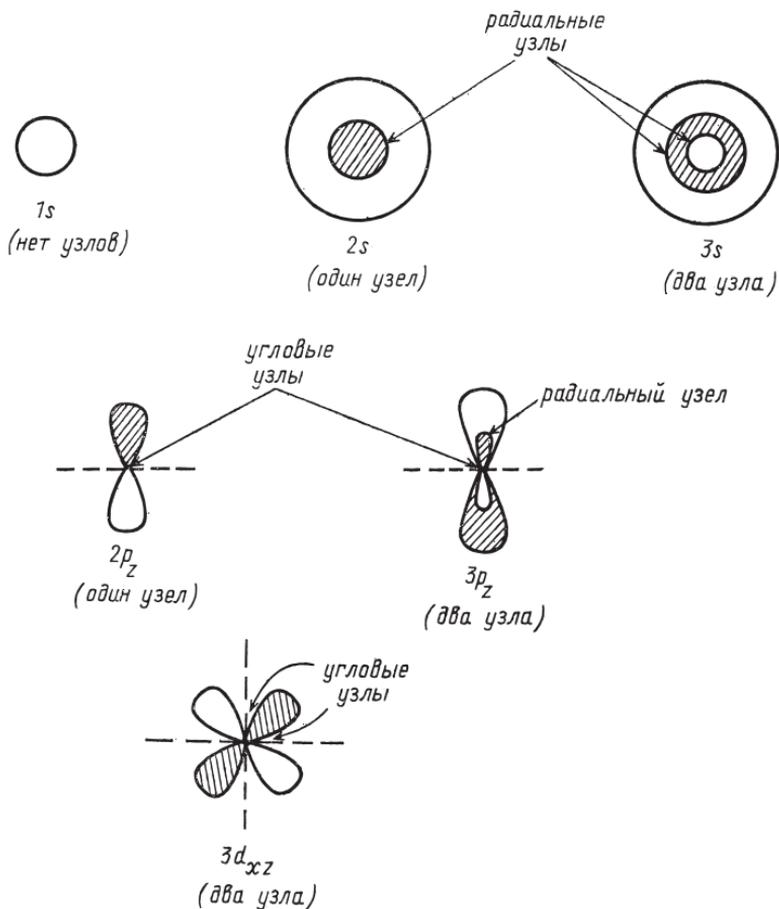


Рис. 1.2. Узловые свойства и симметрия атомных орбиталей. Орбиталь с  $n = 1$  не имеет узлов. Орбитали с  $n = 2$  имеют один узел, с  $n = 3$  — два узла и т. д. Относительно операции симметрии инверсии (центр инверсии совпадает с центром ядра) все  $s$ -орбитали симметричны, все  $p$ -орбитали антисимметричны, все  $d$ -орбитали снова симметричны и т. д.

ется в гантель). Наличие орбитального углового момента оказывает сильное влияние на радиальную форму орбитали. В то время как все  $s$ -орбитали у ядра имеют ненулевое значение,  $p$ -орбитали там отсутствуют. Это можно представить как отбрасывание электрона от ядра орбитальным угловым моментом. Сила кулоновского притяжения электрона к ядру пропорциональна  $1/r^2$ , где  $r$  — расстояние от ядра, а центробежная сила, отталкивающая электроны от ядра, пропорциональна  $J^2/r^3$  ( $J$  — угловой момент). Поэтому, если угловой момент  $J \neq 0$ , при очень малых  $r$  центробежная сила превосходит кулоновскую. Этот центробежный эффект проявляется

также в АО с  $l = 2$ , которые называются  $d$ -орбиталями,  $l = 3$  ( $f$ -орбитали) и более высоких орбиталях ( $g$ -,  $h$ -,  $j$ -орбитали). Все эти орбитали, из-за того, что  $l \neq 0$ , имеют нулевую амплитуду у ядра и, следовательно, вероятность обнаружить там электрон равна нулю.

У  $2p$ -орбитали нет радиального узла, но  $3p$ -орбиталь его имеет. Эскизы нижних атомных орбиталей; иллюстрирующие узловые свойства и симметрию АО (но не вероятностное распределение электрона внутри орбитали, как на рис. 1.1), приведены на рис. 1.2. Светлые и затемненные области — это места, где волновая функция имеет разные знаки. Поскольку выбор знака произволен, безразлично, будем ли мы соотносить затемнение области с положительным, а светлые области с отрицательным знаком волновой функции, или наоборот. Граница между светлой и темной областями орбиталей — это узел, т. е. то место, где волновая функция равна нулю, или, другими словами, место, где волновая функция меняет знак на противоположный. Чем больше узлов, тем выше энергия электрона, занимающего данную АО.

Поскольку для  $p$ -орбиталей  $l = 1$ , квантовое число  $m$  может принимать значения  $+1$ ,  $0$  и  $-1$  (с. 21). Разные значения  $m$  соответствуют орбиталям с различными ориентациями орбитального углового момента.  $p$ -Орбиталь с  $m = 0$  имеет нулевую проекцию углового момента на ось  $z$  (рис. 1.2), и по этой причине ее называют  $p_z$ -орбиталью. Вид  $p_z$ -орбитали (см. рис. 1.1 и 1.2) говорит о том, что электронная плотность «собрана в заводы» вдоль оси  $z$ . В этом случае существует горизонтальная узловая плоскость, проходящая через ядро, и вероятность найти электрон в этой плоскости равна нулю. Две другие  $p$ -орбитали можно представить аналогичными картинками с ориентацией «лопастей» вдоль осей  $x$  и  $y$  (см. рис. 1.1), поэтому они называются  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями.

Если  $n = 3$ , то  $l$  может принимать значения  $0$ ,  $1$  и  $2$ . Это приводит к одной  $3s$ -орбитали, трем  $3p$ -орбиталям и пяти  $3d$ -орбиталям.  $3d$ -Орбиталей пять, поскольку при  $l = 2$   $m$  может принимать значения  $2$ ,  $1$ ,  $0$ ,  $-1$  и  $-2$ . Все  $3d$ -орбитали имеют нулевую амплитуду у ядра. У них нет радиальных узлов (у  $4d$ -орбиталей радиальные узлы появляются), но у каждой есть две узловые плоскости (см. рис. 1.2).

Выше было сказано, что энергия электрона в атоме водорода зависит от главного квантового числа орбитали, которую он занимает, и не зависит от его орбитального углового момента. Таким образом, в атоме водорода электрон на  $2s$ -орбитали имеет ту же энергию, что и на любой из трех  $2p$ -орбиталей. Если различные орбитали имеют одинаковую энергию, они называются

*вырожденными*. Вырождение атома водорода предоставляет собой нечто исключительное и в физике объясняется особой формой его кулоновского потенциала.

### 1.4.2. РАЗМЕРЫ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Скорость многих реакций органических соединений зависит от того, насколько эффективно взаимодействуют, т. е. перекрываются, молекулярные орбитали реагентов. Объемистые группы (например, *трет*-бутильная) препятствуют сближению реагентов, снижают степень взаимодействия орбиталей (иногда до нуля) и поэтому затрудняют реакцию. Для оценки стерических эффектов необходимо иметь представление о том, каковы размеры орбиталей и насколько далеко они распространяются от ядра. Поскольку молекулярные орбитали получаются из атомных орбиталей (разд. 1.5), размеры атомных орбиталей играют решающую роль. Размеры атомных орбиталей определяют и то, что мы называем «размерами атома».

Каковы, например, размеры атома водорода в его основном электронном состоянии? Можно рассуждать так: поскольку при удалении от ядра орбиталь спадает экспоненциально, атом бесконечно велик, так как амплитуда волновой функции (орбитали) достигает нуля лишь в пределе бесконечного расстояния от ядра. Эта точка зрения принципиально правильна, но вряд ли приемлема для химии.

Другая точка зрения состоит в том, чтобы считать за размер атома радиус, на котором наиболее вероятно найти электрон. Наиболее вероятным радиусом, при котором будет найден электрон, для  $1s$ -орбитали является радиус Бора  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$  (53 пм). Радиус наибольшей вероятности в случае  $2s$ -орбитали водорода имеет величину  $2,76 \text{ \AA}$  (276 пм). Таким образом, с увеличением энергии атома, т. е. при возбуждении, его размеры увеличиваются. По мере увеличения атомного номера ( $Z$ ) элемента орбитали «поджимаются» к ядру и наиболее вероятный радиус будет равен  $53 \text{ пм}/Z$ , где  $Z$  — заряд ядра.

| Атом                            | H    | He   | Li   | Be   | B    | C     | N     | O     | F     | Ne    |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Наиболее вероятный радиус       |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
| $1s$ -орбитали ( $\text{\AA}$ ) | 0,53 | 0,26 | 0,18 | 0,13 | 0,11 | 0,088 | 0,076 | 0,066 | 0,059 | 0,053 |

Таким образом,  $1s$ -орбиталь атома углерода в 6 раз меньше  $1s$ -орбитали атома водорода.

### 1.4.3. СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Для всех других атомов, кроме водорода, уравнение Шрёдингера исключительно сложно, так как все электроны взаимодействуют

друг с другом, что необходимо учесть. Даже для гелия нельзя дать аналитическое выражение для орбиталей и приходится прибегать к численным решениям с помощью ЭВМ (получают так называемые орбитали самосогласованного поля). Однако чтобы понять электронную структуру сложных атомов, достаточно воспользоваться значительно более простым качественным методом, который основан на орбиталях, уже найденных для атома водорода.

Основное состояние атома водорода имеет электронную конфигурацию<sup>1</sup>  $1s$ , т. е. единственный электрон занимает  $1s$ -орбиталь. У гелия два электрона. Если взять ядро атома гелия ( $Z = 2$ ) и сначала добавить к нему один электрон, то этот электрон займет  $1s$ -орбиталь, которая будет отличаться от  $1s$ -орбитали атома водорода лишь меньшими размерами, т. е. меньшей диффузностью, так как больший ядерный заряд притягивает электрон ближе к ядру (наиболее вероятный радиус  $\text{He}^+$  равен  $a_0/Z = 0,53/2 = 0,26 \text{ \AA}$ ). Если затем добавить второй электрон, то получится нейтральный атом He, энергия которого будет наименьшей в том случае, когда второй электрон займет также  $1s$ -орбиталь. Результирующей электронной конфигурацией будет  $1s^2$  (два электрона на  $1s$ -орбитали). Такое описание строения атома He является неточным, поскольку наличие второго электрона искажает орбиталь первого, и наоборот. Электроны взаимодействуют друг с другом, их распределение уже не будет сферически симметричным, а полная энергия атома уже не равна сумме энергий двух электронов, по отдельности занимающих  $1s$ -орбиталь. Тем не менее если притяжение к ядру преобладает над электрон-электронным взаимодействием, искажение орбиталей не будет очень большим. Таким образом, можно считать, что атом гелия имеет конфигурацию  $1s^2$ , в которой два электрона находятся на водородо-подобной  $1s$ -орбитали, «поджатой» к ядру из-за большего его заряда.

Чтобы отличить друг от друга два электрона на  $1s$ -орбитали, необходимо еще одно квантовое число  $s$ , которое называется спином. Спин связан с угловым моментом электрона, вращающегося вокруг собственной оси. Детальный анализ спина электрона носит достаточно утонченный характер, но конечный результат прост: для электрона возможно лишь одно значение  $s = 1/2$ . Спин, а точнее спиновый угловой момент, — это такое же собственное свойство электрона, как его масса или заряд; это фиксированное свойство, характеристика частицы. Спин каждого электрона

---

<sup>1</sup> Под электронной конфигурацией подразумевают определенное распределение электронов по  $(n, l)$ -уровням.

в точности один и тот же, он не может ни увеличиваться, ни уменьшаться. Единственное различие между двумя электронами на  $1s$ -орбитали заключается в различной ориентации спинового углового момента. Величина углового момента относительно оси  $z$  составляет  $m_s\hbar$ , где  $m_s$  равно или  $+1/2$  ( $\alpha$ -спин), или  $-1/2$  ( $\beta$ -спин). Таким образом, из двух электронов на  $1s$ -орбитали один имеет  $\alpha$ -спин, а другой —  $\beta$ -спин, т. е. спины этих электронов антипараллельны или, по-другому, спарены.

В атоме лития первые два электрона занимают  $1s$ -орбиталь, еще более подтянутую к ядру его зарядом ( $Z = 3$ ). Третий электрон не может занять  $1s$ -орбиталь, поскольку существует еще один важный принцип квантовой теории, который запрещает занимать какую-либо орбиталь более чем двум электронам. Этот принцип называется *запретом Паули*, он является ключом к пониманию свойств сложных атомов и его можно сформулировать следующим образом.

**Любая орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, и если ее занимают два электрона, направление их спинов должно быть противоположным.** Запрет Паули относится как к атомным, так и к молекулярным орбиталям.

Принцип Паули запрещает, чтобы третий электрон находился на уже заполненной двумя электронами  $1s$ -орбитали, и поэтому третий электрон занимает следующую орбиталь низшей энергии. Такой орбиталью будет одна из орбиталей с  $n = 2$ . Попадает ли электрон на  $2s$ - или на одну из трех  $2p$ -орбиталей? Выше мы говорили, что в случае атома водорода эти орбитали были вырожденными (имели одну и ту же энергию), однако для лития и других атомов это не так. Причина состоит в том, что присутствие других электронов (на  $1s$ -орбиталях) снимает вырождение, поскольку эти электроны, как говорят, «не находятся в геометрическом центре атома».  $s$ -Электрон характеризуется ненулевой вероятностью быть найденным у ядра, тогда как  $p$ -электрон там встретить нельзя. Следовательно,  $2s$ -электрон, несмотря на противодействие отрицательно заряженного экрана  $1s$ -электронов, все же проникает через этот экран к ядру и находится под воздействием положительного ядерного заряда, тогда как  $2p$ -электрон не проникает через отрицательно заряженный экран. Сумма эффектов экранирования и проникновения приводит к тому, что  $2s$ -электроны по энергии лежат ниже  $2p$ -электронов. Аналогично, для электронов с  $n = 3$  энергия возрастает в ряду  $3s < 3p < 3d$  из-за эффекта проникновения через внутренние оболочки с  $n = 1$  и  $n = 2$ . Другими словами, эффективный ядерный заряд для разных орбиталей не одинаков. Так,  $3p$ -электрон натрия при учете экранирования должен находиться под

воздействием меньшего эффективного ядерного заряда, чем  $3s$ -электрон.

Итак, электронная конфигурация атома лития в основном (низшем) состоянии будет  $1s^2 2s^1$ . Чтобы построить электронную конфигурацию любого атома с номером  $Z$ , нужно представить себе атомные орбитали с последовательностью энергий  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < \dots$  и затем разместить  $Z$  электронов, начиная с орбитали низшей энергии, в соответствии с принципом Паули. Необходимо лишь помнить, что имеется только одна  $1s$ -орбиталь, одна  $2s$ -орбиталь и т. д., но орбиталей типа  $2p$ ,  $3p$  и т. д. по три, орбиталей типа  $3d$ ,  $4d$  и т. д. — по пять, а орбиталей типа  $4f$ ,  $5f$  и т. д. — по семь. Ниже приведены электронные конфигурации основных состояний атомов первых десяти элементов.

|        |        |             |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|--------|--------|-------------|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| H      | He     | Li          | Be          | B                | C                | N                | O                | F                | Ne               |
| $1s^1$ | $1s^2$ | $1s^2 2s^1$ | $1s^2 2s^2$ | $1s^2 2s^2 2p^1$ | $1s^2 2s^2 2p^2$ | $1s^2 2s^2 2p^3$ | $1s^2 2s^2 2p^4$ | $1s^2 2s^2 2p^5$ | $1s^2 2s^2 2p^6$ |

## 1.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ИОНА $\text{H}_2^+$

В предыдущих разделах в качестве простейшей частицы рассматривался атом водорода и описание сложных атомов основывалось на данных, полученных при изучении атома водорода. Теперь на примере наиболее простой молекулы — молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$  — мы сначала выявим наиболее существенные черты теории строения молекул, а затем обсудим более сложные и химически более интересные молекулы.

### 1.5.1. ЛИНЕЙНЫЕ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Ион  $\text{H}_2^+$  состоит из трех частиц: двух протонов и одного электрона. Протоны отталкивают друг друга, но притягивают электрон. Стабильность  $\text{H}_2^+$  должна объясняться балансом между кинетической энергией и энергиями отталкивания и притяжения. Упрощенное рассмотрение иона  $\text{H}_2^+$  основано на приближении Борна—Оппенгеймера, в котором используется тот факт, что оба протона по массе значительно тяжелее (примерно в 2000 раз) одного электрона. Вследствие этого ядра движутся гораздо медленнее, чем электрон, и могут рассматриваться как фиксированные, а электрон — движущимся по всему объему молекулы. Точный расчет показывает, что в то время как электрон проходит расстояние 1 м, ядра передвигаются лишь на 1 мм, и ошибка, связанная с предположением о нахождении ядер на фиксированном расстоянии друг от друга, очень мала. В других молекулах ядра еще тяжелее

и приближение еще более приемлемо. Значение приближения Борна—Оппенгеймера для химии исключительно велико, поскольку оно обосновывает такие понятия, как длина связи, угол между связями, конфигурация, конформация, симметрия ядерного остова, кривая потенциальной энергии и т. п. Приближение Борна—Оппенгеймера значительно упрощает описание иона  $\text{H}_2^+$ , сводя его к уравнению Шрёдингера для одной (а не трех) частицы — электрона в электростатическом поле двух стационарных протонов.

Потенциальная энергия электрона в поле двух протонов А и В пропорциональна  $(1/r_A + 1/r_B)$ , где  $r_A$  и  $r_B$  — расстояния от ядер А и В. Когда электрон находится очень близко к ядру А,  $1/r_2 \gg 1/r_B$ , и тогда уравнение Шрёдингера превращается в уравнение для одного атома водорода, основное состояние которого описывается орбиталью  $\psi_{1s}$  с центром на ядре А ( $1s_A$ ). Если же электрон находится близко к ядру В, уравнение Шрёдингера превращается в уравнение для атома водорода В, в основном состоянии которого электрон находится на орбитали  $1s_B$ . Общее распределение электрона может быть описано волновой функцией:

$$\psi \approx 1s_A + 1s_B.$$

Эта функция подобна атомной орбитали, но распространяется на всю молекулу и поэтому называется *молекулярной орбиталью* (МО). Поскольку молекулярная орбиталь образуется путем сложения двух атомных орбиталей, это приближение известно под названием *линейной комбинации атомных орбиталей*, или *метода ЛКАО*. Метод ЛКАО является только приближением.

Согласно интерпретации волновой функции Борна, вероятность обнаружить электрон в объеме  $d\tau$  в точке  $r$  пропорциональна  $\psi^2(r)d\tau$  и поэтому распределение электрона в молекуле пропорционально

$$(1s_A + 1s_B)^2 d\tau = (1s_A)^2 d\tau + (1s_B)^2 d\tau + 2(1s_A)(1s_B)d\tau.$$

В области вблизи ядра А амплитуда ( $1s_B$ ) мала (рис. 1.3) и вероятность нахождения здесь электрона определяется главным образом  $(1s_A)^2$ ; в области вблизи ядра В вероятность нахождения электрона определяется в основном  $(1s_B)^2$ . Но самая важная особенность МО выявляется при исследовании вероятности нахождения электрона в области между ядрами, где  $1s_A$  и  $1s_B$  имеют примерно равные амплитуды. Вероятность найти электрон в этой области равна сумме вероятности того, что он был бы там, если бы принадлежал атому А (т. е. величине  $(1s_A)^2$  в этой области), вероятности того, что он был бы там, если бы принадлежал атому В ( $(1s_B)^2$ ), и допол-

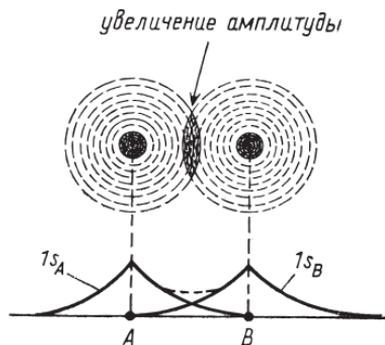


Рис. 1.3. Перекрывание АО, ведущее к связыванию

нительной вероятности, пропорциональной  $2(1s_A)(1s_B)d\tau$ , которая обусловлена третьим членом в выражении для  $\psi^2 d\tau$ . Таким образом, вероятность найти электрон в некоторой точке в межъядерной области увеличена по сравнению с ожидаемой в том случае, если мы просто имеем атом водорода на том же расстоянии от данной точки (рис. 1.3).

Причина этого состоит в том, что орбитали — это волновые функции, т. е. «электронные волны», которые, как и всякие другие волны, могут интерферировать. При интерференции электронных орбиталей  $1s_A$  и  $1s_B$ , каждая из которых в межъядерной области имеет положительную амплитуду, общая амплитуда увеличивается. Таким образом, в области перекрывания происходит как бы «накапливание» электронной плотности.

Общепринятым объяснением существования прочной химической связи является предположение, что накопление электронной плотности в межъядерной области приводит к такому положению электронов, в котором они могут взаимодействовать с обоими ядрами. Это понижает энергию молекулы и делает молекулу стабильной. Однако точные расчеты показывают, что по крайней мере для  $H_2^+$  это объяснение неверно, поскольку сдвиг электронов от ядер в межъядерную область повышает их потенциальную энергию. Согласно современному объяснению, в то время как электроны сдвигаются в межъядерную область, АО «поджимаются» к соответствующим ядрам. Это увеличивает электронно-ядерное притяжение в большей степени, чем оно уменьшается при заполнении межъядерной области, и поэтому потенциальная энергия значительно понижается. При этом кинетическая энергия электрона повышается, но в суммарном эффекте преобладает увеличение электронно-ядерного притяжения, что понижает энергию электрона в ионе  $H_2^+$  и ведет к образованию связи.