

**АКАДЕМИЯ НАУК СССР**  
**Ордена Ленина Институт общей и неорганической**  
**химии им. Н.С.Курнакова.**

**На правах рукописи**

**Сергей Петрович ДОЛИН**

**" Теоретическое исследование электронного**  
**строения окислов и оксианионов непереходных**  
**элементов. "**

**02.00.04 - физическая химия**

**Автореферат**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук.**

**Москва**

**1973**

Работа выполнена в лаборатории строения неорганических соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

М. Е. ДЯТКИНА

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Д. А. Бочвар

доктор химических наук, профессор

К. В. Астахов

Ведущее учреждение:

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1973 г.

Защита состоится \_\_\_\_\_ 1973 г. в II час.  
на заседании Секции строения простых и комплексных соединений  
Ученого Совета ИОНХ АН СССР.

Отзывы и замечания просим направлять по адресу:  
Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ АН СССР

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Ученый секретарь Совета

кандидат химических наук

М. А. ГЛУШКОВА

*М. А. Глушкова*

Настоящая работа продолжает изучение электронного строения многоатомных неорганических соединений в рамках метода молекулярных орбит. Проведенные ранее расчеты МО полигалогенидов, а также тетраэдрических и октаэдрических фторидов непереходных элементов позволили сделать ряд интересных выводов о природе химической связи в этих соединениях. В частности, они показали инертность неподеленных пар фтора к образованию дополнительного донорно-акцепторного взаимодействия, которое приводило бы к повышению кратности связи  $\text{Э} - \text{F}$ , а вычисленные параметры электронной структуры оказались в разумном соответствии с экспериментальными рентгеноспектральными данными и данными по спектрам ЯМР. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны окислы и оксианионы непереходных элементов II и III периодов. Интерес к этим соединениям связан, прежде всего, с выяснением характера связи  $\text{Э} - \text{O}$ : имеется ли в данных системах повышение кратности связей, и если да, то какими взаимодействиями оно обусловлено. Столь же интересным является вопрос о роли вакантных  $3d$ -АО непереходных элементов III периода. По этой причине в настоящей работе помимо получения сведений об энергиях, последовательности и составе МО ставилась цель - изучение вопроса о степени участия  $3d$ -АО в образовании химической связи. Не менее интересным является сопоставление результатов, полученных для оксианионов с данными для фторидов с целью выяснения сходства и отличий связей  $\text{Э} - \text{F}$  и  $\text{Э} - \text{O}$ . Проведение подобного сопоставления должно приводить к достаточно надежным сравнительным выводам, поскольку расчеты выполнялись в одинаковом приближении. За последнее время для оксианионов появился экспериментальный материал как по энергиям, так и по характеру волновых функций электронных уровней, который, в тех случаях когда опытные данные достаточно полны, позволяет независимым способом проконтролировать достоверность полу-

ченных в результате расчета данных. В противном случае, наоборот, результаты расчетов могут служить основой для интерпретации экспериментальных данных. Наличие как опытных, так и расчетных данных может приводить к более детальному выяснению особенностей строения указанных соединений.

Известные в литературе расчеты отдельных систем этого класса не имели систематического характера и были выполнены в различных и не всегда в удовлетворительных приближениях, что не позволяло использовать их для надежных выводов. Поэтому представляется разумным проведение серии сравнительных расчетов достаточно широкого круга сходных систем в рамках единого приближения, поскольку в этом случае можно с большей уверенностью судить об изменениях в электронном строении указанных систем.

Расчеты всех указанных соединений проводились с использованием разработанного в ИОНХ АН СССР и МИТХТ комплекса вычислительных программ для изучения электронного строения неорганических соединений методом ССП-МО-ЛКАО в валентном приближении и пренебрежением двухатомным дифференциальным перекрытанием / ЦДДП /, расчетная схема которого и методика определения входящих параметров излагаются в первой главе диссертации.

В основе указанного варианта метода МО лежат известные уравнения Хартри-Фока-Рутана для систем с закрытыми оболочками:

$$|\hat{F} - \epsilon \hat{S}| \hat{C} = 0 \quad / I /$$

где  $\hat{F}$  - оператор Хартри-Фока-Рутана с элементами  $F_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} I_{pqrs}$ ,  $\epsilon$  - диагональная матрица собственных значений и  $\hat{C}$  - матрица коэффициентов ЛКАО.

Вычислительные трудности, связанные с необходимостью расчета огромного числа молекулярных интегралов в значительной степени устраняется введением валентного приближения и пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием. Первое приближение состоит в искусственном выделении валентного блока в уравнениях /I/, при этом для учета взаимодействия с внутренними электронами необходимо, как было показано Н.М.Клименко, все одноцентровые и одноэлектронные части матричных элементов  $H_{pq}$  и  $I_{pq,rs}$  рассчитывать с АО, ортогонализированными по Шмидту в порядке возрастания главных квантовых чисел к остовам собственных атомов. Остальные части допускают использование неортогонализированных АО. Далее, выражение для потенциала остова

$$\hat{V}_k = -Z_k / R_k + \sum_{i_k} (2J_{i_k} - K_{i_k})$$

/ где суммирование ведется только по внутренним АО  $i_k$  атомов  $k$ / используется только в одноцентровых частях диагональных элементов  $H_{pq}$ . При вычислении недиагональных элементов достаточным является применение более простого выражения -  $\hat{V}_k \approx -Z_k^*/R_k$  / где  $Z_k^*$  - число валентных электронов /.

Проведение расчетов в рамках приближения ПДП, в основе которого лежит предположение о том, что равны нулю все молекулярные интегралы с электронным распределением вида  $(X_{aA} X_{bB})$ , если  $A \neq B$ , позволяет значительно сократить число и типы необходимых в полных расчетах молекулярных интегралов. Поэтому в матрице межэлектронного взаимодействия остаются только все одноцентровые интегралы  $\langle X_{aA} X_{bA} | X_{cA} X_{dA} \rangle$  и двухцентровые интегралы кулоновского типа  $\langle X_{aA} X_{bA} | X_{cB} X_{dB} \rangle$ . Матричные элементы остовной матрицы  $H \langle X_{aA} | 1/r | X_{bA} \rangle$  и  $\langle X_{aA} | 1/r | X_{bB} \rangle$  вычисляются также как и в обычной схеме полного метода Рунана, в то время как для

вычисления  $\chi_{A_1}\chi_{B_2}$  предлагается приближенная формула  $\chi_{A_1}\chi_{B_2} = \beta_{AB} S_{A_1B_2}$ , где  $S_{A_1B_2}$  - интеграл перекрывания, а  $\beta_{AB}$  - коэффициент, одинаковый для всех АО  $\chi_{A_1}$  и  $\chi_{B_2}$  атомов А и В.

В использованном в данной работе варианте метода ПДПД, который был предложен Н.М.Клименко для многоатомных молекул АВС... все матричные элементы, кроме  $\chi_{A_1}\chi_{B_2}$  рассчитываются эмпирически, а последние для каждой неэквивалентной пары атомов находятся из сравнения расчетов соответствующих двухатомных фрагментов АВ, АС... , выполненных в полном варианте метода Рутана и в схеме ПДПД в том же базисе и на расстояниях, равных равновесным расстояниям  $R_{AB}, R_{AC}$  ... . Для каждого фрагмента АВ величины  $\chi_{A_1}\chi_{B_2}$  варьируются таким образом, чтобы максимально приблизить значения орбитальных энергий и элементов матрицы плотности, полученные в схеме ПДПД, к результатам полного расчета в симметрично-ортogonalном базисе.

Также как и при определении параметров  $\beta_{AB}$  в системах  $Zr^{n\pm}$  в случаях, когда двухцентровый фрагмент не обладал заполненной оболочкой, использовались усредненные значения  $\beta_{AB}$ , полученные из расчетов заряженных систем с заполненной оболочкой.

В качестве исходного базиса АО использовался применявшийся ранее для расчетов систем, состоящих из атомов II и III периодов, "комбинированный" базис, в котором  $Zr$  - АО атомов II периода и  $Zr$  - и  $Zr$  - АО атомов III периода строятся из одноэкспонентных, а для  $Zr$  - АО - из двухэкспонентных функций слейтеровского типа. Экспоненты вакантных  $Zr$  - АО определялись оптимизацией полной энергии валентных электронов двухцентровых фрагментов

$30^{h_2}$ , а также систем  $30_4^{h_2}$ .

Проведенные с целью определения оптимальных значений  $\beta_{AB}$  расчеты двухцентровых фрагментов показали, что в схеме ЦДЦ удастся передать положение одноэлектронных уровней с точностью 0.02 - 0.06 ат.ед., а элементы матрицы плотности с меньшей точностью 0.15 - 0.25. При этом наибольшая ошибка обнаруживается при определении положения и состава только уровня  $2s$  в электронной конфигурации фрагмента  $1s^2 2s^2 1p^4 3s^2$  или  $1s^2 2s^2 1p^4 3s^2 2p^4$ . Расчеты в схеме ЦДЦ приводят к систематическому и встречающемуся во всех без исключения системах занижению энергии этого уровня, сопровождающемуся <sup>му</sup>повышением заселенности АО центрального атома и уменьшением вкладов от  $Zp$ -АО кислорода. Необходимо отметить, что указанная особенность относится только к  $h_2$ - и  $h_p$ -АО атомов Э, в то время как заселенности  $3d$ -АО в обоих вариантах расчета оказываются достаточно близкими друг другу.

Во второй главе излагаются результаты расчетов оксидов и оксианионов непереходных элементов II и III периодов, которые включали изоэлектронные серии тригональных оксианионов элементов II периода -  $BO_3^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $NO_3^-$ , тригональных оксианионов элементов III периода -  $SiO_3^{2-}$ ,  $PO_3^-$ ,  $SO_3$  и  $ClO_3^+$ , тетраэдрических оксианионов элементов III периода -  $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $ClO_4^-$ , а также оксидов -  $SiO_2$ ,  $ClO_2^+$ ,  $ClO_2^-$  и др. В табл. I - 4 приведены результаты расчетов МО для одной из указанных выше систем из каждой изоэлектронной серии.

Данные по энергиям и составу полученных для тригональных оксианионов элементов II периода валентных уровней позволяют разделить их на четыре основные группы. К первой из них относятся две наиболее глуболежащие МО -  $1A_1'$  и  $1A_1$ . Поскольку вклады

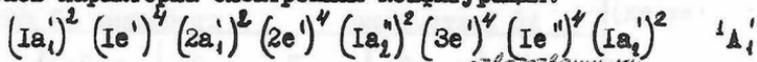
от  $2p$  -AO кислорода невелики, эта MO имеет ярко выраженный  $S$ -характер, и при переходе от иона  $BO_3^{3-}$  к иону  $NO_3^-$  претерпевает заметные изменения, будучи связывающей, но локализованной в основном на атомах кислорода в борат ионе она становится в ионе нитрата сильносвязывающей, с примерно равными вкладами от AO центрального атома и лигандов. Аналогичные изменения в ряду  $BO_3^{3-} \rightarrow NO_3^-$  происходят и в MO  $1E'$ , в которой с ростом порядкового номера атома Э увеличиваются вклады от  $2p$  - AO исходных атомов. Эта MO по своему характеру является также связывающей, но с преобладающим весом от  $2s$  -AO кислорода.

В следующей группе MO -  $2a_1'$ ,  $2e'$  и  $1a_2''$  - с ростом заряда ядра центрального атома Э растет разрыхляющий вклад от  $2s$  -AO кислорода. Связывание в этих MO осуществляется за счет  $2s$  - и  $2p$  -AO атома Э и  $2p$  -AO кислорода. В соответствии с изменениями в характере MO  $1a_1'$  и  $1e'$  в ряду тригональных оксианионов меняется и характер MO  $2a_1'$  и  $2e'$ , причем если последняя во всех системах является сильносвязывающей и многоцентровой, то MO  $2a_1'$  остается таковой только в борат ионе, в то время как в ионах карбоната и нитрата она имеет несвязывающий характер. MO  $1a_2''$  является во всех системах от ответственной за образование осевой  $\pi$ -связи в направлении перпендикулярном плоскости иона. В этой MO происходит монотонное увеличение коэффициентов при  $2p$  -AO центрального атома, которое приводит к увеличению ковалентного характера этих связей в указанном ряду.

Третья группа составляют несвязывающие MO -  $3e'$ ,  $1e''$  и  $1a_2'$  состоящие в основном из  $2p\bar{\pi}$  -AO атомов кислорода, причем значения энергий этих уровней оказываются близкими друг к другу. К

последней группе относятся свободные полностью разрыхляющие МО -  $3a_1'$ ,  $4e'$  и  $2a_2'$ .

Таким образом для основного состояния всех перечисленных ионов характерна электронная конфигурация:



Анализ состава занятых МО показывает, что <sup>ответственным</sup> за образование химической связи в тригональных оксианионах элементов III периода являются многоцентровые МО, составленные из валентных АО исходных атомов, при этом образование  $\sigma$ -связей происходит за счет  $2s(\text{Э}) - 2p(\text{O})$  и  $2p(\text{Э}) - 2p(\text{O})$  взаимодействий в МО  $a_1'$  и  $e'$  симметрии / взаимодействие  $2s(\text{Э}) - 2s(\text{O})$  и  $2p(\text{Э}) - 2s(\text{O})$  связывающее в МО  $1a_1'$  и  $1e'$  и разрыхляющее в МО  $2a_1'$  и  $2e'$  не является эффективным /, а осевой  $\pi$ -связи соответствует МО  $1a_2''$ . Плоскостные  $\pi$ -связи из-за взаимной компенсации связи и разрыхления в МО  $e'$  симметрии отсутствуют.

Расчеты показывают, что в тригональных оксианионах происходит повышение кратности связи, причем связь Э-О в соответствии с классической структурной теорией может считаться на 1/3 двойной. К этому же выводу приводят и результаты анализа заселенностей, которые приводят к следующим эффективным конфигурациям атомов:

$\text{VO}_3^{3-}$	2s 1.17	2p 2.76	2s 2.13	2p 4.56
$\text{CO}_3^{2-}$	2s 1.26	2p 3.12	2s 2.10	2p 4.44
$\text{NO}_3^-$	2s 1.37	2p 3.46	2s 2.11	2p 4.28

Расчеты тригональных оксианионов элементов III периода выполнены в двух вариантах: в минимальном валентном базисе /,  $sp^n$  вариант /, а также с включением вакантных  $3d$ -АО у непереход-

Таблица I

Молекулярные орбиты иона  $\text{NO}_3^-$ 

MO	$E_i$ (ат.ед)	Коэффициенты MO при					
		AO центр. атома		групповых AO лигандов			
		2s	2p	z	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>
$4e_1^{1*}$	0.400		0.46		-0.12	-0.88	0.01
$2a_2^{2*}$	0.373		0.83				-0.55
$3a_1^{1*}$	0.194	0.48			-0.05	-0.88	
$1a_2^1$	-0.109						1.00
$1e''$	-0.161						1.00
$3e_1^1$	-0.211		0.37		-0.08	0.20	-0.90
$1a_2''$	-0.439		0.55				0.83
$2e^1$	-0.480		0.62		-0.53	0.41	0.40
$2a_1^1$	-0.654	0.60			-0.75	0.28	
$1e^1$	-1.100		0.50		0.84	0.15	0.17
$1a_1^1$	-1.473	0.65			0.66	0.39	

ных элементов / "sp<sup>d</sup>" -вариант/. Независимо от варианта расче- та данные по расчетам МО свидетельствуют о том, что электронное строение оксианионов элементов III периода во многом аналогично оксианионам элементов II периода. Прежде всего, одинаковой оказа- лась последовательность заполненных МО / инверсия близлежа- щих несвязывающих МО в системах SO<sub>3</sub> и ClO<sub>3</sub><sup>+</sup> по данным в "4p"- варианте не играет принципиального значения/. Как и для оксани- онов элементов II периода в данном случае сохраняется деление МО на группы, при этом сохраняется не только характеристика от- дельных МО, но и закономерности в их поведении при замене цент- рального атома по периоду.

Включение вакантных 3d<sup>-</sup>АО приводит к понижению полной энергии валентных электронов, а также и орбитальных энергий, при этом наиболее чувствительными к изменению базиса являются МО Ze' и Ie'', что связано с тем, что при включении 3d<sup>-</sup>АО в ба- зис эти МО меняют свой характер и становятся слабосвязыващи- ми орбитами. Наличие 3d(э) - 2pπ(0) взаимодействия приводит к упрочнению осевых π- связей, и, кроме того, к образованию плоскостных π - связей, хотя и в достаточной степени полярных. Участие 3d<sup>-</sup>АО в упрочнении σ - связей крайне невелико.

Атомные заселенности, вычисленные по схеме Малликаена име- ют следующие значения:

в "4p"- варианте

SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3s	1.40	3p	2.52	2s	2.07	2p	4.62
PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3s	1.48	3p	2.85	2s	2.05	2p	4.50
SO <sub>3</sub>	3s	1.61	3p	3.29	2s	2.03	2p	4.43
ClO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3s	1.68	3p	3.60	2s	2.05	2p	4.20

в "sp<sup>d</sup>"- варианте

SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3s	1.43	3p	2.58	3d	0.72	2s	2.06	2p	4.37
--------------------------------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------

Таблица 2

Молекулярные орбиты иона  $\text{PO}_3^-$  („spd“-вариант)

МО	E(ат.ед)	Коэффициенты МО при					
		АО центрального атома			Групповых АО лигандов		
		3s	3p	3d	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>
2e <sup>g</sup>	0.540			0.95			-0.32
5e <sup>g</sup>	0.446		-0.47	0.78	-0.03	0.12	0.40
4a <sup>g</sup>	0.368	-0.22		0.97	0.08	-0.01	
2a <sup>g</sup>	0.263		0.86				0.50
4e <sup>g</sup>	0.244		0.37	0.30	-0.20	-0.85	0.10
3a <sup>g</sup>	0.181	0.45		0.14	-0.14	-0.88	
1a <sup>g</sup>	-0.246						1.00
1e <sup>g</sup>	-0.320			0.32			0.95
3e <sup>g</sup>	-0.383		0.02	-0.43	0.10	0.06	-0.90
1a <sup>g</sup>	-0.386		0.50				0.06
2e <sup>g</sup>	-0.449		0.69	0.24	-0.43	0.50	0.18
2a <sup>g</sup>	-0.598	0.70		0.10	-0.53	0.46	
1e <sup>g</sup>	-1.166		0.40	0.26	0.88	0.06	-0.02
1a <sup>g</sup>	-1.190	0.50		0.18	0.83	0.15	

$PO_3^-$	3s	1.48	3p	2.89	3d	0.71	2s	2.09	2p	4.22
$SO_3$	3s	1.60	3p	3.21	3d	0.78	2s	2.09	2p	4.04
$ClO_3^+$	3s	1.65	3p	3.52	3d	0.81	2s	2.08	2p	3.93

Результаты анализа заселенностей показывают, что  $3d-AO$  акцептируют значительную электронную плотность, однако следует иметь в виду, что  $AO$  элементов III периода гораздо более диффузны чем  $AO$  кислорода, причем это относится не только к  $3d-AO$ , но и к  $3s$  - и  $3p-AO$ . Различная диффузность  $AO$  элементов II и III периода позволяет заключить, что связи в тригональных оксианионах элементов III периода оказываются более полярными чем в соответствующих соединениях II периода.

Анализ полученных  $MO$  для тетраэдрических оксианионов  $Si$ ,  $P$ ,  $S$  и  $Cl$  показывает, что весь в целом изоэлектронный ряд может быть охарактеризован следующими особенностями. При переходе от иона  $SiO_4^{4-}$  к иону  $ClO_4^-$  в  $MO$   $1a_1$  довольно быстро растет вклад от  $3s-AO$  центрального атома, и эта  $MO$  будучи слабосвязывающей в ионе ортосиликата становится полностью локализованной в перхлорат ионе. Столь же закономерно меняет свой характер и  $MO$   $2a_1$ . Таким образом,  $MO$   $a_1$  симметрии ответственны за образование  $\sigma$ -связей, причем эффективным оказывается только  $3s(\epsilon) - 2p\epsilon(0)$ . Как и в тригональных оксианионах происходит практически полная компенсация связывающего и разрыхляющего взаимодействия  $3s-AO$  атома  $\epsilon$  и  $2s-AO$  кислорода. Это находит свое отражение в суммарных заселенностях последних, которые оказываются равными значениям в свободном атоме. Расширение базиса за счет  $3d-AO$  приводит только к общему понижению орбитальных энергий, практически не меняя состава этих  $MO$ . Аналогичные закономерности при изменении центрального атома в ряду  $Si - Cl$  обнаруживают и  $MO$   $1t_2$  и  $2t_2$  с той лишь раз-

Таблица 3

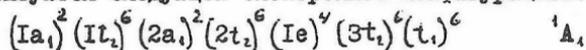
Молекулярные орбиты иона  $PO_4^{3-}$  (*sp<sup>3</sup>*-вариант)

МО	E <sub>i</sub> (ат.ед)	Коэффициенты МО при АО центрального атома					Групповых АО лигандов	
		3s	3p	3d	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	
2e*	I.110			0.93			-0.37	
5t <sub>2</sub> *	I.00		0.60	-0.66	0.00	0.21	0.40	
4t <sub>2</sub> *	0.816		0.30	0.43	-0.18	-0.82	0.15	
3a <sub>1</sub>	0.758	0.56			-0.09	-0.82		
t <sub>1</sub>	0.339							I.00
3t <sub>2</sub>	0.199		-0.16	0.50	-0.21	-0.18	0.80	
Ie	0.148		0.37					0.93
2t <sub>2</sub>	0.052		0.64	-0.20	-0.39	0.43	0.46	
2a <sub>1</sub>	-0.066	0.68			-0.55	0.47		
It <sub>2</sub>	-0.622		0.35	0.27	0.89	0.09	-0.04	
1a <sub>1</sub>	-0.695	0.50			0.83	0.25		

ницей, что в первой преобладают вклады  $2s$  -АО кислорода даже в ионе  $ClO_4^-$ , а МО  $2t_2$  во всех системах остается связывающей. Эти МО также образуют  $\sigma$ -связи. Как и в <sup>6</sup>тригональных оксианионах при увеличении порядкового номера центрального атома происходит последовательное увеличение расстояний между уровнями  $1a_1$  и  $1t_2$ ,  $2a_1$  и  $2t_2$ , которое также оказывается симметричным разностям валентных  $3s$  - и  $3p$  -АО в свободных атомах. Напротив, разность  $\epsilon_{3t_2} - \epsilon_{1t_2}$  остается практически постоянной и не зависит от атома  $\Delta$ .

В состав несвязывающих уровней -  $1e$ ,  $3t_2$  и  $t_1$  - с наибольшими вкладами входят  $2p$  -АО кислорода. Расчеты в " $sp$ "-базисе для ионов  $\Delta: O_4^{4-}$  и  $PO_4^{3-}$  дают последовательность этих МО:  $1e < t_1 < 3t_2$ , а для ионов  $\Delta: O_4^{2-}$  и  $ClO_4^-$  -  $1e < 3t_2 < t_1$ . Расширение базиса за счет  $3d$  -АО меняет характер МО  $1e$  и  $3t_2$ , которые становятся связывающими. Это приводит к тому, что во всех системах по данным в " $spd$ "-базисе последовательность этих МО оказывается одинаковой:  $1e < 3t_2 < t_1$ , причем наиболее близкими становятся МО  $1e$  и  $3t_2$ . Последнюю группу составляют разрыхляющие МО  $3a_1, 4t_2, 5t_2$  и  $2e$ , причем две последние практически полностью состоят из  $3d$  -АО атома  $\Delta$ .

Таким образом все тетраоксанионы элементов ш периода характеризуются следующей электронной конфигурацией:



Эффективные валентные конфигурации атомов, вычисленные по схеме Малликена с учетом перекрытия составляют:

в " $sp$ "-базисе

$\Delta: O_4^{4-}$	$3s$ 1.26	$3p$ 3.26	$2s$ 2.08	$2p$ 4.79
$PO_4^{3-}$	$3s$ 1.41	$3p$ 3.55	$2s$ 2.06	$2p$ 4.70
$\Delta: O_4^{2-}$	$3s$ 1.59	$3p$ 4.03	$2s$ 2.05	$2p$ 4.55

Таблица 4

Молекулярные орбиты молекулы  $SO_2$  ( $sp^d$ -вариант)

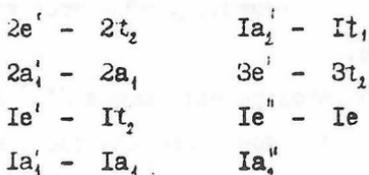
$$\left( R_{SO} = 1.43A^0, \bar{z}_{3d} = 1,50 \right)$$

MO	$E_i$ (ат.ед.)	Коэффициенты МО при АО центрального атома				Группы АО лигандов		
		3s	3p	3d	3d'	2s	2p $\sigma$	2p $\pi$
2a <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0,448			0.91				0-42
7a <sub>1</sub> <sup>*</sup>	0.392	0.00	0.02	0.65	-0.76	0.01	-0.06	0.02
3b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	0.341		-0.33	0.91				-0.26
6a <sub>1</sub> <sup>*</sup>	0.274	0.01	-0.13	0.64	0.58	0.12	-0.37	-0.32
5b <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0.231		0.28	0.90		-0.16	-0.18	-0.65
2b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	-0.063		0.82	-0.39				-0.42
4b <sub>2</sub> <sup>*</sup>	-0.024		0.47	-0.23		0.17	-0.65	-0.41
5a <sub>1</sub> <sup>*</sup>	-0.082	-0.04	0.51	-0.36	0.17	0.08	-0.35	0.66
4a <sub>1</sub>	-0.523	-0.39	0.70	-0.13	-0.15	-0.12	0.28	-0.46
1a <sub>2</sub>	-0.543			0.42				0.91
3b <sub>2</sub>	-0.560		-0.30	0.16		0.10	-0.35	0.87
1b <sub>1</sub>	-0.612		0.47	0.17				0.88
3a <sub>1</sub>	-0.619	-0.33	0.37	-0.04	0.19	-0.11	0.70	0.47
2b <sub>2</sub>	-0.717		0.66	0.03		-0.48	0.54	0.20
2a <sub>1</sub>	-0.925	0.69	0.09	0.01	-0.04	-0.63	0.28	0.14
1b <sub>2</sub>	-1.429		0.41	0.30		0.84	0.16	0.00
1a <sub>1</sub>	-1.501	0.51	0.27	0.16	0.09	0.74	0.26	0.00

	3s	3p		2s	2p
$\text{ClO}_4^-$	1.67	4.49		2.06	4.40
в "sp <sup>d</sup> "-базисе					
$\text{SiO}_4^{4-}$	3s <sup>1.41</sup>	3p <sup>3.27</sup>	3d <sup>1.27</sup>	2s <sup>2.12</sup>	2p <sup>4.39</sup>
$\text{PO}_4^{3-}$	3s <sup>1.50</sup>	3p <sup>3.46</sup>	3d <sup>1.18</sup>	2s <sup>2.11</sup>	2p <sup>4.35</sup>
$\text{SO}_4^{2-}$	3s <sup>1.52</sup>	3p <sup>3.33</sup>	3d <sup>1.16</sup>	2s <sup>2.05</sup>	2p <sup>4.32</sup>
$\text{ClO}_4^-$	3 <sup>1.64</sup>	3p <sup>3.37</sup>	3d <sup>1.17</sup>	2s <sup>2.07</sup>	2p <sup>4.26</sup>

Результаты анализа заселенностей показывают, что в ряду тетраоксанионов происходит увеличение заселенностей 3s- и 3p-АО атомов Э, в то время как вклады 3d-АО остаются практически постоянными и составляет 1,2 - 1,3 электрона. Как показывают данные табл. 6 заселенности 3d-АО в МО  $\text{It}_2$  крайне невелики, в МО  $2t_2$  эта величина отрицательна, и только в МО  $3t_2$  - это реальное 3d(Э) - 2p(О) взаимодействие, которое и приводит к повышению кратности связи Э-О.

Сопоставление результатов расчетов тригональных и тетраэдрических оксианионов показывает, что несмотря на различное геометрическое строение электронная структура этих систем имеет глубокие аналогии. Во всех системах МО могут быть разделены на группы, при этом характер уровней внутри групп и изменения при замене центрального атома вдоль периода оказываются одинаковыми. Указанная особенность может быть символически представлена следующей схемой:



Принципиальным отличием тригональных оксианионов от тетраэдрических является наличие в первых связывающего уровня  $1a_1'$

ответственного за  $\pi$ -связи и приводящего не зависимо от базиса приводит к повышению кратности связи Э-О.

В табл. 4 приведены результаты расчета МО молекулы  $\text{SO}_2$ , на примере которой рассматривается электронное строение 18-электронных окислов элементов III периода. Девять занятых МО в этих системах могут быть разделены на три группы, к первой из которых относятся две наиболее глубоколежащие МО  $1a_1$  и  $1b_2$ . В их состав со значительными вкладами входят  $2s$ -АО кислорода. Далее следует МО  $2a_1$ , имеющая также  $\delta$ -характер, но с преобладающим вкладом от  $3s$ -АО серы. Следующие МО -  $2b_2$ ,  $3a_1$  и  $1b_1$  - составлены главным образом из  $3p$ -АО серы и  $2p$ -АО кислорода. Эти МО в основном и ответственны за образование связей в данной системе, причем две первые МО дают  $\sigma$ -связи, а последняя МО  $1b_1$  отвечает осевой  $\pi$ -связи в направлении перпендикулярном плоскости молекулы. Эти сильносвязывающие МО составляют вторую группу. Последнюю группу занятых МО составляют  $3b_2$ ,  $1a_2$  и  $4a_1$ , которые в значительной степени состоят из  $2p$ -АО кислорода, а последняя МО  $4a_1$  напротив, из  $3p$ -АО серы. Расширение базиса за счет вакантных  $3d$ -АО приводит к понижению как полной, так и орбитальных энергий. Кроме того, образуются две дополнительные связывающие МО  $3b_1$  и  $1a_2$ . И в данном случае происходит повышение кратности связи Э-О, которое, как показывают наши результаты, осуществляется уже в минимальном валентном базисе.

Сопоставление результатов расчета ионов  $\text{ClO}_2^+$  и  $\text{ClO}_2^-$  показывает, что состав МО для этих ионов оказывается довольно близким, а два дополнительных электрона в ионе  $\text{ClO}_2^-$  занимают

несвязывающую и состоящую в основном из Зр -АО хлора MO  $2b_1$ .

Третья глава диссертации состоит из двух частей. В первой результаты расчетов в схеме ПДП сопоставляются с опытными данными по рентгеновской, фото- и рентгеноэлектронной спектроскопии, во второй - с результатами расчетов, полученных в различных вариантах метода MO.

В настоящее время для тетраоксанионов элементов III периода, а также молекулы  $\text{SO}_2$  имеются обширные экспериментальные данные / К- и L- рентгеновские эмиссионные, рентгено- и фотоэлектронные спектры/, которые позволяют независимым способом проверить результаты расчетов MO как по энергиям, так и по характеру волновых функций. Напротив, для тригональных оксанионов имеются только рентгеноэлектронные спектры, и интерпретация этих данных производилась на основании наших расчетов.

Как экспериментальные, так и расчетные данные позволяют отметить ряд закономерностей, которые являются общими для изоэлектронных серий  $\text{SO}_3^{n-}$  и  $\text{SO}_4^{n-}$

1. Разности энергий  $Ie' - 2e'$  в  $\text{SO}_3^{n-}$  и  $It_2 - 2t_2$  в  $\text{SO}_4^{n-}$  практически не зависят от атома Э, что связано с тем, что энергии этих уровней определяются в основном энергиями  $2s$  - и  $2p$  -АО кислорода.

2. С ростом порядкового номера атома Э происходит сближение последнего занятого и первого свободного уровня, что объясняется тем, что в состав последнего с большими вкладами входят  $ns$  - АО центрального атома, а их энергия с ростом порядкового номера возрастает.

3. Теми же причинами обусловлено понижение разности уровней  $Ie' - 2a_1$  в  $\text{SO}_3^{n-}$  и  $It_2 - 2a_1$  в  $\text{SO}_4^{n-}$ .

Таблица 5

Орбитальные заселенности в ионах  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  -  
по данным расчетов в полном методе Рутана и ПДП.

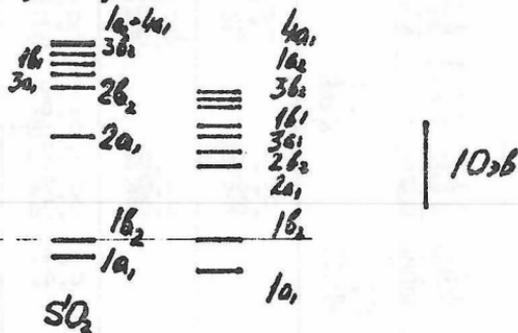
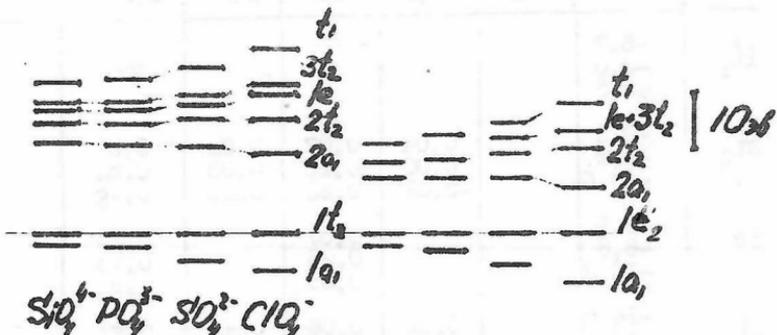
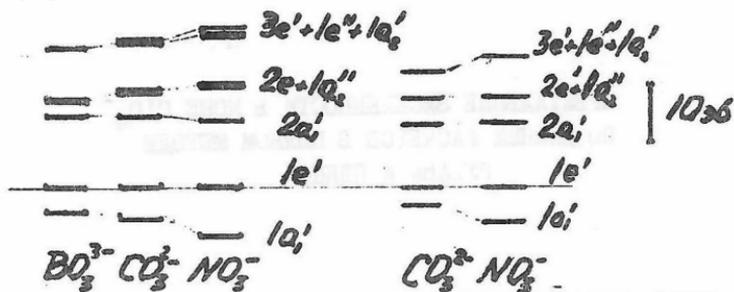
MO	$E_i$ (эВ)	АО централн. атома		АО кислорода	
		2s	2p	2s	2p
$1a_2'$	-3.7				
	-5.8				{ 1.00
	-3.0				
$1e''$	-3.1				{ 1.00
	-4.9				
	-4.3				
$3e'$	-2.3		0.03	0.00	0.97
	-4.6		13	0.04	83
	-5.7		14	0.07	78
$1a_2''$	-2.9		0.40		0.60
	-1.1		30		70
	-12.0		36		64
$2e'$	-2.8		0.20	0.15	0.64
	-2.2		33	20	47
	-13.2		30	24	46
$2a_1'$	-4.9	0.19		0.30	0.51
	-5.4	37		59	24
	-17.7	29		60	11
$1e'$	-20.2		0.13	0.83	0.05
	-19.5		0.17	82	02
	-30.1		25	73	02
$1a_1'$	-24.6	0.19		0.70	0.10 [1]
	-25.6	25		63	12 [2]
	-40.0	40		46	14 [3]

- [1] - полный метод Рутана с *double- $\zeta$*  АО для иона  $\text{CO}_3^{2-}$   
 [2] - наши данные для иона  $\text{CO}_3^{2-}$   
 [3] - наши данные для иона  $\text{NO}_3^-$



пачет

Orbit



р.с. 1

4. С уменьшением порядкового номера Э происходит последовательное сближение энергий МО внутри каждой группы занятых уровней, что связано с ростом ионности связей в указанных рядах.

5. Расчеты как и опыт приводит к близости уровней  $2e'$  и  $1a_2''$ , а также  $3e'$ ,  $1e''$  и  $1a_2'$  в  $ЭO_3^{M-}$  и  $1e$  и  $3t_2$  в системах  $ЭO_4^{M-}$ .

6. Отсутствие третьего пика в  $K_p$ - спектре атома Э в тетраоксиданонах и малое значение коэффициента при  $MO$   $3t_2$  по данным расчета указывают на отсутствие  $Zp_{II}(Э) - Zp_{II}(O)$  взаимодействия в этих системах.

7. Опытные и расчетные данные приводят к выводу о крайне небольшой гибридизации  $2s$  - и  $Zp$  -АО кислорода, что связана с малыми величинами недиагональных членов.

Сопоставление расчетных и опытных данных представлено на рис. I. В табл. 5 и 6 приведены орбитальные энергии и заселенности АО по данным расчетов в полном методе Рутана и в схеме ПДП.

В четвертой главе отмечаются некоторые особенности электронного строения исследованных оксидов и оксианионов элементов непериодических периодов.

Проведенное сравнение результатов расчетов тетраэдрически оксианионов и фторидов показывает, что их электронное строение оказывается довольно близким. Прежде всего для этих систем характерна одна и та же электронная конфигурация. Кроме того, одинаковы и тенденции в изменении характера МО при замене центрального атома.

К отличиям в структуре этих систем следует отнести более ковалентный характер связей Э-О по сравнению со связями Э-Ф,

а большая прочность связей Э-О связана с гораздо более сильным  $3d(\text{Э}) - 2p(\text{O})$  взаимодействием в тетраоксанионах.

С целью исследования возможности существования тетраэдрических оксианионов элементов II периода проведены расчеты гипотетических систем  $\text{VO}_4^{5-}$ ,  $\text{CO}_4^{4-}$  и  $\text{NO}_4^{3-}$ . Показано, что хотя возможность образования таких систем может быть объяснена наличием многоцентровых связей, устойчивость их по сравнению с соответствующими оксианионами элементов III периода должна быть пониженной из-за отсутствия  $d - p$  взаимодействия.

#### В Ы В О Д Ы.

1. Вычислены групповые коэффициенты для расчетов матричных элементов уравнений ССП для систем  $\text{MX}_4$  с симметрией  $C_{2v}$ ,  $D_{3h}$  и  $D_{4h}$ .
2. Проведен выбор оптимального валентного базиса для соединений с атомами IV непереходного периода. АО представляются в виде одно- и двухкомпонентных функций слейтеровского типа.
3. В рамках метода ЦДПД проведены расчеты изоэлектронных серий тригональных оксианионов элементов II и III периода, тетраэдрических оксианионов и окислов элементов III периода.
4. Показано, что во всех указанных кислородных соединениях происходит повышение кратности связей Э-О, причем в оксианионах элементов II периода за счет  $p - p$  взаимодействия, а в оксианионах элементов III периода в основном за счет  $d - p$  взаимодействия. В оксидах и тригональных оксианионах элементов III периода имеются оба типа взаимодействий.
5. Полученные в результате расчетов МО данные находятся в разумном соответствии с экспериментальными рентгеноспектральными

данными и результатами расчетов в более полных вариантах метода МО.

6. С целью исследования возможности существования тетраэдрических оксианионов элементов II периода проведены расчеты гипотетических монов  $\text{BO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_4^{4-}$  и  $\text{NO}_4^{3-}$ . С той же целью проведены расчеты других гипотетических систем:  $\text{AlO}_4^{5-}$ ,  $\text{SiO}_6^{6-}$ ,  $\text{SiO}_6$ ,  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3^+$  и др. Сделаны выводы об их относительной устойчивости.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Е. Л. Розенберг, С. П. Долин, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 10, 897, 1969
2. Е. Л. Розенберг, С. П. Долин, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 11, 80, 1970
3. С. П. Долин, Б. Ф. Щеголев, Н. М. Клименко, Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 13, 750, 1972
4. С. П. Долин, Б. Ф. Щеголев. Тезисы докладов московской конфер. молодых ученых. НИФХИ, 1972
5. С. П. Долин, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 13, 901, 1972
6. С. П. Долин, Б. Ф. Щеголев, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 13, 964, 1972
7. С. П. Долин, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 13, 966, 1972

---

Материалы диссертации докладывались на научной конференции в ИОНХ АН СССР /1971/, на московской конференции молодых ученых по физической химии /1972/, на всесоюзном совещании по химии фтора /1972/ и на симпозиуме по неорганической квантовой химии /1972/.

Подписано к печати 22/III-1973 г.  
Т-05313 Объем 1,5 п.л. Тир. 150 экз. Зак. 182

Офсетное производство типографии № 3  
издательства "Наука"

Москва, Центр, Армянский пер., 2