




4.3.3. Химическая связь

Атомы образуют прочные соединения - молекулы

Вопросы  Почему одни атомы способны объединиться, а другие - нет
Чем вызываются силы, удерживающие их
Какова величина энергии связи

Ответ  Можно получить расчеты электронной структуры образований
Аналитически задача решается полностью только в случае простейших атомов *H* и *He*

Два приближения  Метод молекулярных орбиталей (ММО)
Метод валентных связей (МВС).

4.3.3.А. Метод молекулярных орбиталей

Как и в случае атома  • Одноэлектронное приближение

- Движение данного электрона в некотором усредненном поле, создаваемом ядрами и остальными электронами.

- Каждому электрону соответствует

- Волновая функция ψ



Молекулярная орбиталь

- Собственное значение энергии

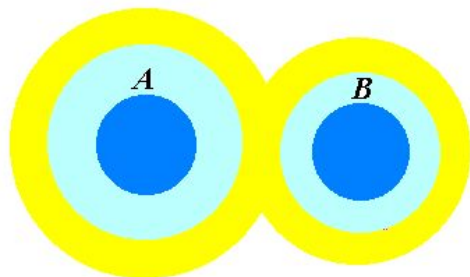
- Разрешенные орбитали заполняются двумя электронами на каждую, начиная с наинизшего состояния

Отличие от атома



Многоцентровая задача

Двухатомная молекула AB



Электроны внутренних оболочек



Не участвуют в образовании химической связи



Вид их волновых функций и собственные значения энергии сохраняются после образования химической связи

Рассматриваем только внешнюю, валентную, орбиталь

Пусть на ней только один электрон.

Около ядра A



Значение гамильтониана преимущественно определяется свойствами остова A



Молекулярная орбиталь ψ не должна значительно отличаться от ψ_A свободного атома A

Около ядра B



ψ должна быть близка к ψ_B .

Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad c_A \text{ и } c_B - \text{коэффициенты, которые необходимо найти}$$
$$\hat{H}(c_A \psi_A + c_B \psi_B) = E(c_A \psi_A + c_B \psi_B)$$

Вариационный принцип Ритца

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

Основному состоянию отвечают ψ , обеспечивающие минимальное значение собственной энергии

Умножаем уравнение Шредингера слева на ψ^* , интегрируем по всему пространству

Появляются
интегралы

$E_i = \int \psi_i^* H \psi_i d\tau$ \Rightarrow E_i близка к значению энергии электрона
в основном состоянии свободного атома

$\beta \equiv \int \psi_A^* H \psi_B d\tau$ \Rightarrow Резонансный интеграл

$S \equiv \int \psi_A^* \psi_B d\tau$ \Rightarrow Интеграл перекрытия

$$c_A^2 E_A + 2c_A c_B \beta + c_B^2 E_B = E(c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2)$$

$$E = \frac{c_A^2 E_A + 2c_A c_B \beta + c_B^2 E_B}{(c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2)}$$

Требование минимальности энергии



$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

Секулярные или вековые уравнения



$$\begin{cases} c_A(E_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_A(\beta - ES) + c_B(E_B - E) = 0 \end{cases}$$

Чтобы система имела решение,
необходимо
равенство нулю детерминанта

$$\begin{cases} c_A(E_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_A(\beta - ES) + c_B(E_B - E) = 0 \end{cases}$$

Чтобы система имела решение,
необходимо
равенство нулю детерминанта

Левая часть $\equiv f(E)$

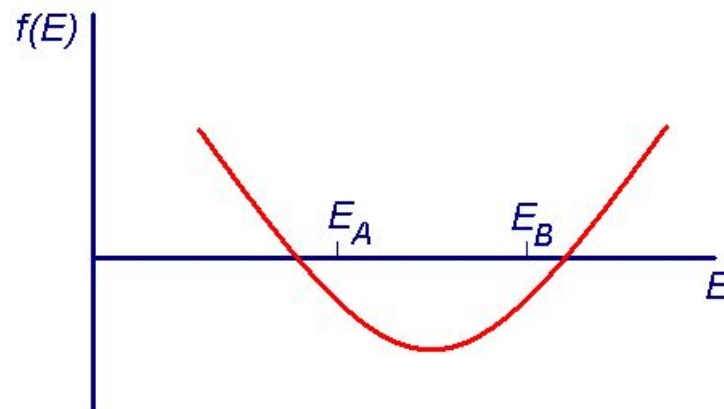
Пусть $E_A < E_B$

Решение - точки пересечения $f(E)$
с осью абсцисс

При энергиях E_A и $E_B \rightarrow f(E) < 0$



$$(E_A - E)(E_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$



Решения уравнения
справа от E_B и слева от E_A

Энергетический промежуток между собственными значениями, отвечающим
комбинированной волновой функции, оказывается больше.
Уровни «отталкиваются» друг от друга.

Промежуток зависит от расстояния
между ядрами R

$$(E_A - E)(E_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

Два решения для комбинированной ψ .
Одно ниже, другое - выше
Промежуток зависит от расстояния
между ядрами R

$E_A(R)$ и $E_B(R)$ не пересекаются

$E_A(R)$ и $E_B(R)$ пересекаются

Собственные значения E , соответствующие комбинированной ψ ,
не равны друг другу вследствие взаимного отталкивания уровней

Правило справедливо
и для многоатомных молекул



Правило непересечения

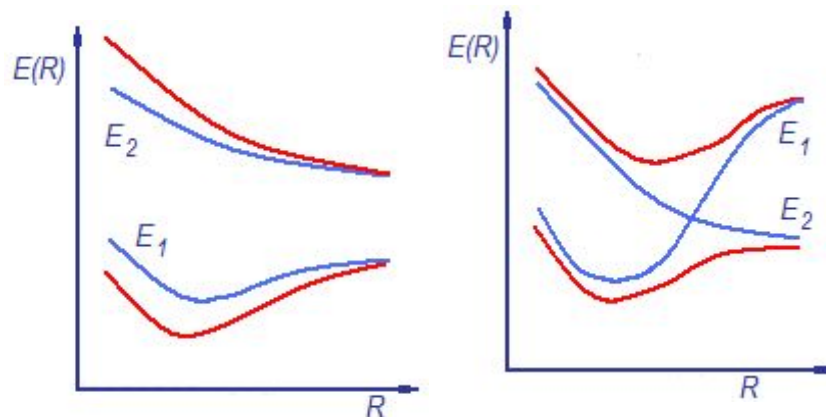


Справедливо, когда ψ_A и ψ_B
имеют одинаковую симметрию.

При разной симметрии
 β и S равны 0 или малы



Энергия комбинированной волновой
функции не отличается от E_A и E_B



Двухатомная молекула с одинаковыми ядрами

Двухатомная молекула
с одинаковыми ядрами



Гомоядерная молекула

Простейшая система - H_2^+

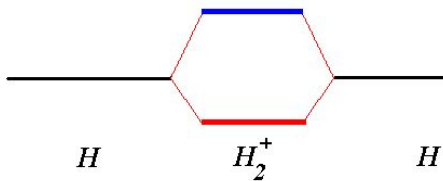


$$E_A = E_B = E_H$$

$$E_H - E = \pm(\beta - ES)$$

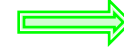


$$E = \frac{E_H \mp \beta}{1 \mp S}$$



Дважды вырожденный уровень
расщепляется на два.

Нижний уровень



Минимум при $R=R_0$
Энергия связи I_0 .

Устойчивое
состояние



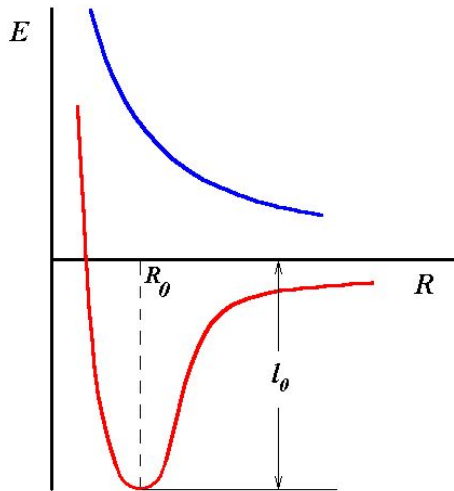
Связывающая
молекулярная орбиталь

Верхний уровень

Молекула неустойчива,
самопроизвольно
распадается



Разрыхляющая или
антисвязывающая
молекулярная орбиталь



Антисвязывающая смещена больше, чем связывающая

Образование химической связи в молекуле He_2 не возможно

Образование химической связи в молекуле He_2 не возможно

Молекулярный ион водорода

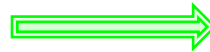
Связывающее состояние

Разрыхляющее состояние

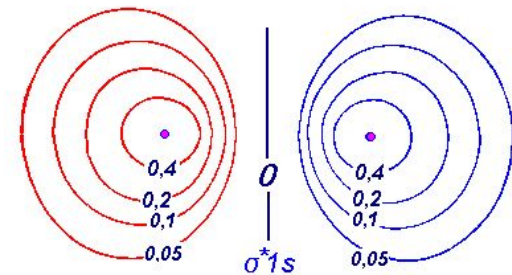
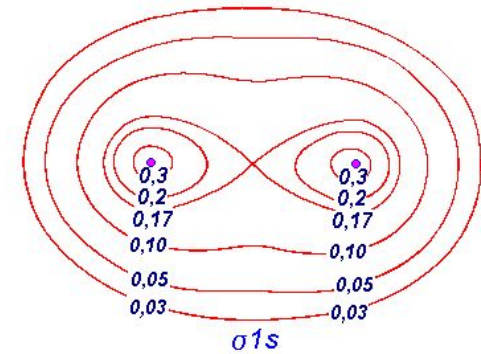
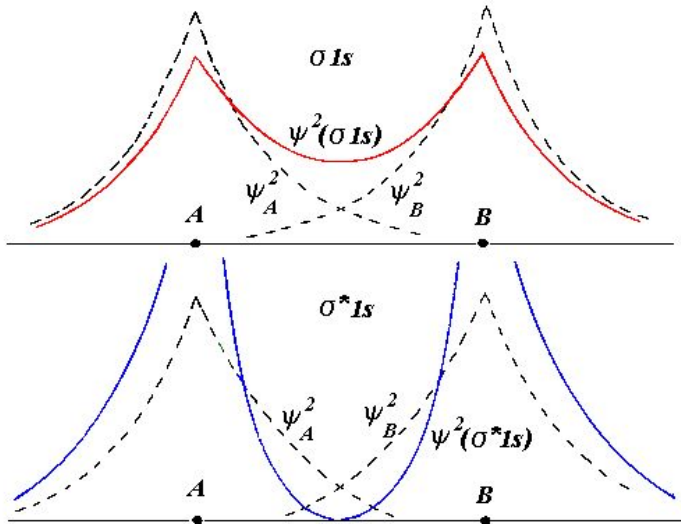
$$\frac{c_A}{c_B} = \pm 1$$



$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\psi_A + \psi_B)$$



$$\psi_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\psi_A - \psi_B)$$



- Плоскость, проходящая через середину, является узловой

Связывающая МО

- Заряд электрона в большей степени сконцентрирован в середине между ядрами, чем при простой суперпозиции электронных плотностей.
- Протяженность связывающей МО в направлении, перпендикулярном оси молекулы, не велика Ее “эффективная” толщина меньше равновесного межъядерного расстояния.

Антисвязывающая МО

- Электронная плотность «выталкивается» из середины между ядрами
- Плоскость, проходящая через середину, является узловой
- При пересечении плоскости ψ изменяет знак

Обе МО симметричны относительно вращения вокруг оси молекулы



σ -орбитали

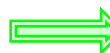
Связывающая МО симметрична относительно центра молекулы



g - четная /gerade/

$\sigma_g 1s$

Разрыхляющая – антисимметрична



u - нечетная /ungerade /

$\sigma_u^* 1s$

Электронная плотность
концентрируется в области
между ядрами

Химическая связь



Электронная плотность
концентрируется в области
между ядрами



Кулоновская энергия оказывается
больше, поскольку взаимодействует
с обоими ядрами, а не с одним

| | | | |
|------------------|---|----------------------------------|--------|
| | $\psi_g = \psi(A:1s) + \psi(B:1s)$ $\psi_u = \psi(A:1s) - \psi(B:1s)$ | $\sigma 1s$ $\sigma^* 1s$ | |
| | $\psi_u = \psi(A:2p_z) + \psi(B:2p_z)$ $\psi_g = \psi(A:2p_z) - \psi(B:2p_z)$ | $\pi_z 2p$ $\pi_z^* 2p$ | |
| Атомные орбитали | Молекулярные орбитали | Волновая функция | Обозн. |

Несколько повышается кинетическая энергия
электрона. Поперечное сжатие электронного
облака приводит к уменьшению объема,
в котором находится электрон

МО, симметричные относительно вращения
вокруг оси молекулы называют σ - орбиталями,
а не имеющей таковой - π -орбиталями

Иногда указывают, из каких атомных
орбиталей они образованы. Чтобы выделить
разрыхляющие орбитали, ставят значок *.

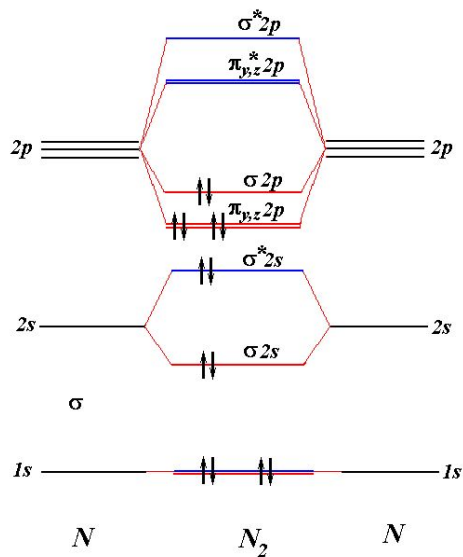
Повышение энергии

Электронная структура молекулы N_2

$$(E_A - E)(E_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

Атом азота \implies 7 электронов $\implies 1s^2 2s^2 2p^3$

При образовании молекулы



внутренних электронов не изменяются

Перекрытие пренебрежимо мало $\implies \beta, S \approx 0$

2s-орбитали

связывающая $\sigma 2s$
разрыхляющая $\sigma^* 2s$ \implies Полностью заполнены

Повышение энергии \downarrow

p-орбитали

Связывающие $\sigma 2p, \pi_y 2p, \pi_z 2p$ \implies Заполнены

Разрыхляющие $\sigma^* 2p, \pi_y^* 2p, \pi_z^* 2p$ \implies Пустые

Обеспечивают связь

Молекула O_2 \implies Еще 2 электрона \implies На $\pi^* 2p_{y,z}$ \implies Связь слабее