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 рассчитав электронную структуру 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 ⇒

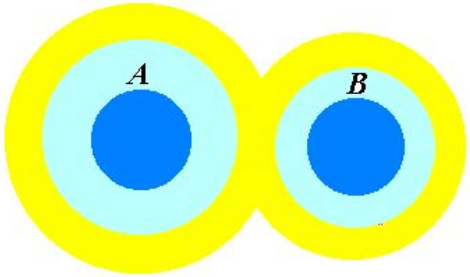
- Одноэлектронное приближение
- Движение данного электрона в некотором усредненном поле, создаваемом ядрами и остальными электронами.

- 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 свободнго атома А

Около ядра *B* ⇒ ψ должна быть близка к ψ_B.

Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$ c_A и c_B - 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

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

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

$$S \equiv \int \psi_A^* \psi_B d\tau$$ ⇒ Интеграл перекрывания

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

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

Требование минимальности энергии ⇒

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

Секулярные или вековые уравнения ⇒

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

Чтобы система имела решение,
необходимо
равенство нулю детерминанта

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

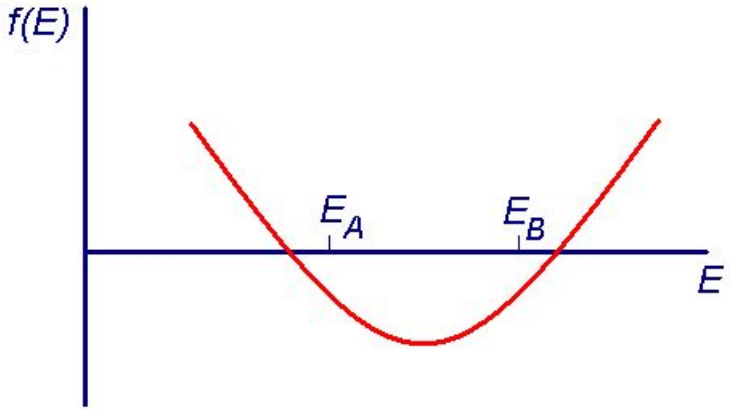
Чтобы система имела решение,
необходимо
равенство нулю детерминанта

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

Левая часть ≡ *f(E)*

Пусть $E_A < E_B$

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



При энергиях E_A и E_B → $f(E)<0$

Решения уравнения
справа от E_B и слева от E_A

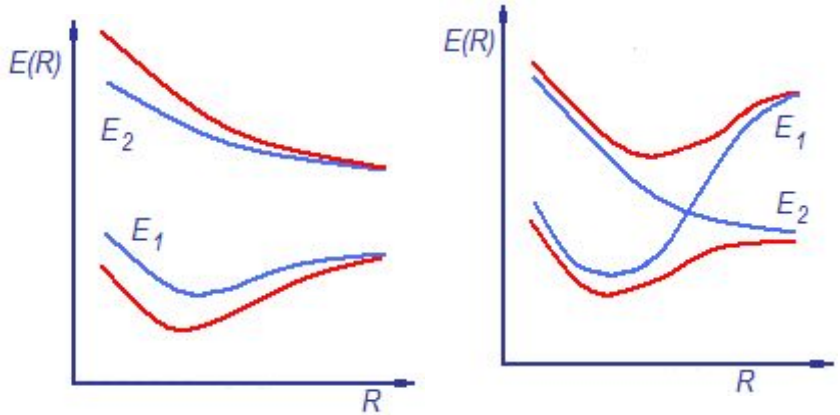
Энергетический промежуток между собственными значениями, отвечающим комбинированной волновой функции, оказывается больше.
Уровни «отталкиваются» друг от друга.

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

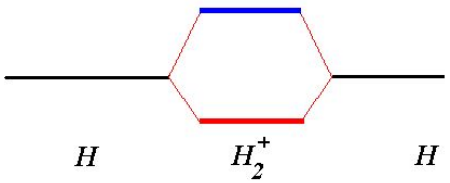
Двухатомная молекула с одинаковыми ядрами

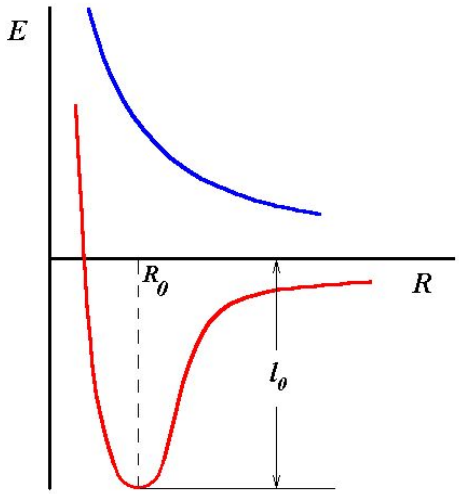
Двухатомная молекула с одинаковыми ядрами ⇒ Гомоядерная молекула

Простейшая система - H_2^+ ⇒ $E_A = E_B = E_H$

$$E_H - E = \pm(\beta - ES) \Rightarrow E = \frac{E_H \pm \beta}{1 \pm S}$$

Дважды вырожденный уровень расщепляется на два.





Нижний уровень ⇒ Минимум при $R=R_0$ Энергия связи l_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

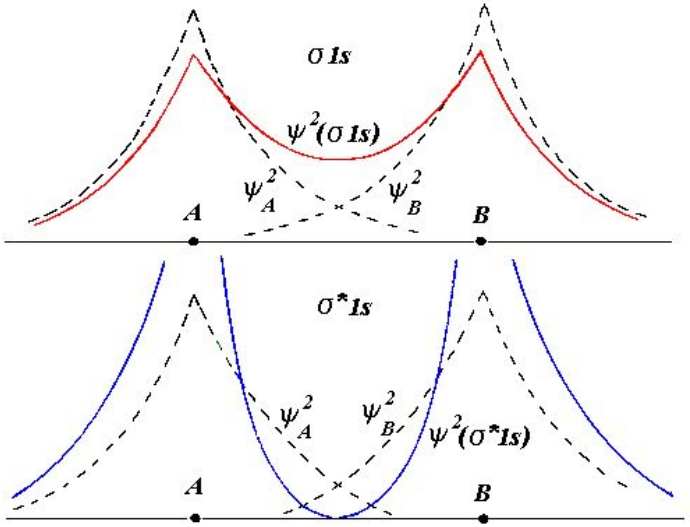
Образование химической связи в молекуле He_2 не возможно

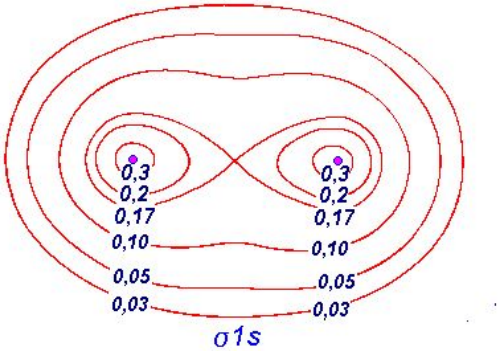
$$\frac{c_A}{c_B} = \pm 1$$

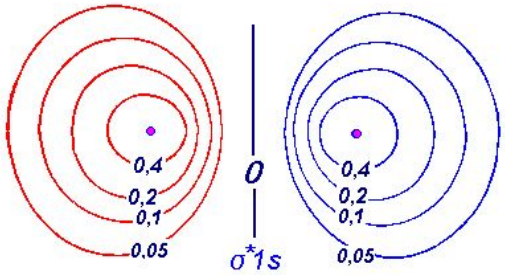
Молекулярный ион водорода

Связывающее состояние $\Rightarrow$ $$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}\left(\psi_A + \psi_B\right)$$

Разрыхляющее состояние $\Rightarrow$ $$\psi_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}\left(\psi_A - \psi_B\right)$$







- 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/* ⇒ $\sigma_g 1s$

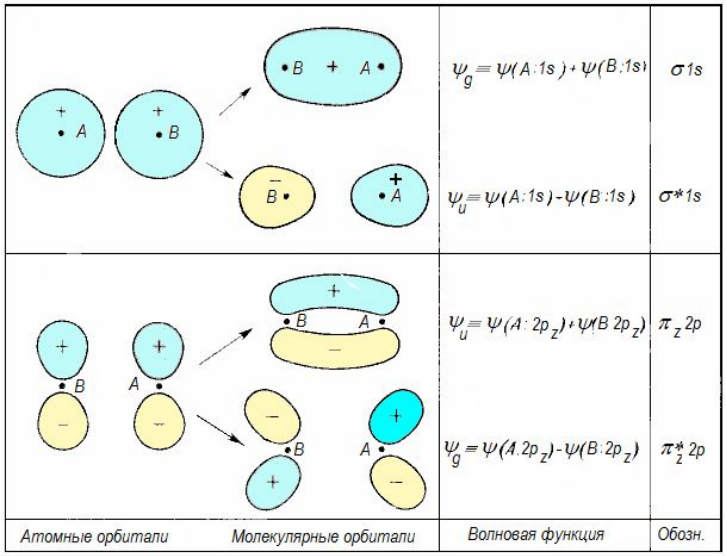
Разрыхляющая – антисимметрична ⇒ *u* - нечетная */ungerade /* ⇒ $\sigma_u{}^*1s$

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



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 *.

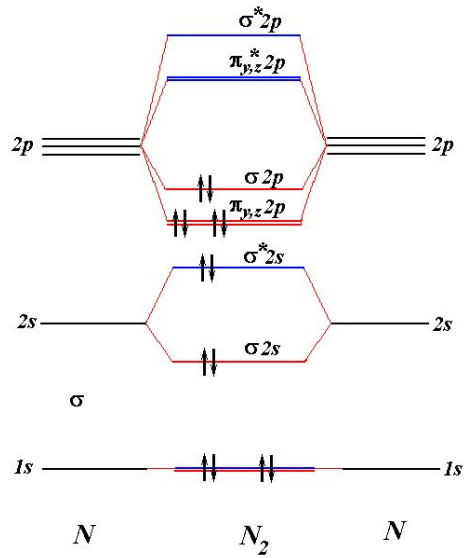
Повышение энергии

Электронная структура молекулы N_2

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

Атом азота ⇒ 7 электронов ⇒ $1s^2 2s^2 2p^3$

При образовании молекулы



внутренних электронов не измененяются ⇒ Перекрытие пренебрежимо мало ⇒ β, $S \approx 0$

2*s*-орбитали ⇒ связывающая *σ2s*, разрыхляющая *σ*2s* ⇒ Полностью заполнены ⇓ Повышение энергии

p-орбитали ⇓ Обеспечивают связь

⇒ Связывающие *σ2p*, $\pi_y 2p$, $\pi_z 2p$ ⇒ Заполнены

⇒ Разрыхляющие *σ*2p*, $\pi_y{}^*2p$, $\pi_z{}^*2p$ ⇒ Пустые

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