

Лекция 1

Химическая связь и строение молекул

План лекции

1. Ковалентная связь. Правило октета и структуры Льюиса.
2. Геометрия молекул. Модель отталкивания электронных пар валентных оболочек
3. Приближение Борна – Оппенгеймера. Электронные состояния. Поверхность потенциальной энергии. Колебания молекул.
4. Общие причины образования химической связи.
5. Одноэлектронное приближение. Молекулярные орбитали (МО). Корреляционные диаграммы. Электронная конфигурация молекулы.
6. Электронное строение молекул в приближении линейной комбинации атомных орбиталей.
7. Локализованные МО. Теория гибридизации.

Молекулы

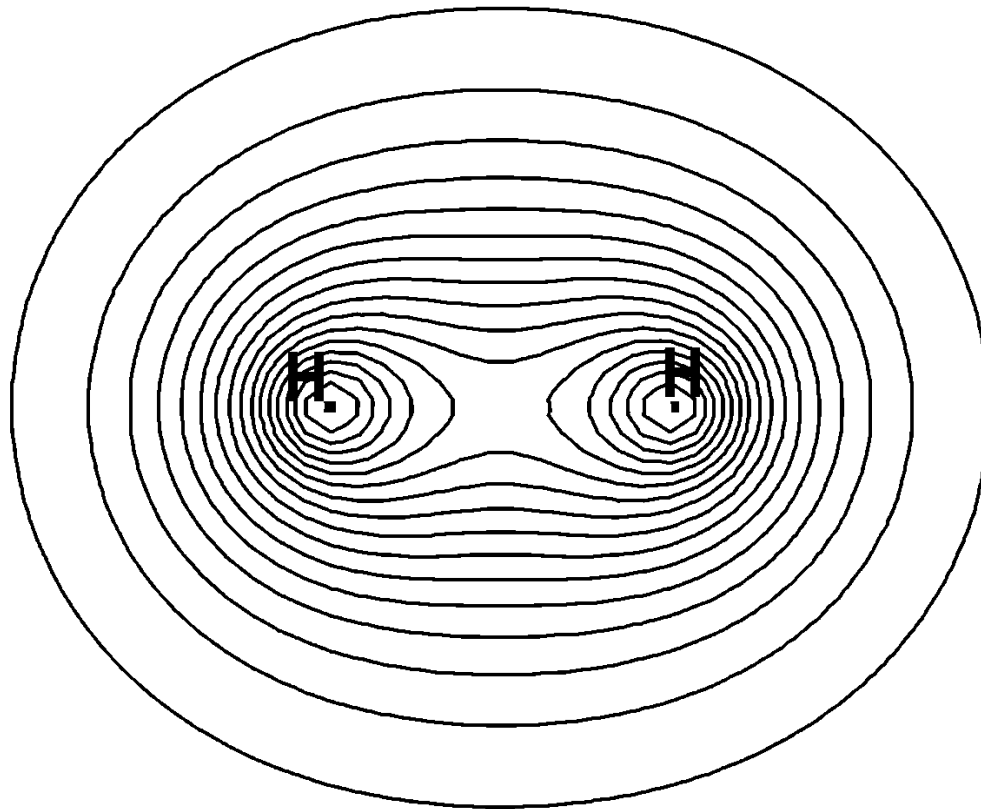
- ❑ Молекула представляет собой устойчивую в свободном состоянии, состоящую из атомных ядер и электронов.
- ❑ Представление о геометрической структуре молекулы возникает только благодаря большому различию в массе ядер и электронов (3-4 порядка).

- ❖ Образование химической связи сопровождается **понижением энергии** системы по сравнению с суммой энергий удаленных друг от друга атомов.
- ❖ Теория химической связи призвана объяснить, какие факторы и в какой степени способствуют этому понижению.

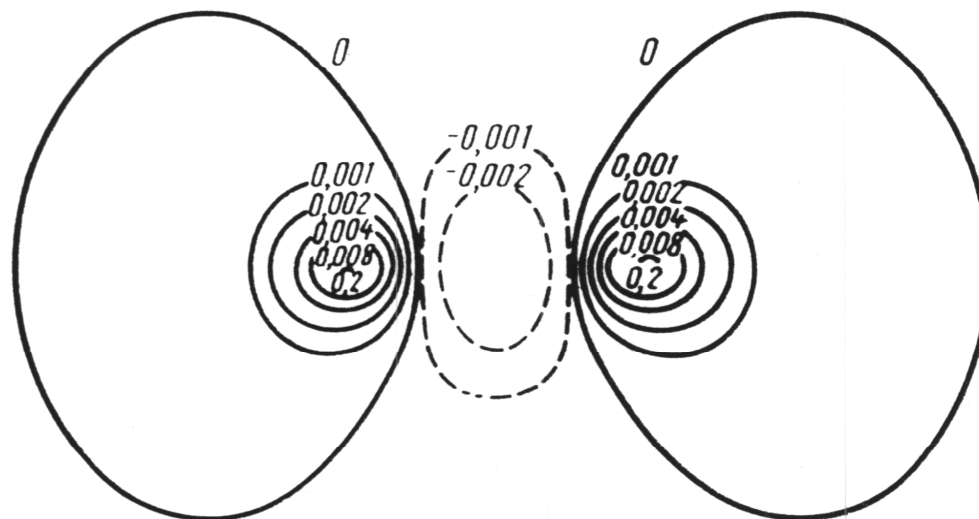
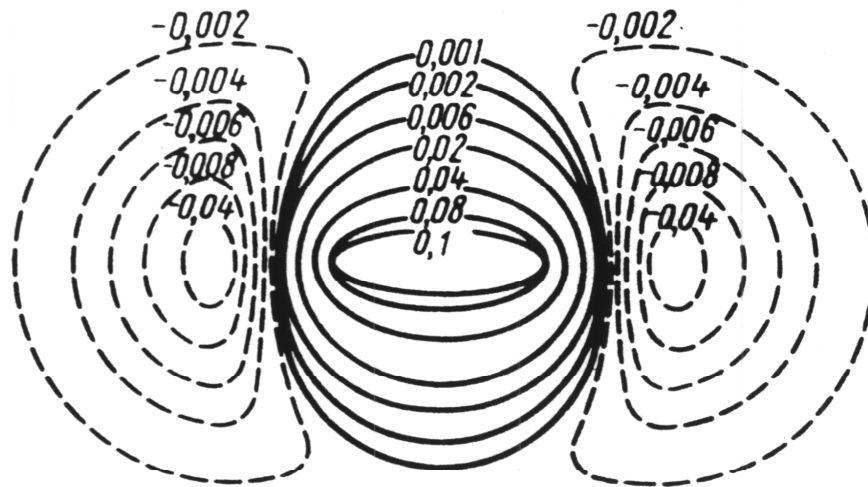
Квантовая механика в состоянии адекватно объяснить:

- ✓ Спектры молекул.
- ✓ Соединение атомов в молекулу, ее устойчивость или неустойчивость.
- ✓ Порядок образования с свойства химических связей.

Атом в молекуле



Контурная карта электронной плотности
в молекуле водорода



Разностная карта электронной плотности
в молекуле H_2 и «молекуле» He_2

Приближение Борна–Оппенгеймера (1927 г.)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{b>a}^N \sum_{a=1}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{R_{ia}} + \sum_{i>j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

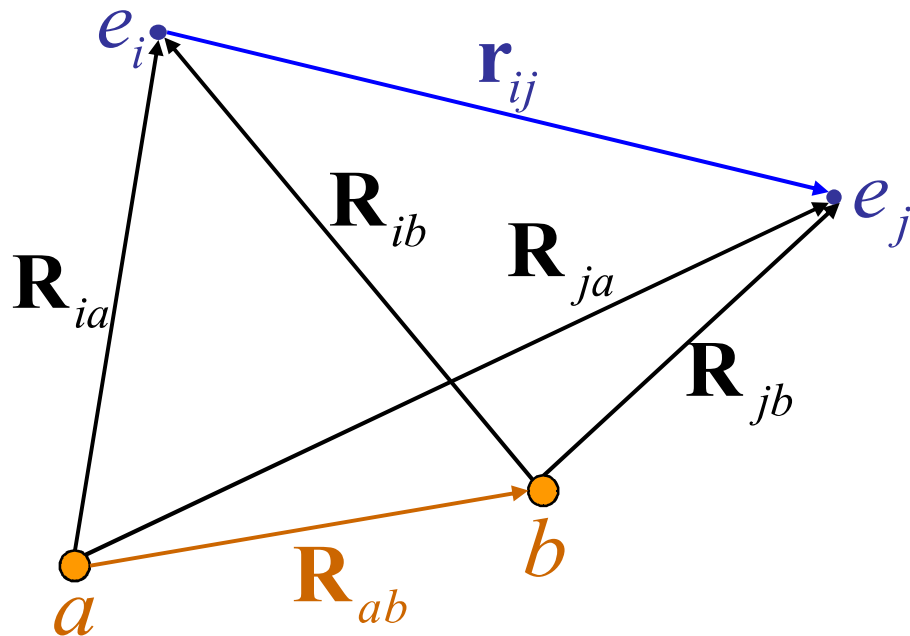
Оператор Гамильтона молекулы с N ядрами и n электронами

$$m_p = 1836 m_e$$

$$\frac{m_e}{M_{\text{я}}} \approx 10^{-4}$$

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\text{э}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{\text{я}}(\mathbf{R})$$

В электронной части ВФ ядерные координаты играют роль медленно меняющихся параметров

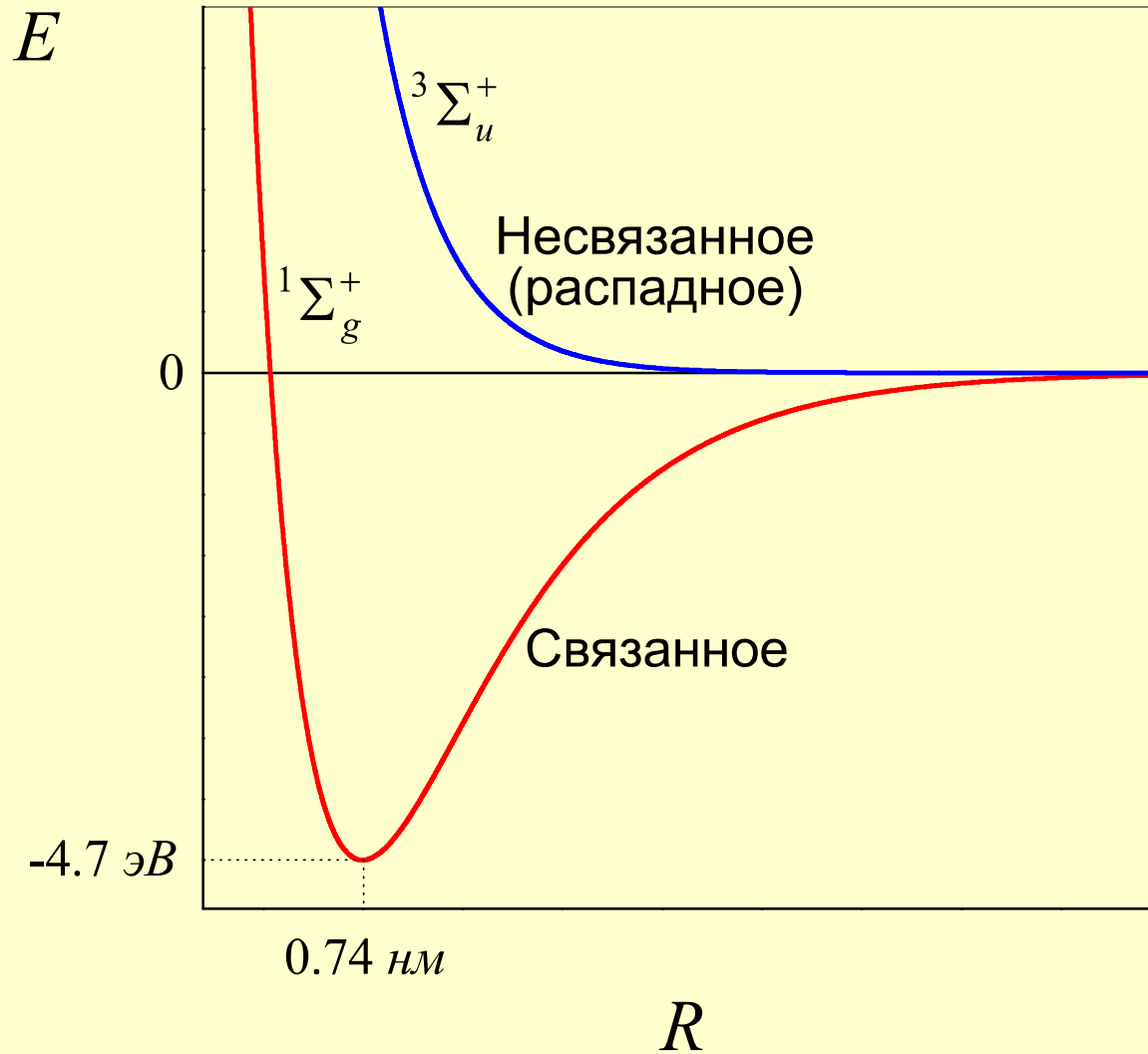


$$E = E_{\text{э}} + E_{\text{я}}$$

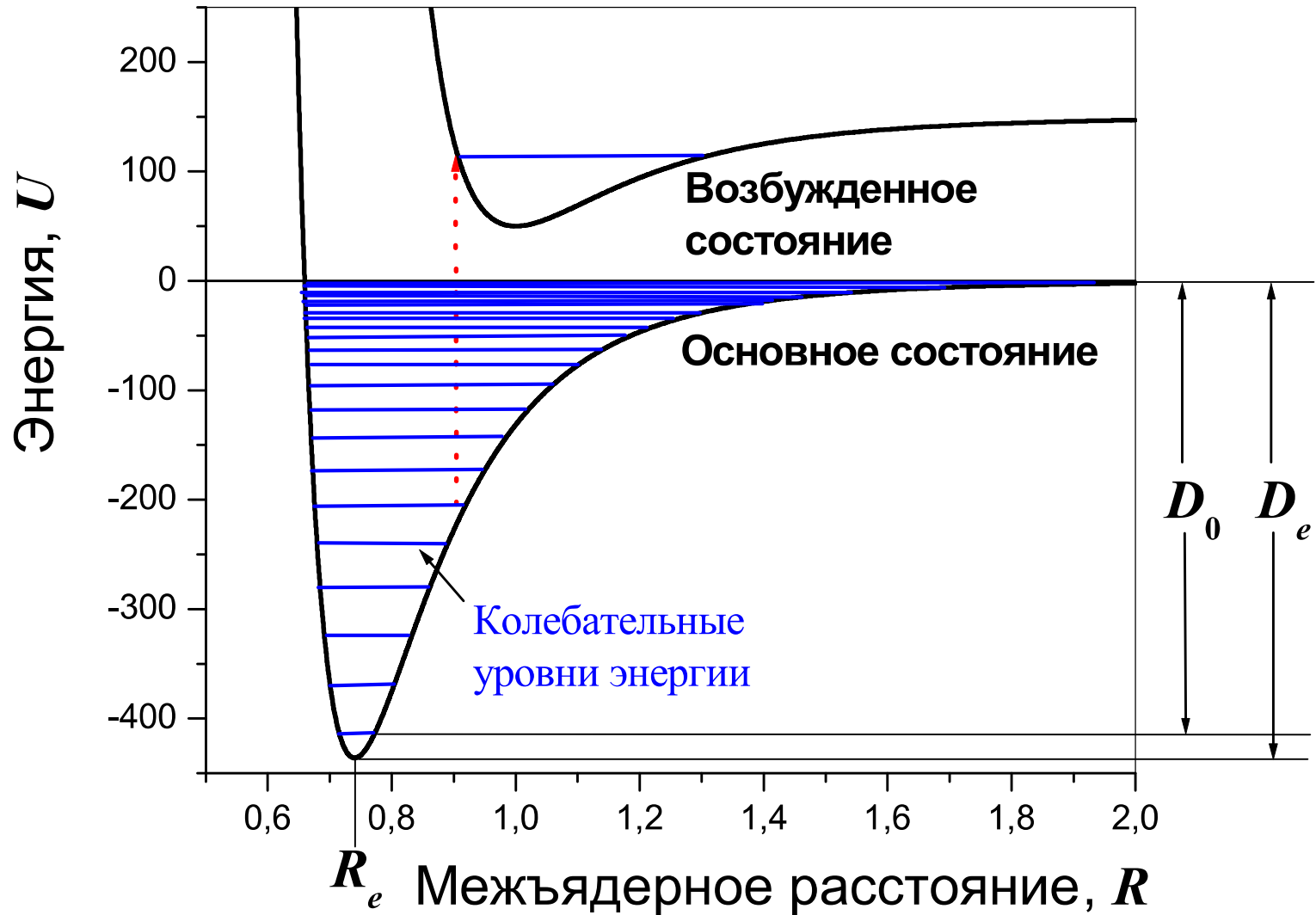
$E_{\text{э}}$ - электронная энергия при фиксированной ядерной конфигурации (адиабатический электронный терм)

$E_{\text{я}}$ - колебательно-вращательная энергия ядер

Потенциальные кривые низших электронных состояний молекулы H_2



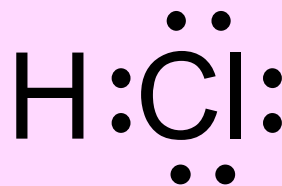
Колебательные уровни энергии двухатомной молекулы



Связь, образованная парой электронов (Льюис, 1916)

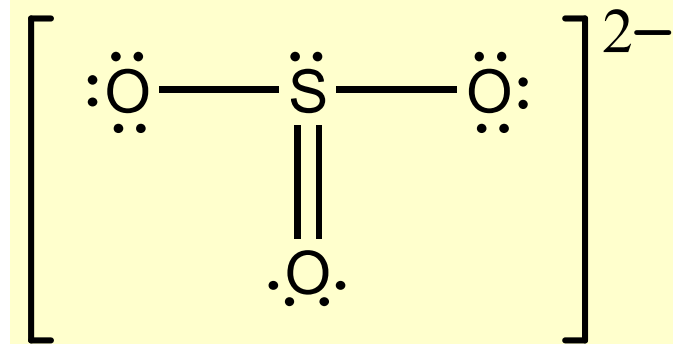
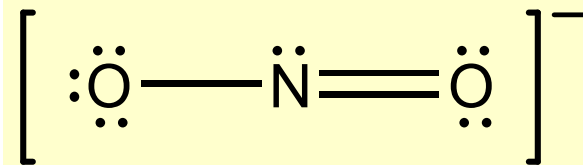
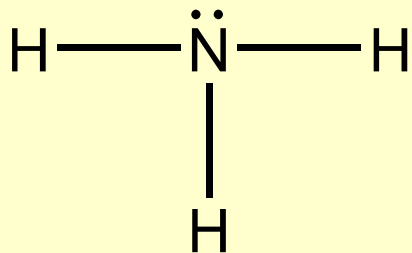
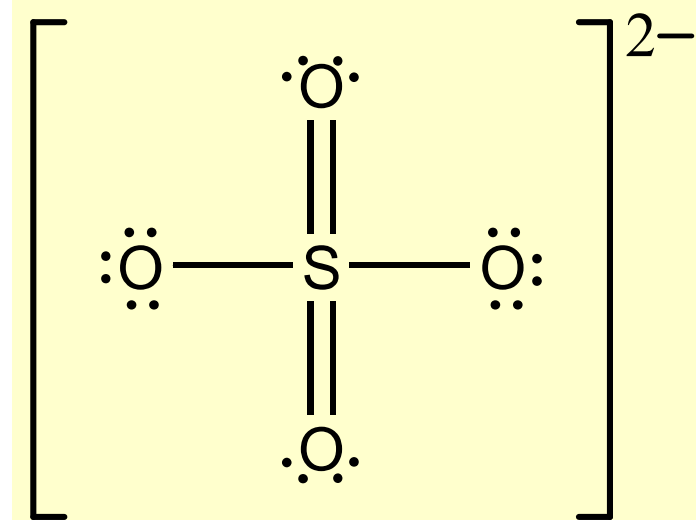
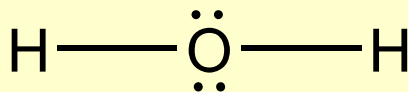
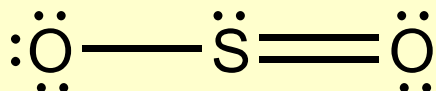
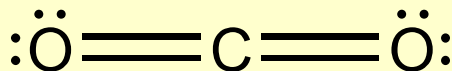
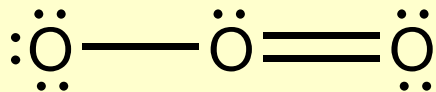
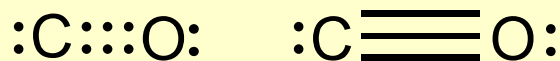
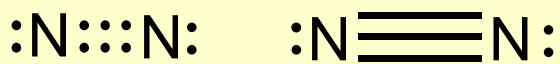
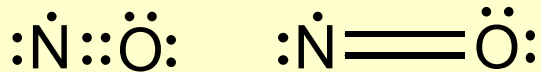
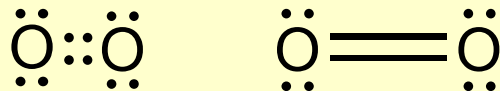
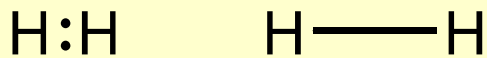
Химическая связь в этом случае называется **ковалентной** и обусловлена тем, что два атома совместно владеют одной (или более) парой электронов.

Правило октета: каждый атом в молекуле должен получить полную валентную оболочку с **8-ю** электронами, соответствующую замкнутой электронной конфигурации инертного газа s^2p^6 . Исключение - атом водорода, которому для заполнения валентной оболочки s^2 требуется два электрона.

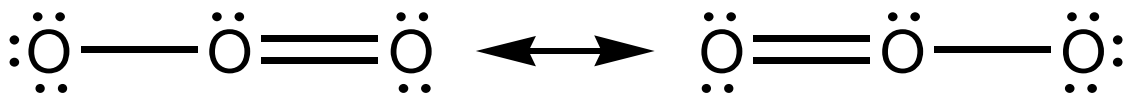


Структура Льюиса
хлорида водорода

Структуры Льюиса простых молекул и ионов



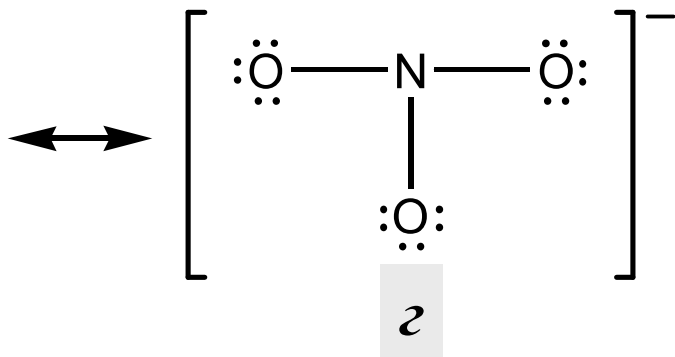
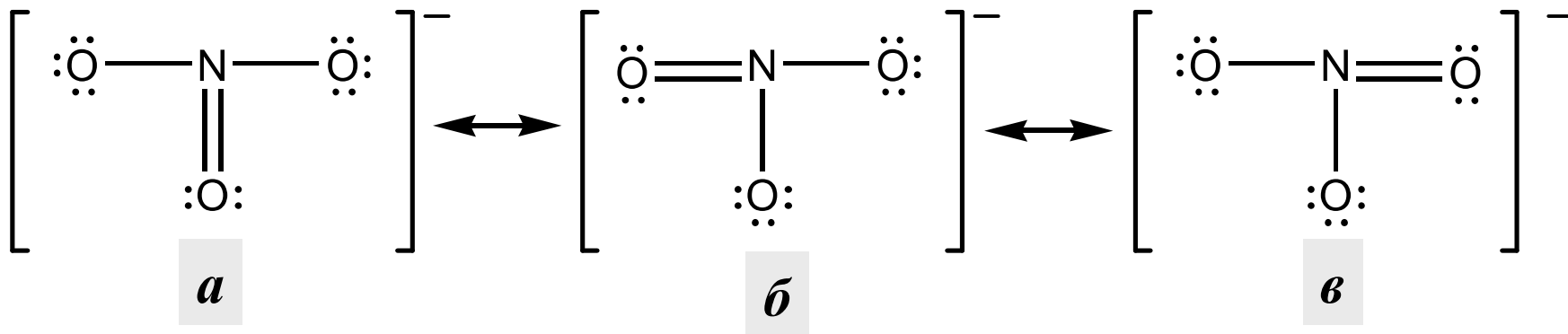
Резонанс структур



$$\Psi = \Psi(\text{O} - \text{O} = \text{O}) + \Psi(\text{O} = \text{O} - \text{O})$$

Суперпозиция ВФ двух резонансных структур с одинаковым вкладом

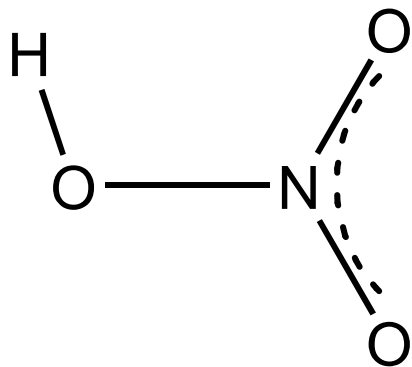
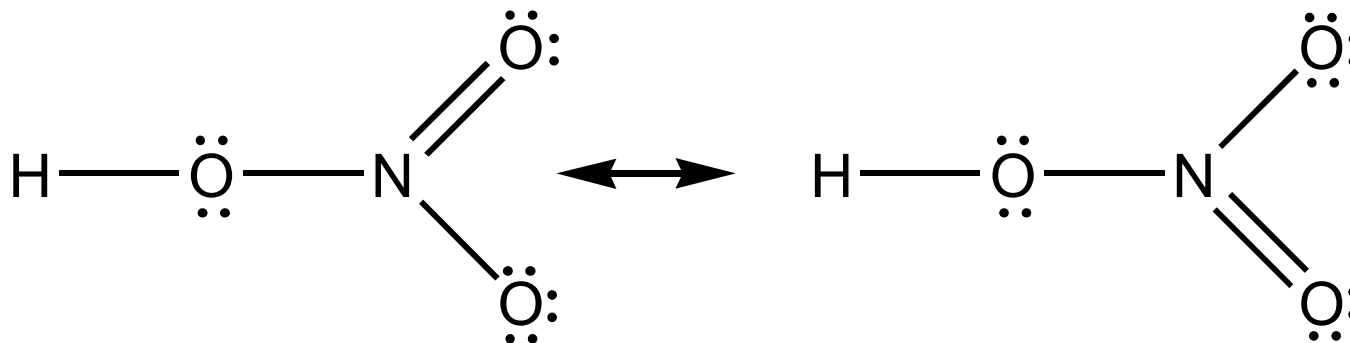
Наибольшее понижение энергии молекулы (**резонансная стабилизация**) дает суперпозиция структур с близкими энергиями.



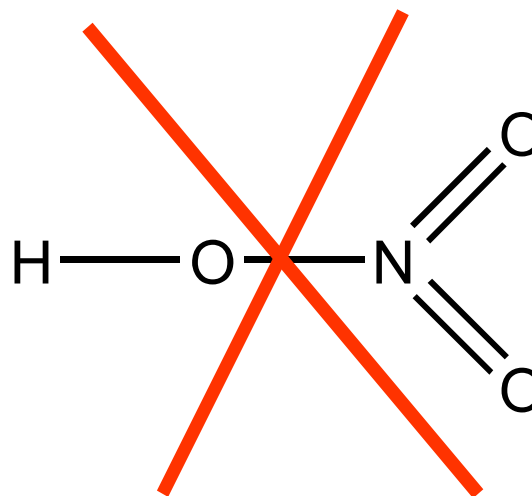
$$\Psi = c_1(\Psi_a + \Psi_b + \Psi_v) + c_2\Psi_g$$
$$c_2 \ll c_1$$

Чем больше различие в энергии между структурами, тем меньше вклад структуры с более высокой энергией

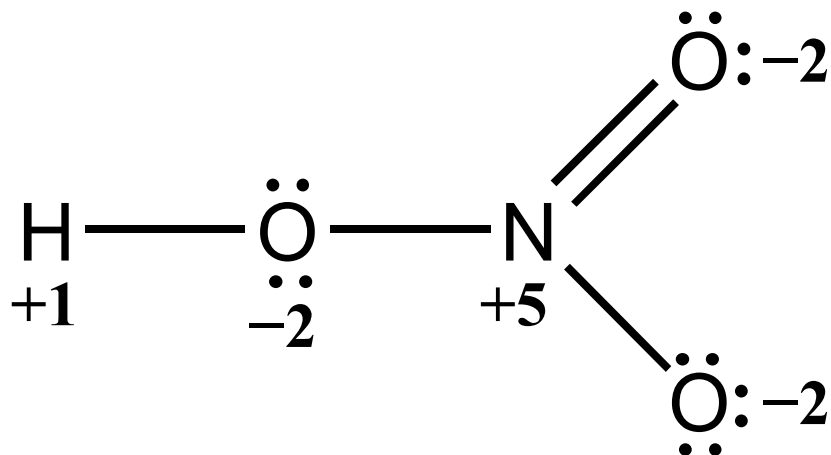
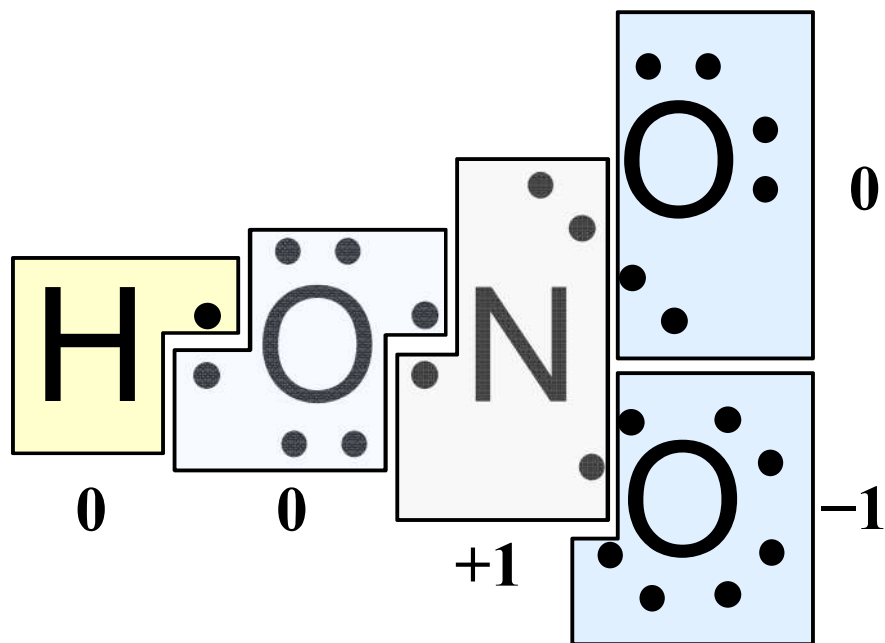
Молекула азотной кислоты (HNO_3)



Отражена реальная геометрия молекулы



Формальный заряд и степень окисления



- ФЗ атома - заряд, который он имел бы в предположении **строго ковалентного** характера связи.
- Общие электронные пары делятся поровну между соответствующей парой атомов.
- Неподеленные пары полностью принадлежат атому.

$$f = V - L - \frac{P}{2}$$

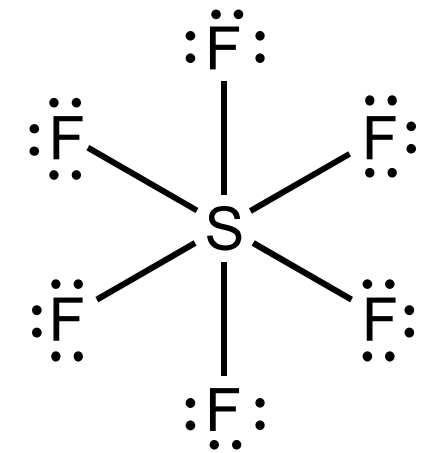
V – число валентных электронов в атоме

L – число неподеленных электронов

P – число обобществленных электронов

- СО атома - заряд, который он имел бы в предположении **строго ионного** характера связи.
- Оба электрона из поделенной пары полностью принадлежат более электроотрицательному атому.

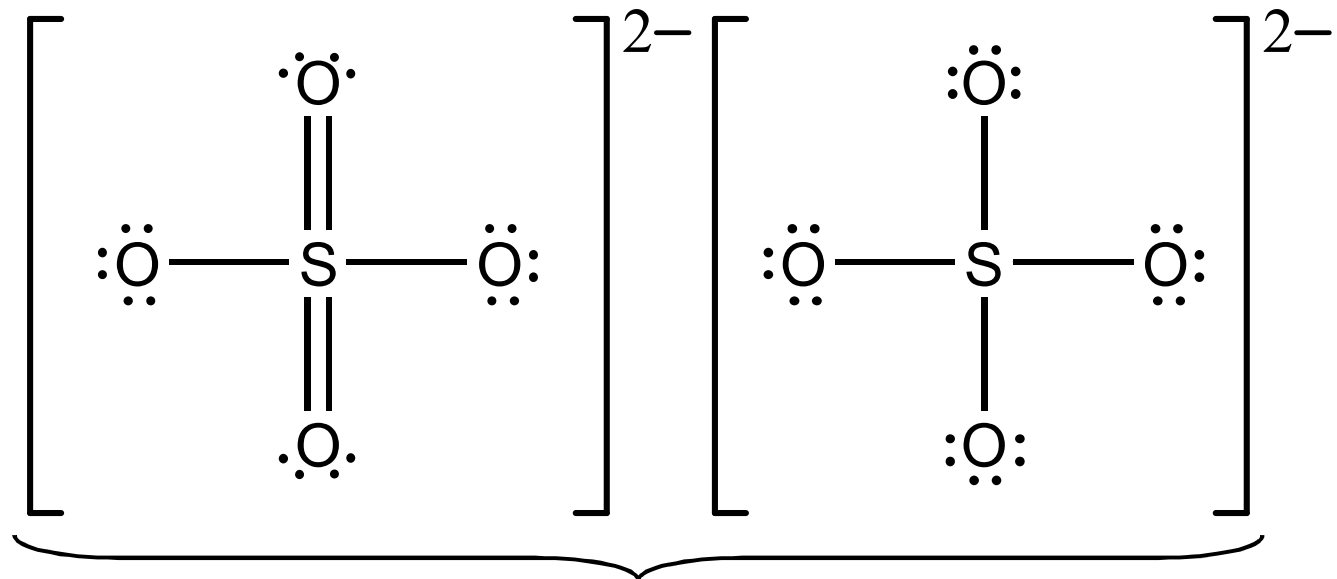
«Расширенный» октет



Гипервалентная молекула:

структура с «нормальным» октетом

отсутствует



Частица не является гипервалентной:

структура с «нормальным» октетом

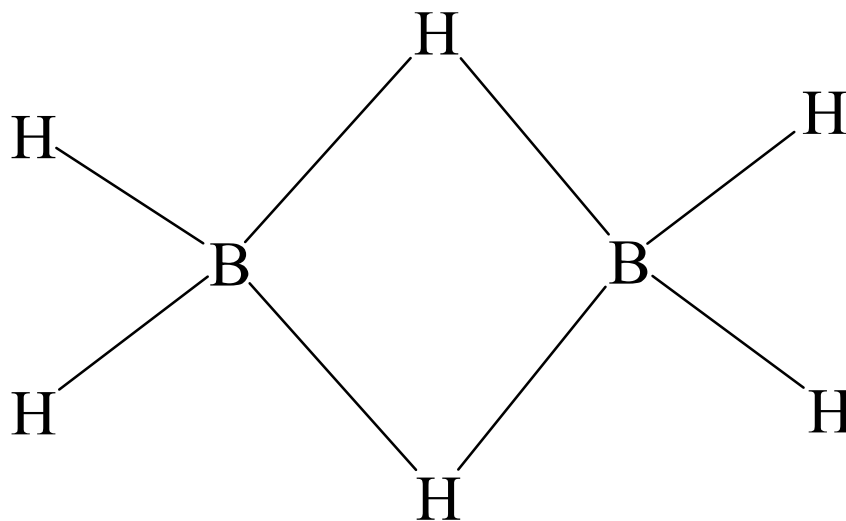
ВОЗМОЖНА

Электронодефицитное соединение

Для построения структуры Льюиса
недостает 2-х электронов

Имеется: 12 электронов

Необходимо: 14 электронов



Диборан B₂H₆

Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)

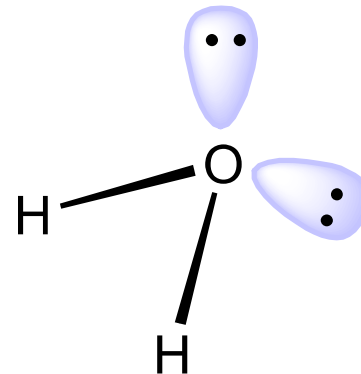
- ❖ Представляет собой теоретический подход к описанию **геометрической формы** молекул (Сиджвик, Пауэл, 1940, далее развит Гиллеспи).
- ❖ В основе подхода лежат представления о **локализованных** МО.
- ❖ Поделенные (X) и неподеленные (E) электронные пары представляют собой области повышенной электронной плотности.

Основные идеи:

- ❑ Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обусловлена числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома.
- ❑ Ориентация облаков электронных пар определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.



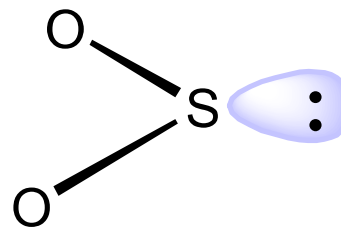
Порядок изменения
силы отталкивания





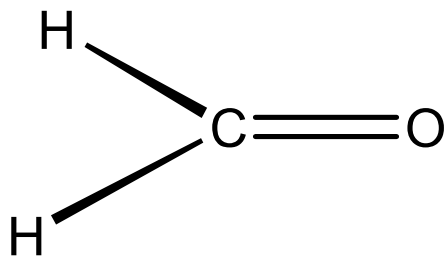
AX_2

линейная



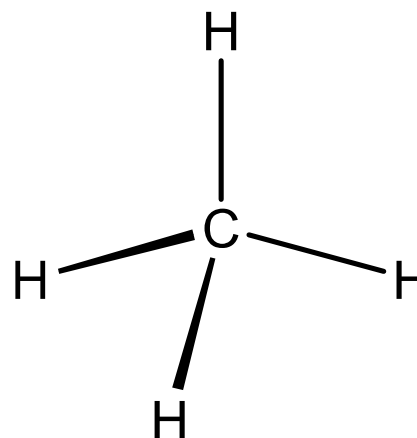
AX_2E

угловая



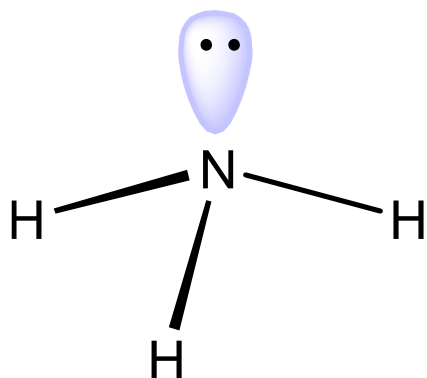
AX_3

треугольная



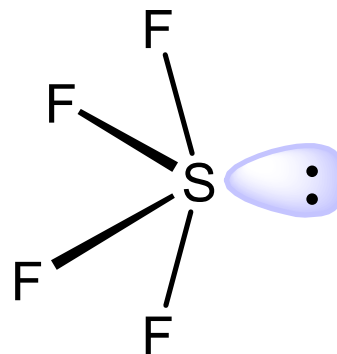
AX_4

тетраэдр



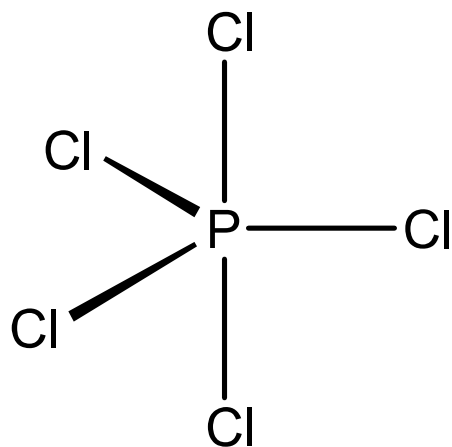
AX_3E

треугольная пирамида



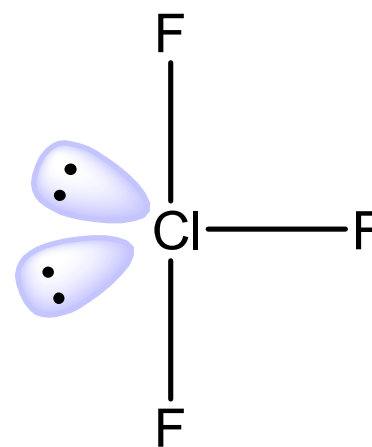
AX_4E

качели



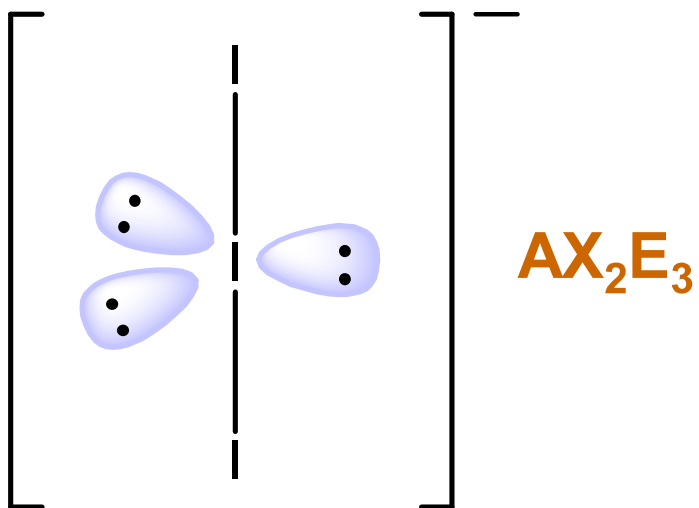
AX_5

треугольная бипирамида

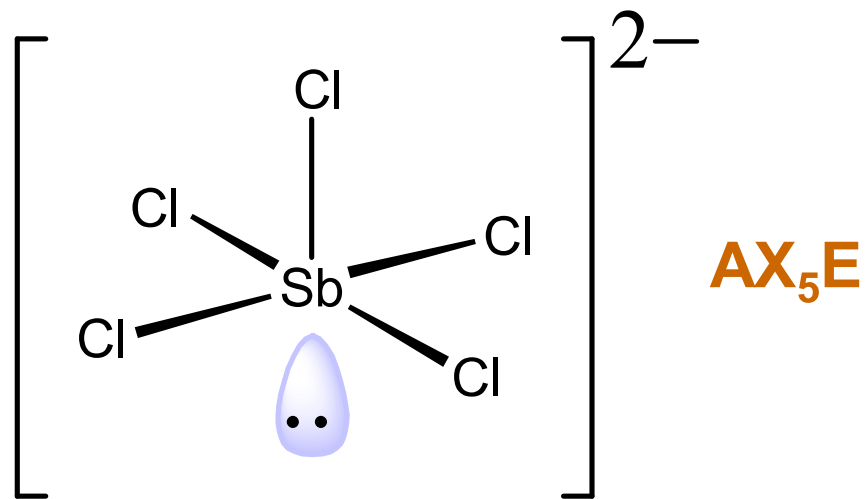


AX_3E_2

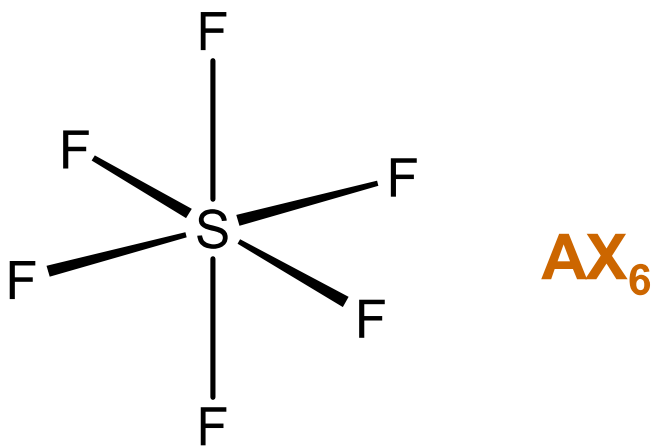
T-форма



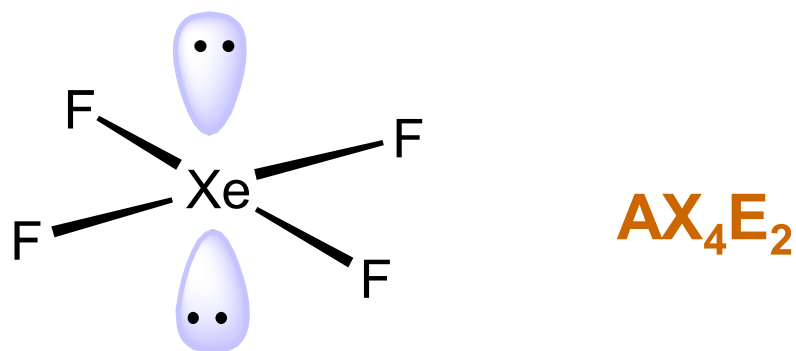
линейная



квадратная пирамида



октаэдр



квадрат

Ограничения теории ОЭПВО

- ❖ Теория хорошо работает только для молекул, построенных из атомов **непереходных** элементов (не имеющих незаполненных внутренних оболочек).
- ❖ Малое различие в энергии отталкивания альтернативных форм может привести в выходу на первый план других факторов, влияющих на геометрию молекулы.
- ❖ Неподеленные пары, принадлежащие **тяжелым атомам p-элементов**, в меньшей степени влияют на форму молекулы с **высоким координационным числом** центрального атома.
- ❖ Теория плохо предсказывает геометрическую структуру соединений с **высокополярными** связями.

Молекулы и ионы, имеющие в валентной оболочке по **7** электронных пар

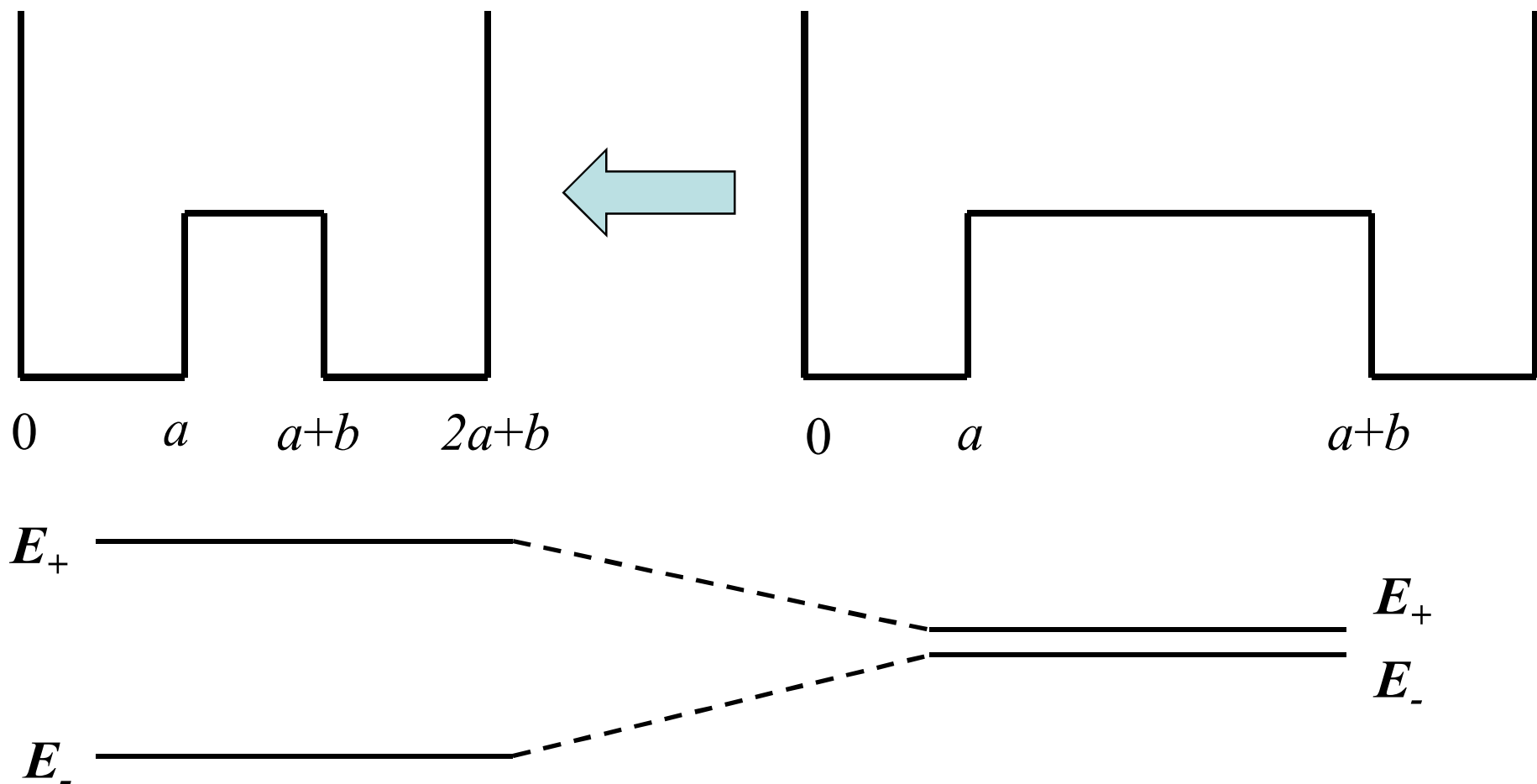


Правильный октаэдр
(несоответствие теории)

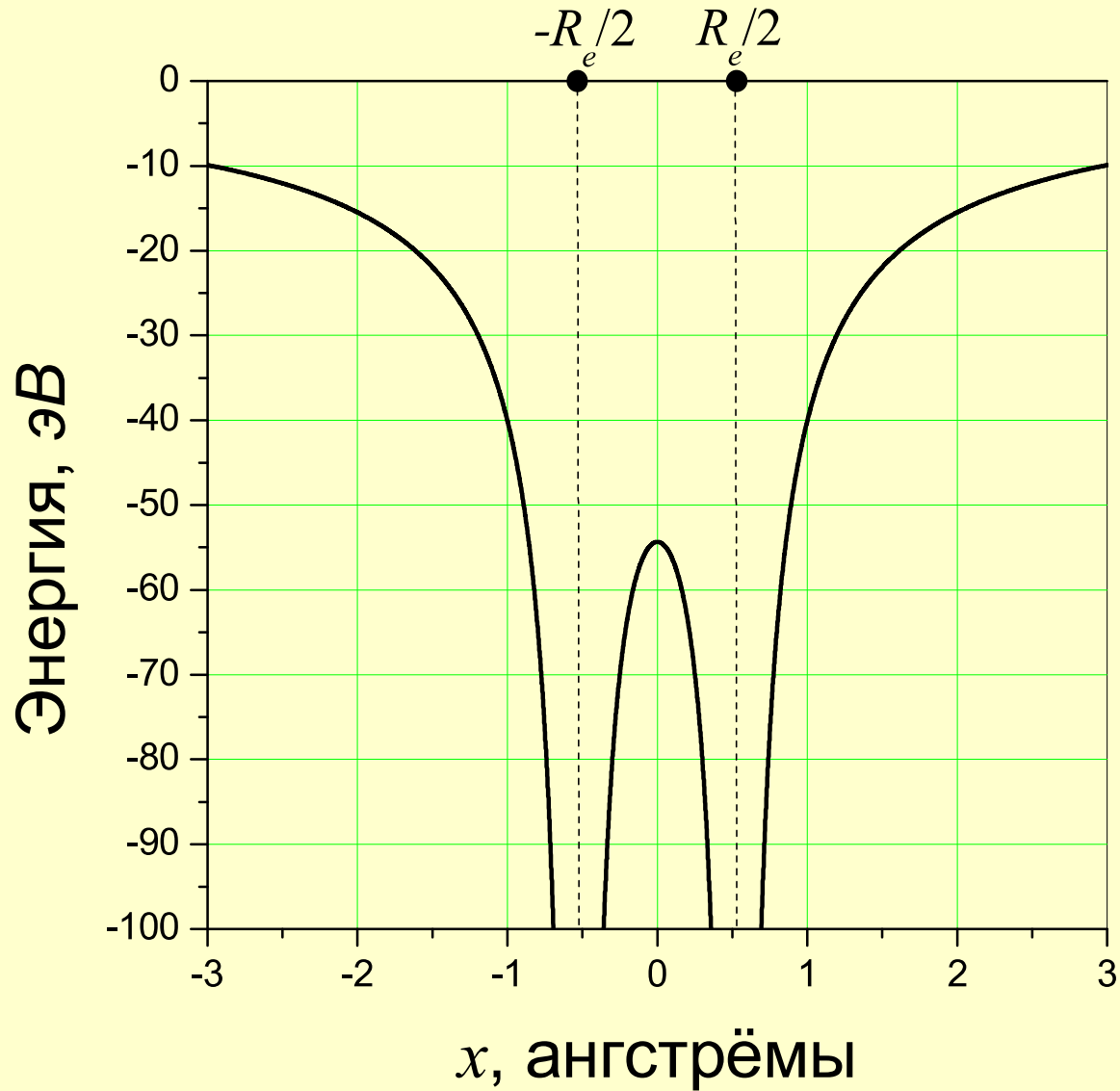
Искаженный октаэдр
(согласие с теорией)

Как образуется химическая связь: модель двух потенциальных ям

b уменьшается

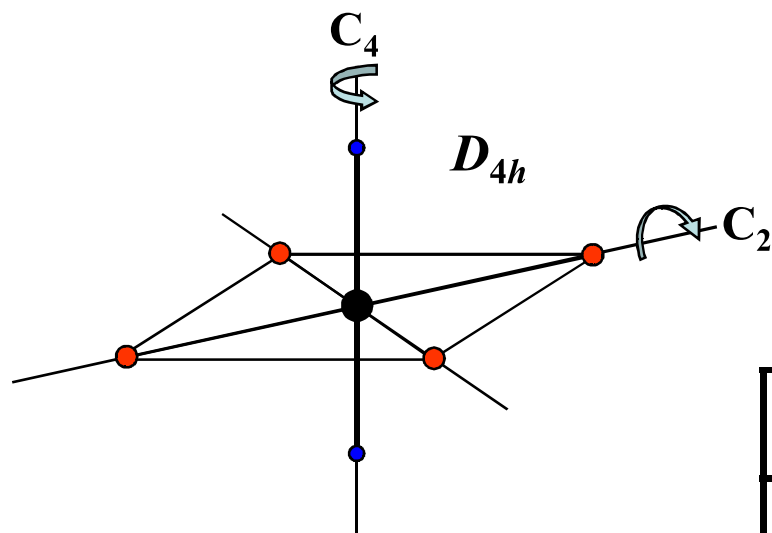


Потенциальная энергия электрона в поле ядер иона H_2^+



Молекулярные орбитали (МО)

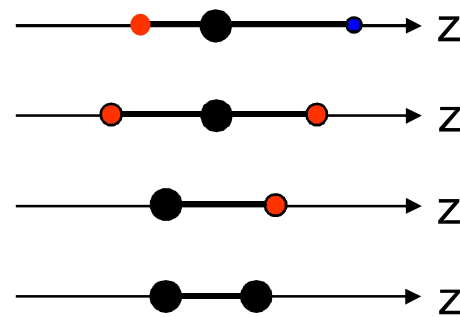
- МО - **одноэлектронные** ВФ, возникающие при рассмотрении движения каждого электрона в поле ядер и усредненном поле остальных движущихся электронов (ССП).
- В отличие от АО, МО - **многоцентровые** функции.
- Классификация МО производится в соответствии с наличием **сохраняющихся** физических величин, вытекающим из свойств **симметрии** ядерного остова молекулы.



Для **линейных** молекул (цилиндрическая симметрия) сохраняется проекция электронного момента на ось молекулы.

$$\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

σ π δ ϕ



σ	π	δ	ϕ
s	p	d	f
S	P	D	F
Σ	Π	Δ	Φ

D_{4h} :	a_{2u} ,	b_{1g} ,	e_g
D_{3h} :	a'_1 ,	a''_2	e''
O_h :	a_{2u} ,	b_{1g} ,	e_g

2σ , $1\pi_+$, $2\delta_-$

Основные идеи метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

АО - один центр

МО - несколько центров

- ❑ Одноэлектронное приближение

$$\Psi = \psi(1)\psi(2)\dots\psi(N)$$

- ❑ Построить набор МО путем линейной комбинации АО из минимального базисного набора

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

- ❑ Размещать электроны на МО в соответствии с принципами Паули и Хунда

Как работает метод МО в приближении ЛКАО

Вариационный принцип: находим волновую функцию, минимизирующую энергию

Рассматриваем двухатомную молекулу:

Конкурировать допускаются только функции вида:

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) \hat{H} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\tau}{\int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2)^2 d\tau}$$

Варьирование: $\left(\frac{\partial E}{\partial c_1} \right)_{c_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial c_2} \right)_{c_1} = 0$

Уравнение для коэффициентов

Коэффициенты c_1 и c_2

Вклады в энергию МО

$$E = \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 d\tau}{c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau} = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}}{c_1^2 S_{11} + c_2^2 S_{22} + 2c_1 c_2 S_{12}}$$

$$H_{ii} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_i d\tau \quad \longleftarrow \text{Остовный интеграл}$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j d\tau \quad \longleftarrow \text{Обменный интеграл}$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad \longleftarrow \text{Интеграл перекрывания}$$

$$S_{ii} = 1 \quad \longleftarrow \text{Так как орбитали нормированные}$$

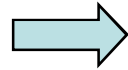
Связывающие и разрыхляющие МО

Эта система уравнений
получается после
варьирования



$$\begin{aligned}(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0\end{aligned}$$

Определитель



$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Для
гомоядерных
молекул

$$\left. \begin{aligned} H_{11} &= H_{22} \equiv H \\ S_{12} &= S_{21} \equiv S \\ S_{11} &= S_{22} = 1 \end{aligned} \right\}$$



$$E_a = \frac{H - H_{12}}{1 - S}, \quad E_b = \frac{H + H_{12}}{1 + S}$$

В приближении нулевого перекрытия ($S = 0$)

Антисвязывающая
(antibonding)



$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$



Антисимметричная

Связывающая
(bonding)

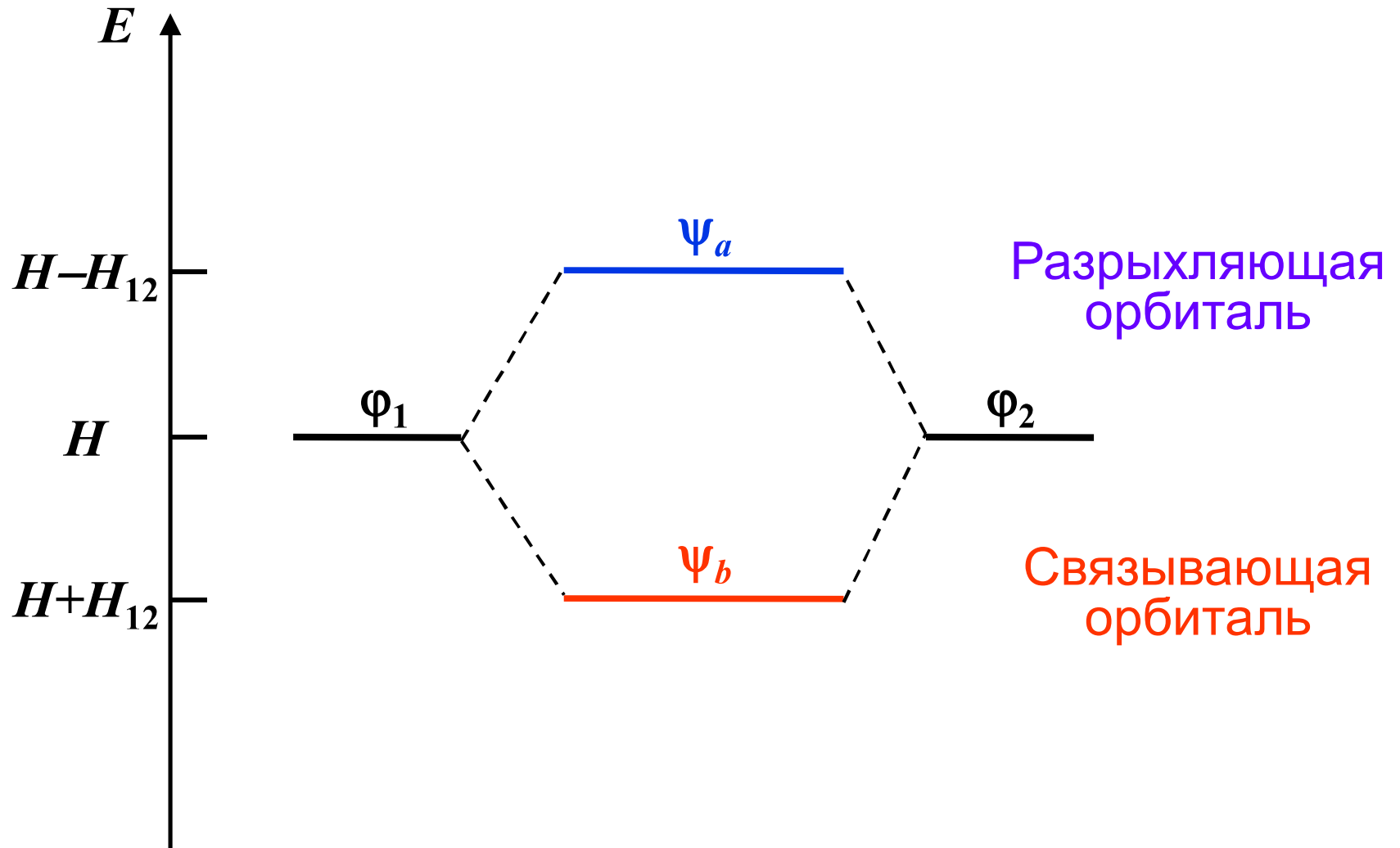


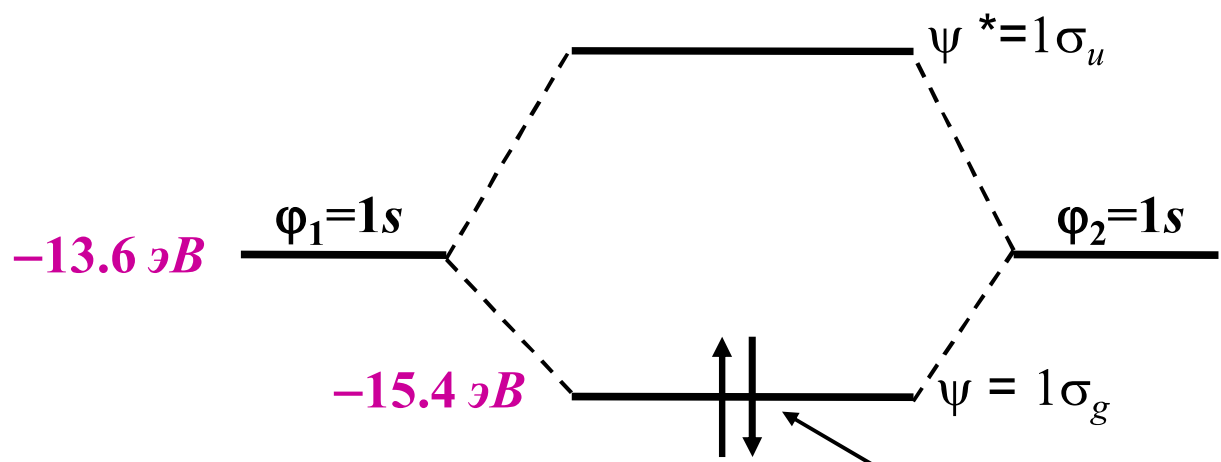
$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$



Симметричная

Образование МО в приближении нулевого перекрывания





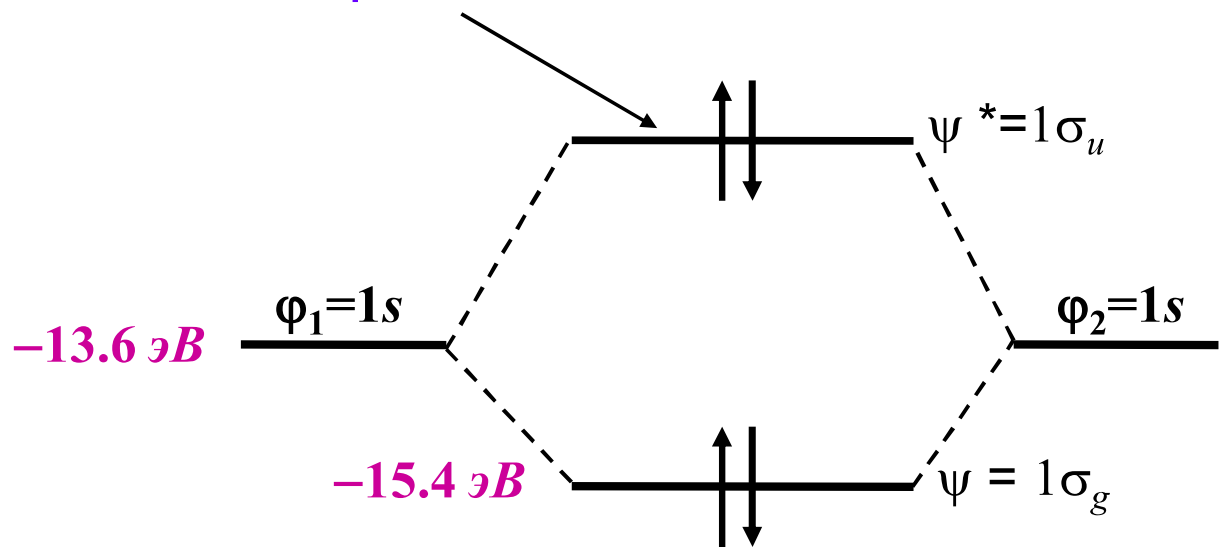
Молекула H_2

$$\frac{n_{\text{связ.}} - n_{\text{разр.}}}{2}$$

Порядок (кратность) СВЯЗИ

Связывающая

Разрыхляющая



«Молекула» He_2

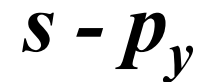
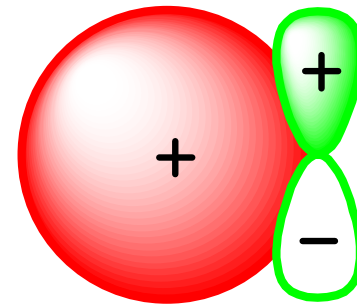
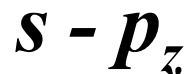
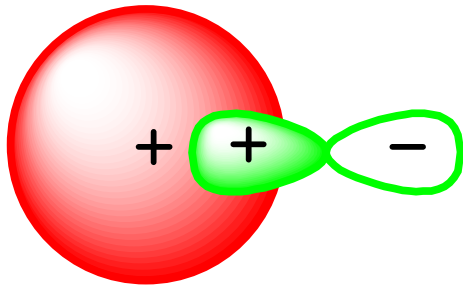
Как следует комбинировать АО?

Физическая причина:

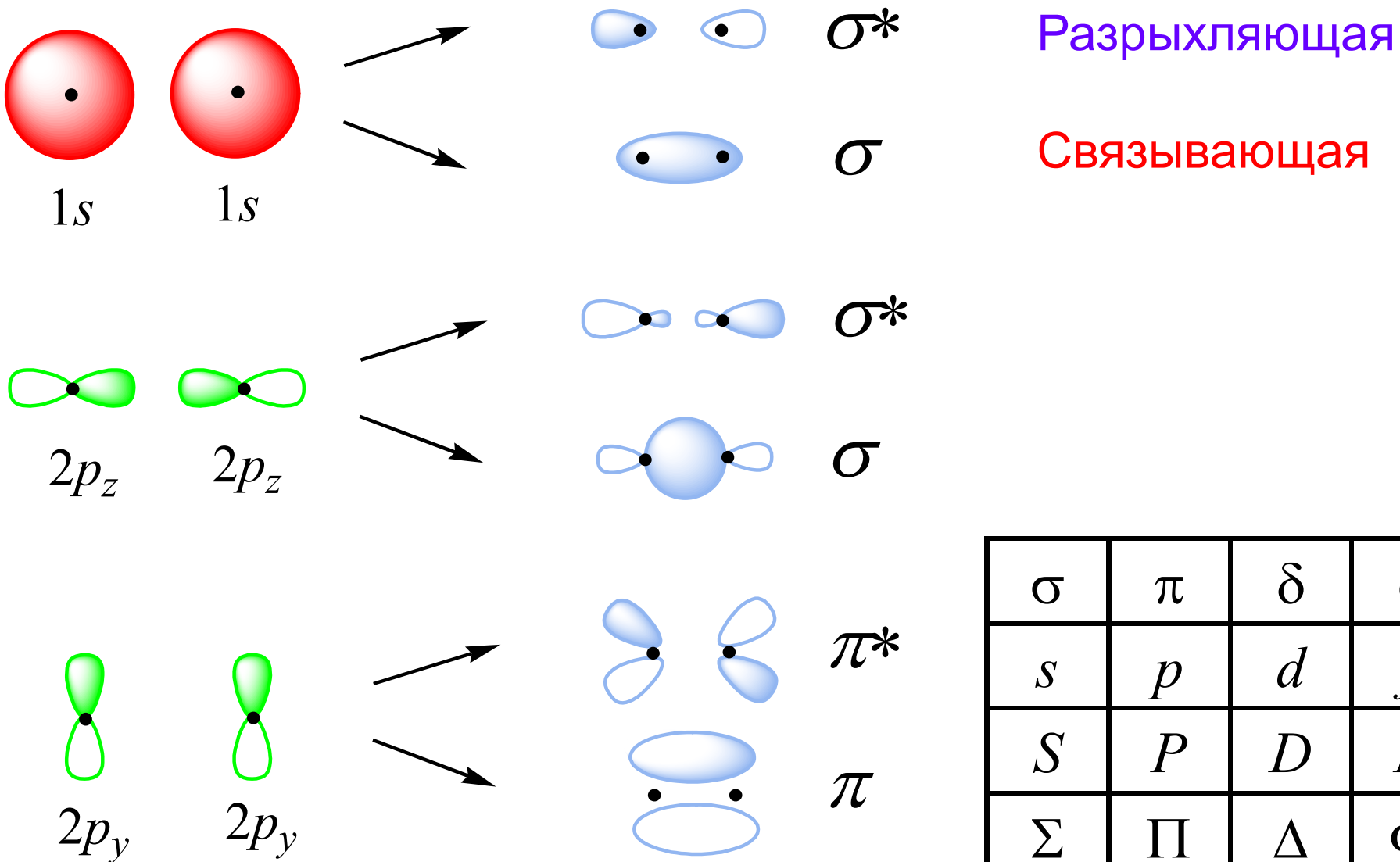
- Расщепление тем сильнее, чем ближе АО по энергии
- Сильное перекрывание имеет место у АО одинаковой симметрии

Правила:

- Энергии объединяющихся АО не должны слишком сильно различаться
- Объединяющиеся АО должны иметь одинаковую симметрию

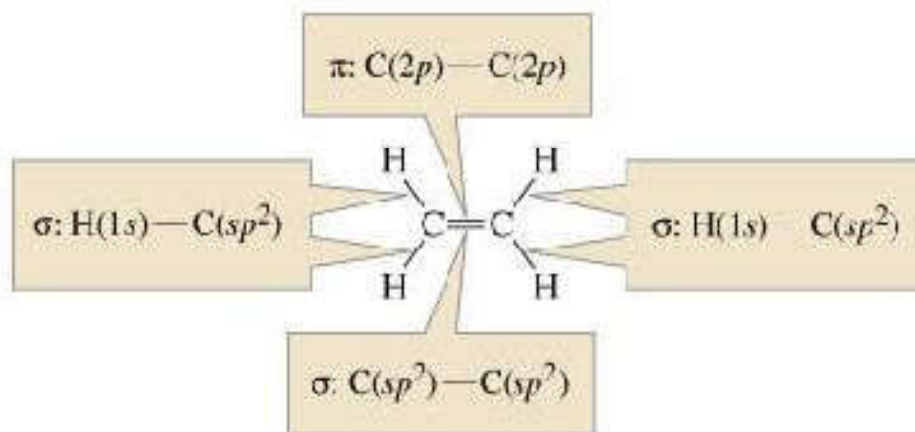
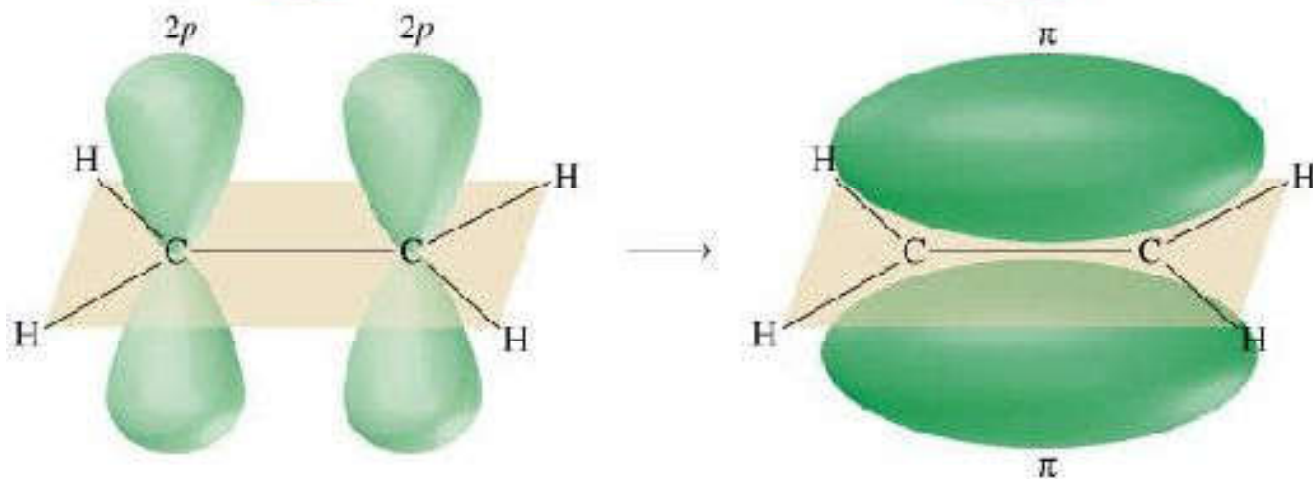
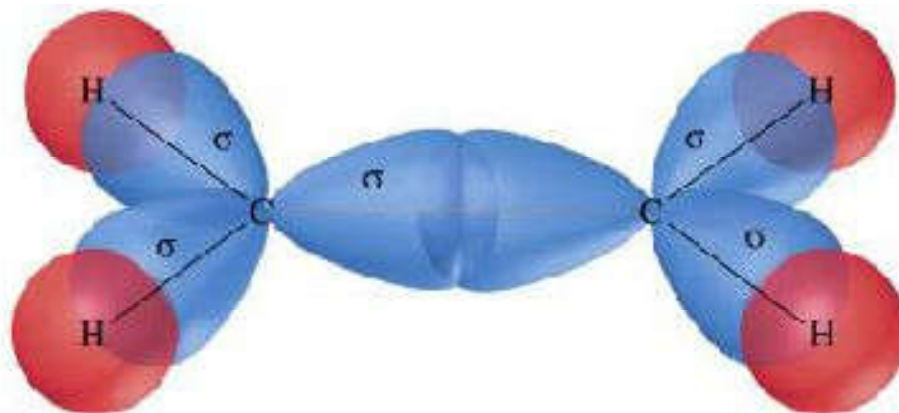


Граничные поверхности МО ЛКАО

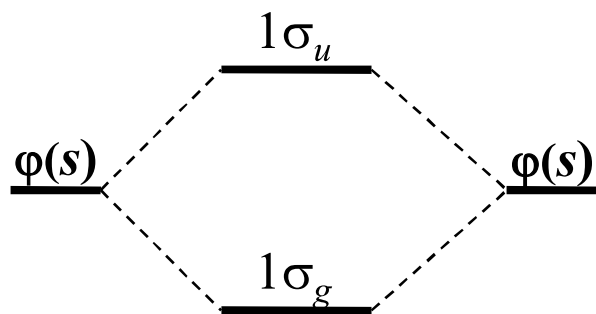
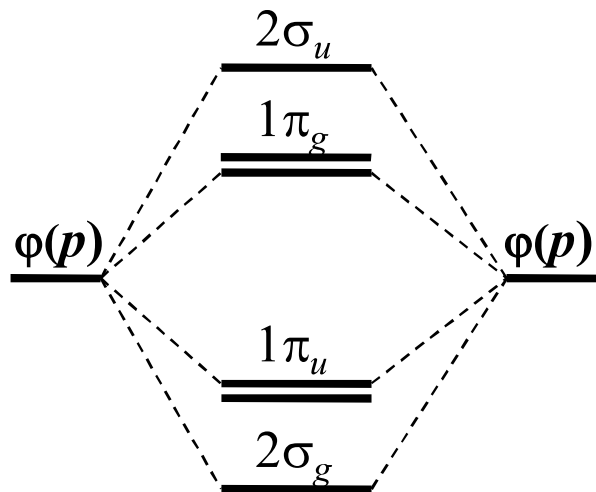


σ	π	δ	ϕ
s	p	d	f
S	P	D	F
Σ	Π	Δ	Φ

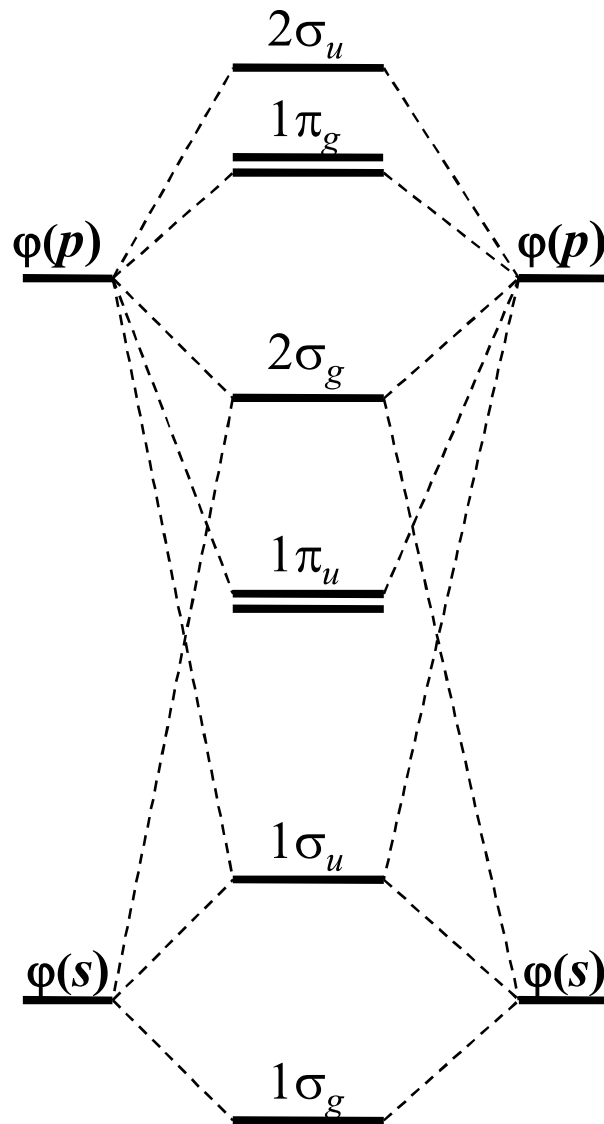
Молекула этилена

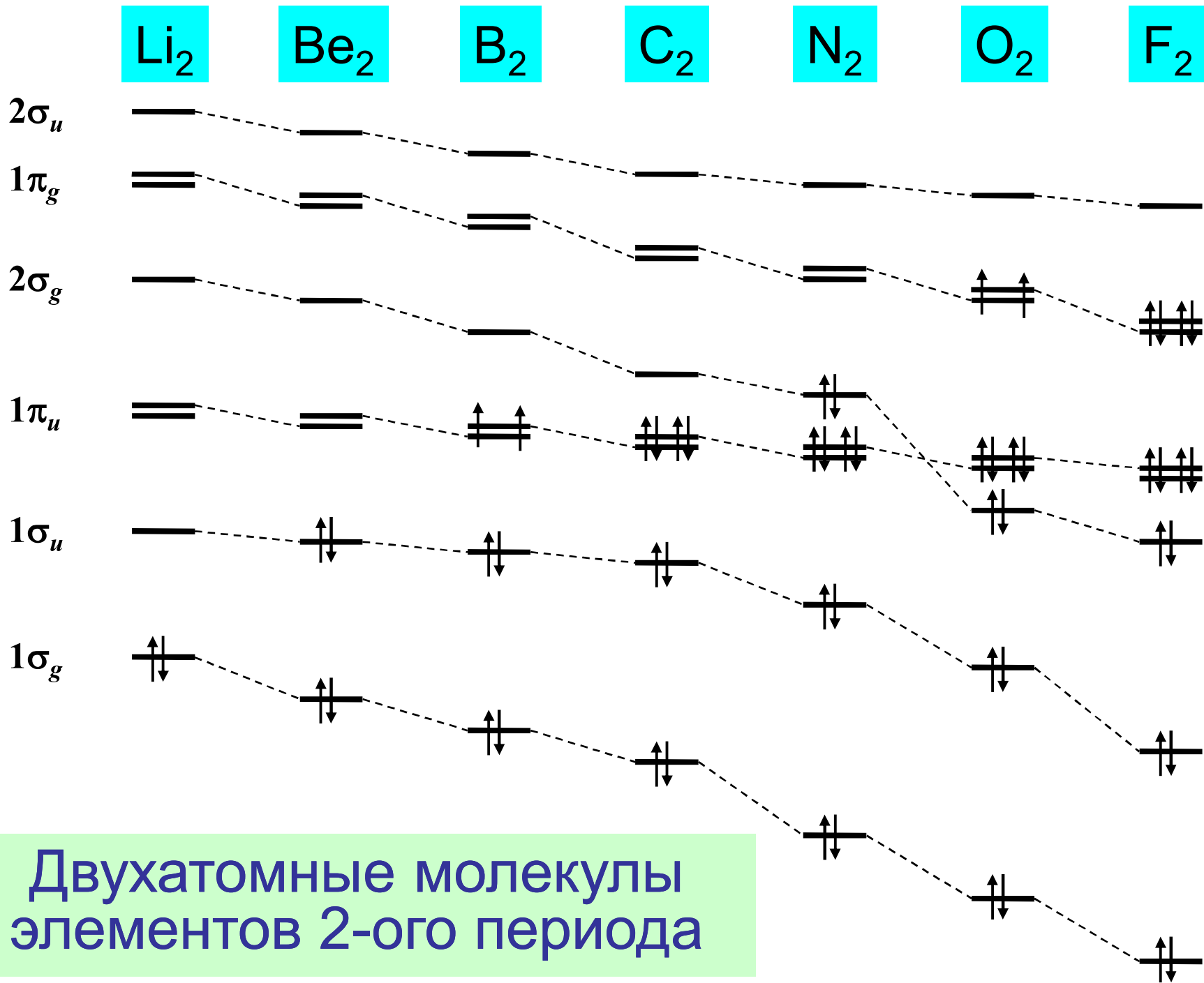


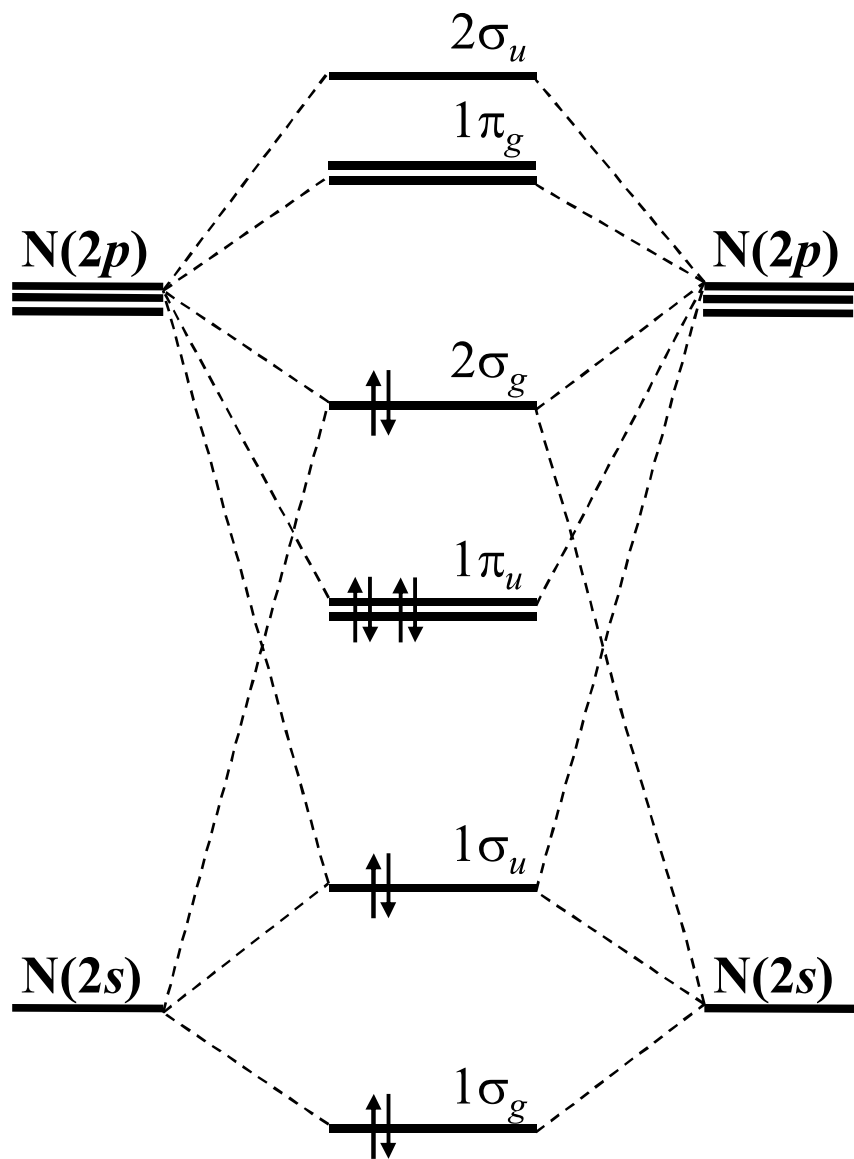
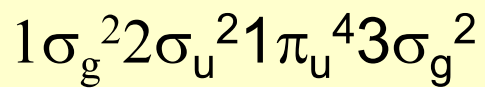
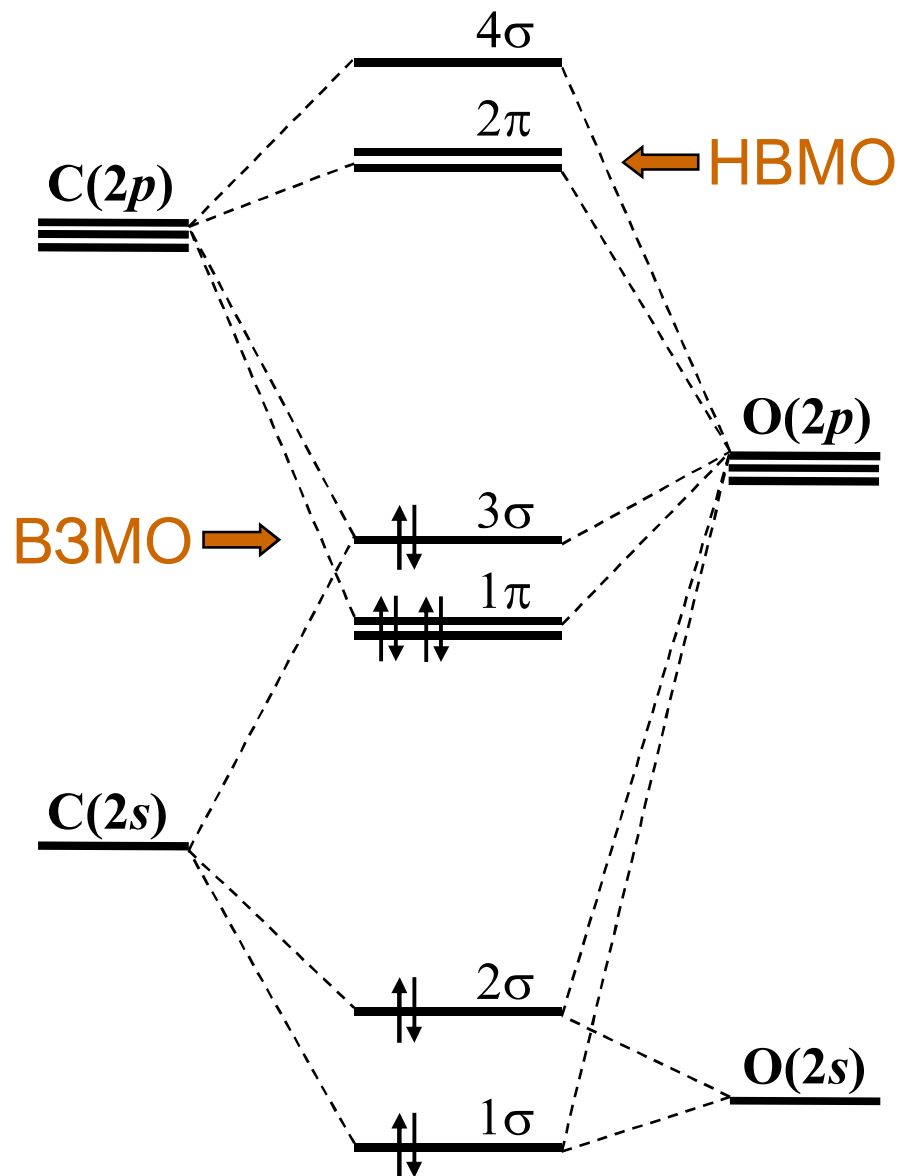
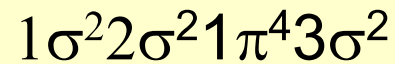
O_2 и F_2



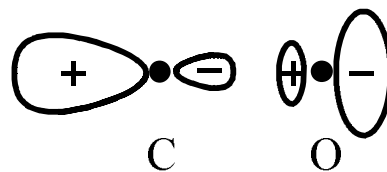
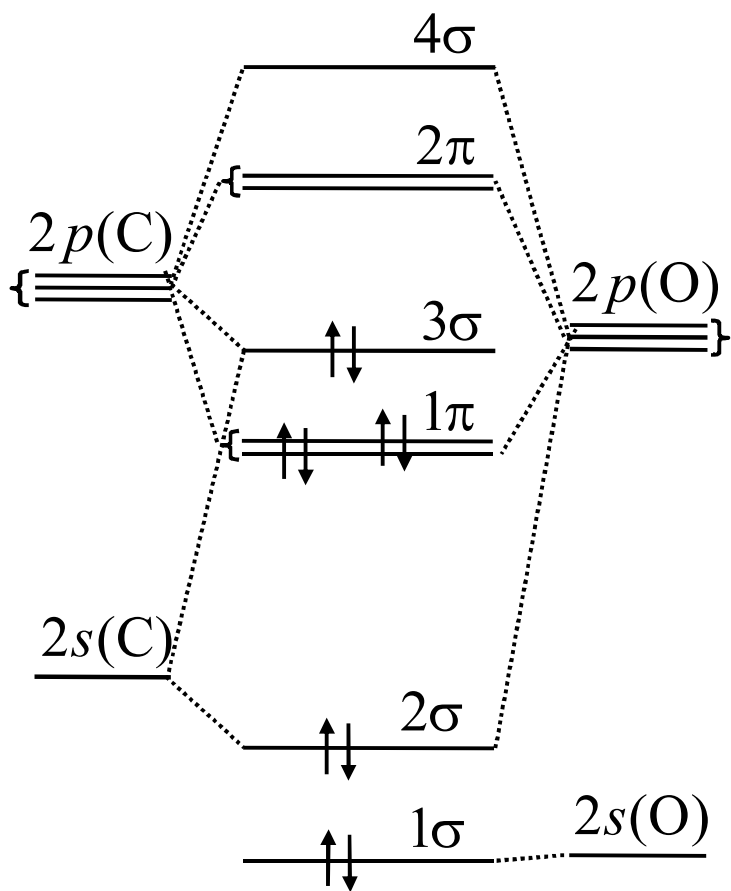
От Li_2 до N_2



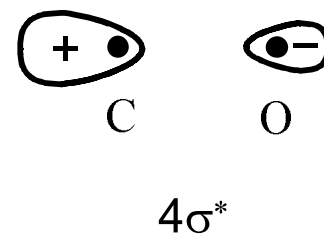
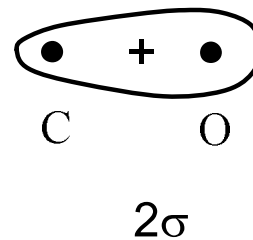
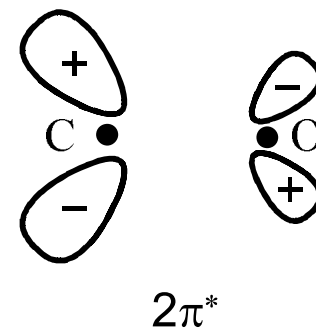
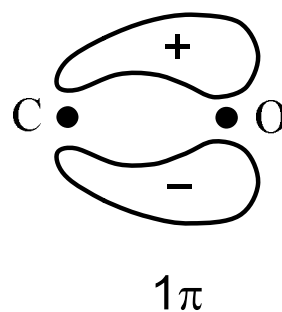


N₂**CO**

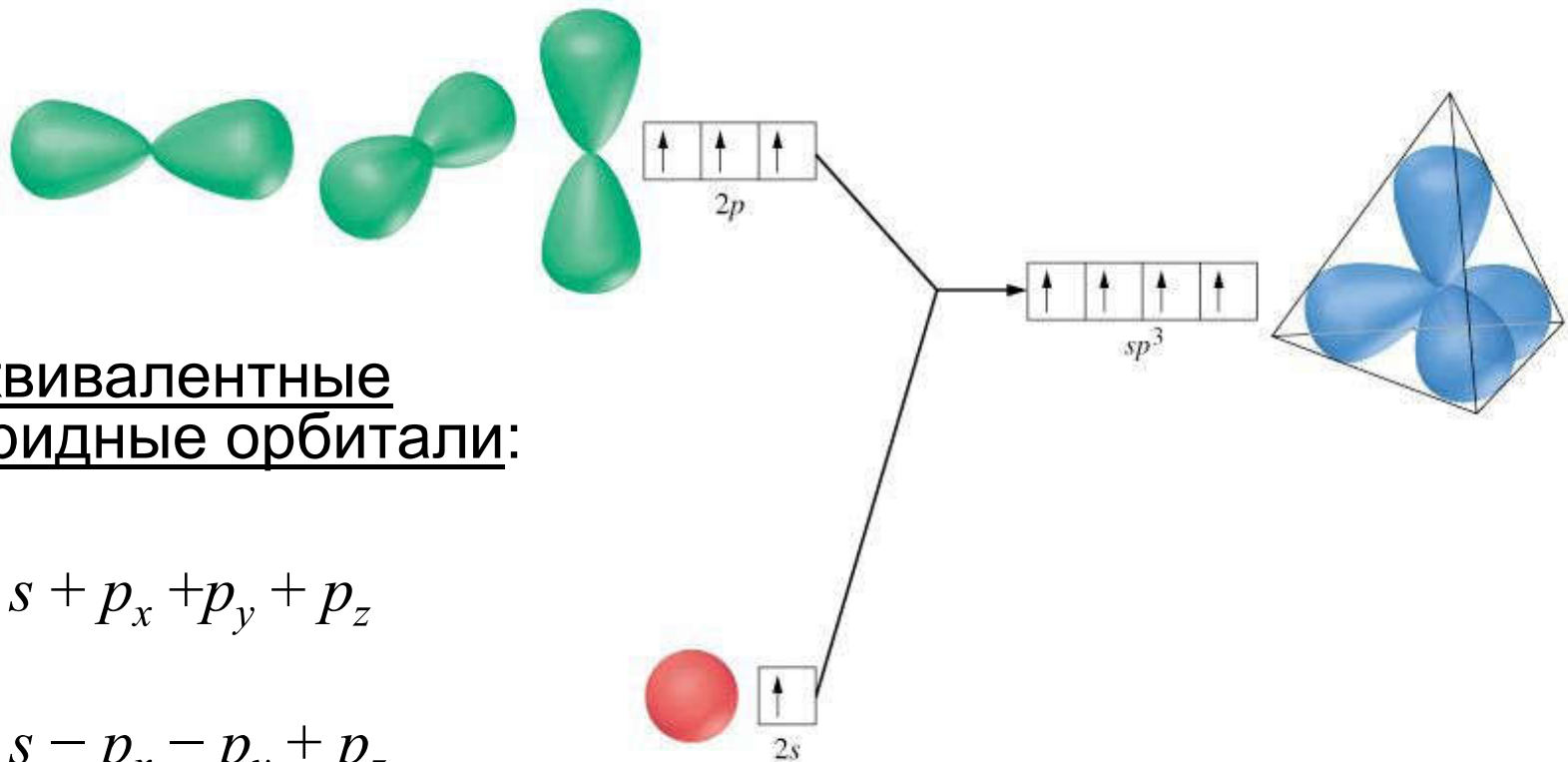
Граничные поверхности молекулярных орбиталей молекулы CO



3σ
Неподеленные пары



Гибридизация АО (Полинг, 1931)



4 эквивалентные гибридные орбитали:

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

CH_4
метан

Литература

- В.В.Еремин, А.Я.Борщевский. Основы общей и физической химии. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012.
- В.В.Еремин, С.И.Каргов, И.А.Успенская, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин. Основы физической химии, М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.