

Структура учебного процесса

Очное обучение –
4 семестр

Лектор: профессор, доктор химических наук
Николай Андреевич Яштулов

- контроль (защиты лабораторных работ, расчетных заданий, 2 коллоквиума, дифференцированный зачет с оценкой в диплом)

Учебники и учебные пособия

.Краснов К.С. Физическая химия, т. 1-2, 2001.

.Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.
Основы физической химии. Теория и задачи, 2005.

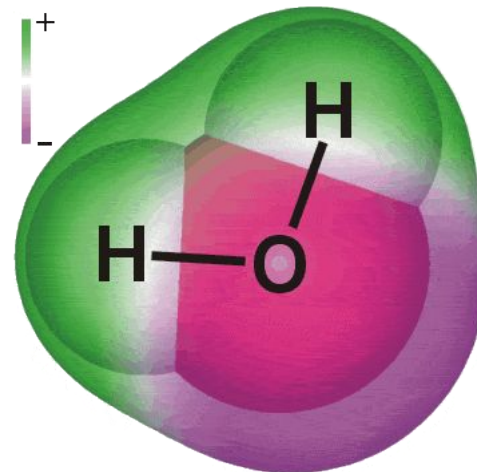
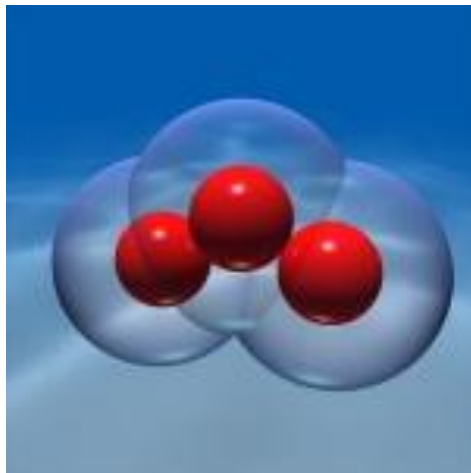
.Коровин. Н.В. Общая химия, 2003.

4. Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии, 2005.

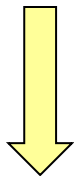
Лекция 1

Квантово-механический подход к описанию строения атомов

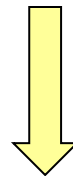
***Физическая химия* — наука о закономерностях химических процессов, которые изучаются на основе фундаментальных положений физики. Физическая химия изучает химические процессы в связи с сопровождающими их физическими явлениями.**



СТРОЕНИЕ АТОМА



ЯДРО
протоны (p^+)
нейтроны (n^0)



**ЭЛЕКТРОННАЯ
ОБОЛОЧКА**
электроны (e^-)

Число протонов в ядре равно числу электронов в электронной оболочке атома → Атом в целом нейтрален, не имеет заряда.

Пример: атом хлора Cl Массовое число ^{17}Cl ($17p^+$, $18n$, $17e^-$)

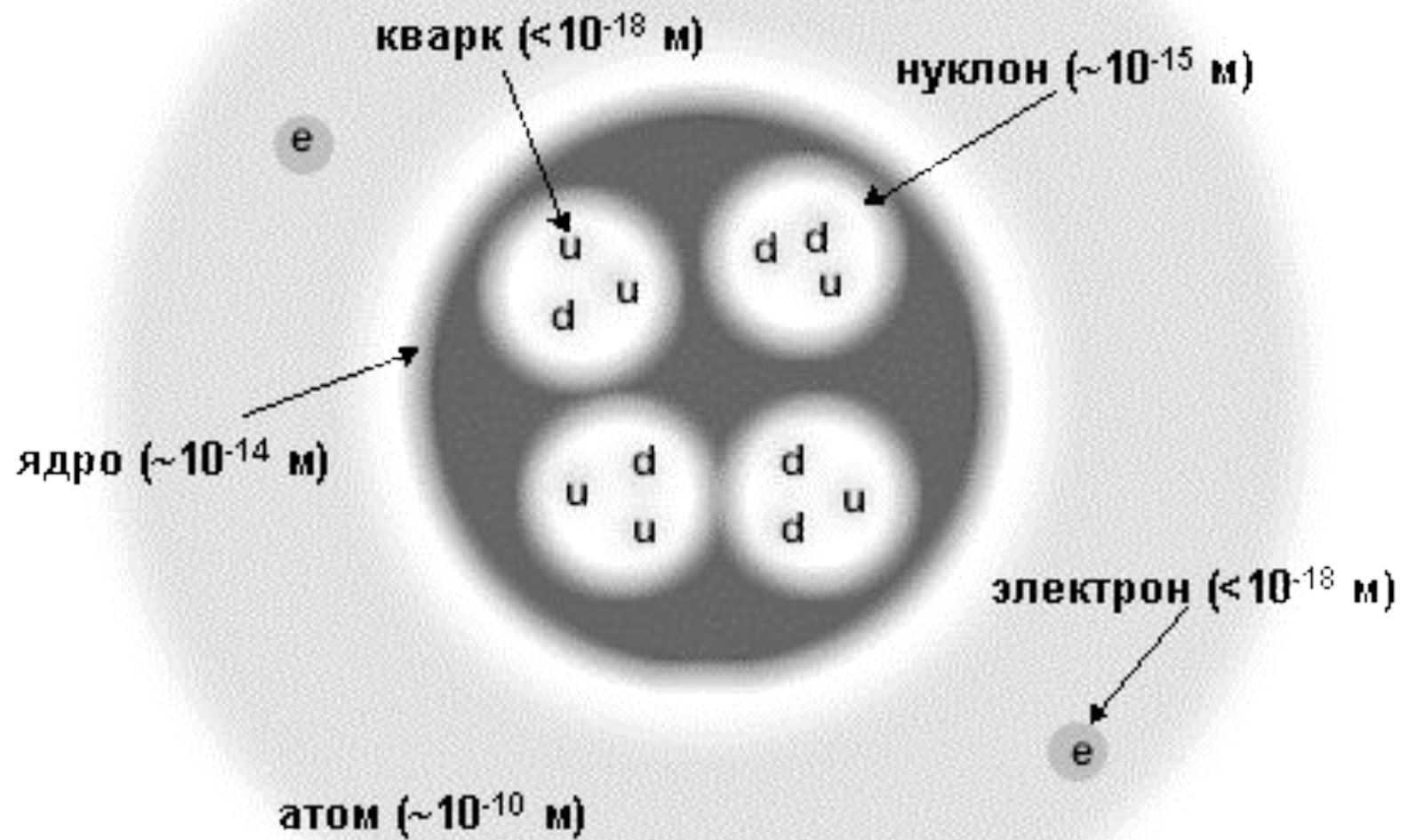
Заряд ядра $+17$

Атомная масса $M_r(\text{Cl}) = 35,491$ г/моль.

Почему атом – устойчивая, стабильная система?

Почему электрон не излучает энергии при движении?

Поведение движущихся нанообъектов (элементарных частиц, в том числе и электронов) не подчиняется законам классической механики, а подчиняется законам квантовой механики.



Основные положения квантовой механики

! Дуализм электромагнитных волн: Альберт Эйнштейн (1905 г.) - любое излучение – это поток квантов энергии (фотонов)

$$E = mc^2$$

где m – масса фотона, c – скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с

! Дуализм электрона: Луи де Бройль (1924 г., Франция): электрон характеризуется корпускулярно-волновой двойственностью.

С одной стороны, электрон – частица $E_e = m_e v^2$, с другой – волна, $E_e = h\nu$.

Приравнявая оба уравнения, получаем уравнение де Бройля: $\lambda = h / m_e v$, где m_e – масса электрона ($9,1 \cdot 10^{-31}$ кг).

Принцип неопределенности

Вернер Гейзенберг (1927 г., Германия)

Изучая физические явления на микроскопическом уровне, исследователи столкнулись с тем, что координата и скорость частицы есть величины, не существующие одновременно и, значит, не наблюдаемы вместе. Не удастся предложить эксперимент, с помощью которого можно получить в один и тот же момент времени и координату и скорость. Это отрицание, называемое принципом неопределенности, положено в основу логического построения новой физической теории. Поскольку одновременное задание именно этих пар величин описывает состояние в классической механике и является основой представления о движении по траектории, то ясно, что сказанное означает отсутствие у микрочастиц (например, электрона) траектории принципиально невозможно определить одновременно *положение и импульс движения* микрочастицы с абсолютной точностью.

Гейзенбергом было установлено соотношение между среднеквадратичными отклонениями Δx при измерениях координаты и сопряженной ей компоненты импульса Δp_x , получившее название соотношения неопределенности:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Подчеркнем, что неопределенности Δx и Δp_x возникают не из-за погрешностей измерения, неизбежных в каждом эксперименте, а из самой физической природы квантового объекта.

Принцип неопределенности Гейзенберга показывает, что если координата x была измерена с точностью Δx , то результат измерения импульса p_x в тот же момент не может быть точнее, чем $\hbar/2\Delta x$, как бы ни был совершен прибор. Во вновь возникшем (после измерения x) состоянии неопределенность импульса p_x будет тем больше, чем точнее была измерена координата x .

Макс Борн:

Квадрат модуля функции $|\Psi|^2$ характеризует вероятность найти электрон в заданной точке.

Область пространства, в которой высока вероятность обнаружить электрон (не менее 0,95), называют орбиталью.

Из соотношения неопределенности вытекает, что для микрочастиц вообще не применимо понятие траектории; состояние микрочастицы описывается волновой функцией, позволяющей лишь вычислять вероятность $|\Psi|^2$ нахождения микрочастицы в окрестностях той или иной точки пространства.

! Уравнение Шредингера (1926 г., Германия): математическое описание состояния электрона в атоме, основное уравнение квантовой механики:

$$\psi E = \psi U + \psi \hat{H}$$

где ψ – амплитуда колебания этой волны, когда микрочастица движется во внешнем поле, например, ядра атома, U – потенциальная энергия системы (E_n).

Форма колебаний зависит от *квантовых чисел* (n, l, m_l), которые получаются как численные решения уравнения Шредингера.
1933 год – Нобелевская премия за создание волновой механики (совместно с Полем Дираком – предсказал существование античастиц, антиматерии).

В квантовой механике широко используется понятие — *оператор*. Под оператором понимают *правило*, посредством которого одной функции φ сопоставляется другая функция f т е.

$$f = \hat{Q} \varphi$$

$\hat{Q}$ — символ обозначения оператора.

Есть операторы импульса, момента импульса и т.д.

$\frac{d}{dt}$ — оператор скорости; $\frac{d^2}{dt^2}$ — ускорения.

Если S — путь, то

$$\frac{dS}{dt} = v \text{ — скорость и т.д.}$$

Решить уравнение Шредингера – значит *найти в явном виде ψ -функцию и полную энергию E частицы.*

В общем случае $\psi = \psi(x, y, z)$.

***Орбиталь* – ограничивает область пространства, в котором наиболее высока вероятность (не менее 95%) обнаружить электрон.**

Энергия и форма орбитали зависят от *квантовых чисел*, которые непосредственно входят в решение уравнения Шредингера. Три квантовых числа n, l, m_l полностью определяют орбиталь.
 $\psi = \psi(n, l, m_l)$.

Графически АО изображается: 

Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название *электронного облака*.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией Ψ , удовлетворяющей стационарному уравнению Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \Psi = 0$$

E – полная энергия электрона в атоме.

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad - \text{потенциальная энергия}$$

Уравнение имеет решение, удовлетворяющее однозначности, конечности и непрерывности волновой функции Ψ , только при собственных значениях энергии:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2}$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, т.е. дискретного набора отрицательных значений энергии.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней:

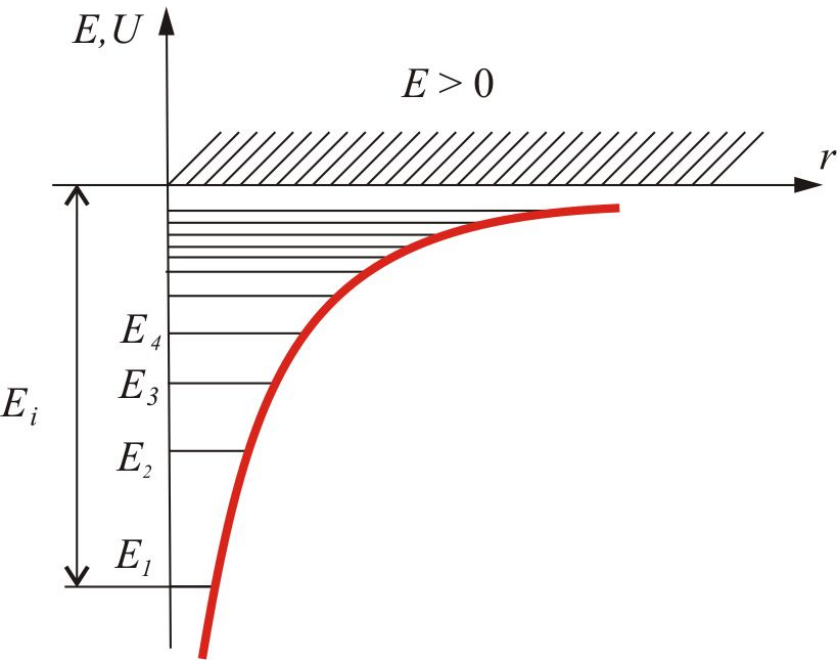
При $E < 0$ движение электрона является связанным — он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы». Самый низкий уровень E_1 , отвечающий минимальной возможной энергии — **основной, все остальные $E_n > E_1$, ($n = 2, 3, 4, \dots$) — **возбужденные**.**

При $E > 0$ движение электрона становится свободным; область $E > 0$ соответствует ионизированному атому.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром, обладающим зарядом Ze (для атома водорода $Z=1$)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

где r — расстояние между электроном и ядром, U — потенциальная энергия.



СТАЦИОНАРНОЕ, НЕ ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ВРЕМЕНИ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В квантовой механике дискретные значения энергии, являясь следствием самой теории, вытекают непосредственно из решения уравнения Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \Psi = 0$$

Уравнение Шредингера, как и основные законы термодинамики, нельзя вывести из каких-либо общих физических принципов. Рассмотрим подход к получению этого уравнения.

Электрон обладает двойственной природой. Ему присущи как волновые (поле), так и корпускулярные (частица) свойства в соответствии с уравнением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{p_x}$$

Если электрон считать частицей с массой m , движущейся в постоянном, не зависящем от времени внешнем поле вдоль оси x , то такая система поле – частица удовлетворяет закону сохранения энергии:

$$E = E_n + E_k,$$

где E – полная энергия электрона, E_n и E_k – его потенциальная и кинетическая энергии соответственно.

Импульс электрона $p = mv$ связан с его кинетической энергией E_k соотношением:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Отсюда значение импульса вдоль оси x :

$$p_x^2 = 2m(E - E_n)$$

Шредингер предположил, что волновые свойства электрона в атоме можно описать уравнением стоячих волн или плоских колебаний струны, закрепленной на ее концах. Длина волны колебаний струны связана с длиной l самой струны целым числом n :

$$\lambda = \frac{2}{n}l$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$. Это уравнение говорит о том, что при заданном расстоянии между точками закрепления струны возможны стоячие волны лишь со строго определенными длинами волн.

Граничными условиями, накладываемыми на колебания струны, являются закрепленные ее концы. В этих точках (узлах) смещение струны равно нулю. Таким образом, из-за наличия граничных условий колебания струны квантуются, т. е. могут происходить только определенные колебания.

Значения амплитуды ψ отклонения точек струны от координаты x колеблющейся струны описываются уравнением:

$$\psi_x = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x$$

где x – координата точки на оси, вдоль которой происходит волновое движение с длиной волны λ , A – максимальное значение амплитуды колебаний.

Взяв вторую производную по x от обеих частей уравнения, получим дифференциальное уравнение для одномерной волновой функции:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 A}{\lambda^2} \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \quad \text{или} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

Чтобы получить уравнение, объединяющее и волновые, и корпускулярные свойства электрона, в уравнение подставим уравнение де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p_x} \quad \text{и} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p_x^2 \psi$$

Чтобы это уравнение определяло энергетические характеристики электрона, вместо импульса p_x введем соотношение:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} 2m(E - E_n) \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \psi$$

Данное уравнение представляет собой уравнение Шредингера для одномерного (по одной координате) движения электрона в потенциальном поле.

Для трехмерного пространства функции ψ будет функцией трех декартовых координат, и в этом случае полные производные заменяются частными производными:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \psi$$

Уравнение можно упростить введением оператора Лапласа Δ или векторного оператора «набла» ∇^2 :

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Тогда уравнение Шредингера можно представить следующим образом:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \psi = 0 \quad \text{или} \quad \hat{H}\psi = E\psi$$

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Решение уравнения Шредингера даже для атома водорода, содержащего всего один электрон, является довольно сложной задачей.

В связи с тем, что значение $E_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

зависит от расстояния r между взаимодействующими частицами (потенциальная энергия сферически симметрична), целесообразно перейти от декартовых координат к сферическим. Можно ожидать, что при фиксированном положении протона в начале координат, на расстоянии r , электронная плотность однородна. Кроме того, переход к сферическим координатам позволяет при решении уравнения разделить переменные.

Сферические координаты связаны с декартовыми следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi ; y = r \sin\theta \sin\varphi ; z = r \cos\theta ; \\ r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 ; dx dy dz = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = dv, \end{aligned}$$

где dv – элемент объема.

Заменяя x , y и z в уравнении их значениями из уравнений, получим волновое уравнение для атома водорода в сферических координатах:

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\hbar^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\hbar^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 m}{2} (E - E_n) \psi = 0$$

Это уравнение разделяется на три более простых, если представить функцию ψ как произведение трех функций, каждая из которых зависит только от одной переменной:

$$\psi(r\theta\varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Ради простоты функции $R(r)$, $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ обозначим R , Θ и Φ . Дифференцирование уравнения дает:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial R}{\partial r} \Theta \Phi \quad ; \quad \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} R \Phi \quad \text{и} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} R \Theta$$

После подстановки этих значений частных производных в уравнение получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \Theta \Phi \right) + \frac{1}{\hbar^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} R \Theta + \frac{1}{\hbar^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} R \Phi \right) + \\ + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) R \Theta \Phi = 0 \end{aligned}$$

Умножение этого уравнения на $\frac{r^2 \sin^2 \theta}{\Phi R \Theta}$ приведет к уравнению:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \theta}{h^2} (E - E_n) = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}$$

Левая часть равенства содержит величины, зависящие от переменных r и θ , а правая – только от φ . Но обе части уравнения, зависящие от разных переменных, могут быть равны друг другу только в том случае, если значения частей равны некоторому постоянному числу m_l^2 . Тогда:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -m_l^2 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -m_l^2 \Phi$$

Решением уравнения будет: $\Phi(\varphi) = A e^{\pm i m_l \varphi}$, где i – мнимая единица, A – константа.

Угол φ может изменяться только от 0 до 2π . Значениям φ и $\varphi + 2\pi$ отвечает одна и та же точка. Следовательно, чтобы функция $\Phi(\varphi)$ была однозначной, она должна быть периодической с периодом, равным 2π , т.е. $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$. Это возможно, если $\underline{m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}$. Таким образом, из решения уравнения автоматически получаем значения магнитного квантового числа. Каждому значению m_l соответствует определенная функция $\Phi(\varphi)$.

Значения константы A определяют из условий нормировки. Для этого необходимо проинтегрировать от 0 до 2π произведение $\Phi(\varphi)\Phi^*(\varphi)$, где Φ^* – комплексосопряженная функция:

$$\Phi^*(\varphi) = Ae^{-im_l}\varphi$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \cdot \Phi^*(\varphi) d\varphi = 1$$

$$\text{Отсюда: } A^2 \int_0^{2\pi} e^{im_l\varphi} \cdot e^{-im_l}\varphi d(\varphi) = A^2 \cdot 2\pi = 1, \text{ следовательно, } A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Таким образом, нормированная функция $\Phi(\varphi)$ имеет вид

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_l}\varphi$$

причем $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Функцию $\Phi(\varphi)$ можно представить так же в виде комплексной:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_l}\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m_l\varphi \pm i \sin m_l\varphi)$$

Приравнявая нулевую часть уравнения также к величине m_l^2 , получим:

$$\frac{\sin^2 \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \theta}{h^2} (E - E_n) = m_l^2$$

Разделим это уравнение на $\sin^2 \theta$:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\Theta \sin \theta \partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - E_n) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta}$$

Произведем разделение переменных:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - E_n) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{\partial}{\Theta \sin \theta \partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right)$$

В левой части уравнения все члены зависят только от одной переменной r , а в правой – только от θ . Следовательно, обе части уравнения должны быть равны какой-либо постоянной величине, например C . Тогда:

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{\partial}{\Theta \sin \theta \partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = C$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - E_n) = C$$

Решение уравнения хорошо известно в теории дифференциальных уравнений. Оно приводит к соотношению:

$$\Theta(0) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \times \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} \cdot \rho_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

Функции типа $\rho_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ называют присоединенным многочленом Лежандра, которые определяют из уравнения:

$$\rho_l^{|m_l|}(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \left[1 - (\cos \theta)^2 \right]^{\frac{m_l}{2}} \frac{d^{l+|m_l|}}{d(\cos \theta)^{l+|m_l|}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

В этих уравнениях $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ В нормированном множителе $(l - |m_l|)!$ значение m_l не может быть больше значения l , иначе получится факториал отрицательного числа. Поскольку отрицательного факториала не может быть, максимальное значение m_l должно равняться значению l или $-l \leq m_l \leq +l$. Таким образом, решение уравнения зависит от двух чисел: l и m_l . Число l получило название орбитального квантового числа.

Решение уравнения радиальной функцией атома водорода может быть приведено к виду

$$R(r) = \left(\frac{2z}{na_0} \right)^{3/2} \cdot \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

В этом уравнении $\rho = \frac{2z}{na_0}r$, $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2me^2} = 0,53 \text{ \AA}$, а $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$

– присоединенный многочлен Лягерра, равный:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[e^\rho \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+1}} (e^{-\rho} \rho^{n+1}) \right]$$

Вид уравнения довольно сложен, но выводы из него можно сделать. В этом уравнении появляется новый параметр n , который принимает только целочисленные положительные значения от 1 до ∞ . Так как у факториала $(n - l - l)!$ отрицательного числа не бывает, то максимальное значение l должно быть равно $n - 1$. Итак, решение уравнения привело к появлению главного квантового числа n и ограничению значений орбитального квантового числа рядом $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$.

Из приведенных выше рассуждений следует, что полная волновая функция ψ водородоподобного атома зависит от трех квантовых чисел (n, l, m_l) , целочисленные значения и взаимозависимость которых обусловлены требованиями конечности и непрерывности волновой функции $\psi(n, l, m_l)$. Для атома водорода $n = 1, l = 0, m_l = 0$, поэтому волновая функция $\psi(1s)$ может быть записана как:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{4\pi^2me^2}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\rho}$$

причем $\Phi(\varphi) = \Phi(m_l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$; $\Theta(\theta) = \Theta(l, m_l) = \frac{\sqrt{2}}{2}$;

$$R(r) = R(n, l) = \left(\frac{4\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^{3/2} \cdot 2e^{-\rho/2} .$$

Возможные значения уровней электрона в атоме водорода описываются в соответствии со следующим уравнением:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

т.е. электрон в атоме водорода имеет ряд строго определенных энергетических уровней. Наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме водорода отвечает наименьшая энергия, соответствующая значению квантового числа $n = 1$. Она равна

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$$

Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра r равно:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2$$

Если $n = 1$, то

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,53 \text{ нм} .$$

Эту величину называют боровским радиусом.

Состояние любого электрона в атоме может быть полностью охарактеризовано набором из четырех рассмотренных квантовых чисел.

1. *Главное квантовое число (n)*

- **Определяет энергетический уровень (оболочку) атома ;**
- **определяет размер орбитали (электронного облака);**
- **принимает целые положительные значения от 1 до ∞ .**

n (номер энергетического уровня): 1 2 3 4 5 6 и т.д.



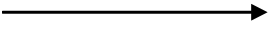
E возрастает.

Чем дальше от ядра энергетический уровень, тем его энергия больше и больше размер атомной орбитали).

2. Орбитальное квантовое число (l)

- Определяет энергетический подуровень атома, орбитальный момент количества движения электрона;
- определяет форму атомной орбитали (электронного облака);
- принимает целые значения от 0 до $(n - 1)$;

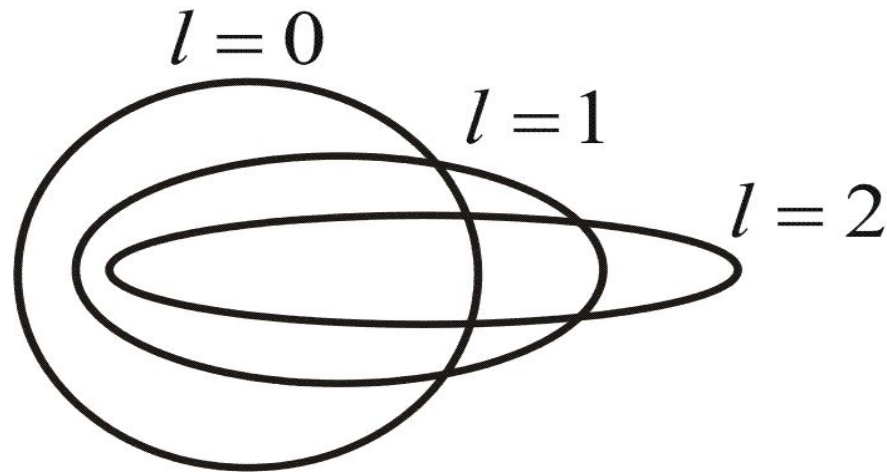
Орбитальное квантовое число: 0 1 2 3 4 и т.д.

Энергетический подуровень : $s \ p \ d \ f \ g$

Е возрастает.

Орбитальное квантовое число

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

характеризует эллиптичность орбиты электрона и определяет момент импульса электрона L



Состояния, соответствующие орбитальному числу $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, также обозначаются буквами $s, p, d, f, \dots$

	0	1	2	3
l	s	p	d	f

*sharp, principal,
diffuse, fundamental*

Названия АО предложены из анализа видов спектров:

***s* – «резкая, отчетливая» (sharp); *p* – «главная»(principal);**

***d* – «диффузная, размытая» (diffuse); *f* – «основная» (fundamental);**

***g* – следующий за «*f*».**

***l* = 0 : *s*-орбитали , имеют сферическую форму.**

***s*-электроны.**

***l* = 1 : *p*-орбитали , имеют гантелеобразную форму.**

***p*-электроны.**

***l* = 2 : *d*-орбитали , имеют более сложную форму.**

***d*-электроны.**

***l* = 3 : *f*- орбитали , их форма еще сложнее.**

***f*-электроны.**

Каждый энергетический уровень расщепляется на определенное количество подуровней: число подуровней на данном уровне равно номеру уровня.

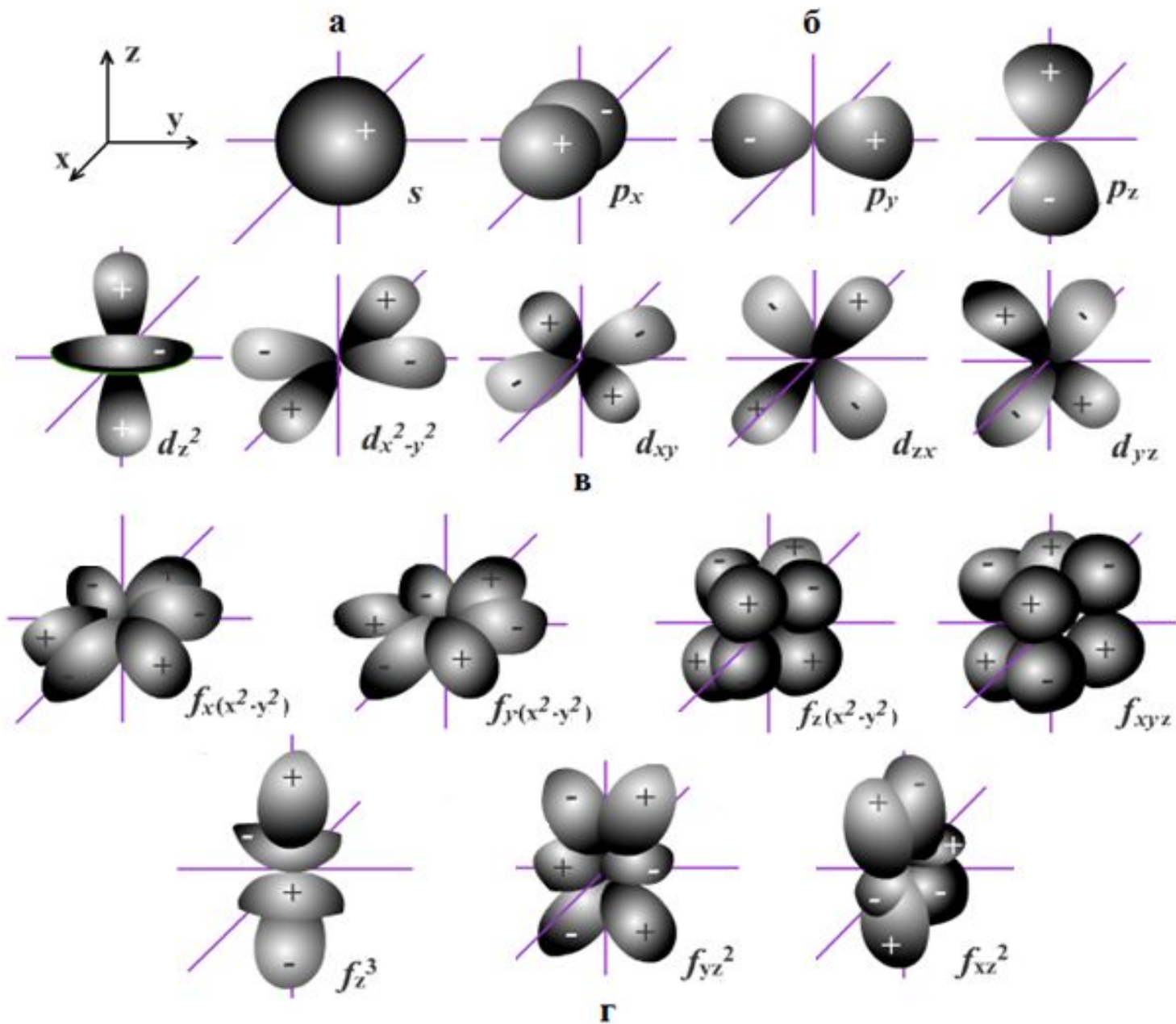
1-ый энерг. уровень → 1 подуровень → 1*s*

2-ой энерг. уровень → 2 подуровня → 2*s*2*p*

3-ий энерг. уровень → 3 подуровня → 3*s*3*p*3*d*

4-ый энерг. уровень → 4 подуровня → 4*s*4*p*4*d*4*f* и т.д.

Формы электронных облаков различных атомных орбиталей и их ориентация в пространстве



3. *Магнитное квантовое число (m_l)*

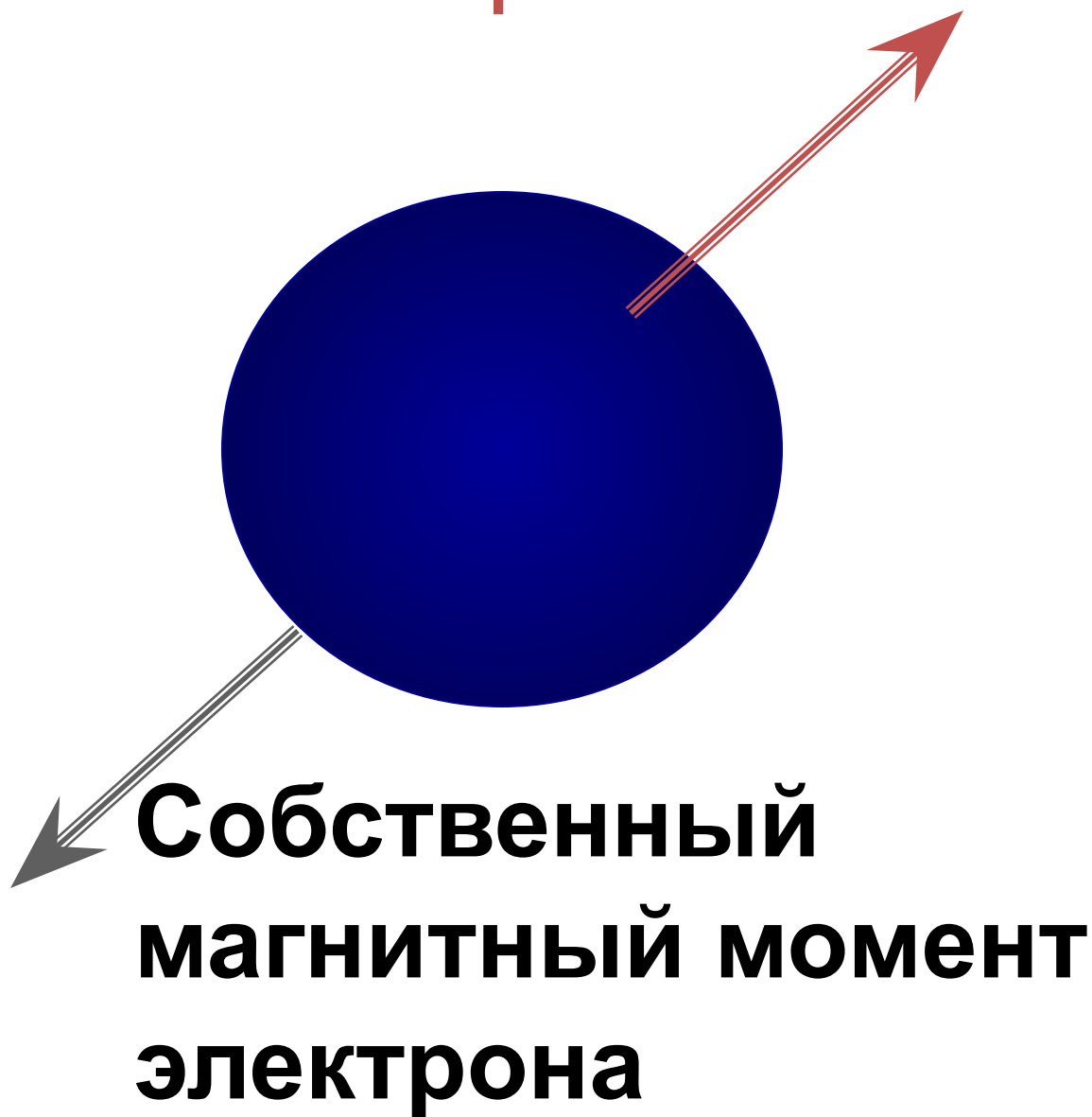
- определяет *проекцию* орбитального момента количества движения электрона на направление магнитного поля
- определяет – *пространственную ориентацию* АО
- принимает целые значения $-l \dots 0 \dots +l$

Любому значению l соответствует $(2l + 1)$ возможных вероятных расположений электронного облака данного типа в пространстве. При наличии магнитного поля их энергия зависит от ориентации относительно направления этого поля.

Вывод: АО определяется набором из 3-х квантовых чисел n, l, m_l т.е. характеризуется определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве.

4. **Спиновое квантовое число (m_s)**
«спин» - от англ. «веретено», «вращаться»
- характеризует **собственный механический момент электрона, связанный с движением его около своей оси**
 - принимает значения $+1/2$ или $-1/2$, обозначается графически стрелками  или  в орбитали

Спин электрона
 S



Таким образом:

- 1. Магнитное спиновое квантовое число m_s может принимать два значения. $m_s = \pm 1/2$**
- 2. Спиновое квантовое число S имеет только одно значение $S = 1/2$.**
- 3. Проекция спинового механического момента импульса на направление внешнего магнитного поля может принимать два значения:**

$$L_{Sz} = \pm 1/2 \hbar$$

Спин, как заряд и масса есть свойство электрона. П. Дирак впоследствии показал, что существование спина вытекает из решения релятивистского волнового уравнения Шредингера.

Из общих выводов квантовой механики следует, что спин

$$L_S = \hbar \sqrt{S(S + 1)}$$

S –спиновое квантовое число.

Распределение электронов в многоэлектронных атомах. Электронные конфигурации.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПРАВИЛА

Принцип
Паули

Принцип
минимальной
энергии

Правило
Гунда

Принцип минимальной энергии

Электроны в атоме занимают наиболее низкое энергетическое состояние, отвечающее наиболее устойчивому его состоянию.

Согласно приближенному решению уравнения Шредингера:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s$$

и т.д.

→ увеличение E

Принцип Паули. Фермионы и бозоны

Установлено, частицы с полуцелым спином (например, электроны, нейтроны и протоны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми-Дирака; эти частицы называются фермионами.

Частицы с нулевым или целочисленным спином (например, фотоны, π -мезоны) описываются симметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Бозе - Эйнштейна; эти частицы называются бозонами.

В. Паули сформулировал принцип, согласно которому системы фермионов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями (квантовомеханическая формулировка принципа Паули).

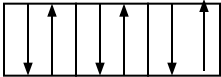
В системе одинаковых фермионов любые два из них не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии.

Следствия из принципа Паули

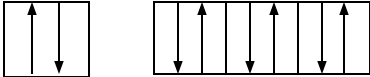
В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Следствием является то, что на одной орбитали могут находиться не более двух электронов, отличающихся друг от друга значениями спиновых квантовых чисел.

– на одной орбитали могут находиться не более двух электронов с разными спинами 

– максимальное число электронов на энергетическом подуровне:

$2(2l+1)$ 

– максимальное число электронов на энергетическом уровне:

$2n^2$ 

– вакантная (пустая) орбиталь 

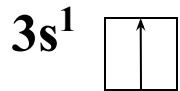
– частично заполненная орбиталь (с неспаренным электроном) 

– насыщенная орбиталь (с неподеленной парой электронов) 

Правило Гунда (Хунда)

В пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным

Пример

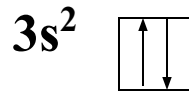


$n = 3$

$l = 0$

$m_l = 0$

$m_s = +1/2 \text{ (условно)}$

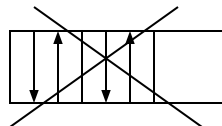
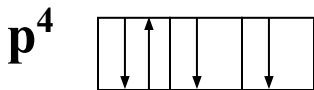
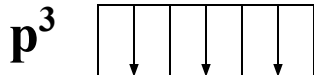


$n = 3$

$l = 0$

$m_l = 0$

$m_s = -1/2, +1/2 \text{ (условно)}$



КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ ВОДОРОДА

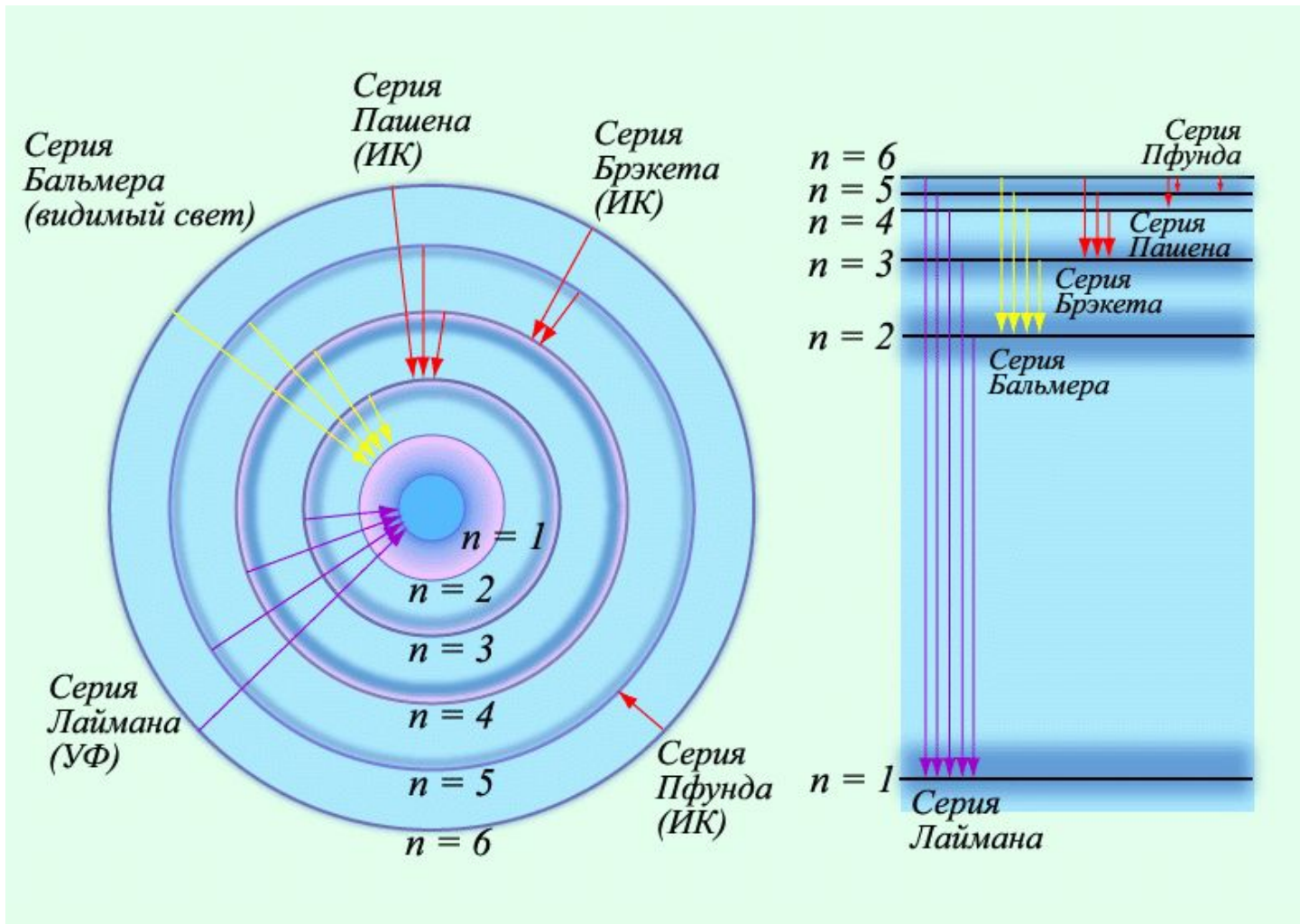
Волновой характер движения электрона накладывает определенные ограничения, а именно на пути распространения волны должно укладываться целое число длин волн: $2\pi r = n\lambda$, где $n = 1, 2, 3 \dots$. Дебройлевская длина волны электрона $\lambda = \frac{h}{mv}$. При подстановке ее в предыдущее уравнение получим, что $2\pi r = \frac{nh}{mv}$ или $mvr = \frac{h}{2\pi}n$. Момент количества движения электрона квантуется, его величина кратна $\frac{h}{2\pi}$. Бор в 1913 г. выдвинул это положение как постулат. В квантовой механике оно является следствием волновых свойств электрона.

Спектр водорода оказался в полном согласии с уравнение Бора и экспериментальными данными в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1.

k	n	λ в нм	
		Опыт	Расчет
3	2	656,2	656,2
4	2	486,1	486,1
5	2	434,0	434,0
6	2	410,1	410,1

В ней указаны длины волн в λ , рассчитанные по уравнению Бора и измеренные по спектру. Эти данные относятся к серии Бальмера, которая содержит линии, отвечающие излучению энергии при переходе электрона с более далеких уровней на уровень с главным квантовым числом 2. Серия Бальмера лежит в видимой части спектра. Если $n = 1$, то возникают линии серии Лаймана. Она находится в ультрафиолетовой части спектра. Серия Пашена отвечает переходам на энергетический уровень с главным квантовым числом $n = 3$. Ее линии обнаруживаются в инфракрасной области спектра.



Взаимосвязь частиц и волн привела к выводу о квантовании энергии электрона. Очевидно, необходимо общее уравнение, описывающее любую микросхему. Таким уравнением в квантовой механике является уравнение Шредингера.

Лекция 3

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1927-29 гг. Ф. Гунд, Э. Хюккель, Р. Малликен, Р. Ленард-Джонс.

- **Образование химической связи рассматривается, как переход электронов с атомных орбиталей на молекулярные орбитали, охватывающие все ядра. Таким образом, молекулярные орбитали являются *многоцентровыми*. Если переход на молекулярные орбитали связан с *выигрышем* энергии, то молекула образуется.**
- **В пространстве между ядрами создается повышенная электронная плотность вследствие квантово-механического эффекта обменного взаимодействия всех обобществленных (делокализованных) электронов. Отметим, что в действительности основной вклад вносят делокализованные *валентные* электроны атомов.**

- Решение задачи сводится к нахождению возможных МО, распределению на них электронов в соответствии с квантово-механическими принципами (принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Гунда) и заключению по свойствам образующейся (или нет) молекулярной системы.
- Молекулярные орбитали получаются при комбинировании атомных орбиталей (АО) отсюда название метода МО ЛКАО (МО-линейная комбинация атомных орбиталей).
- Типы МО обозначают буквами греческого алфавита, сходными с латинскими буквами, принятыми для обозначения АО:

МО

σ

π

δ

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ПОСТРОЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАГРАММ

1. Взаимодействуют между собой только АО наиболее близкие по энергии (обычно с разницей не более 12 эВ)^[1]. Необходимый рассматриваемый набор взаимодействующих АО (базисный набор атомных орбиталей) для s- и p-элементов 2 периода включает валентные 2s- и 2p- АО. Именно такой базис АО позволяет заключить о выигрыше энергии при переходе электронов на МО. Для s- и p-элементов 3 периода во многих случаях оказывается достаточным ограничиться 3s- и 3p- базисом АО из-за относительно большой разницы в энергиях 3p- и 3d- состояния.

^[1] 1 эВ = 96,5 кДж/моль

2. Число молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образованы. Причём необходимо, в пространстве между ядрами АО перекрывались и имели одинаковую симметрию относительно оси связи (ось x совпадает с осью связи). Молекулярные орбитали, имеющие более низкую энергию (энергетически более выгодное состояние), чем комбинируемые АО, называются связывающими, а более высокую энергию (энергетически менее выгодное состояние) - разрыхляющими. Если энергия МО равна энергии комбинируемой АО, то такая МО называется несвязывающей.

Например, атомы 2 периода азот и фтор имеют 4 базисных АО: одну 2s- три 2p- АО. Тогда двухатомная молекула, образованная двумя одинаковыми атомами элементов 2 периода (N_2 , F_2) имеет восемь МО. Из них 4 орбитали σ - типа по симметрии относительно оси связи (σ_s , σ_p - связывающие и σ_s^* , σ_p^* разрыхляющие) и 4 орбитали π - типа по симметрии относительно оси связи (π_y и π_z - связывающие, π_y^* и π_z^* разрыхляющие).

3. Образование МО и распределение электронов представляется с помощью энергетических диаграмм. Горизонтальные линии по краям диаграмм соответствуют энергии каждой из АО отдельного атома, середине - энергиям соответствующих МО.

При построении энергетических диаграмм следует учитывать взаимное влияние близких по энергиям МО. Если разница энергий комбинируемых АО данного атома мала (менее 12 эВ) и они имеют сходную симметрию относительно оси связи, например 2s- и 2p - АО от лития до азота, то наблюдается дополнительное, т.е. конфигурационное взаимодействие МО. Такое взаимодействие приводит к тому, что на энергетической диаграмме связывающие σ_p - МО располагаются выше, чем связывающие π_y - и π_z - МО, например, для двухатомных молекул от Li_2 до N_2 .

4. В соответствии с методом МО молекулярная система может образоваться, если число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Т.е. осуществляется выигрыш в энергии по сравнению с изолированным состоянием частиц. Порядок связи (ПС) в двухатомной частице, определяемый как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов, должен быть больше нуля. Так, $ПС = 2$ для молекулы кислорода O_2 .

Наличие в молекулах электронов на несвязывающих МО не изменяет ПС, но приводит к некоторому ослаблению энергии связи за счет усиления межэлектронного отталкивания. Указывает на повышенную реакционную способность молекулы, на тенденцию перехода несвязывающих электронов на связывающие МО.

ТАБЛИЦА.

Энергия (эВ) АО базисного набора атомов элементов 1, 2, 3 периода

АТОМ	Li	Be	B	C	N	O	F
$-E_{2s}$	5,4	9,3	14,0	19,4	25,9	32,5	40,0
$-E_{2p}$	-	6,5	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4

АТОМ	Na	Al	Si	P	S	Cl	H
$-E_{3s}$	5,0	10,8	14,8	18,8	22,4	28,4	13,6 (1s)
$-E_{3p}$	-	5,8	8,2	10,5	10,3	13,0	-

Заселение электронами связывающей МО $\sigma^{св}$ стабилизирует систему, а заселение разрыхляющих – дестабилизирует ее (табл.).

**Энергия,
длина и
порядок связи
в молекулах
элементов 1
периода**

Молекулярные параметры	Молекулы и молекулярные ионы			
МО	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ^*	—	—	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{св}$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$E_{св}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	256	435	230	0
Длина связи, r^0 , нм	0,106	0,075	0,108	—
Порядок связи	0,5	1	0,5	0

Согласно методу МО порядок (кратность) связи n определяется полу-разностью числа связывающих $N_{св}$ и разрыхляющих $N_{раз}$ электронов:

$$n = \frac{N_{св} - N_{раз}}{2}$$

При нулевой кратности связи, как в случае He_2 , молекула не образуется.

Имеются различные варианты ММО. Наиболее широкое использование получил метод **МО ЛКАО** «молекулярная орбиталь – есть линейная комбинация атомных орбиталей».

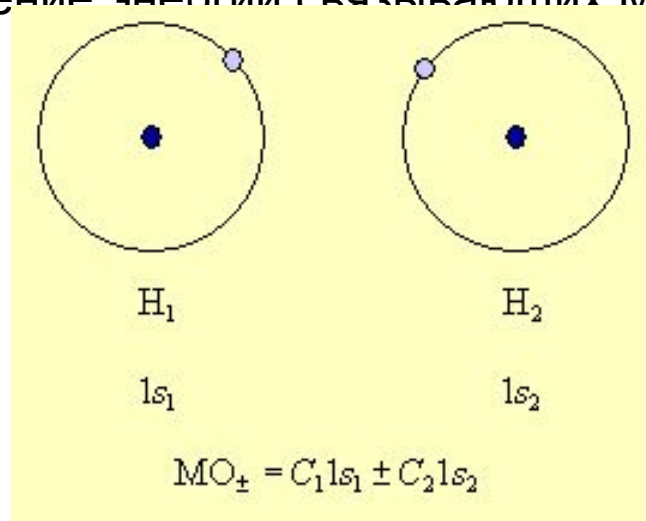
Принцип линейной комбинации подразумевает конструирование МО путём *сложения* и *вычитания* волновых функций электронов исходных АО.

Линейная комбинация двух s-орбиталей (молекула H_2) даёт столько же молекулярных орбиталей МО в виде:

$$\psi^+ = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \text{и} \quad \psi^- = c_1\psi_1 - c_2\psi_2,$$

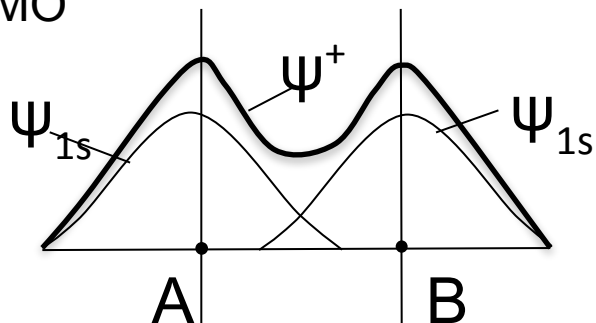
ψ^+ - связывающая МО – (волновая функция - при сложении исходных АО).
 ψ^- - разрыхляющая МО – (волновая функция- при вычитании исходных АО).

Энергии АО близки $\Rightarrow C_1$ и C_2 близки $\Rightarrow$
максимальное перекрытие, снижение энергии связывающих МО
Энергии АО сильно различаются $\Rightarrow$
несвязывающие МО

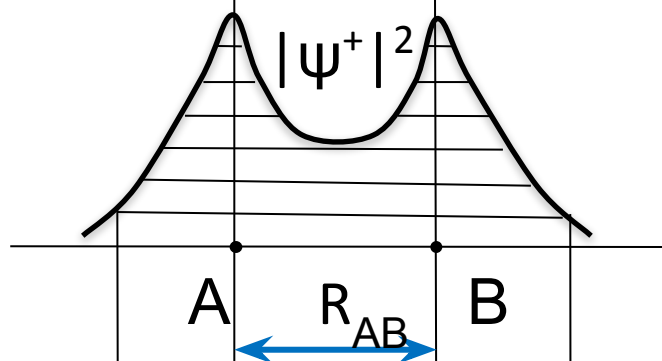


Образование связывающей ММО

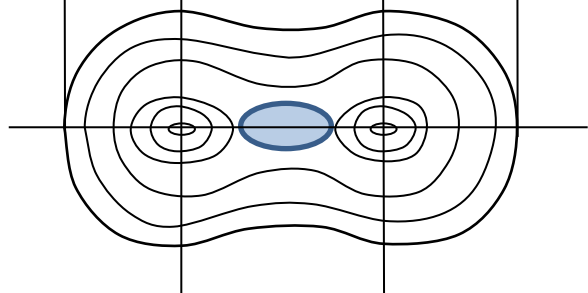
1



2

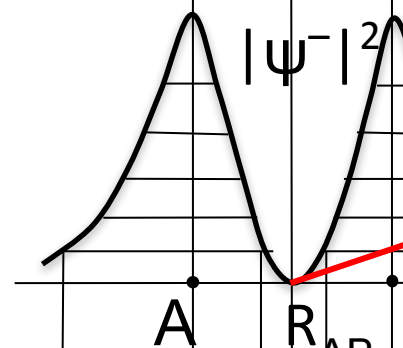
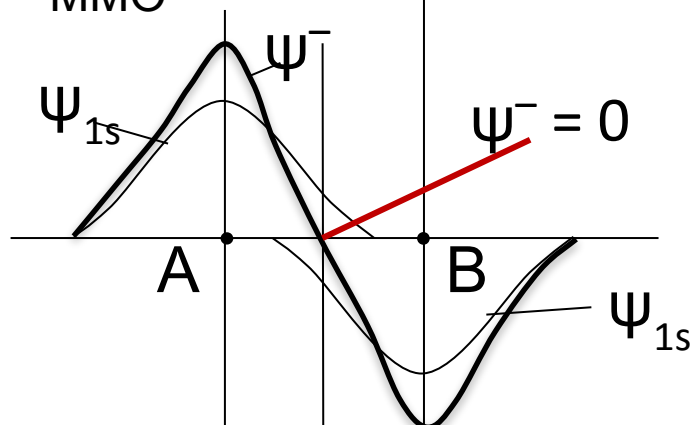


3



а

Образование разрыхляющей ММО



$$|\psi^-|^2 = 0$$

б

Рис.1. Образование связывающей (а) и разрыхляющей (б) МО молекулы водорода из АО атомов водорода.

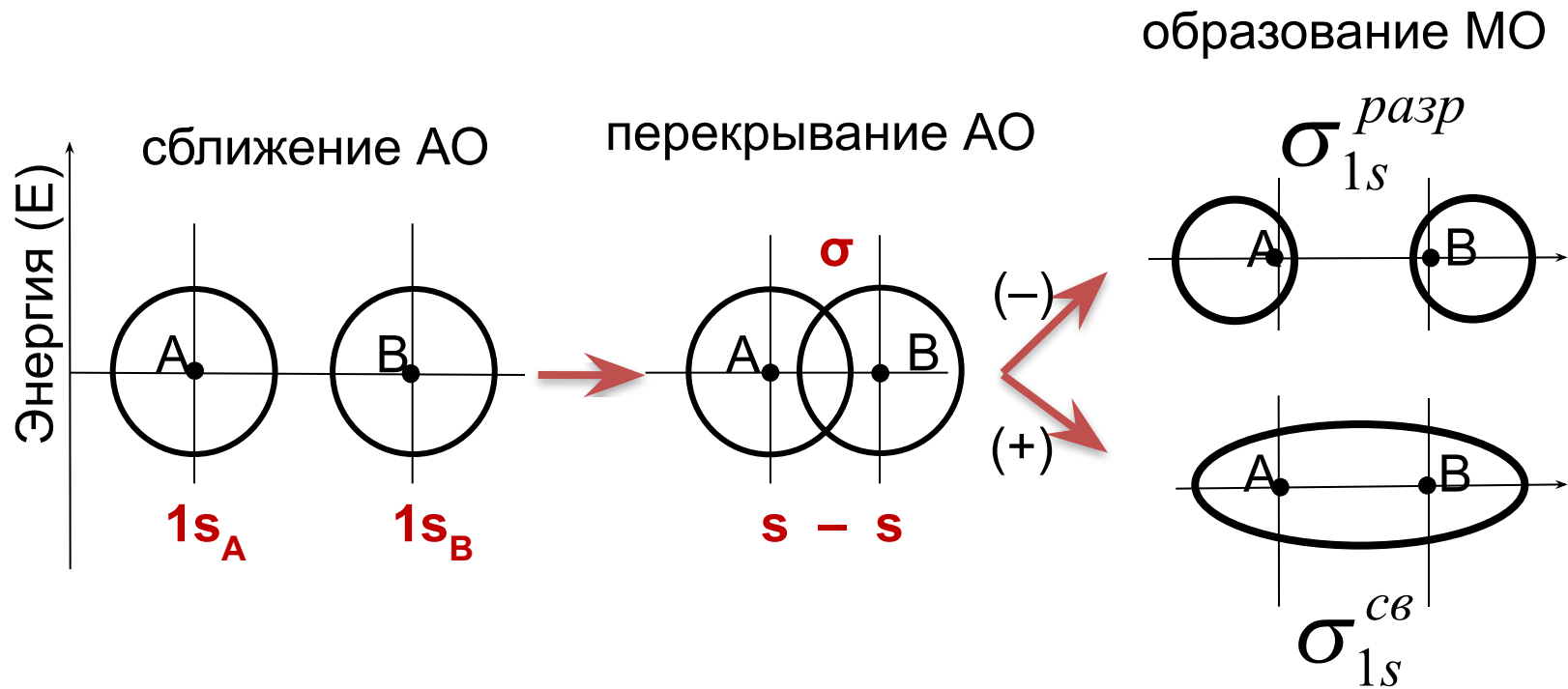
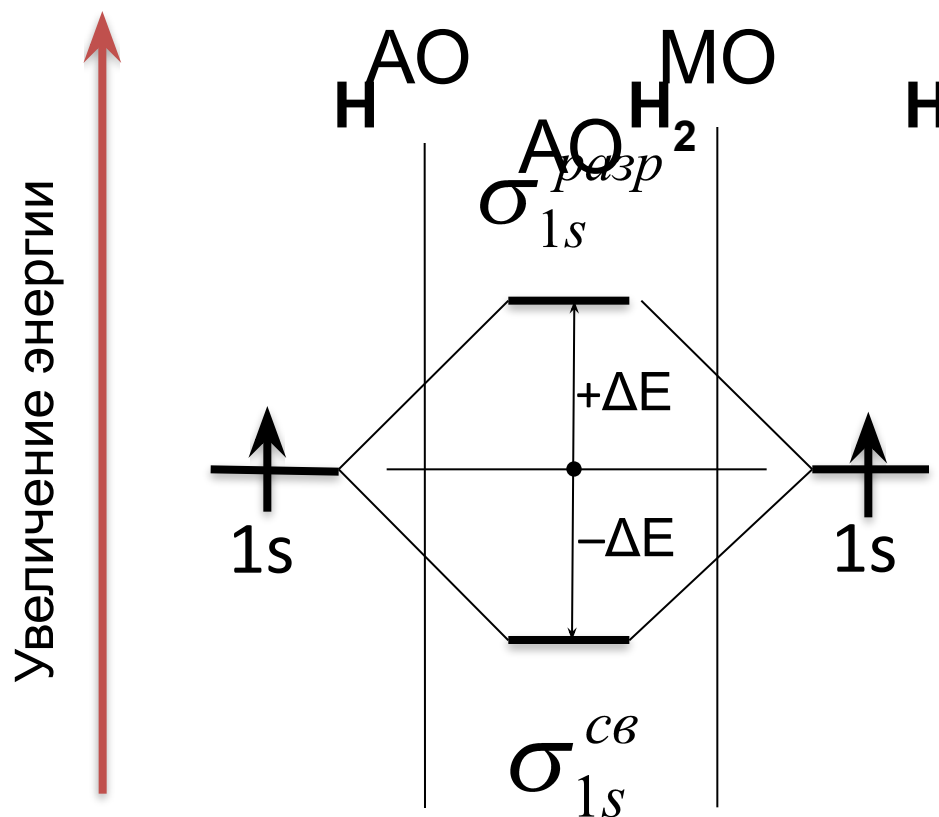


Рис.2. Схема образования молекулярных σ -орбиталей из двух s-АО.

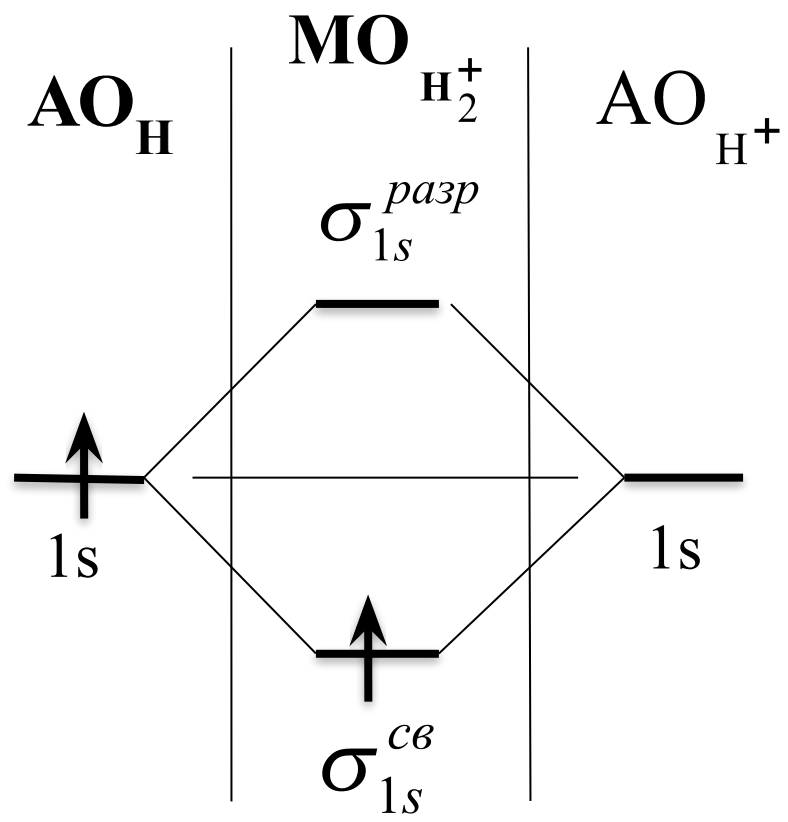
Энергетические диаграммы метода МО



$$n_{связи} = \frac{N_{связ} - N_{разр}}{2}$$

$$n_{H_2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

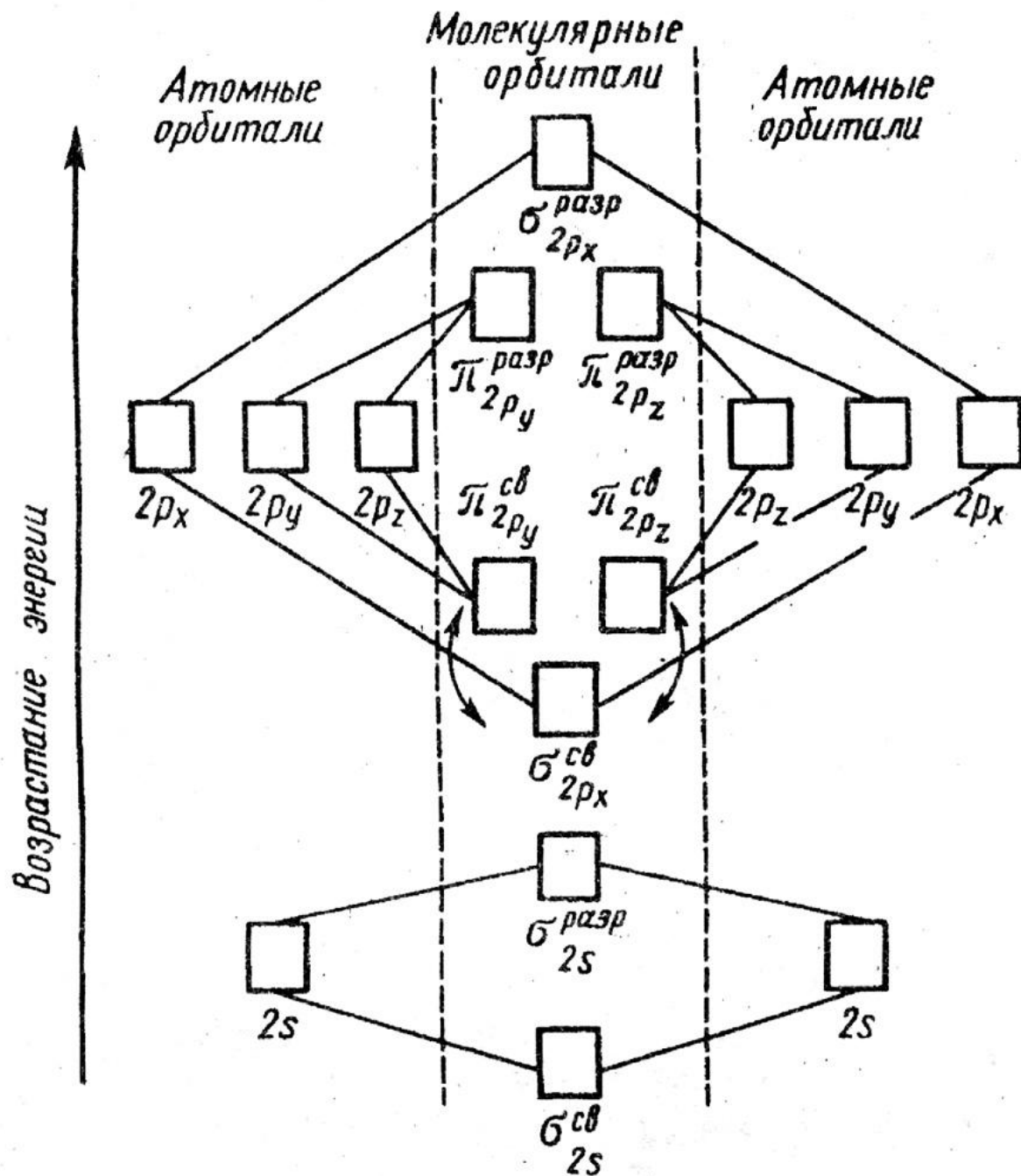
Рис.3. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов первого периода.



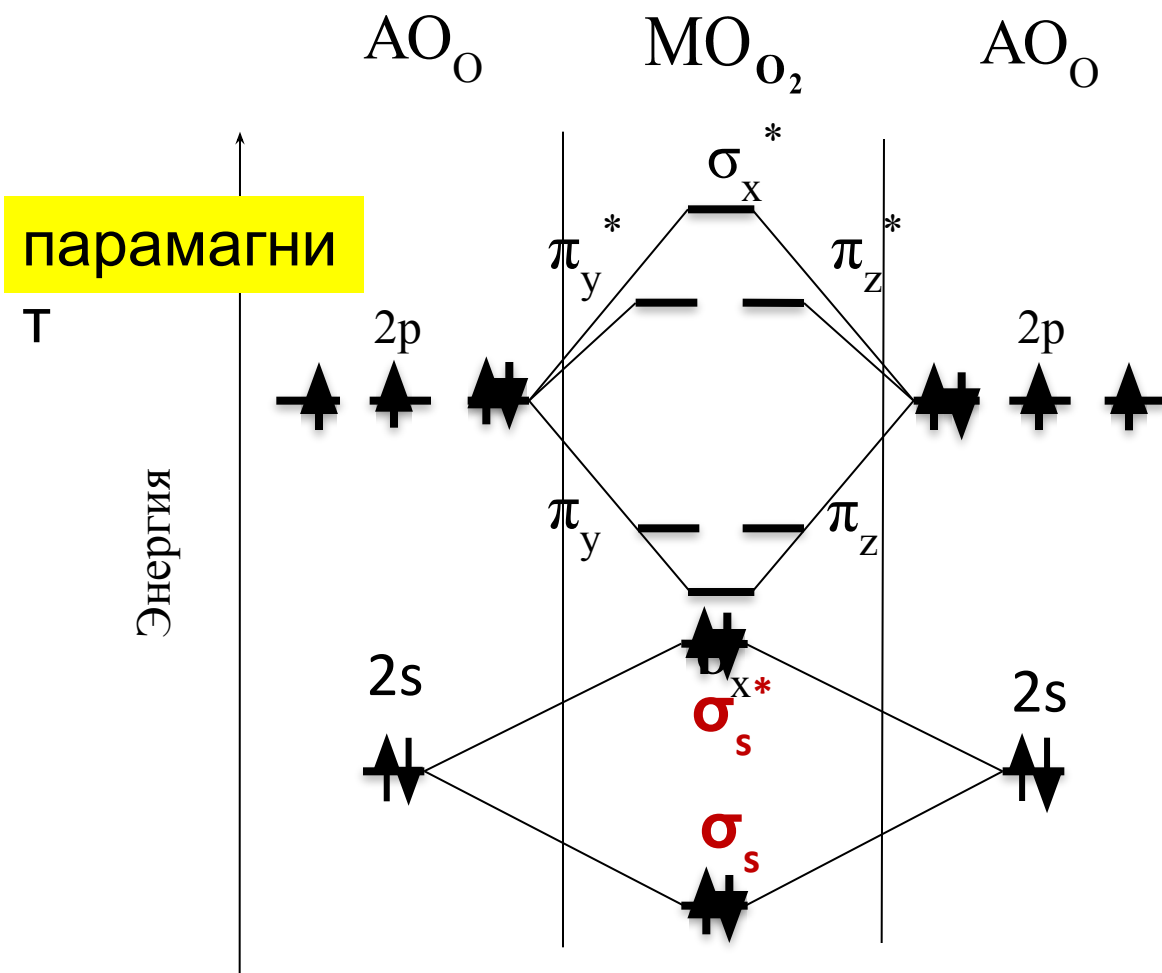
$$n_{H_2} = \frac{1-0}{2} = 1/2$$

Энергетическая диаграмма
молекулярного иона водорода H_2^+ .

диамагн
Т
парамагн
Т



$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_x < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_x^*$$



$$n_{O_2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

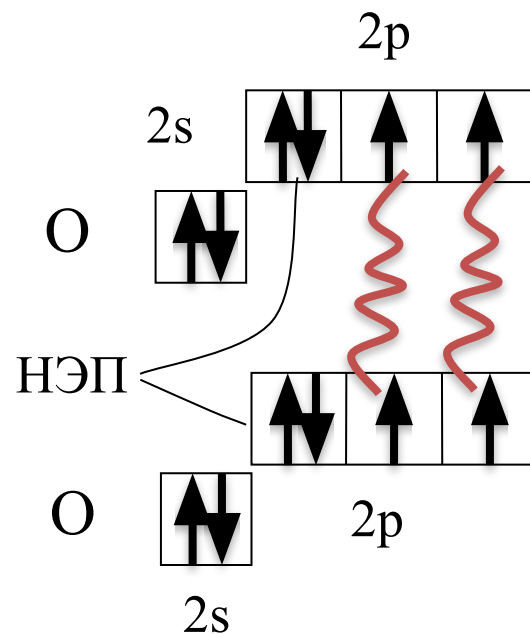
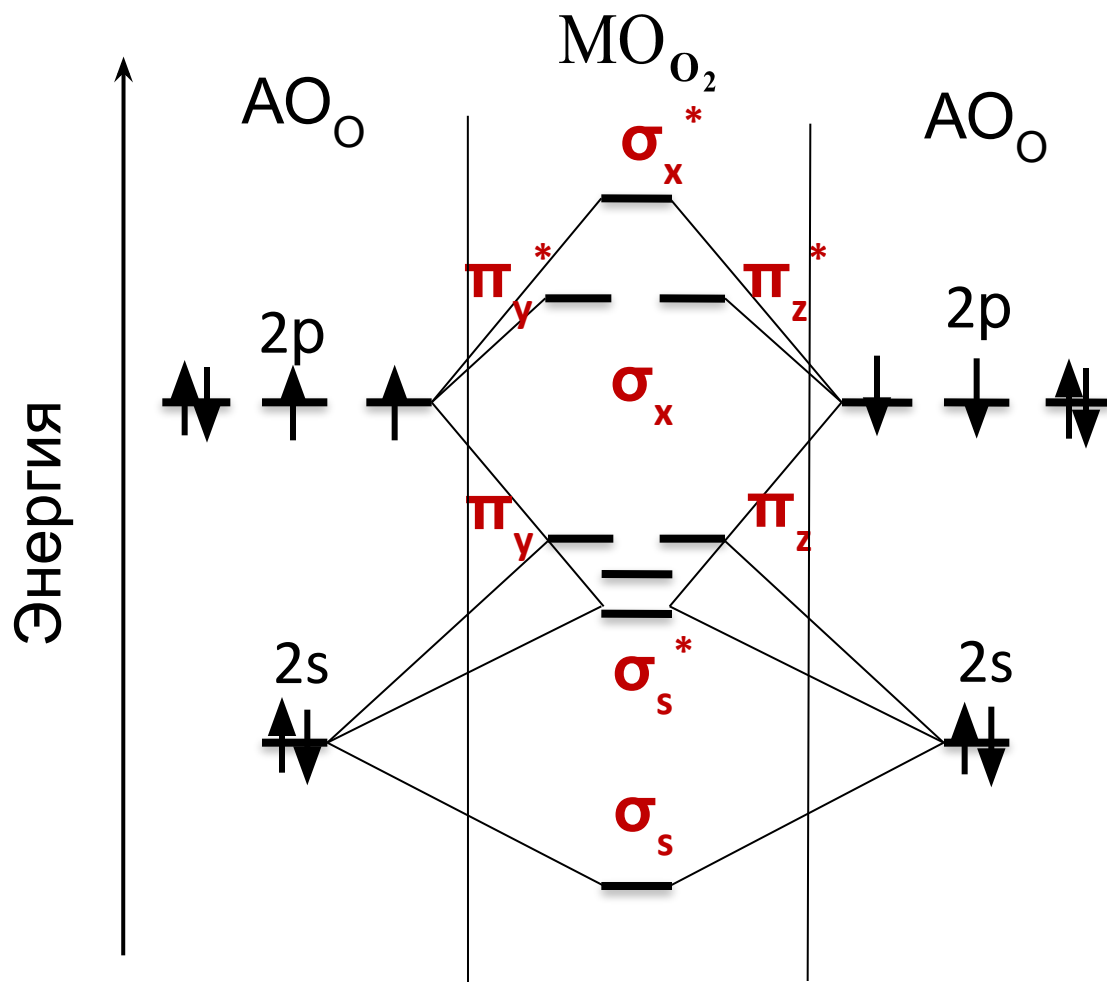


Рис.4. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов 2-ого периода.

диамагн
Т



Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов 2-ого периода.

Метод МО при описании **металлической связи**.

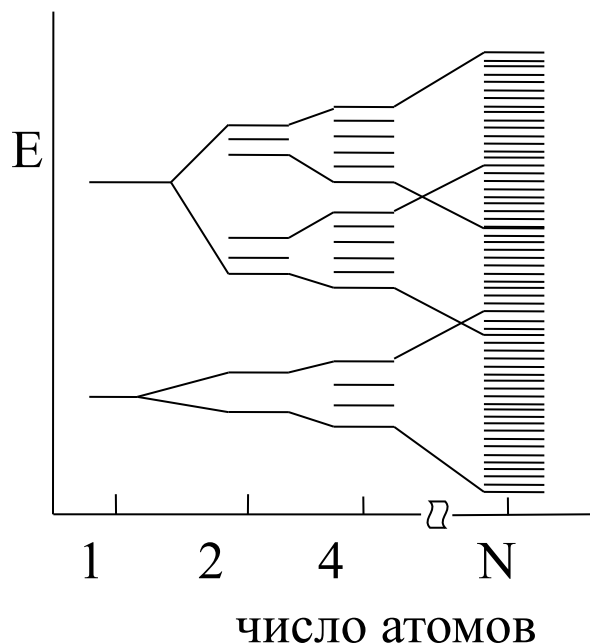


Рис.6. Расщепление энергетических уровней при последовательном присоединении атомов.

N (для 1 см^3 порядка 10^{22} – 10^{23})

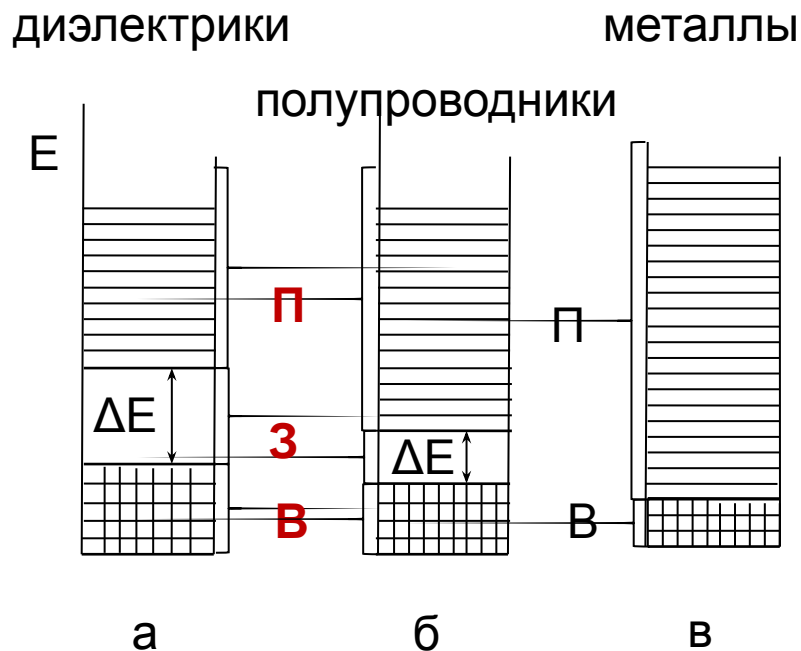
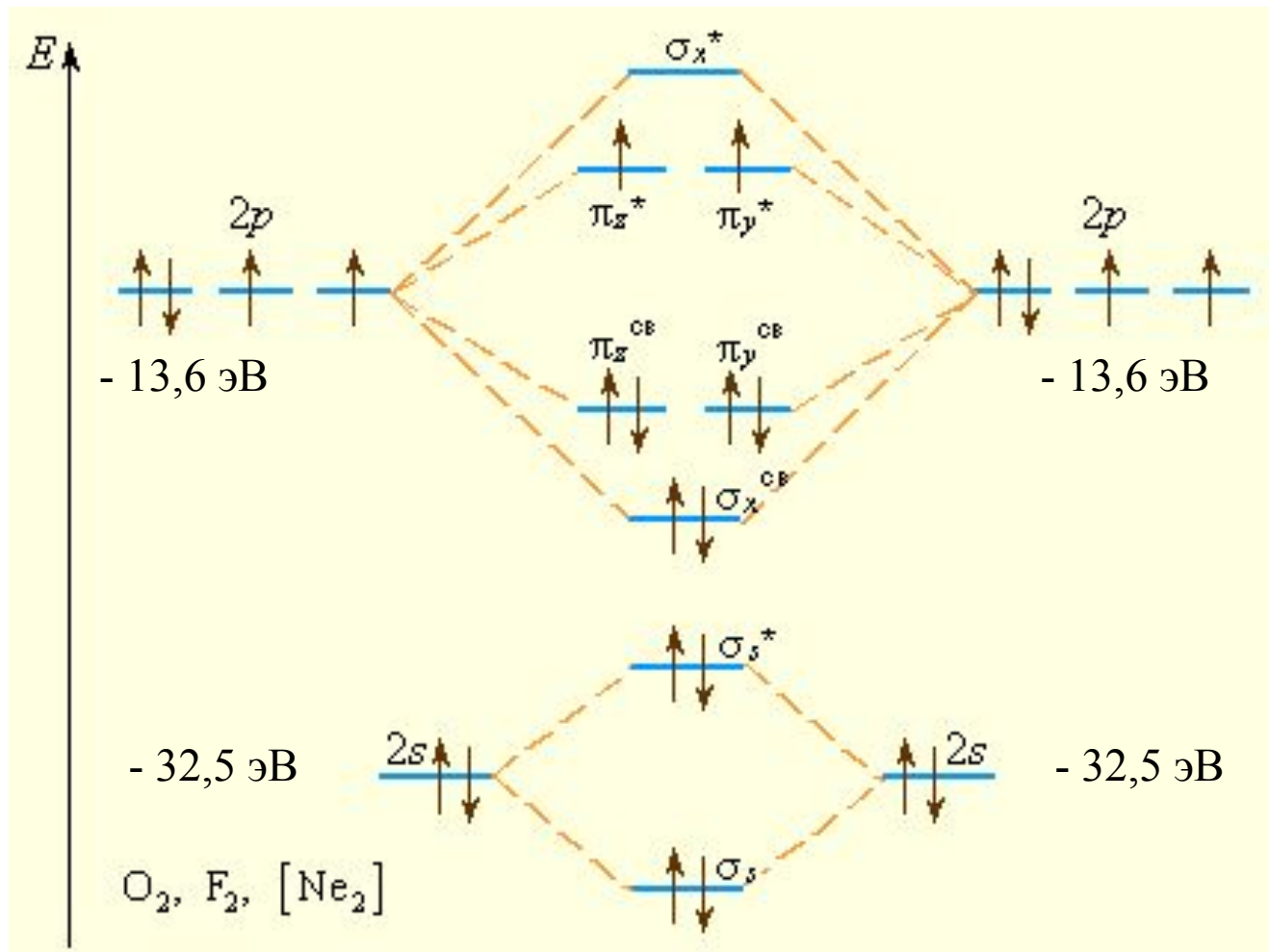


Рис.7. Относительные размеры энергетических зон – валентной (В), запрещённой (З) и проводимости (П) – в кристаллах диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в).

ММО рассматривает *металлическую связь* как **предельно делокализованную ковалентную связь**.

Поскольку расстояние между s- и p-подуровнями увеличивается в периоде с ростом Z , то схема уровней на рис. лучше всего описывает молекулы элементов конца периода, начиная с кислорода.

Уровни энергии МО
элементов 2 периода
(конец периода).
Заселение МО указано
для O_2



Электронная формула молекулы кислорода можно записать так:

$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y, \pi_z)^4(\pi_y^*, \pi_z^*)^2.$$

Пример:

Рассмотрим образование молекулы HF.

1. Электронные конфигурации атомов:

водород H [$1s^1$], фтор F [$1s^2 2s^2 2p^5$].

Базисный набор АО: водород - одна $1s$ - АО, фтор - одна $2s$ - АО,

энергия базисных АО: $E_H(1s) = -13,6$ эВ; $E_F(2s) = -40,0$ эВ, $E_F(2p) = -17,4$ эВ (см. табл). Энергия $1s$ - АО фтора имеет очень низкую энергию и в базисный набор не входит.

2. Комбинируем АО для получения МО. В соответствии с энергетическим принципом и принципом симметрии $1s$ - АО водорода может комбинироваться только с $2p$ - АО фтора. В результате получаем связывающую σ_{sp} - МО и разрыхляющую σ_{sp}^* - МО. Остальные АО фтора дают соответствующие несвязывающие МО: $2s$ - АО - σ_s^H - МО, $2p_y$ - АО - π_p^H - МО, $2p_z$ - АО - π_p^H - МО. При комбинировании 5 АО получаем 5 МО.

3. Распределяем электроны базисного набора АО по МО. Из восьми электронов базисного набора АО (один электрон от водорода и семь от фтора) по возрастанию энергии 2 электрона занимают несвязывающую σ_s^H - МО, 2 электрона связывающую σ_{sp} - МО и две пары спаренных электронов (4 электрона) - две одинаковые по энергии (вырожденные) π_p^H у и π_p^H z несвязывающие МО.

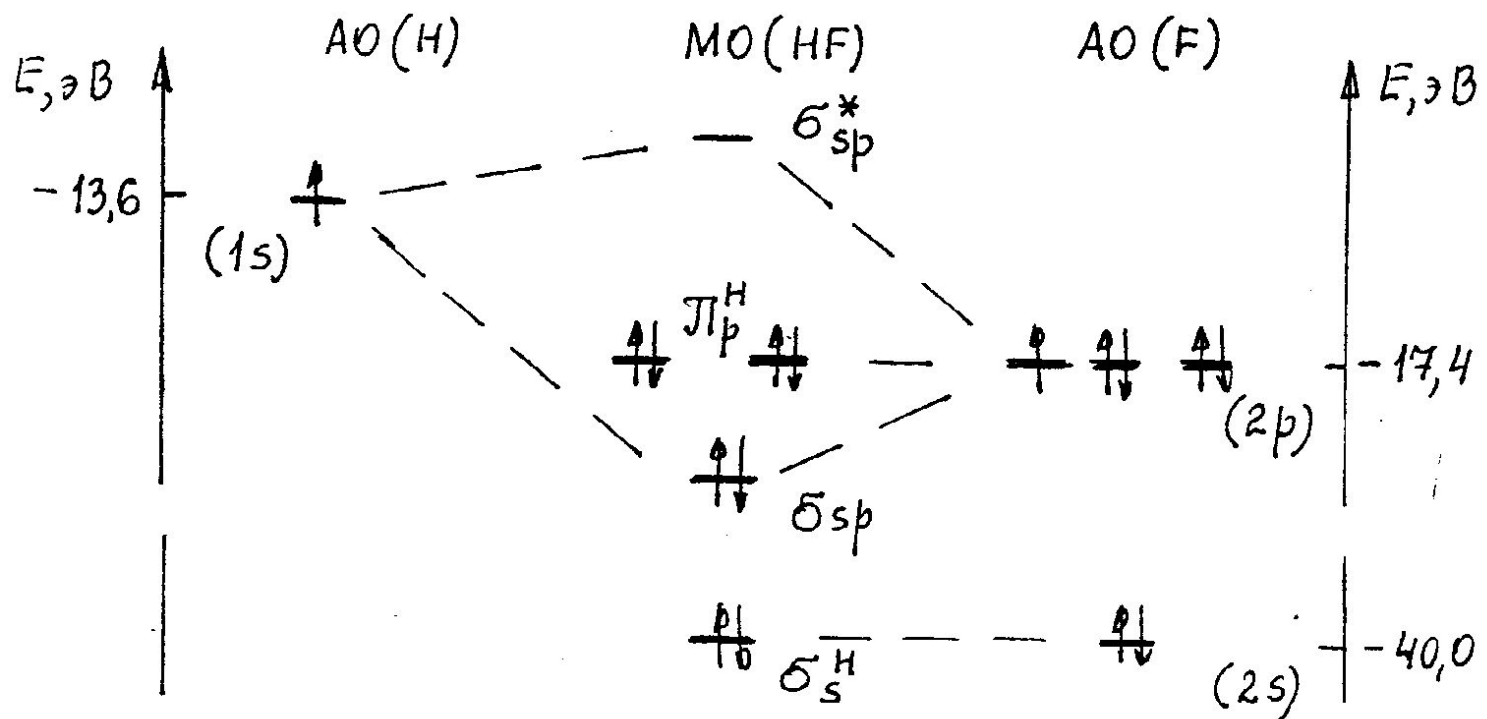
4. ПС = 1. Молекула фторида водорода в целом является донором электронов, т.к. имеет две пары электронов на несвязывающих π_p^H - МО - высшими заполненными электронами МО.

ТАБЛИЦА.

Энергия (эВ) АО базисного набора атомов элементов 1, 2, 3 периода

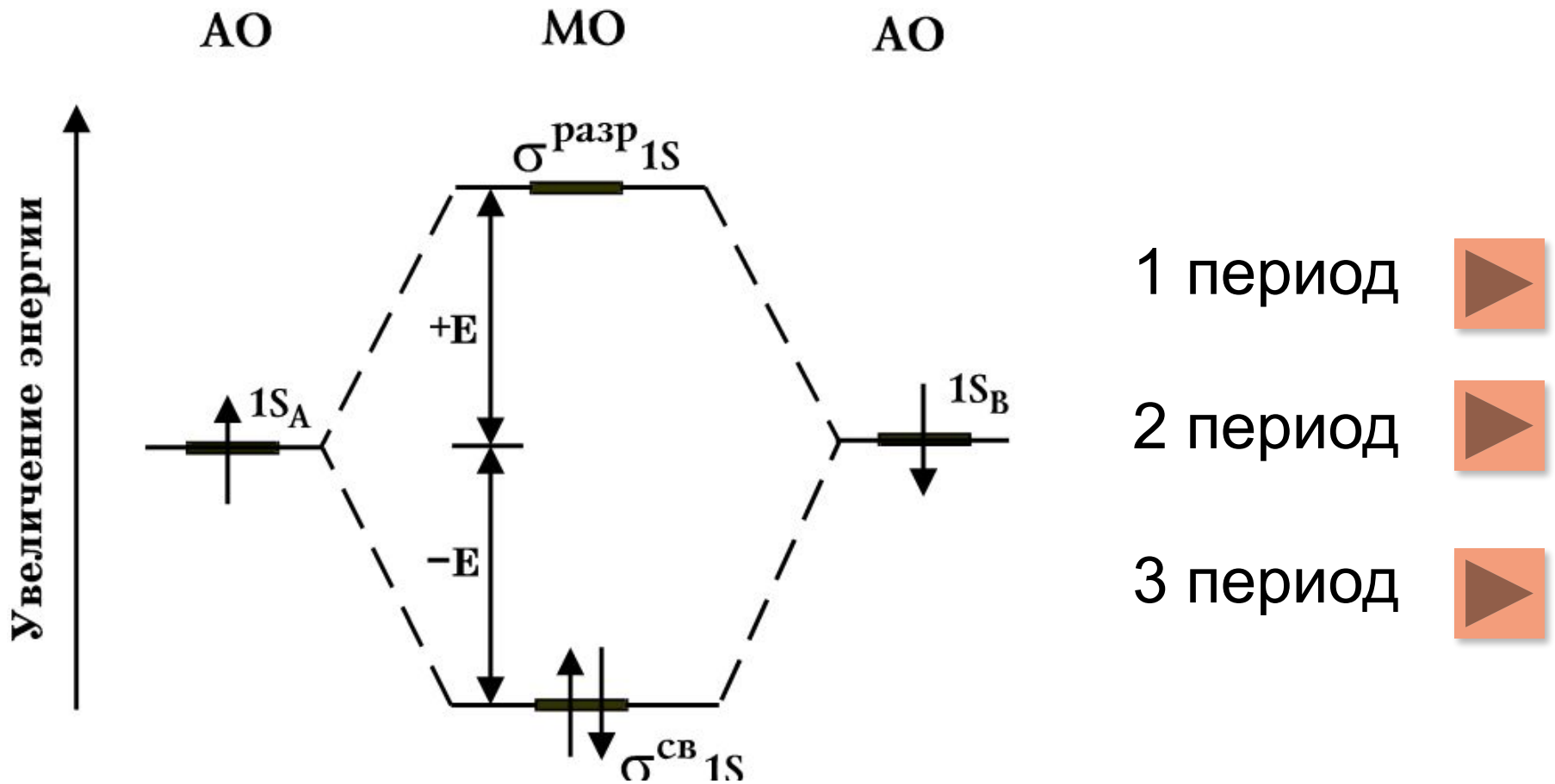
АТОМ	Li	Be	B	C	N	O	F
$-E_{2s}$	5,4	9,3	14,0	19,4	25,9	32,5	40,0
$-E_{2p}$	-	6,5	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4

АТОМ	Na	Al	Si	P	S	Cl	H
$-E_{3s}$	5,0	10,8	14,8	18,8	22,4	28,4	13,6 (1s)
$-E_{3p}$	-	5,8	8,2	10,5	10,3	13,0	-

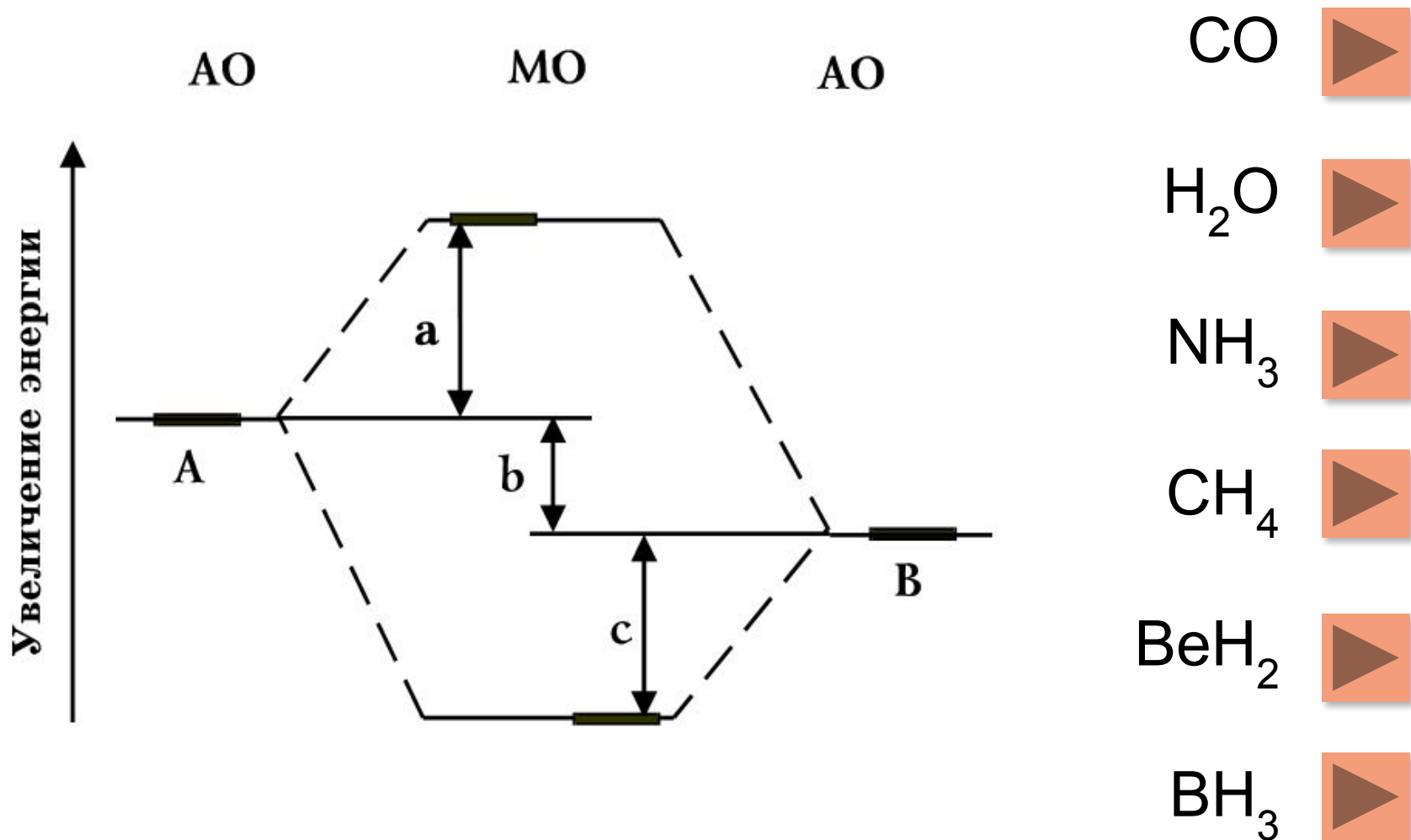


Энергетическая диаграмма молекулы фтора водорода HF.

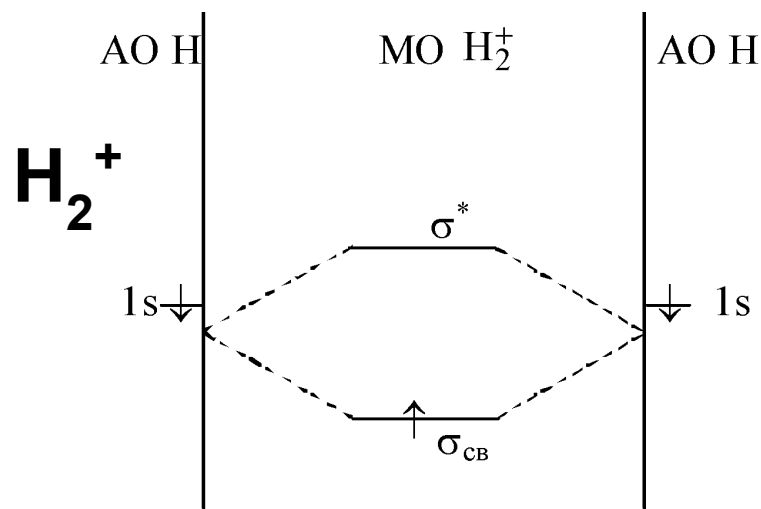
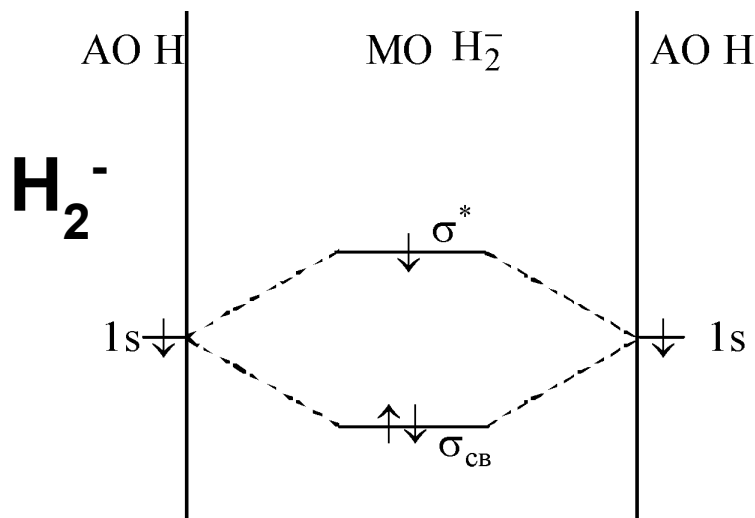
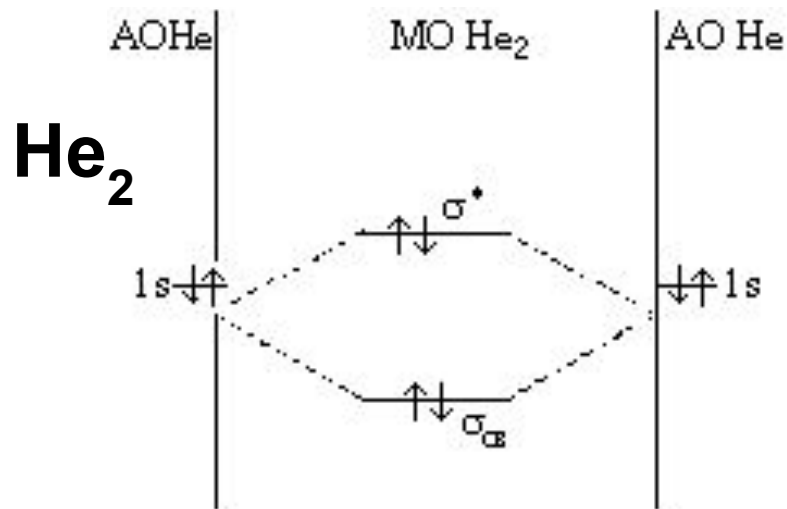
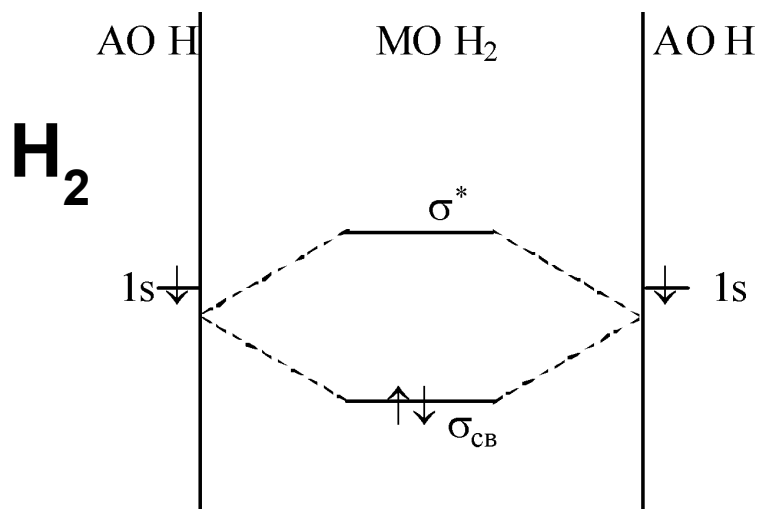
Гомоядерная молекула (H_2)



Гетероядерная молекула



Двухатомные гомоядерные молекулы 1 периода

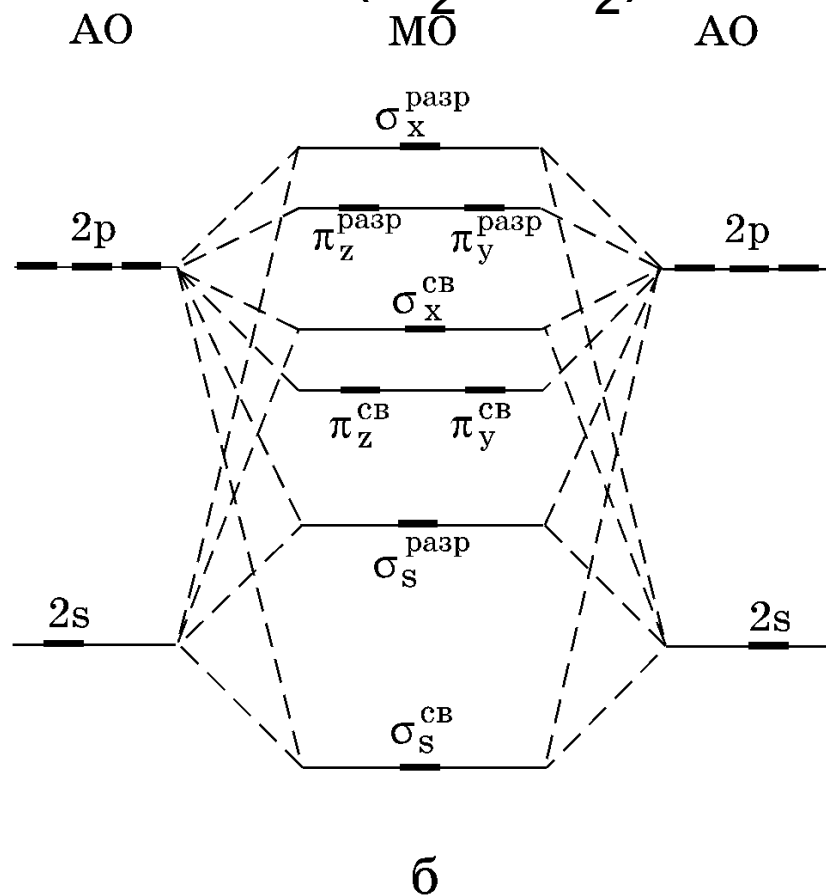
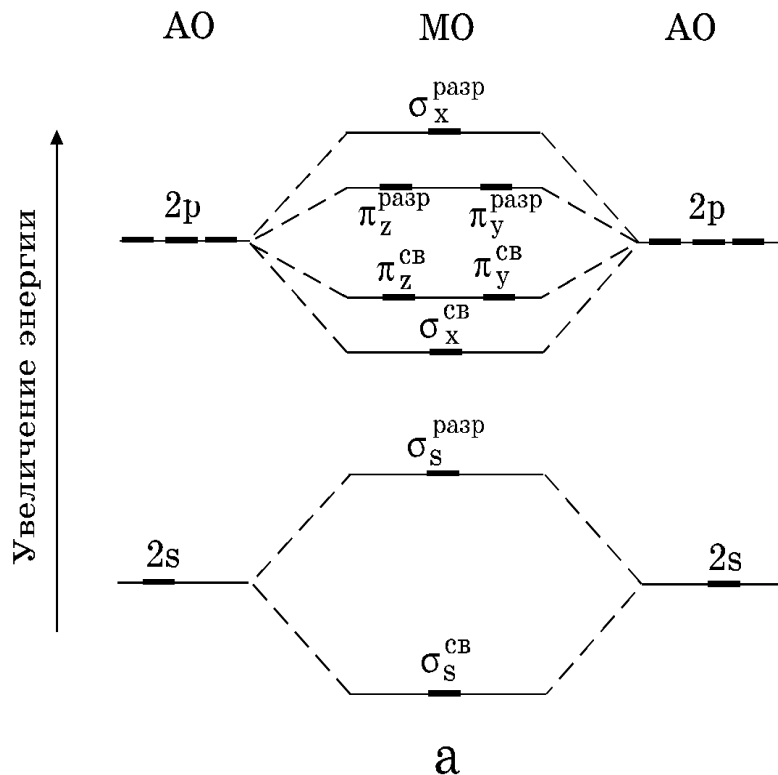


Двухатомные гомоядерные молекулы 2 периода



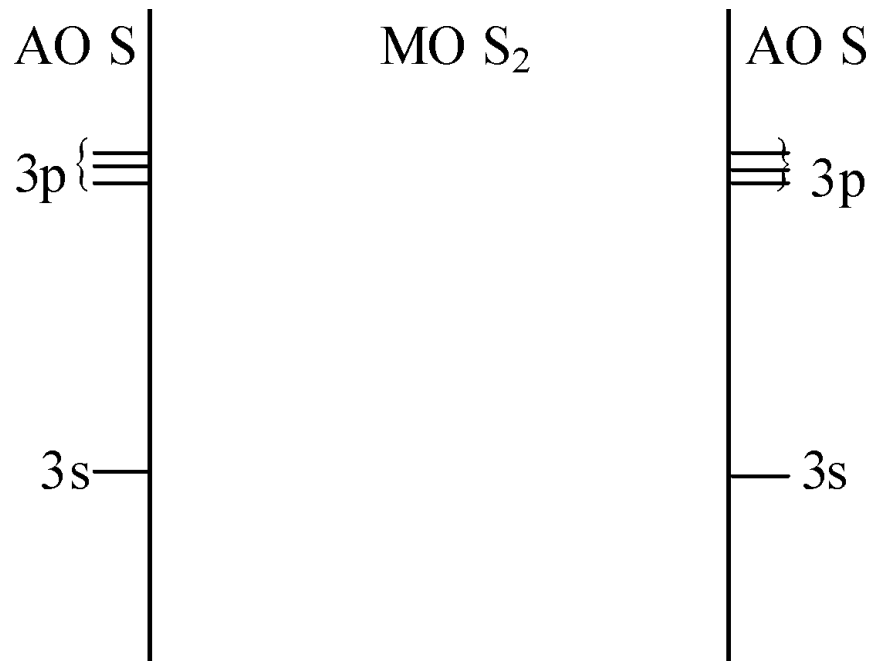
Конец периода
($O_2 - F_2$)

Начало периода
($Li_2 - N_2$)



Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2

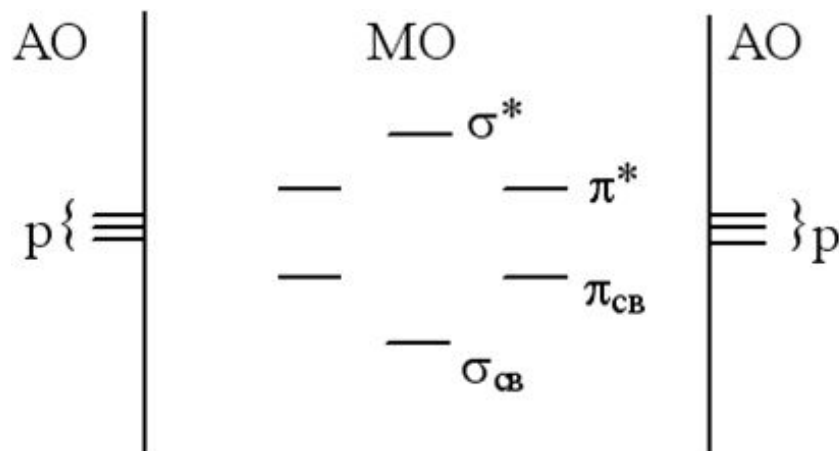
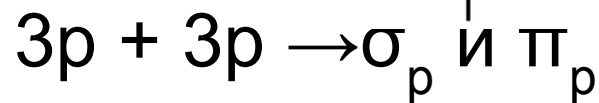
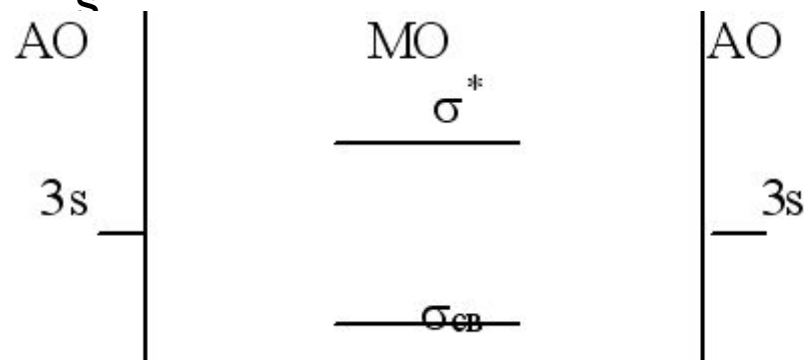
- 1. Строим АО внешнего уровня



- 2. Определяем число МО: $\Sigma \text{ АО} = \Sigma \text{ МО}$
 $4\text{АО S} + 4\text{АО S} = 8\text{МО}$

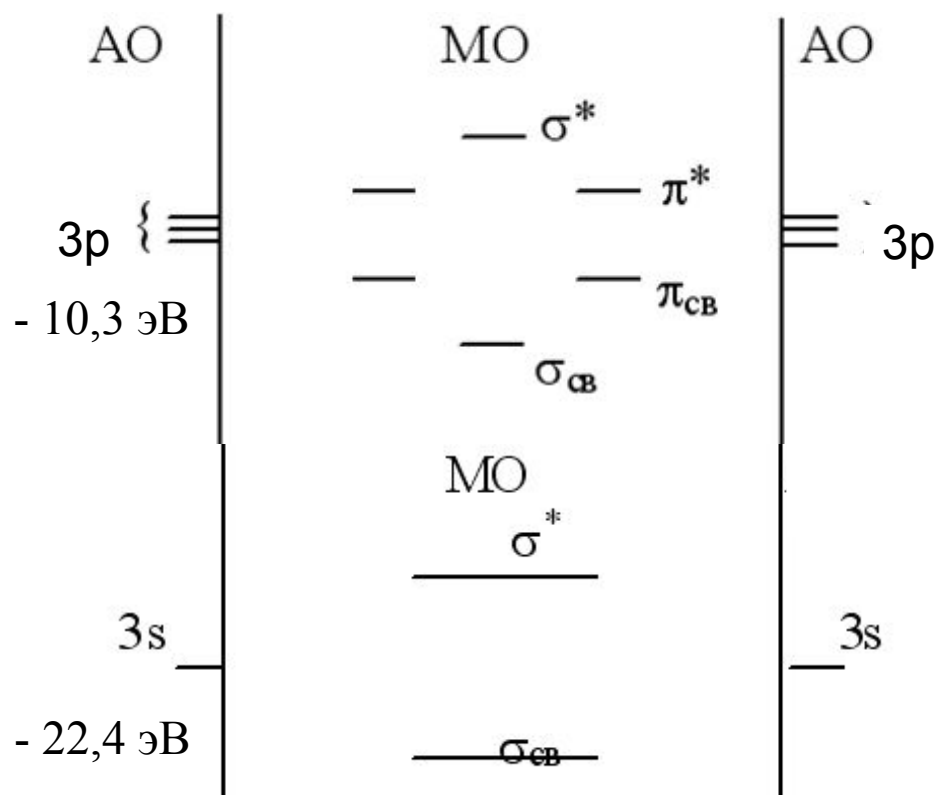
Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2

- 3. Определяем тип перекрывания АО



Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2

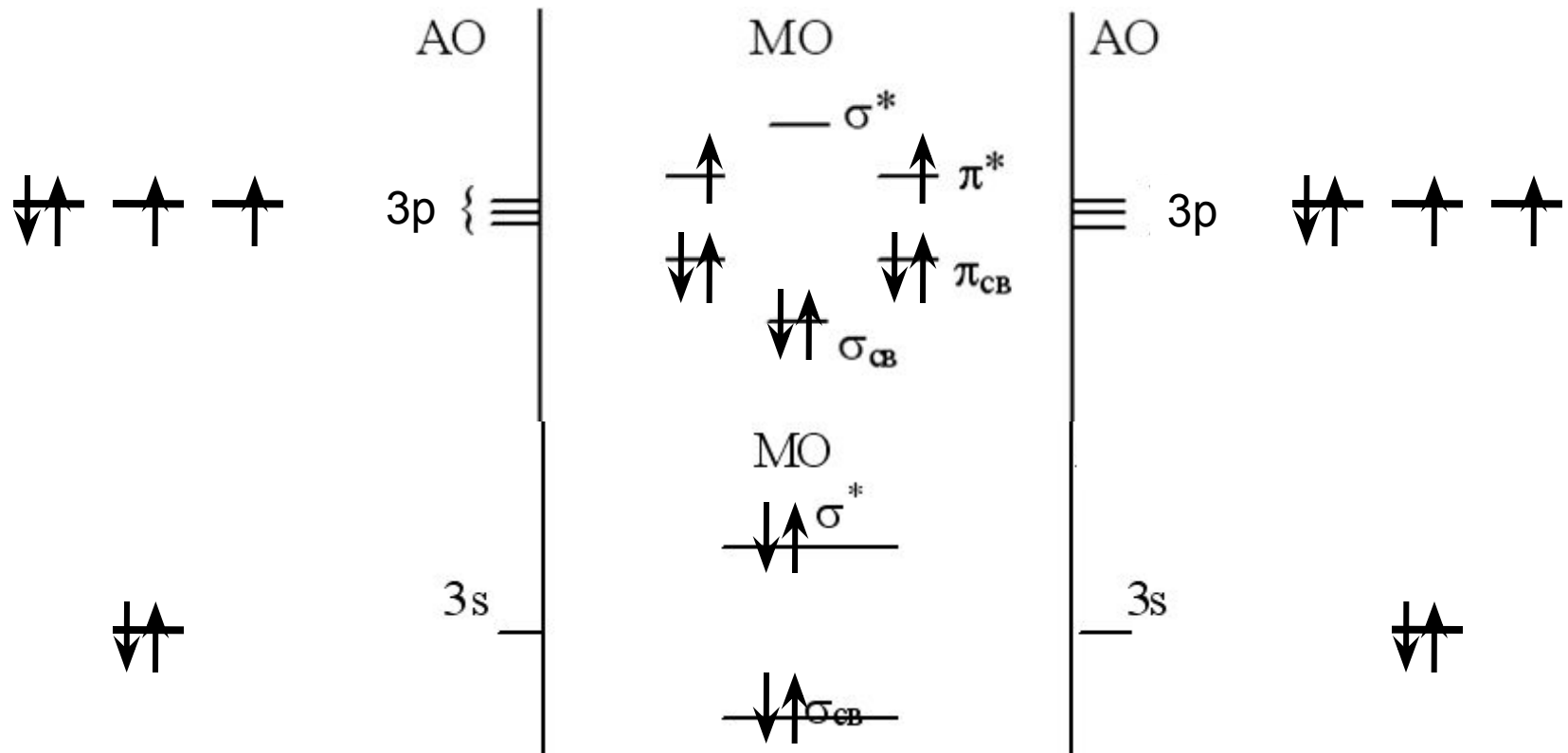
- 4. Общий вид МО



Строим энергетическую диаграмму молекулы S_2



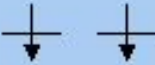
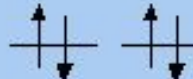
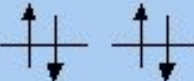
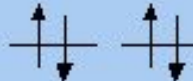
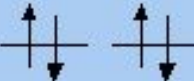
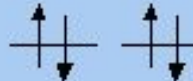
- 5. Заполняем орбитали электронами



- Кратность связи? Магнитные свойства?

	B_2	C_2	N_2	N_2^+
σ_x^*	—	—	—	—
π_y^*, π_z^*	— —	— —	— —	— —
σ_x	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$
π_y, π_z	$\downarrow$ $\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_s^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	3	2,5
Длина связи, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Энергия связи, кДж·моль ⁻¹	288,4	627	842	828

Схемы МО, электронных конфигураций и молекулярные параметры двухатомных гомоядерных молекул р-элементов II периода

	O_2^+	O_2	F_2	(Ne_2)
σ_x^*	—	—	—	
π_y^*, π_z^*				
π_y, π_z				
σ_x				
σ_s^*				
σ_s				
Порядок связи	2,5	2	1	0
Длина связи, нм	0,112	0,121	0,142	—
Энергия связи, кДж·моль ⁻¹	629	494	159	—

Схемы МО, электронных конфигураций и молекулярные параметры двухатомных гомоядерных молекул р-элементов II периода

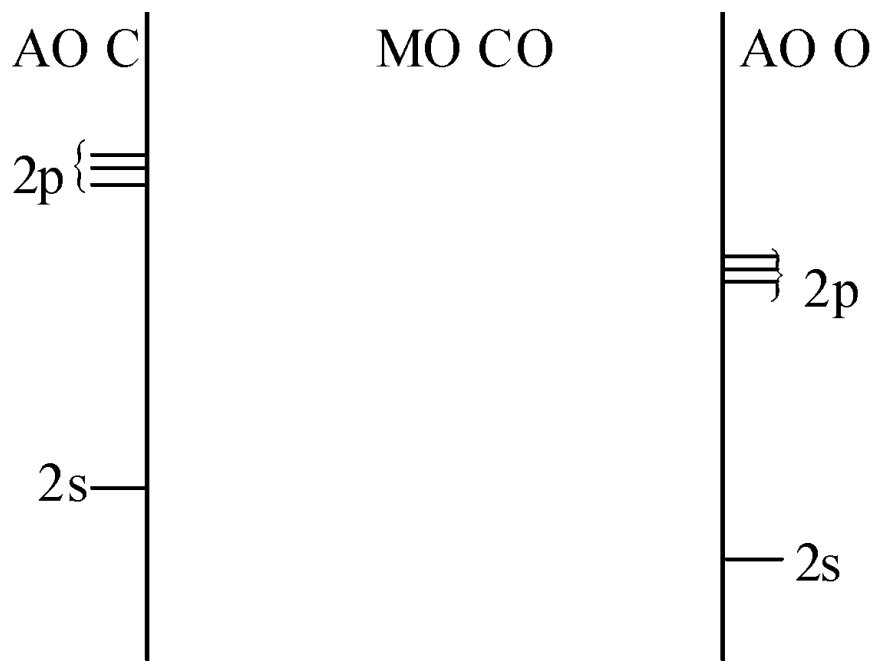
Анализ [табл.](#) позволяет сделать ряд выводов.

- Удаление электрона со связывающей орбитали уменьшает энергию связи в молекулярном ионе (N_2^+ и N_2), а удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к увеличению энергии связи в молекулярном ионе в сравнении с молекулой (O_2^+ и O_2).
- Потенциал ионизации молекулы (I_{O_2}) больше потенциала ионизации атома (I_O), если в молекуле верхний заполненный уровень – связывающий, и наоборот. Например, $I_{N_2} = 15,58$ эВ, а $I_N = 14,53$ эВ, но $I_{O_2} = 12,08$ эВ, а $I_O = 13,62$ эВ*.
- Схема МО легко объясняет наличие неспаренных электронов, а следовательно, парамагнетизм таких частиц, как молекулы B_2 и O_2 , и молекулярных ионов H_2^+ и He_2^+

*1 эВ = $8066,8 \text{ см}^{-1}$ = 23,06 ккал/моль = 96,49 кДж/моль

Энергетическая диаграмма молекулы CO

- 1. Строим АО внешнего уровня



- 2. Определяем число МО: $\Sigma \text{AO} = \Sigma \text{MO}$
 $4\text{AO C} + 4\text{AO O} = 8\text{MO}$

Строим энергетическую диаграмму молекулы CO

- 3. Определяем тип перекрывания АО

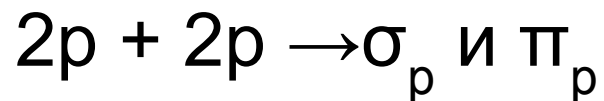
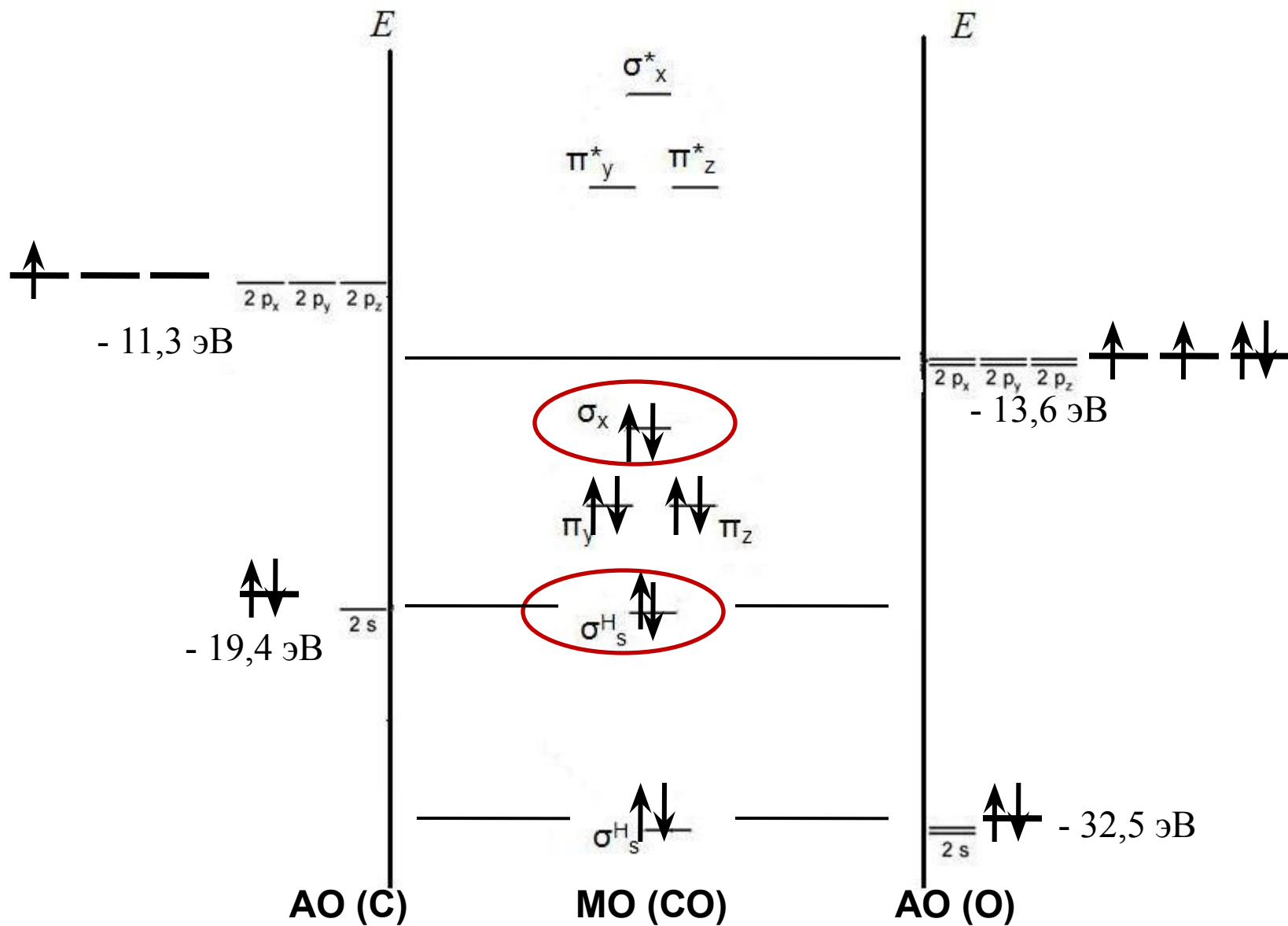
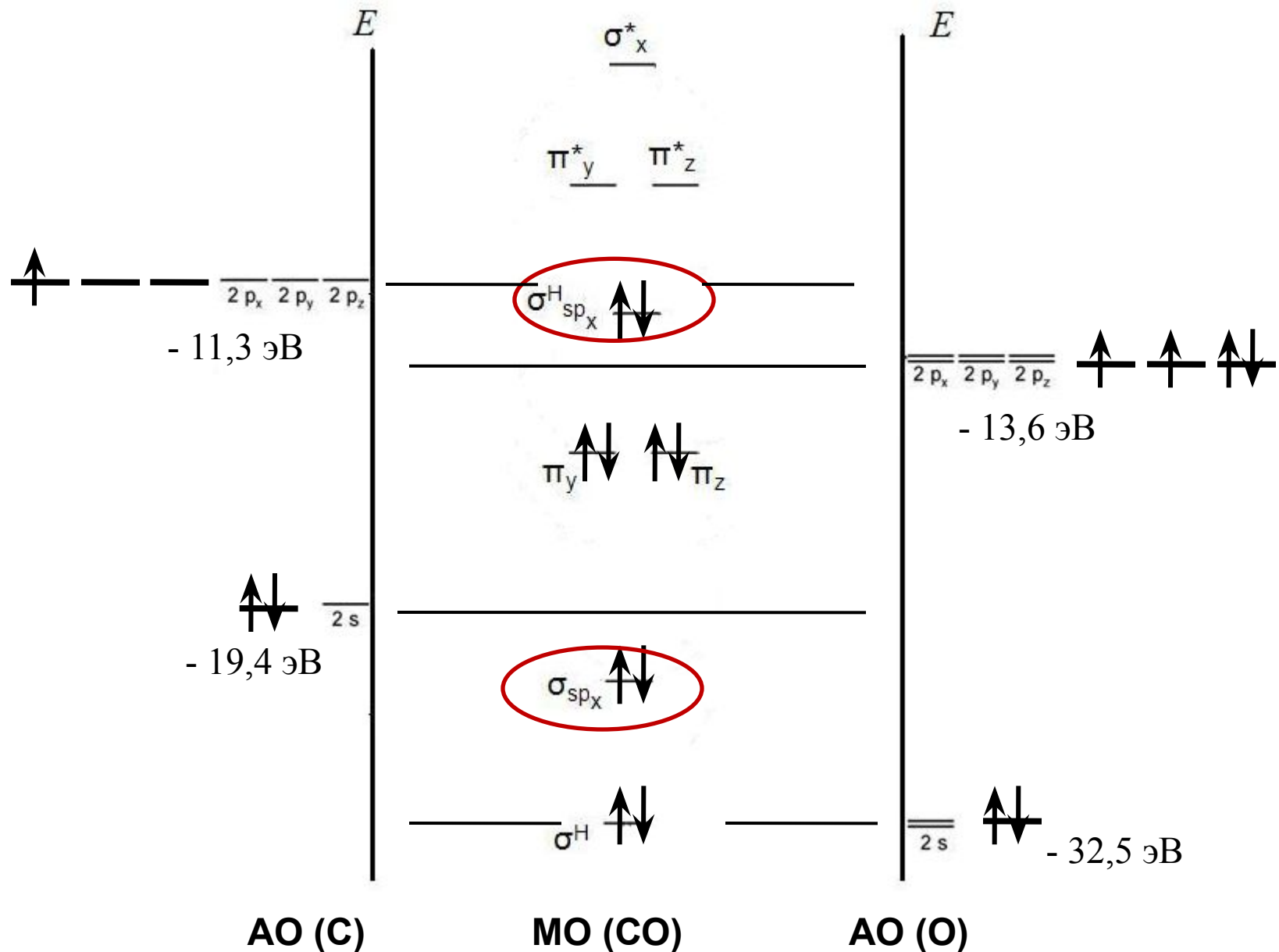


Схема МО молекул CO, BF и молекулярных ионов NO⁺, CN⁻ несколько трансформирована по сравнению с N₂ в соответствии с требованиями построения диаграмм МО гетероядерных молекул. На рис. приведена энергетическая диаграмма МО молекулы CO. При сохранении кратности связи энергия связи CO равна 1070 кДж·моль⁻¹ против 842 кДж·моль⁻¹ в N₂. Это увеличение вызвано дополнительным вкладом ионной составляющей из-за разности электроотрицательностей атомов углерода и кислорода. Адекватное экспериментальным данным строение монооксида углерода соответствует формуле C⁻ ≡ O⁺. Такое необычное распределение зарядов обусловлено переходом лишней по сравнению с углеродом (2s²2p¹_x2p¹_y2p⁰_z) электронной пары O(2s²2p¹_x2p¹_y2p²_z) на молекулярные орбитали CO.

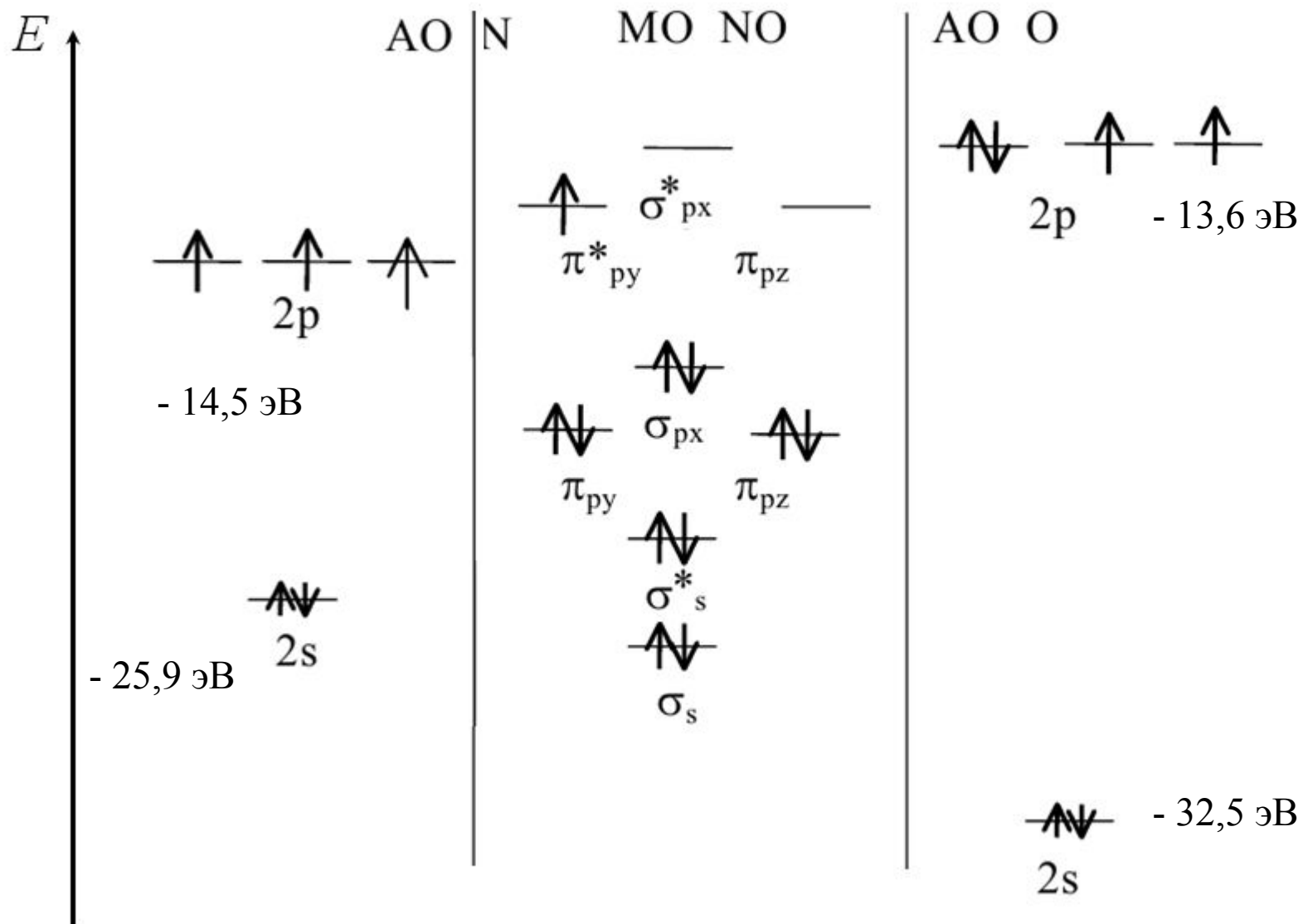
Энергетическая диаграмма молекулы CO



Энергетическая диаграмма молекулы CO



Энергетическая диаграмма молекулы NO

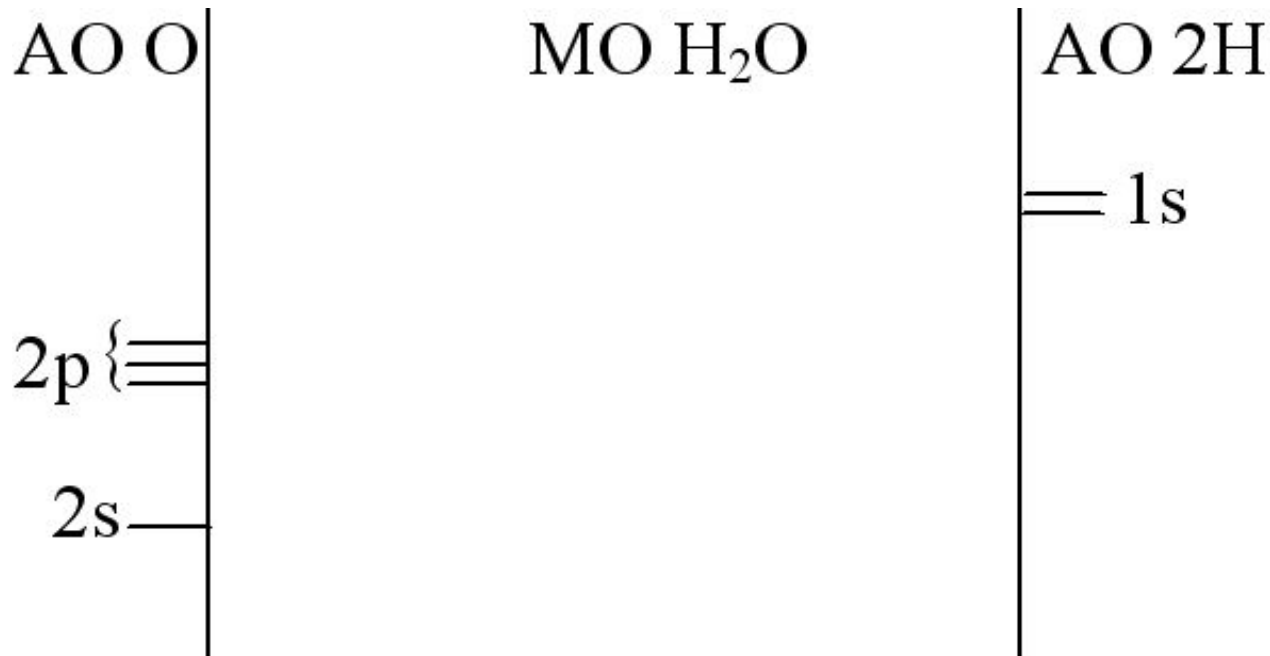


В молекуле NO на МО располагаются 11 электронов, что приводит к уменьшению кратности и энергии связи.

Из схемы МО молекулы NO видно, что если удалить один электрон, то образуется ион NO⁺, который должен быть прочнее. Действительно, $E_{\text{св}}(\text{NO}^+) = 1050.2$ кДж/моль. А в ионе же NO⁻ энергия связи будет меньше, так как на разрыхляющих орбиталях добавляется ещё один электрон.

Энергетическая диаграмма молекулы H_2O

- 1. Строим АО внешнего уровня



- 2. Определяем число МО: $\sum \text{AO} = \sum \text{MO}$
 $4\text{AO O} + 2\text{AO H} = 6\text{MO}$

- 3. Определяем тип перекрывания АО

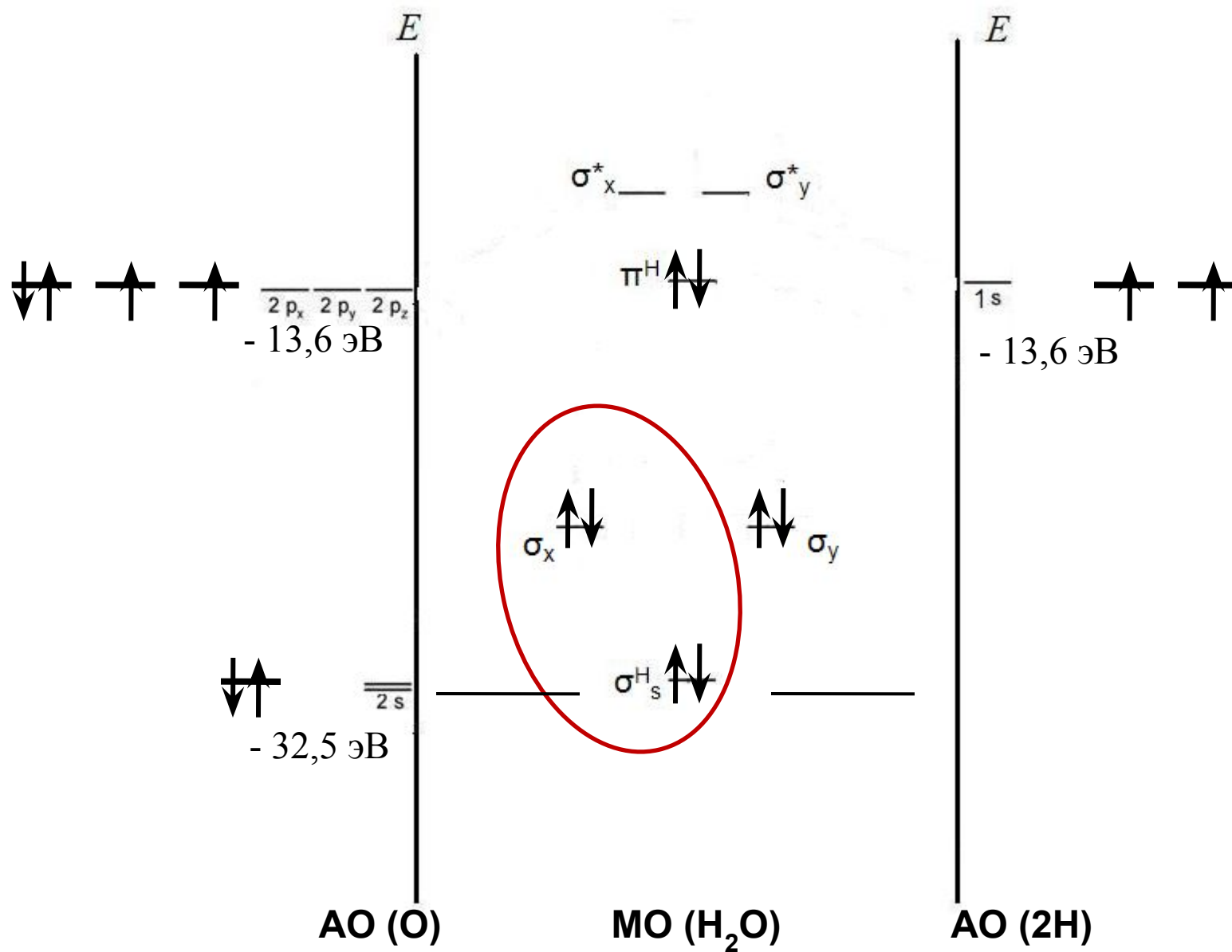


- 4. Определяем число связывающих, разрыхляющих, несвязывающих МО

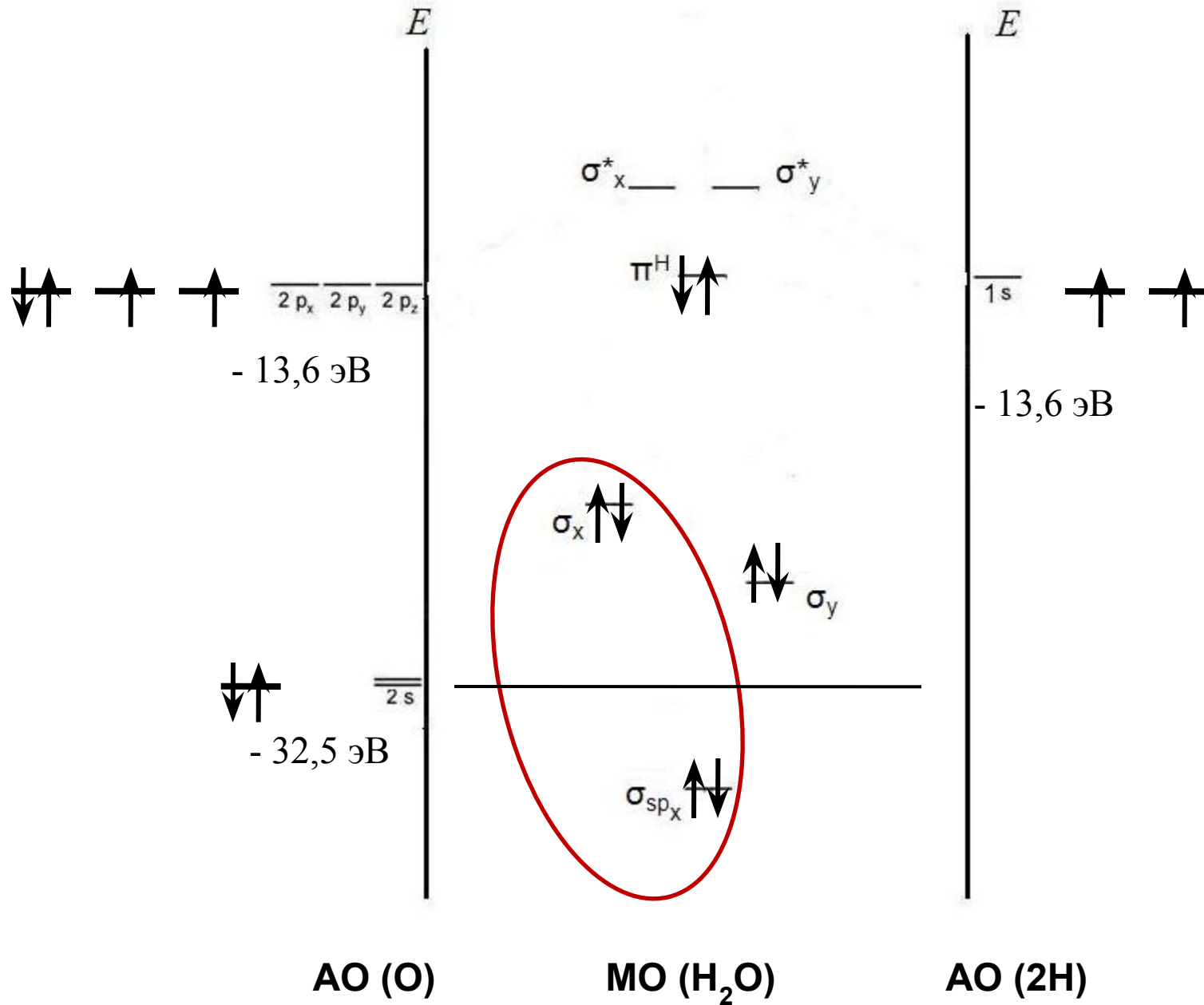
$$\begin{aligned} \Sigma \text{МО}_{\text{связывающих}} &= \Sigma \text{МО}_{\text{разрыхляющих}} = \Sigma \text{АО}_{\text{min}} = \\ &= 2 * 1 \text{ АО Н} = 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \text{МО}_{\text{несвязывающих}} &= \Sigma \text{МО} - \Sigma \text{МО}_{\text{связывающих}} - \\ &- \Sigma \text{МО}_{\text{разрыхляющих}} = 6 - 2 - 2 = 2 \end{aligned}$$

Энергетическая диаграмма молекулы H_2O



Энергетическая диаграмма молекулы H_2O



Указанное отнесение орбиталей подтверждено исследованием фотоэлектронного спектра воды, в котором обнаружены три полосы, отвечающие отрыву электронов с трех высших орбиталей: узкая, характерная для несвязывающих орбиталей, отвечает МО [и две широкие, характерные для связывающих орбиталей, отвечающих МО). Это убедительное доказательство правильности представлений о делокализованных молекулярных орбиталях. Но можно показать, что распределение электронной плотности такое, как если бы существовали две локализованные двухцентровые связи О—Н. Орбиталь σ_{sp^x} лежит очень низко, энергия фотонов ($< 21,2$ эВ) недостаточна для отрыва с нее электронов.

В формировании суммарной молекулярной орбитали воды принимают участие отдельные атомные орбитали водорода и кислорода, обладающие одинаковой симметрией и близкими энергиями. Однако вклад атомных орбиталей атомов водорода и кислорода в образование общей молекулярной орбитали молекулы воды разный, что отражается в разных величинах коэффициентов в соответствующих линейных комбинациях атомных орбиталей. Взаимодействие (перекрывание) $1s$ атомной орбитали водорода, $2s$ и $2p_z$ атомной орбитали кислорода приводит к образованию $2a_1$ -связывающей и $4a_1$ -разрыхляющей молекулярной орбиталей.

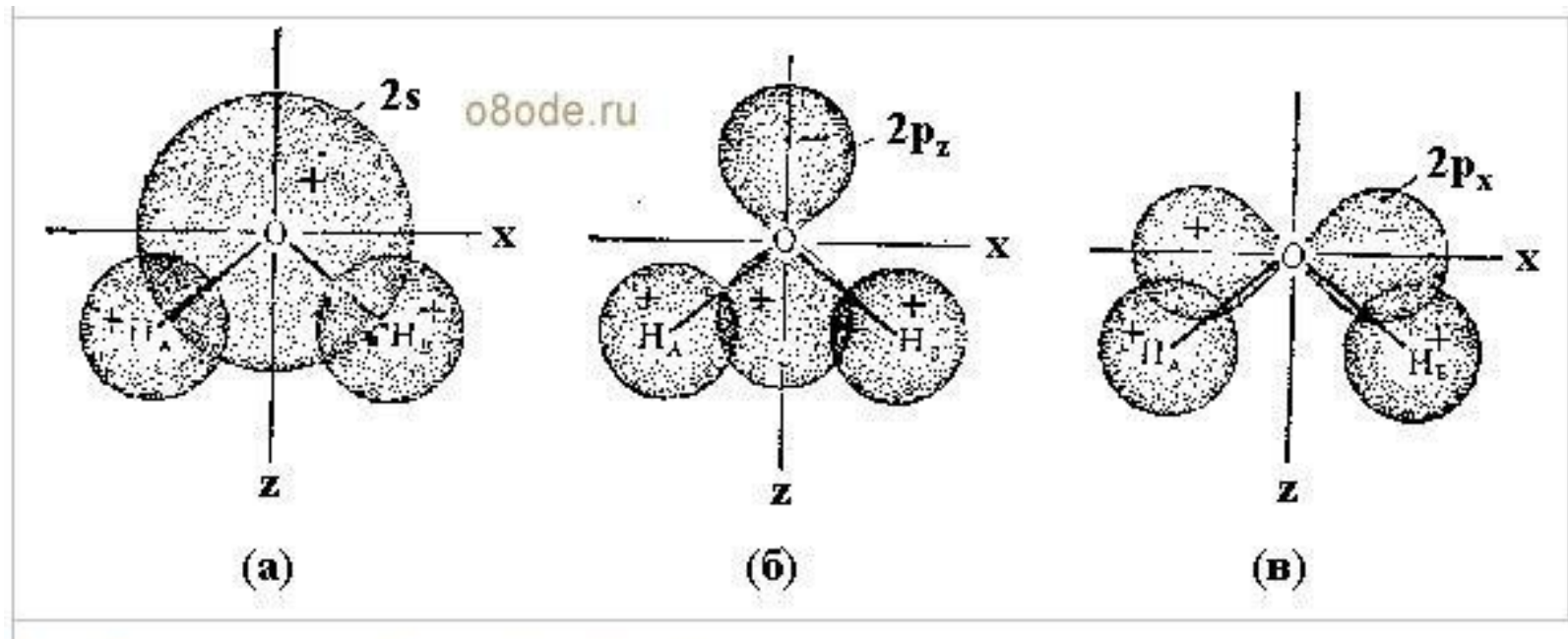
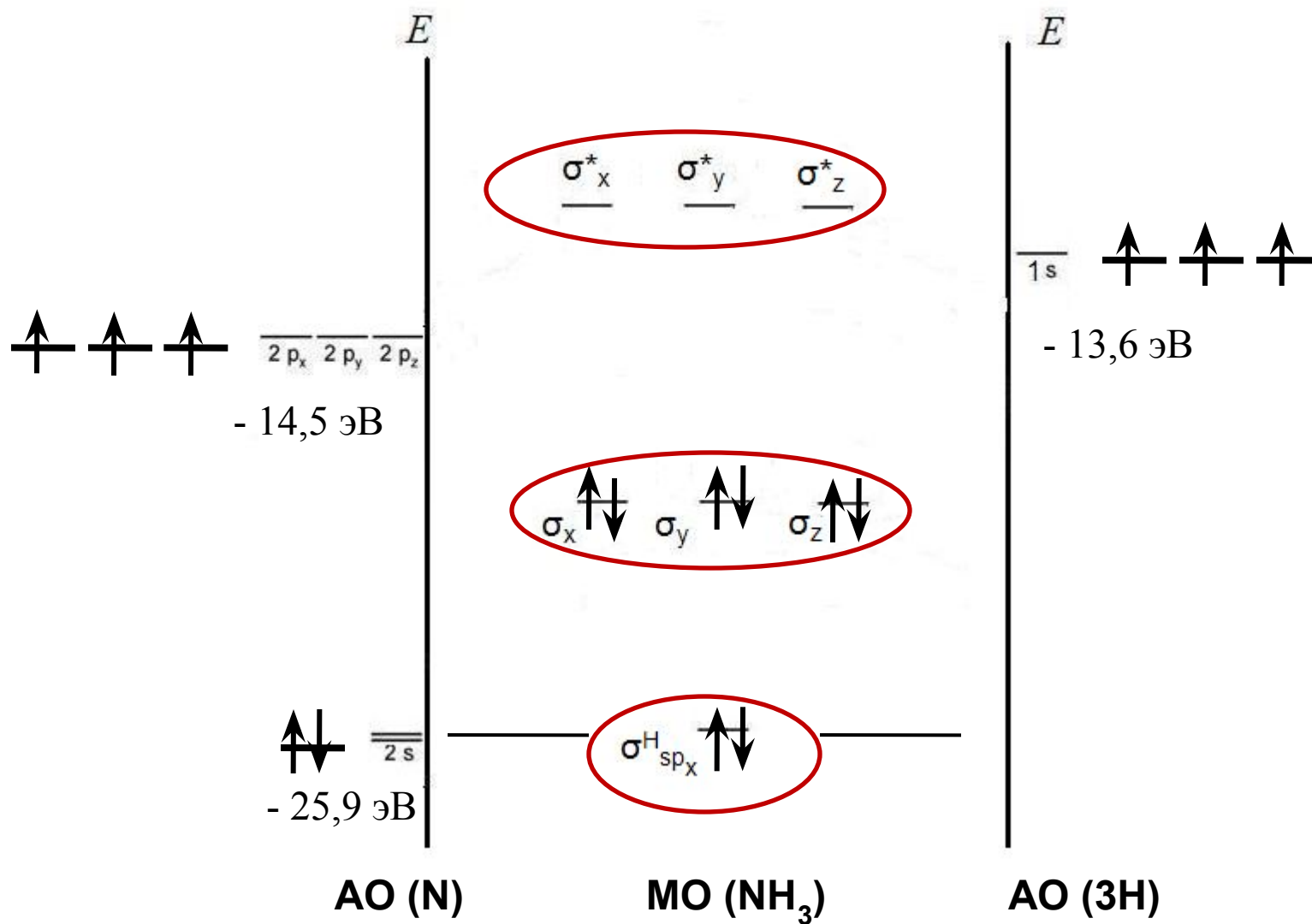


Рис. Перекрывание $2s$ (а), $2p_z$ (б) и $2p_x$ (в) орбиталей атома кислорода с $1s$ -орбиталями двух атомов водорода молекулы воды.

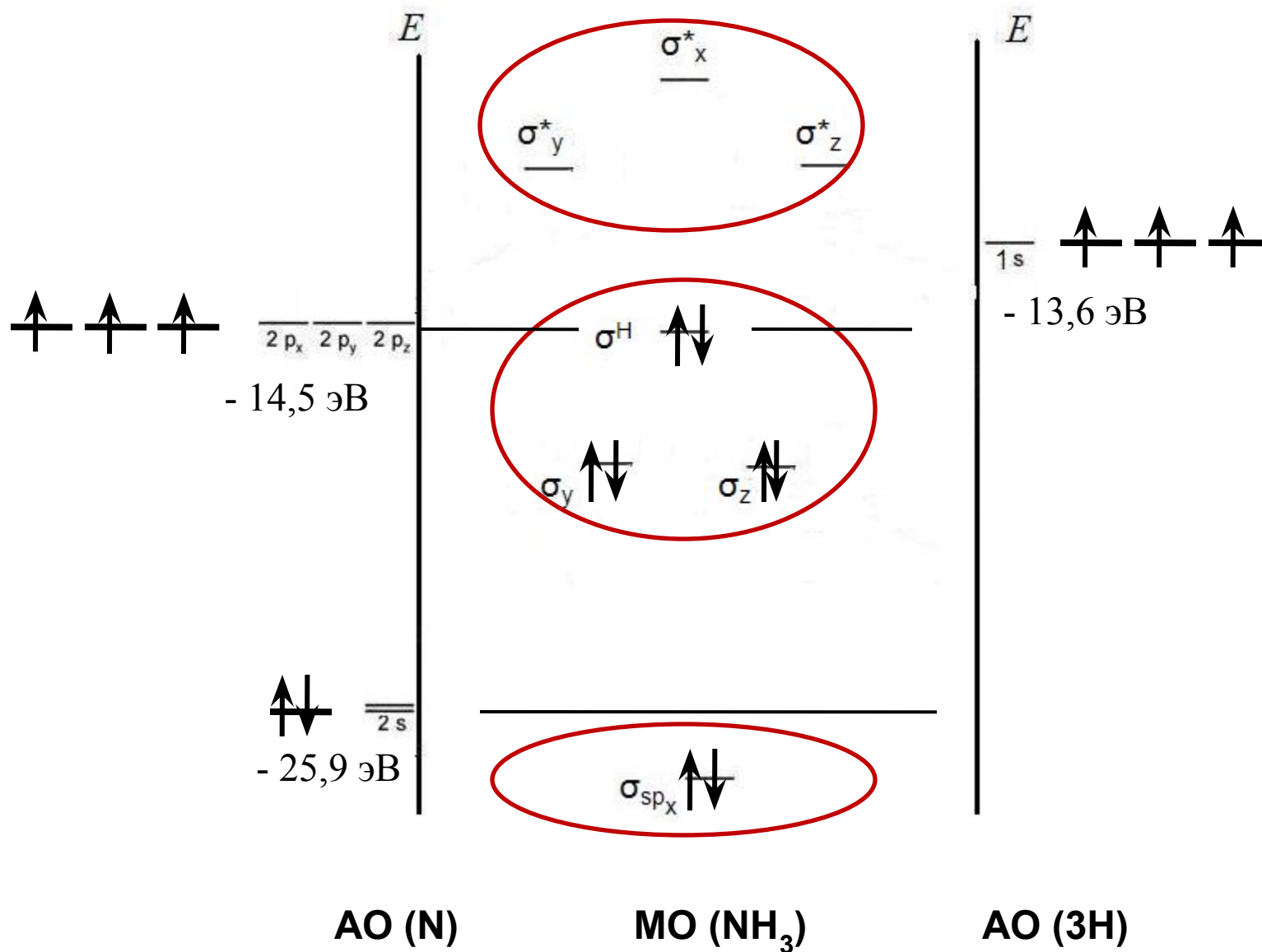


- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO N} + 3 \text{ AO H} = 7$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 3 * 1 \text{ AO H} = 3$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 7 - 3 - 3 = 1$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s, 2p + 1s \rightarrow \sigma_p$

Энергетическая диаграмма молекулы NH_3

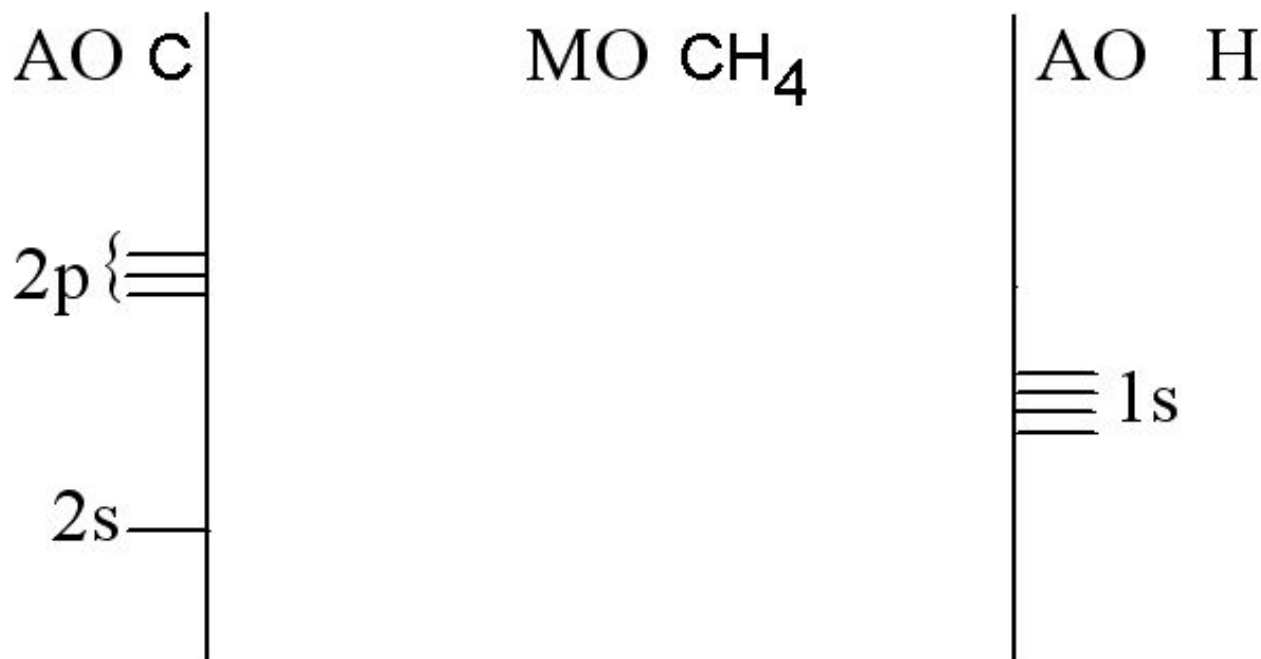


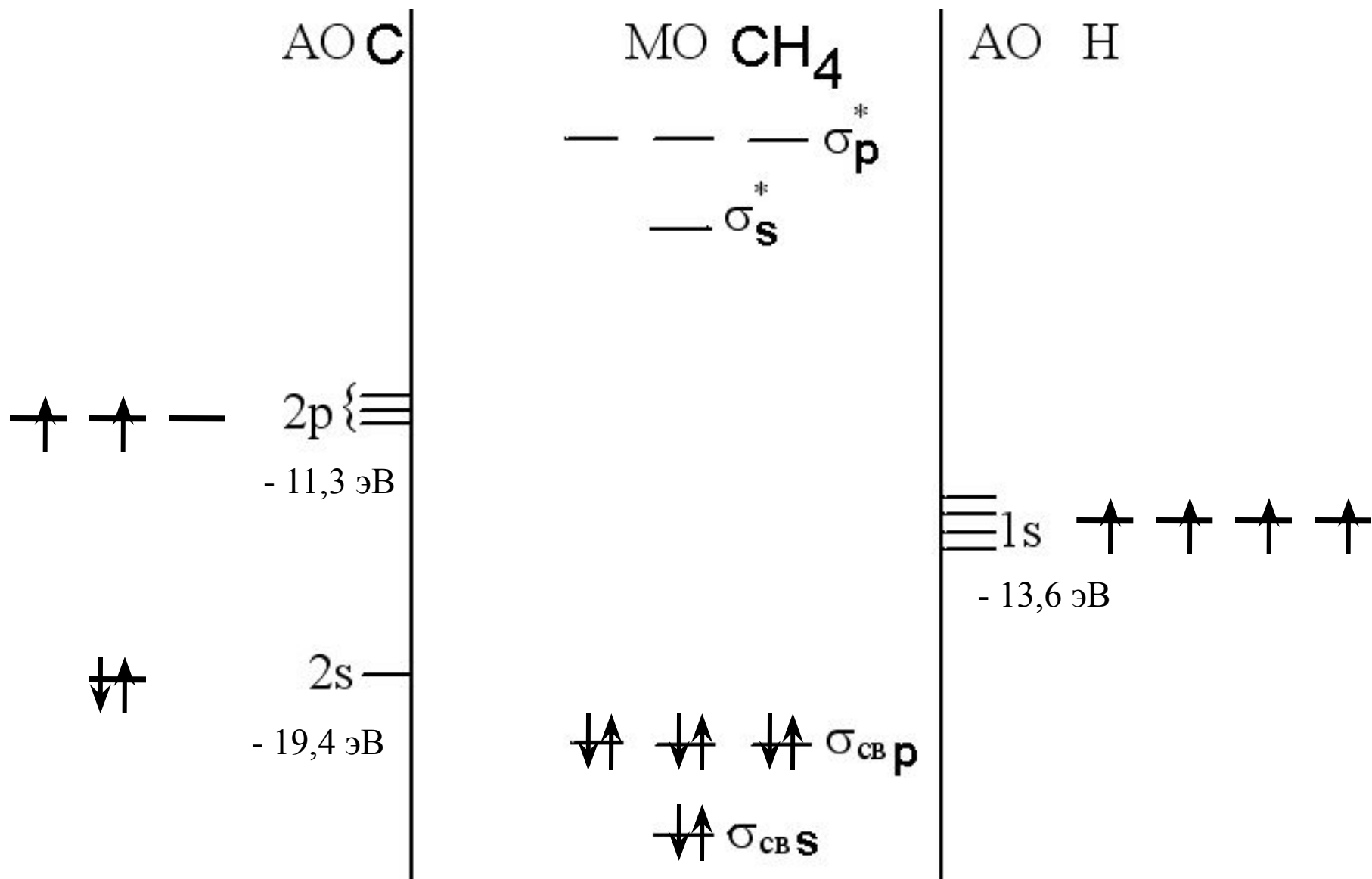
Энергетическая диаграмма молекулы NH_3



CH₄

- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO C} + 4 \text{ AO H} = 8$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 4 * 1 \text{ AO H} = 4$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 8 - 4 - 4 = 0$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s, 2p + 1s \rightarrow \sigma_p$





В структуре CH_4 полностью заняты электронами все четыре связывающие σ -орбитали и свободны все разрыхляющие орбитали.

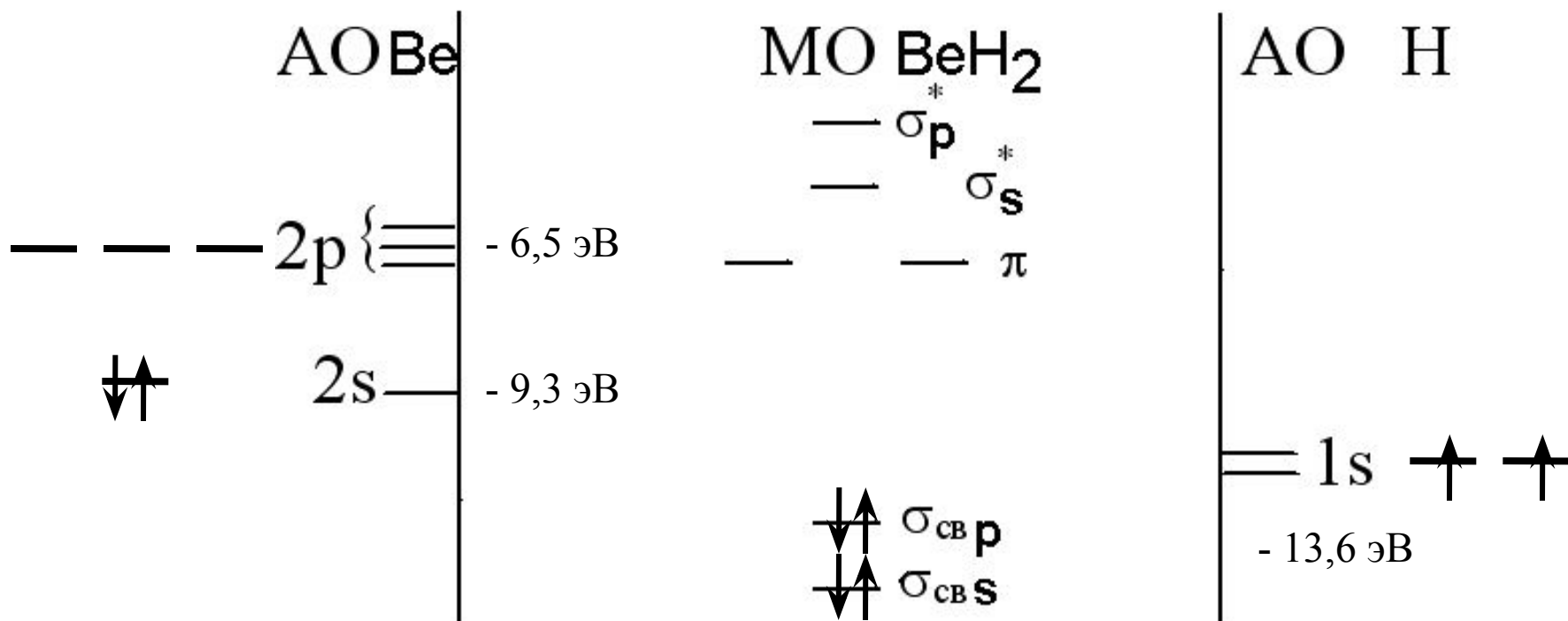
По методу МО, 8 связывающих электронов молекулы CH_4 не одинаковы по энергии: 2 электрона a_1 имеют более низкую орбитальную энергию (22,4 эВ), чем остальные 6 электронов t_2 (13,2 эВ). Вместе с тем все 4 связи C–H в молекуле равноценны. Это объясняется тем, что каждая связывающая электронная пара вносит одинаковый вклад в каждую из 4-х двухцентровых связей C–H, поэтому все 4 связи совершенно одинаковы, несмотря на то, что связывающие электроны имеют различную орбитальную энергию. Валентная 2s-орбиталь атома углерода вносит равные вклады (по 1/4 s-состояния в каждую из четырех двухцентровых связей C–H). Три валентные 2p-орбитали атома углерода также вносят равные вклады (по 3/4 p-состояния) в эти же связи.

Отсюда следует, что в общем случае в многоатомных молекулах связи являются многоцентровыми и носят делокализованный характер. Лишь в определенных условиях занятая двумя электронами валентная орбиталь может быть локализованной в пределах двухцентрового фрагмента. Чаще всего это наблюдается при взаимодействии атомов с большим различием в электроотрицательностях.

BeH₂



- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO Be} + 2 \text{ AO H} = 6$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 2 * 1 \text{ AO H} = 2$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 6 - 2 - 2 = 2$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s$, $2p + 1s \rightarrow \sigma_p$

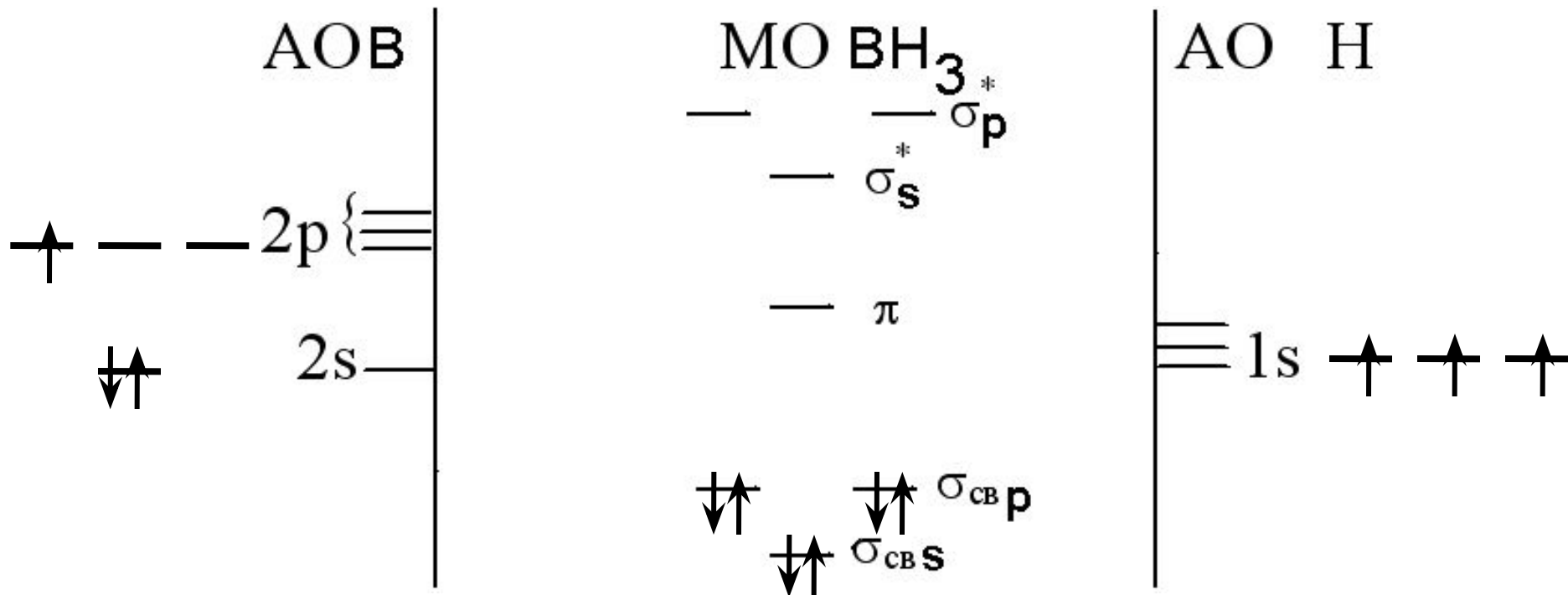


В атоме H_2 нет орбиталей, способных к π -связыванию, поэтому $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали атома Ве в образовании связи участия не принимают и переходят в молекулу ВеH_2 в качестве несвязывающих МО. Энергия электронов на несвязывающих МО такая же, как и на АО, т.е. такие орбитали и не связывают, и не разрыхляют. $1s$ -орбитали водорода энергетически (≈ 400 кДж/моль) ниже, чем p -орбитали бериллия. Порядок связи = 2. Поскольку обе связи эквивалентны, то можно сказать, что в молекуле ВеH_2 образовались две связи Ве–Н.

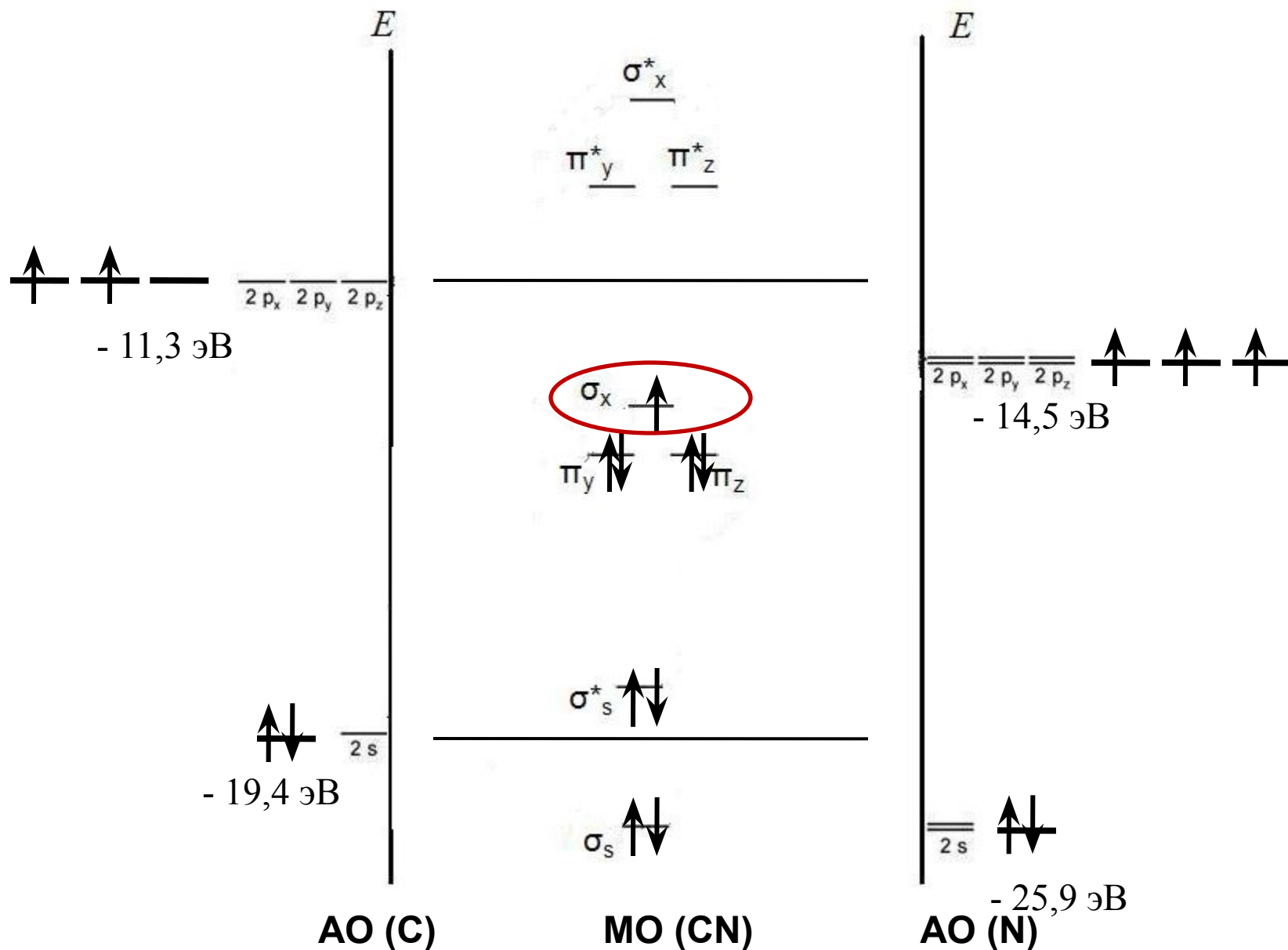
BH₃



- $\Sigma \text{ MO} = 4 \text{ AO B} + 3 \text{ AO H} = 7$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{связ}} = \Sigma \text{ MO}_{\text{разр}} = 3 * 1 \text{ AO H} = 3$
- $\Sigma \text{ MO}_{\text{несв}} = 7 - 3 - 3 = 1$
- $2s + 1s \rightarrow \sigma_s$, $2p + 1s \rightarrow \sigma_p$



Энергетическая диаграмма молекулы CN



Энергетическая диаграмма молекулы CN

