

**В.В.Приседский**

# **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ**



**ДОНЕЦК 2009**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ  
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

В.В.Приседский

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

(учебное пособие к изучению блока  
«Химическая связь» в курсах химии)

Донецк 2009

**УДК 543.063**

**П 12**

**Приседский В.В. Молекулярные орбитали** (Учебное пособие к изучению блока «Химическая связь» в курсах химии для студентов химических специальностей) // Донецк: ДонНТУ, 2009.-42 с.

Изложение метода молекулярных орбиталей (МО) традиционно относится к наиболее сложным вопросам и обычно стоит особняком в курсах общей химии для студентов первого или второго годов обучения в вузах. Большинство учебников предлагает лишь общую идею и простейшие примеры применения метода МО, которые не дают навыков его последующего употребления. В то же время роль молекулярных орбиталей в химической науке постоянно возрастает. По существу, химические превращения наиболее последовательно следует рассматривать как перестройки молекулярных орбиталей. В настоящем пособии дается более детальное, но доступное изложение метода МО, ориентирующее читателя на систематическое использование понятий и метода МО при изучении химии.

**Рецензенты:** проф. **Е.И.Гетьман**, д.х.н., зав. кафедрой неорганической химии Донецкого национального университета; проф. **Ю.Б.Высоцкий**, д.х.н., зав. кафедрой физической и органической химии Донецкого национального технического университета.

*Рассмотрено:* на заседании кафедры общей химии ДонНТУ, протокол № 4 от 13.04.2009

*Утверждено:* на заседании учебно-издательского совета ДонНТУ, протокол № 3 от 29.10.2009, Рег.№ 347.

© Приседский В.В.

© Донецкий национальный технический университет

Целый ряд фактов, касающихся строения молекул, трудно или невозможно объяснить только на основе метода валентных связей (ВС). Изучение свойств таких симметричных молекул и ионов как  $C_6H_6$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  приводит к представлениям о делокализованной связи, составляющим прямую противоположность основной идее метода ВС о локализованной связывающей электронной паре. Примером недостаточности метода ВС является соединение бора диборан  $B_2H_6$ . Впервые его получил немецкий химик Альфред Шток (1912) действием кислоты на борид магния  $Mg_3B_2$ . С позиций метода ВС проблема с дибораном состоит в том, что в его молекуле всего 12 валентных электронов, а для ее образования нужно как минимум 7 связей. Двух электронов не хватает даже для этого минимума. Диборан является примером электрон-дефицитных соединений, в молекулах которых просто не хватает электронов, чтобы приписать им какую-нибудь валентную структуру в духе метода ВС. Пример другого рода составляет парамагнетизм двухатомной молекулы кислорода. Парамагнетизм – свойство вещества усиливать внешнее магнитное поле – связан с наличием неспаренных электронов. В молекуле  $O_2$  с точки зрения метода ВС все электроны спарены, что оставляет непонятным появление у нее парамагнетизма.

Трудности возникают и при попытке объяснить на основе метода ВС изменение энергии связи в случае ионизации некоторых молекул. Например, отрыв электрона от молекулы  $F_2$  с образованием молекулярного иона  $F_2^+$  не уменьшает, а удваивает энергию связи со 159 до 318 кДж/моль. При ионизации молекулы кислорода энергия связи также возрастает с 498,4 до 642,8 кДж/моль. В то же время образование иона  $N_2^+$  сопровождается уменьшением энергии связи от 945,3 до 842,7 кДж/моль. Эти и другие факты находят последовательное объяснение в рамках *метода молекулярных орбиталей* (МО).

# 1. ОСНОВЫ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод МО выглядит естественным обобщением подхода, основанного на рассмотрении атомных орбиталей электрона в многоэлектронном атоме. В обоих случаях исходят из *орбитального приближения*, в котором принимается, что волновая функция  $N$  электронов в молекуле разделяется на произведение  $N$  сомножителей – одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1) \cdot \psi(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi(\mathbf{r}_N)$$

Это выражение нужно понимать так, что электрон 1 описывается волновой функцией  $\psi(\mathbf{r}_1)$ , электрон 2 –  $\psi(\mathbf{r}_2)$  и т.д. Эти одноэлектронные волновые функции и представляют собой *молекулярные орбитали* (МО) электронов. Как в поле одного атомного ядра существуют различные электронные состояния, называемые атомными орбиталями, точно также в рамках такого приближения и в поле нескольких атомных ядер, составляющих молекулу, существуют электронные состояния, которые называются молекулярными орбиталями. Каждая молекулярная орбиталь характеризуется своим набором квантовых чисел, отражающих свойства электрона в данном энергетическом состоянии.

Следующее приближение вытекает из представления о том, что когда электрон находится вблизи ядра одного из атомов в молекуле, его волновая функция близка к атомной орбитали (АО) этого атома. Предполагают, что можно получить хорошее приближение МО наложением (аналогичным интерференции волн) АО каждого атома. Такое приближение называется МО ЛКАО: *молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей*.

В математике *линейной комбинацией* называют сумму или разность величин с постоянными коэффициентами. Например, линейная комбинация двух величин  $\psi_1$  и  $\psi_2$ :

$$\psi = c_1 \cdot \psi_1 \pm c_2 \cdot \psi_2$$

Чем больше вклад какой-либо из величин, тем больше соответствующий коэффициент  $c_i$  (весовой множитель). При построении МО прежде всего необходимо определить так называемый *базисный набор* – набор тех атомных орбиталей  $\psi_i$ , которые входят в линейную комбинацию. Естественным выбором во многих случаях являются валентные АО.

Условиями образования МО из АО базисного набора являются:

- а) близость энергий комбинируемых АО;
- б) достаточная электронная плотность перекрывающихся АО;
- в) одинаковая симметрия АО относительно оси связи.

Из базисного набора  $N$  атомных орбиталей можно получить ровно столько же, т.е.  $N$  молекулярных орбиталей. Распределение их по энергиям подчиняется следующей схеме: *одна из МО лежит выше, чем энергетические уровни исходных АО, а одна – выше; остальные МО распределены между первыми двумя.*

Для простейшей молекулы водорода  $H_2$  схема энергетических уровней двух МО, образующихся из  $1s$  АО двух атомов водорода (А и В) приведена на рис.1. В этом случае, учитывая, что атомы одинаковы, можно положить:  $c_1 = c_2 = 1$  и молекулярные орбитали представляют собой такие комбинации АО:

$$\psi = \psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)$$

$$\psi^* = \psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B).$$

Молекулярная орбиталь, образованная сложением атомных орбиталей, соответствует усилению амплитуд волновой функции в области между атомами. Плотность вероятности нахождения электрона определяется квадратом модуля амплитуды волновой функции и в этом случае составляет:

$$|\psi|^2 = |\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)|^2 = |\psi_{1s}(A)|^2 + 2|\psi_{1s}(A)| \cdot |\psi_{1s}(B)| + |\psi_{1s}(B)|^2$$

Слагаемое  $2|\psi_{1s}(A)| \cdot |\psi_{1s}(B)|$  увеличивает вероятность нахождения электрона там, где оба сомножителя имеют

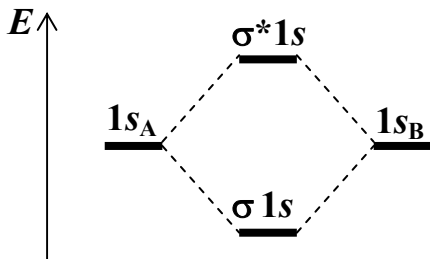


Рис.1. Диаграмма энергетических уровней в  $H_2$  и аналогичных молекулах

достаточно большие значения, т.е. между атомами А и В. Возникающая здесь повышенная плотность отрицательного заряда стягивает положительно заряженные ядра атомов, что и создает их химическое связывание. Образование связи энергетически выгодно: энергия

электронов на такой МО меньше, чем при их нахождении на АО. Молекулярная орбиталь такого типа называется *связывающей*.

Отрицательное слагаемое в выражении для плотности вероятности нахождения электрона на молекулярной орбитали, образованной вычитанием АО, соответствует снижению электронной плотности в области между атомами:

$$|\psi^*|^2 = |\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)|^2 = |\psi_{1s}(A)|^2 - 2|\psi_{1s}(A)| \cdot |\psi_{1s}(B)| + |\psi_{1s}(B)|^2$$

Энергия электрона на такой МО выше, чем на АО отдельных атомов, он отталкивает ядра атомов и ослабляет связь. Такую орбиталь называют *разрыхляющей* и обозначают звездочкой:  $\psi^*$ .

Экспериментальным подтверждением существования указанных двух энергетических уровней электронов в молекуле  $H_2$  является наблюдение полосы поглощения с энергией 11,4 эВ в ультрафиолетовом абсорбционном спектре молекулярного водорода. Эта энергия как раз и соответствует

переходу электронов со связывающей МО  $\psi^*$  на разрыхляющую  $\psi^*$ .

Более детальную информацию о распределении молекулярных орбиталей по различным энергетическим уровням, дает ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФ ФЭС). Ультрафиолетовая – потому, что энергия кванта

этого диапазона как раз достаточна, чтобы вызвать электронные переходы между МО или валентными АО. В этом экспериментальном методе образец освещается высокочастотным УФ излучением (часто используется излучение возбужденных атомов He с энергией

кванта  $h\nu = 21,2$  эВ) и измеряется кинетическая энергия  $E_k$  испускаемых при ионизации молекул фотоэлектронов:

$$E_k = h\nu - E_{и}$$

где  $E_{и}$  – энергия ионизации уровня. Чем выше лежит энергетический уровень, тем меньше его энергия ионизации и отсюда тем больше кинетическая энергия фотоэлектронов. Пики в спектрах наблюдают при разных значениях  $E_k$ , соответствующих при данном  $h\nu$  разным энергетическим уровням орбиталей молекулы.

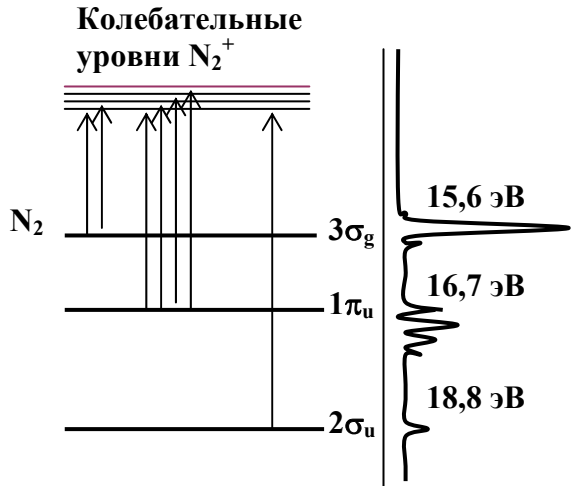


Рис.2. УФ ФЭ спектр и энергетические уровни в молекуле азота



Спектр УФ ФЭС молекул азота  $N_2$  (рис.2) показывает серию пиков, отвечающих  $E_n$  около 15,6; 16,7 и 18,8 эВ. Сравнив эти энергии с энергией ионизации атома азота (14,5 эВ), видим, что валентные электроны в молекуле занимают уровни с энергией меньшей, чем в изолированном атоме. Наименьшая  $E_n$  (15,6 эВ) соответствуют наивысшим по энергии уровням, занятым в молекуле электронами.

Стрелками на рис.2 показаны электронные переходы при образовании молекулярного иона  $N_2^+$ . Тонкая структура каждой линии возникает в результате возбуждения валентных колебаний в молекуле после ионизации. Часть энергии падающего фотона затрачивается на возбуждение таких колебаний, снижая кинетическую энергию фотоэлектрона. Интенсивная колебательная структура возникает в спектре при ионизации тех орбиталей, на которых электрон оказывает значительное силовое воздействие на атомные ядра.

## **2. ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА**

Представление о форме связывающих молекулярных орбиталей двухатомных молекул дают картины перекрывания атомных орбиталей. На рис.3 сопоставлены формы связывающих и разрыхляющих МО, образующихся из двух  $s$ ,  $s$  и  $p_x$ ,  $p_z$  и  $p_z$  орбиталей. Вследствие разрыва электронной плотности между ядрами при вычитании волновых функций на разрыхляющих МО в этом месте появляется узловая плоскость, перпендикулярная оси связи. На таких плоскостях электронная плотность обращается в ноль; они показаны на рис.3 пунктиром. В многоатомных молекулах энергия МО тем выше, чем больше узлов оказывается между ядрами связываемых атомов.

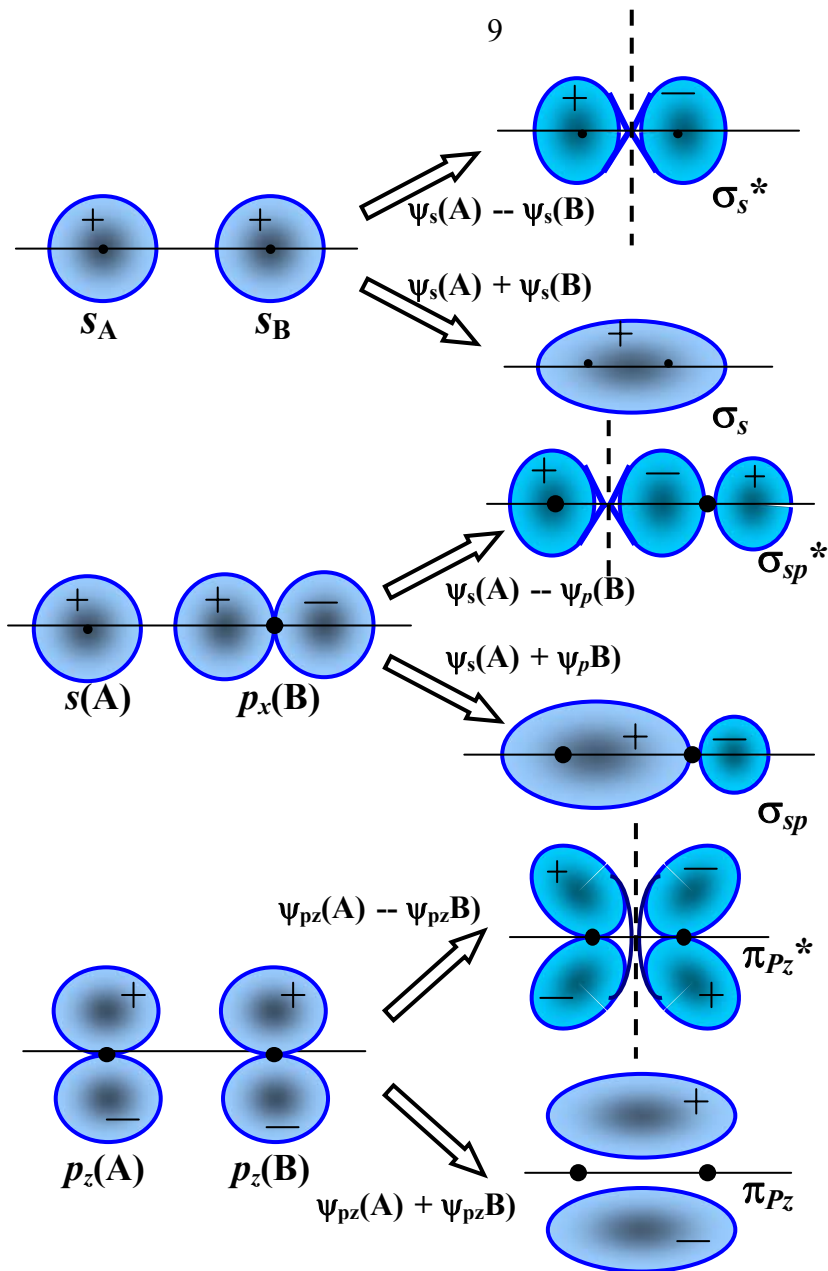


Рис.3. Схема образования двухатомных связывающих и разрыхляющих МО из атомных s- и p-орбиталей.

Состояние электрона на молекулярной орбитали определяется четырьмя молекулярными квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $\lambda$  и  $m_\lambda$ . Главное квантовое число  $n$ , как и в случае АО, определяет энергию, а побочное квантовое число  $l$  – орбитальный момент электрона. Квантовое число  $\lambda$  может принимать значения:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1)$  и характеризует размещение орбиталей относительно атомных ядер. Для размещения МО особое значение имеет их симметрия относительно оси связи.

Отрицательному и положительному значениям  $\lambda$  соответствуют области, симметрично расположенные по обе стороны оси связи. Таким образом, значение  $\lambda = 0$  соответствует  $\sigma$ -орбитали,  $\lambda = \pm 1$  –  $\pi$ -орбитали,  $\lambda = \pm 2$  –  $\delta$ -орбитали и  $\lambda = \pm 3$  –  $\phi$ -орбитали. Как рассматривалось в разделе 7.3.1, симметрия относительно линии связи  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ - и  $\phi$ -МО такая же, как соответственно у  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -АО.

**Пример 1.** Постройте МО как линейные комбинации таких АО (если они возможны): а)  $4s$  и  $3d_{xz}$ ; б)  $4p_z$  и  $3d_{xz}$ .

**Решение.** а) Комбинация  $4s$  и  $3d_{xz}$  атомных орбиталей не может образовать МО, ввиду их различной симметрии относительно оси связи  $x$ .

б) Атомные орбитали  $4p_z$  и  $3d_{xz}$  близки по энергии и имеют одинаковую симметрию – симметрию  $\pi$ -орбитали – относительно оси  $x$ . Из них могут быть образованы молекулярные орбитали.

Строим графическую картину наложения орбиталей (рис.4). Там, где накладываются участки с одинаковым знаком волновой функции, строим овальные области их усиления при образовании связывающих орбиталей. При наложении участков с противоположным знаком волновой функции строим перпендикулярную оси связи узловую плоскость, по обе стороны которой области

противоположного знака разрыхляющей орбитали как бы отталкивают друг друга.

### 3. ДВУХАТОМНЫЕ ГОМОЯДЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Описать молекулу по методу МО означает определить ее орбитали, их энергию и распределить электроны по орбиталям в соответствии с принципами построения (Aufbau): наименьшей энергии, Паули и правилом Хунда, т.е. решить задачи, аналогичные возникающим при рассмотрении электронных структур атомов. Одно из важнейших мест в таком описании занимают *энергетические диаграммы МО*, на которых в центре располагают в порядке возрастания энергии уровни МО, а слева и справа от них – уровни входящих в базисный набор АО изолированных атомов.

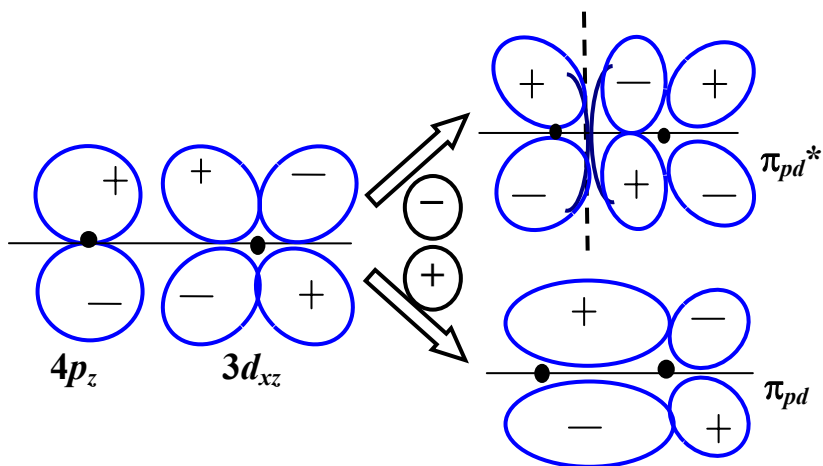


Рис.4. Линейные комбинации  $4p_z$  и  $3d_{xz}$  атомных орбиталей.

Начнем рассмотрение сложных частиц – молекул или молекулярных ионов – с двухатомных гомоядерных молекул. Они состоят из двух одинаковых атомов. Это означает, что

энергии АО их базисного набора одинаковы или близки, поэтому они легко перекрываются и образуют МО.

**Элементы первого периода.** У атомов элементов первого периода в базисный набор входит только одна валентная орбиталь  $1s$ . Возможным молекулярным частицам соответствуют различные варианты заполнения МО, показанных на энергетической диаграмме рис.1.

На рис.5 приведены четыре варианта последовательного заполнения электронами имеющихся МО в соответствии с принципами наименьшей энергии и Паули.

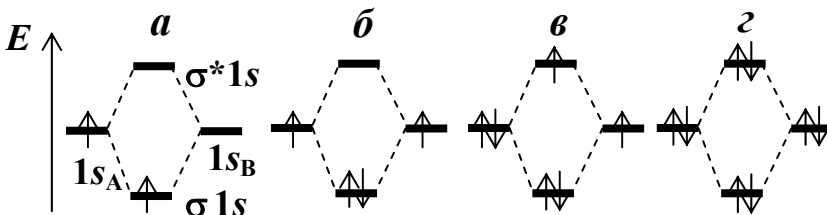


Рис.5. Заполнение электронами МО в двухатомных гомоядерных молекулах первого периода

Одноэлектронная конфигурация (а) соответствует молекулярному иону  $\text{H}_2^+$  или трехкратно ионизированному иону  $\text{He}_2^{3+}$  (вероятность обнаружения последнего, конечно, намного меньше, поскольку для его образования требуются очень значительные затраты энергии). Электронную формулу этого иона можно записать так:  $(\sigma 1s)^1$ . Обычной двухатомной молекуле водорода соответствует конфигурация (б):  $\text{H}_2$   $(\sigma 1s)^2$ . Заполнение электронами связывающей орбитали приводит к снижению энергии системы и упрочнению химического связывания, которое усиливается в молекуле  $\text{H}_2$ . Следующая электронная конфигурация (в) соответствует частицам  $\text{He}_2^+$  или  $\text{H}_2^-$   $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$ . В ней один электрон попадает на разрыхляющую орбиталь  $\sigma^* 1s$ , что ведет к

ослаблению связывания. Еще больше связь ослабляется в молекуле  $\text{He}_2$   $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$ , где на разрыхляющей орбитали столько же электронов, сколько и на связывающей (рис.5г). Такая молекула не может быть устойчивой.

Согласно теории молекулярных орбиталей *порядок (кратность) связи* определяется как полуразность чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

$$\text{Порядок связи} = \frac{1}{2} (N_{\text{эл на связывающих МО}} - N_{\text{эл на разрыхляющих МО}})$$

Таким образом, порядок связи равен единице в молекуле  $\text{H}_2$  и равен половине в молекулярных ионах  $\text{H}_2^+$  и  $\text{He}_2^+$ . С увеличением числа связывающих электронов на единицу порядок связи увеличивается на 0,5, а с увеличением числа разрыхляющих или снижением числа связывающих электронов на единицу он уменьшается на 0,5. Порядок связи равен нулю в молекуле  $\text{He}_2$ . Это означает, что химическая связь в такой частице не возникает. Чем выше порядок связи между атомами, тем прочнее связь и меньше ее длина. Это подтверждается следующими данными для рассматриваемых молекул.

|                         | $\text{H}_2^+$ | $\text{H}_2$ | $\text{He}_2^+$ | $\text{He}_2$ |
|-------------------------|----------------|--------------|-----------------|---------------|
| Порядок связи           | 0,5            | 1            | 0,5             | 0             |
| Энергия связи, кДж/моль | 235,7          | 435          | 230             | –             |
| Длина связи, Å          | 1,06           | 0,074        | 1,08            | –             |

**Контрольный вопрос.** Найдите порядок связи в молекулярном ионе  $\text{H}_2^-$ .

**Элементы второго периода.** В базисный набор у атомов элементов второго периода входят одна  $2s$  и три  $2p$ -орбитали каждого атома. Они образуют 8 МО. Из данных фотоэлектронной спектроскопии и детальных численных

решений уравнения Шредингера вытекают энергетические схемы МО, показанные на рис.6.

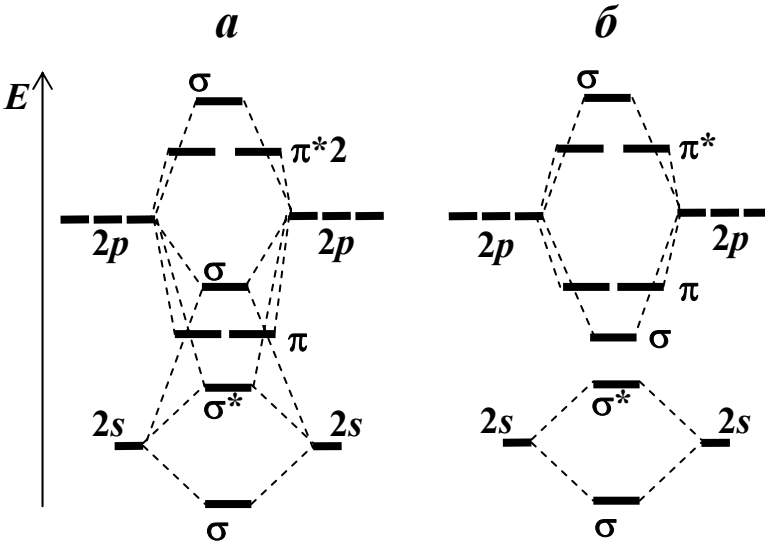


Рис.6. Диаграммы энергетических уровней МО в двухатомных гомоядерных молекулах элементов второго периода при менее (а, в элементах начала периода) и более (б, в элементах конца периода) значительном различии энергий  $s$  и  $p$  атомных орбиталей

Согласно общему принципу квантовой химии, волновые функции АО тем легче перекрываются с образованием МО, чем ближе они по энергии. По мере движения по периоду вправо разность энергий АО подуровней  $p$  и  $s$  возрастает. По этой причине более просто выглядит схема энергетических уровней МО для элементов конца периода (O, F, Ne). Здесь разность энергий  $p$ - и  $s$ -АО настолько значительна, что их волновые функции не перекрываются между собой и связывающие МО представляют собой парные ( $s$ - $s$  или  $p$ - $p$ ) линейные комбинации:

$$\psi(\sigma 2s) = \psi(2s)_A + \psi(2s)_B$$

$$\psi(\sigma 2p) = \psi(2p_x)_A + \psi(2p_x)_B$$

$$\psi(\pi 2p_y) = \psi(2p_y)_A + \psi(2p_y)_B$$

$$\psi(\pi 2p_z) = \psi(2p_z)_A + \psi(2p_z)_B$$

Разрыхляющие орбитали представляют собой такие же комбинации, но со знаком вычитания, например:

$$\psi(\sigma^* 2s) = \psi(2s)_A - \psi(2s)_B$$

Когда различие энергий  $p$ - и  $s$ -АО не столь значительно, их волновые функции могут перекрываться и это отражается на составе линейных комбинаций орбиталей  $\sigma^* 2s$  и  $\sigma 2p$  (рис.6а):

$$\psi(\sigma^* 2s) = c_1\psi(2s)_A - c_1\psi(2s)_B + c_2\psi(2p_x)_A + c_2\psi(2p_x)_B$$

$$\psi(\sigma 2p) = c_3\psi(2p_x)_A + c_3\psi(2p_x)_B - c_4\psi(2s)_A - c_4\psi(2s)_B$$

где  $c_2 < c_1$  и  $c_4 < c_3$ .

В результате как разрыхляющий характер  $\sigma^* 2s$  орбитали, так и связывающий характер орбитали  $\sigma 2p$  несколько снижаются, одновременно снижается энергия  $\sigma^* 2s$  и повышается энергия  $\sigma 2p$  орбитали. Последнее приводит к изменению порядка в расположении уровней МО: уровень  $\sigma 2p$  поднимается выше дважды вырожденного уровня  $\pi 2p$ .

Заполнение электронами МО в двухатомных гомоядерных молекулах элементов второго периода в строгом соответствии с принципом построения (Aufbau) представлено на рис.7.

*Молекула Li<sub>2</sub>.* Два валентных электрона двух атомов Li ( $2s^1$ ) в стационарном состоянии занимают наиминимумую по энергии МО и электронная формула молекулы имеет вид:  $(\sigma 2s)^2$ . Поскольку на связывающей МО находятся два электрона, а на разрыхляющей МО электронов нет, то порядок связи в молекуле равен 1. Длина связи составляет 0,267 нм, что существенно больше, чем в молекуле H<sub>2</sub> ( $\sigma 1s$ )<sup>2</sup>.



Это объясняется отталкиванием электронных пар, находящихся на  $1s$ -орбиталях атомов лития. Такие орбитали, не принимающие участие в химической связи, называются *несвязывающими*. Наличие внутренних  $1s$ -электронов обуславливает и существенное понижение энергии связи в молекуле  $\text{Li}_2$  по сравнению с молекулой водорода.

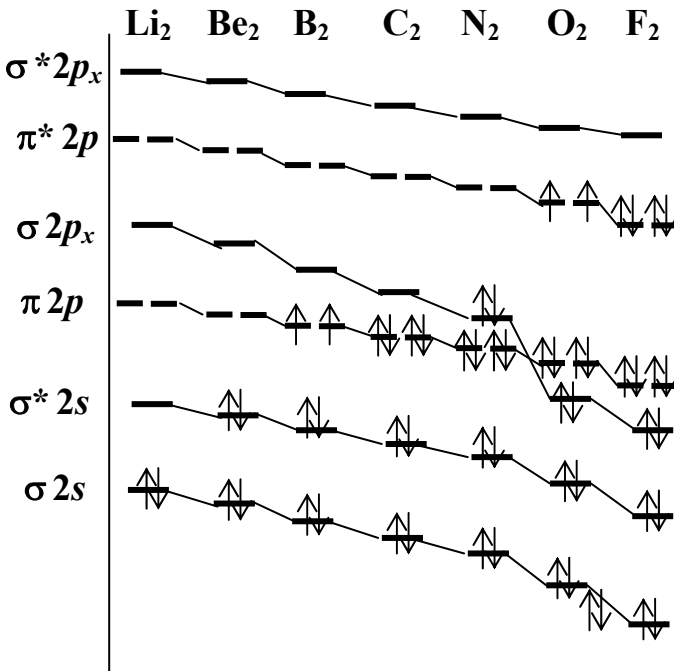


Рис.7. Схема заполнения уровней МО в двухатомных гомоядерных молекулах II периода

*Молекула  $\text{Be}_2$ .* Четыре валентных электрона молекул  $\text{Be}_2$  попарно занимают одну связывающую и одну разрыхляющую орбитали:  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$ . Порядок связи равен нулю и молекула  $\text{Be}_2$  в невозбужденном состоянии неустойчива.

**Контрольный вопрос.** Существует ли в устойчивом состоянии молекулярный ион  $\text{Be}_2^+$ ?

*Молекула B<sub>2</sub>*. Электронная формула двухатомной молекулы бора:  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^1(\pi 2p_z)^1$ . В соответствии с правилом Хунда две верхние вырожденные МО  $\pi 2p$  заполняются по одному электрону с одинаковым направлением спинов. Порядок связи равен:  $\frac{1}{2}(4 - 2) = 1$ .

Важным результатом метода МО в применении к этой молекуле является объяснение ее парамагнетизма. Все вещества реагируют на внешнее магнитное поле и в этом смысле могут быть названы магнетиками. По характеру отклика на внешнее поле они делятся на *диамагнетики*, *парамагнетики* и *ферромагнетики*. Первые ослабляют внешнее магнитное поле, вторые его усиливают, а ферромагнетики усиливают внешнее поле во многие тысячи раз сильнее парамагнетиков (именно их, например – железо, в быту называют магнитными). Диамагнетики отталкиваются, а пара- и ферромагнетики – притягиваются магнитом. Парамагнетизм объясняется наличием неспаренных спинов, в большинстве случаев – неспаренных электронов в веществе. Таким образом, парамагнетизм молекул B<sub>2</sub> объясняется двумя неспаренными электронами на двух вырожденных орбиталях  $\pi 2p$ . С другой стороны, парамагнетизм двухатомной молекулы бора косвенно подтверждает, что в ней уровень  $\sigma 2p$  лежит ниже уровня  $\pi 2p$ .

*Молекула C<sub>2</sub>*. Как показали исследования, эта молекула обладает диамагнитными свойствами, что указывает на отсутствие неспаренных электронов. С этим согласуется ее электронная конфигурация – теперь орбитали  $\pi 2p$  заполнены не по одному, а по два электрона:  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$ . Порядок связи составляет:  $\frac{1}{2}(6 - 2) = 2$ . Наличие между атомами углерода двойной химической связи приводит к высокому значению энергии связи (602 кДж/моль) и снижению длины связи до 0,124 нм.

*Молекула N<sub>2</sub>*. В молекуле азота еще одна пара электронов (по сравнению с C<sub>2</sub>) заполняет связывающую орбиталь:

$(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$ . В результате порядок связи возрастает до трех:  $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$ . Тройная связь между двумя сравнительно небольшими атомами азота приводит к тому, что молекула  $N_2$  является одной из наиболее прочных среди двухатомных (941,7 кДж/моль) и имеет малую длину связи (0,110 нм).

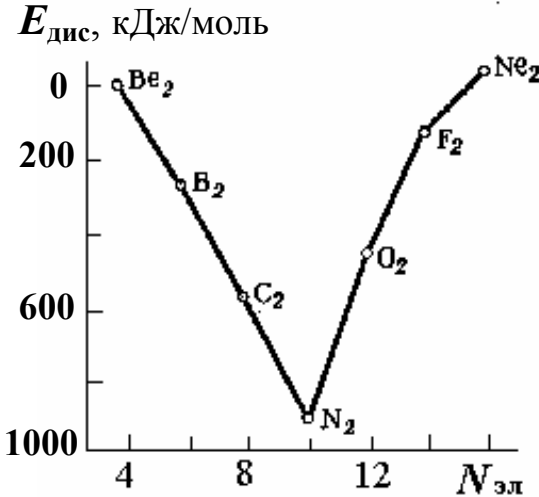


Рис.8. Зависимость энергии диссоциации от числа валентных электронов

*Молекула  $O_2$ .* В этой молекуле два электрона по одному заполняют разрыхляющие орбитали дважды вырожденного уровня  $\pi^* 2p$ . Наличие двух неспаренных электронов обуславливает парамагнитные свойства молекулы. Магнитные свойства молекулярного

кислорода позволяют применять магнитные датчики для его обнаружения и контроля. Электронная формула молекулы:  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1$ , порядок связи:  $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$ . Снижение кратности связи сопровождается снижением энергии и увеличением длины связи (рис.8).

*Молекула  $F_2$ .* Распределение  $2 \times 7 = 14$  электронов на молекулярных орбиталях дает электронную формулу  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^2(\pi^* 2p_z)^2$ . Неспаренные электроны отсутствуют и молекула диамагнитна. Порядок связи равен:  $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$ .

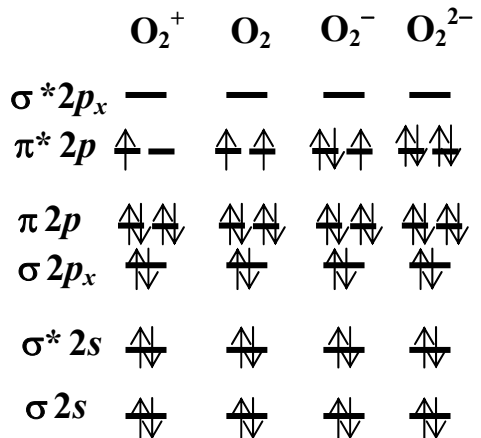
*Молекула Ne<sub>2</sub>.* В двухатомной молекуле неона  $2 \times 8 = 16$  электронов попарно заполняют все восемь МО. Поскольку среди последних равное количество связывающих и разрыхляющих орбиталей, порядок связи равен нулю и в стационарном состоянии молекула неона неустойчива.

В рассмотренных примерах видна взаимосвязь порядка и других параметров связи. На рис.8 показана зависимость энергии диссоциации двухатомных молекул, которая численно соответствует энергии связи, от числа валентных электронов. По мере роста числа электронов на связывающих орбиталях энергия связи растет (а длина связи снижается) в ряду  $V_2 - C_2 - N_2$ . После того как в молекуле азота заполняются все связывающие орбитали, дальнейшее увеличение числа валентных электронов на разрыхляющих орбиталях приводит к снижению порядка и энергии связи (и увеличению ее длины) в ряду молекул  $N_2 - O_2 - F_2$ .

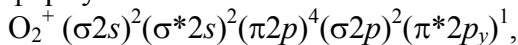
**Пример 2.** Составьте электронные формулы молекулярных ионов:  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ . Сравните их энергии и длины связи.

Решение. Перечисленные молекулярные анионы  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$  часто встречаются в соединениях: супероксидах и пероксидах соответственно. Известны соединения и катиона  $O_2^+$ , например,  $O_2^+[PtF_6]$  – гексафтороплатинат диоксида.

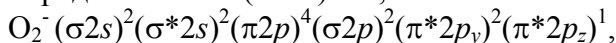
Электронные конфигурации ионов легко получить из конфигурации 12-электронной молекулы  $O_2$ , отнимая или добавляя дополнительные электроны для



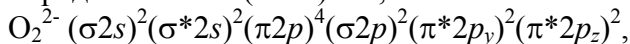
образования катионов и анионов соответственно, как показано на рисунке справа. Записываем электронные формулы ионов:



порядок связи:  $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2,5$ .



порядок связи:  $\frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$ .



порядок связи:  $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$ .

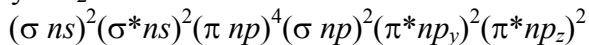
Т.к. в данном случае изменяется количество электронов на разрыхляющих орбиталях  $\pi^* 2p$ , отрыв электрона при образовании молекулярного катиона повышает порядок связи, что увеличивает энергию и уменьшает длину связи. Наоборот, при образовании двухатомных анионов связь ослабевает и удлиняется.

Таким образом, теория МО объясняет различный характер изменения прочности связи при образовании молекулярных ионов.

**Контрольный вопрос.** Предскажите, как повлияет на прочность связи ионизация молекул  $\text{F}_2$  и  $\text{N}_2$  с образованием  $\text{F}_2^+$  и  $\text{N}_2^+$ .

**Элементы других периодов.** Рассматривая электронное строение молекул  $\text{Э}_2$  элементов других периодов, можно пользоваться энергетическими диаграммами аналогичными рассмотренным для молекул элементов второго периода.

*Молекулы галогенов.* В стационарном состоянии молекулы  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  имеют электронную формулу аналогичную  $\text{F}_2$ :



где  $n$  – номер периода, в котором находится элемент. Порядок связи во всех этих молекулах равен 1. Длина химической связи с повышением порядкового номера элементов возрастает, а энергия – падает. Однако молекула  $\text{F}_2$  имеет аномально низкую энергию химической связи. Это связывают

с сильным межэлектронным отталкиванием. Фтор имеет большое число валентных электронов и малый размер атома. У хлора при таком же количестве валентных электронов радиус атома значительно больше, что уменьшает силу межэлектронного отталкивания и увеличивает энергию связи.

#### 4. ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В гетероядерных (т.е. состоящих из разных элементов) молекулах вклады в МО различных АО неравны:

$$\psi = c_A \cdot \psi(A) + c_B \cdot \psi(B) + \dots, c_A \neq c_B$$

Образование МО в гетероядерных молекулах подчиняется следующим общим положениям:

а) *Снижение энергии в результате перекрывания АО в гетероядерных молекулах ниже, чем в гомоядерных. Это понижение энергии выражено тем слабее, чем больше различаются энергии перекрываемых АО.*

б) *Большой вклад в связывающую орбиталь дает более электроотрицательный атом.*

в) *В разрыхляющую орбиталь больший вклад дает менее электроотрицательный атом.*

Если В более электроотрицательный элемент, чем А, то связывающая орбиталь имеет вид:

$$\psi = c_A \cdot \psi(A) + c_B \cdot \psi(B), \quad c_B^2 > c_A^2$$

Вклад атома В больше, чем атома А. На такой орбитали вероятность нахождения электрона в более энергетически выгодном положении – вблизи атома В выше. Разрыхляющая орбиталь принимает вид:

$$\psi^* = c_A \cdot \psi(A) - c_B \cdot \psi(B), \quad c_A^{*2} > c_B^{*2}$$

Более значительный вклад в  $\psi^*$  вносит атом А. На такой орбитали электрон находится преимущественно в энергетически невыгодном положении – вблизи более электроположительного атома А.

*Молекула фторида водорода.* Базисный набор АО включает  $1s$  орбиталь водорода, одну  $2s$  орбиталь и три  $2p$  орбитали фтора. Следовательно, всего они образуют 5 МО, на которых необходимо разместить один электрон водорода и семь фтора – всего 8 электронов.

По условиям симметрии из данного базисного набора три  $\sigma$ -МО образуются при перекрывании  $1s$  орбиталей с  $2s$  и  $2p$  орбиталями фтора:

$$\psi = c_1 \cdot \psi(1s)_H + c_2 \cdot \psi(2s)_F + c_3 \cdot \psi(2p_x)_F$$

Из этих трех орбиталей одна – связывающая ( $c_2^2 \gg c_1^2$ ,  $c_3^2 \gg c_1^2$ ,  $c_2^2 > c_3^2$ ), одна – разрыхляющая ( $c_2^2 < c_1^2$ ,  $c_3^2 < c_1^2$ ) и третья занимает промежуточное положение.

Две  $\pi$ -МО представляют собой неизменные  $2p_y$  и  $2p_z$ , т.к. эти орбитали фтора по своей симметрии не могут перекрыться с орбиталями водорода. Это *несвязывающие орбитали*.

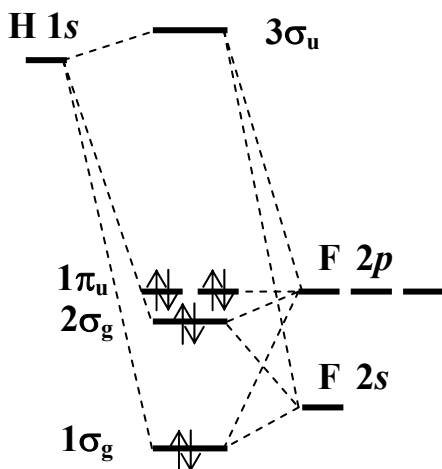


Рис.9. Энергетические уровни АО и МО в молекуле HF

Энергетическая диаграмма МО показана на рис.9. В обозначении МО, образованных более чем двумя АО, неудобно указывать исходные атомные орбитали. Поэтому на рис.9 применена спектроскопическая система обозначений, согласно которой все уровни орбиталей одинаковой симметрии нумеруют цифрами в порядке роста их энергии. Индекс указывает четный (g от

gerade) или нечетный (u – ungerade) характер МО относительно ее центра симметрии.

Связывающая орбиталь  $1\sigma_g$  по характеру преимущественно  $2s$  орбиталь фтора и лежит несколько ниже ее. Разрыхляющая МО  $3\sigma_u$  преимущественно  $1s$  по характеру и лежит несколько выше ее. Орбиталь  $2\sigma_g$  лежит около уровня F  $2p$  и по своей роли близка к несвязывающей. Электрон на этой орбитали большую часть времени находится вблизи фтора по другую сторону от водорода и дает небольшой вклад в связывание.

Два из восьми электронов занимают связывающую  $1\sigma_g$  орбиталь. Они создают основной вклад в формирование химической связи. Другие 6 электронов занимают  $2\sigma_g$  и две  $1\pi_u$  молекулярные орбитали, из которых первая преимущественно, а вторые исключительно связаны с фтором и имеют несвязывающий характер. Это позволяет считать порядок связи близким к единице. Электронная формула молекулы  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4$  подтверждается данными УФ ФЭС.

*Молекула оксида углерода (II).* Диаграмма энергетических уровней МО в этом случае выглядит сложнее, чем в предыдущем, потому что оба атома имеют как  $s$ -, так и  $p$ -орбитали. Молекула CO изоэлектронна  $N_2$  – на 8 МО располагаются  $4 + 6 = 10$  электронов. Атомные орбитали кислорода как более электроотрицательного элемента лежат на диаграмме ниже, чем АО углерода. Такое смещение уровней создает условия для еще более широкого смешивания разных АО при образовании  $\sigma$ -МО, чем в молекуле  $N_2$  (рис.10). Перекрываться с образованием МО симметрии  $\sigma$  могут четыре АО:  $2s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_x$ . С ненулевыми коэффициентами в четыре их комбинации, соответствующие МО, входят три (две для  $4\sigma$ ) АО ближайших по энергии к МО атомных уровней:

$$\psi(1\sigma) = c_1\psi(2s)_O + c_2\psi(2p_x)_O + c_3\psi(2s)_C$$

$$\psi(2\sigma) = c_4\psi(2s)_C - c_5\psi(2s)_O + c_6\psi(2p_x)_O$$



$$\psi(3\sigma) = c_7\psi(2p_x)_C + c_8\psi(2p_x)_O - c_9\psi(2s)_C$$

$$\psi^*(4\sigma) = c_{10}\psi(2p_x)_C - c_{11}\psi(2p_x)_O$$

Из этих четырех  $\sigma$ -МО наименее по энергии  $1\sigma$  является чисто связывающей, а наивысшая  $4\sigma$  – разрыхляющей. Об орбиталях  $2\sigma$  и  $3\sigma$  по общему виду линейных комбинаций

можно сказать только, что по своему характеру они не могут быть ни чисто связывающими, ни чисто разрыхляющими, т.к. они не лежат ни только ниже, ни только выше смешиваемых АО. По сравнению с молекулой  $N_2$  орбиталь  $2\sigma$  утрачивает свой преимущественно разрыхляющий, а орбиталь  $3\sigma$  – связывающий характер.

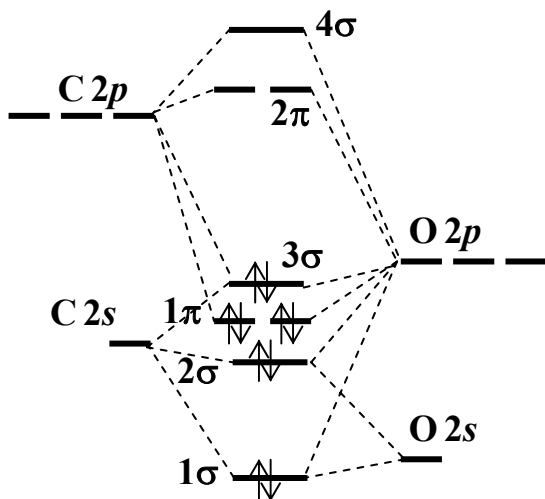


Рис.10. Энергетическая диаграмма уровней АО и МО в молекуле CO

По условиям симметрии  $\pi$ -МО могут дать только такие парные комбинации АО:

$$\psi(1\pi_y) = c_{12}\psi(2p_y)_C + c_{13}\psi(2p_y)_O$$

$$\psi(1\pi_z) = c_{14}\psi(2p_z)_C + c_{15}\psi(2p_z)_O$$

$$\psi^*(2\pi_y) = c_{16}\psi(2p_y)_C - c_{17}\psi(2p_y)_O$$

$$\psi^*(2\pi_z) = c_{18}\psi(2p_z)_C - c_{19}\psi(2p_z)_O$$

Первые две МО в силу их одинаковой симметрии относительно оси связи одинаковы по энергии и образуют дважды вырожденный уровень  $1\pi$ , лежащий ниже уровней перекрываемых АО. Это чисто связывающие орбитали. Их можно обозначить как принято для гомоядерных молекул –

$\pi 2p$ . Последние две МО на вырожденном уровне  $2\pi$  являются чисто разрыхляющими и этот уровень может быть обозначен как  $\pi^* 2p$ . Заметим, что весовые коэффициенты в этих парных комбинациях не равны попарно как в гомоядерных молекулах: хотя орбитали одинакового типа, их энергии в разных атомах различны.

Электронная формула молекулы СО в основном состоянии:  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ . Энергия связи в молекуле СО (1069 кДж/моль) несколько выше, чем в молекуле азота (946 кДж/моль). Это позволяет считать порядок связи в СО не меньшим, чем три. На трех связывающих МО (одна  $1\sigma$  и две  $1\pi$ ) находятся три пары электронов. Разрыхляющие орбитали уровней  $2\pi$  и  $4\sigma$  незаполнены. Это заставляет считать занятые парами электронов орбитали  $2\sigma$  и  $3\sigma$  преимущественно несвязывающими.

Данные о полярности молекулы косвенно подтверждают этот вывод. Хотя разность ЭО между С и О достаточно велика, дипольный момент молекулы СО (0,1 D) мал, более того отрицательный полюс диполя находится не на кислороде, а на углероде. Это показывает, что несмотря на смещение электронов на связывающих орбиталях в сторону более электроотрицательного кислорода (другими словами, связывающие орбитали по характеру преимущественно кислородные), преобладает компенсирующий эффект неподеленной пары на преимущественно несвязывающей орбитали углерода.

**Пример 3.** Составьте электронную формулу цианид-иона  $\text{CN}^-$ .

Решение. Как и при составлении формул Льюиса, часто удобно использовать факт изоэлектронности частиц. Число валентных электронов в молекулярном ионе  $\text{CN}^-$ :  $4 + 5 + 1 = 10$ , т.е. такое же как в молекулах СО или  $\text{N}_2$  (при подсчете один электрон добавляется на каждый отрицательный заряд

иона). Отсюда у иона такая же электронная формула:  $CN^- (1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ . Порядок связи близок к таковому в CO или  $N_2$ , т.е. к трем. Ион не парамагнитен.

## 5. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В случае многоатомных молекул с центральным атомом молекулярные орбитали по методу МО ЛКАО составляются из АО центрального атома и групповых АО концевых атомов (лигандов). Молекулярную орбиталь данной симметрии (например,  $\sigma$ -орбиталь в линейной молекуле) получают линейной комбинацией *всех* АО, которые могут перекрываться с образованием МО этой симметрии.

Следует отметить, что в учебных текстах при рассмотрении многоатомных молекул методом МО форму молекулы обычно задают. Это создает иногда обманчивое впечатление, что в этом отношении метод МО уступает методу ВС, в котором геометрическую форму молекулы можно предсказать, рассматривая, в каких направлениях максимально перекрываются негибридизованные или гибридизованные АО. В методе МО используются для этой цели более сложные и не рассматриваемые здесь расчетные методы, которые позволяют построить так называемые корреляционные диаграммы Уолша, отражающие зависимость энергии МО от величин валентных углов. Устойчивую форму молекулы выбирают затем по минимуму энергии на диаграмме Уолша.

*Молекула  $BeH_2$ .* Трехатомная молекула  $BeH_2$ , существующая в газовой фазе, имеет линейную форму.

Базисный набор для  $BeH_2$  включает четыре АО бериллия:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  и  $1s$ -АО двух атомов водорода, которые, перекрываясь, должны образовать шесть МО.  $s$ -Орбитали концевых атомов водорода, разделенные промежутком, соответствующим диаметру центрального атома Be, объединяются в две групповые орбитали:

$$\psi_1 = \psi(\text{H}1s)_A + \psi(\text{H}1s)_B$$

$$\psi_2 = \psi(\text{H}1s)_A - \psi(\text{H}1s)_B$$

Они представляют собой комбинации с одинаковыми и противоположными знаками волновой функции (рис.11).

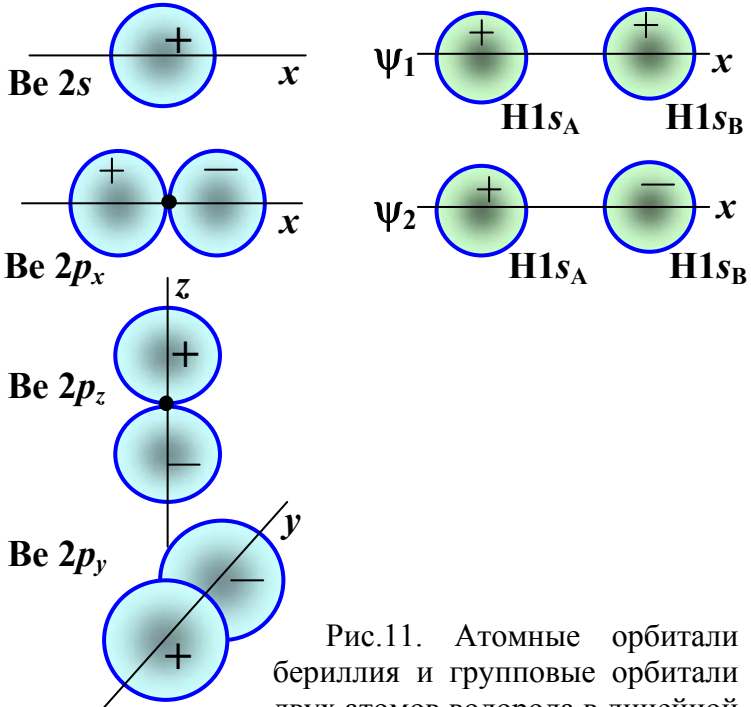


Рис.11. Атомные орбитали бериллия и групповые орбитали двух атомов водорода в линейной молекуле  $\text{BeH}_2$

Очевидно, возможны следующие комбинации АО центрального и групповых атомов, при которых амплитуды волновых функций складываются при перекрывании:

$$\sigma_s = \psi(\text{Be}2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{px} = \psi(\text{Be}2p_x) + \psi_2$$

Эти сочетания дают две связывающие трехцентровые МО. В линейной многоатомной молекуле симметрию МО можно отражать с помощью тех же обозначений ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ), что применяются для двухатомных молекул.

Такие же комбинации АО, но со знаком минус дадут две разрыхляющие орбитали:

$$\sigma_s^* = \psi(\text{Be}2s) - \psi_1$$

$$\sigma_{px}^* = \psi(\text{Be}2p_x) - \psi_2$$

По условиям симметрии орбитали  $\text{Be}2p_y$  и  $\text{Be}2p_z$  не могут перекрываться с групповыми орбиталями атомов водорода. Поэтому они переходят в молекулу  $\text{BeH}_2$  в неизменном виде в качестве несвязывающих одноцентровых  $\pi$ -МО.

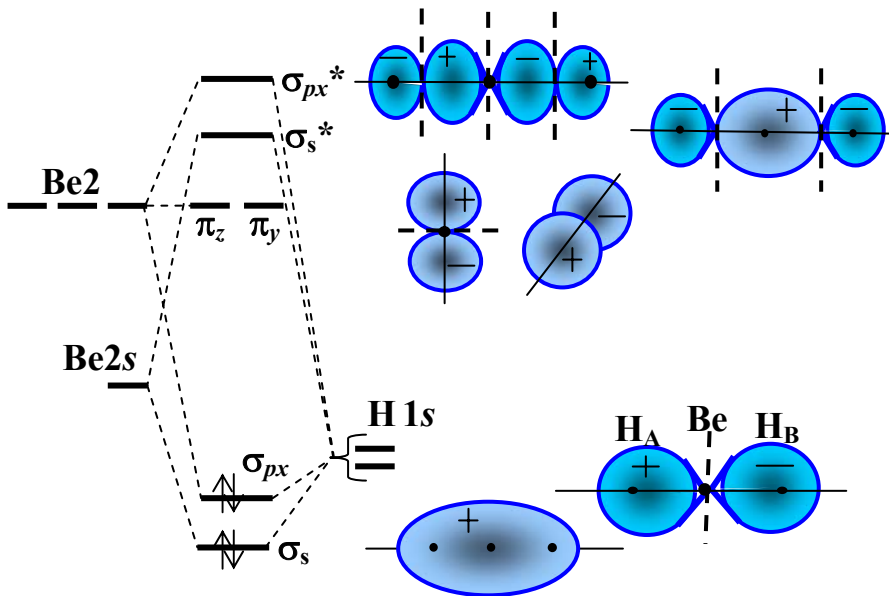


Рис.12. Энергетическая диаграмма и геометрические формы МО в молекуле  $\text{BeH}_2$

Энергетическая диаграмма и формы МО в молекуле  $\text{BeH}_2$  приведены на рис.12. Фигурная скобка у двух АО водорода означает, что энергии этих орбиталей одинаковы. Четыре валентных электрона занимают попарно две низших по энергии связывающих МО. Электронная конфигурация

молекулы:  $(\sigma_s)^2(\sigma_{px})^2$ . Тот факт, что энергии двух связывающих МО различаются, не означает, что две связи в молекуле Н–Ве–Н неодинаковы. Молекулярная орбиталь охватывает все три атомных ядра и поэтому не может отождествляться с отдельной связью между соседними атомами. Электронная пара на многоцентровой связывающей орбитали осуществляет *делокализованную связь*, которая удерживает вместе всю молекулу, а не пару ближайших атомов.

Каждая из двух электронных пар в молекуле ВеН<sub>2</sub> в равной мере принадлежит обоим атомам водорода, что отражается равенством весовых множителей в выражениях для волновых функций групповых орбиталей. Поэтому обе связи в молекуле равноценны, они имеют одинаковую энергию и одинаковую длину.

*Молекула СН<sub>4</sub>*. В базисный набор входят одна 2s- и три 2p-орбитали центрального атома углерода, а также 1s-орбитали четырех атомов водорода. Они могут образовать 8 МО.

По условию симметрии расположение периферийных атомов водорода – тетраэдрическое. На рис.13 показано возможное перекрытие орбиталей центрального атома углерода 2s (а) и 2p<sub>z</sub> (б) с 1s-орбиталями четырех атомов водорода. Видно, что в перекрытии участвуют такие групповые орбитали концевых атомов:

$$\psi_1 = \psi(\text{H}1s)_A + \psi(\text{H}1s)_B + \psi(\text{H}1s)_C + \psi(\text{H}1s)_D$$

$$\psi_2 = \psi(\text{H}1s)_A + \psi(\text{H}1s)_B - \psi(\text{H}1s)_C - \psi(\text{H}1s)_D$$

Показанным на рисунке конфигурациям перекрывающихся АО соответствуют две связывающие МО:

$$\sigma_s = \psi(\text{C}2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{pz} = \psi(\text{C}2p_z) + \psi_2$$

При вычитании амплитуд волновых функций в приведенных парных комбинациях получаем две разрыхляющие орбитали:

$$\sigma_s^* = \psi(C2s) - \psi_1$$

$$\sigma_{pz}^* = \psi(C2p_z) - \psi_2$$

Эти орбитали пятицентровые – они охватывают все пять взаимодействующих атомов. Тем не менее, и в этом случае удобно сохранить обозначения  $\sigma$  (а в других молекулах и  $\pi$ ), поскольку они отражают симметрию перекрывания АО соседних атомов.

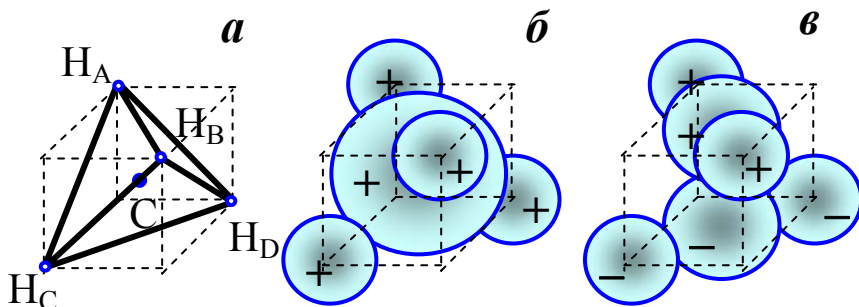


Рис.13. Взаимное расположение атомов (а) и перекрывание 2s- (б) и 2p<sub>z</sub>- (в) орбиталей углерода с 1s-орбиталями четырех атомов водорода в молекуле CH<sub>4</sub>

Еще две пары МО возникают в результате аналогичных комбинаций C2p<sub>x</sub> и C2p<sub>y</sub> орбиталей с 1s-орбиталями четырех атомов водорода:

$$\sigma_{px} = \psi(C2p_x) + \psi_3$$

$$\sigma_{px}^* = \psi(C2p_x) - \psi_3$$

$$\sigma_{py} = \psi(C2p_y) + \psi_4$$

$$\sigma_{py}^* = \psi(C2p_y) - \psi_4$$

где:

$$\psi_3 = \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B + \psi(H1s)_C - \psi(H1s)_D$$

$$\psi_4 = \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B - \psi(H1s)_C + \psi(H1s)_D$$

Характер перекрывания орбиталей C2p<sub>x</sub>, C2p<sub>y</sub> и C2p<sub>z</sub> с орбиталями атомов водорода одинаков. Следовательно,

возникающие МО имеют одинаковую энергию и создают трижды вырожденные уровни  $\sigma_p$  и  $\sigma_p^*$ .

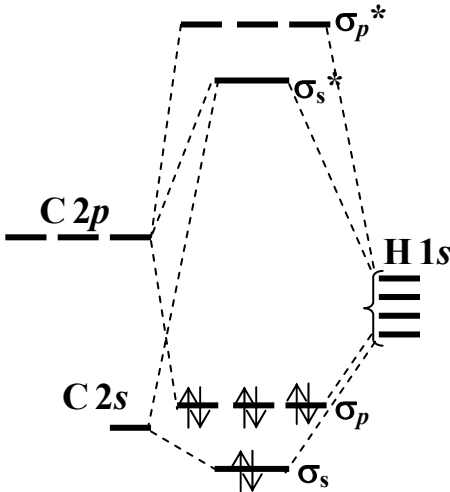


Рис.14. Энергетическая диаграмма МО в молекуле  $\text{CH}_4$

Энергетическая диаграмма МО молекулы метана показана на рис.14. Из нее следует, что на связывающих орбиталях находятся четыре связывающих пары – одна на невырожденном и три на трижды вырожденном уровне. Легко видеть, что в данном случае описание на основе метода МО в своей основе эквивалентно подходу метода ВС, согласно которому четыре атома водорода образуют четыре  $\sigma$ -связи

с центральным атомом углерода.

Необходимо однако обратить внимание на такое существенное различие. Метод ВС предсказывает четыре *одинаковых*  $sp^3$ -гибридизованных орбитали, в то время как по методу МО орбитали *разные* – они лежат на разных энергетических уровнях. Последнее однозначно подтверждается данными ФЭС. Заметим, что энергетическое различие МО не означает искажение симметрии молекулы, поскольку каждая из МО пятицентровая и имеет сама по себе симметрию тетраэдра. Понятие отдельной связи между парой атомов неприменимо для многоцентровых МО.



Аналогичное тетраэдрическое строение с МО на двух энергетических уровнях имеют катион аммония  $\text{NH}_4^+$  и такие анионы как  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .

*Атомные цепи.* Теория дает наглядный метод построения МО для многоатомных цепей. Он основан на аналогии таких МО со стоячими волнами колеблющейся струны. На рис.15 представлены формы МО, образующихся перекрыванием  $s$ -АО в шестиатомной линейной цепочке. На этом рисунке разные знаки амплитуд волновой функции отражены цветовым контрастом белого и серого. Размеры кружков соответствуют величине весовых множителей  $s$ -АО в их линейной комбинации.

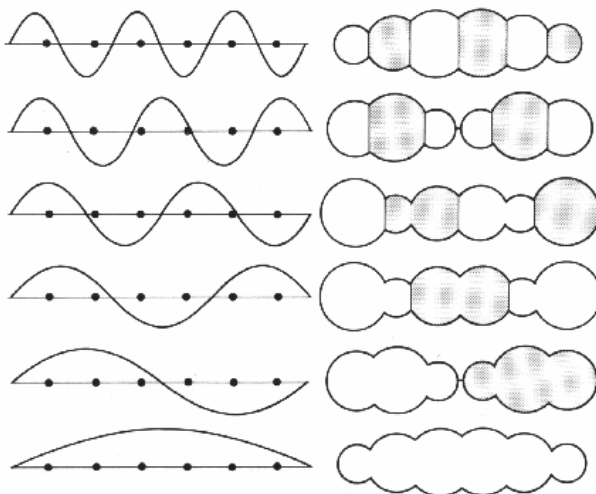


Рис.15. Первые шесть гармоник колеблющейся струны и МО цепочки из шести атомов

Из набора шести  $s$ -АО образуются шесть МО. Для их построения следует рассмотреть первые шесть гармоник колебаний струны, протянутой от левого к правому концу атомной цепочки. Первая гармоника представляет собой одну

синусоидальную полуволну, вторая – две, ..., шестая – шесть. Знаки амплитуд и размеры сферических  $s$ -АО в линейной комбинации определяются направлением и величиной амплитуды синусоидальной волны в точке, символизирующей ядро данного атома. Узловые плоскости, перпендикулярные оси, проходят через те точки, где синусоида пересекает ось линейной молекулы

На рис.15 МО расположены снизу вверх в порядке возрастания их энергии. Этот порядок совпадает с ростом порядкового номера гармоники. В соответствии с общим правилом, чем больше узловых плоскостей (границ белого и серого) на МО, тем выше ее энергия. Поэтому большей энергии отвечает большее число полувольт, т.е. более высокий порядок гармоники. Низшая по энергии орбиталь – связывающая, на ней нет узлов. Высшая – разрыхляющая, на ней каждый атом отделен от соседнего узловой плоскостью. На промежуточных орбиталях по мере роста энергии сначала снижается связывающий характер МО, который все же сохраняется, пока число узлов меньше числа атомных групп с одинаковым знаком амплитуды. Четвертая снизу МО – первая, на которой такое условие не выполняется, и она имеет преимущественно разрыхляющий характер. Всего из шести МО три – связывающие или преимущественно связывающие, а три – разрыхляющие.

Формы связывающих МО на рис.15 подчеркивают их делокализованный характер и наглядно демонстрируют их отличие от цепочки изолированных связей в трактовке метода ВС.

*Атомные циклы.* Для построения МО атомных циклов (колец) применяют модифицированный метод гармоник колеблющейся струны. Начальное положение струны в этом случае – окружность, проходящая через центры атомов, а ее колебания совершаются в плоскости этой окружности. На

замкнутой струне возникают стоячие волны только с четным числом узлов.

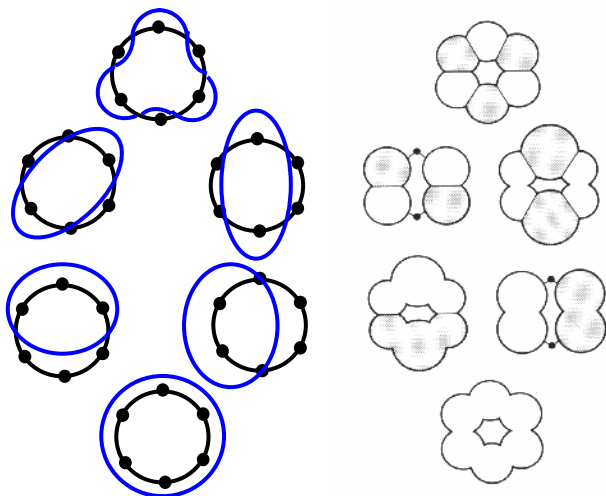
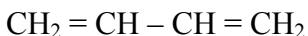


Рис.16. Первые шесть гармоник и МО шестиатомного кольца

На рис.16 показаны первые шесть гармоник (одна без узлов, две – с двумя, две – с четырьмя и одна – с шестью узлами) и соответствующие им формы МО для шестиатомного цикла. Первые пять возникают как равнопериодные колебания кольца в двух взаимно перпендикулярных направлениях и представляют собой так называемые фигуры Лиссажу. Если узел совпадает с центром атома, то его орбиталь не представлена в линейной комбинации (весовой множитель равен нулю); на рисунке в этом случае видна только точка центра атома. Две гармоники с числом узлов два или четыре различаются только направлениями колебаний. Поэтому им соответствуют МО с одинаковой энергией, т.е. вырожденные.

Низшая из шести орбиталей – связывающая, а верхняя – разрыхляющая. Из промежуточных МО две низшие – преимущественно связывающие, а две верхние – преимущественно разрыхляющие.

*Сопряженная связь.* Система химических связей в атомной цепочке или цикле, в которой чередуются простые и кратные связи, называется сопряженной. Кратные связи, разделенные несколькими простыми, или две кратные связи одного атома не относят к сопряженным. Простейшим примером молекулы с сопряженными связями является бутадиен-1,3:



Сопряженные связи обладают особыми свойствами. Соединения с сопряженными связями отличаются повышенной термодинамической устойчивостью. Так энтальпия бутадиена на 15 кДж/моль ниже, чем рассчитанная по аддитивности для цепи с изолированными двойными связями. Экспериментально наблюдаемые параметры связей, как и положения пиков поглощения ИК-спектрах, дипольные моменты и поляризуемость, диамагнитную восприимчивость и другие свойства нельзя представить в виде аддитивных функций свойств связей. Сопряженные связи оказывают сильное влияние на реакционную способность и цветность соединений.

В цепи сопряжения имеет место выравнивание энергий и длин связей. Например, в молекуле бутадиена простая заметно короче (0,147 нм), а двойные – несколько длиннее (0,135 нм), чем в молекулах без сопряжения (соответственно 0,154 и 0,133 нм). Полное выравнивание связей наблюдают в молекуле бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Экспериментально установлено, что все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости и все валентные углы составляют  $120^\circ$ . Длина связи С–С равна 0,139 нм, а ее энергия (487 кДж/моль) также имеет промежуточное значение между энергиями простой (348

кДж/моль) и двойной (635 кДж/моль) связью между углеродными атомами. Полное выравнивание длин и энергий связей С–С в молекуле бензола демонстрируется равенством весовых коэффициентов как канонических структур Кекуле, так и структур Дьюара в волновой функции основного состояния  $C_6H_6$ . Делокализация  $\pi$ -связей в молекуле бензола характеризуется высокой устойчивостью, о чем свидетельствует значительная энергия резонанса (228 кДж/моль). Сопряжение  $\pi$ -связей в молекуле бензола играет основополагающую роль в формировании свойств органических соединений ароматического ряда.

В рамках метода ВС эффект сопряжения объясняют частичной или полной делокализацией  $\pi$ -связей, которую описывают наложением резонансных структур.

В методе МО делокализация  $\pi$ -связей выглядит атрибутивным свойством молекулярных орбиталей.  $\pi$ -МО образуются в цепи сопряжения при перекрывании  $p$ -АО, оси которых перпендикулярны линии связи, например,  $p_z$ . Порядок перекрывания в атомных цепях также определяется рассмотренным правилом гармоник. Это означает, что МО на рис.15 и 16 можно рассматривать как формы  $\pi$ -МО, возникающих при перекрывании  $p_z$ -орбиталей, если рассматривать их сверху. Мы видим, что низшая по энергии  $\pi$ -МО охватывает при постоянной фазе амплитуды волновой функции все атомы цепочки или кольца. В шестиатомном цикле конфигурация низшей  $\pi$ -МО характеризуется очень высокой симметрией.

Метод МО позволяет рассматривать не только молекулы целиком, но и отдельные молекулярные фрагменты и системы связей. Например, из характера расположения  $\pi$ -МО по энергии, показанном на рис.16 следует, что шесть электронов на  $p_z$ -АО шести атомов углерода в бензольном кольце располагаются тремя парами на трех связывающих  $\pi$ -

МО (рис.17). Их вклад в порядок шести связей С–С составляет, очевидно,  $3/6 = 0,5$ . С учетом  $\sigma$ -связей порядок связей в кольце составляет 1,5. Высокая симметрия связывающих  $\pi$ -МО бензола и обуславливает полную симметризацию связей в этой молекуле.

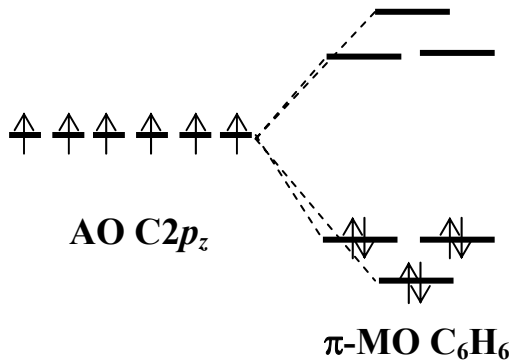


Рис.17. Энергетическая диаграмма  $\pi$ -МО в молекуле бензола

*Электрон-дефицитные молекулы и гипервалентность.* Метод ВС, как и Льюисовские представления встречают непреодолимые препятствия при попытке объяснить существование таких электрон-дефицитных соединений как диборан  $B_2H_6$ . Концепция многоцентровой орбитали, характерная для метода МО, позволяет без труда обойти такие трудности. В молекуле  $B_2H_6$  шесть атомов предоставляют суммарно  $2 \times 4 + 6 \times 1 = 14$  валентных АО, из которых можно построить 14 МО. Половина из них будет связывающими или, возможно, часть из этой половины – несвязывающими, но не разрыхляющими. Этого количества МО вполне достаточно для размещения всех 12 ( $2 \times 3 + 6 \times 1$ ) валентных электронов, имеющихся в молекуле. Поскольку ни один из них не попадает в стационарном состоянии на разрыхляющие орбитали, химическое связывание в молекуле  $B_2H_6$  вовсе не кажется чем-то таинственным.

Несколько иная трактовка может быть дана при рассмотрении фрагмента В–Н–В молекулы диборана. Комбинируя три АО, которые эти три атома предоставляют для образования этого фрагмента, получаем три МО, из которых низшая по энергии – связывающая. На этой орбитали может разместиться одна электронная пара, которая и осуществляет трехцентровую двухэлектронную связь. Такую связь обозначают ( $3c$ ,  $2e$ ) и тот факт, что одна электронная пара связывает две пары атомов (ВН и НВ) не представляется чем-то исключительным в теории МО. Заметим, что вторая электронная пара вовсе не привела бы к упрочнению связывания в рассматриваемом фрагменте, т.к. вторая по энергии МО, расположенная между нижней связывающей и верхней разрыхляющей орбиталями, по характеру должна быть несвязывающей.

Метод МО позволяет также существенно уточнить трактовку понятия *гипервалентности* – окружения химически связанного атома более чем восемью электронами. Расширение октета в рамках метода ВС обычно объясняют подключением к химическому связыванию  $d$ -орбиталей. Например, считают, что центральный атом серы в молекуле  $SF_6$  образует шесть  $\sigma$ -связей с шестью периферийными атомами фтора. Эти связи образуются при перекрывании шести  $sp^3d^2$ -гибридизованных АО центрального атома.

Расчеты на основе метода МО показывают, что гипервалентность серы в гексафториде вовсе не обязана участию  $d$ -орбиталей. В базисный набор, исходя из близости энергий АО, входят одна  $3s$  и три  $3p$ -орбитали серы, и шесть  $2p$ -орбиталей шести концевых атомов фтора. Из расчетов следует, что из 10 МО, которые можно получить при перекрывании базисных АО, четыре – связывающие, четыре – разрыхляющие, остальные две – несвязывающие. Из 12 валентных электронов (6 атома серы и 6 от шести одноэлектронных  $p$ -орбиталей шести атомов фтора) восемь

разместятся на связывающих МО и четыре – на несвязывающих. Этого вполне достаточно для связывания в молекуле SF<sub>6</sub>. При занятых электронными парами четырех связывающих и двух несвязывающих орбиталях средний порядок связи S–F оказывается равным 2/3, что согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, появление гипервалентности вовсе не зависит от участия *d*-орбиталей, хотя и не исключает его. Это объясняет, в частности, тот факт, что известны соединения В и С (карбораны, карбиды, металлические кластеры и другие), в которых эти элементы второго периода, атомы которых вообще не имеют *d*-электронов, проявляют тем не менее валентность пять и шесть.

## 6. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ ВС И МО

Яркой особенностью метода ВС является его соответствие химической интуиции, поскольку он оперирует таким наглядным понятием как связь двух соседних атомов. Концепция локализованной связи, существующей независимо от других связей в молекуле, представляется полностью утраченной в методе МО, когда рассматриваются делокализованные орбитали, охватывающие все атомы молекулы.

Тем не менее, можно показать, что описание распределения электронной плотности в молекуле на основе представлений о локализованных связях математически практически эквивалентно описанию на языке МО. Теория квантовой механики утверждает, что любая линейная комбинация волновых функций описывает состояние с тем же распределением плотности вероятности, что и исходные волновые функции.

Необходимо учитывать, что когда в вычислениях используется именно электронная плотность, а не пропорциональная ей величина, необходимо применять так



называемые *нормированные* волновые функции. Нормированной называется волновая функция, удовлетворяющая условию: полная вероятность обнаружения частицы в любой точке пространства равна единице, т.е.

$$\int_V \Psi^2 dV = 1$$

Нормирование достигается умножением волновой функции на *нормировочный множитель*  $N$ , который находят из приведенного выше соотношения. Например, нормировочный множитель для групповых орбиталей  $\psi_1$  и  $\psi_2$  двух концевых атомов водорода, рассматривавшихся при описании молекулы  $\text{BeH}_2$ , равен  $N = (1/\sqrt{2})$ :

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2}) [\psi(\text{H}1s)_A + \psi(\text{H}1s)_B]$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2}) [\psi(\text{H}1s)_A - \psi(\text{H}1s)_B]$$

Для облегчения восприятия атомных и молекулярных орбиталей нормировочные множители часто опускают: сферическая форма АО водорода воспринимается легче без множителя  $(1/\sqrt{2})$  при  $\psi(\text{H}1s)$ . До сих пор в главе 3.8 мы, как правило, использовали ненормированные волновые функции.

Обратимся теперь к описанию химических связей в молекуле  $\text{BeH}_2$ . Как показано выше, рассмотрение по методу МО приводит к двум связывающим орбиталам:

$$\sigma_s = \psi(\text{Be}2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{px} = \psi(\text{Be}2p_x) + \psi_2$$

Образуем их сумму:

$$\sigma_s + \sigma_{px} = \psi(\text{Be}2s) + \psi(\text{Be}2p_x) + \psi_1 + \psi_2 = \sqrt{2} [\psi(\text{Be}2sp_1) + \psi(\text{H}1s)_A]$$

где  $\psi(\text{Be}2sp_1) = (1/\sqrt{2})[\psi(\text{Be}2s) + \psi(\text{Be}2p_x)]$  – одна из  $sp$ -гибридизованных АО Be. Таким образом, сумма двух трехцентровых МО молекулы  $\text{BeH}_2$  дает локализованную орбиталь, образованную перекрыванием  $s$ -АО атома водорода

А и  $sp$ -гибридизованной АО Ве. Легко видеть, что разность тех же МО образует локализованную орбиталь, соответствующую перекрыванию  $s$ -АО атома В и другой  $sp$ -гибридизованной АО Ве:

$$\sigma_s + \sigma_{px} = \psi(\text{Ве}2s) - \psi(\text{Ве}2p_x) + \psi_1 - \psi_2 = \sqrt{2} [\psi(\text{Ве}2sp_2) + \psi(\text{Н}1s)_\text{В}]$$

где  $\psi(\text{Ве}2sp_2) = (1/\sqrt{2})[\psi(\text{Ве}2s) - \psi(\text{Ве}2p_x)]$ .

Таким образом, линейные комбинации делокализованных МО образуют локализованные (и наоборот). Поскольку при таких комбинациях (при условии нормирования) распределение электронной плотности сохраняется, *делокализованное (метод МО) и локализованное (метод ВС) описание химических связей в молекуле эквивалентны*. При этом сами молекулярные орбитали, которыми оперируют в этих двух подходах, могут быть вовсе не эквивалентны друг другу.

Сказанное позволяет выбирать делокализованное или локализованное описание молекулы в зависимости от удобства решения рассматриваемой задачи.

*Метод ВС более удобен при рассмотрении свойств фрагментов молекул*. Сюда относятся длины и энергии связей, силовые константы связей, кислотно-основные свойства веществ.

*Описание молекулы методом МО обычно удобнее, когда рассматриваются свойства всей молекулы*. К таким свойствам относятся магнетизм, цветность, электронные спектры (УФ и в видимом диапазоне), фотоионизационные спектры, энергии ионизации и сродства к электрону, окислительно-восстановительные потенциалы. Концепции метода МО значительно более широко применяются в современных расчетных методах квантовой химии.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузей Общая химия. М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 1989, 639 с.
2. P.W.Atkins, J.A.Beran General Chemistry, N.Y.: Scientific American Books, 1992, 922 p.
3. Н.Н.Павлов Теоретические основы общей химии. М.: Высшая школа, 1978, 303 с.
4. Н.С.Ахметов Общая и неорганическая химия . М.: Высшая школа, 1998. 743 с.
5. О.М.Степаненко, Л.Г.Рейтер, В.М.Ледовських, С.В.Іванов Загальна та неорганічна хімія, ч.1. Київ: Педагогічна преса, 2002, 580 с.
6. Л.Г.Рейтер, О.М.Степаненко, В.П.Басов Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: Каравела, 2003. 280 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  | Стр. |
|--|------|
| 1. Основы метода молекулярных орбиталей.....                           | 2    |
| 2. Формы молекулчрных орбиталей и молекулярные<br>квантовые числа..... | 8    |
| 3. Двухатомные гомоядерные молекулы.....                               | 11   |
| 4. Гетероядерные молекулы.....   | 21   |
| 5. Многоатомные молекулы.....  | 26   |
| 6. Сопоставление методов ВС и МО.....                                  | 39   |
| Рекомендуемая литература .....   | 42   |
| Содержание .....   | 42   |

## **Учебное издание**

Приседский Вадим Викторович  
д.х.н., профессор

# **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ**

(російською мовою)

Підписано до друку 06.12.2009 р. Формат 60x84 1/16  
Ум. друк. арк. 2,70. Друк лазерний. Зам. № . Накл. 150 прим.

Надруковано в ТОВ «Цифрова типографія»  
Адреса: м.Донецьк, вул.Челюскінців, 291а, тел.: (062) 388-07-31, 388-07-30