

КазНУ им аль-Фараби
Кафедра общей и неорганической химии

Молекулярная орбиталь как основное понятие в химии. Метод молекулярных орбиталей для гетероядерных молекул.

6 лекция

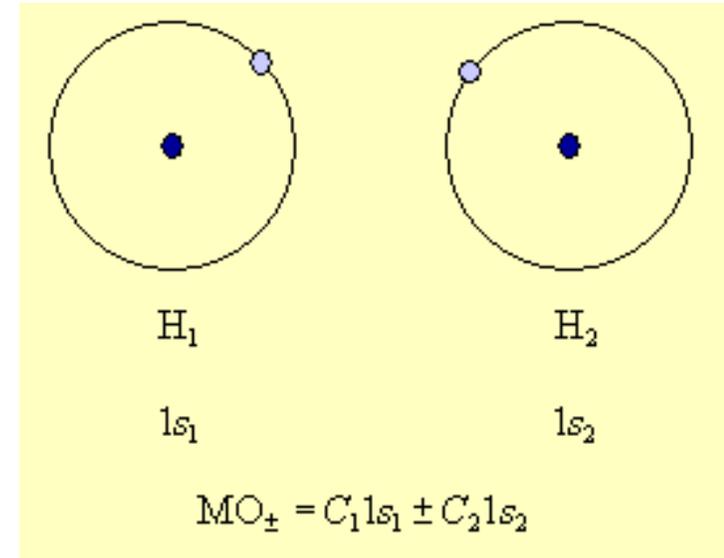
PhD Кеңес Қ.М.



Введение в МО

Молекулярных орбиталей метод, важнейший метод квантовой химии. В основе метода лежит представление о том, что каждый электрон молекулы описывается своей волновой функцией — молекулярной орбиталью (МО). Вследствие невозможности точно решить Шрёдингера уравнение для систем с двумя и более электронами, способ получения выражения для МО неоднозначен. На практике чаще всего каждую МО ψ_i представляют как ЛКАО — линейную комбинацию атомных орбиталей (АО) χ_p (приближение МО ЛКАО) вида $\psi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$, где i — номер МО, p — номер АО, c_{ip} — алгебраические коэффициенты, являющиеся мерой вкладов индивидуальных АО в МО.

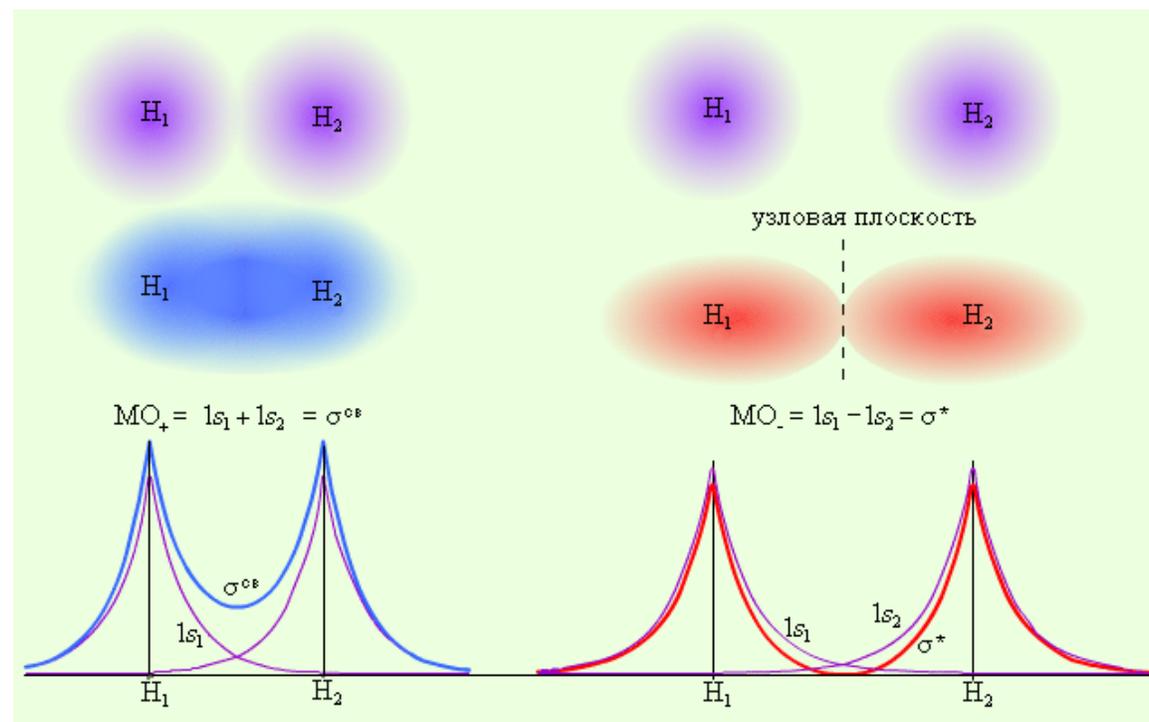
Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только $1s$ атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО, представляющие собой сумму и разность атомных орбиталей $1s_1$ и $1s_2$ — $MO_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$.



$$MO_+ = 1s_1 + 1s_2 \quad MO_- = 1s_1 - 1s_2$$

Метод МО

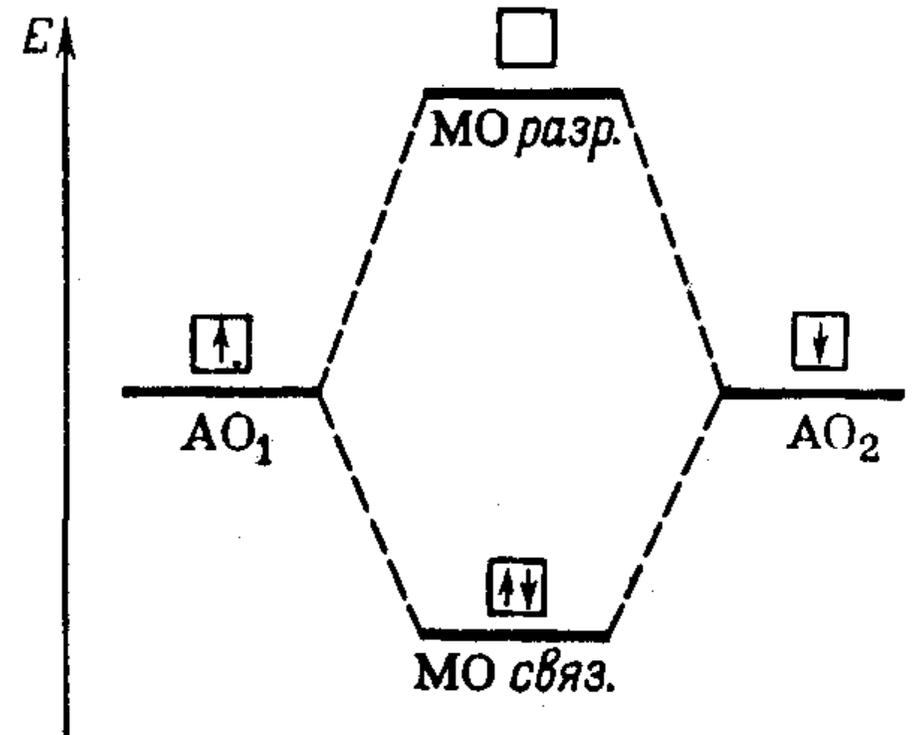
Электронная плотность этих двух состояний пропорциональна $|MO_{\pm}|^2$. Поскольку в молекуле водорода взаимодействие возможно только по оси молекулы, то каждая из MO_{\pm} может быть переобозначена как $\sigma_{sv} = 1s_1 + 1s_2$ и $\sigma^* = 1s_1 - 1s_2$ и названа соответственно связывающей (σ_{sv}) и разрыхляющей (σ^*) молекулярными орбиталями



Распределение электронной плотности в молекуле H₂

Основные положения метода молекулярных орбиталей (МО ЛКАО)

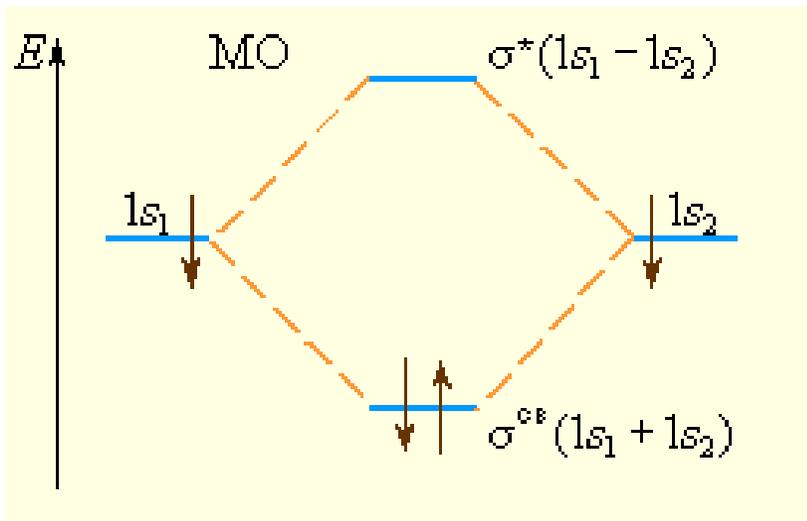
1. В результате линейной комбинации две атомные орбитали (АО) формируют две молекулярные орбитали (МО) – связывающую, энергия которой ниже, чем энергия АО, и разрыхляющую, энергия которой выше энергии АО.
2. Электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.
3. Отрицательный вклад в энергию химической связи электрона, находящегося на разрыхляющей орбитали больше, чем положительный вклад в эту энергию электрона на связывающей МО.
4. Кратность связи в молекуле равна деленной на два разности числа электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих МО.
5. С повышением кратности связи в однопериодных молекулах увеличивается ее энергия связи и уменьшается ее длина.



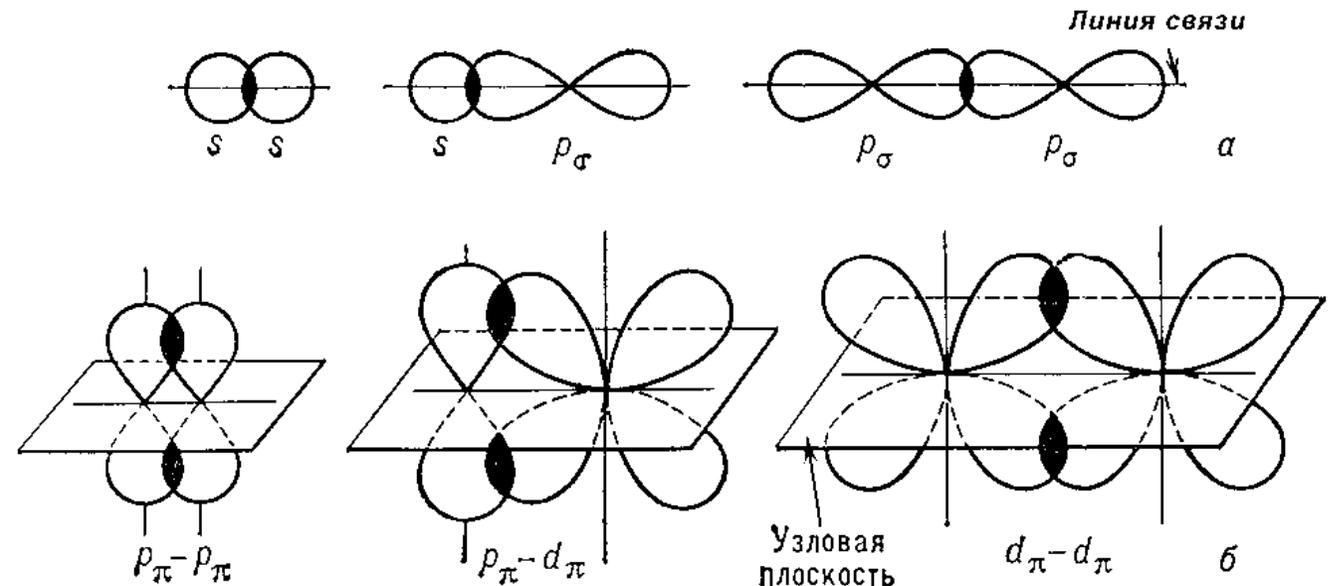
Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей из двух атомных орбиталей.

Принципы формирования молекулярных орбиталей

Молекулярные орбитали, образованные из s-атомных орбиталей, обозначаются σ_s . Если МО образованы p-атомными орбиталями – они обозначаются σ_p . Молекулярные орбитали, образованные p_x – и p_y -атомными орбиталями, обозначаются π_x и π_y соответственно.



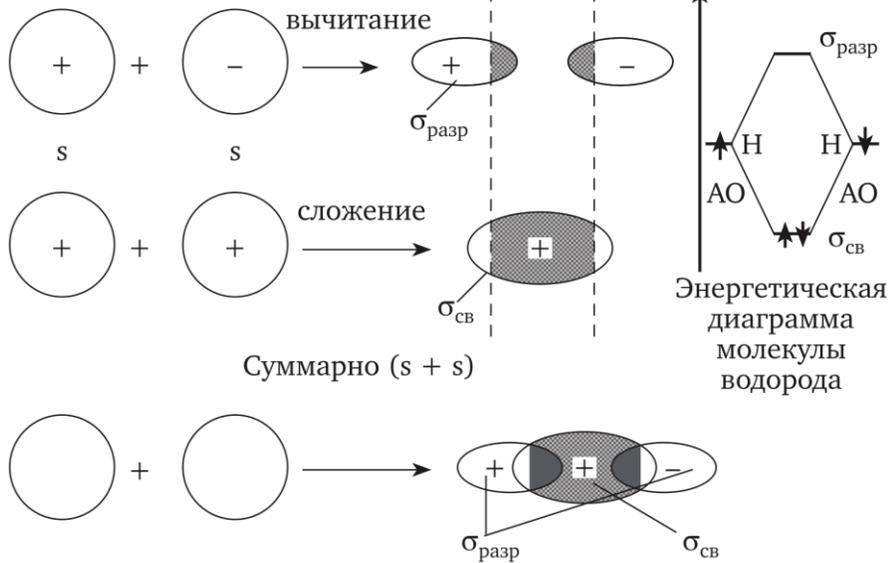
Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода



Схематическое изображение пространственной ориентации орбиталей при образовании σ -связи в результате $s-s$, $s-p_\sigma$, $p_\sigma-p_\sigma$ -взаимодействий (а) и π -связи в результате $p_\pi-p_\pi$, $p_\pi-d_\pi$, $d_\pi-d_\pi$ -взаимодействий (б).

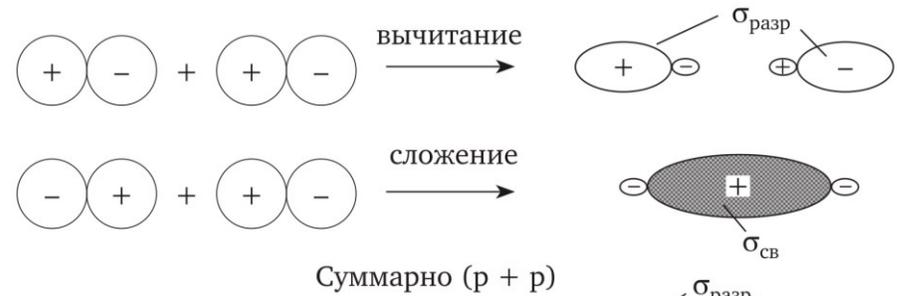
Принципы формирования молекулярных орбиталей

1. (s + s)



2. (p + p)

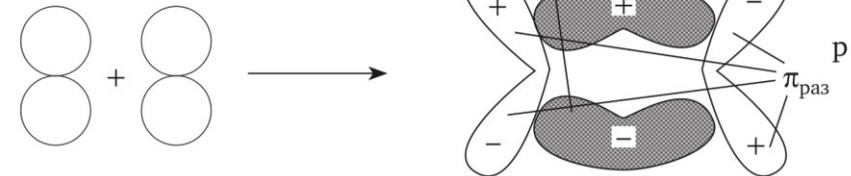
а) осевое перекрытие



а) осевое перекрытие



б) боковое перекрытие



Методика заполнения молекулярных орбиталей

1. Каждой МО отвечает определенная энергия. Молекулярные орбитали заполняются в порядке увеличения энергии.
2. На одной молекулярной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположными спинами.
3. Заполнение молекулярных квантовых ячеек происходит в соответствии с правилом Хунда.

Экспериментальное исследование (изучение молекулярных спектров) показало, что энергия молекулярных орбиталей возрастает в следующей последовательности:

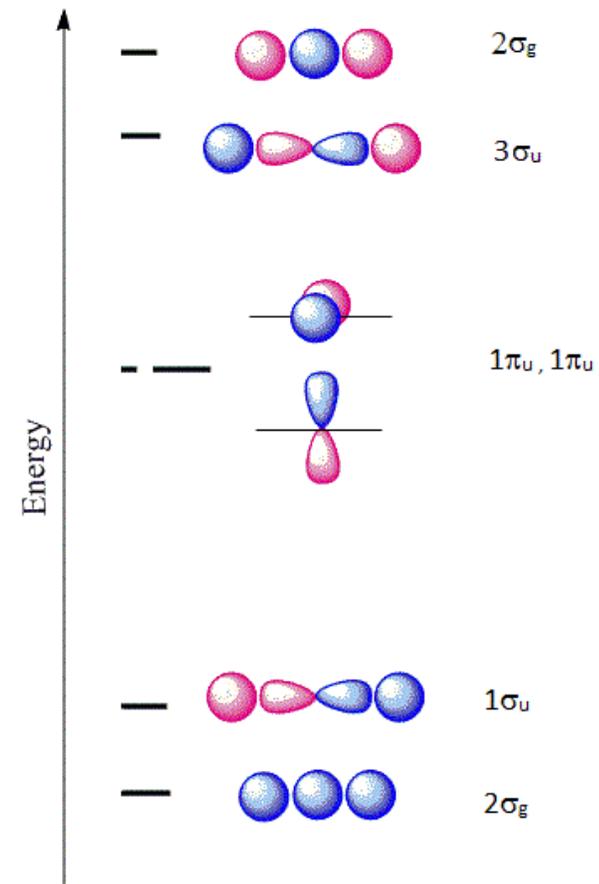


Звездочкой (*) в этом ряду отмечены разрыхляющие молекулярные орбитали.

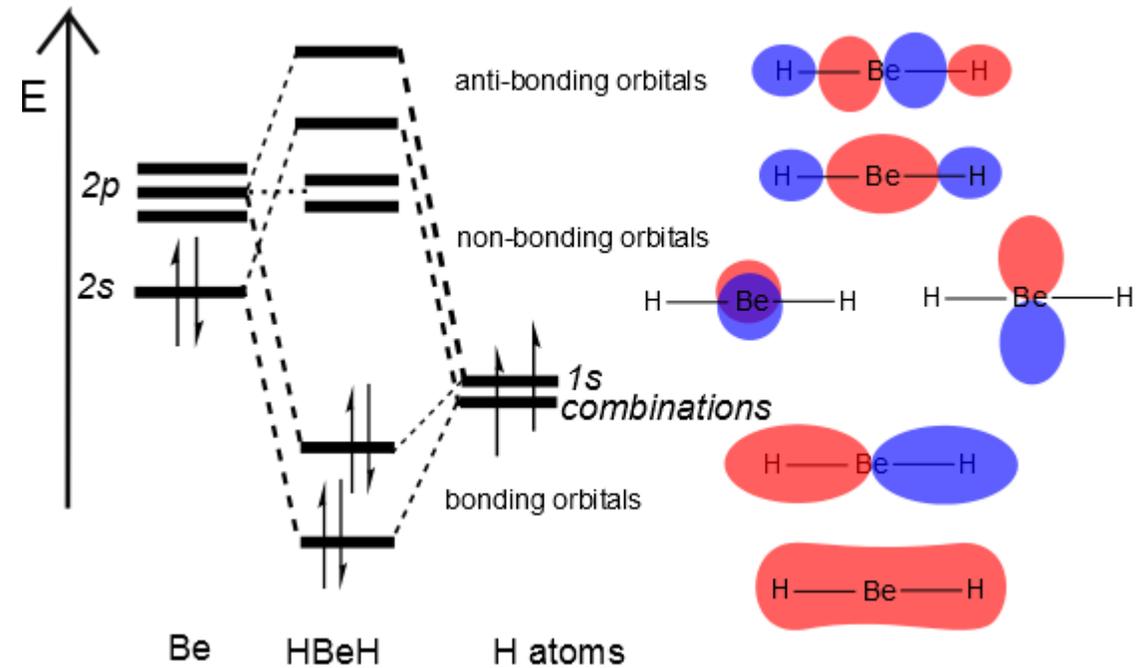
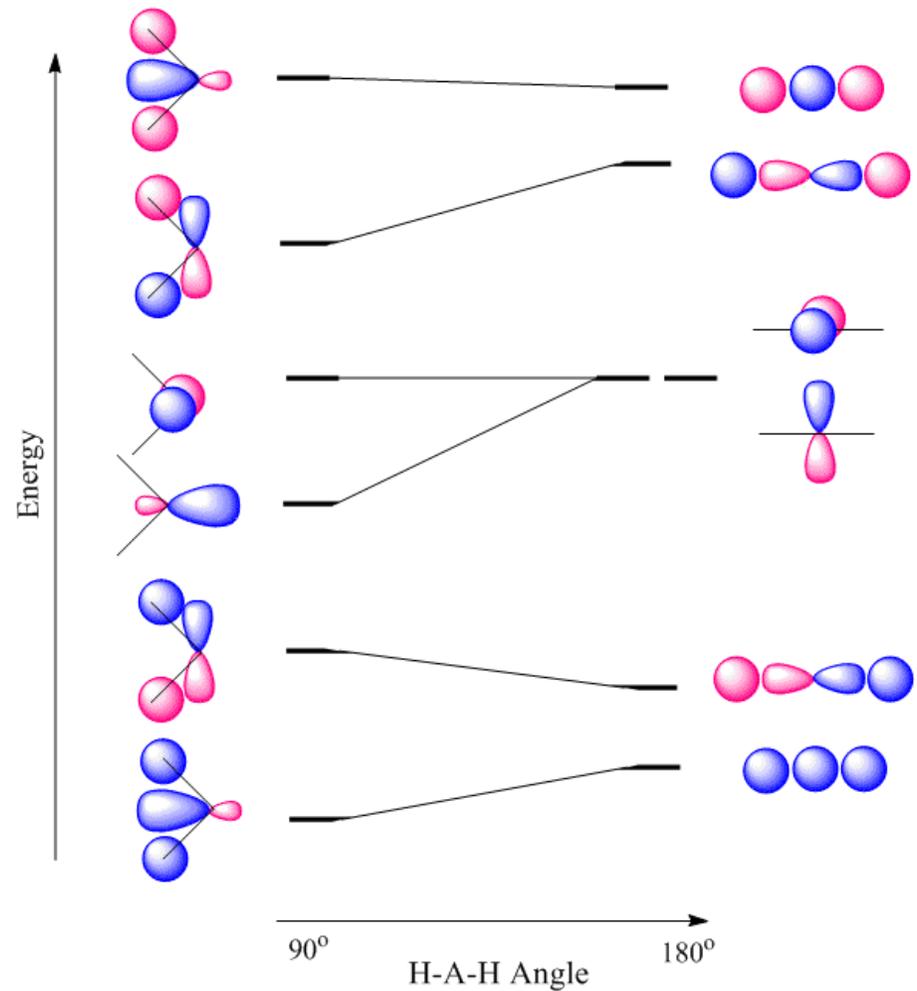
У атомов В, С и N энергии 2s- и 2p-электронов близки и переход 2s-электрона на молекулярную орбиталь $\sigma 2p_z$ требует затраты энергии. Следовательно, для молекул B_2 , C_2 , N_2 энергия орбитали $\sigma 2p_z$ становится выше энергии орбиталей $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$:



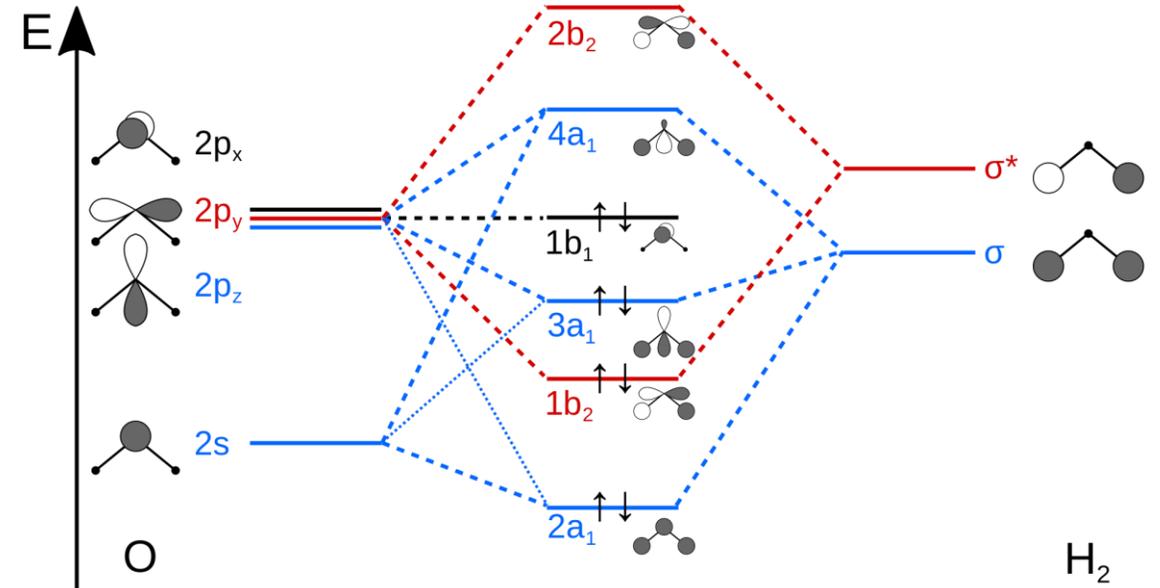
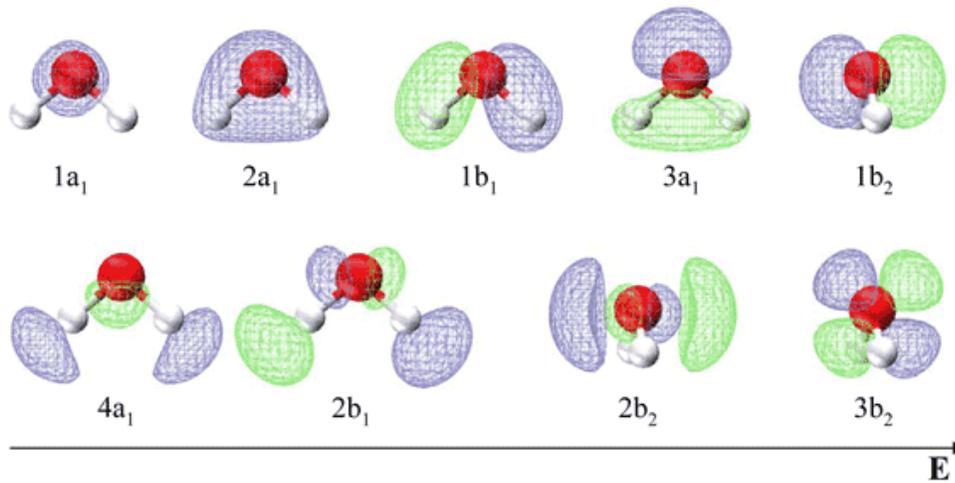
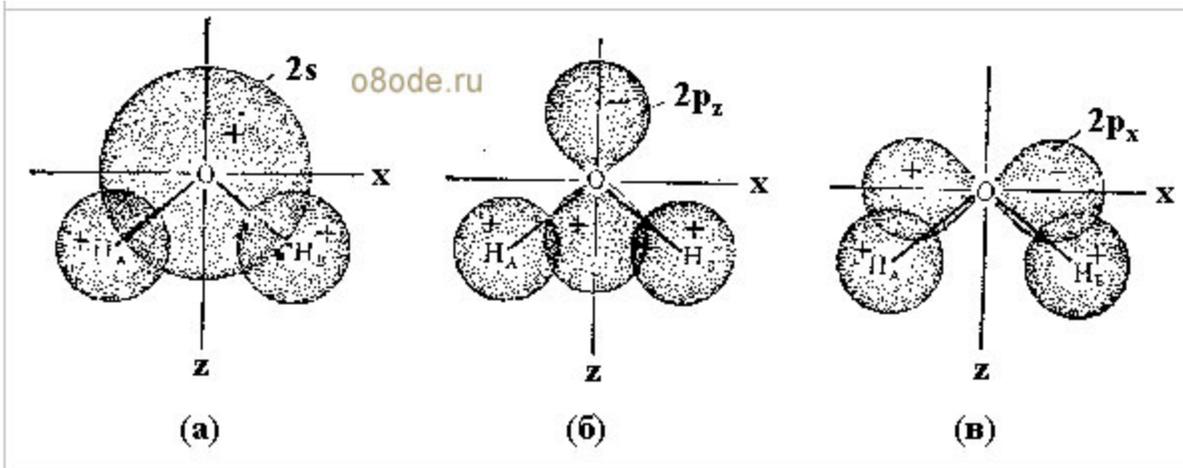
При образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с более низкой энергией. При построении МО обычно ограничиваются использованием валентных АО (орбиталей внешнего слоя), так как именно они вносят основной вклад в образование химической связи.



Бинарные соединения (водородные)

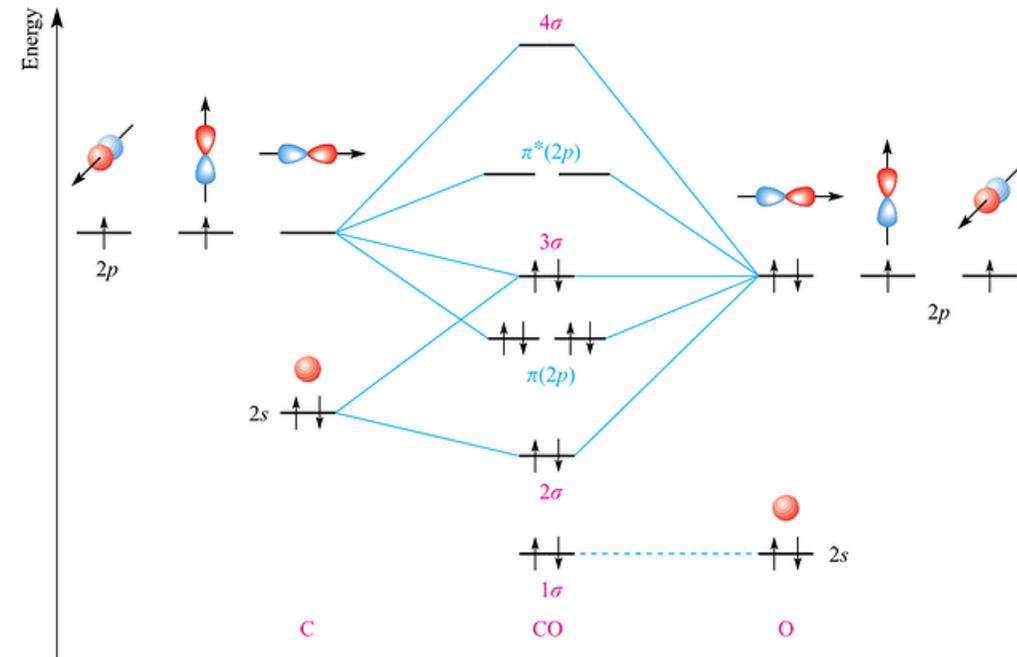
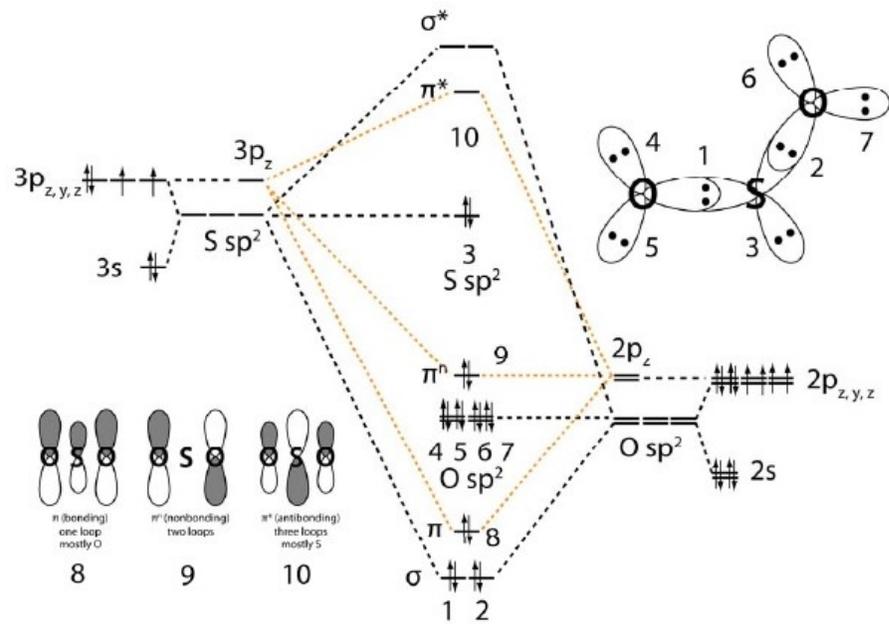


Молекула воды



ОКСИДЫ

SO₂ correlation diagram



8/8/2011 9:08 AM

Hybrid AO's and polyatomic MO's, CH101
Fall 2010, © 2010 Dan Dill dan@bu.edu