



Добро пожаловать!

Тема 10 Электронная структура двухатомных молекул

Одноэлектронные состояния молекул

- 1. Основы теории молекулярных орбиталей (МО)*
- 2. Качественные аспекты формирования МО на примере молекулы водорода*
- 3. Заполнение молекулярных орбиталей электронами и химическая связь*

1 Основы теории молекулярных орбиталей (МО)

Молекулярная орбиталь (МО)– это одноэлектронная функция состояния **молекулы**

Атомная орбиталь (АО)– это одноэлектронная функция состояния **атома**

Теория МОЛКАО: МО является линейной комбинацией АО

$$\psi_{Mj} = \sum_i C_{ij} \cdot \psi_{Ai}$$

Стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\psi_{Mj} = E_j \cdot \psi_{Mj}$$

Из квантовомеханического расчета вытекают **следующие положения:**

- Причиной образования химической связи является электростатическое взаимодействие ядер и электронов,
- Прочность химической связи пропорциональна степени перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов,
- Направленность связи обусловлена перекрыванием электронных облаков в области максимальной электронной плотности.

2 Качественные аспекты формирования МО на примере молекулы водорода

Каждый электрон в двухатомной молекуле движется
в *аксиально симметричном поле ядер.*

Его состояние характеризуется $\lambda = |m_l|$

λ	0	1	2	3	...
Обозначение	σ	π	δ	ϕ	...

Определим форму МО для двухатомной молекулы водорода H_2 .

Обозначим АО двух взаимодействующих атомов водорода ψ_1 и ψ_2

$$\psi_{M1} = \psi_1 + \psi_2$$

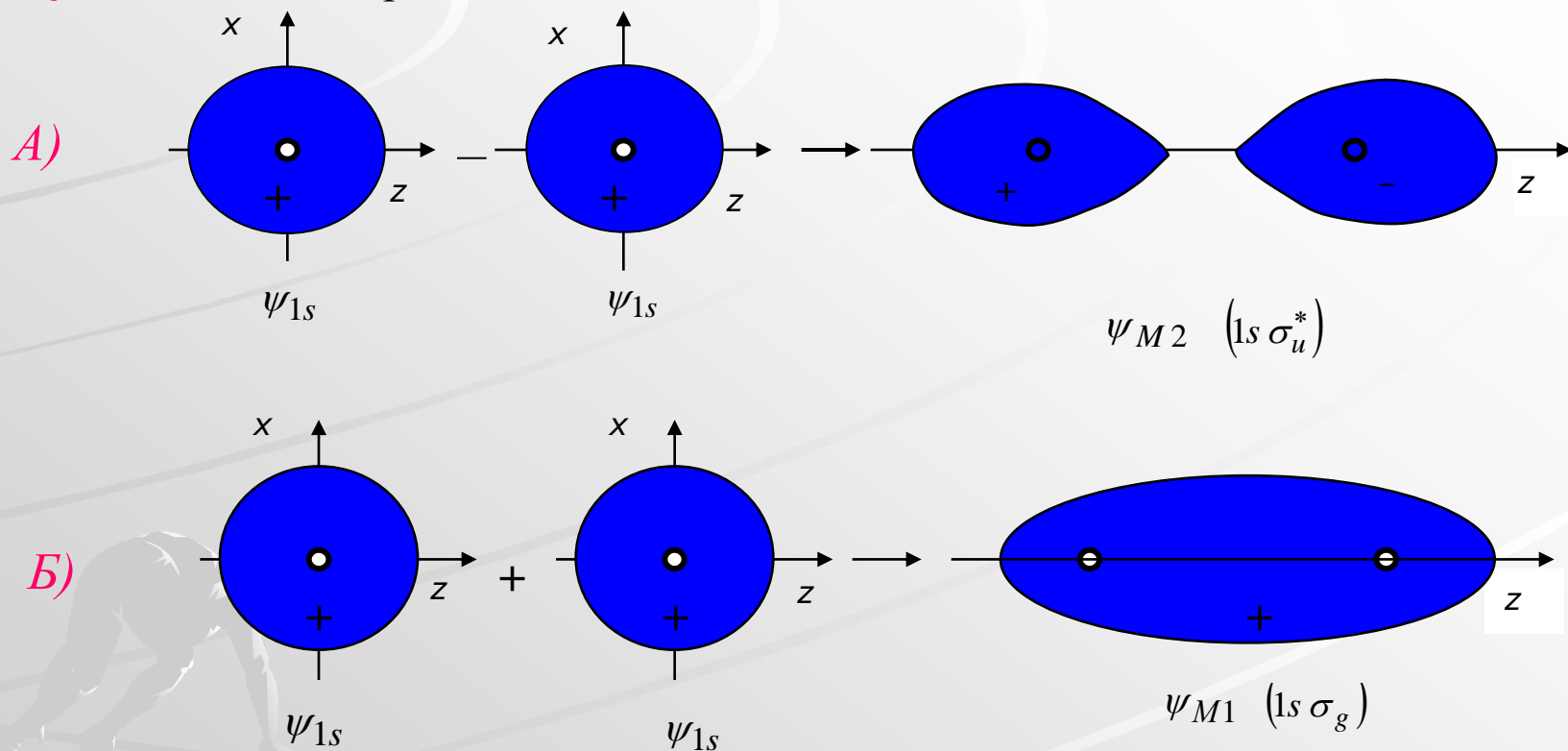
$$\psi_{M2} = \psi_1 - \psi_2$$

Молекулярная орбиталь, в межъядерной области которой электронная плотность увеличена, называется *связывающей*.

Молекулярная орбиталь, в межъядерной области которой электронная плотность уменьшена, называется *разрыхляющей*

Рассмотрим образование МО молекулы H_2

1) Оба атома водорода находятся в основном $1s$ -состоянии $\psi_1 = \psi_2 = \psi_{1s}$



Орбитали ψ_{M1} и ψ_{M2} характеризуются цилиндрической симметрией относительно оси связи z . Проекция M_z равна нулю ($\lambda = 0$) и соответствующие МО обозначаются σ .

Гомоядерная молекула H_2 обладает центром инверсии. При операции инверсии знак молекулярной орбитали ψ_{M1} не меняется (чётная орбиталь g), знак МО ψ_{M2} меняется на противоположный (нечётная орбиталь u).

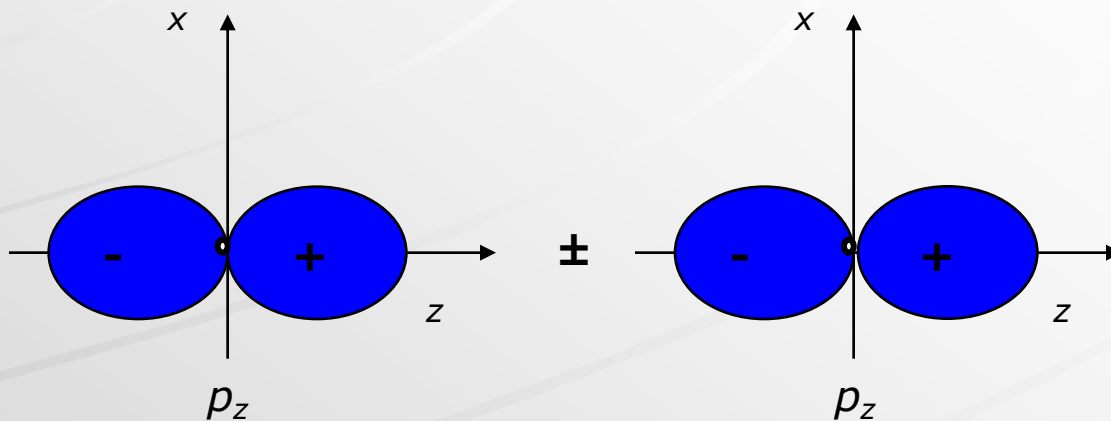
2) Формирование МО из АО $2p_x, p_y, p_z$)

$$\psi_{p_x} = x \cdot f(r)$$

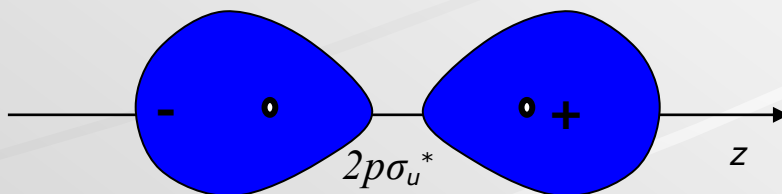
$$\psi_{p_y} = y \cdot f(r)$$

$$\psi_{p_z} = z \cdot f(r)$$

Для АО p_z

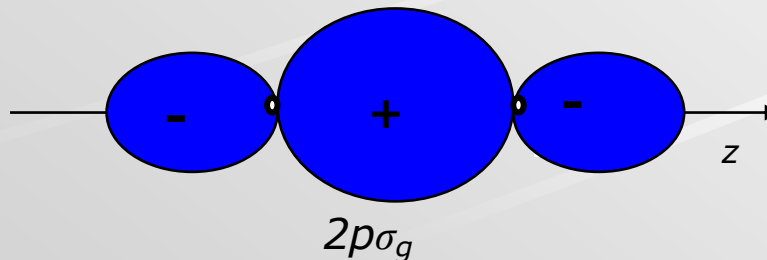


А) $\psi_{MO1} = \psi_{2pz} + \psi_{2pz}$



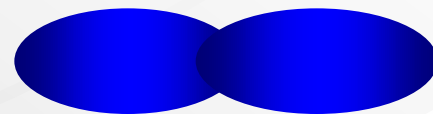
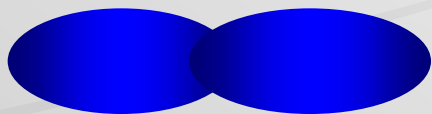
Разрыхляющая

Б) $\psi_{MO2} = \psi_{2pz} - \psi_{2pz}$

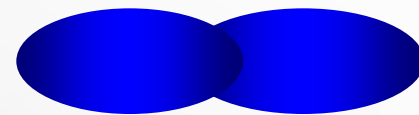
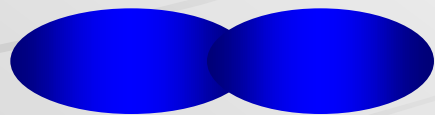


Связывающая

σ - СВЯЗЬ

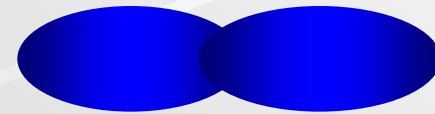
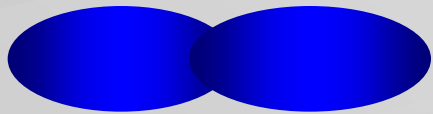


σ^* - разрыхляющая



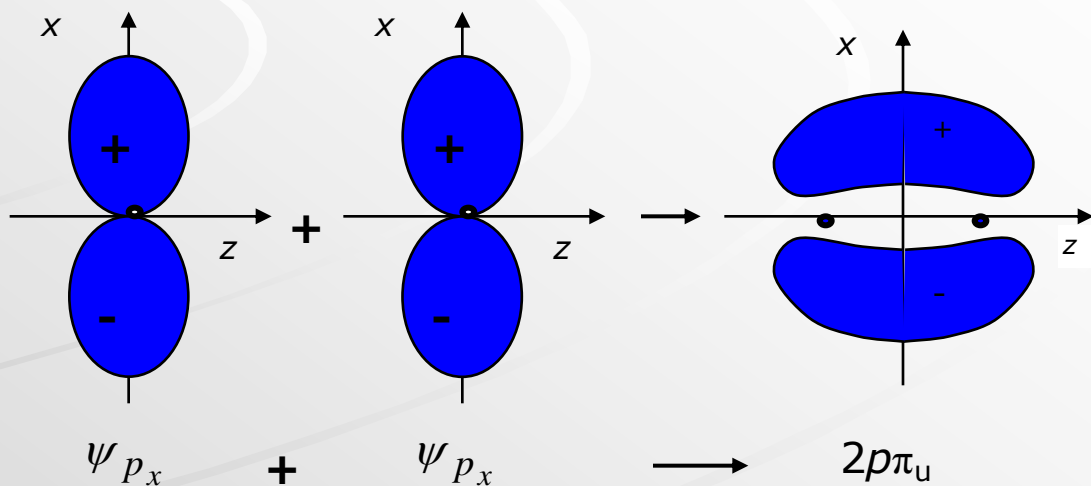
Узловая
плоскость

σ - связывающая



Для АО p_x

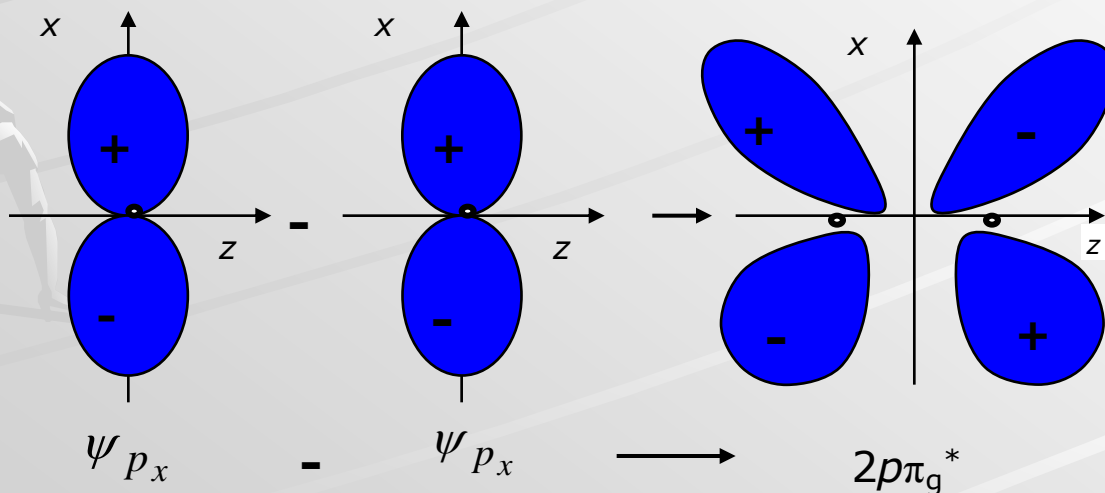
А)



Связывающая

+

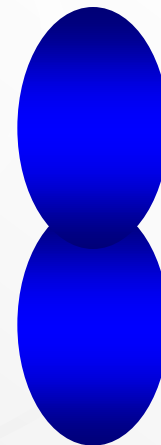
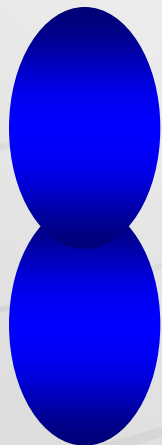
Б)



Разрыхляющая

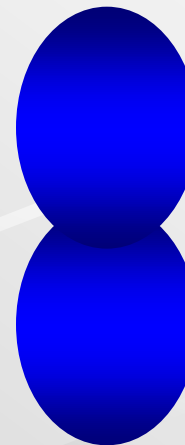
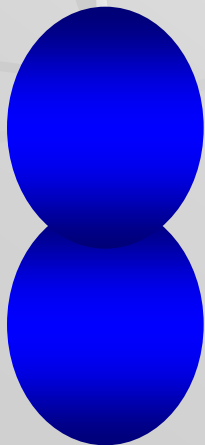
При комбинации АО p_y получается такая же картина распределения функций МО, как и для АО p_x , но ориентированная в плоскости yz .

π^* - разрыхляющая



Узловая плоскость

π - связывающая



При формировании МО выполняются такие закономерности:

- Каждая пара взаимодействующих АО образует две МО - связывающую и разрыхляющую;
- Расщепление энергий (ΔE) между одноименными связывающей и разрыхляющей МО тем больше, чем сильнее взаимодействуют образующие их АО;
- Взаимодействие двух АО тем сильнее, чем ближе их энергии и, чем больше они перекрываются;
- Если результирующее перекрывание равно нулю (например, между ортогональными орбиталями p_x и p_y АО), то взаимодействие отсутствует

Расположение в шкале энергий МО, формирующихся из p АО

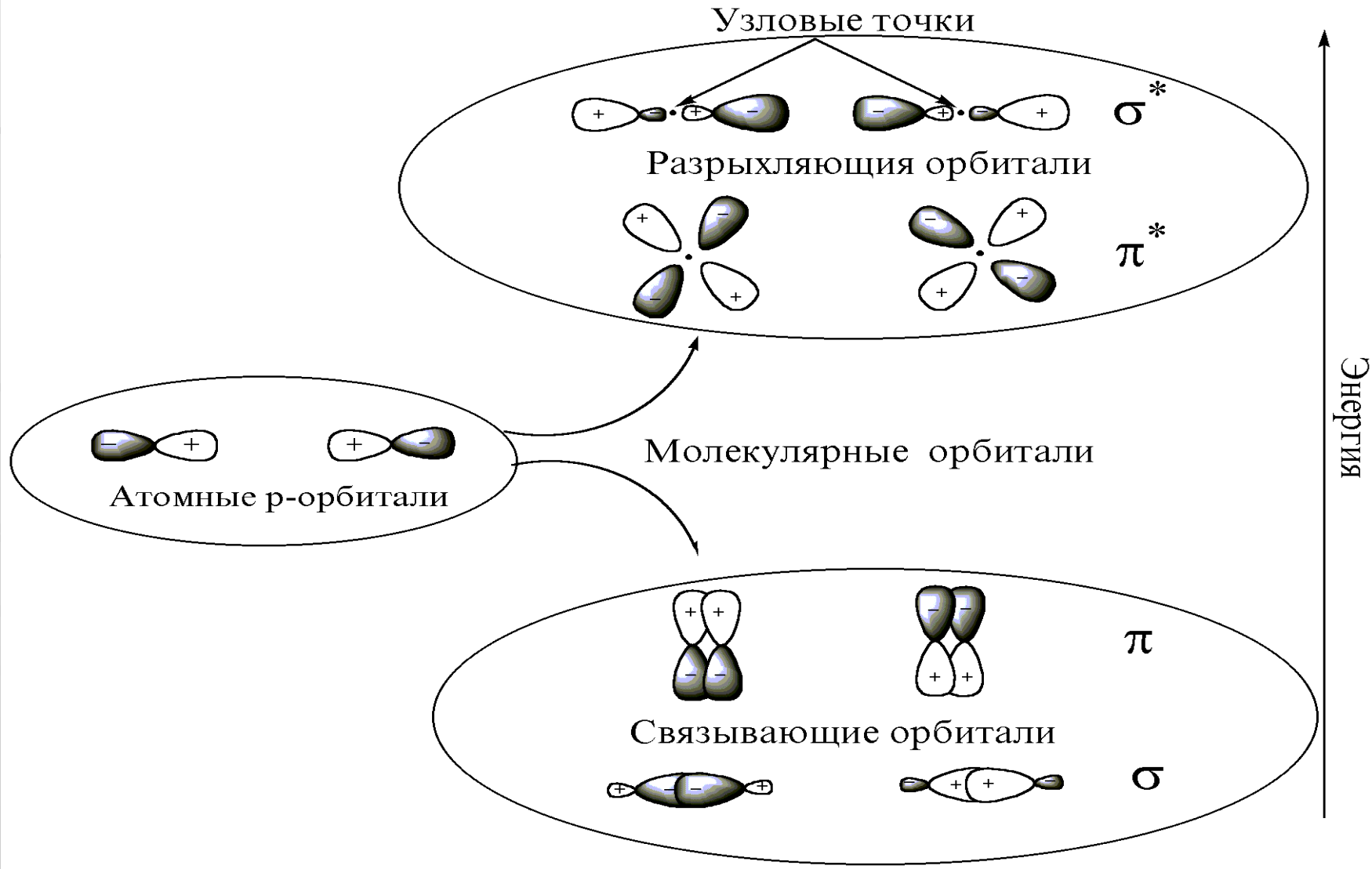
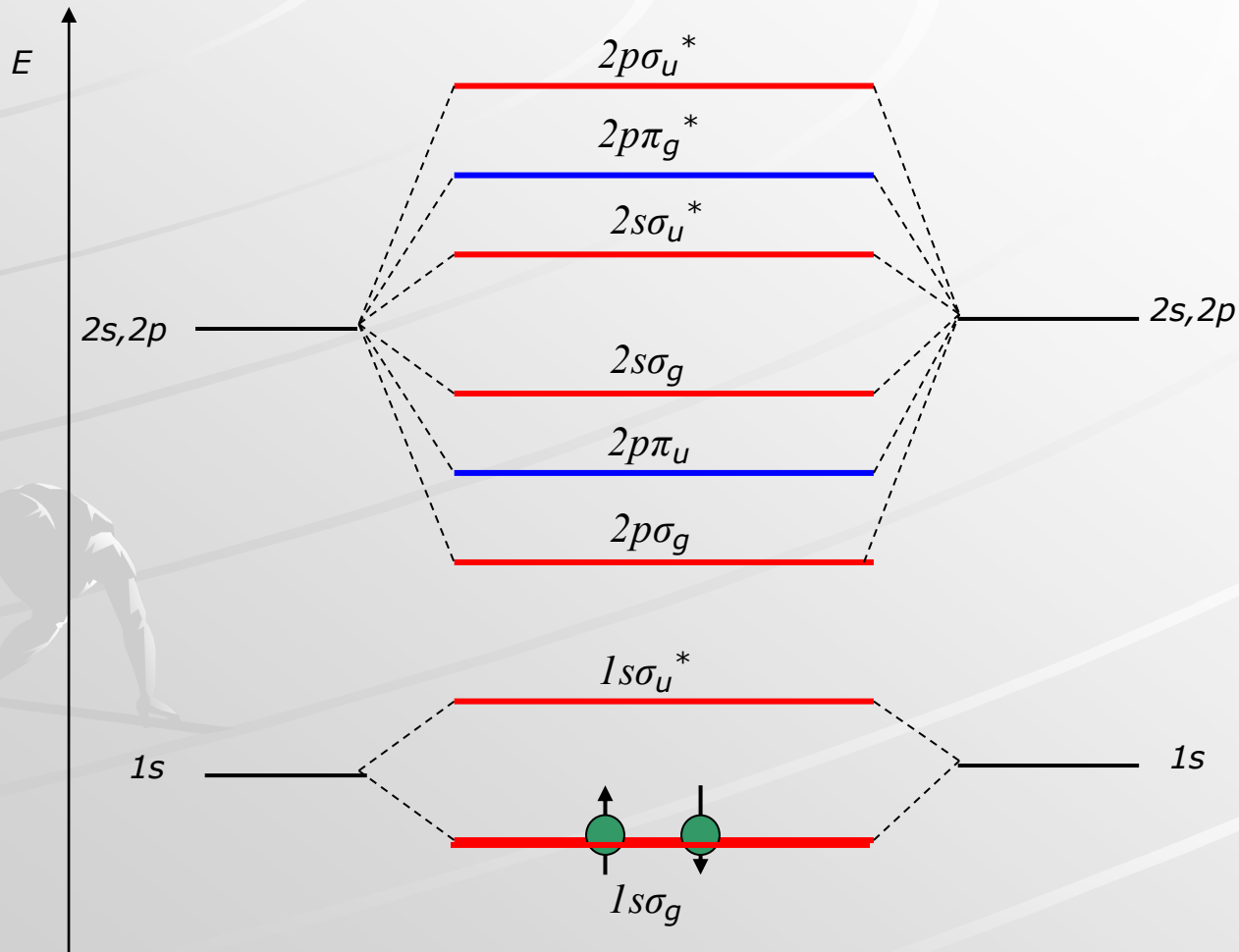


Схема энергетических уровней МО молекулы водорода, образованных из атомных орбиталей 1s, 2s, 2p



3 Заполнение молекулярных орбиталей электронами и химическая связь

При заполнении МО электронами соблюдаются такие правила:

- МО заполняются электронами в порядке возрастания их энергии.
- На каждой МО может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами (принцип Паули).
- На МО с равными энергиями (вырожденные по энергии) последовательно располагаются по одному электрону таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным (правило Гунда).

В соответствии с принципом Паули **максимальная** заселённость МО электронами равна:

2 – для σ ($m_s = \pm 1/2$), **4** – для π и δ ($m_s = \pm 1/2, m_l = \pm 1$)

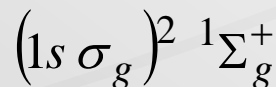
Электронная конфигурация **основного состояния** молекулы водорода $(1s\sigma_g)^2$.

Спектроскопическое обозначение **основного состояния** молекулы водорода **как целого**

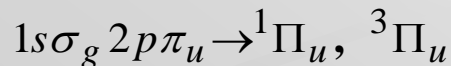
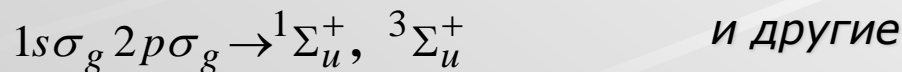
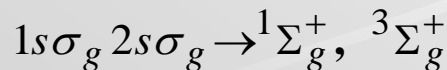
$$\lambda_1 = \lambda_2 = 0, \rightarrow \Lambda = 0, \rightarrow \Sigma \quad m_{s_1} = 1/2, \quad m_{s_2} = -1/2, \rightarrow S = 0, \quad \alpha = 1 \quad \rightarrow \quad {}^1\Sigma$$

Симметрия состояния молекулы определяется по правилу произведения знаков, обозначающих симметрию исходных МО:

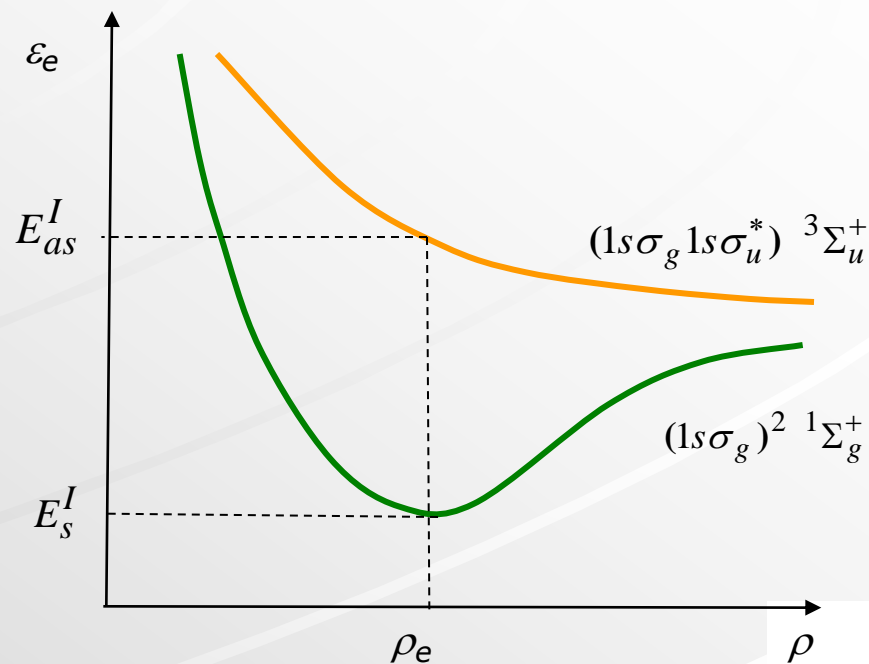
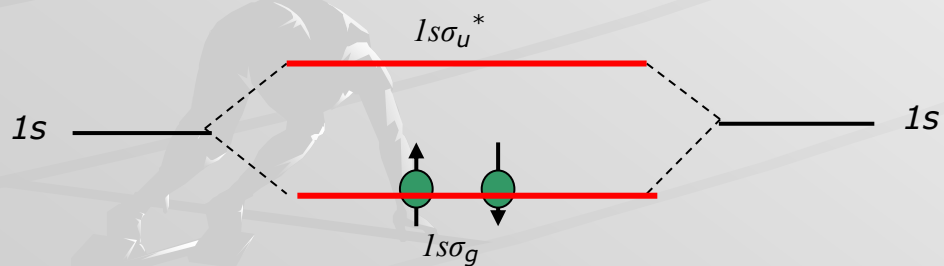
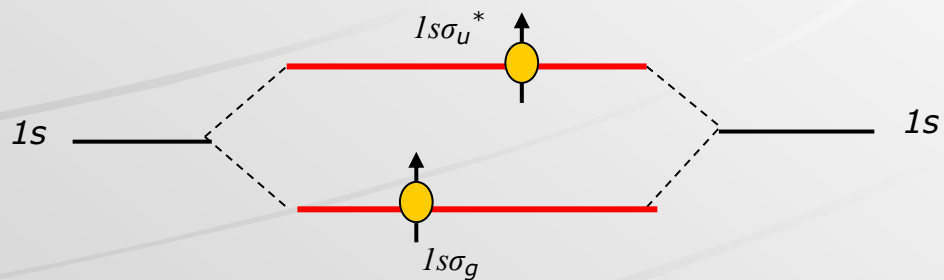
$$(+) \cdot (+) = (+), \quad (+) \cdot (-) = (-), \quad (-) \cdot (-) = (+) \quad \quad g \cdot g = g, \quad g \cdot u = u, \quad u \cdot u = g$$



Для других (**возбуждённых**) электронных конфигураций молекулы водорода формируются состояния

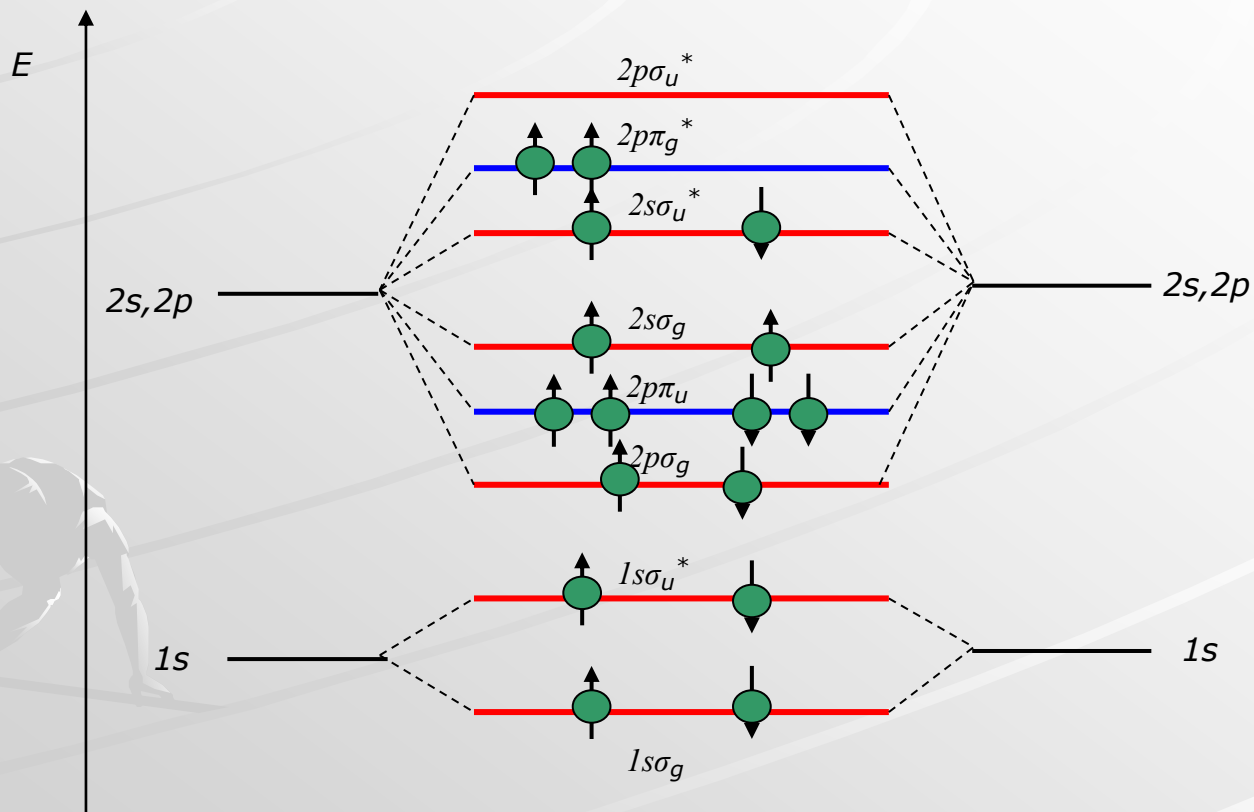


Формирование устойчивого и неустойчивого электронных состояний молекулы водорода

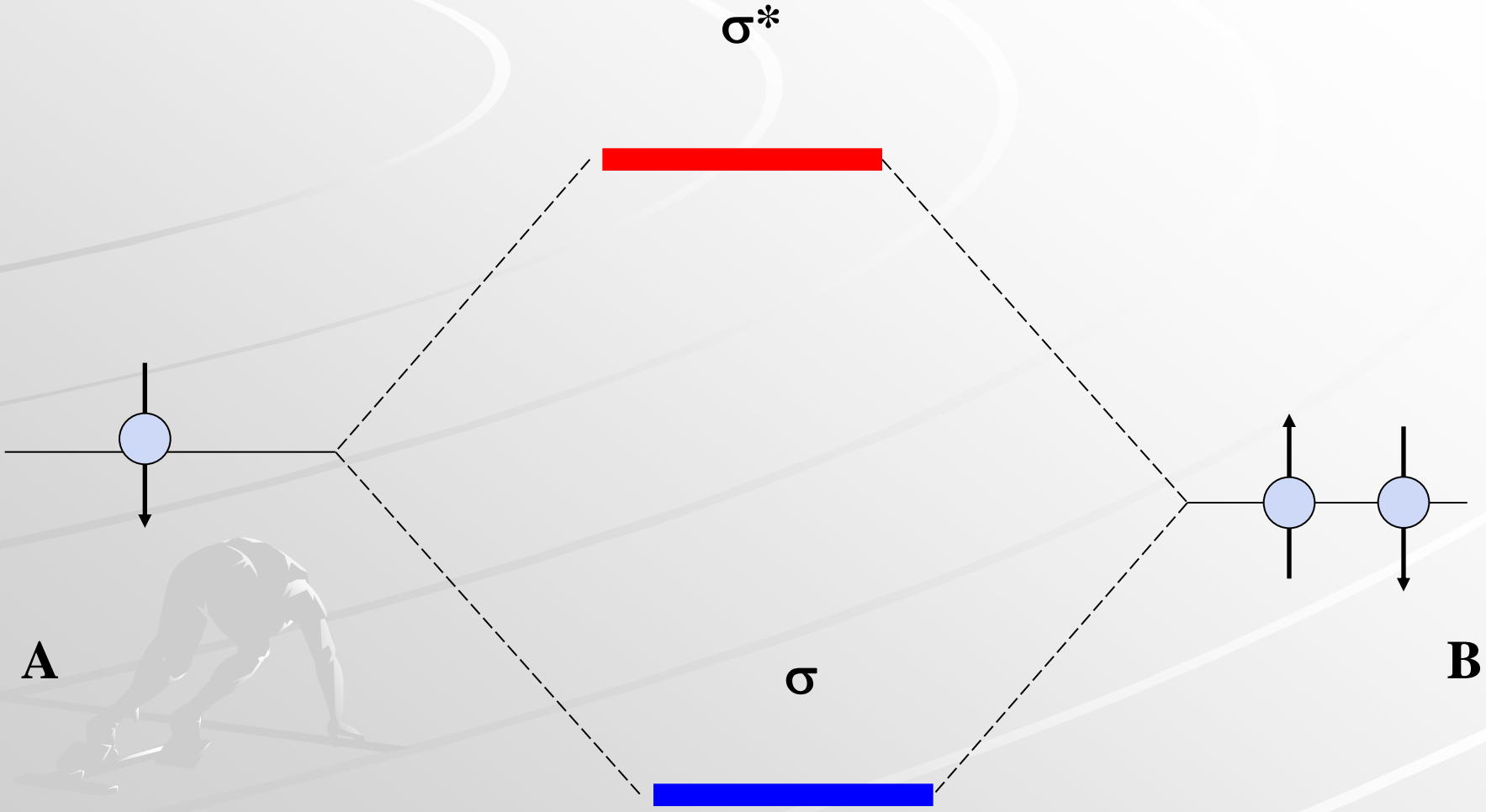


Если число электронов, заселяющих связывающую МО, равно числу электронов, заселяющих эквивалентную разрыхляющую МО, устойчивая химическая связь не образуется

Формирование основного электронного состояний молекулы кислорода O₂ (16 электронов)



Основное электронное состояние молекулы кислорода - триплетное



A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves. Several small, five-petaled pink flowers are scattered throughout the scene, some in sharp focus and others blurred in the background. The lighting is bright and natural, highlighting the textures of the leaves and petals.

Желаю успехов!