

Раздел 5 Свойства и строение молекул

Лекция 21 Квантово-механическое описание электронных состояний двухатомных молекул

- 1 *Виды движения молекулы.*
- 2 *Электронное движение молекулы и химическая связь*
- 3 *Квантово-механическое описание электронного строения молекулы водорода в нулевом приближении*
- 4 *Квантово-механическое описание электронного строения молекулы водорода в первом приближении*
- 5 *Характеристика химической связи в молекуле водорода*

Молекула – это наименьшая устойчивая частица данного вещества, обладающая основными свойствами самого вещества и состоящая из одинаковых или различных атомов, соединенных в одно целое посредством химической связи.

Химическая связь – межатомное взаимодействие, приводящее к образованию молекул или молекулярных соединений. При её возникновении происходит перестройка электронных оболочек объединяющихся атомов. Химическая связь обусловлена электромагнитным взаимодействием. Объяснение механизма химической связи получено в рамках квантовой механики.

В соответствии с традиционной классификацией предельными вариантами (типами) химической связи являются:

- а) ионная (гетерополярная) связь,
- б) ковалентная связь.

Способность атома образовывать химические связи с другими атомами или группами атомов называют валентностью. Различают два основных типа валентности, названия которых коррелируют с названиями типов химической связи: *ковалентность* и *ионную валентность*.

Ковалентность равна числу валентных связей, образованных атомом в молекуле.

Ковалентная (*гомеополярная*) связь характерна для атомных молекул, в которых основное состояние соответствует нормальным состояниям нейтральных атомов. Связь этого типа в ряде случаев реализуется между одинаковыми атомами (например, в молекуле водорода H_2). При образовании ковалентной химической связи большое значение имеет обменное взаимодействие.

Ионная валентность (*гетеро- или электровалентность*) равна числу электронов, отданных или полученных атомом при образовании ионной молекулы.

Ионные молекулы состоят из ионов химических элементов, входящих в молекулу. Общая сумма положительных и отрицательных зарядов ионов в молекуле равна нулю, вследствие чего ионные молекулы электрически нейтральны. Типичными ионными молекулами являются молекулы щелочно-

галоидных солей, образованных ионами элементов I и VII группы Периодической системы элементов: NaCl, RbBr, CsJ и др.

Иногда пользуются также понятиями валентности по отношению к водороду или кислороду, определяемыми как число присоединяемых или замещаемых в молекуле атомов соответственно водорода или кислорода.

Последовательное описание всех видов химической связи возможно в рамках квантовой механики. Решая квантово-механическую задачу для электронного движения молекулы, можно описать механизм химической связи в молекуле.

Частицы, входящие в состав молекулы (атомные ядра и электроны) совершают сложное движение в системе центра масс молекулы. В рамках *приближения Борна-Оппенгеймера*¹ движение этих частиц можно представить как совокупность *электронного, колебательного и вращательного* движений с учетом их взаимного влияния.

Электронное движение молекулы – это движение электронов, входящих в состав молекулы, относительно ее ядер. Этому движению соответствует энергия E_e , называемая электронной энергией.

Колебательное движение молекулы – это периодическое изменение взаимного расположения ядер. Энергия E_v , соответствующая этому движению, называется колебательной энергией.

Вращательное движение молекулы – это периодическое изменение положения молекулы как целого в пространстве. Энергия E_j , соответствующая этому движению, называется вращательной энергией.

На примере молекулы водорода, являющейся простейшей молекулой, в которой химическая связь осуществляется двумя электронами, познакомимся с методикой квантово-механического определения её электронных состояний. Анализируя решение этой задачи, обсудим механизм химической связи в молекулах.

Схематически строение молекулы водорода, состоящей из двух ядер, обозначенных буквами A и B , и двух электронов, обозначенных цифрами 1 и 2, показано на рисунке 21.1. На рисунке обозначены также расстояния между ядрами (ρ), электроном и ядром ($r_{1A}, r_{1B}, r_{2A}, r_{2B}$) и между электронами (r_{12}).

Оператор Гамильтона для электронной оболочки молекулы водорода запишем в виде:

¹ Приближение Борна – Оппенгеймера – вариант адиабатического приближения уравнения Шрёдингера, при котором в молекулярной системе выделяют и отдельно описывают движение ядер и электронов, так как характерные времена изменения их состояний сильно различаются. В таком приближении волновая функция молекулы может быть представлена в виде произведения электронной и ядерной функций. При этом полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} =$$

$$= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12},$$
(21.1)

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}}$$
(21.2)

– оператор Гамильтона первого электрона в поле ядра А,

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}}$$
(21.3)

– оператор Гамильтона второго электрона в поле ядра В,

$$V_{12} = +\frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}}$$
(21.4)

– оператор энергии межатомного взаимодействия.

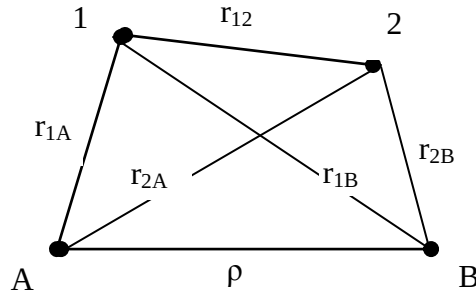


Рисунок 21.1 – Схематическое изображение молекулы водорода

Уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\Psi(1,2) = E(\rho)\Psi(1,2).$$
(21.5)

Функция состояния Ψ является функцией пространственных координат обоих электронов и зависит от межъядерного расстояния ρ молекулы как от параметра.

Данная задача не имеет точного решения, поэтому собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона находят методом последовательных приближений.

Рассмотрим *нулевое приближение*, в рамках которого взаимодействие между отдельными атомами водорода отсутствует, т.е. $\rho \rightarrow \infty$, $r_{1B} \rightarrow \infty$, $r_{2A} \rightarrow \infty$, $r_{12} \rightarrow \infty$; при этом электрон (1) движется в поле ядра А, электрон (2) – в поле ядра В. Тогда гамильтониан рассматриваемой системы упрощается и имеет вид:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2.$$
(21.6)

Уравнение (5) с гамильтонианом в виде (6) принимает вид:

$$[\hat{H}_1 + \hat{H}_2]\Psi_0(1,2) = E(\infty)\Psi_0(1,2).$$
(21.7)

В этом уравнении возможно разделение переменных первого (1) и второго (2) электронов. Поэтому решение уравнения (21.7) представим в виде:

$$\Psi_0(1,2) = \Psi_A(1)\Psi_B(2). \quad (21.8)$$

Если полная энергия электрона 1 в поле ядра A и полная энергия электрона 2 в поле ядра B одинаковы и равны E_0 , то электронная энергия молекулы определяется по формуле

$$E(\infty) = 2E_0. \quad (21.9)$$

После учета выражений (21.8) и (21.9) в (21.7) и выполнения разделения переменных получим два одноэлектронных уравнения:

$$\hat{H}_1 \Psi_A(1) = E_0 \Psi_A(1), \quad (21.10)$$

$$\hat{H}_2 \Psi_B(2) = E_0 \Psi_B(2). \quad (21.11)$$

Если электрон 2 находится у ядра A , а электрон 1 – у ядра B , то вследствие тождественности электронов 1 и 2 получим решение, аналогичное (21.8):

$$\Psi_0(1,2) = \Psi_A(2)\Psi_B(1).$$

Условиям симметрии относительно перестановки электронов удовлетворяют симметричная Ψ_s и антисимметричная Ψ_a функции (смотри лекцию 15) :

$$\begin{aligned} \Psi_s &= C[\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)], \\ \Psi_a &= C[\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)], \end{aligned} \quad (21.12)$$

где C – постоянный множитель.

Полученные функции являются собственными функциями гамильтониана при описании электронного движения молекулы водорода в нулевом приближении. Энергия рассматриваемой системы (молекулы водорода) в нулевом приближении определяется как удвоенная полная энергия электрона в поле ядра, (если взяты одинаковые АО) характерная для уединенного атома:

$$E(\infty) = 2E_0. \quad (21.13)$$

В соответствии с теорией возмущений энергия молекулы в *первом приближении* находится в результате квантово-механического усреднения собственных значений оператора Гамильтона (21.1) по функциям нулевого приближения:

$$E_1 = \int [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] \cdot \hat{H} [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] d\tau, \quad (21.14)$$

где $d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2$ – элементарный объём, выражаемый через дифференциалы пространственных координат первого и второго электронов; $d\tau_1 = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1$, $d\tau_2 = dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2$.

Выражение для постоянной C определяется из условия нормировки функций состояния, представленных в виде (12), с учетом ортонормированности одноэлектронных функций состояния:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}, \quad (21.15)$$

где $S = \int \Psi_A(1)\Psi_B(1)d\tau_1 = \int \Psi_A(2)\Psi_B(2)d\tau_2$ – интеграл перекрывания.

Воспользовавшись далее выражениями (21.1), (21.14) и (21.15) и учитывая уравнения (21.10), (21.11), для энергии электронного движения молекулы водорода в первом приближении получим:

$$E_1 = \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \int [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] [\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12}] \times \\ \times [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}. \quad (21.16)$$

Здесь

$$K = \int \Psi_A(1)\Psi_A(2)V_{12}\Psi_A(1)\Psi_B(2)d\tau_1 d\tau_2 > 0$$

– кулоновский интеграл; его значение равно среднему значению энергии электростатического взаимодействия электронов и положительно;

$$A = \int \Psi_A(2)\Psi_B(1)V_{12}\Psi_A(1)\Psi_B(2)d\tau_1 d\tau_2 < 0$$

– обменный интеграл, характеризующий степень перекрывания одноэлектронных функций, относящихся к различным ядрам молекулы и имеющий отрицательное значение.

Запишем отдельно выражения для электронной энергии молекулы в симметричном (s) и антисимметричном (a) состоянии в первом приближении:

$$E_{1s} = 2E_0 + \frac{K}{1+S^2} + \frac{A}{1+S^2}; \quad (21.17) \\ E_{1a} = 2E_0 + \frac{K}{1-S^2} - \frac{A}{1-S^2}.$$

Проиллюстрируем полученный при расчете электронной энергии результат. Предварительно введем обозначения:

$$\frac{K}{1+S^2} = D_{1s}; \quad \frac{K}{1-S^2} = D_{1a}; \quad \frac{A}{1+S^2} = D_{2s}; \quad \frac{A}{1-S^2} = D_{2a}.$$

Тогда выражения (17) можно представить в виде

$$E_{1s} = 2E_0 + D_{1s} + D_{2s}; \quad (21.18) \\ E_{1a} = 2E_0 + D_{1a} - D_{2a}.$$

Так как $S^2 < 1$, $\hat{E} > 0$ (поэтому $D_{1s} > 0$, $D_{1a} > 0$), $A < 0$ (поэтому $D_{2s} < 0$, $D_{2a} < 0$), взаимное расположение энергетических уровней показано на рисунке 21.2.

Анализируя формулы (21.18) и схему уровней (рисунок 21.2) видим, что $E_{1s} < E_{1a}$, следовательно, E_{1s} – энергия молекулы водорода в основном электронном состоянии, E_{1a} – её энергия в первом возбуждённом состоянии.

Зависимость энергии молекулы в этих состояниях от межъядерного расстояния показана на рисунке 21.3.

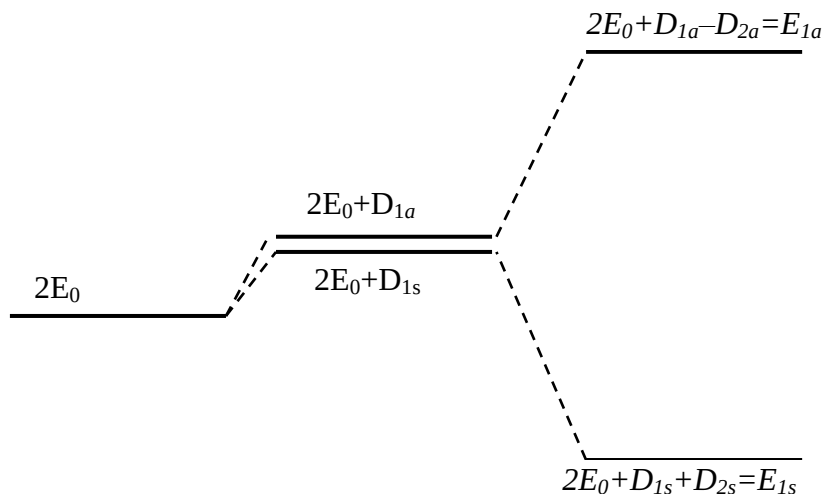


Рисунок 21.2 – Схематическое отображение энергетических уровней молекулы водорода в нулевом и первом приближении

На зависимости энергии молекулы от межъядерного расстояния, соответствующей состоянию, описываемому функцией Ψ_s , имеется область отрицательных значений энергии, соответствующая зоне притяжения атомов и данное состояние молекулы является *устойчивым*. Межъядерное расстояние, при котором энергия молекулы минимальна, называют *равновесным расстоянием*.

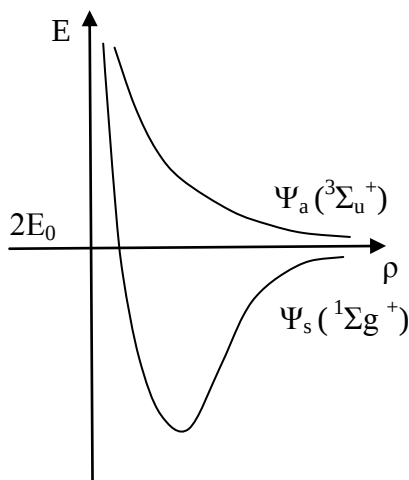


Рисунок 21.3 – Зависимости электронной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния

График зависимости энергии от межъядерного расстояния, соответствующий состоянию с волновой функцией Ψ_a , полностью локализованный в области положительных значений энергии, не имеет минимума. Во всей области межъядерных расстояний атомы водорода взаимно отталкиваются. В соответствии с этим состояние молекулы водорода, описываемое функцией состояния Ψ_a , является *неустойчивым*.

В целом функция состояния φ электронного движения молекулы определяется произведением функции состояния орбитального движения Ψ , рассмотренной выше, и функции состояния спинового движения σ , то есть

$$\varphi = \Psi \cdot \sigma.$$

Так как функция состояния φ должна быть антисимметричной, то в основном состоянии молекулы волновая функция имеет вид:

$$\varphi^{(1)} = \Psi_s \cdot \sigma_a. \quad (21.19)$$

Спиновая функция σ_a соответствует состоянию молекулы, в которой электроны имеют антипараллельные спины. При этом суммарное спиновое квантовое число $S = 0$, мультиплетность состояния $\kappa = 2S+1=1$, и состояние молекулы является синглетным.

Первое возбужденное электронное состояние описывается функцией

$$\varphi^{(2)} = \Psi_a \cdot \sigma_s. \quad (21.20)$$

Спиновая функция σ_s соответствует состоянию молекулы, в котором суммарное спиновое квантовое число $S = 1$ (спины электронов параллельны друг другу). При этом мультиплетность состояния $\kappa = 2S+1=3$, и состояние является триплетным.

Электронные термы молекул. Характеристики электронных термов молекул связаны с характеристиками термов атомов, из которых состоит молекула. Любой атом в молекуле находится в электрическом поле остальных её атомов (внутримолекулярное электрическое поле), которое обуславливает расщепление электронных уровней, аналогичное тому расщеплению, которое характерно для атомов, находящихся в электрическом поле.

Энергетические электронные уровни молекулы определяются ее конфигурацией, то есть совокупностью квантовых чисел, соответствующих состояниям всех электронов молекулы. Систематика электронных уровней и спектров молекул основана на векторной модели молекулы, являющейся обобщением векторной модели атома.

Электрическое поле двух или большего числа атомных ядер, входящих в состав молекулы, не обладает центральной симметрией. Поэтому полный момент импульса электронов в молекуле не сохраняется. Однако для двухатомных, а также линейных многоатомных молекул это поле симметрично относительно оси молекулы OZ, проходящей через ядра атомов. В такой ситуации, пренебрегая слабым спин-орбитальным взаимодействием, можно считать, что сохраняются:

а) проекция на ось OZ суммарного орбитального момента импульса всех электронов молекулы, абсолютная величина которой, выраженная в единицах $\hbar$, равна орбитальному квантовому числу молекулы Λ , принимающему значения 0, 1, 2, ...;

б) суммарный спин всех электронов молекулы, характеризующийся квантовым числом S , которое, как и для атомных спектров, определяет мультиплетность электронного терма молекулы, равную $2S + 1$.

В большинстве случаев классификацию электронных термов двухатомных молекул проводят по значению квантового числа Λ , подобно тому, как это делается при классификации атомных спектров по орбитальному квантовому числу L . Принято следующее обозначение электронных спектров молекулы: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$, где, в зависимости от числового значения $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$, используют прописные буквы греческого алфавита, $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$, обозначающим термы, аналогичные атомным термам $S, P, D, F, \dots$.

Квантовое число

$$\Omega = \Lambda + \Sigma,$$

где квантовое число Σ характеризует проекцию спина молекулы на ее ось и пробегает $(2S + 1)$ значений: $S, S - 1, \dots, -S$ (не путать число Σ с Σ -состоянием молекулы при $\Lambda = 0$).

Симметрия двухатомной молекулы допускает не только поворот вокруг оси OZ молекулы, но и отражение в плоскости, проходящей через эту ось (например, в плоскости YOZ, то есть замену координат x_i на $-x_i$). При этом энергия молекулы не изменяется, а новое состояние не тождественно исходному, так как изменяется знак проекции орбитального момента импульса молекулы на ось OZ. Поэтому все состояния молекулы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены.

Если $\Lambda = 0$ (Σ -терм), при отражении в плоскости YOZ состояние молекулы не изменяется, так что Σ -терм не вырожден. При отражении волновая функция Σ -терма может только умножаться на +1 или на -1 (в результате двух последовательных отражений волновая функция не меняется).

Двухатомная молекула с одинаковыми атомными ядрами обладает центром симметрии, лежащим между ядрами. Если этот центр принять за начало координат, то при изменении знака координат всех электронов и сохранении координат ядер энергия системы не изменяется, а у волновой функции знак или изменяется (нечетная функция), или не изменяется (четная функция). Соответственно электронные термы делят на нечетные (u -термы) и четные (g -термы). Четность терма обозначается нижним индексом u или g – на месте символа Ω в спектроскопической записи терма. Для подавляющего большинства двухатомных молекул основным термом является терм $^1\Sigma^+$, а для молекулы, состоящей из одинаковых атомов, – терм $^1\Sigma_g^+$.

Запишем обозначения состояний, полученных для молекулы водорода, пользуясь спектроскопической классификацией.

Так как атомы водорода, образующие молекулу, находятся в основном состоянии, их орбитальные квантовые числа одинаковы: $L_1 = L_2 = 0$.

Следовательно, орбитальное квантовое число молекулы в обоих электронных состояниях равно нулю ($L = 0$). При этом квантовое число проекции орбитального момента импульса молекулы $\Lambda = |m_L| = 0$, и состояния обозначаются символом Σ .

Обе волновые функции молекулы водорода симметричны относительно любой плоскости, проходящей через ось молекулы, и обозначение соответствующих состояний дополняется верхним индексом «плюс»: Σ^+ . Функция Ψ_s симметрична по отношению к перестановке ядер, т.е. симметрична относительно центра инверсии, и обозначается Σ_g^+ , функция Ψ_a – антисимметрична относительно центра инверсии и обозначается Σ_u^+ .

С учетом мультиплетности электронных состояний получаем:

а) основным электронным состоянием молекулы водорода является состояние $^1\Sigma_g^+$ с энергией E_{1s} , пространственное распределение электронной плотности в котором описывается функцией Ψ_s ;

б) первое возбужденное электронное состояние молекулы обозначается $^3\Sigma_u^+$, ему соответствует энергия E_{1a} , и пространственное распределение электронной плотности в этом состоянии описывается функцией Ψ_a (рисунок 21.3).

Воспользуемся формулами (21.12) и выразим плотность вероятности обнаружения электронов (то есть электронную плотность) в окрестности ядер молекулы водорода.

$$\begin{aligned} \omega &\cong |\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)|^2 = \\ &= \Psi_A^2(1)\Psi_B^2(2) + \Psi_A^2(2)\Psi_B^2(1) \pm 2\Psi_A(1)\Psi_B(1)\Psi_A(2)\Psi_B(2). \end{aligned}$$

Первые два слагаемых соответствуют плотности вероятности нахождения каждого из электронов в отдельных атомах водорода. Третье слагаемое описывает дополнительную плотность вероятности, обусловленную перекрыванием Ψ -функций ($\Psi_A(1)\Psi_B(1)$) и ($\Psi_A(2)\Psi_B(2)$) электронов в межъядерной области.

Как видим, в состоянии, описываемом функцией Ψ_s , электронная плотность в межъядерной области увеличивается за счет перекрывания Ψ -функций, что и приводит образованию химической связи.

В антисимметричном состоянии молекулы (Ψ_a) электронная плотность в межъядерной области уменьшается по сравнению с электронной плотностью изолированных атомов; поэтому атомы отталкиваются, и химическая связь не образуется. Таким образом, информация, полученная об электронных переходах и электронных состояниях молекул, является основой для анализа природы химической связи в них.

Презентации:

[Краткая история развития теории химической связи и квантовой химии в лицах](#)

[Адиабатическое приближение](#)

[Приближение молекулярных орбиталей и метод Хартри – Фока – Рутана](#)

Лабораторная работа:
[Спектр поглощения молекулы йода](#)

Компьютерная симуляция [«Молекулярные орбитали молекулы метана»](#)