

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Кафедра квантовой химии

Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.

Лекция 7. Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие.

Цирельсон В.Г. , Бобров М.Ф. «Квантовая химия молекул».

Москва 2007 г.

Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие

Квантовая механика описывает свойства многоэлектронных систем и их взаимодействия с помощью волнового уравнения Шредингера и различных операторов.

Оператора химической связи не существует!

Эмпирическая химия:

- все тела состоят из взаимодействующих атомов (Демокрит, Дальтон);
- свойства (сорт или тип) атомов определяют картину их взаимодействия.

Для разработки теоретических основ создания веществ с требуемыми свойствами необходимо понимать, как свойства атомов (или фрагментов) определяют свойства системы в целом.

Виды межатомных взаимодействий характеризуются весьма широким диапазоном энергий: 1- 1000 кДж/моль их принято (приближенно) делить по типам химических связей: выделяют *ионные, ковалентные, металлические, донорно-акцепторные и водородные связи, а также невалентные и специфические взаимодействия.*

Важную роль в теории химической связи играет анализ

электронной плотности,

анализ особенностей которой и позволяет разделить химическую

связь по типам:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = \left\langle \Psi \left| e \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle =$$

$$= e \int \dots \int_{\mathbf{r}_1, s_1} \dots \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) \times \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) d\mathbf{r}_1 ds_1 \dots =$$

$$= Ne \int \dots \int_{\mathbf{r}_1, s_1} \dots \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_0) d\mathbf{r}_1 ds_1 \dots$$

$e \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ – оператор локальной плотности электрона в точке \mathbf{r}_i . ЭП зависит только от координат рассматриваемых точек пространства \mathbf{r} .

Говоря о химической связи, будем подразумевать взаимодействия

между атомами внутри стабильных систем, находящихся в

равновесии (энергии 100-1000 кДж/моль). Все остальные

взаимодействия будут определяться как межатомные (или

межмолекулярные) взаимодействия.

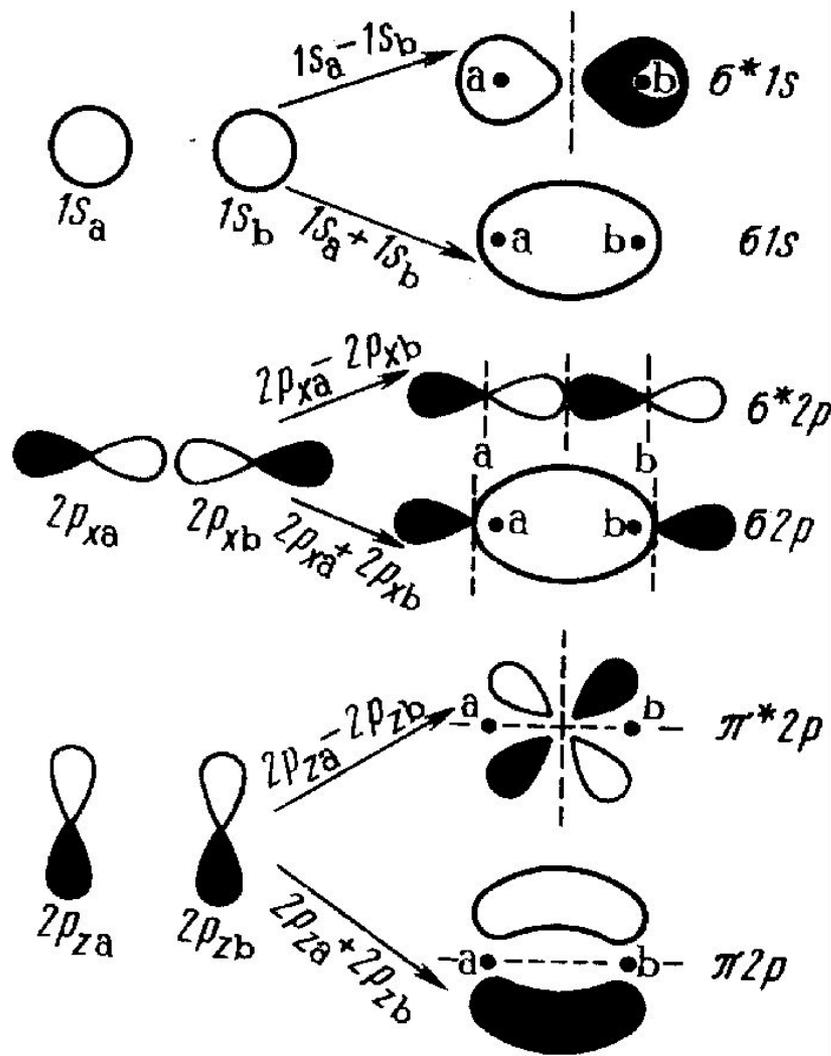
Орбитальная картина химической связи

Конструктивная и деструктивная интерференция орбиталей

Образование химической связи происходит в результате электростатического взаимодействия электронов и ядер, перекрывания атомных электронных облаков и действия квантово-механических эффектов интерференции волновых функций, электронной делокализации и обмена.

В теории МО химическая связь описывается с помощью связывающих, антисвязывающих (разрыхляющих) и несвязывающих орбиталей, число и тип которых определяется принципом Паули.

Приближение МО ЛКАО: МО формируются в результате перекрывания АО. Интерференция АО может носить как конструктивный (перекрывание АО в фазе), так и деструктивный (перекрывание АО в противофазе) характер.



Разрыхляющие МО
имеют на 1
узловую
поверхность
больше, чем
соответствующие
связывающие МО.

Рис. 4.16. Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из АО. Пунктиром показаны узловые плоскости, зачернены отрицательные угловые части

Несвязывающие МО формируются преимущественно из орбиталей атомного характера: эти орбитали описывают, например, остовные электроны и неподеленные электронные пары.

В многоатомных системах одна и та же МО может иметь как связывающий, так и разрыхляющий характер в разных точках пространства, в зависимости от природы перекрывания соответствующих АО.

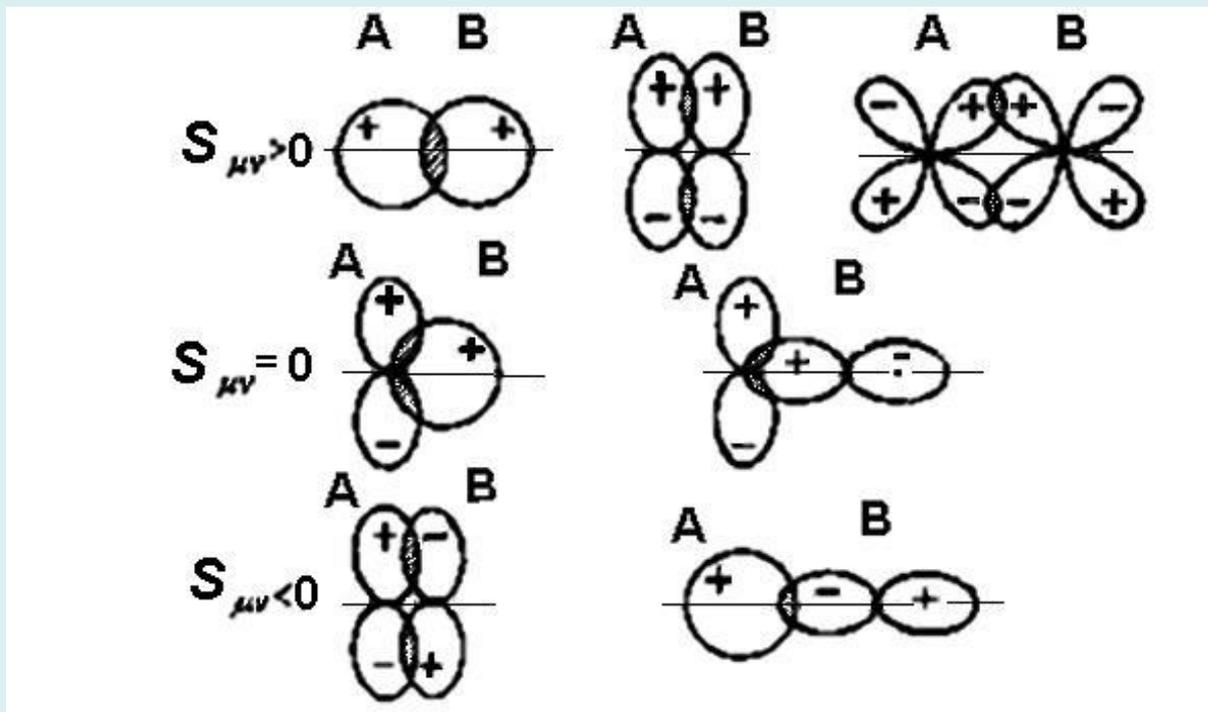
Молекулярные орбитали и их симметричная классификация.

Цель квантово-химического расчета - вычисление МО, а затем - характеристик молекул и химическая трактовка результатов. Рассмотрим МО двухатомных молекул, составленных из элементов второго периода периодической таблицы.

Минимальный ЛКАО базис состоит из 1s, 2s и 2p валентных АО, по пять АО на каждый атом. Коэффициенты $c_{i\mu}$ - решения секулярного уравнения 10-го порядка \rightarrow 10 различных МО, заполнение которых определяется числом электронов в молекуле. В каждой МО гомоядерной двухатомной молекулы несколько коэффициентов велики (обычно 6 два), остальные равны нулю или близки к нему

Чтобы АО входили в МО с большим вкладом, необходимо выполнение следующих условий:

- 1) энергии АО должны быть сравнимы по величине;
- 2) АО должны иметь отличное от нуля перекрывание, т. е. обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы.



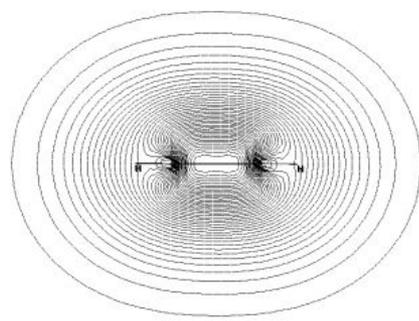
Взаимная симметрия орбиталей и участие s- и p-АО в образовании химических связей.

Рассмотрим основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул первого периода.

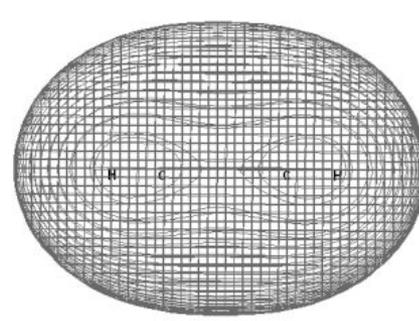
Классификация и обозначения МО гомоядерных молекул.

Принимаются во внимание:

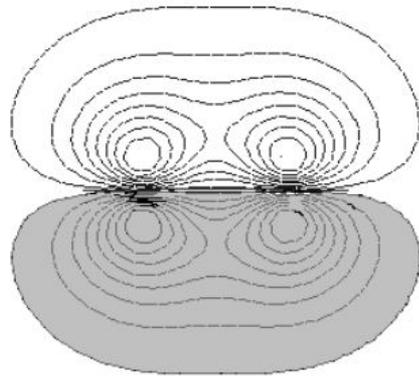
- 1) симметрия МО относительно оси молекулы;**
- 2) симметрия МО относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы;**
- 3) тип АО, в которые переходят МО при росте межъядерного расстояния;**
- 4) симметрия МО относительно центра инверсии молекулы.**



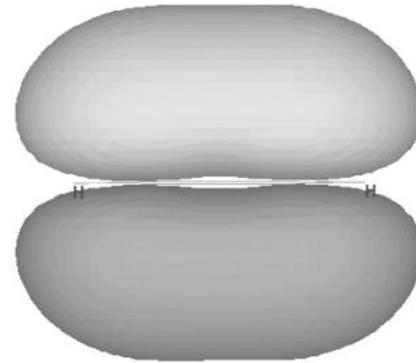
А



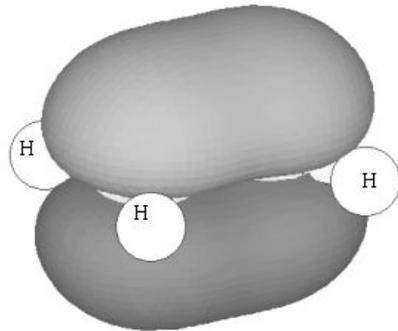
Б



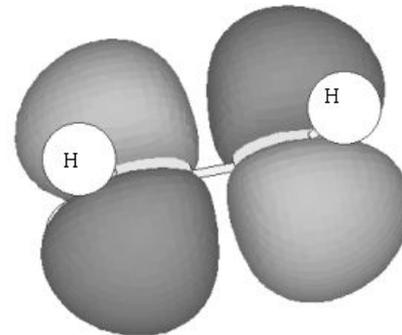
В



Г



Д



Е

Молекулярные орбитали этилена. А - связывающие σ -орбитали: карта в плоскости молекулы; Б - пространственное представление связывающих σ -орбиталей; В, Г, Д, Е - карты и пространственное представление связывающих π - и разрыхляющих π^* -орбиталей

Характеристики молекулярных орбиталей гомоядерных молекул, построенные из 1s-, 2s- и 2p-атомных орбиталей

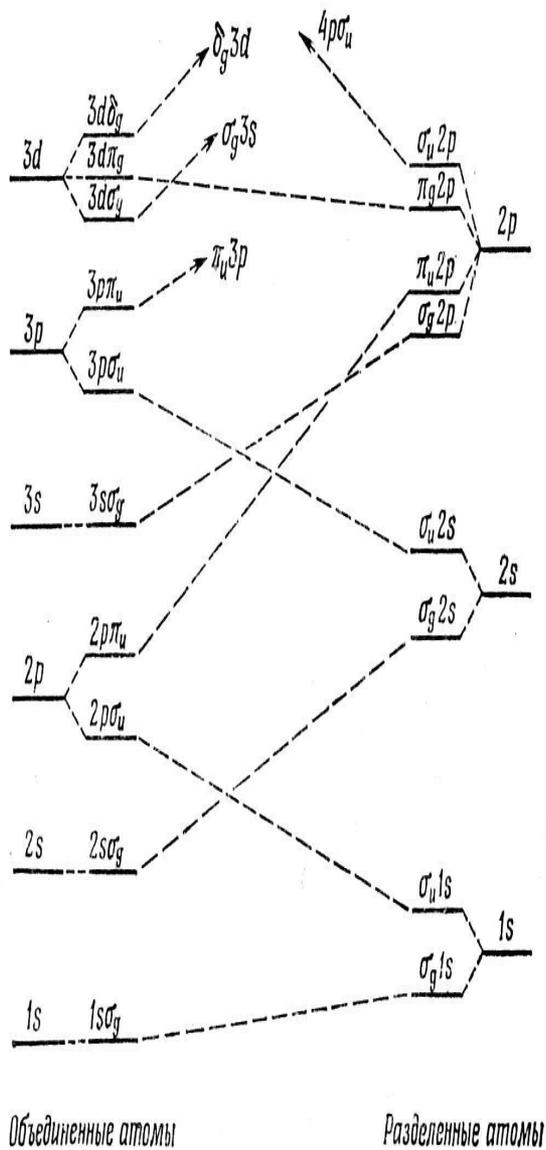
Комбинация АО	Символ, показывающий значение проекции момента импульса	Инверсия	Связевые свойства
$1s_a + 1s_b$	σ	g	Связывающая
$1s_a - 1s_b$	σ	u	Разрыхляющая
$2s_a + 2s_b$	σ	g	Связывающая
$2s_a - 2s_b$	σ	u	Разрыхляющая
$2p_{za} + 2p_{zb}$	σ	g	Связывающая
$2p_{za} - 2p_{zb}$	σ	u	Разрыхляющая
$2p_{xa} + 2p_{xb}$ } $2p_{ya} + 2p_{yb}$ }	π	u	Связывающая
$2p_{xa} - 2p_{xb}$ } $2p_{ya} - 2p_{yb}$ }	π	g	Разрыхляющая

МО, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы, называют σ -орбиталями, антисимметричные относительно такого отражения МО называют π -орбиталями.

МО двухатомных молекул характеризуются квантовым числом λ , определяющим величину проекции орбитального момента электрона на молекулярную ось (λ аналогично квантовому числу m в атоме). МО с $\lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными, т. к. проекция момента на ось молекулы равна $\pm\lambda\hbar$. Для σ -МО $\lambda=0$, для π -МО $\lambda=1$. Имеются МО с $\lambda=2, 3, \dots$, соответственно, δ -, ϕ -, ...МО.

Все МО характеризуются индексами g (gerade - четный) и u (ungerade - нечетный), указывающими, инвариантна МО (g) или меняет знак (u) при инверсии относительно центра симметрии. Четность и нечетность МО определяют электронные переходы: возможны $u \leftrightarrow g$ и невозможны $u \leftrightarrow u$ и $g \leftrightarrow g$.

Антисвязывающие (разрыхляющие) МО антисимметричны относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Их обозначают знаком *: σ^* , π^* , δ^* и т. д.



Корреляционная диаграмма МО

гомеядерных двухатомных молекул

МО определяется также типом АО, из которых она построена и в которые переходит при увеличении межъядерного расстояния. Например, запись $\sigma 1s$ означает, что данная σ -МО построена из $1s$ -АО и переходит в них при $R_{ab} \rightarrow \infty$ (состояние разъединенного атома).

Полезно, в какую АО переходит данная МО при слиянии ядер (состояние объединенного атома).

Диаграмма, показывающая, в какие состояния объединенного и разъединенных атомов переходит данная МО при изменении межъядерного расстояния, называют корреляционной диаграммой. При ее построении необходимо учитывать правило непересечения Вигнера—Неймана: уровни одинаковой симметрии, например, σ , π , ...

Расчеты и молекулярная спектроскопия дают следующий порядок энергий МО для двухатомных молекул, построенных из атомов первого и второго периодов:

$$\sigma_g 1s < \sigma^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma^* 2s < \pi_{zu} 2p = \pi_{yu} 2p < \sigma_g 2p < \pi_g 2p = \pi_g^* 2p < \sigma^* 2s$$

МО $\sigma_g 2p$ и вырожденные МО $\pi_{z(y)u} 2p$ имеют близкие энергии и могут меняться местами в зависимости от конкретной молекулы.

Электронные конфигурации двухатомных молекул

Электронная конфигурация показывает как размещены электроны на МО с учетом принципа Паули. Рассмотрим электронные конфигурации гомоядерных молекул типа A_2 , построенных из элементов первого и второго периодов.

Кратность связи P по Герцбергу

$$P = (n - n^*)/2,$$

n и n^* - число электронов на связывающих и разрыхляющих МО.

Молекула H_2 - 2 электрона на связывающей $\sigma 1s$ -МО образуют простую связь ($P=1$). Конфигурация основного состояния этой молекулы $(\sigma 1s)^2$. Распределение ЭП в молекуле H_2 симметрично относительно центра межъядерного расстояния. Такая связь называется ковалентной.

Молекула He_2 $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$ имеет 2 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, которые в сумме формально не дают связи. В основном состоянии не наблюдалась. Возбужденные состояния He_2 стабильны и спектроскопически наблюдались. Ион He_2^+ устойчив, его энергия диссоциации и равновесное расстояние близки аналогичным характеристикам H_2 .

Молекула Li_2 $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2$ - 2 связывающих электрона образуют ординарную связь с симметричным распределением электронов. Молекула Li_2 стабильна, равновесное расстояние 2,67 Å из-за экранирования ядра внутренними электронами это намного больше, чем в H_2 . $1s$ -АО лития перекрываются незначительно, поэтому энергия $\sigma 1s$ -МО близка к энергии $1s$ -АО, а сумма распределений связывающей и разрыхляющей МО практически совпадает с простым наложением атомных плотностей. у $1s$ электроны называются основными или внутренними.

Молекула Be_2 $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2$ экспериментально не обнаружена (возбужденные состояния наблюдались спектроскопически).

Молекула B_2 стабильна. В основном состоянии π -МО вырождены ($\pi_y 2p = \pi_z 2p$), расположение электронов таково, что мультиплетность со

Молекула C₂ $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\pi_z 2p)$ характеризуется двойной связью. Энергии $\pi 2p$ - и $\sigma 2p$ -МО близки по величине, однако именно такая конфигурация отвечает экспериментально установленному диамагнетизму молекулы C₂.

Молекула N₂ (6 валентных связывающих электрона) имеет конфигурацию $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$ - тройная связь :N≡N:.

Молекула O₂ $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1$.

Спектроскопия $(\sigma 2p)$ -МО в O₂ (и в F₂) лежит ниже $(\pi 2p)$ -МО и 4 связывающих валентных электрона образуют двойную связь. 2 электрона на $\pi^* 2p$ МО имеют параллельные спины (триплетное состояние) и молекула O₂ имеет магнитный момент - метод МО просто объясняет парамагнетизм молекулы O₂.

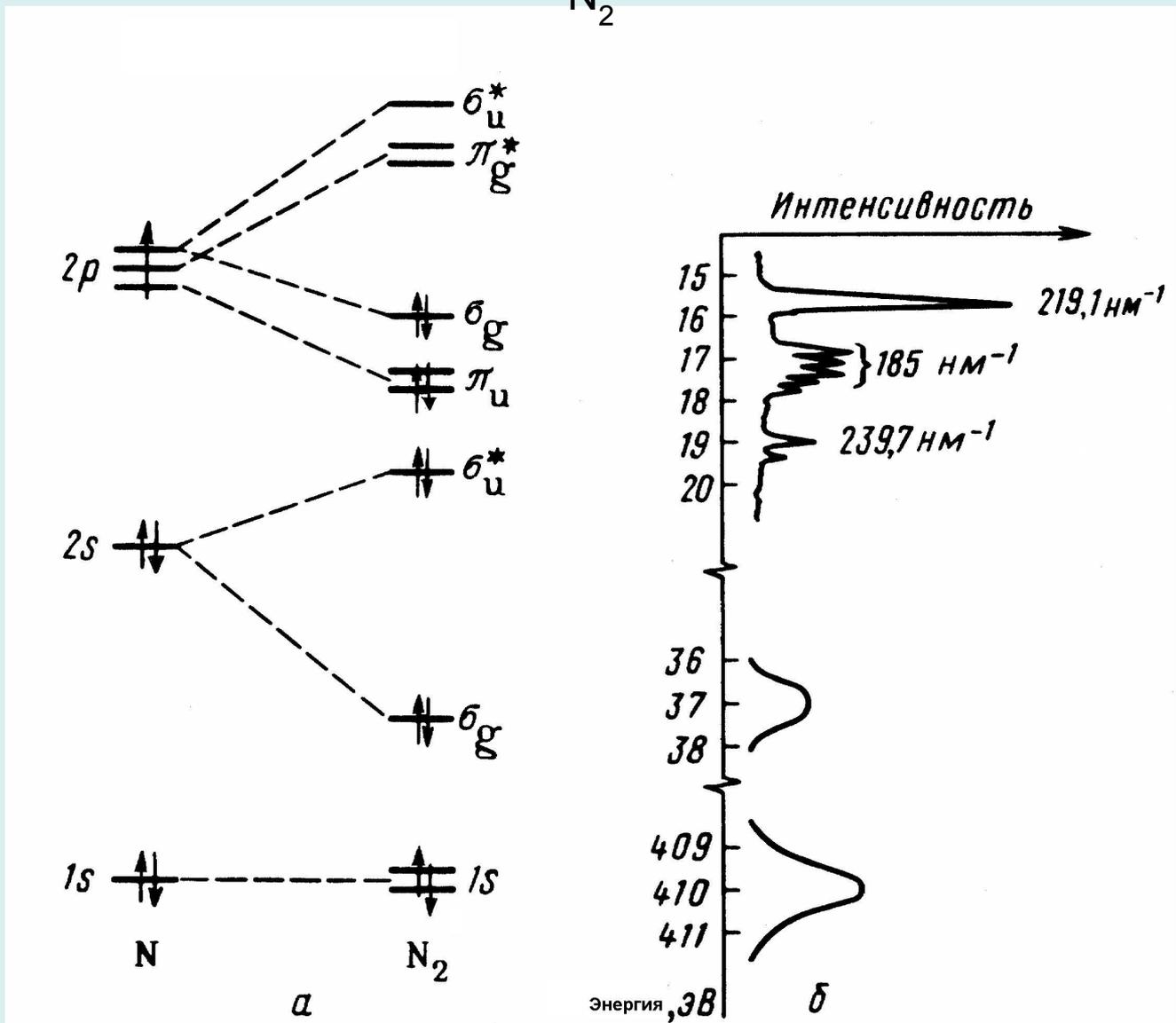
Молекула F₂ имеет конфигурацию $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^4$

т. е, в ней реализуется ординарная σ -связь.

Молекула Ne₂, имеющая формально нулевую кратность связи, нестабильна.

Диаграмма энергетических уровней (а) и фотоэлектронный спектр (б) молекулы

N_2



Характеристики основного состояния гомоядерных молекул *

Молекула	Кратность связи P	D_e , эВ	R_e , Å	Молекула	Кратность связи P	D_e , эВ	R_e , Å
H ⁺	1/2	2.8	1.06	C ₂	2	6.4	1.24
H ₂	1	4.75	0.74	N ₂ ⁺	2 1/2	8.9	1.12
He ₂ ⁺	1/2	3.0	1.08	N ₂	3	9.9	1.10
He ₂	0	—	—	O ₂ ⁺	2 1/2	6.6	1.12
Li ₂	1	1.13	2.67	O ₂	2	5.2	1.21
Be ₂	0	—	—	F ₂	1	1.4	1.42
B ₂	1	3.0	1.59	Ne ₂	0	-	-

* D_e - энергия диссоциации, R_e - равновесное межатомное расстояние.

Полная энергия молекулы не является критерием связывающих или разрыхляющих свойств МО: те и другие уменьшают полную энергию молекулы.

Схема заполнения валентных молекулярных орбиталей в гомоядерных двухатомных молекулах.

Молекула	Li_2	(Be_2)	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Схема валентных МО	$\sigma_g^* 2p_x$ $\pi_g^* 2p_z \quad \pi_g^* 2p_y$ $\sigma_g 2p_x$ $\pi_u 2p_y \quad \pi_u 2p_z$ $\sigma_u^* 2s$ $\sigma_g 2s$						
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1
Длина связи, А	2,67	—	1,59	1,24	1,10	1,21	1,42
Энергия связи, кДж/моль	110	—	272	602	941	493	138

Электронные конфигурации гетероядерных молекул типа АВ

Молекула LiH – простейшее гетероатомное соединение с энергией связи, лежащей между энергиями связи Li_2 и H_2 . Два $1s$ электрона Li образуют несвязывающую (остовную) МО, экранирующую ядро Li, тогда как $2s$ АО Li и $1s$ H, перекрываясь в фазе, образуют связывающую σ_s -МО, обеспечивающую ординарную связь. Ядро H сильнее притягивает электроны, в результате чего молекула приобретает дипольный момент $5,9D$ (D - единица измерения дипольного момента 1 Дебай, равная $3,3556 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Такие связи с асимметричным распределением электронной плотности и дипольным моментом называются ионными (частично ионными, полярно-ковалентными) связями.

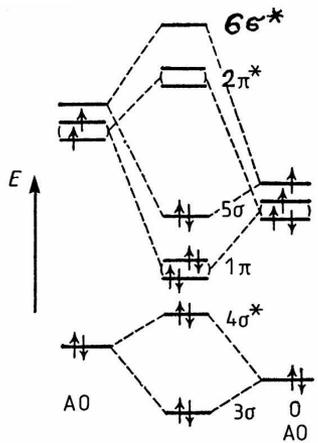
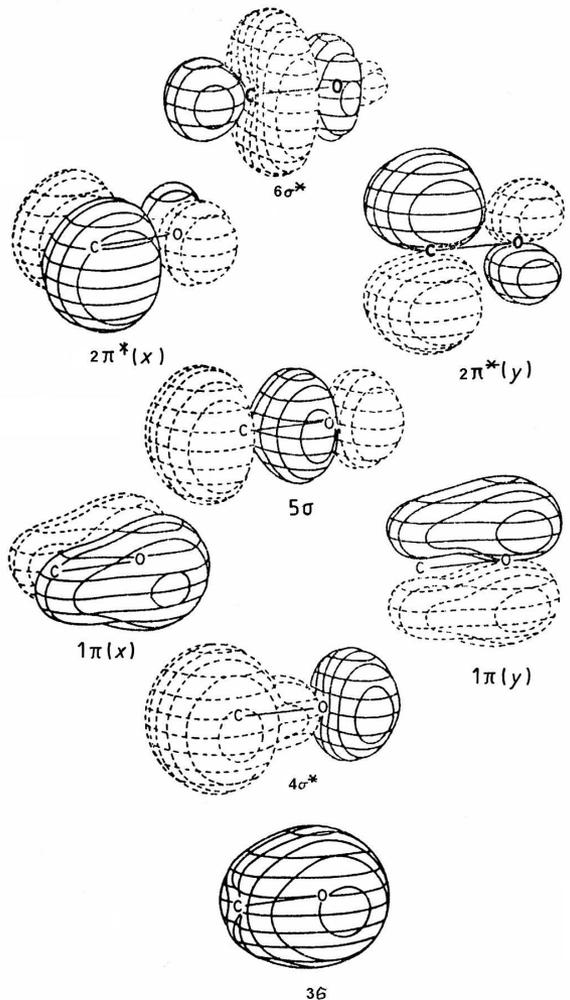
Молекула HF имеет электронную конфигурацию, где только одна орбиталь $\sigma_{sH}2p_{xF}$ - молекулярная: остальные сохраняют свой атомный характер и образуют остов атома F. Электроны несколько смещены к атому F (дипольный момент равен $1,8 D$) и связь в молекуле HF – полярно-ковалентная (частично ионная) ординарная.

Молекула LiF также имеет только одну связывающую МО $\sigma_{sLi}2p_{xF}$. Электроны сильно смещены к атому F (дипольный момент равен $6,3 D$) и связь в молекуле LiF – ионная ординарная.

Электронные конфигурации и характеристики связи некоторых гетероядерных молекул

Молекула	Валентная электронная конфигурация	Длина связи, Å	Кратность связи	D_e^* , эВ
LiH	$(2s_{Li}1s_H)^2$	1,595	1	1,5
HF	$(2s_F)^2(2p_{yF})^2(2p_{zF})^2(\sigma_{sH-2p_{zF}})^2$	0,917	1	4,4
LiF	$(1s_{Li})^2(2s_F)^2(2p_F)^2(2p_F)^2(\sigma_{sLi-p_xF})^2$	1,564	1	4,1
CN	$(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^1$	1,172	2,5	8,2
CO	$(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$	1,128	3	11,1
NO	$(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi^* 2p)$	1,151	2,5	7,0

Молекула CO имеет тройную связь с небольшим смещением электронов к атому O: ее дипольный момент равен -0.122 D. Электронная конфигурация этой молекулы, изоэлектронной молекуле N₂, может быть также записана в виде $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$, когда МО каждого типа нумеруются по мере возрастания их энергии. На рис. приведена схема уровней энергии валентных МО молекулы CO и их пространственное распределение. Как видим, энергетические характеристики однозначно связаны с пространственной организацией МО.



Пространственное распределение валентных молекулярных орбиталей молекулы CO и соответствующая им диаграмма энергетических уровней

Анализ заселенностей орбиталей по Малликену

Понятие о порядках связей и зарядах

Как количественно оценить вклады различных АО в МО?

Матрица плотности или матрица зарядов-порядков связей P с элементами

$$P_{\mu\nu} = c_{i\mu} c_{iv}$$

(суммирование ведется по занятым МО). Электронная часть энергии молекулы с закрытыми оболочками:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \left\{ h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \right\}$$

Матрица плотности описывает распределение электронной плотности по молекуле в орбитальном приближении следующим образом (закрытые оболочки):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu} c_{j\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r})$$

Выделим вклады АО атомов A и B :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha \in I} \sum_{\beta \in J} P_{\alpha\beta} \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \chi_{\beta}(\mathbf{r})$$

Здесь индексы I и J нумеруют атомы, а α и β - АО, принадлежащие этим атомам.

Интегрируя левую и правую части, имеем:

$$N = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J) = 2 \sum_I \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I, I) + 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J)$$

(интеграл перекрывания $S_{\alpha\beta}(I, J) = 1$, если $\alpha = \beta$, $I = J$). Полное число электронов молекулы N в приближении МО ЛКАО оказывается формально распределенным по атомам и связям между ними.

$2P_{\alpha\alpha}(I, I)$ - электронная заселенность орбитали α , centered на атоме A ,

$2P_{\alpha\beta}(I, J)S_{\alpha\beta}(I, J)$ есть электронная заселенность перекрывания орбиталей α и β , centered на атомах I и J .

Малликен: оценим электронные заселенности атомов, деля заселенности перекрывания АО между рассматриваемой парой атомов поровну. Тогда полное число электронов, приписываемое атому I , равно

$$Q_I = 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta}^{I < J, \alpha < \beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J)$$

Эффективный заряд атома I вычисляется как разность

$$q_I = Z_I - Q_I,$$

где Z_I - атомный номер атома I .

Полная межатомная электронная заселенность связи

$$q_{IJ} = 2P_{\alpha\beta}(I,J)S_{\alpha\beta}(I,J), \alpha \in I, \beta \in J.$$

характеризует прочность связи между парами атомов I и J в молекуле.

Анализ заселенностей орбиталей по Малликену дает лишь приближенную оценку распределения заряда по молекуле:

- 1) получаемые величины зависят от используемых метода и базиса, а деление электронов между атомами без учета их природы неправомерно.
- 2) в ортогональном базисе все электроны оказываются формально распределенными только между атомами: в этом случае говорят об анализе электронных заселенностях по Лёвдину.

Величины $2P_{\alpha\alpha}$, следуя Коулсону, называют *орбитальными зарядами*, а $2P_{\alpha\beta}$ - *орбитальными порядками связей*: отсюда и происходит название матрицы **P**. Знак $2P_{\alpha\beta}$ определяет конструктивная или деструктивная интерференция имеет место при взаимодействии данной пары АО. Полный порядок связи между атомами находят как сумму вкладов от перекрывания соответствующих АО.

Иллюстрация к разделению между атомами орбитальных вкладов в электронную плотность (молекула CO в минимальном базисе)

