Лекція №6

Теорія молекулярного зв’язку. Адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера

План

1. Молекула, потенціальна поверхня, рівноважна конфігурація.
2. Адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера.
3. Два методи теорії будови молекули. Основні положення та недоліки методу валентних зв’язків.
4. Молекулою називається частинка даної речовини, що

володіє його хімічними властивостями і здатна до самостійного існування.

Внутрішню енергію молекули можна уявити у вигляді суми електронної енергії (electronic) ( електростатична енергія ядер та електронів, що рухаються у їх полі) коливальної енергії (vibration) (коливання ядер біля положення рівноваги ) та обертальної енергії ( rotation) (обертання молекули навколо осі, що проходить через центр мас).

E = Ee + Eν + Rr

А хвильову функцію – у вигляді похідної хвильових функцій, що описує ці три види руху

Ψ = ψе\*ψν\*ψr

1. Оскільки швидкість руху важких ядер на багато менше швидкості руху

легких електронів, то у кожний даний момент часу наближено можна розглядати рух електронів у полі нерухомих ядер. При R→∞ атоми не взаємодіють. По мірі зближення починається перекривання хвильових функцій атомів, при цьому притягання переважає над відштовхуванням і відбувається утворення молекули.

 При R=Re потенціальна крива двохатомної молекули має мінімум, що відповідає рівноважному стану молекули з енергією E(Re). При подальшому зближенні внаслідок принципу Паулі різко зростає міжатомне відштовхування.

Різниця між сумарною енергією не взаємодіючих атомів ∑ Еат 4Е(Re) називають енергією хімічного зв’язку або енергією дисоціації молекули, відрахованої від мінімуму потенціальної кривої та позначають De ( глибина потенціальної ями ).

De = ∑ Еат - Е(Re) = E(∞) - Е(Re)

Для багатоатомної молекули Е є функцією вже не однієї, а просторових координат, що описують взаємне розміщення молекул та її можна подати у вигляді багатомірної поверхні. Мінімум на такій потенціальній поверхні відповідає певному відносному розміщенню ядер у просторі – рівноважній конфігурації молекули.

Якщо потенціальна поверхня має декілька мінімумів, то для молекули можливі декілька ізомерів, що відрізняються параметрами рівноважної конфігурації та енергій.

Якщо мінімуму на потенціальній поверхні нема, дана система нестабільна, при будь-якому розміщенню ядер вона розпадається на не взаємодіючі атоми. Таким чином молекула – це фізично стійка система з декількох ядер та електронів, стан якої описується потенціальною кривою (поверхнею з мінімумом).

1. МВЗ (метод валентних зв’язків) передбачає, що молекула складається з атомів, і для пояснення електронної будови молекули застосовуються орбіталі, що складають її атоми історично. ВЗ – метод походить з робіт Гайтлера та Лондона, в яких було вирішено рівняння Шредінгера для молекули водню. Хвильву функцію Гайтлер та Лондон склали у вигляді

Ψ = Х1(1)Х2(2) + Х1(2)Х2(1)

Лінійною комбінацією похідних атомних орбіталей електрона 1 у полі першого ядра Х1(1) та електрона 2 у полі другого ядра Х2(2), і ( в силу тотожності та нерозрізненості електрони (1) та (2) можна поміняти місцями) електрона 2 у полі першого ядра Х1(2) та електрона 1 у полі другого ядра Х2(1).

При цьому виявилось, що в області між ядрами у молекулі Н2 електронна густина вища, ніж просте накладання електронної густини атомів.

Ця підвищена густина електронного заряду між ядрами втримує їх разом, оскільки перебування двох електронів у полі двох ядер енергетично вигідніше знаходження кожного з них у полі одного ядра. Пара електронів, яка стала загальною двом ядрам, обумовлює хімічний зв'язок у молекулі.

Так як функція Ψ Гайтлера-Лондона симетрична, то з принципу Паулі слідує, що утворення молекули Н2 з такою функцією можливе тільки, якщо спіни електронів антипаралельні. Повна хвильова функція Ψмол, враховуюча ще й спіни електронів, буде при цьому антисиметричною по відношенню до перестановки електронів.

Якщо два атоми мають електрони з паралельними спінами, то система повинна описуватись іншою координатною хвильовою функцією

Ψ = Х1(1)Х2(2) - Х1 (2)Х2(1)

І при цьому електронна густина між ядрами знижена, внаслідок чого виникає відштовхувальний стан, молекула Н2 не утворюється.

Обмін електронами з паралельними спінами приводить до відштовхування – обмінне відштовхування.

Обмін електронами з антипаралельними спінами приводить до притягання.

Використовують вираз «обмінні сили» відштовхування та притягання. Результати робіт Гайтлера та Лондона були узагальнені та розповсюджені на багатоатомні молекули у ВЗ-методі, у якому передбачається, що:

1. Хімічний зв'язок утворюється парою електронів з антипаралельними спінами, локалізований між двома атомами ( теорія локалізованих пар).
2. Число зв’язків, які утворюються даним атомом з іншими атомами (валентність) дорівнює числу неспарених електронів зовнішньої електронної оболонки в основному та збудженому станах.
3. Просторова орієнтація валентності визначається ортогональністю атомних орбіталей центрального атома, що бере участь в утворенні зв’язку, наприклад, рх та ру атомні орбіталі кисню взаємно перпендикулярні.
4. Адитивність енергії зв’язку та інших властивостей є наслідком локалізації пари електронів між двома атомами, що утворюють зв'язок: молекула розглядається як сума окремих зв’язків, звідси і властивості молекули – сума властивостей зв’язків.
5. Валентно-насичені молекули між собою хімічно сполучені за рахунок донорно-акцепторного механізму взаємодії. Така взаємодія обумовлена наявністю вакантної атомної орбіталі в одному з атомів акцептора та неподіленої пари електронів на атомній орбіталі одного з атомів молекули донора. Донорно-акцепторний зв'язок за своєю природою ковалентний, так як здійснюється парою електронів спільною для двох атомів.

**Недоліки МВЗ**

Просто наближення локалізованих пар невзмозі пояснити:

1. Гібридизацію атомних орбіталей;
2. Утворення хімічних сполук інертних газів з галогенами (ХеF6, XeOF2);
3. Структуру сендвічевих сполук, таких як феррацен

1. Геометрію рівноважних конфігурацій ряду молекул, наприклад відмінність у конфігураціях LiO2 та H2O.
2. Хімічний зв'язок у молекулах з браком електронів, наприклад у дибо рані В2Н6, де 12 електронів забезпечують за схемою парних взаємодій: 8 зв’язків.

1. Ланцюги та званих спряжених зв’язків –С=С-С=С-С= та структуру та характер зв’язку у молекулах ароматичних сполук (бензолу та його похідних).

*Доповнення до до п.2*

Наближення Борна-Оппенгеймера – варіація адіабатичного наближення рівняння Шредінгера у квантовій мехінаці. Метод аналізу молекулярних схем.

Маса ядра значно перевищує масу електрона, внаслідок чого швидкість руху ядер мала по відношенню до швидкості руху електрона. В результаті повільно рухаючися ядра утворюють електростатичне поле, в якому з набагато більшою швидкістю рухаються електрони, що встигають під лаштуватися до будь-якої зміни координат ядер. Тому у наближенні вважають ядра фіксованими та розглядають тільки рух електрону. Мовою квантової механіки це еквівалентно припущенню, що повна хвильова функція молекули може бути виражена у вигляді похідної електронної та ядерної функцій:

Ψ (r, R) = Ψel (r, R)\* Ψпис (R) (1)

Наближення Борна-Оппенгеймера є істотним для КХ. У цьому наближенні повна енергія молекули являє собою суму електронної енергії, обчисленої при фіксованій конфігурації ядер, та коливально-обертальної енергії ядер

Е = Еel + Eпис  (2)

Рівняння Шредінгера для молекули з N ядрами та n електронами та хвильовою функцією наближено має вигляд



ћ – стала Дірака (h/2π)

Vпис,пис – енергія відштовхування ядер

Vпис,el – енергія притягання електронів до ядер

Vel,el – енергія відштовхування електронів





Електронна функція Ψ(r, R) визначається як власна функція оператора Нel

Hel Ψel(r,R) = Eel Ψel (r,R) (4)

де Eel – електронна енергія, обумовлена рухом n електронів у полі N ядер молекули плюс енергія взаємодії між ядрами Vпис,пис. Величину Eel – називають адіабатичним електронним термом молекули або адіабатичним потенціалом. Враховуючи, що





рівняння 3 приймає вигляд



нехтуючи виразом у перших круглих дужках отримуємо рівняння:



поділивши усі члени цього рівняння на ψel та приймаючи до уваги (4) отримуємо рівняння визначення ψпис

(Нпис + Еel) ψ = Eψпис

Нехтуючи дужками у рівнянні (5) означає, що електронна хвильова функція ψel повинна бути настільки повільно змінюваною функцією ядерних координат R, що можна знехтувати її першою та другою похідною за цими координатами.

Борн та Оппенгеймер (1927 р.) вперше показали, що електронні хвильові функції зазвичай підкорюються цій умові з необхідним степенем точності . Для випадку стійких багатоатомних молекул існує простий випадок застосовності наближення Б-О



v – найбільша частота з малих коливань ядер поблизу точки рівноваги

, - енергії двох сусідніх електронних станів

Критерії (6) виконуються для легких молекул, внаслідок чого розрахунки фізичних характеристик молекул основані на наближенні Б-О, дозволяють отримати дані, добре узгоджені з експериментальними результатами. Помилка, внесена при використанні такого наближення, набагато менша помилок, внесених іншими наближеннями і це дозволяє у розрахунках обмежитися рівнянням (4).

Поправки для збуджених електронних станів значніші, але ними нехтують у порівнянні з неточностями, які обумовлені наближенням рішення рівняння Шредінгера.