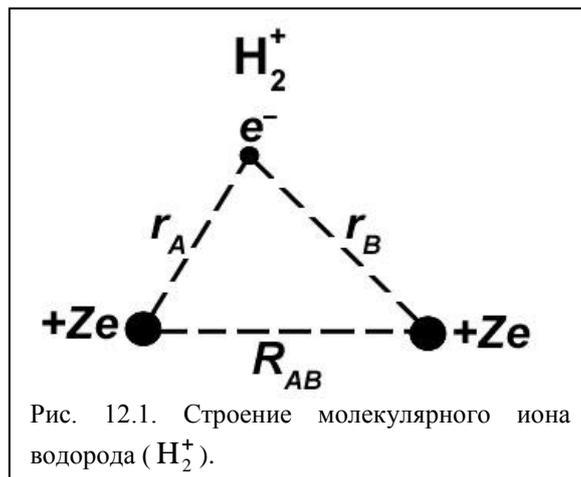


12. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

12.1. Метод линейной комбинации атомных орбиталей

Сущность теории молекулярных орбиталей заключается в описании с помощью одноэлектронной волновой функции поведения одного электрона в поле двух или нескольких ядер. Наиболее простой моделью является ион H_2^+ , строение которого показано на рис. 12.1. По аналогии с описанием одноэлектронного атома необходимо



решить уравнение Шредингера для одноэлектронной молекулы и получить соответствующую волновую функцию. Такая волновая функция называется молекулярной орбиталью.

Молекулярная орбиталь (МО) является одноэлектронной, так как для ее расчета используется одноэлектронная модель молекулы. В наиболее простом случае МО получается как линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО), т.е. как сумма и разность атомных орбиталей $\psi_{MO} = \psi_A \pm \psi_B$. Например, МО для молекулы H_2 образуются как сумма и разность двух s -орбиталей $\psi_{MO} = 1s_A \pm 1s_B$. Т.е. вблизи атома A МО ведет себя как ψ_A , а вблизи атома B как ψ_B . Следует отметить, что число образованных молекулярных орбиталей равно числу исходных атомных.

Для молекулы CO $\psi_{MO}^1 = 2s_C \pm 2s_O$,

$$\psi_{MO}^2 = 2p_C \pm 2p_O.$$

Молекулярные орбитали молекулы CO образуются из внешних атомных орбиталей атомов C и O .

Смысл функции ψ_{MO} тот же, что и у атомной орбитали. $|\psi_{MO}|^2 dv$ есть вероятность нахождения электрона в объеме dv . Поведение электрона на МО одинаковых атомов одинаково вблизи каждого атома. В молекуле, состоящей из разных атомов, вероятность нахождения электрона около каждого атома может быть различной, т.е. электрон может находиться предпочтительно на одной из орбиталей. В этом случае МО можно записать в виде суммы двух атомных орбиталей, доля участия каждой из которых в формировании молекулярной орбитали определяется соответствующим коэффициентом:

$$\psi_{MO} = N[C_A\psi_A \pm C_B\psi_B],$$

где C_A и C_B – некоторые коэффициенты, а N – нормировочный коэффициент. Чтобы выяснить смысл введенных коэффициентов необходимо найти

$$|\psi_{MO}|^2 = N^2 [C_A^2 |\psi_A|^2 + C_B^2 |\psi_B|^2 \pm 2C_A C_B \psi_A \psi_B].$$

Далее можно воспользоваться условием нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_{MO}|^2 dv = 1$, смысл которого заключается в том, что интеграл вероятности по всему объему равен 1, т.е. вероятность обнаружения электрона во всем объеме равна 1. После подстановки в условие нормировки $|\psi_{MO}|^2$ получится:

$$N^2 [C_A^2 \int |\psi_A|^2 dv + C_B^2 \int |\psi_B|^2 dv \pm 2C_A C_B \int \psi_A \psi_B dv] = 1.$$

Т.к. по определению атомной волновой функции $\int |\psi_i|^2 dv = 1$, то $N^2 [C_A^2 + C_B^2 \pm 2C_A C_B S] = 1$. Отсюда следует:

$$N = \frac{1}{\sqrt{C_A^2 + C_B^2 \pm 2C_A C_B S}},$$

где $S = \int \psi_A \psi_B dv$ – интеграл перекрытия. Он отличен от 0, только там, где ψ_A и ψ_B одновременно не равны 0. Для одинаковых атомов (гомоядерной молекулы) $C_A = C_B$.

Если $S \approx 0$, то $\psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_B$. Интеграл перекрытия определяет силу связи.

Чем он больше, тем сильнее связь в молекуле.

Коэффициенты C_A и C_B определяют многие важные характеристики твердых тел. В зависимости от соотношения этих коэффициентов электрон будет находиться около атома A , B или между ними. Для случая ковалентной связи $C_A/C_B = 1$, т.е. $\psi_{MO} = \psi_A + \psi_B$, поскольку есть только один электрон и он расположен равновероятно на каждой из двух МО. Электрон поровну распределен между центральным атомом и лигандами. Для ионной связи $C_A/C_B = 0$, $\psi_{MO} = \psi_B$, электрон находится на лигандах. Соответственно определяются и эффективные заряды ионов от 0 до ± 1 при переходе от ковалентного типа связи к ионному.

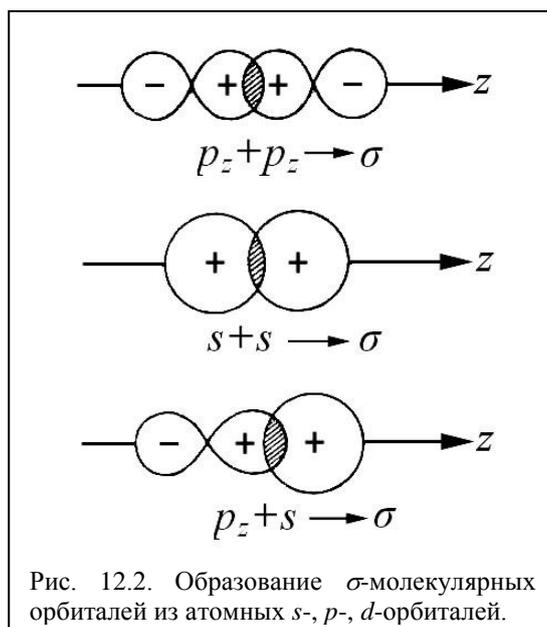
12.2. Взаимодействие атомных орбиталей

Молекулярные орбитали образуются в результате взаимодействия (сложения или вычитания) атомных орбиталей. Для описания всех МО необходимо рассмотреть различные виды взаимодействия атомных орбиталей. В подавляющем большинстве случаев МО образуются при взаимодействии атомных s , p , d -орбиталей.

Взаимодействие атомных орбиталей (АО) зависит от их взаимной ориентации с учетом знака волновой функции. Оказывается, все возможные типы взаимодействия пар s -, p - и d -орбиталей и, соответственно, образованных молекулярных орбиталей можно свести всего к двум типам – σ - и π -молекулярным орбиталям, каждая из которых бывает связывающей (σ^{ce} , π^{ce}) и антисвязывающей (σ^* , π^*).

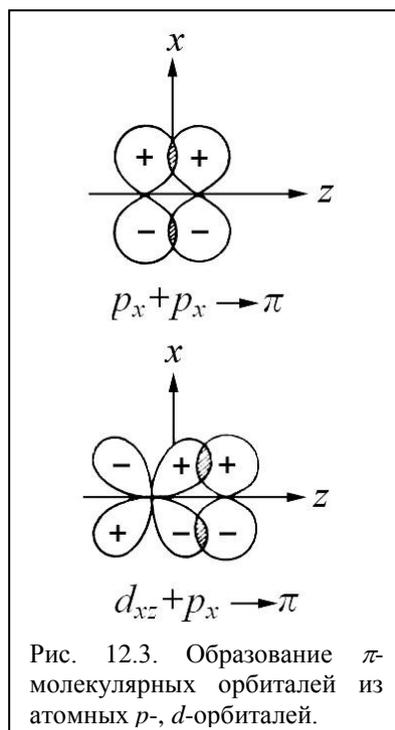
Для рассмотрения образования МО в наиболее простых случаях ось z направляют вдоль линии связи молекулы. К этой оси привязывают и атомные орбитали. σ -орбитали образуются в результате «лобового» перекрытия АО и характеризуются цилиндрической симметрией с осью вращения, совпадающей с линией связи (рис. 12.2). К σ -молекулярным орбиталям приводит перекрытие

атомных орбиталей $s-s$, $s-p_z$, $s-d_{x^2-y^2}$, $s-d_{z^2}$, p_z-p_z , $p_z-d_{z^2}$. s -орбитали



образуют только σ -связи.

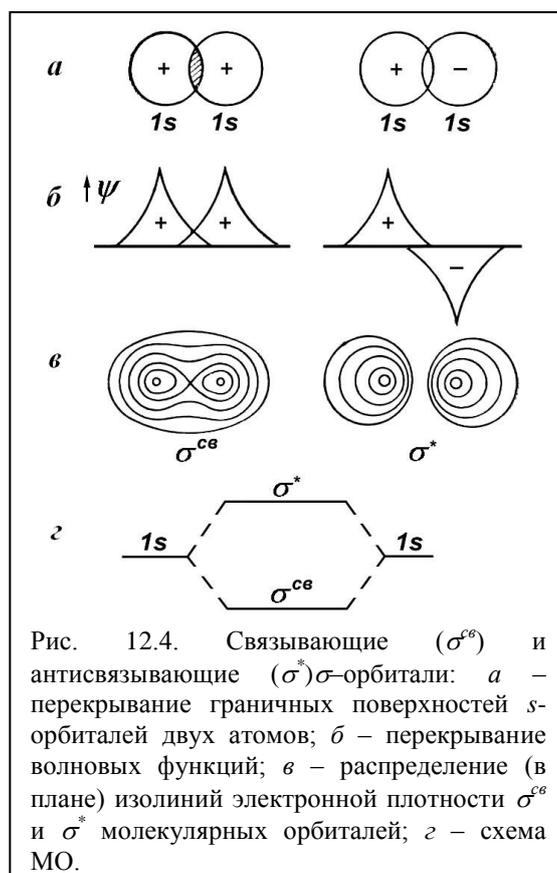
π -орбитали образуются (рис. 12.3) при «боковом» перекрывании атомных



орбиталей p_x-p_x , p_y-p_y , p_x-d_{xz} (и им подобных). Здесь уже нет цилиндрической симметрии. π -связь всегда слабее σ -связи.

Связывающие молекулярные орбитали образуются путем сложения АО, а антисвязывающие (или разрыхляющие) σ^* и π^* МО образуются из тех же пар АО в результате вычитания (рис. 12.4). В связывающих МО электронная плотность между ядрами увеличивается, отталкивание ядер уменьшается, энергия молекулы меньше, чем

сумма энергий АО, молекула устойчива, интеграл перекрывания $S > 0$. В антисвязывающих МО плотность электронов между ядрами равна нулю, увеличивается отталкивание ядер, энергия такой системы больше, чем сумма энергий АО. Это



состояние системы неустойчиво, интеграл перекрывания $S < 0$.

Электрон, находящийся на молекулярной орбитали, обладает определенной энергией, т.е. находится на соответствующем энергетическом уровне. Образование из каждой пары АО двух МО (связывающая и антисвязывающая) находит отражение в появлении двух энергетических уровней (рис. 12.4): нижнего, соответствующего σ^{cb} или π^{cb} , и верхнего, соответствующего σ^* или π^* . В нормальном состоянии связывающие орбитали обычно полностью заполнены, а антисвязывающие – пустые (или частично заняты *d*-электронами).

Для характеристики МО используется понятие четности. Четные МО образуются из одинаковых АО и имеют центр симметрии, нечетные не имеют центра симметрии. Если МО образована из разных АО, то понятие четности не применяется. Четность МО обозначается в виде индексов *g* – четная, *u* – нечетная: $\sigma^{cb} \equiv \sigma_g$, $\sigma^* \equiv \sigma_u$, $\pi^{cb} \equiv \pi_u$, $\pi^* \equiv \pi_g$.

Третьим типом МО являются несвязывающие МО, интеграл перекрывания которых $S = 0$. Образуются они из АО, имеющих разную симметрию, относительно оси молекулы. Например, при боковом перекрывании p_x - или p_y -орбиталей с *s*-орбиталью интеграл перекрывания будет равен 0, т.к. *s*-орбиталь одинаково перекрывается с положительными и отрицательными лепестками *p*-орбитали.

12.3. Диаграммы энергетических уровней, электронные конфигурации, термы

Подобно диаграммам энергетических уровней атомов, показывающих энергии АО $1s, 2s, 2p, \dots$ и число занимающих их электронов, диаграммы энергетических уровней молекул показывают энергии МО, получающихся из каждой возможной пары АО. Для построения схемы энергетических уровней необходимо образовать МО из АО, руководствуясь, прежде всего, следующими условиями: а) АО должны иметь близкие энергии; б) перекрытие между ними должно быть существенным (т.е. МО образуются из валентных АО, но не образуются из АО внутренних электронов с ограниченным распространением электронной плотности); в) МО должны иметь ту же симметрию, что и исходные АО (это условие симметрии чрезвычайно важно как для простых двухатомных молекул, так и в особенности для более сложных комплексов); г) каждая пара АО, образующих связывающую МО, должна давать одновременно и антисвязывающую МО; д) смешение состояний, описываемых различными АО, может учитываться либо с помощью образования гибридных АО, либо возможностью участия в МО данной симметрии той или иной доли всех АО этой симметрии.

Как для всех атомов, так и для молекул распределение электронов по орбиталям записывается в виде электронной конфигурации. Например, для атома кислорода: $[1s^2]2s^2 2p^4$, а для молекулы кислорода (12 валентных электронов): $[1s]^2 [1s]^2 (\sigma_s^{ce})^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z^{ce})^2 (\pi_x^{ce}, \pi_y^{ce})^4 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1 (\sigma_z^*)^0$. $1s$ орбитали кислорода не участвуют в образовании молекулярных орбиталей. $2s$ орбитали приводят к образованию σ_s^{ce} и σ_s^* . $2p_z$ орбитали образуют σ_z^{ce} и σ_z^* , а p_x и $p_y - \pi_x^{ce}, \pi_y^{ce}, \pi_x^*$ и π_y^* .

Электронные конфигурации получаются с помощью того же принципа, как и в случае атомов: электроны помещаются последовательно один за другим, начиная с низшей МО, не более двух электронов с противоположными спинами на каждую невырожденную МО (согласно принципу запрета Паули).

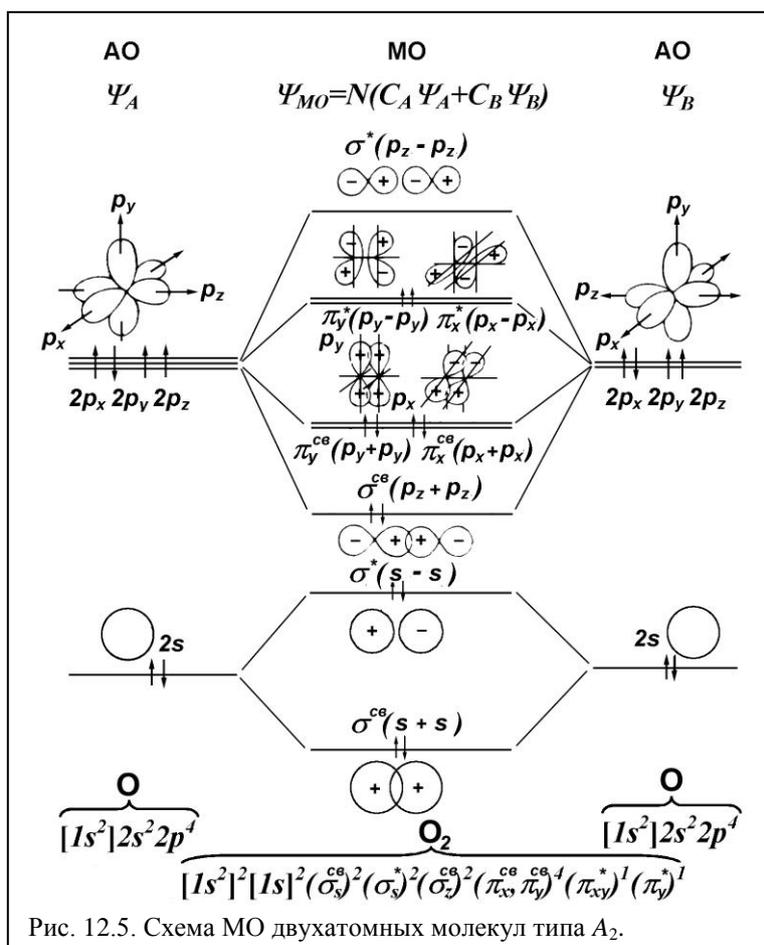
Распределению всех электронов в молекуле, как и в атоме, соответствуют в целом определенные возможные состояния (или состояние), описываемые термами, один из которых отвечает основному состоянию молекулы. Возможные другие состояния соответствуют возбужденным состояниям той же электронной конфигурации молекулы. Обозначение терма молекулы аналогично обозначениям терма атома. Распределение электронов по уровням приводит к суммированию всех моментов и получению соответствующих полных моментов, в соответствии с которыми вводится обозначение терма $^{2S+1}\Lambda$:

$$\Lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi \quad \Gamma$$

На рис. 12.5 показана схема МО для двухатомных молекул типа A_2 , т.е. состоящих из двух одинаковых атомов. Молекулы типа A_2 различаются по числу электронов. Причем принимаются во внимание лишь валентные электроны атомов: F, например, имеет 7 электронов $2s^2 2p^5$, Cl – также 7 электронов $3s^2 3p^5$. Молекулы типа A_2 будут иметь четное число электронов (8-, 10-, 12-, 14-, 16-электронные), а молекулярные ионы – нечетное число электронов (11-, 13-, 15-электронные), т.к. захватывается один дополнительный электрон. Например, число валентных электронов равно для атомов N – 5 ($2s^2 2p^3$), O – 6 ($2s^2 2p^4$), F – 7 ($2s^2 2p^5$); для молекул $N_2 - 10$, $O_2 - 12$, $F_2 - 14$; для молекулярных ионов $N_2^- - 11$, $O_2^- - 13$, $F_2^- - 15$. Электронные конфигурации таких молекул определяются одной схемой МО, заполненной в каждом

случае имеющимся числом электронов. Но все 8-, 10- и 14-электронные молекулы



имеют заполненные орбитали со спаренными электронами и характеризуются поэтому единственным термом ${}^1\Sigma_g$ (так как $2S+1=2\cdot 0+1=1$ и $\Lambda=0=\Sigma$). Только в 12-электронной молекуле O_2 , в которой последние электроны занимают две из четырех (π_{2g}^*)-орбиталей, эти электроны не спарены: $(\pi_{2g}^*)^2 = (\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$. Поэтому эта молекула парамагнитна и характеризуется тремя термами: ${}^3\Sigma_g$ (основной), ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g$.

Молекулярные ионы A_2^- с нечетным числом электронов: 11-, 13-, 15-электронные (их называют также свободными радикалами) парамагнитны, имеют один неспаренный электрон на последней МО, по которой обозначается и тип радикала.

При переходе к двухатомным AB -молекулам (гетероядерным) сохраняется та же схема МО и выделяются те же типы радикалов, если уровни исходных атомных орбиталей не слишком отличаются по энергии:

11-электронные $(\pi_2^*)^1$: NO, CO^- , SO^+ ;

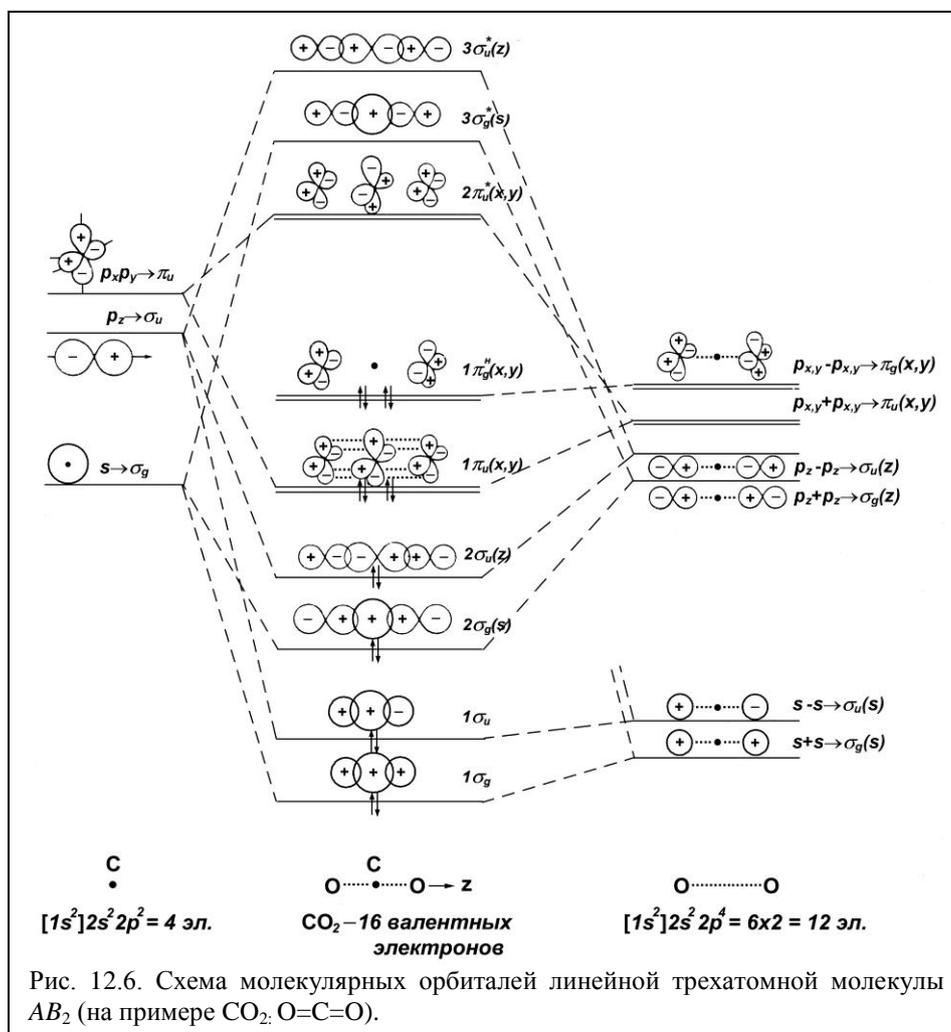
13-электронные $(\pi_2^*)^3$: SO^- , ClO^- ;

15-электронные $(\sigma_1^*)^1$: FCl^- .

Разделение на четные и нечетные МО, существующее в A_2 молекулах, в AB молекулах не применяется.

В линейных AB_2 молекулах (например, CO_2 : $O=C=O$) в отличие от A_2 и AB молекул сначала составляют групповые орбитали кислорода $O\dots O$ (или других B -атомов), получаемые по такому же способу, как в молекуле O_2 . Затем определяют

принадлежность атомных орбиталей s , p_z , p_x , p_y углерода (или другого центрального атома) к σ - или π -типу: s – всегда σ и всегда четная, поэтому $s \rightarrow \sigma_g$; p – всегда нечетные, $p_z \rightarrow \sigma_u$, p_x , $p_y \rightarrow \pi_u$ и только после этого получают МО молекулы AB_2 как линейные комбинации АО атома С (или других А-атомов) с групповыми орбиталями O...O (рис. 12.6).



В угловых AB_2 молекулах, а также в комплексах AB_3 , AB_4 , AB_6 , образование МО определяется точечной группой симметрии данного комплекса, а сами МО обозначаются не σ и π , а с помощью обозначений типов симметрии, к которым относятся различные МО комплекса. Построение схемы уровней сложных молекул и комплексов (полиэдров) проводится с помощью теории групп. Необходимо определить характеры неприводимых представлений и на основе этого получить терм основного и возбужденного состояний. Характеры неприводимых представлений получают при рассмотрении действий элементов симметрии сложной молекулы или комплекса на все орбитали. При этом орбиталь (атомная или молекулярная) может быть симметрична или антисимметрична по отношению к элементу симметрии.

Пример образования МО и соответствующих уровней угловой молекулы CO_2 приведен на рис. 12.7. Построение схемы молекулярных орбиталей угловой молекулы состоит из следующих этапов. На первом этапе получают молекулярные орбитали анионов по стандартной схеме линейной комбинации атомных орбиталей и

определяют результат действия элементов симметрии (справа на рис. 12.7). Всего в

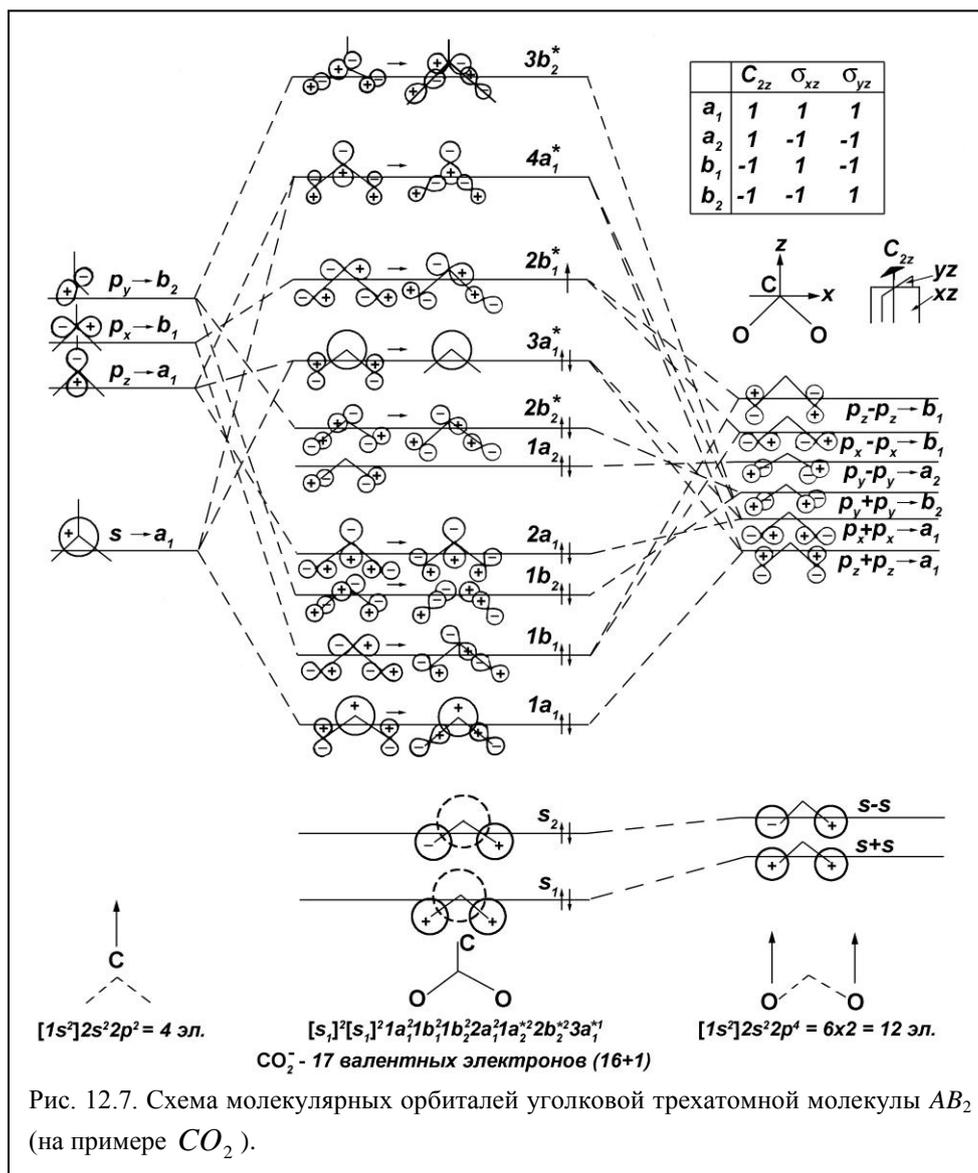


Рис. 12.7. Схема молекулярных орбиталей угловатой трехатомной молекулы AB₂ (на примере CO₂).

группе C_{2v} имеется 4 набора характеров, обозначаемые a₁, b₁, a₂, b₂. Симметричные относительно C_{2z} типы обозначают a, антисимметричные – b, симметричные относительно σ_v(xz) – индексом 1 (a₁, b₁), антисимметричные относительно σ_v(yz) – индексом 2 (a₂, b₂). Таблица характеров дана в правом верхнем углу на рис. 12.7.

На втором этапе надо найти соответствие между атомными орбиталями катиона (углерода) и новыми a₁, a₂, b₁, b₂ – орбиталями кислорода. Для этого необходимо подействовать набором элементов симметрии на атомные орбитали углерода. Результат такого рассмотрения для углерода приведен в левой части рис. 12.7. Например, для орбитали p_z атома С характеры равны +1, +1, +1 (относительно C_{2z}, σ_v(xz), σ_v(yz)), для орбитали p_x –1, +1, –1 и т.д. Последний этап включает в себя сложение полученных орбиталей одинакового типа, что приведено в центре рис. 12.7.

Для полиэдров, например, октаэдра, вначале надо получить МО лигандов, потом преобразовать орбитали центрального иона и, сложив полученные орбитали, вывести

МО всего комплекса. Более детальное описание молекулярных орбиталей полиэдров можно найти в специальной литературе.

Полосы поглощения, обусловленные переходами между уровнями молекулярных орбиталей, часто соответствуют ультрафиолетовой области спектра. В видимую часть спектра попадают полосы «переноса заряда» типа лиганд-металл. Процесс переноса заряда объясняется тем, что молекулярные орбитали основного и возбужденного состояний отличаются. Если вклад атомных орбиталей лигандов в молекулярную орбиталь основного состояния доминирует, а в молекулярную орбиталь возбужденного состояния больший вклад вносят атомные орбитали катиона, то в результате перехода комплекса из основного состояния в возбужденное произойдет перенос заряда от лиганда к металлу. В природных кислородных соединениях, окраску, связанную с полосами переноса заряда такого типа, чаще всего обуславливают ионы Fe^{3+} (перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$), вызывающие появление в Fe^{3+} -содержащих кристаллах желтой, красной, бурой и коричневой окраски.

В качестве примера можно привести октаэдрический комплекс $Fe^{3+}O_6$. На рис.12.8 приведена схема молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса

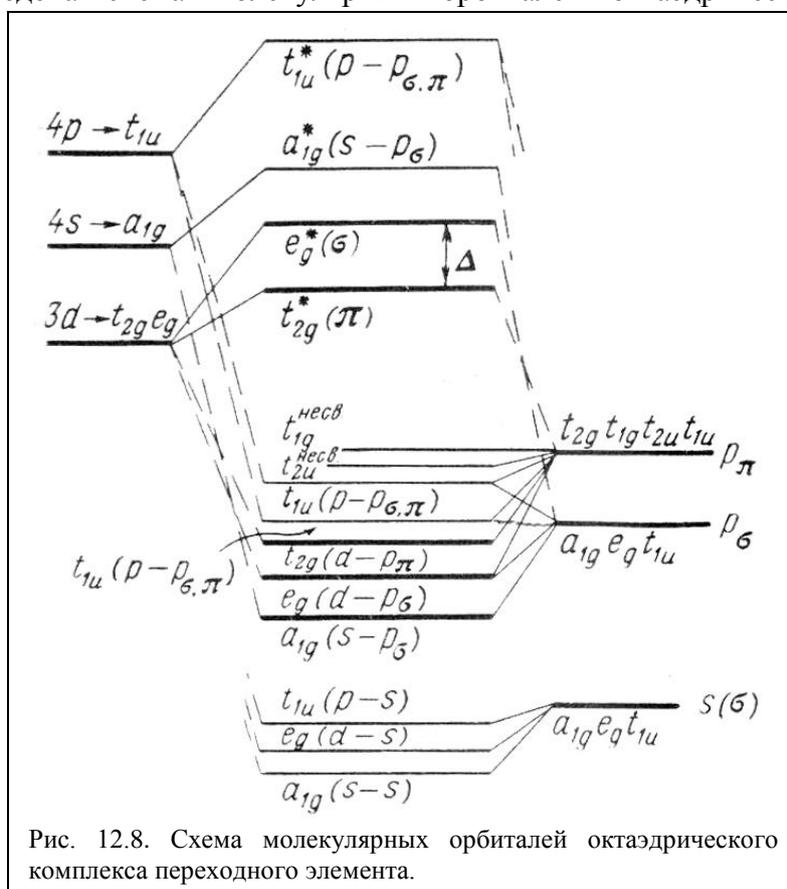


Рис. 12.8. Схема молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса переходного элемента.

переходного металла. p – орбитали кислорода образуют σ - и π -орбитали, из которых заняты связывающие σ - и π -орбитали, частично занята несвязывающая π -орбиталь. У переходного элемента в образовании молекулярных орбиталей участвуют $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбитали иона Fe^{3+} , из которых частично занята только $3d$ -орбиталь. В результате образуются три σ -связывающие орбитали a_{1g} ($s + 6 \cdot p_z$, образованная из s –орбитали переходного элемента и шести p_z -орбиталей кислорода), t_{1u} ($p + 2 \cdot p_z$), e_g ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2} + 4 \cdot p_z$), две π -связывающие орбитали t_{1u} ($p + 2 \cdot p_x$, $2 \cdot p_y$), t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , $d_{yz} + 2 \cdot p_x$, $2 \cdot p_y$) и две π -несвязывающие орбитали кислорода t_{1g} и t_{2u} .

Из полученных молекулярных орбиталей связывающие орбитали полностью заполнены. Частично заполнены несвязывающие орбитали кислорода, разрыхляющие

e_g -орбитали, образованные в основном с участием $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталей иона Fe^{3+} и t_{2g} -орбитали, состоящие из d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} орбиталей иона Fe^{3+} .

Разрешенные по четности электронные переходы в таком комплексе могут осуществляться между несвязывающими t_{2u} и t_{1g} орбиталями и антисвязывающими t_{2g} и e_g орбиталями, т.е. в таких комплексах следует ожидать появления нескольких полос поглощения, обусловленных переносом заряда.

Поскольку t_{2u} и t_{1g} орбитали являются полностью лигандными, а t_{2g} и e_g орбитали принадлежат преимущественно металлическому иону, то электронные переходы между такими орбиталями сопровождаются существенным перераспределением электронной плотности (переносом заряда) от лигандов к металлу.

В отличие от $d-d$ -переходов, осуществляющихся между уровнями с одинаковой четностью, переходы с переносом заряда $L \rightarrow Me$ разрешены по четности, вследствие чего полосы переноса заряда $L \rightarrow Me$ имеют гораздо большую интенсивность, чем полосы кристаллического поля. Так, сила осциллятора для спин-разрешенных $d-d$ -переходов составляет примерно 10^{-4} , а для переходов с переносом заряда $L \rightarrow Me$ достигает 1-0,1. [258]

Энергия перехода между уровнями молекулярных орбиталей (на рис. 12.8 это переходы между несвязывающими t_{2u} и t_{1g} и антисвязывающими t_{2g} и e_g орбиталями) превышает энергию перехода между уровнями кристаллического поля (расщепленными в октаэдрическом поле уровнями $3d$ орбиталей). Обусловлено это рядом факторов, в первую очередь, тем, что энергия атомных орбиталей лигандов существенно отличается от энергии атомных орбиталей переходного элемента (рис. 12.8). По этой причине полосы переноса заряда $L \rightarrow Me$ проявляются в УФ-области спектра, а в видимом диапазоне спектра фиксируются их длинноволновые крылья.

Энергия полос переноса заряда зависит и от валентного состояния центрального иона. Энергия ионизации валентного состояния отличается от энергии ионизации учетом межэлектронного взаимодействия. При расчете переходов энергия ионизации валентных состояний берется с обратным знаком. Энергия ионизации валентного состояния Fe^{3+} превышает энергию ионизации валентного состояния Fe^{2+} , в результате чего полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ должны иметь гораздо большую энергию (более $50\,000\text{ см}^{-1}$), чем полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ($35\,000-40\,000\text{ см}^{-1}$). Поэтому хромофорные свойства полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ проявляются в минералах крайне слабо.

Существенное влияние на характер оптического поглощения оказывает также полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$, усиливающая вследствие ее длинноволнового положения интенсивность полосы $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и ряда попадающих в эту область запрещенных по четности $d-d$ -переходов в ионах переходных металлов. Значительно слабее на конфигурацию оптических спектров силикатов влияют полосы переноса типа $L \rightarrow Me$ для ионов Mn^{3+} , Ti^{3+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} ; полосы же переноса заряда ионов V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , располагаясь в дальней УФ-области, практически не наблюдались в оптических спектрах силикатов.

Переходные металлы группы железа с высшей положительной валентностью (Mn^{7+} , Cr^{6+} , V^{5+} , Ti^{4+}) имеют электронную конфигурацию $3d^0$, т.е. характеризуются отсутствием электронов на d -орбиталях. Поэтому в оптических спектрах таких комплексов нет полос $d-d$ -переходов (полос кристаллического поля), а наблюдаются только полосы переноса типа $L \rightarrow Me$. [72] Некоторые элементы с высшей положительной валентностью являются видообразующими отдельных групп минералов, в частности, хроматов, ванадатов и молибдатов. Полосы переноса заряда обуславливают оранжевую (до красно-оранжевой) окраску хроматов, желтую (до красной) окраску ванадатов и молибдатов.

Наряду с полосами переноса заряда лиганд-металл существуют полосы переноса заряда металл-металл. Они обусловлены электронным переходом между одинаковыми или разными ионами переходных металлов переменной валентности. Наиболее часто такие полосы проявляются в области $13000-18000 \text{ см}^{-1}$ в спектрах поглощения кристаллов, содержащих разнозарядные ионы железа.

Экспериментально и теоретически было показано, что полосы такого поглощения в Fe^{2+} , Fe^{3+} -содержащих минералах возникают в том случае, когда ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают соседние структурные полиэдры, имеющие не менее двух общих лигандов. В этом случае возникает возможность перекрытия d -орбиталей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (t_{2g} -орбиталей для спаренных октаэдрических комплексов и e_g - и t_{2g} -орбиталей для комбинации тетраэдр – октаэдр), хотя более вероятно не прямое взаимодействие, которое осуществляется через орбитали лигандов, т.е. $t_{2g} - p(\pi) - t_{2g}$. Строго говоря, взаимодействие соседних ионов железа приводит к образованию соответствующих молекулярных орбиталей из атомных орбиталей железа и лигандов. Переходы между уровнями молекулярных орбиталей обуславливают появление полос поглощения.

Полосы поглощения, как правило, обладают высокой интенсивностью и четко выраженными поляризационными свойствами. Вероятность поглощения света максимальна в том случае, когда вектор поляризации света параллелен линии, соединяющей позиции ионов переменной валентности, образующих пары. Вследствие этого они являются основной причиной плеохроизма многих природных железосодержащих силикатов – пироксенов, амфиболов, слюд и др. Если кристаллы достаточно тонкие, то они обычно окрашены в фиолетовые, синие, сине-зеленые и зеленые тона. Толстые кристаллы часто черные.

Титан тоже образует пары. В некоторых редких минералах наблюдались полосы переноса заряда между Ti^{3+} - Ti^{4+} .

В качестве примеров можно привести окраску ильваита, Чисто железисто-железный ильваит черный и практически непрозрачный, а Mn-содержащий в тонких срезах просвечивает и сильно плеохроирует. Он окрашен в интенсивно зеленый цвет, если поляризация света параллельна направлению Fe^{2+} - Fe^{3+} . В перпендикулярной ориентировке поляризации света ильваит светло-желтый. Вивианит бледно-зеленый, бесцветный в шлифах, становится индигово-синим вследствие частичного окисления. При этом также должна соблюдаться ориентировка поляризации света.

В некоторых минералах наблюдаются полосы поглощения, обусловленные переносом заряда между разными элементами. Fe-Ti полосы переноса заряда достаточно часто встречаются в слюдах, амфиболах, турмалине. В частности, полоса поглощения, связанная с переносом заряда между Fe^{2+} - Ti^{4+} ионами, наблюдалась в дравите, приводящей к его коричневой окраске. Объемный образец нептунита черный, а в шлифах красно-оранжевый.

Пары Mn^{2+} - Ti^{4+} образуются достаточно редко, но были отмечены в турмалине. Бледно-желтая окраска некоторых зон эльбаита из Непала обусловлена именно этими парами, светло и темно-коричневые зоны связаны с Fe^{2+} - Ti^{4+} взаимодействием.

В некоторых минералах отмечается одновременное присутствие различных пар, в частности, Fe^{2+} - Fe^{3+} и Fe^{2+} - Ti^{4+} в кианите и сапфире.

12.4. Метод валентных связей (ВС)

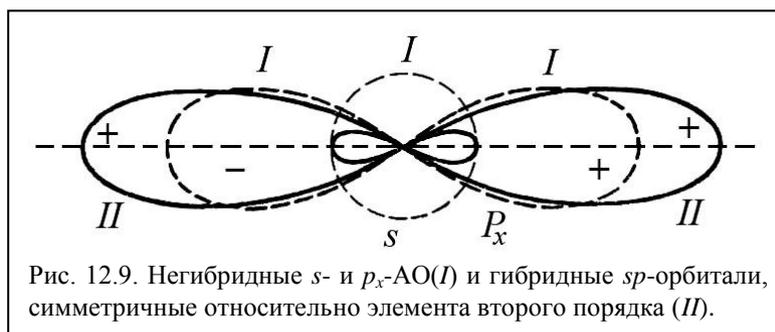
В методе ВС каждый электрон находится у своего ядра и общая волновая функция есть произведение атомных: $\psi_{BC_1} = \psi_{A_1} \cdot \psi_{B_2}$, т.е. 1-й электрон находится около атома A , а 2-й у атома B . Так как электроны неразличимы, то необходимо учесть

их перестановку и ввести еще одну волновую функцию $\psi_{BC_2} = \psi_{A_2} \cdot \psi_{B_1}$. Общая волновая функция $\psi_{BC} = \psi_{BC_1} + \psi_{BC_2}$. Введенные волновые функции ψ_{BC_1} , ψ_{BC_2} и ψ_{BC} отличаются от МО тем, что они являются двухэлектронными. Для описания комплекса AB_4 необходимо записать 4 волновые функции для атома A с каждым из 4-х атомов B .

Как в теории молекулярных орбиталей, так и в методе валентных связей исходные атомные волновые функции привязаны только к декартовой системе координат и не отражают направление химических связей между ионами в кристалле. С помощью атомных орбиталей невозможно объяснить сложную структуру веществ, наличие того или иного типа координации, наличие разнообразных углов между связями. Поэтому Л. Полинг ввел понятие гибридных орбиталей. Понятие гибридной орбитали введено для одного атома, вместо описанных ранее s , p , d , f -орбиталей. Фактически это иное представление решений уравнения Шредингера. Понятие гибридных орбиталей не является результатом квантово-механических расчетов, а есть некоторое наглядное их представление. Еще раз следует подчеркнуть, что гибридная атомная орбиталь относится к одному атому. Гибридные орбитали в отличие от атомных обладают элементами локальной симметрии позиции атома в структуре кристалла.

Можно рассмотреть способ построения гибридных орбиталей на нескольких частных, но тем не менее имеющих большое распространение примерах.

1. sp -гибридизация. Пусть есть некоторый атом, у которого по одному электрону



находится на s - и p_x -орбитали (рис. 12.9). Необходимо построить такие две гибридные орбитали, которые были бы эквивалентны относительно центра симметрии, совмещенного с атомом, плоскости симметрии, перпендикулярной оси x или оси симметрии второго порядка, также перпендикулярной оси x . Орбиталь p_x этим свойством не обладает, так как меняет знак при отражении в плоскости или повороте вокруг оси. Можно составить две новые гибридные атомные функции (ГАО) с помощью линейных комбинаций исходных:

$$\psi_1 = c_1 s + c_2 p_x,$$

$$\psi_2 = c_1 s - c_2 p_x$$

и потребовать, чтобы гибридные АО были нормированными, ортогональными и симметричными относительно плоскости или оси симметрии.

Искомые симметричные ГАО будут иметь вид

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x),$$

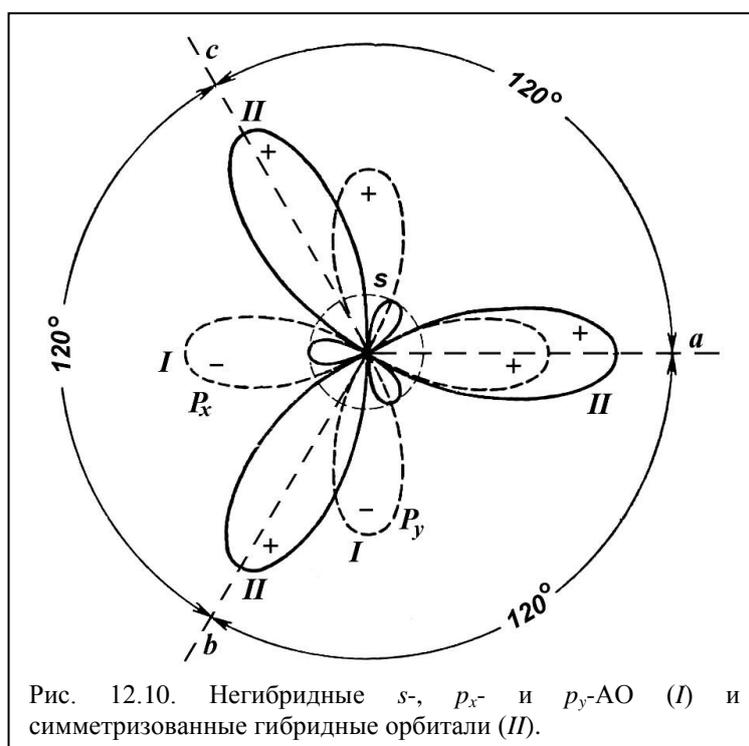
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x).$$

Форма их показана на рис. 12.9 сплошными линиями. Видно, что они обладают направленными свойствами, причем максимумы ψ_1^2 и ψ_2^2 смещены по отношению к атому вправо и влево.

Если рассмотреть линейную симметричную группировку атомов BAV с гибридными орбиталями рассмотренного типа на атоме A , то такие орбитали обеспечат большую электронную плотность на связи AB , чем обычные.

2. sp^2 -гибридизация. Можно рассмотреть способ построения трех эквивалентных ГАО на одном центре с симметрией C_{3h} , т.е. симметричных относительно оси третьего порядка и плоскости, перпендикулярной к ней. Такие орбитали могут быть построены из одной s -орбитали и двух p_x - и p_y -орбиталей. Подобные гибридные АО встречаются в плоских симметричных молекулах типа AB_3 (рис. 12.10), или атомных группировках, имеющих локальную симметрию этого вида.

Сначала можно выбрать расположение p_x - и p_y -АО, как показано на рис. 12.10



пунктирными линиями. Три эквивалентные ГАО должны отвечать симметрии C_{3h} , лежать в одной плоскости (xy) и переходить друг в друга при вращении вокруг оси третьего порядка, перпендикулярной чертежу, или при отражениях в плоскостях, проходящих через эту ось и прямые a , b , c , расположенные под углами 120° друг к другу.

Нужно искать ГАО в форме ЛКАО вида

$$\psi_i = c_{is}s + (c_{ip_x}p_x + c_{ip_y}p_y), \quad i = 1, 2, 3.$$

С учетом взаимной ориентации p_x - и p_y -орбиталей и знаков s и p -орбиталей, для ГАО получится

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_x,$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y,$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y.$$

Вид этих ГАО показан на рис. 12.9 сплошными линиями. Максимумы электронной плотности расположены под углом 120° и соответствуют направлению химических связей в комплексе AB_3 .

3. sp^3 -гибридизация. Теперь можно рассмотреть случай построения четырех эквивалентных ГАО, отвечающих симметрии тетраэдра. Оси координат и расположение s - и p -орбиталей показаны на рис. 12.11, I. Гибридные орбитали надо построить из s - и трех p_x -, p_y -, p_z - атомных орбиталей с коэффициентами c_{is} , c_{ip_x} , c_{ip_y} , c_{ip_z} .

Искомые гибридные АО будут следующими:

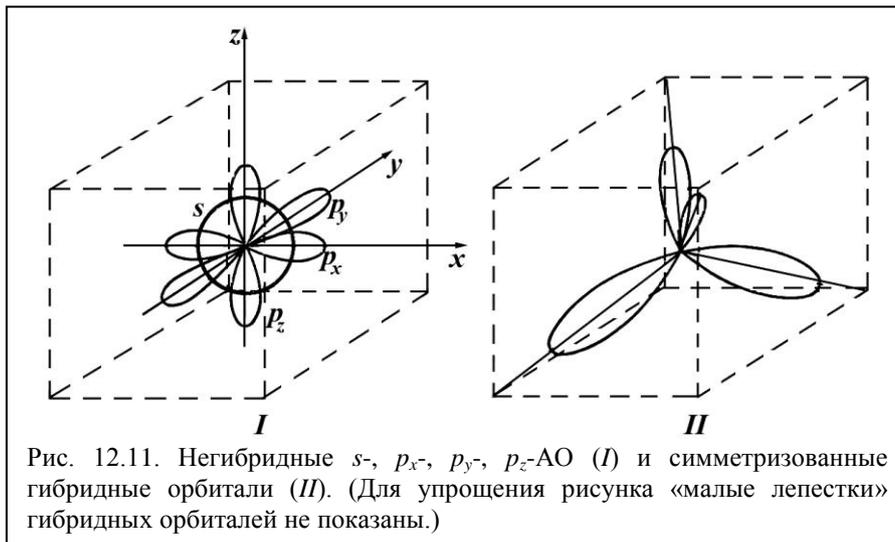
$$\psi_1 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p_x + \frac{1}{2}p_y + \frac{1}{2}p_z,$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y + \frac{1}{2}p_z,$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}p_x + \frac{1}{2}p_y - \frac{1}{2}p_z,$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y - \frac{1}{2}p_z.$$

Гибридные орбитали направлены к вершинам куба (рис. 12.11, II). Вершины куба, в которые направлены ГАО, являются эквивалентными точками и имеют



координаты: (a, a, a) ; $(-a, -a, a)$; $(-a, a, -a)$; $(a, -a, -a)$; ($2a$ – сторона куба). Ориентировка гибридных орбиталей соответствует направлению химических связей в тетраэдрических комплексах.

В качестве примера использования гибридных орбиталей в методе валентных связей можно указать на состояние углерода в алмазе, в котором он находится в центре тетраэдра из атомов углерода. Для образования четырех эквивалентных связей С-С необходимо: 1) распаривание p -электронов (промотирование), возбуждение одного s -электрона в p -состояние ($s^2 p^2 \rightarrow sp^3$) и 2) смешивание (гибридизация) s - и p -состояний с образованием четырех эквивалентных гибридных орбиталей. Следует указать, что распаривание p -электронов происходит только при образовании

химической связи. В свободных атомах этого не происходит. Следовательно, пользоваться гибридными орбиталями можно только для химических соединений.

В тройной координации (CO_3^{2-}) образуется три sp^2 -гибридные орбитали, а остающаяся p_z -орбиталь используется для образования π -связи. В двойной координации (CO_2) помимо двух sp -гибридных орбиталей остаются две p -орбитали, участвующие в π -связи. Наконец, в двухатомной молекуле CO получается такая же картина, как в CO_2 , но одна из sp -гибридных орбиталей не участвует в связи.

В ряде случаев, когда приходится иметь дело с симметрией, включающей оси четвертого порядка (например, с группой C_{4h}), построить эквивалентные гибридные орбитали только из атомных орбиталей s и p типа уже не удастся. Приходится включать атомные орбитали типа d , а иногда и более сложные. Так обстоит дело в комплексных соединениях.

Контрольные вопросы

1. Сколько молекулярных орбиталей образуется из двух атомных?
2. Чем отличаются σ -орбитали от π -орбиталей?
3. Чем отличаются связывающие орбитали от антисвязывающих?
4. Чему равен интеграл перекрывания несвязывающих орбиталей?
5. Какие молекулярные орбитали являются четными и какие нечетными?
6. Что такое s - p -гибридизация?
7. Чем отличается молекулярная орбиталь от гибридной?
8. Что такое эффективный заряд иона и от чего он зависит?
9. Как в теории МО можно объяснить переход от ионной связи к ковалентной?
10. Для описания каких ионных группировок в кристаллах применима теория МО?
11. Какие бывают переходы электронов с переносом заряда?