

ПОЧЕМУ МОЛЕКУЛА ВОДЫ НЕЛИНЕЙНА

Жолдаков А.А.

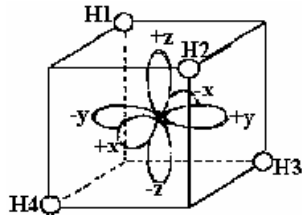
Форму молекул воды, сероводорода, а также многих пирамидальных молекул, как-то молекул аммиака, фосфина, фторида фосфора и т.д., объясняют по разному. Иногда это связывают с тем, что связь возникает только за счет 2p-орбиталей центрального атома, а то, что угол между связями превышает 90° (для воды $104,5^\circ$), объясняют взаимным отталкиванием атомов, несущих на себе частичный электрический заряд. В других случаях причиной считают образование гибридных орбиталей, а уменьшение этого угла по сравнению с углом $109,5^\circ$ для гибридных (sp_3) орбиталей – тем, что в гибридизации участвуют неподеленные, несвязывающие пары, которые в соответствии с правилом Гиллеспи «отталкивают» от себя соседние пары сильнее, чем связывающие. Неясным остается механизм этого отталкивания, в частности то, каким образом эти пары «болтаются» где-то на периферии центрального атома. Сомнительно и неучастие 2s-орбиталей центрального атома в образовании связей с атомами водорода, поскольку в молекуле метана, например, разница между энергиями орбиталей на «основе» 2s- и 2p-орбиталей углеродного атома около 9 эВ (см. ниже), а в самом углеродном атоме – только 4,18 эВ, что является весомым свидетельством того, что молекулярная орбиталь на основе 2s-орбитали является сильно связывающей.

Неясным остается и то, каким образом в результате линейной комбинации двух или больше собственных волновых функций атомов, которые отвечают собственным (т.е. резонансным) колебательным процессам в атоме, а следовательно характеризуются различными четко определенными энергиями, и соответственно, разными частотами, возникают гибридные волновые функции, которым отвечает непонятно какая частота и, соответственно, энергия, поскольку хотя природа колебательных процессов в атоме нам неизвестна, ясно, что частота тесно связана с энергией. В связи с этим в квантовой механике даже существует жесткое правило: линейная комбинация собственных волновых функций является собственной функцией только в случае, когда энергии исходных функций одинаковы (Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, Теория валентности, изд. Мир, Москва, 1968 г. стр. 97). Поэтому волновые функции гибридных орбиталей никак нельзя считать собственными – резонансными – обертонами, которым соответствует своя четко определенная частота. Действительно, при попытке складывания колебания разной частоты модельных систем, например, струны или мембраны в разные моменты времени, можно искусственно выделить формы, которые можно представить как гибридные. Вся беда в том, что в реальности – из-за различий в частотах – эти «гибриды» все время превращаются друг в друга, а следовательно принципиально невозможно ограничить локализацию электрона жесткими рамками одной гибридной орбитали, поэтому электрон может свободно переходить с одной «гибридной» связи на другую, третью и т.д., т.е фактически образовывать молекулярную орбиталь.

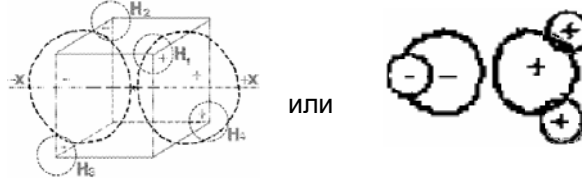
Однако самым неприятным для теории гибридизации является тот факт, что в молекуле метана все четыре гибридных связи являются одинаковыми, а следовательно одинаковыми должны быть и энергии электронов. В реальности же одна орбиталь является трижды вырожденной, т.е. «состоящей» из трех одинаковых, по разному ориентированных в пространстве орбиталей, одна, невырожденная, находится ниже на целых 9 эВ (см. Я. К Сыркин, Периодическая система и проблема валентности, изд. Знание, Москва, 1971 г., стр. 17 и Г. Грей, Электроны и химическая связь, изд. Мир, Москва, 1967 г. стр. 137).

Поэтому очень любопытно было бы именно в рамках теории МО попытаться строго описать, за счет чего уменьшается валентный угол в воде по сравнению с тетраэдрическим, не прибегая к «взаимоотталкиванию» локализованных электронных пар.

Для этого стоит сначала вспомнить о молекуле метана, которую удобно «вписать» в куб, направив 2p-орбитали атома углерода из центра куба к его граням и изобразив их (для удобства) в вытянутом виде. Суммарное электронное облако этих орбиталей в действительности имеет сферическую форму, и каждому из этих атомов водорода при этом безразлично, где «прицепиться» к этому облаку, но «стремясь» быть подальше друг от друга, они располагаются на вершинах тетраэдра, вписанного на рисунке в куб:



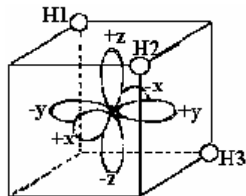
Перекрытие каждой из 2p-орбиталей атома углерода с четырьмя атомами водорода ясно из рисунка:



Обе пары атомов водорода расположены в перпендикулярных плоскостях (электронная оболочка одного из атомов на рисунке экранирована аналогичной оболочкой «над поверхностью» рисунка). Между каждой парой этих атомов существует зона разрыхления – узловая поверхность (между + и –), что является одной из причин, «заставляющей» атомы водорода располагаться дальше друг от друга – на вершинах тетраэдра.

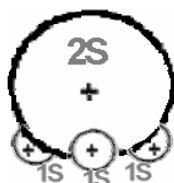
Ясно, что все три МО на «основе» p-орбиталей углерода одинаковы и имеют одинаковую энергию. Четвертая МО на «основе» сферической 2s-орбитали углерода, естественно, имеет низшую энергию, что полностью согласуется с реальностью. Более подробно обо всем этом можно прочесть на сайте www.nenc.gov.ua | Методичні та нормативні документи | Хімія – просто про складне | Строение атома и химическая связь | Жолдаков А.А., Современные взгляды на строение атома и химическую связь.

Аналогично можно было бы изобразить и взаимное расположение орбиталей с атомами водорода в молекуле аммиака – NH_3 , при этом мы должны были бы получить практически такое же распределение энергий молекулярных орбиталей, как в метане. Но нет – появляется еще одна «не такая» орбиталь со своей энергией (см. Г. Грей, выше, стр. 153), а углы между связями уменьшаются до $107,8^\circ$.



Изменение симметрии молекулы должно приводить и к перестройке молекулярных орбиталей, а нам тогда нужно изменить ориентацию 2p-орбиталей относительно атомов водорода. (Заметим, что пока в атоме нет выделенного направления, например, за счет электрического или магнитного поля, энергии всех p-орбиталей одинаковы, суммарное облако строго сферично симметрично, а поскольку электрону безразлично на какой из орбиталей находится – он свободно «гуляет» по всему этому облаку – то выделение направленности p-орбиталей невозможно.)

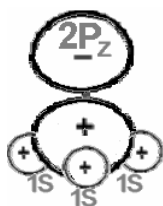
Но сначала рассмотрим σ_s -молекулярную орбиталь на основе 2s-орбитали азота, которая имеет сферическую форму и атомам водорода безразлично, где к ней «цепляться». В нашем случае можно было бы ожидать расположения атомов водорода по углам равностороннего треугольника, в центре которого находится атом азота, но нет – что-то стягивает атомы водорода в одну кучу. Причина, вероятно, в том, что образуя общую МО за счет перекрытия с атомом азота, эти атомы «стремятся» перекрыть свои электронные оболочки и друг с другом – ничто не мешает им сделать это. При этом они стремятся сблизиться и сближаются до тех пор, пока не «вмешивается» электростатическое отталкивание между ядрами атомов – как и при образовании любой химической связи:



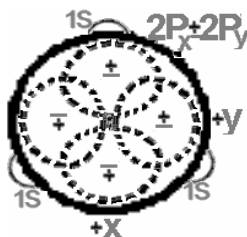
(«+» означает не заряд, а фазовый знак)

В связи с этим удобно выбрать ориентацию одной из $2p$ -орбиталей, например, $2p_z$, в сторону всех трех этих атомов. Тогда эта орбиталь располагается вдоль оси атом азота – центр равностороннего треугольника, образованного тремя атомами водорода, – свободная вершина куба. Таким образом, молекула аммиака имеет пирамидальное строение с уменьшением угла между связями до $107,8^\circ$ благодаря стремлению атомов водорода «перекрыть» свои электронные оболочки друг с другом. В молекуле метана этому мешают σ_p -молекулярные орбитали на основе $2p$ -орбиталей азота, связывающих азот и водород, но разрыхляющих связи между атомами водорода.

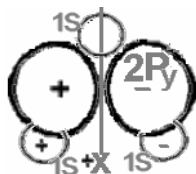
$2p_z$ -орбиталь «ведет» себя аналогично $2s$ -орбитали тоже «стягивая» атомы водорода и образуя молекулярную σ_z -орбиталь:



Две оставшиеся $2p$ -орбитали расположены перпендикулярно $2p_z$ -орбитали и друг другу. При сложении их электронных плотностей образуется кольцевая фигура, «бублик», в котором возможно вращение электронного облака в ту или иную сторону, что описывается линейной комбинацией собственных функций обеих орбиталей, но с разностью фаз соответствующих им колебаний $\pi/2$ (подробно см. www.nenc.gov.ua, выше). Такие комбинации ($p_+ = p_x + p_y$ и $p_- = p_x - p_y$) и сами являются собственными функциями, поскольку слагаемым орбиталям отвечают одинаковые энергии (см. Маррел и др. выше). Как и s -орбитали, такому «бублику», в котором расположение исходных $2p$ -орбиталей неопределенно, безразлично, как вокруг него расположены атомы водорода, они же, аналогично атомам водорода вокруг $2s$ -орбитали, стремятся быть подальше друг от друга – по углам равностороннего треугольника, т.е. под углом 120° . Но из-за «стягивания» атомов водорода σ_s -орбиталью и σ_z -орбиталью центры атомов водорода расположены ниже осей X и Y:



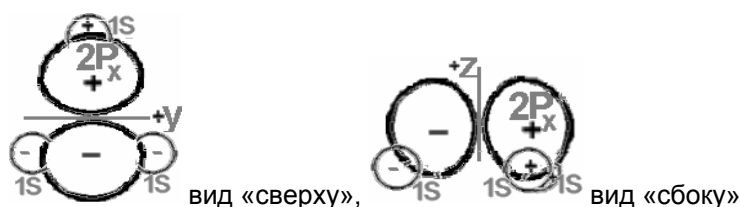
При этом молекулярную σ_y -орбиталь на основе $2p_y$ -орбитали можно изобразить так:



вид «сверху»

Видим, что на σ_y -орбитали $1s$ -орбитали двух атомов водорода перекрываются с обоими «полуоблачками» $2p_y$ -орбитали с противоположными фазовыми знаками, между ними находится узловая плоскость XZ, а центр третьего атома водорода находится на этой плоскости и перекрывание его $1s$ -орбитали с $2p_y$ -орбиталью нулевое. Относительно атомов водорода эта орбиталь является разрыхляющей – старается их «раздвинуть»..

Молекулярную σ_x -орбиталь на основе $2p_x$ -орбитали можно изобразить так:



В случае σ_x -орбитали перекрываются с «полублачками» $2p_x$ -орбитали все три $1s$ -орбитали, при этом с одной стороны узловой плоскости две, в с другой – одна, т.е. эта орбиталь относительно атомов водорода частично является связывающей, а частично – разрыхляющей.

Может возникнуть ощущение, что мы получили разные, σ_x - и σ_y - орбитали, а раз так, у них могут быть и разные энергии. Однако расчет (см. Г. Грей, выше, стр. 127-128, 145-146) убедительно показывает, что энергии обеих молекулярных орбиталей одинаковые, а раз так, то из них можно комбинировать любые линейные комбинации σ_x - и σ_y -орбиталей, в том числе и такие, где форма обеих комбинированных орбиталей будет одинаковой (не будем забывать и про линейные комбинации с разностью фаз и вращающимися электронными облаками).

Кроме того, заметим, что узловые поверхности между атомами водорода приводят к взаимоотталкиванию атомов водорода, образованию между ними зон антисвязывания, Степень связывания и антисвязывания зависит от энергий всех 4-х орбиталей.

Для того чтобы сравнить энергии σ_x - и σ_y -орбиталей с энергией σ_z -орбитали придется прибегнуть к математике (см. Г. Грей, выше, стр. 127-128, 145-146). Энергия определяется так называемым интегралом перекрывания S , про который можно прочесть в любом пособии по квантовой химии.

Для σ_z -орбитали выражение для него передается формулой:

$$S_z = (3)^{0.5} \cos\theta S_0$$

где угол θ – угол между осью Z и направлением из центра координат (места расположения атома азота) на центр атома водорода (одинаковый для всех трех атомов), а S_0 – интеграл перекрывания, который получается, когда центры перекрывающихся электронных облаков находятся точно на какой либо одной из осей координат. В нашем же случае это не так.

Для σ_x - и σ_y -орбиталей выражение такое:

$$S_z = (3/2)^{0.5} \sin\theta S_0$$

Легко посчитать, что когда $(3)^{0.5} \cos\theta = (3/2)^{0.5} \sin\theta$, энергии всех трех орбиталей одинаковые, а кроме того это соответствует тетраэдрическому углу $109^\circ 28'$. Когда угол θ больше, угол $109^\circ 28'$ уменьшается, в случае аммиака до $107,8^\circ$. При этом, естественно, $\cos\theta$ тоже возрастает, а $\sin\theta$ уменьшается, соответственно энергия образования σ_z -орбитали начинает превышать энергию образования σ_x - и σ_y -орбиталей. Из приведенных выше изображений орбиталей и формул для интеграла перекрывания совершенно ясно, что при увеличении угла θ атомы водорода на σ_z -орбитали сближаются, их перекрывание с нею увеличивается, и сила «межводородных» связей растет. Для σ_x - и σ_y -орбиталей картина обратная. Поскольку уровень энергии σ_s -орбитали еще ниже, чем σ_z -орбитали, общее влияние σ_s -орбитали и σ_z -орбитали на стягивание атомов оказывается выше влияния σ_x -орбитали и σ_y -орбитали на разрыхление, что и приводит к уменьшению угла.

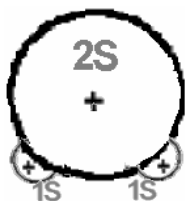
Правда, Грей приводит другую картину расположения энергий обратное. Делает он это не на основе приведенных им же формул для интегралов перекрывания, а на основе того, что когда $\theta = 90^\circ$, а молекула является плоской, энергия σ_z -орбитали равна энергии исходной $2p_z$ -орбитали, т.е. последняя является несвязывающей, а энергии σ_x -орбитали и σ_y -орбитали максимальны, что абсолютно верно.

Дальше он делает вывод (стр. 148), что максимальное перекрывание $1s$ -орбиталей водорода с $2p$ -орбиталями азота наблюдается тогда, когда центры перекрывающихся орбиталей лежат на координатной оси (каждая пара на своей), а любое отклонение от угла 90° снижает эту энергию, что тоже правильно.

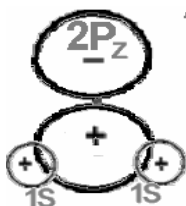
Беда в том, что он, во-первых, произвольно меняет систему координат – в приведенной выше все атомы водорода никак не могли оказаться на «своих» координатных осях, а во вторых переходит от четырехцентровых молекулярных орбиталей к двуцентровым. Переход же от одной системы координат к другой требует и другого расчета – нельзя напрямую сравнивать вычисления, произведенные в разных системах. (Ниже приведены результаты расчетов именно при таком варианте расположения координатных осей.)

Кроме того, если принять точку зрения, что наилучшим вариантом для перекрывания является нахождение атомов водорода на трех координатных осях, проходящих через атом азота, непонятным становится факт расщепления энергетических уровней при одинаковом смещении атомов водорода от «своих» координатных осей вследствие электростатического отталкивания между этими атомами.

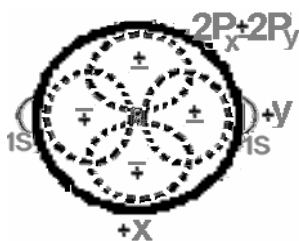
Далее перейдем, наконец, к молекуле воды и посмотрим, как изменение симметрии отражается и на ее форме. Мы знаем, что в молекуле воды угол между связями $104,3^\circ$, и наиболее энергетически выгодную σ_s -орбиталь по аналогии с молекулой аммиака можно изобразить так:



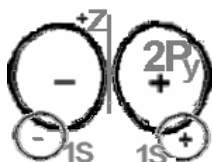
а σ_z -орбиталь так:



Взаимное расположение σ_x -орбитали, σ_y -орбитали атома кислорода и орбиталей атомов водорода можно изобразить таким образом:



Тогда σ_y -орбиталь имеет такую форму:



а σ_x -орбиталь является по сути несвязывающей $2p_x$ -орбиталью, поскольку центры атомов водорода находятся на узловой плоскости между ее «полуоблачками» и их перекрывание с нею нулевое, а энергия равна энергии «чистой» $2p_x$ -орбитали, т.е. расположена выше всех остальных.

Ниже по вышеизложенным причинам расположена энергия σ_y -орбитали, еще ниже энергия σ_z -орбитали, а еще ниже энергия σ_s -орбитали. При этом две орбитали – σ_s -орбиталь и σ_z -орбиталь – «стягивают» атомы водорода, и только одна – σ_y -орбиталь «расталкивает» их. Неудивительно, что угол между связями уменьшается на целых $3,5^\circ$.

Интересно, что в молекуле H_2S угол еще меньше – 92° . Объяснить это можно очень просто – полярность связей H–S намного меньше, чем H–O, соответственно меньше и эффективные заряды на атомах

водорода. Поэтому электростатическое отталкивание между атомами намного меньше и они «стягиваются» сильнее. Вместе с тем, в молекуле PH_3 угол между связями больше – $93,5^\circ$, хотя электростатическое отталкивание между атомами водорода значительно меньше: дипольный момент 0,93 для H_2S против 0,58 для PH_3 при длинах связей 0,13 нм против 0,14 нм, соответственно. Поэтому, видимо, важную роль все же играет разрыхление атомов водорода σ_p -связями, а не только электростатическое взаимодействие.

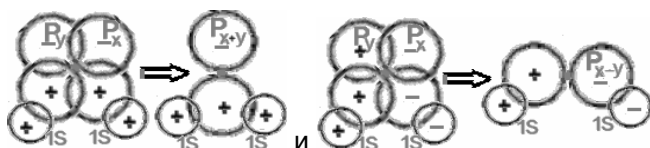
Следует заметить, что очень формализованные расчеты энергетических уровней молекул типа воды приведены в монографиях (см. Дж. Маррел и др., выше, стр. 253–255; К.Б. Яцимирский, В.К. Яцимирский, Химическая связь, Изд. Вища школа, 1975, а также Ч. Коулсон, Валентность, Изд. Мир, 1965, стр. 183–187). В первой из них рассчитаны энергии связей, однако все представленные молекулярные орбитали являются двуцентровыми, а входящие в их состав атомные орбитали кислорода являются гибридными (sp_z), причем по расчету гибридная $\sigma(sp_z)$ -орбиталь с большей «долей» $2s$ -орбитали является почти несвязывающей, что, как мы видели выше, является маловероятным. Вместе с тем этот расчет тоже дает четыре энергетических уровня, хотя уровень вышеупомянутой $\sigma(sp_z)$ -орбитали лежит выше уровня σ_z -орбитали, а гибридной $\sigma(sp_z)$ -орбитали с меньшей «долей» s -орбитали – ниже.

Во второй и третьей монографии молекулярные орбитали трицентровые, но составлены фактически как комбинации двуцентровых $\sigma(p_x)$ - и $\sigma(p_y)$ -орбиталей:

$$(p_x + p_y) + \lambda(h_1 + h_2) = (p_x + \lambda h_1) + (p_y + \lambda h_2) \text{ и } (p_x - p_y) + \lambda(h_1 - h_2) = (p_x + \lambda h_1) - (p_y + \lambda h_2)$$

Но исходные псевдотрицентровые очень легко превратить в действительно трицентровые орбитали простым сложением p_x - и p_y -орбиталей:

$p_x + p_y = p_{x+y}$; $p_x - p_y = p_{x-y}$, а отсюда:



Мы видим, что полученная p_{x+y} -орбиталь идентична $2p_z$ -орбитали «по Грее», а p_{x-y} -орбиталь – $2p_y$ -орбитали, p_z -орбиталь и s -орбиталь при этом остаются «незадействованными». Кроме того, прямо указано, что взаимодействие между атомами водорода не учитывается (см. Ч. Коулсон, выше, стр. 186)

Аналогичная, хотя и обратная операция используется при «превращении» комбинации σ - и π -орбиталей в ненасыщенных углеводородах в эквивалентные, так называемые «банановые», связи (например, см. К.Б. Яцимирский, В.К. Яцимирский, выше, стр. 163). Однако, при таком превращении – гибридизации – теряется разница между свойствами σ - и π -орбиталей, непонятным становится различие их энергий и пр. Не следует забывать и про циклическую симметрию общего электронного облака двух p -орбиталей и сферическую – трех, т.е. независимо от выбора описания число электронных «сгустков» между атомами будет не 2 или 3 ($\sigma\pi$) или даже 3 или 5 ($\sigma\pi^2$). Выбор ориентации орбиталей в таких облаках зависит от симметрии молекул, а с этим связано дифференцирование энергетических уровней молекул.

В этом отношении использованная Греем ориентация координатных осей в молекулах воды и аммиака видится более перспективной, т.к. обходится без привлечения понятия гибридизации, про недостатки которой выше сказано достаточно много, и является значительно более наглядной и рациональной. Вместе с тем, вопрос, конечно, остается открытым для дальнейшего обсуждения, но эффект «стягивания» атомов друг с другом учитывать, по-видимому, надо обязательно.