Ковалентная связь

Потапов Алексей Алексеевич

(Дополнительное описание)

Природу и механизм образования ковалентной связи можно пояснить на примере молекулярного иона водорода. Молекулярный ион водорода H_2^+ образован двумя протонами и одним электроном и представляет собой наипростейшую молекулярную структуру. Наиболее приемлемой для ее описния представляется модель, в свое время (1913 г.) предложенная Н. Бором для молекулы водорода. Это так называемая ***модель кольца на оси молекулы***. В приложении к молекулярному иону водорода H_2^+ эта модель имеет схематический вид, представленный на рис. 1. Здесь два протона и электрон, вращающийся по круговой орбите, образуют устойчивую молекулярную структуру. Плоскость круговой орбиты перпендикулярна оси молекулы и располагается посредине между протонами. Устойчивость данной системы достигается благодаря балансу сил притяжения между электроном и каждым из протонов, с одной стороны, и сил отталкивания между протонами, – с другой. Это условие можно выразить с помощью уравнения баланса

$$u(r) = u_{пр} + u_{от} = -\frac{2e^2 l}{2b^2} + \frac{e^2}{l}, \qquad (1)$$

где $u_{пр}$ и $u_{от}$ – энергии притяжения и отталкивания, l – межядерное расстояние, равное $l = 1{,}05\text{Å}$, b – расстояние между электроном и каждым из ядер; a – радиус молекулярной орбиты; $\frac{l}{2b} = \sin\varphi$, $u = u_0 \sin\varphi$; $u_0 = -\frac{e^2}{b}$; $u = -\frac{2le^2}{2b^2}$; $b^2 = \frac{l^2}{4} + a^2$. Первое слагаемое в (1) отвечает за притяжение электрона каждым ядром, второе слагаемое – за взаимное отталкивание ядер.

Образование иона H_2^+ обязано взаимному притяжению заряда протона H^+ и диполя p атома H согласно $u = -\frac{ep}{r^2}\cos\varphi$, где φ – угол между направлением дипольного момента p и линией связи между протонами. В результате плоскость круговой орбиты электрона смещается в направлении к протону H^+ вплоть до достижения связанной двухцентровой структуры H_2^+ (рис. 1б).

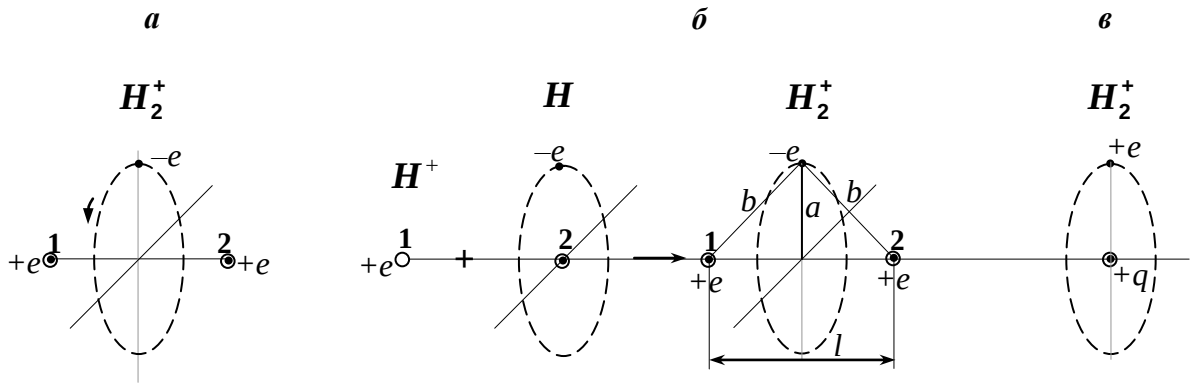

Рис.1. Схема формирования одноэлектронной ковалентной связи:

а) модель молекулярного иона водорода; б) схема образования молекулярного иона H_2^+ как реакция присоединения протона H^+ и атома водорода H; в) эквивалентная схема молекулярного водорода H_2^+ как система вращающегося электрона(–e) в центральном поле эффективного заряда +*q*.

В данной модели электрон на круговой орбите находится в центральном поле, создаваемым симметричными относительно центра масс зарядами протонов. Для такой системы уравнение движения электрона представляется водородоподобным, так что

$$\mathcal{E}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{eq}{r}, \qquad (2)$$

где L – момент количества движения электрона, $L = m\nu a$, m – масса электрона, ν – скорость обращения электрона по круговой орбите радиусом a; q – эффективный заряд, действующий на электроны со стороны обоих ядер. Здесь первое слагаемое представляет кинетическую энергию центробежного отталкивания и второе слагаемое − потенциальную энергию притяжения электрона со стороны эффективного заряда q, создаваемого парой протонов. Уравнение (2) важно в методическом отношении. Оно объясняет механизм связывания протона H^+ с атомом водорода H. Уравнение (2) представляет так называемую потенциальную функцию.

На рис. 2 приведена потенциальная функция $\mathcal{E}(r)$ молекулярного иона H_2^+ и ее составляющие ветви – отталкивательная $\frac{L^2}{2mr^2}$ и притягивательная – $\frac{qe}{r}$. Вид потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ раскрывает механизм связывания атомов. При больших расстояниях между протонами и электроном преобладают силы притяжения, а при малых расстояниях – силы отталкивания. Такой вид потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ реализуется благодаря тому, что ее притягивательная и отталкивательная составляющие имеют разные степени при r, т.е. r^{-2} у функции $\frac{L^2}{2mr^2}$ и r^{-1} – у функции $\frac{qe}{r}$. Сложение функций с

разными степенями при r формирует у результирующей функции $\mathcal{E}(r)$ четко выраженный минимум, который означает, что система находится в устойчивом состоянии.

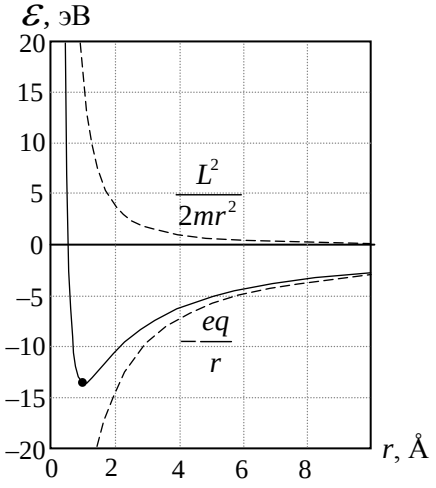

Рис. 2. Потенциальная функция $\mathcal{E}(r)$ молекулярного иона H_2^+ как совокупность притягивательной $-\frac{q^2}{r}$ и отталкивательной $\frac{L^2}{2mr^2}$ ветвей.

Уравнения (1) и (2) являются исходными для анализа устойчивости молекулярного иона водорода. Обращает на себя внимание то, что в энергию притяжения по (1) наряду с межпротонным расстоянием l входит параметр молекулярной орбиты – его радиус a. В свою очередь, радиус круговой орбиты определяется эффективным зарядом q, который напрямую зависит от расстояния между ними *l*. Отсюда следует, что энергия связи косвенным образом взаимосвязана с энергией ионизации $\mathcal{E}(r)$. Данное обстоятельство представляется важным, поскольку оно объясняет прочность связи между протонами и устойчивость молекулярного иона в целом.

Действительно, потенциально возможное возмущение, направленное на разрыв связи, стремится увеличить межпротонное расстояние *l* и как следствие этого – увеличить расстояние между электроном и каждым из протонов. Увеличение расстояний *l* и b приводит к ослаблению связи между электроном и протонами, что, в свою очередь, вызывает уменьшение радиуса a молекулярной орбиты(рис. 1). Согласно принципу постоянства момента количества движения $L = mva = const$ уменьшение радиуса *a* орбиты приводит к увеличению скорости вращения v электрона и соответствующему увеличению сил центробежного отталкивания, которые стремятся восстановить исходное состояние молекулярной орбиты с радиусом a. Таким образом, устойчивость, присущая вращению электрона на круговой орбите, благодаря внутренней связи электрона с протонами, обеспечивает присущую молекулярному иону устойчивость. Происходит автоматическое регулирование состояния системы по сигналу обратной связи, который «вырабатывает» электронная орбита. Необходимым и достаточным условием поддержания системы в

устойчивом состоянии является экстремальный характер потенциальной функции $u(r)$.

Энергию ионизации молекулярного иона водорода можно выразить через энергию кулоновского взаимодействия между зарядами обоих протонов и электрона, исходя из геометрического рассмотрения модели по рис.1

$$\varepsilon_{H_2^+} = -\frac{2e^2a}{2b^2} = -\frac{e^2a}{a^2 + \frac{l^2}{4}} \tag{3}$$

где коэффициент 2 в числителе отражает удвоенную энергию притяжения электрона двумя протонами $\frac{e^2}{b}$, а коэффициент 2 в знаменателе – эффект центробежного отталкивания (в соответствии с теоремой о равно распределении энергии); множитель $\frac{a}{b}$ представлет проекцию энергии притяжения на ось молекулярного иона. С учетом данного выражения энергию притяжения можно представить в виде

$$u_{пр} = -\frac{e^2l}{b^2} = -\frac{l}{a}\varepsilon_{H_2^+}. \tag{4а}$$

Смысл данного соотношения понятен и заключается в том, что энергия притяжения катионов самым непосредственным образом определяется энергией связи электрона на круговой орбите. С учетом (2) энергию $u_{пр}$ можно записать в виде

$$u_{пр} = \left(\frac{L^2}{2ma^2} - \frac{e^2a}{b^2}\right)\frac{l}{a} \quad \text{или} \quad u_{пр} = \frac{e^2l}{a}\left(\frac{a_B}{2a^2} - \frac{a}{b^2}\right), \tag{4б}$$

где использовано выражение для боровского радиуса $a_B = \frac{h}{2\pi me^2}$ и приближение $L = \frac{h}{2\pi}$. Таким образом уравнние (4) раскрывает взаимосвязь отдельных составляющих сил внутримолекулярных взаимодействий.

Более подробную информацию о природе и механизме образования ковалентной связи можно получить из монографий:

1. Потапов А.А. Ренессанс классического атома. – М.: Издательский Дом “Наука”: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 444 с.

2. Потапов А.А. Природа и механизм связывания атомов(в печати).

© Потапов Алексей Алексеевич, 2012