

2s-Орбиталь углерода отличается по энергии от трех вырожденных p -орбиталей, поэтому четырем многоцентровым связывающим орбиталям, несомненно, отвечают два разных уровня энергии: E_1 для ψ_1 и E_2 трижды вырожденный для ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 . Существование именно двух уровней молекулярных электронов доказано экспериментально. Методом фотоэлектронной спектроскопии у CH_4 установлены два первых ПИ с уровней t_2 (12,51 эВ) и a_1 (22,39 эВ).

Четыре многоцентровые орбитали ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 можно преобразовать (см. § 31) в четыре двухцентровые эквивалентные (локализованные) молекулярные орбитали, представляющие собой линейные комбинации исходных. Например, локализованная МО

$$\begin{aligned} \psi'_1 &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) = \frac{1}{4} [(s_* + s_A + s_B + s_C + s_D) + \\ &+ (p_x + s_A + s_B - s_C - s_D) + (p_y + s_A - s_B + s_C - s_D) + \\ &+ (p_z + s_A - s_B - s_C + s_D)] = \frac{1}{4} (s_* + p_x + p_y + p_z) + s_A. \end{aligned}$$

Аналогично

$$\psi'_2 = \frac{1}{4} (s_* + p_x - p_y - p_z) + s_B,$$

$$\psi'_3 = \frac{1}{4} (s_* - p_x - p_y + p_z) + s_C,$$

$$\psi'_4 = \frac{1}{4} (s_* - p_x + p_y - p_z) + s_D.$$

Каждая из этих ЛМО составлена комбинацией АО только атома С и одного из атомов Н, следовательно, является двухцентрковой, локализованной в области ядер С и Н. Стоящую в скобках сумму четырех АО углерода, умноженную на $1/4$, можно записать одним символом q и назвать углеродной q -орбиталью. Так как в этой сумме смешаны одна s - и три p -функции, эти q -орбитали называют *гибридными орбиталями sp^3* , с участием которых МО можно записать так:

$$\psi'_1 = q_1 + s_A, \quad \psi'_2 = q_2 + s_B,$$

$$\psi'_3 = q_3 + s_C, \quad \psi'_4 = q_4 + s_D.$$

Эквивалентные двухцентровые ψ' -орбитали, локализованные на «связях» С—Н, направлены под углом $109^\circ 28'$ к вершинам тетраэдра А, В, С и D. Они ортогональны, т. е. не перекрываются, и поэтому взаимодействуют друг с другом слабо.

Эта независимость двухцентровых орбиталей удобна для описания «направленности» четырех свя-

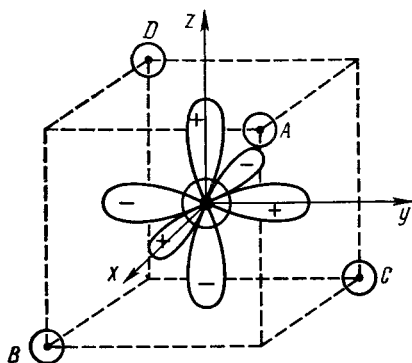


Рис. 42. Схема ЛКАО при образовании МО молекулы метана