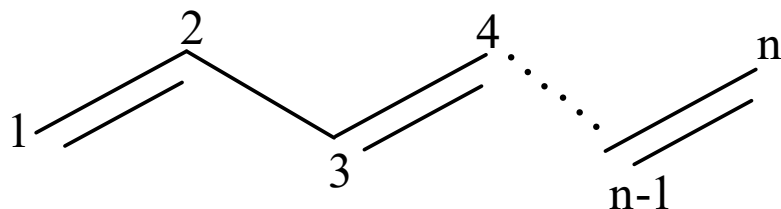


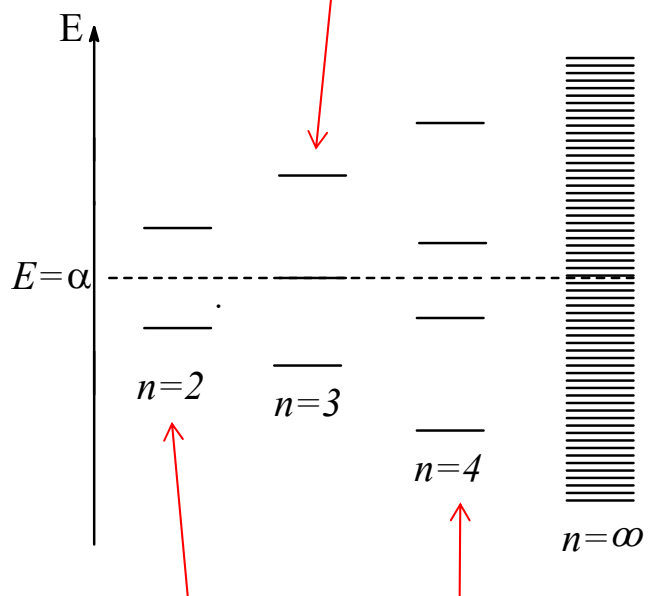
Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 10

Ациклични спрегнати полиени.



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



нечетен брой C-атоми: едно от решенията е

$x=0$ - **несвързваща МО** с енергия $E=\alpha$.

четен брой C-атоми: **π -МО** – симетрично разположени относно $E=\alpha$

$$E_i = \alpha + x_i \beta \quad E_{-i} = \alpha - x_i \beta$$

Квантовохимични методи

Съгласно Кулсън:

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{i\pi}{n+1} \quad c_{i\mu} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\mu i \pi}{n+1}$$

n е броят на въглеродните атоми в ацикличния полиен

$$\Delta E = E_{i+1} - E_{i-1}$$

\nearrow
 \nearrow
LUMO
HOMO

За четен брой въглеродни атоми:

$$i = \frac{n}{2}$$

$$\Delta E = E_{i+1} - E_i = 2\beta \left(\cos \frac{n+2}{2(n+1)} \pi - \cos \frac{n}{2(n+1)} \pi \right) =$$

$$= -4\beta \sin \frac{\pi}{2(n+1)}$$

При нарастване на n до безкрайност ($n \rightarrow \infty$), ΔE клони към нула.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta E = 0$$

Двете нива се сливат и полиена се отнася като метал.

