

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 12

Разширен метод на Хюкел - етилен.

Методът на Хофман е полуемпиричен, тъй като част от интегралите се изчисляват, а друга част се вземат от експеримента.

Използва се само в π -електронно приближение.

$$H_{\mu\mu} = \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\mu} d\tau$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\nu} d\tau$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau$$

Кулонови, резонансни и интеграли на припокриване между атомни орбитали

→ **Кулоновите интеграли** са равни на йонизационния потенциал (I_p) на електрона, който се намира на съответната АО.

$$H_{1s,1s}^H = -13,6eV \quad H_{2s,2s}^C = -21,4eV \quad H_{2p,2p}^C = -11,4eV$$

→ **Интегралите на припокриване** $S_{\mu\nu}$ се изчисляват най-често със Слейтърови АО.

→ **Резонансни интеграли:**

$$H_{\mu\nu} = \frac{k}{2} S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})$$

k - емпирична константа (за етана е равна на енергетичната бариера на ротация около С-С връзката, $k=1,75$)

Квантовохимични методи

– съотношение на Лонге – Хюигинс и Робертс:

$$H_{\mu\nu} = kS_{\mu\nu}$$

– съотношение на Морокума:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \left[k + \frac{1}{2}(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \right]$$

– съотношение на Балхаузен – Грен:

$$H_{\mu\nu} = kS_{\mu\nu} \sqrt{H_{\mu\mu}H_{\nu\nu}}$$

$$\Psi = \sum_i c_i \eta_i$$

молекулна орбитала

базисни функции

$$\eta_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}$$

ЛКАО

базисните функции са нормирани: $\int \eta_i^2 d\tau = 1$

секулярното уравнение:

$$\left| H_{ij} - S_{ij}E \right| = 0$$

$$H_{ij} = \int \eta_i \hat{H} \eta_j d\tau \quad S_{ij} = \int \eta_i \eta_j d\tau$$

Квантовохимични методи

$$\begin{aligned}
 H_{ij} &= \int \eta_i \hat{H} \eta_j d\tau = \int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right) \hat{H} \left(\sum_{\nu} c_{j\nu} \phi_{\nu} \right) d\tau = \\
 &= \sum_{\mu} c_{i\mu} c_{j\mu} \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\mu} d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} c_{j\nu} \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\nu} d\tau = \\
 &= \sum_{\mu} c_{i\mu} c_{j\mu} H_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} c_{j\nu} H_{\mu\nu}
 \end{aligned}$$

В метода на Хофман се вземат предвид всички **валентни електрони** – тези на σ -скелета и π -електроните или само π -електроните.

Могат да се изчислят енергиите на конформациите на съединението, което с метода на Хюкел е невъзможно.

Етилен

$$\eta_1 = \phi_1$$

$$\eta_2 = p\phi_1 + q\phi_2$$

ϕ_1 и ϕ_2 - нехибридизирани $2p_x$ -АО на въглеродните атоми

$$\int \eta_2^2 d\tau = p^2 \int \phi_1^2 d\tau + 2pq \int \phi_1 \phi_2 d\tau + q^2 \int \phi_2^2 d\tau = p^2 + 2pqS + q^2 = 1$$

$$p = \frac{S}{\sqrt{1-S^2}} \quad q = \frac{-1}{\sqrt{1-S^2}}$$

$$\int \eta_1 \eta_2 d\tau = p \int \phi_1^2 d\tau + q \int \phi_1 \phi_2 d\tau = p + qS$$

При дължина на C-C връзката $1,34 \text{ \AA}$ и ефективен заряд на въглеродния атом 3,18 (при тези стойности $S=0,2832$):

$$p = 0,2960 \quad q = -1,0427$$

$$\eta_2 = 0,2960\phi_1 - 1,0427\phi_2$$

Квантовохимични методи

Молекулната орбитала за етилена съгласно метода на Хофман представлява:

$$\Psi = c_1 \eta_1 + c_2 \eta_2$$

$$\begin{vmatrix} \int \eta_1 \hat{H} \eta_1 d\tau - E & \int \eta_1 \hat{H} \eta_2 d\tau \\ \int \eta_1 \hat{H} \eta_2 d\tau & \int \eta_2 \hat{H} \eta_2 d\tau - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{11} = \int \eta_1 \hat{H} \eta_1 d\tau = \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau = I_p = -11,4 eV$$

Намиране на H_{12} и H_{22} :

$$\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \frac{k}{2} S(H_{11} + H_{22}) = kSH_{11}$$

$$\begin{aligned} H_{22} &= \int \eta_2 \hat{H} \eta_2 d\tau = \int (p\phi_1 + q\phi_2) \hat{H} (p\phi_1 + q\phi_2) d\tau = \\ &= p^2 H_{11} + 2pq \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau + q^2 H_{11} = \\ &= (p^2 + q^2) H_{11} + 2pqkSH_{11} = -9,9057 eV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \eta_1 \hat{H} \eta_2 d\tau = \int \phi_1 \hat{H} (p\phi_1 + q\phi_2) d\tau = pH_{11} + q \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau \\ &= pH_{11} + qkSH_{11} = 2,5167 eV \end{aligned}$$

Квантовохимични методи

$$\begin{vmatrix} -11,4 - E & 2,5167 \\ 2,5167 & -9,9057 - E \end{vmatrix} = 0 \begin{array}{l} \rightarrow E_1 = -13,278 eV \\ \rightarrow E_2 = -8,026 eV \end{array}$$

за свързващата МО: $E_1 < I_p$

за антисвързващата МО: $E_2 > I_p$

Намиране коефициентите в $\Psi = c_1\eta_1 + c_2\eta_2$:

\Rightarrow от секулярното уравнение $c_1x + 2,5167c_2 = 0$

\Rightarrow от условието за нормировка $\int \Psi^2 d\tau = \int (c_1\eta_1 + c_2\eta_2)^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1$

$$\Psi_1 = 0,8014\eta_1 - 0,5981\eta_2$$

$$\Psi_2 = 0,5981\eta_1 + 0,8014\eta_2$$