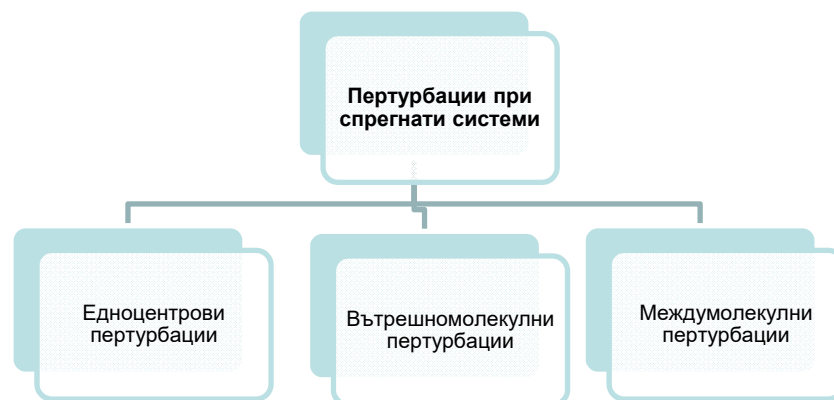


Квантовохимични методи

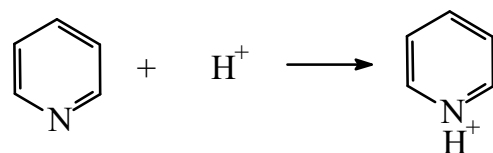
ЛЕКЦИЯ 2

Видове пертурбации при спрегнатите системи. Адитивност на пертурбациите от първи род.



I. Едноцентрови пертурбации

Един атом от молекулната система е заменен с друг или е изменено неговото състояние.



1 **2**
Двете структури са изоелектронни.

При протониране на пиридина се изменя състоянието на азотния атом.

Промени:

- Образува се нова σ -връзка - води до изменение на енергията с енергията на една NH връзка
- Изменя се енергията на π -електроните, тъй като кватернерният азотен атом в **2** има по-голямо електронно сродство, отколкото азотният атом в **1**.

Квантовохимични методи

$$\psi_{\mu} = \sum_i a_{\mu i} \phi_i$$

π-МО на една спрегната система

$$\psi_{\mu}^2 = \left(\sum_i a_{\mu i} \phi_i \right) \left(\sum_i a_{\mu i} \phi_i \right) = \sum_i a_{\mu i}^2 \phi_i^2 + 2 \sum_{i < j} \sum_{\mu} a_{\mu i} a_{\mu j} \phi_i \phi_j$$

Разпределение на π-електронната плътност.

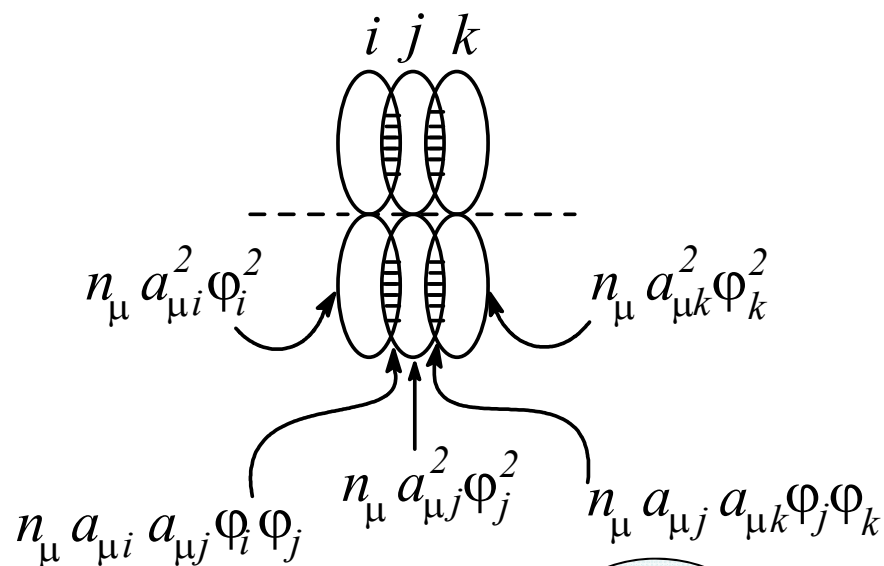
$$\sum_{\mu} n_{\mu} \psi_{\mu}^2 = \sum_{\mu} \sum_i n_{\mu} a_{\mu i}^2 \phi_i^2 + 2 \sum_{\mu} \sum_{i < j} \sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i} a_{\mu j} \phi_i \phi_j$$

Общата π-електронна плътност - сумира се по заетите с електрони π-МО.

Изявява приноса $\sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i}^2$ на електроните, заемащи АО ϕ_i .

Сумата $\sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i} a_{\mu j} \phi_i \phi_j$ показва приноса на електронното разпределение в областите на припокриване на АО.

Квантовохимични методи



Фиг. 1. Разпределение на π -електроните в спрегната система

$$\sum_{\mu} n_{\mu} \psi_{\mu}^2 = \sum_i \left(\sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i}^2 \right) \phi_i^2 + 2 \sum_{\mu} \sum_{i < j} \sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i} a_{\mu j} \phi_i \phi_j$$

Дава **електронната плътност** на π -електроните в дадена точка (атом)

$$q_i = \sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i}^2$$

Произведението $\phi_i \phi_j$:

- Ако атомите i и j не са свързани с σ -връзка, то припокриването на техните 2p-АО е слабо
- Ако атомите i и j са съседи и свързани с σ -връзка, то припокриването на техните 2p-АО е значително:

$$E_{\pi}^{ij} = 2 p_{ij} \beta_{ij}$$

Принос към общата енергия на π -връзките в спрегнатата система.

Квантовохимични методи

$$E_{\pi} = \sum_i q_i \cdot \alpha_i + 2 \sum_{i < j} \sum p_{ij} \cdot \beta_{ij}$$

Обща енергия на π -електроните в спрегнатата система

ПЕРТУРБАЦИЯ: един от атомите (k) на спрегнатата система бъде заменен с друг атом или към него бъде присъединен някакъв заместител

Кулоновият интеграл α_k се изменя с $\delta\alpha_k$

Резонансните интеграли β_{kl} се изменят с $\delta\beta_{kl}$

$$E'_{\pi} = \sum_{i \neq k} q_i \cdot \alpha_i + q_k (\alpha_k + \delta\alpha_k) + 2 \sum_{i(\neq k) < j(\neq k)} \sum p_{ij} \cdot \beta_{ij} + 2 \sum_i p_{ki} (\beta_{ki} + \delta\beta_{ki})$$

Обща енергия на π -електроните в спрегнатата система **след** пертурбацията.

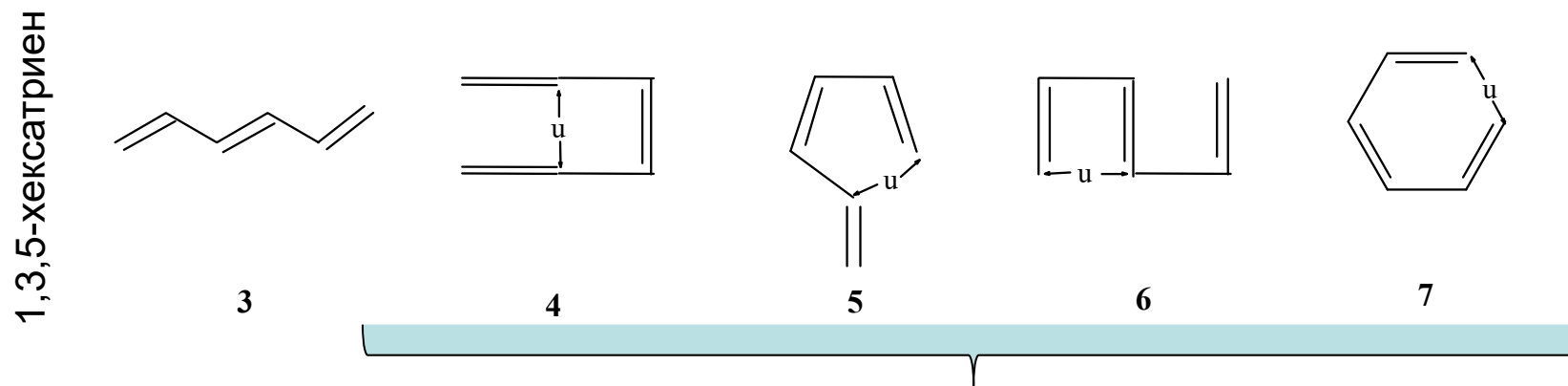
$$\delta E_{\pi} = q_k \cdot \delta\alpha_k + 2 \sum p_{ki} \cdot \delta\beta_{ki}$$

Изменение на общата енергия на π -електроните в спрегнатата система в следствие на **едноцентровата пертурбация**.

Квантовохимични методи

II. Вътрешномолекулна пертурбация

Изменя се характерът на връзките между атомите в една спрегната система.



С σ -връзка се свързват два спрегнати атома, например k и l

$$\delta E_{\pi} = 2 p_{kl} \cdot \beta_{kl}$$

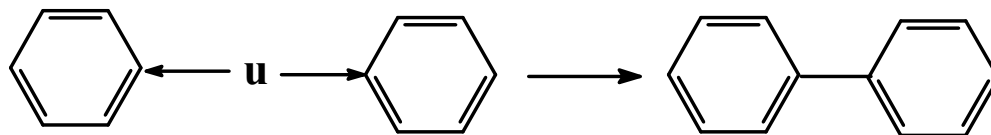
Изменение на общата енергия на π -електроните в спрегнатата система в следствие на **вътрешномолекулна пертурбация**.

Предполага се, че при свързването не се изменят молекулните орбитали Ψ_{μ}

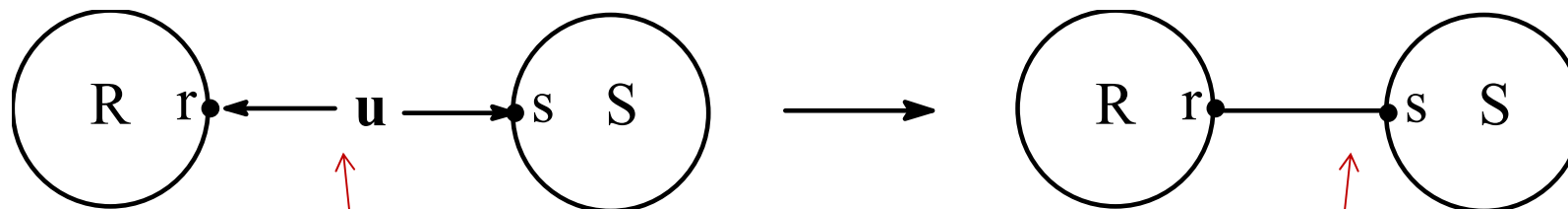
Квантовохимични методи

III. Междумолекулна пертурбация

При свързване на по-малки спрегнати системи до образуване на по-голяма.



Спрегната система за разглеждане:



π-МО: Φ_{μ}
енергия: E_{μ}

Ψ_{ν}
 E_{ν}

$$\Phi_{\mu} = \sum_i a_{\mu i} \cdot \phi_i$$

$$\Psi_{\nu} = \sum_j b_{\nu j} \cdot \phi_j$$

Резонансният интеграл се изменя от нула до стойност β_{rs}

Порядъкът на връзката r-s в началната (непертурбираната) система е равен на нула.

Квантовохимични методи

Изменението на енергията на орбиталите се нарича **пертурбация от втори порядък**:

$$E = \frac{\beta^2}{E_\mu - E_\nu}$$

Причината за тази пертурбация: нито една от непетурбиралите МО няма електронна плътност между атомите r и s, тъй като всяка МО е ограничена само от пространството, заемано от система R или от система S.

При тази пертурбация степента на припокриване се определя от произведението:

$$\Phi_\mu \Psi_\nu = \left(\sum_i a_{\mu i} \cdot \phi_i \right) \left(\sum_j b_{\nu j} \cdot \phi_j \right) = \sum_i \sum_j a_{\mu i} b_{\nu j} \phi_i \phi_j$$

При образуване на продукта се припокриват само ϕ_r и ϕ_s , затова всички произведения $\phi_i \phi_j$, където $i \neq r$ и $j \neq s$, са равни на нула.

$$\Phi_\mu \Psi_\nu = a_{\mu r} b_{\nu s} \phi_r \phi_s$$

Припокриването между МО Φ_μ и Ψ_ν увеличава произведението $\phi_r \phi_s$ с $a_{\mu r} b_{\nu s}$ пъти, което съответства на ефективната стойност β .

Съответства на резонансия интеграл β_{rs}

Квантовохимични методи

Пертурбацията от втори порядък придобива вида:

$$E = \frac{a_{\mu r}^2 b_{vs}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

Общо изменение на енергията на МО Φ_{μ} :

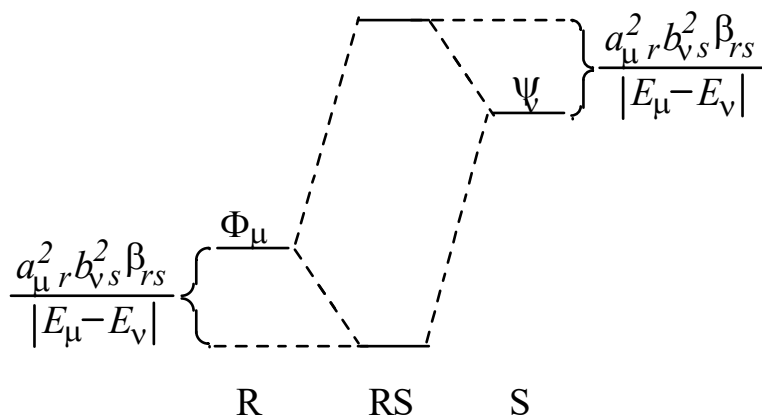
$$\delta E_{\mu} = \sum_{\nu} \frac{a_{\mu r}^2 b_{vs}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

Сумират се пертурбациите от втори порядък, в следствие на взаимодействие с всички МО Ψ_{ν} .

Общо изменение на енергията на МО Ψ_{ν} :

$$\delta E_{\nu} = \sum_{\mu} \frac{a_{\mu r}^2 b_{vs}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\nu} - E_{\mu}}$$

Сумират се пертурбациите от втори порядък, в следствие на взаимодействие с всички МО Φ_{μ} .



Фиг. 2. Пертурбация от втори порядък в следствие свързване на системите R и S

Общото изменение на енергията на π -електронната система (δE_{RS}):

$$\delta E_{RS} = \sum_{\mu} n_{\mu} \delta E_{\mu} + \sum_{\nu} n_{\nu} \delta E_{\nu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{a_{\mu r}^2 b_{vs}^2 \beta_{rs}^2 (n_{\mu} - n_{\nu})}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

Квантовохимични методи

- ➔ Липсва взаимодействие между запълнените с електрони МО, тъй като при пертурбацията едната МО понижава енергията си със същата стъпка, с която другата я повишава.
- ➔ В молекулите, в които всички МО са запълнени ($n=2$) или свободни, енергията на свързване (δE_{RS}) нараства само за сметка на взаимодействието между запълнени МО на R и свободни МО на S или обратно.

В резултат на пертурбацията МО се изменят както следва:

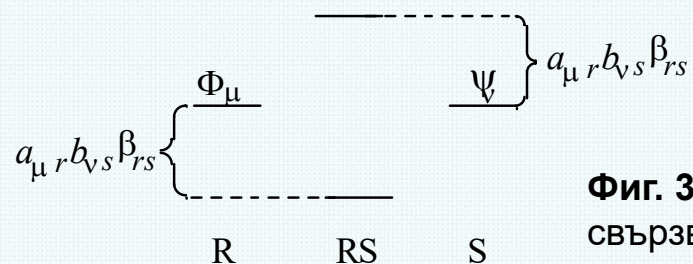
$$\Phi'_\mu = \Phi_\mu + \frac{a_{\mu r} b_{vs} \beta_{rs}}{E_\mu - E_\nu} \Psi_\nu \quad \Psi'_\nu = \Psi_\nu + \frac{a_{\mu r} b_{vs} \beta_{rs}}{E_\nu - E_\mu} \Phi_\mu$$

Проблем: при изродени МО на двата фрагмента Φ_μ и Ψ_ν :

$$E_\mu = E_\nu$$

$$\chi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_\mu + \Psi_\nu) \quad \chi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_\mu - \Psi_\nu)$$

МО χ^+ и χ^- обхващат областта между атомите r и s.



Фиг. 3. Пертурбация от първи порядък при свързване на системите R и S в следствие на взаимодействие на двойка изродени МО

Квантовохимични методи

IV. Адитивност на пертурбациите

Две едновременни едноцентрови пертурбации, засягащи атомите k и m в една молекула.

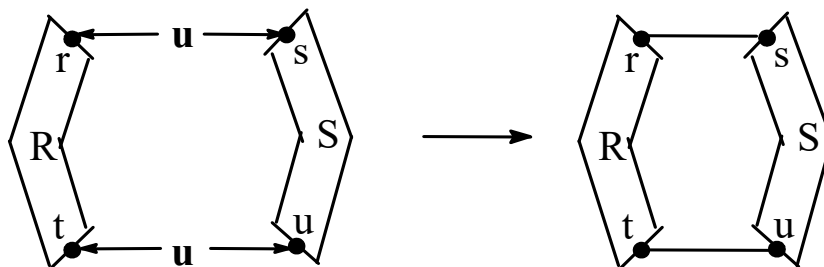
$$\delta E_{\pi} = \underbrace{\left(q_k \delta\alpha_k + 2 \sum_l p_{kl} \delta\beta_{kl} \right)}_{\text{Замяната на атома } k} + \underbrace{\left(q_m \delta\alpha_m + 2 \sum_n p_{mn} \delta\beta_{mn} \right)}_{\text{Замяната на атома } m}$$

Замяната на атома k предизвиква изменение на кулоновия и резонансния интеграл ($\delta\alpha_k$ и $\delta\beta_{kl}$).

Замяната на атома m предизвиква изменение на кулоновия и резонансния интеграл ($\delta\alpha_m$ и $\delta\beta_{mn}$).

Пертурбациите от първи порядък са адитивни.

При многократно междумолекулно свързване:



Квантовохимични методи

$$\Phi_{\mu}\Psi_{\nu} = \left(\sum_i a_{\mu i} \phi_i \right) \left(\sum_j b_{\nu j} \phi_j \right) = a_{\mu r} b_{\nu s} \phi_r \phi_s + a_{\mu t} b_{\nu u} \phi_t \phi_u$$

Ефективният резонансен интеграл: $\beta' = a_{\mu r} b_{\nu s} \beta_{rs} + a_{\mu t} b_{\nu u} \beta_{tu}$

$$E = \frac{(\beta')^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} = \frac{(a_{\mu r} b_{\nu s} \beta_{rs} + a_{\mu t} b_{\nu u} \beta_{tu})^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} =$$
$$= \frac{a_{\mu r}^2 b_{\nu s}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} + \frac{a_{\mu t}^2 b_{\nu u}^2 \beta_{tu}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} + \frac{2a_{\mu r} a_{\mu t} b_{\nu s} b_{\nu u} \beta_{rs} \beta_{tu}}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

Едновременното свързване на атомите r с s и t с u не е сума от двете индивидуални свързвания. Следователно, пертурбациите от **втори** **порядък** **не** са адитивни.