

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 6

Параметър на ковалентност. Ефект на Ян-Телер от първи и втори род.

φ - атомни орбитали на металния йон

ψ - линейна комбинация от АО на лигандите

имат еднаква симетрия

$$\Psi = a\varphi \pm b\psi$$

$$\Psi_1 = N_1^{-1/2}(\gamma\varphi + \psi)$$

свързваща МО

$$\Psi_2 = N_2^{-1/2}(\varphi - \lambda\psi)$$

антисвързваща МО

N_1 и N_2 - нормиращи множители

λ и γ - коефициенти

Ψ_1 и Ψ_2 са ортогонални $\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau = 0$

$$\underbrace{\int \gamma\varphi^2 d\tau}_{=\gamma} - \underbrace{\int \gamma\lambda\varphi\psi d\tau}_{=\gamma\lambda S} + \underbrace{\int \varphi\psi d\tau}_{=S} - \underbrace{\int \lambda\psi^2 d\tau}_{=\lambda} = 0$$

$$\gamma - \gamma\lambda S + S - \lambda = 0 \longrightarrow \lambda = \frac{\gamma + S}{1 + \gamma S}$$

a и b се определят от условията за минимум на енергията:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right) = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial b}\right) = 0$$

Квантовохимични методи

метален йон - електронна конфигурация d^1

лиганди - чрез линейната комбинация ψ участват с една електронна двойка

Свързваща МО Ψ_1 : 2 електрона (електронна двойка)

Антисвързваща МО Ψ_2 : 1 електрон

ОСНОВНО СЪСТОЯНИЕ

$$\Psi(1,2,3) = |\Psi_1(1)\bar{\Psi}_1(2)\Psi_2(3)|$$

триелектронна вълнова функция

Намиране на нормиращите множители N_1 и N_2 :

$$\int \Psi_1^2 d\tau = 1 \quad \left[\begin{array}{l} \frac{1}{N_1} \int (\gamma\phi + \psi)^2 d\tau = 1 \\ \frac{1}{N_1} (\gamma^2 + 2\gamma S + 1) = 1 \end{array} \right. \quad \frac{1}{N_1} \left[\gamma^2 \int \phi^2 d\tau + 2\gamma \int \phi\psi d\tau + \int \psi^2 d\tau \right] = 1$$

$$N_1 = \gamma^2 + 2\gamma S + 1$$

$$\int \Psi_2^2 d\tau = 1 \quad \left[\begin{array}{l} \frac{1}{N_2} \int (\phi - \lambda\psi)^2 d\tau = 1 \\ \frac{1}{N_2} [1 - 2\lambda S + \lambda^2] = 1 \end{array} \right. \quad \frac{1}{N_2} \left[\int \phi^2 d\tau - 2\lambda \int \phi\psi d\tau + \lambda^2 \int \psi^2 d\tau \right] = 1$$

$$N_2 = 1 - 2\lambda S + \lambda^2$$

Квантовохимични методи

$$\Psi(1,2,3) = [N_2(1 - S^2)]^{-1/2} \left[\underbrace{|\varphi(1)\psi(2)\bar{\psi}(3)|}_{\text{единият от електроните (1) е разположен на АО на М, а другите два (2 и 3) се намират във вид на електронна двойка на АО на лигандите}} + \underbrace{\gamma|\varphi(1)\psi(2)\bar{\varphi}(3)|}_{\text{прехвърляне на електрон със спин } -1/2 \text{ от лигандите към металния йон}} \right]$$

единият от електроните (1) е разположен на АО на М, а другите два (2 и 3) се намират във вид на електронна двойка на АО на лигандите
ИОННА ВРЪЗКА М-L

прехвърляне на електрон със спин $-1/2$ от лигандите към металния йон
КОВАЛЕНТА ВРЪЗКА М-L

параметър на ковалентност

Коефициентите λ и γ се намират от уравнението на Хартри – Фок:

$$\lambda \approx \frac{-\bar{B} + S\bar{A}}{\bar{A} - \bar{C}} \quad \gamma \approx \frac{-\bar{B} + S\bar{C}}{\bar{A} - \bar{C}}$$

\bar{A} - интеграл, изразяващ взаимодействието между АО на М

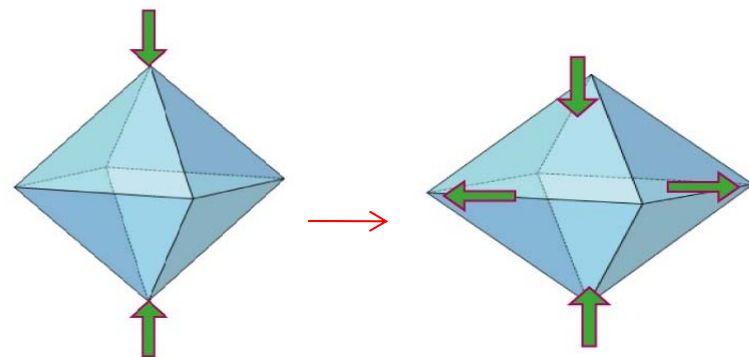
\bar{B} - интеграл, изразяващ взаимодействието между между АО на М и L

\bar{C} - интеграл, изразяващ взаимодействието между АО на L.

Ефект на Ян - Телер

Ще използваме теорията на кристалното поле.

$V(H_2O)_6^{3+}$, двата електрона на ванадия заемат d-орбиталите, разположени встрани от лигандите (t_{2g})



сплескан октаедър

Квантовохимични методи

За октаедрични комплекси:

1) Не се наблюдава отклонение от правилните геометрични структури, когато d-АО на централния йон са симетрично запълнени, т.е.:

$d^0, d^3, d^5, d^8, d^{10}$ за слабо поле

$d^0, d^3, d^6, d^8, d^{10}$ за силно поле

2) Конфигурациите d^4, d^9 (слабо поле) и d^7, d^9 (силно поле) се характеризират със силно отклонение от правилните геометрични структури. Това се дължи на несиметричността в запълването на d-АО на М, насочени встрани от лигандите.

Изменението на геометричната структура на един комплекс, предизвикано от несиметричността в запълването на АО на М се нарича *вътрешна асиметрия* или *ефект на Ян – Телер*.

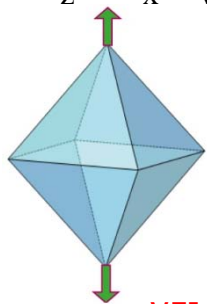
Теорема на Ян – Телер: *всяка нелинейна молекула с изроден основен терм, изменя геометрията си така, че израждането да се снесе.*

Статичен ефект
на Ян – Телер

Пример: октаедричен комплекс с електронна структура $t_{2g}^6 e_g^3$

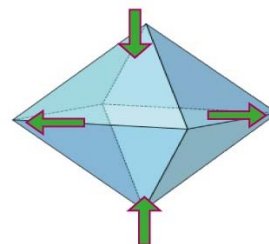
терм 2E

$t_{2g}^6, d_{z^2}^2, d_{x^2-y^2}^1$ (A)



удължен октаедър

$t_{2g}^6, d_{z^2}^1, d_{x^2-y^2}^2$ (B)



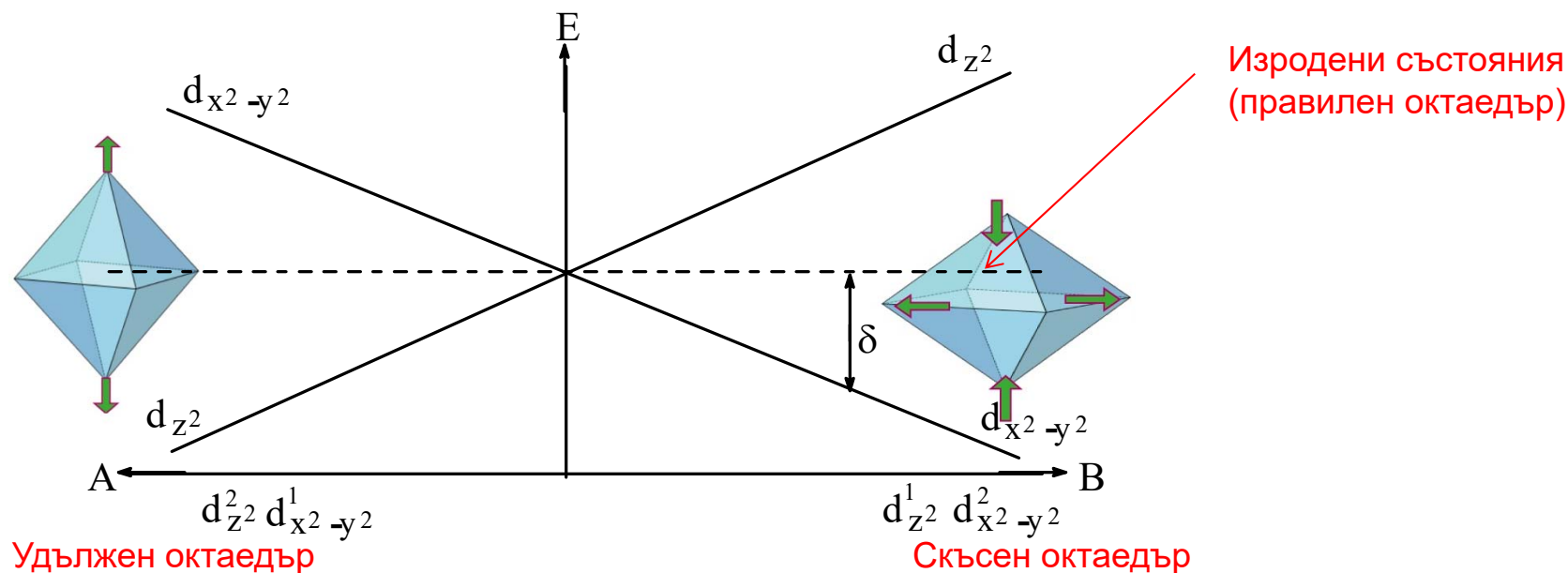
скъсен октаедър

две изродени
състояния

Квантовохимични методи

Правилната октаедрична структура се деформира и изродените конфигурации престават да бъдат такива.

Изроденият терм 2E се разцепва на две неизродени по енергия състояния А и В.



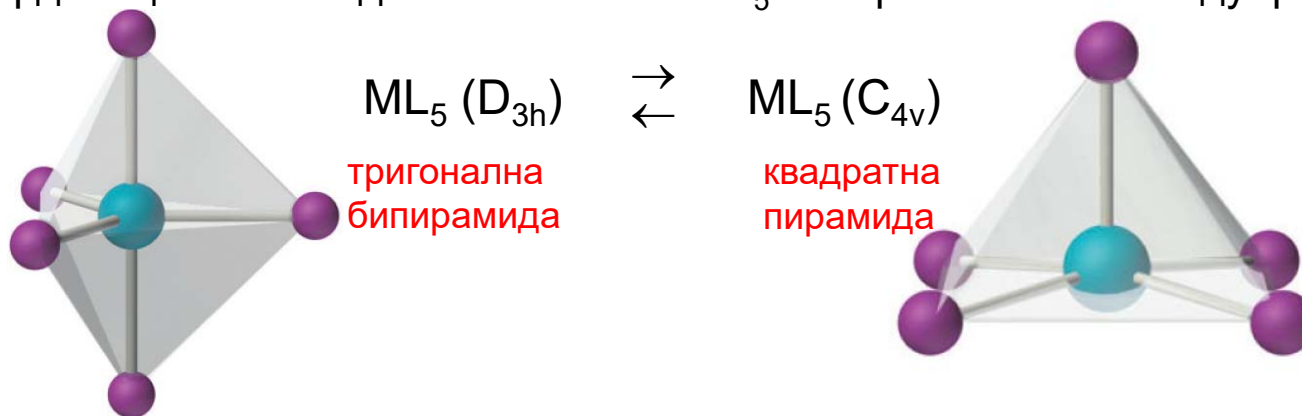
Експериментално е установено, че по-чести са случаите на октаедрични комплекси с четири дълги и две къси М-Л връзки - **скъсен** октаедър.

Динамичен ефект на Ян – Телер: при снемане на израждането са налице две неправилни геометрични структури, които се различават по енергия, но са разделени с ниска енергетична бариера.

Квантовохимични методи

При някои от трептенията молекулата може да преодолее бариерата и да премине от едната геометрична конфигурация в другата.

Пример: енергетична бариера от порядъка на 3 – 5 kcal.mol⁻¹ е установена за координационни съединения от типа ML₅ - за равновесие между формите



Ефект на Ян – Телер от втори род

Интеграл, даващ вероятността за смесване на основно състояние с близко лежащо възбудено състояние.

$$\int \psi_o \hat{H}_i \psi_j dS_i$$

Вълнова функция на основното състояние

Вълнова функция на възбуденото състояние

Симетрично трептене

Смесването на две състояния се извършва под действие на симетричното трептене S_i .

$$\hat{H}_i = \frac{\partial \hat{H}(r, Q)}{\partial S_i}$$

Квантовохимични методи

$$f_{oo} = \int \Psi_o^* \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial Q^2}} \Psi_o$$

силата, стремяща се да възстанови геометрията на молекулата при извършване на трептенето Q

Винаги положителна величина!!!

принадлежи на неприводимото представяне A_{1g}

$$f_{ok} = \int \Psi_o \int \frac{\partial V}{\partial Q} \Psi_k$$

силата, стремяща се да измени геометрията на молекулата при извършване на трептенето Q
Винаги отрицателна величина!!!

силова константа на трептенето

$$k = \frac{d^2 E_p}{dx^2}$$

$$E_p = -\int_0^x f dx = \int_0^x kx dx = \frac{1}{2} kx^2$$

$$K = f_{oo} + f_{ok}$$

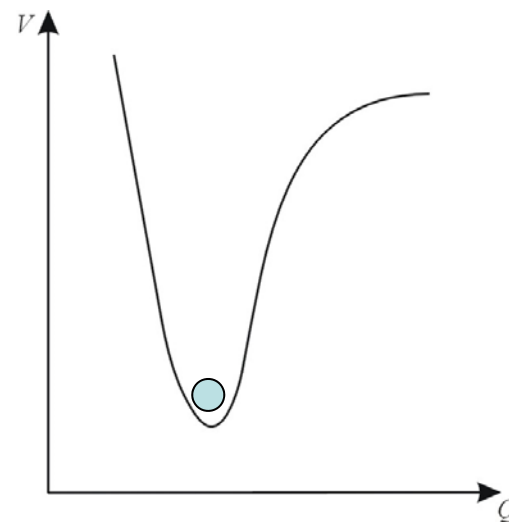
Случаи:

1) $|f_{oo}| \gg |f_{ok}|$

Изходната геометрия е стабилна и силата, която се стреми да я запази f_{oo} е много по-голяма от силата, която се стреми да я измени f_{ok} .

$$k > 0$$

k има голяма стойност

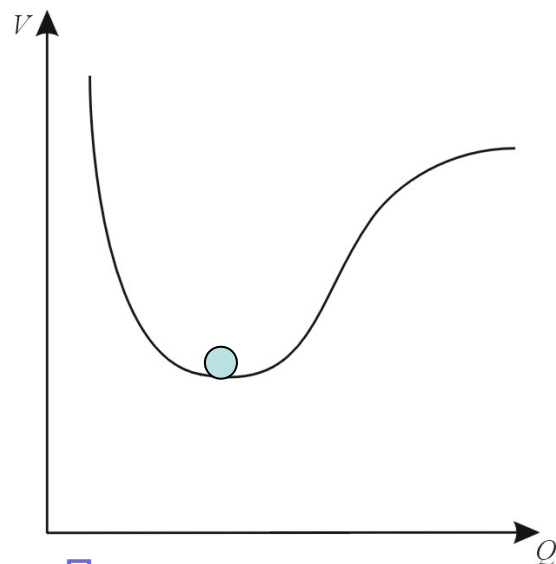


Дълбок минимум на потенциалната крива.

Квантовохимични методи

2) $|f_{00}| \approx |f_{0k}|$ $k \approx 0$

Равновесие между две различни молекулни конфигурации.

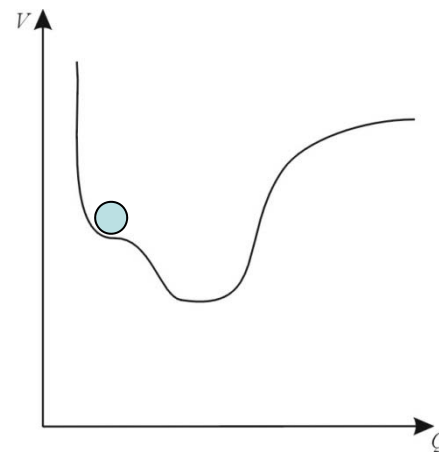


Плътък минимум на потенциалната крива.

3) $|f_{00}| \ll |f_{0k}|$ $k < 0$

Силите f_{0k} , които изменят геометрията на молекулата са големи, и поради това последната е нестабилна.

Молекулата се стреми да намали енергията си като премине в друга геометрична конфигурация.



Потенциалната крива с инфлексна точка.

Интегралът f_{0k} нараства по абсолютна стойност с намаляване на разликата $E_k - E_0$.

ефект на Ян-Телер от втори род