

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 7

Метод на Хюкел – същност. Топологични матрици.

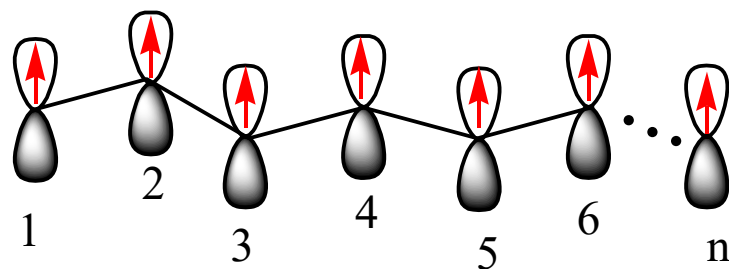
$$\psi = \sum(\sigma) \cdot \prod(\pi)$$

σ - електрони π - електрони π -електронна
апроксимация
(приближение)

π -Електронната апроксимация **не може** да се прилага, когато взаимодействието на σ - и π -електроните е силно и се отразява съществено върху химичните и физичните свойства на молекулите.

π -Спрегнати въглеводороди

В π -електронно приближение се разглеждат само от $2p_x$ -АО на въглеродните атоми.



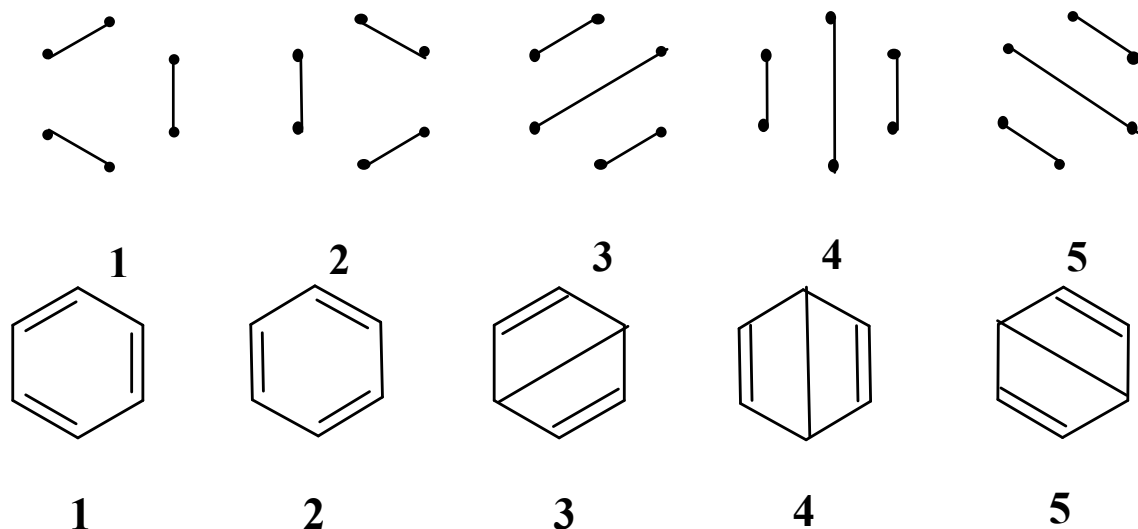
Теория на валентните връзки: не е възможно да опишем π -електронната плътност на ароматните молекули с помощта на една канонична химична структура (валентна схема).

Квантовохимични методи

Правило на Румер:

При цикличните въглеводороди атомите с нехибридизирани $2p_x$ -АО се подреждат в кръг, след което се съединяват с прави линии без да се пресичат.

Получените структури се наричат още *независими*.



Брой независим
структури:

$$\frac{2n!}{n!(n+1)!}$$

$2n$ АО (n – цяло число)

Бензен: линейна комбинация от петте канонични
структури

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5$$

За много големи ароматни молекули: методът на валентните връзки е неприложим - появяват много канонични структури, които трябва да се включат в линейни комбинации.

Квантовохимични методи

Метод на молекулните орбитали:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \Phi_{\mu}$$

π-МО ← → 2p_x-АО

$$\sum_{\mu} c_{\mu} (H_{\mu\nu} - E_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}) = 0$$

секулярни уравнения от вариационния принцип

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

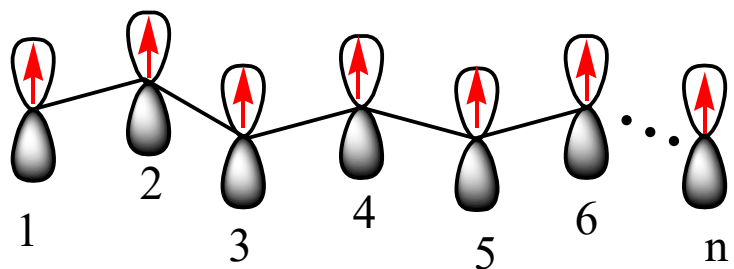
кулонови интеграли

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

резонансни (обменни) интеграли

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

интегралы на припокриване



$$c_1(\alpha_{11} - E) + c_2(\beta_{12} - E \cdot S_{12}) + \dots + c_n(\beta_{1n} - E \cdot S_{1n}) = 0$$

$$c_1(\beta_{21} - E \cdot S_{21}) + c_2(\alpha_{22} - E) + \dots + c_n(\beta_{2n} - E \cdot S_{2n}) = 0$$

$$\vdots$$

$$c_1(\beta_{n1} - E \cdot S_{n1}) + c_2(\beta_{n2} - E \cdot S_{n2}) + \dots + c_n(\alpha_{nn} - E) = 0$$

секулярни уравнения

Квантовохимични методи

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} - E.S_{12} & \beta_{13} - E.S_{13} & \dots & \beta_{1n} - E.S_{1n} \\ \beta_{21} - E.S_{21} & \alpha_{22} - E & \beta_{23} - E.S_{23} & \dots & \beta_{2n} - E.S_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \beta_{n1} - E.S_{n1} & \beta_{n2} - E.S_{n2} & \beta_{n3} - E.S_{n3} & \dots & \alpha_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E^n + a_1 E^{n-1} + a_2 E^{n-2} + \dots + a_{n-1} E + a_n = 0$$

n реални корена дават n стойности за енергията на молекулните орбитали.

Метод на Хюкел

Всеки въглероден атом участва само с една АО, която е ориентирана по начин, подходящ за образуване на π -връзки в молекулите.

Допускания:

- 1) Равенство на кулоновите интеграли на всички въглеродни атоми в молекулата

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_N$$

- 2) Резонансните интеграли между съседни въглеродни (например атомите μ и ν) са

$$\beta_{\mu\nu} = \beta$$

Квантовохимични методи

между несъседни атоми: $\beta_{\mu\nu} = 0$

3) Всички интеграли на припокриване са равни на нула

$$S_{\mu\nu} = 0$$

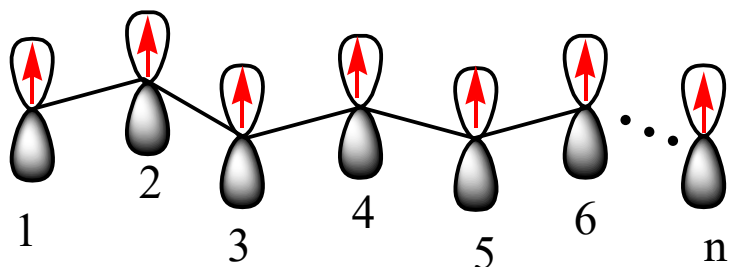
$\mu \neq \nu$

$$S_{\mu\nu} = 1$$

$\mu = \nu$

$$\beta < 0$$

$$\alpha > 0$$



$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta + \dots + c_n \cdot 0 = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) + \dots + c_n \cdot 0 = 0$$

⋮

$$c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 + \dots + c_n(\alpha - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow[\text{полага се } \frac{\alpha - E}{\beta} = x]{\text{разделя се на } \beta} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^n + a_1x^{n-1} + a_2x^{n-2} + \dots + a_{n-1}x + a_n = 0$$

$$E_1 = \alpha - \beta \cdot x_1 \quad E_2 = \alpha - \beta \cdot x_2 \quad \dots \quad E_n = \alpha - \beta \cdot x_n$$

Квантовохимични методи

отрицателни корени на полинома: съответстват на π -МО с по-ниска енергия от енергията на изолиран въглероден атом.

свързващи π -МО

положителни корени на полинома: съответстват на π -МО с по-висока енергия от енергията на изолиран въглероден атом.

антисвързващи π -МО

Определяне на коефициентите пред АО в i -тата π -МО:

Коренът на полинома x_i се замества в секулярните уравнения и получената система се решава спрямо коефициентите.

$$\begin{aligned}c_1 \cdot x_i + c_2 + \dots + 0 \cdot c_n &= 0 \\c_1 + c_2 \cdot x_i + \dots + 0 \cdot c_n &= 0 \\&\vdots \\0 \cdot c_1 + 0 \cdot c_2 + \dots + c_n \cdot x_i &= 0\end{aligned}$$

Още едно уравнение – от условието за нормировка на Ψ_i .

$$\int \Psi_i^2 d\tau = \int \left(\sum_{\mu} c_{\mu} \varphi_{\mu} \right)^2 d\tau = \sum_{\mu} c_{\mu}^2 \int \varphi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu} = 1 \longrightarrow \sum_{\mu} c_{\mu}^2 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2 = 1$$