

Метод Молекулярных Орбиталей Хюккеля

МО ЛКАО в варианте Хюккеля был разработан для расчета ненасыщенных углеводородов, обладающих системой сопряженных двойных связей.

(σ – π -приближение)

Хюккель предложил простую форму метода молекулярных орбиталей (ММО), которая дала возможность значительно упростить расчет.

Сущность этого упрощения заключается в том, что π - и σ -связи разделяются и рассматриваются только π -связи. Сделано 2 допущения:

1. Все π -орбитали имеют одну узловую плоскость.
2. Длина всех связей одинакова. Рассматриваются только соседние атомы, т.е. пренебрегается всеми несоседними взаимодействиями.

Рассматривается линейная комбинация $2p_z$ АО атомов углерода, образующих нелокализованные π -связи. Атомы водорода в этом методе не рассматриваются.

Метод Хюккеля допускает следующие приближения:

1. Интегралы σ -перекрывания для sp^2 -АО, относящихся к соседним атомам, считаются равными нулю:

$$S_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases} \quad S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} dV$$

2. Интегралы для **p-АО** полагаются одинаковыми для всех атомов. Их обозначают буквой **α** и называют **кулоновским интегралом**:

$$H_{\mu\mu} = \int \varphi_{\mu} \hat{H} \varphi_{\mu} dV = \alpha, \quad \alpha < 0$$

Эти интегралы характеризуют энергию электронов $2p_z$ АО углерода (энергию взаимодействия p-электрона с ядром) .

Значение **α** обычно принимается равным потенциалу ионизации атомов углерода (с обратным знаком) в $2p$ валентном состоянии.

3. Интегралы **π -перекрывания** между соседними атомами принимаются одинаковыми для всех пар, непосредственно связанных между собой, с номерами μ и ν (т.е. соседние атомы:).

Их обозначают буквой **β** и наз. **резонансным интегралом**:

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \hat{H} \varphi_{\nu} dV = \beta, \quad \beta < 0$$

Резонансный интеграл – это отрицательная величина, равная энергии заряда, распределенного с плотностью $\phi_\mu \phi_\nu$ в поле ядер, экранированных σ -электронами. Резонансный интеграл характеризует энергию взаимодействия между двумя атомными орбиталями.

4. Резонансный интеграл $J_{\mu\nu} = 0$ для всех атомов, непосредственно не связанных между собой. Величинами α и β пользуются как параметрами при расчетах. При этих предположениях уравнение:

$$\sum_v (H_{\mu v} - ES_{\mu v})c_v = 0$$

может быть записано:

[illegible]

Эта система уравнений имеет решения, отличные от 0, если ее детерминант равен нулю, т.е.

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta_{12} \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & (\alpha - E) & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0$$

Систему уравнения можно записать в более упрощенном виде, если ввести следующие обозначения:

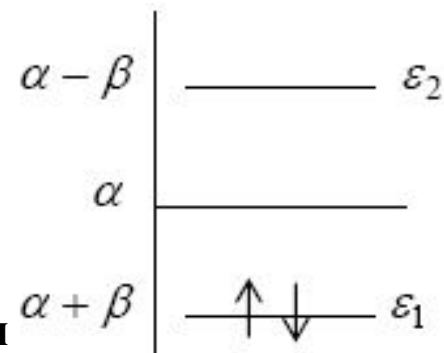
$$c_\mu(\alpha - E) + \sum_{\mu \rightarrow \nu} c_\nu \beta = 0$$

$$X = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad Xc_\mu + \sum_{\mu \rightarrow \nu} c_\nu = 0$$

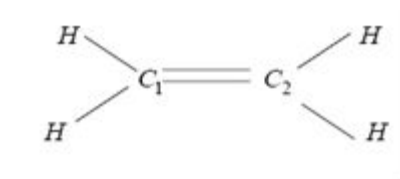
Решая уравнения, полученные при раскрытии детерминанта , получим n значений для энергии, выше и ниже нулевого значения.

$$E_{\mu} = \alpha + m_{\mu} \beta \quad \mu = 1, \dots, n$$

За нуль энергии принимается значение величины α , т.е. энергия электрона на $2p_z$ АО изолированного атома углерода. Графически это изображается в следующем виде:



Пример. Расчет молекулы этилена (C_2H_4) методом Хюккеля



Обозначим π -электроны цифрами 1 и 2
Согласно формуле напомним систему уравнений и вычислим детерминант:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

Решая уравнение, получаем орбитальные энергии: $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ и $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$, подставив которые (12.4), найдем вид соответствующих им МО
Полная энергия этилена составит $E = 2\alpha + 2\beta$.
Подробное решение - далее

$$\left. \begin{array}{l} \mu=1, \quad xc_1 + c_2 = 0 \\ \mu=2; \quad c_1 + xc_2 = 0 \end{array} \right\}, \quad \begin{array}{l} \left| \begin{array}{cc} x & 1 \\ 1 & x \end{array} \right| = x^2 - 1 = 0 \\ x^2 = 1 \\ x = \pm 1 \end{array}$$

$$x_1 = -1 \quad -c_1 + c_2 = 0 \quad \psi_1 = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 = c_1(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$c_1 = c_2$$

$$x_2 = 1 \quad c_1 = -c_2 \quad \psi_2 = c_1(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Коэффициенты «С» определим из условия нормировки:

$$\int \psi_1^2 dV = 1 \quad 1 = c_1^2 \int \varphi_1^2 dV + c_2^2 \int \varphi_2^2 dV + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dV$$

$$1 = c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 \quad c_1^2 = \frac{1}{2} \quad c_1 = \pm \sqrt{\frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_1 \rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = X_1, \quad \alpha - E_1 = -\beta$$

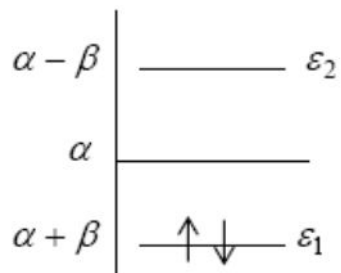
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 \rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = X_2, \quad \alpha - E_2 = \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

$$E_\pi = 2 (\alpha + \beta)$$



Функция $\psi_1 = \alpha + \beta$ характеризуется более низкой энергией электрона, чем в изолированном атоме углерода (величина α в приближении Хюккеля) и поэтому она является связывающей молекулярной орбиталью;

$\psi_2 = \alpha - \beta$ - разрыхляющая орбиталь, так как ей соответствует более высокая , чем в изолированном атоме , энергия электрона. Согласно принципу Паули, два π -электрона молекулы этилена находятся на уровне E_1 с противоположными спинами. Общее значение энергии этих электронов $E_\pi = 2 (\alpha + \beta)$

Для молекулы бутадиена в приближении Хюккеля получим вековое уравнение 4-ого порядка:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

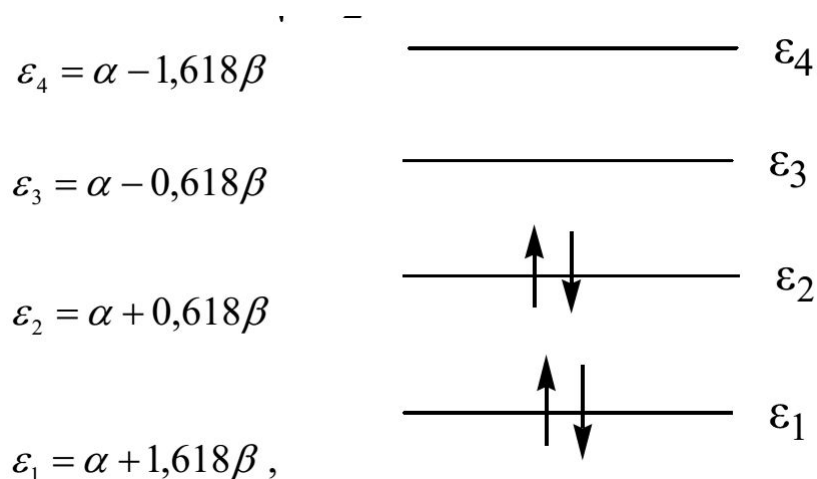
Разделив уравнение на β^4 и обозначив $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, получим:

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

Разложив детерминант по минорам, получим характеристический полином вида $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$, с корнями

$$x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

чему соответствует следующая диаграмма МО



Молекулярные орбитали бутадиена

$$\varphi_1 = 0,372(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_2 = 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,372(\chi_2 - \chi_3);$$

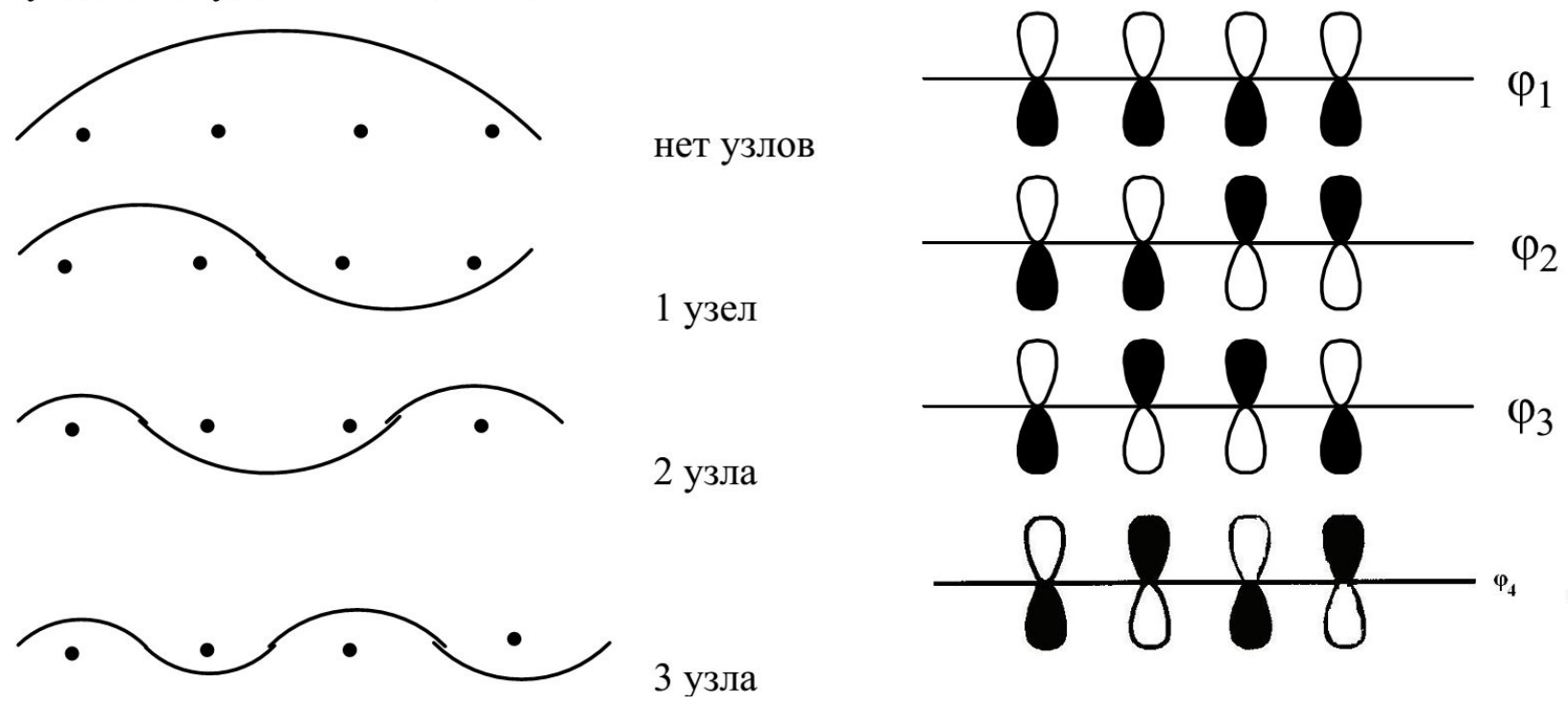
$$\varphi_3 = 0,602(\chi_1 + \chi_4) - 0,372(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_4 = 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3).$$

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2\alpha + 4,472\beta.$$

Заметим, что орбитальные энергии увеличиваются с увеличением числа узлов у волновой функции. Функция φ_1 не имеет узлов, функция φ_2 меняет знак между 2 и 3 ядрами, т.е. имеет один узел, φ_3 имеет 2 узла, т.к. меняет знак между ядрами 1, 2 и 3, 4, φ_4 обладает 3 узлами. Если $2p_z$ АО

изобразить как , где затемненная часть соответствует ее отрицательным значениям, то орбиталям бутадиена будет соответствовать схема:

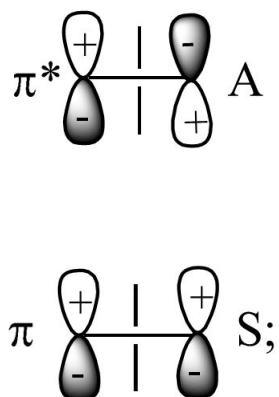


МО линейных полиенов

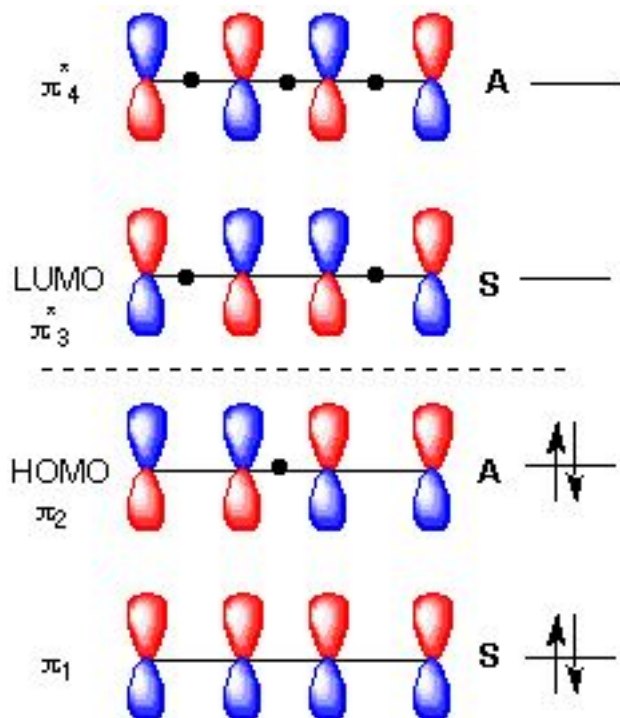
Закономерности:

- 1) В орбитальном наборе линейного полиена имеется орбиталь, не имеющая узлов (сильно связывающая)
- 2) Имеется сильно разрыхляющая орбиталь
- 3) Полиены с нечетным числом π -центров имеют несвязывающий уровень
- 4) При переходе от связывающих к несвязывающим МО число узлов увеличивается на 1
- 5) Относительно выбранных оси симметрии C_2 и плоскости симметрии σ симметрия МО противоположна, наблюдается чередование относительно любого элемента симметрии снизу вверх

**МО
этилена**

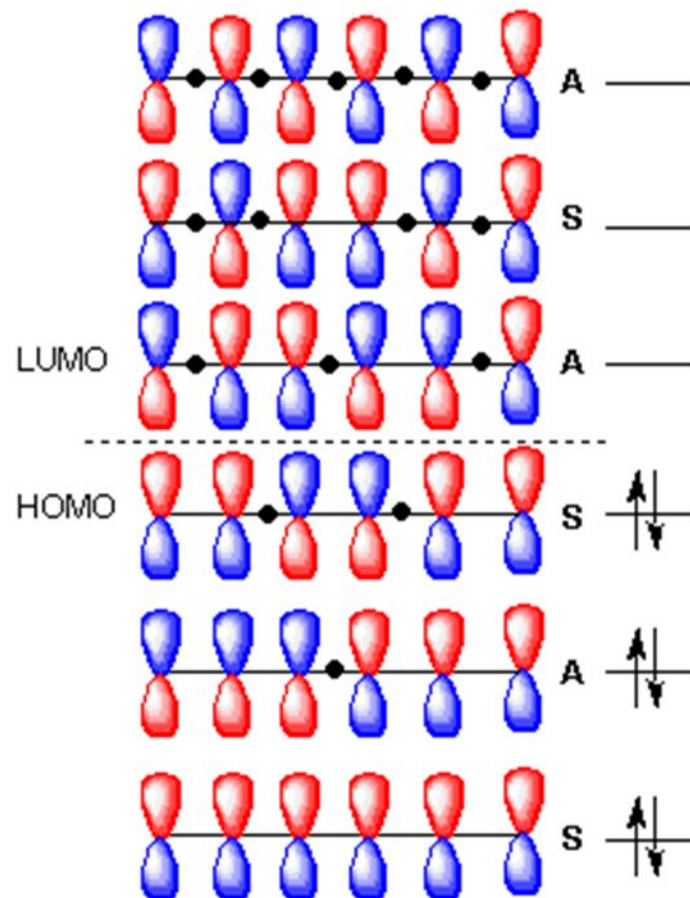
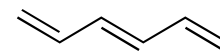


**МО
1,3-бутадиена**

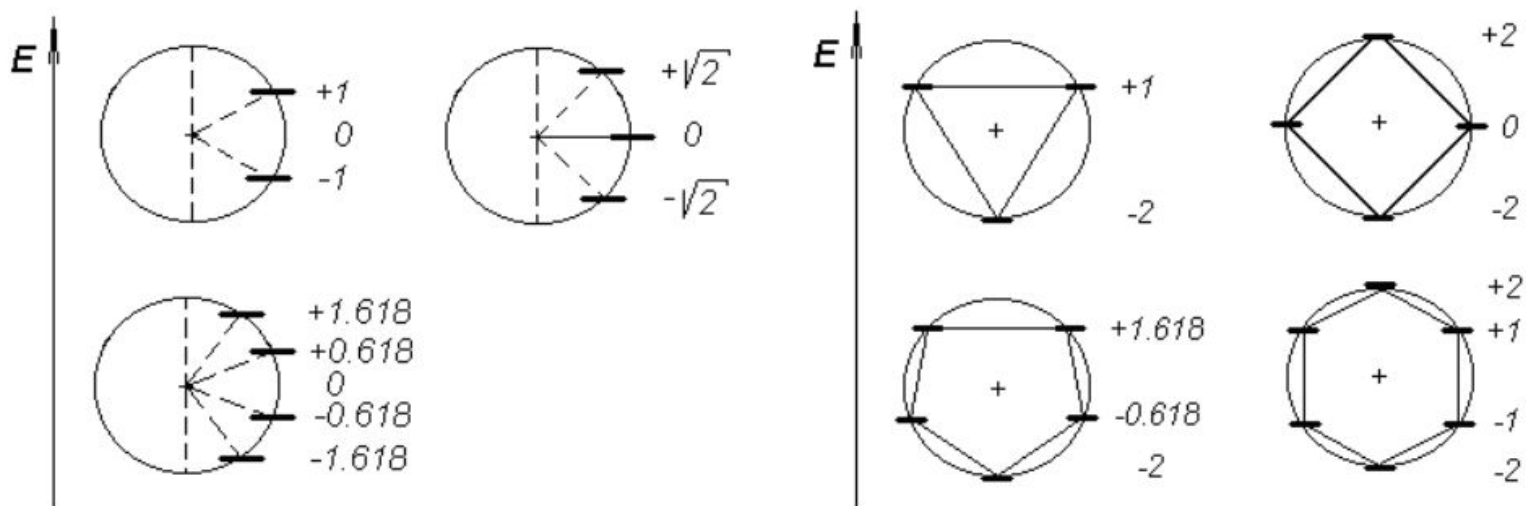


S: Симметричная МО
A: Антисимметричная
относительно σ

**МО
гексатриена**



Формулы для энергий МО N-атомных линейных и циклических полиенов удобно представить в графической форме. Для этого строится окружность с центром, ордината которого равна $E=\alpha$ и радиусом 2β . Для линейных полиенов левая (или правая) половина окружности разбивается на $N+1$ равных дуг; для аннуленов – в окружность вписывается правильный N-угольник, таким образом, что одна из его вершин находится в нижней точке окружности с координатой -2β . В обоих случаях ординаты точек разбиения окружности дадут нам энергии МО полиенов. Графическое представление формул называют диаграммой или кругом Фроста.



Диаграммы Фроста для линейных и циклических полиенов.

Заряды на атомах, порядок связи, свободная валентность.

В приближении МО ЛКАО распределение электронной плотности вблизи ядер характеризуется электронной плотностью (**зарядом**) на атоме, а химическая связь – **порядком связи**. Кроме этих величин иногда используют так называемую **свободную валентность** как критерий реакционной способности эффективных атомов.

Заряд

$$N = \sum_{i=1}^N n_i \sum_{\alpha=1}^K \sum_{k=1}^{M_{\alpha}} c_{ik}^{*\alpha} c_{ik}^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^K \left(\sum_{i=1}^N n_i \sum_{k=1}^{M_{\alpha}} c_{ik}^{*\alpha} c_{ik}^{\alpha} \right) = \sum_{\alpha=1}^K P_{\alpha\alpha},$$

Где K – число ядер в молекуле, M_{α} – число АО, центрированных на ядре α , и верхний индекс в обозначениях коэффициентов МО введен, чтобы подчеркнуть принадлежность k -ой АО к α – ому ядру. Суммы $P_{\alpha\alpha}$ называют **электронной плотностью** на α – ом атоме. Если учесть, что атом α имеет ядро с зарядом Z_{α} , то полный эффективный заряд атома будет $q_{\alpha} = Z_{\alpha} - P_{\alpha\alpha}$. **Р. Малликен**

Для характеристики электронной плотности в пространстве между ядрами α и β Ч. Коулсон предложил использовать так называемый **порядок связи**, или:

В приближении МОХ на основании порядков связей можно определить валентность атома. Эта величина для атома α в молекуле оценивается путем суммирования порядков связей этого атома:

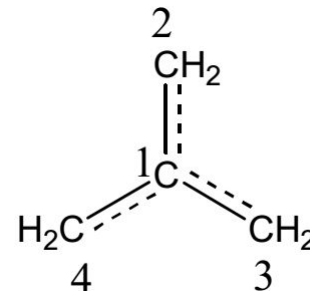
Индекс свободной валентности:

$$F_{\alpha} = N_{\alpha}^{\max} - N_{\alpha},$$

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\sum_k^{M_{\alpha}} \sum_l^{M_{\beta}} c_{ik}^{*\alpha} c_{il}^{\beta} \right)$$

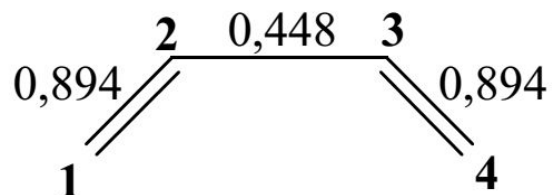
$$N_{\alpha} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}$$

$$F_{\alpha} = N_{\alpha}^{\max} - N_{\alpha}, \quad N_{\alpha}^{\max} = 4,732,$$



Пример: Вычислить порядки π -связей и свободные валентности в приближении МОХ для молекулы бутадиена.

Коэффициенты АО возьмем из формул



$$\varphi_1 = 0,372(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_2 = 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,372(\chi_2 - \chi_3);$$

$$\varphi_3 = 0,602(\chi_1 + \chi_4) - 0,372(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_4 = 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3).$$

$$P_{12}^{\pi} = P_{34}^{\pi} = 2(0,3717)(0,6015) + 2(0,3717)(0,6015) = 0,894,$$

$$P_{23}^{\pi} = 2(0,6015)^2 - 2(0,3717)^2 = 0,448.$$

валентности внешнего (крайнего) и внутреннего

$$C_1: N_{C_1} = P_{1H}^{\sigma} + P_H^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\pi} = 3,894;$$

$$C_2: N_{C_2} = P_H^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\sigma} + P_{C_2C_3}^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\pi} + P_{C_2C_3}^{\pi} = 4,341.$$

Индексы свободной валентности атомов углерода в молекуле бутадиена будут $F_1 = 4,732 - 3,894 = 0,838$ для внешнего и $F_2 = 4,732 - 4,341 = 0,391$ для внутреннего атома

