

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра микро- и наноэлектроники

С. В. Гранько

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Лабораторный практикум

по курсу «Молекулярная электроника»

для студентов специальностей

1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,

1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике»

всех форм обучения

Минск БГУИР 2011

УДК 621.382.8.049.77-022.532(076.5)

ББК 32.844.1я73

Г77

Р е ц е н з е н т:

доцент кафедры химии учреждения образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»,
кандидат физико-математических наук, доцент А. А. Позняк

Гранько, С. В.

Г77

Расчет электронной структуры молекул : лаб. практикум по курсу «Молекулярная электроника» для студ. спец. 1-41 01 03 «Квантовые информационные системы», 1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике» всех форм обуч. / С. В. Гранько. – Минск : БГУИР, 2011. – 48 с. : ил.

ISBN 978-985-488-724-1.

Лабораторные занятия по молекулярной электронике предполагают проведение расчетов электронных характеристик молекул простейшим из полуэмпирических методов в π -приближении Хюккеля. Метод позволяет на простых примерах рассмотреть структуру молекулярных орбиталей и, рассчитав индексы электронной структуры, судить об электронных свойствах молекул.

УДК 621.382.8.049.77-022.532(076.5)

ББК 32.844.1я73

ISBN 978-985-488-724-1

© Гранько С. В., 2011

© УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2011

Содержание

Введение.....	4
Теоретические сведения. Приближения Хюккеля	6
Лабораторная работа №1. Расчет углеводородных молекулярных систем	8
Лабораторная работа №2. Применение отдельных элементов симметрии для понижения порядка детерминанта	24
Лабораторная работа №3. Альтернантные углеводороды (АУ). Расчет коэффициентов АО на несвязывающей МО для нечетных АУ	33
Лабораторная работа №4. Приближенный расчет энергии первой полосы поглощения альтернантных углеводородов	35
Лабораторная работа №5. Расчет электронных характеристик, содержащих в своем составе гетероатомы	38
Лабораторная работа №6. Индуктивный π -эффект в альтернантных углеводородах, атом-атомная поляризация	42
Литература	47

Введение

В зависимости от степени аппроксимации параметров, возникающих при приближенном решении уравнения Шрёдингера для многоцентровых, многоэлектронных систем, квантовохимические методы подразделяют на эмпирические (все параметры взяты из экспериментальных и спектроскопических данных), полуэмпирические (часть параметров зануляется, часть параметров заменяется числовыми величинами из эксперимента и часть оставшихся интегралов вычисляется), неэмпирические (все интегралы, возникающие при решении уравнения Шрёдингера, вычисляются).

Расчет электронных характеристик молекул и комплексов столкновений может быть проведен, например, различными методами молекулярной механики или динамики, полуэмпирическими или неэмпирическими методами *ab initio*.

В методах молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, находящиеся в силовом поле и взаимодействие между которыми описывается потенциальной энергией. Потенциальная энергия зависит от длин связей, углов между связями, углов кручения и от взаимодействия несвязанных молекулярных фрагментов с помощью электростатических сил, ван-дер-ваальсовых сил или взаимодействий, обуславливающих водородные связи. В зависимости от приближений, используемых при расчете силового поля, и от гармонических функций, описывающих это поле, встречаются различные модификации. Например, MM⁺, AMBER, BIO и т. д.

Полуэмпирические методы квантовой химии в зависимости от применения нулевого дифференциального и аппроксимации основных кулоновских и обменных интегралов, входящих в матричные элементы оператора Фока, имеют разные модификации. Это хорошо известные методы MOO CCP INDO/1,2,S, CNDO/1,2, MINDO/1,2,3, MNDO, AM1, PM3, MP2,

Хюккеля и ряд других. Каждый из методов позволяет в результате расчета получить набор тех или иных электронных или спектральных характеристик, значения которых хорошо совпадают с экспериментом.

Например, полуэмпирический метод Хюккеля является π -приближением, поскольку при расчете структуры молекулярных орбиталей (МО) используются коэффициенты $2p$ атомных орбиталей (АО), расположенных перпендикулярно линии, соединяющей ядра или плоскости молекулы. Наиболее достоверные результаты получаются для молекул с сопряженными связями и для молекул, обладающих ароматическими свойствами. При этом в методе Хюккеля первое возбужденное синглетное и первое триплетное состояния неразличимы по энергии.

Так как лабораторный практикум носит расчетный характер, оборудованием для всех лабораторных работ будет являться ПК со средой MS Office любой версии, исходными данными – структурная формула молекулы.

Теоретические сведения. Приближения Хюккеля

Одним из способов приближенного решения уравнения Шрёдингера является вариационный принцип. Согласно этому принципу энергия, вычисленная с любой пробной функцией, всегда больше истинной энергии.

$$E > E_0.$$

Математически процедура вычисления минимальной энергии сводится к нахождению производной от энергии по параметрам, через которые выражается пробная функция.

Запишем уравнение Шрёдингера в общем виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Умножая это уравнение слева и справа на Ψ^* и интегрируя обе части, получим

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV}. \quad (2)$$

Представляя Ψ в виде линейной комбинации функций χ_μ

$$\Psi = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3)$$

и вычисляя производные от E по параметрам $C_{i\mu}$

$$\frac{\partial E}{\partial C_{i\mu}} = 0, \quad (4)$$

приходим к системе линейных, однородных уравнений (секулярные уравнения):

$$\sum_{\nu} C_{i\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) имеет единственное решение, если детерминант данной системы

$$\left| (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) \right| = 0. \quad (6)$$

Приближение Хюккеля является π -приближением и позволяет заменить матричные элементы $H_{\mu\nu}$ кулоновским или резонансным интегралом α и β , значения которых выбираются из спектроскопических данных:

$$H_{\mu\nu} = \alpha, \quad (7)$$

$$H_{\mu\nu} = \beta, \quad (8)$$

если атомы, на которых локализованы атомные π -орбитали, химически связаны,

$$H_{\mu\nu} = 0, \quad (9)$$

если атомы химически не связаны,

$$H_{\mu\mu} = \alpha.$$

$H_{\mu\nu} = \beta$ – если атомы, на которых локализованы атомные π -орбитали, химически связаны;

$H_{\mu\nu} = 0$ – если атомы химически не связаны.

Интеграл перекрывания $S_{\mu\nu}$ заменяется на символ Кронекера:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mu \neq \nu, \\ 1, & \text{если } \mu = \nu. \end{cases} \quad (10)$$

Лабораторная работа №1

Расчет углеводородных молекулярных систем

Примеры расчетов молекулярных систем:

Этилен – C_2H_4

Атомы водорода при расчете методом Хюккеля не учитываются, поэтому схему, или как говорят граф, можно изобразить следующим образом:



Молекулярная орбиталь для этилена в приближении Хюккеля представляется в виде суммы двух атомных орбиталей $2P_z$ (ось z перпендикулярна плоскости молекулы):

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2. \quad (11)$$

Система уравнений (5) запишется в виде

$$\begin{cases} C_{11}(H_{11} - \epsilon S_{11}) + C_{12}(H_{12} - \epsilon S_{12}) = 0, \\ C_{21}(H_{21} - \epsilon S_{21}) + C_{22}(H_{22} - \epsilon S_{22}) = 0. \end{cases}$$

В этом уравнении неизвестными являются коэффициенты C_{11} , C_{12} , C_{21} , C_{22} и энергии молекулярных орбиталей ϵ_i .

Согласно приближениям Хюккеля, матричные элементы заменяются следующим образом:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \text{ (для углерода - C),}$$

$$H_{12} = H_{21} = \beta \text{ (для связи C - C).}$$

Кулоновский и резонансный интегралы, полученные из спектральных данных, равны $\alpha = -5,6 \text{ eV}$ и $\beta = -4,9 \text{ eV}$. Из соотношения (10) интегралы перекрывания равны $S_{12} = S_{21} = 0$.

Обозначим $\frac{\alpha - \epsilon}{\beta} = x$, тогда система уравнений (5) переписывается в виде

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Выписывая детерминант данной системы и решая его, получим

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

тогда

$$x^2 - 1 = 0,$$

$$x_1 = 1, x_2 = -1.$$

Подставляя эти значения в систему уравнений (11), получим соотношения для коэффициентов и, используя следующее условие нормировки:

$$C_1^2 + C_2^2 = 1,$$

получаем $C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ для $x = -1$ и $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $C_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ для $x = 1$.

Вычисленные коэффициенты позволяют записать молекулярные орбитали:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2),$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2),$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta = -5,6 - 4,9 = -10,5 \text{ eV}, \quad \text{ПИ} = \varepsilon_1 = -10,5 \text{ eV},$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta = -5,6 - (-4,9) = -0,7 \text{ eV}, \quad \text{СЭ} \varepsilon_2 = -0,7 \text{ eV},$$

где ПИ и СЭ – потенциал ионизации и сродство к электрону соответственно.

Электронная плотность на каждом атоме равна 1, т. к.

$$q_i = P_{\text{цц}} = \sum_i n_i \cdot C_{i\mu}^2,$$

где n_i – количество электронов на i -й МО, C_i – i -й коэффициент, тогда

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1,$$

$$q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1,$$

порядок связи $P_{\mu\nu} = \sum_i n_i \cdot C_{i\mu} C_{i\nu}$,

$$P_{12}^{\pi} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right).$$

Аллильный радикал – C_3H_5

Схему можно нарисовать следующим образом:



Уравнения Хюккеля для C_3H_5 запишутся в виде

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x = 0. \end{cases}$$

Выписывая детерминант этой системы и решая его, получим четыре значения x .

Распределяя значения x в порядке возрастания, получим

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

или $x^3 - 2x = 0$, тогда

$$x_1 = -\sqrt{2}, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = \sqrt{2}.$$

Подставляя поочередно данные значения x в систему уравнений Хюккеля, получим для каждого x свой набор коэффициентов. Молекулярные орбитали радикала C_3H_5 будут выглядеть следующим образом:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3),$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3),$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3),$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,41\beta,$$

$$\varepsilon_2 = \alpha,$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 1,41\beta.$$

Полная энергия молекулярной системы

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,41\beta) + 1(\alpha) = 3\alpha + 2,82\beta.$$

Энергия локализации в аллильном радикале равна одной энергии молекулы этилена (энергия локализации молекулы равна $E^{\text{этилен}} \times$ (число двойных связей в молекуле)).

$$E^{\text{лок}} = 2(\alpha + \beta),$$

$$E^{\text{делок}} = E^{\text{полн}} - E^{\text{лок}} = 3\alpha + 0,82 - 2(\alpha + \beta) = \alpha + 0,82\beta.$$

Электронные плотности на каждом атоме

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = 1,$$

порядок связи

$$P_{12}^{\pi} = 2\left(\frac{1}{2}\right)(\sqrt{2}) + 0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(0) = \sqrt{2} = P_{23}^{\pi}.$$

Индекс свободной валентности F_{μ} на каждом атоме составляет

$$F_1 = F_3 = \sqrt{3} - P_{12}^{\pi} = \sqrt{3} - \sqrt{2} = 1,73 - 1,41 = 0,32,$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{12}^{\pi} + P_{23}^{\pi})P_{12}^{\pi} = \sqrt{3} - 2\sqrt{2} = 1,73 - 2 \cdot 1,41 = -1,09.$$

Следовательно, в аллильном радикале между первым и вторым атомами углерода и между вторым и третьим атомами углерода порядок связи одинаковый и равен 1,44.

Индекс свободной валентности указывает, что атака по концевым атомам в данной системе более предпочтительна, чем по среднему атому.

Бутадиен – C_4H_6



Уравнения Хюккеля для C_2H_4 запишутся в виде

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0, \\ C_3 + C_4x = 0. \end{cases}$$

Выписывая детерминант этой системы и решая его, получим четыре значения x .

Распределяя значения x в порядке возрастания, получим

$$x_1 = -1,62, x_2 = -0,62, x_3 = +0,62, x_4 = 1,62.$$

Подставляя поочередно данные значения x в систему уравнений Хюккеля для бутадиена, получим для каждого x свой набор коэффициентов. Молекулярные орбитали будут выглядеть следующим образом:

$$\Psi_1 = 0,37\chi_1 + 0,68\chi_2 + 0,68\chi_3 + 0,37\chi_4,$$

$$\Psi_2 = 0,68\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,68\chi_4,$$

$$\Psi_3 = 0,68\chi_1 - 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,68\chi_4,$$

$$\Psi_4 = 0,37\chi_1 - 0,68\chi_2 + 0,68\chi_3 - 0,37\chi_4.$$

Тогда

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,62\beta,$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0,62\beta,$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0,62\beta,$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1,62\beta.$$

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta = 37,632 \text{ eV}.$$

Энергия локализации в молекуле бутадиена равна двум энергиям молекулы этилена (энергия локализации молекулы равна $E^{\text{этилен}} \times$ (число двойных связей в молекуле)).

$$E^{\text{лок}} = 2(\alpha + \beta) \cdot 2 = -36 \text{ eV},$$

$$E^{\text{делок}} = E^{\text{полн}} - E^{\text{лок}} = 4\alpha + 4,48 - 4(\alpha + \beta) = 0,48\beta = 1,632 \text{ eV}.$$

Электронные плотности на каждом атоме

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44} = 1,$$

порядок связи

$$P_{12}^{\pi} = P_{34}^{\pi} = 0,888, \quad P_{23}^{\pi} = 0,446.$$

Свободная валентность для любого атома может быть определена как

$$F_{\mu} = n_{\max} - n_{\mu},$$

где $n_{\mu} F_{\mu} = n_{\max} - n_{\mu}$ – сумма порядков связей, окружающих атом μ .

Индекс свободной валентности F_{μ} на каждом атоме составляет

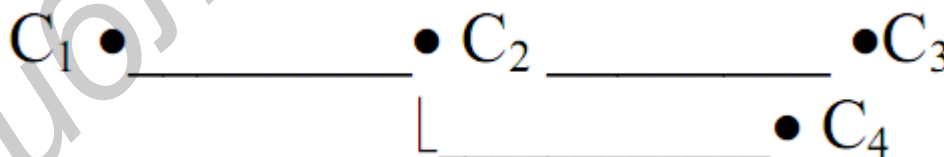
$$F_1 = F_4 = \sqrt{3} - P_{12}^{\pi} = \sqrt{3} - 0,88 = 0,85,$$

$$F_2 = F_3 = \sqrt{3} - (P_{12}^{\pi} + P_{23}^{\pi}) P_{12}^{\pi} = \sqrt{3} - (0,88 + 0,44) = 0,41 = 0,41.$$

Следовательно, в бутadiене между первым и вторым атомами углерода порядок связи равен не двум, как записано в классической структурной формуле по Бутлерову, а 1,88, в то время, как между вторым и третьим атомами углерода связь C–C не одинарная, а составляет 1,44.

Индекс свободной валентности указывает, что атака по концевым атомам в бутadiене более благоприятна, чем по атомам, находящимся в середине.

Третбутильный радикал – $C(CH_3)_3$



Уравнения Хюккеля для C_2H_4 запишутся в виде

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 + C_4 = 0, \\ C_2 + C_3x = 0, \\ C_2 + C_4x = 0. \end{cases}$$

Выписывая детерминант этой системы и решая его, получим четыре значения x (в порядке возрастания):

$$x_1 = -\sqrt{3}, \quad x_{2,3} = 0, \quad x_4 = \sqrt{3}.$$

Подставляя найденные значения в исходную систему уравнений, получим для каждого x свой набор коэффициентов.

$$\text{Для } x_1 = -\sqrt{3} \text{ имеем значения } C_2 = \sqrt{3}C_1, \quad C_1 = C_3, \quad C_1 = C_4.$$

Используя условие нормировки, получим

$$C_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad C_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Для $x_{2,3} = 0$ получим набор других коэффициентов:

$$C_2 = 0, \quad C_1 + C_3 + C_4 = 0.$$

Следовательно, две любые ортогональные функции удовлетворяют этому условию.

Молекулярные орбитали будут выглядеть следующим образом:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_3 + \chi_4) + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3),$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\chi_4 - \chi_1 - \chi_3),$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta,$$

$$\varepsilon_{2,3} = \alpha,$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta.$$

Электронные плотности на каждом атоме равны

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44} = 1,$$

$$P_{21}^\pi = P_{23}^\pi = P_{24}^\pi = 2\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)(0) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(0) = 2\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{6}}\right) = \frac{\sqrt{3}}{3},$$

$$n_{\max} = P_{21}^\pi + P_{23}^\pi + P_{24}^\pi = \sqrt{3}.$$

Согласно этому расчету свободная валентность для любого атома может быть определена как

$$F_{\mu} = n_{\max} - n_{\mu},$$

где n_{μ} $F_{\mu} = n_{\max} - n_{\mu}$ – сумма порядков связей, окружающих атом μ .

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 1\alpha + 1\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta.$$

Индекс свободной валентности F_{μ} на каждом атоме составляет

$$F_1 = F_3 = F_4 = \sqrt{3} - \frac{\sqrt{3}}{3} = 1,15, F_2 = 0.$$

Следует помнить, что индекс свободной валентности является характеристикой, которая в настоящее время практически не используется, т. к. правильно характеризует реакционную способность лишь небольшого количества молекул.

Решение систем уравнений с использованием возможностей пакета Ms Excel

Рассмотрим методику решения на примере бутадиена. Имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0, \\ C_3 + C_4x = 0. \end{cases}$$

Также имеем матрицу системы

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}.$$

Вводим матрицу системы в рабочий лист пакета Ms Excel:

– выделяем фрагмент 4 строки на 4 столбца в качестве матрицы системы (рис. 1);

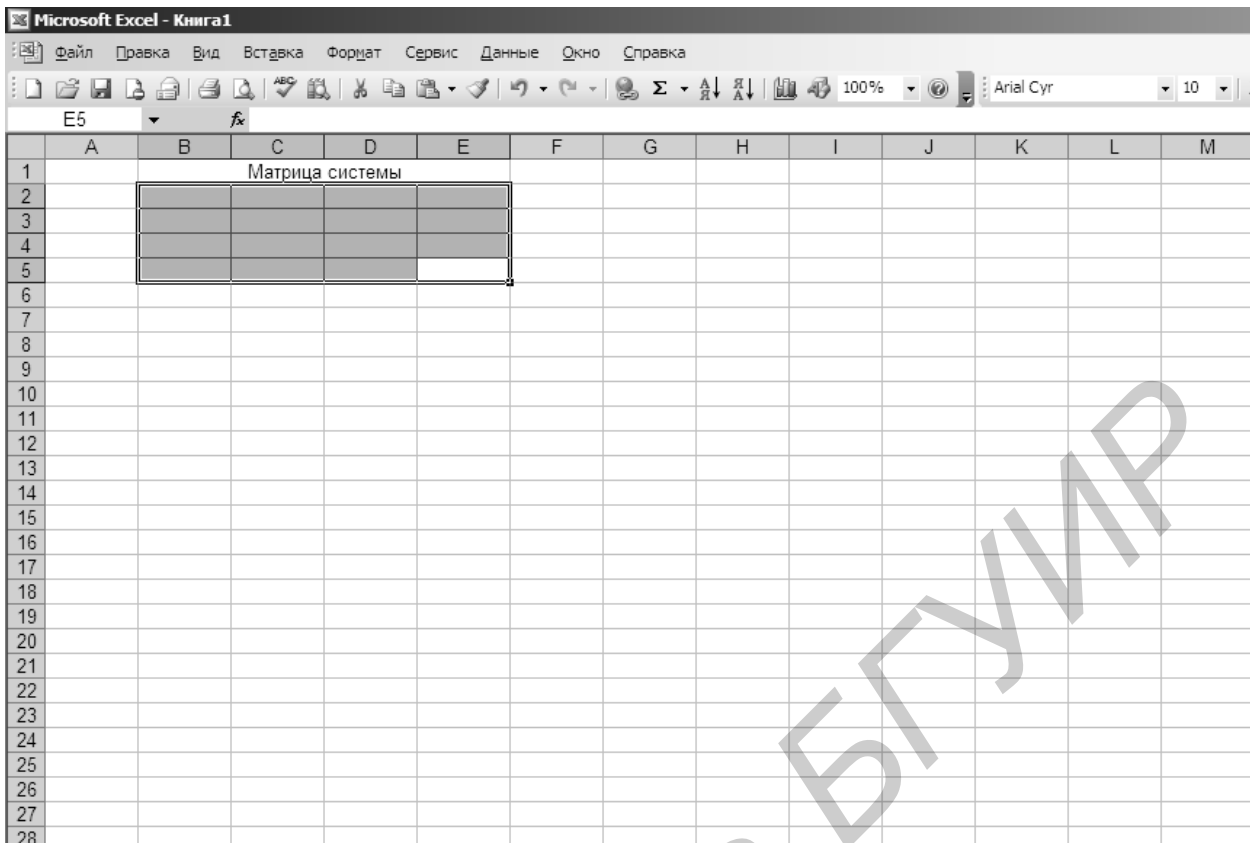


Рис. 1. Выделение поля рабочего листа для матрицы системы

– первый диагональный член матрицы (в данном случае B2) устанавливаем произвольным числом (в данном случае 15), остальные диагональные члены устанавливаем равными первому (рис. 2);

– вводим остальные члены матрицы (рис. 3);

– активизируем расчет определителя матрицы (рис. 4), имеем значение определителя, равное 49951;

– активизируем ссылку «Поиск решения» из меню «Сервис» (рис. 5);

– устанавливаем в качестве целевого значения равенство нулю определителя, изменяя при этом первый диагональный член матрицы (рис. 6).

После выполнения устанавливается результат $x_1 = 0,618034023375014$ (рис. 7).

Находим другие решения, для этого устанавливаем в ссылке «Поиск решения» первое ограничение ($x_2 < 0,61$) (рис. 8). После выполнения данной опции получаем результат $x_2 = -0,61803$.

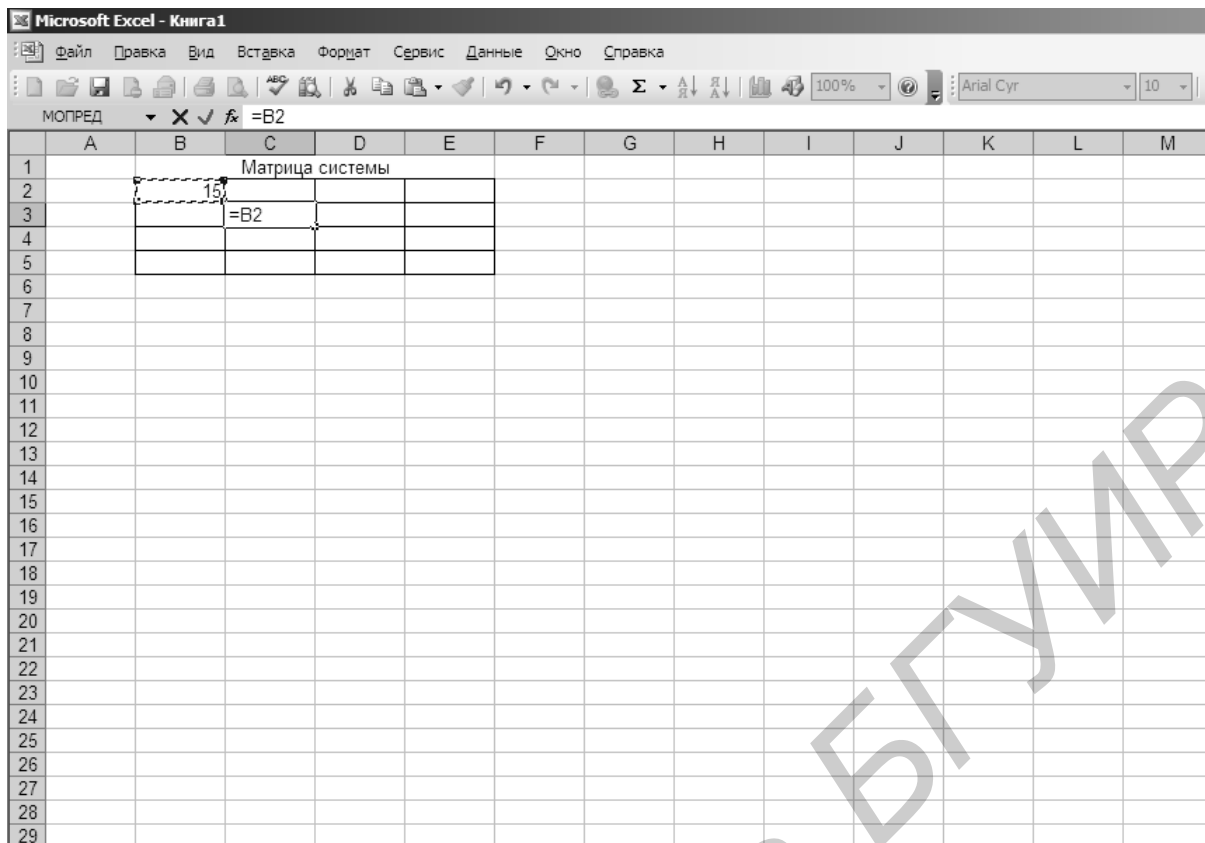


Рис. 2. Формирование диагональных элементов

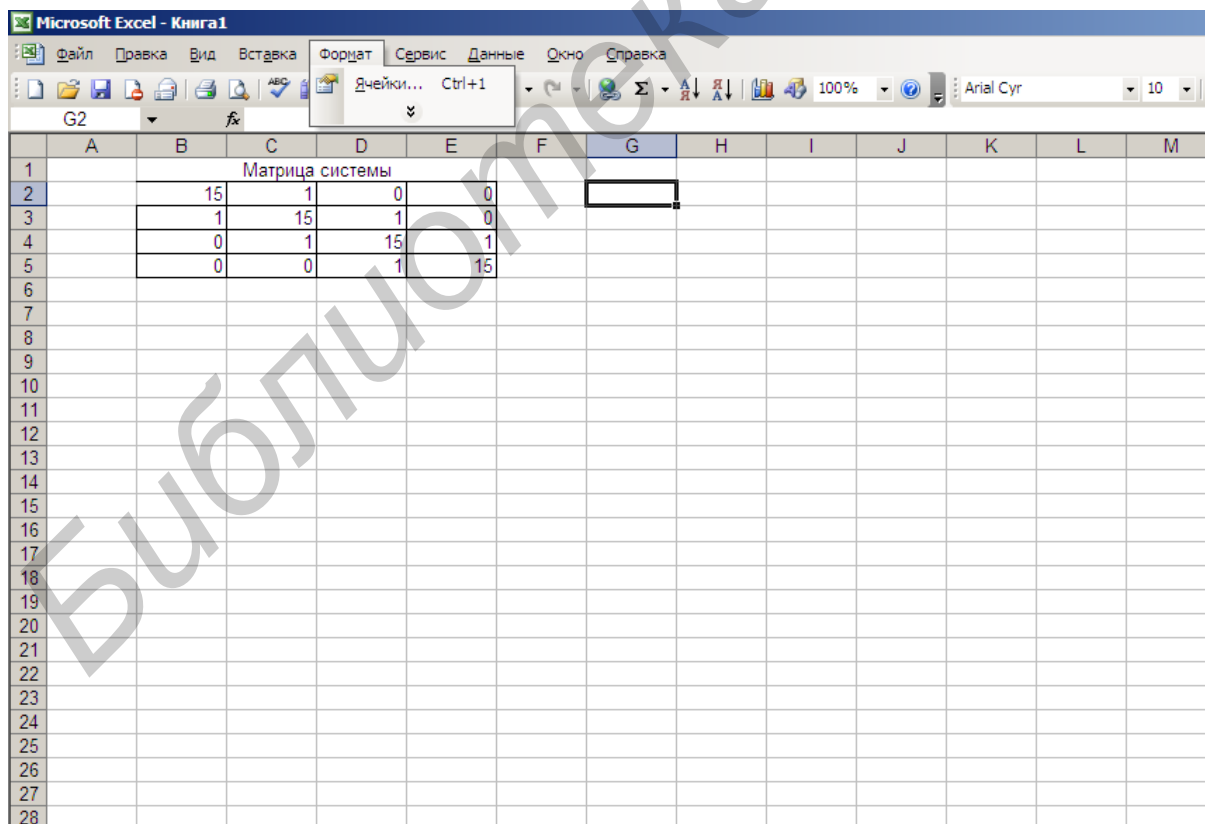


Рис. 3. Введение остальных членов матрицы

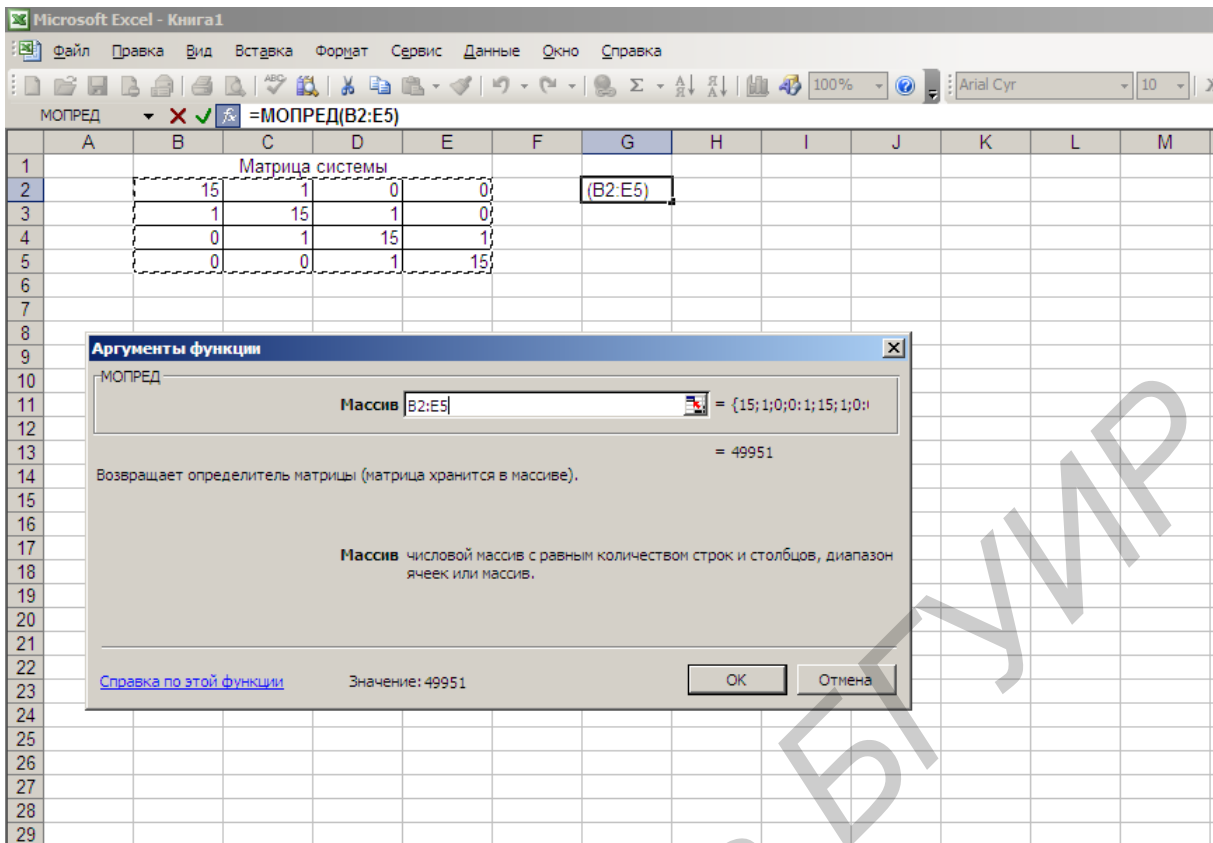


Рис. 4. Расчет определителя

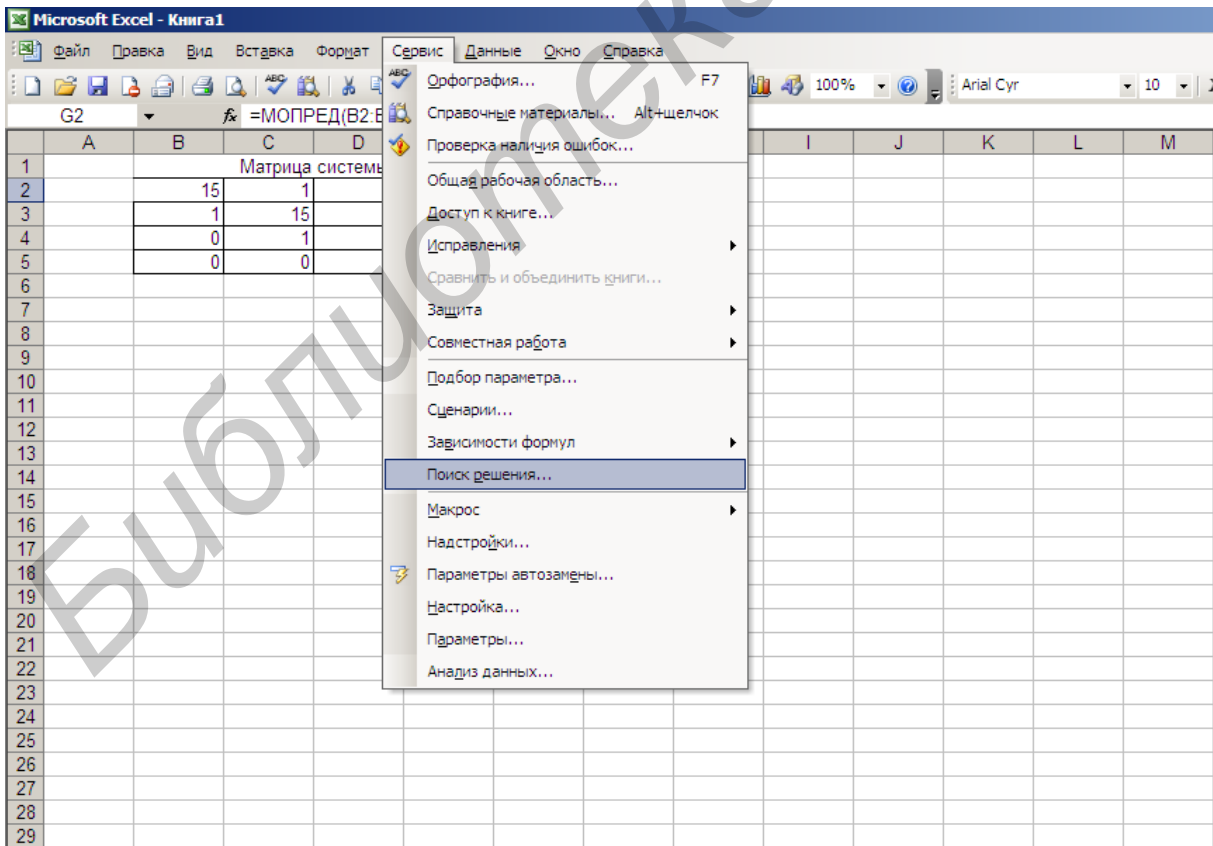


Рис. 5. Активизация опции «Поиск решения»

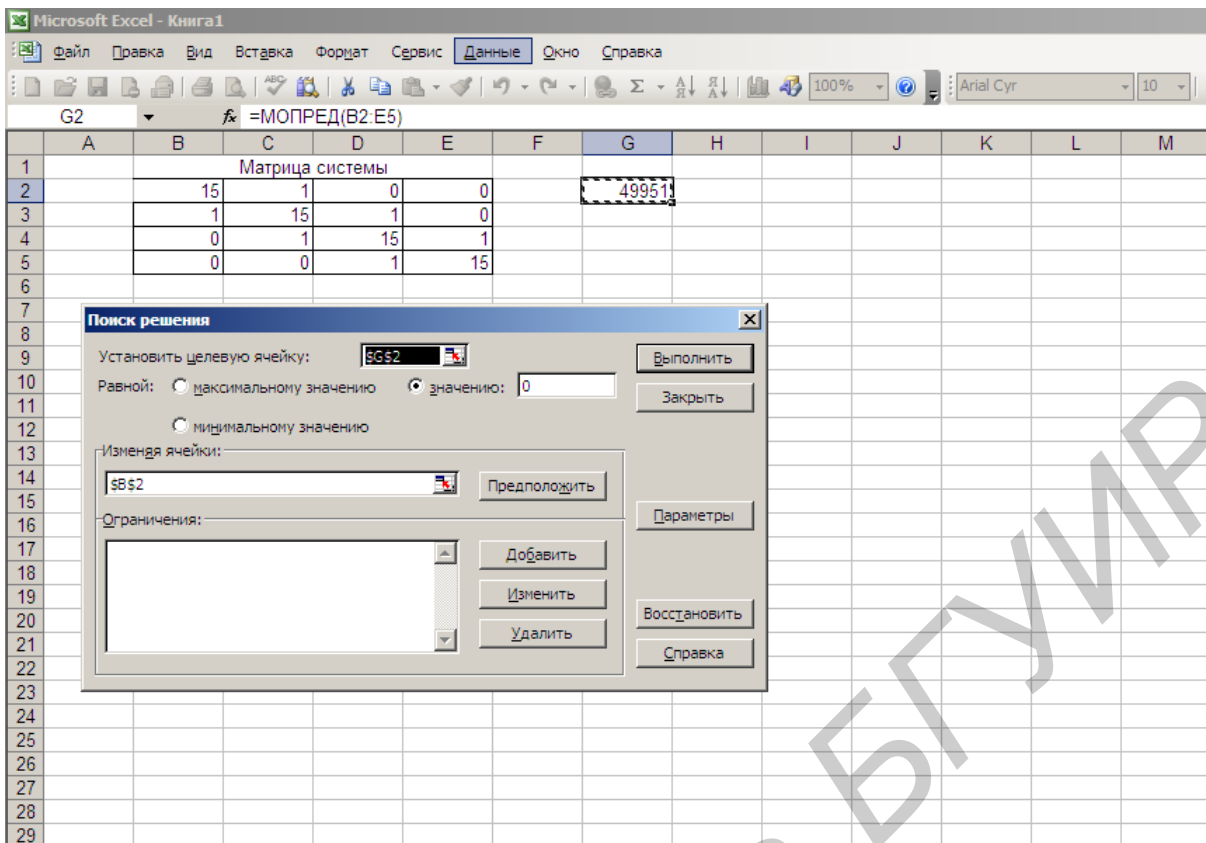


Рис. 6. Введение целевой ячейки

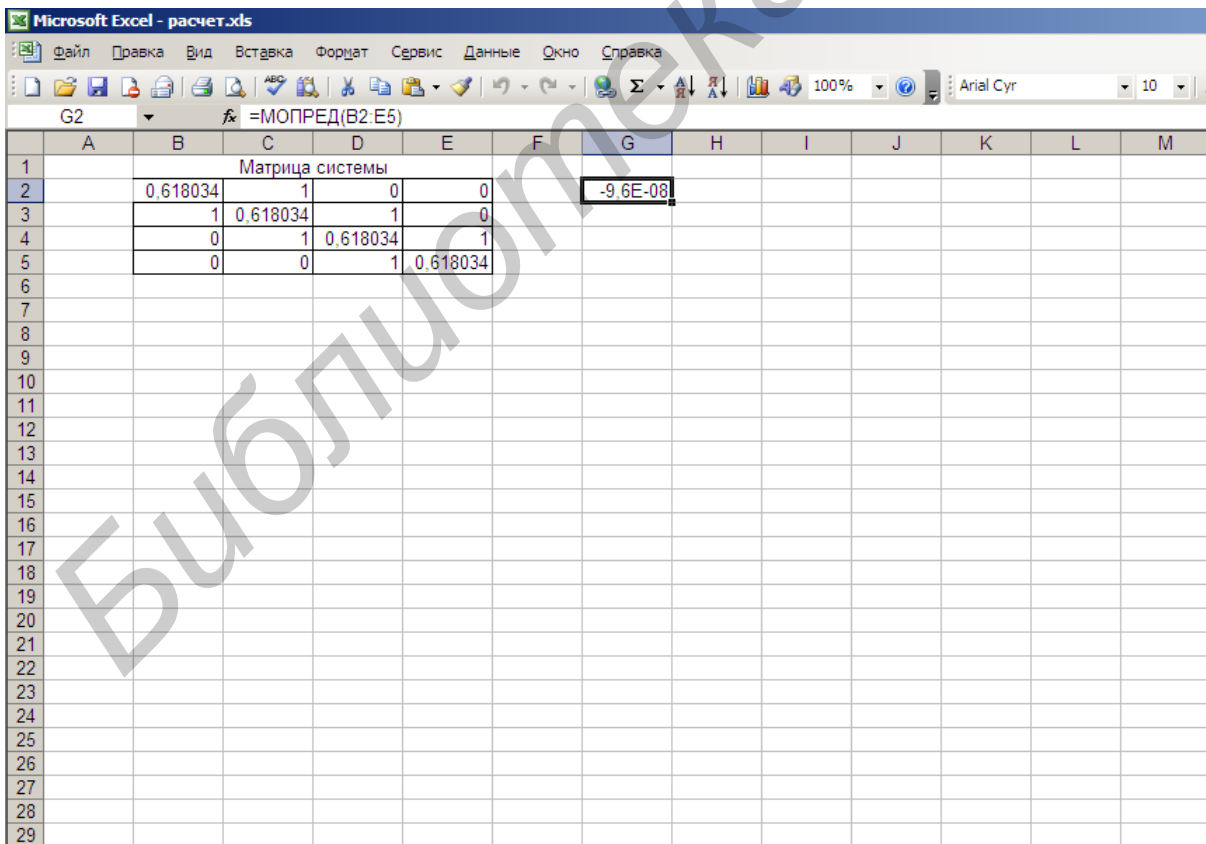


Рис. 7. Представление результата

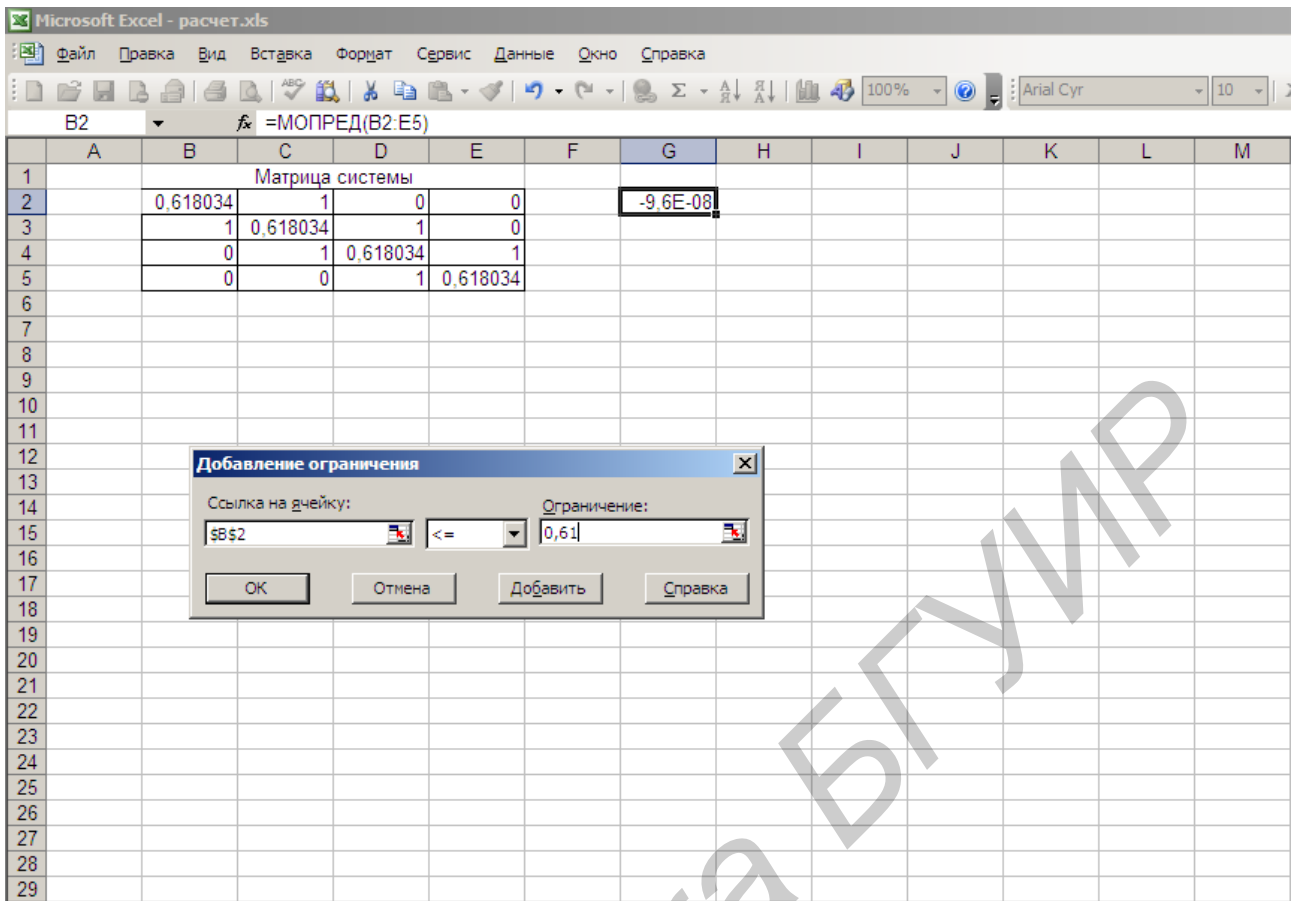


Рис. 8. Введение ограничения $x_2 < 0,61$

Устанавливаем следующее ограничение ($x_3 < -0,62$) (рис. 9). После выполнения данной опции получаем результат $x_3 = -1,61803$.

Устанавливаем следующее ограничение ($x_4 < -1,62$). После выполнения опции «Поиск решения» при данном ограничении снизу целевая функция не выполняется.

Устанавливаем следующее ограничение ($x_4 > 1$). После выполнения данной опции получаем результат $x_4 = 1,61803386065636$.

Устанавливаем следующее ограничение ($x_5 > 2$). После выполнения опции «Поиск решения» при данном ограничении сверху целевая функция не выполняется.

Таким образом, имеем следующие решения:

$$x_1 = 0,618034023375014, x_2 = -0,61803, x_3 = -1,61803, x_4 = 1,61803386065636.$$

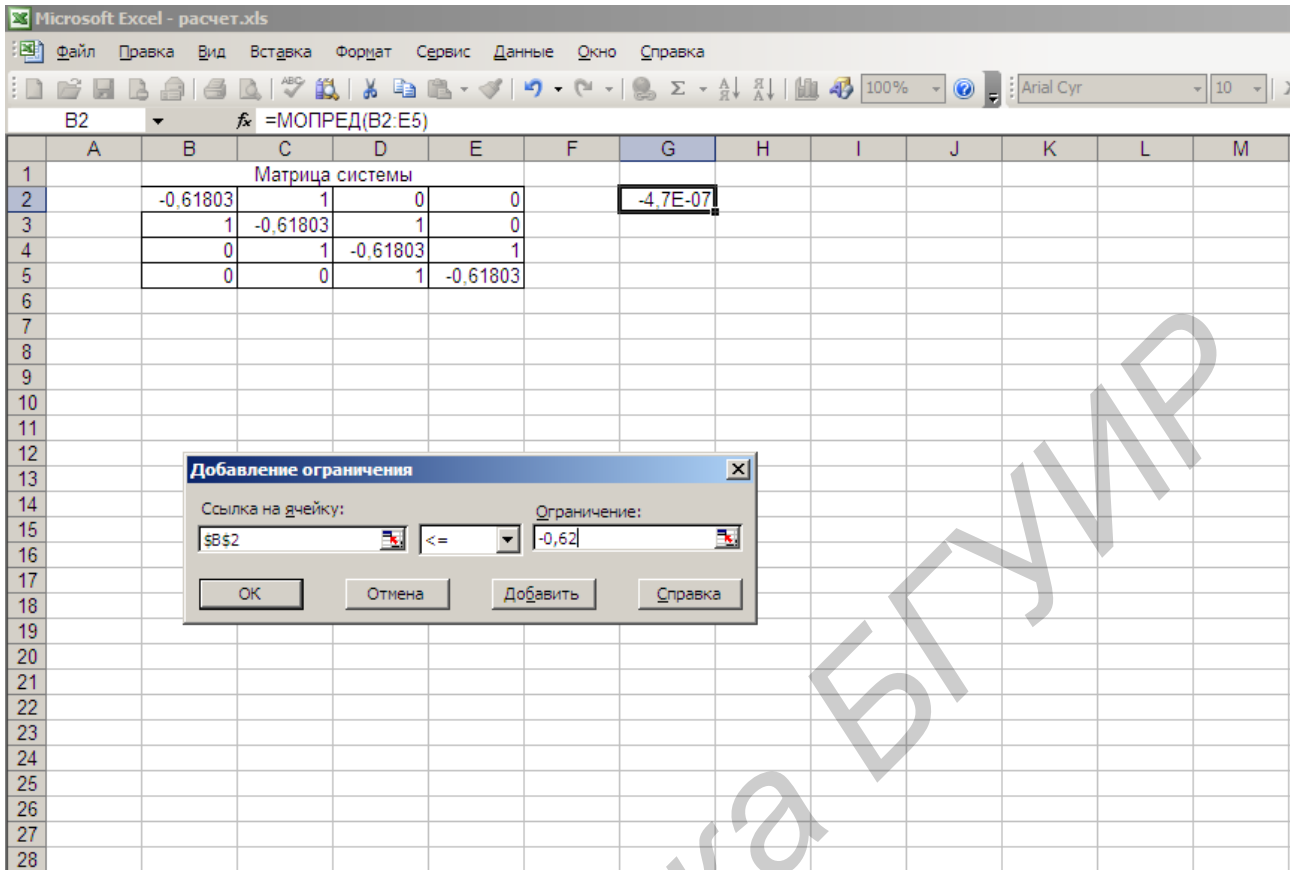


Рис. 9. Введение ограничения $x_3 < -0,62$

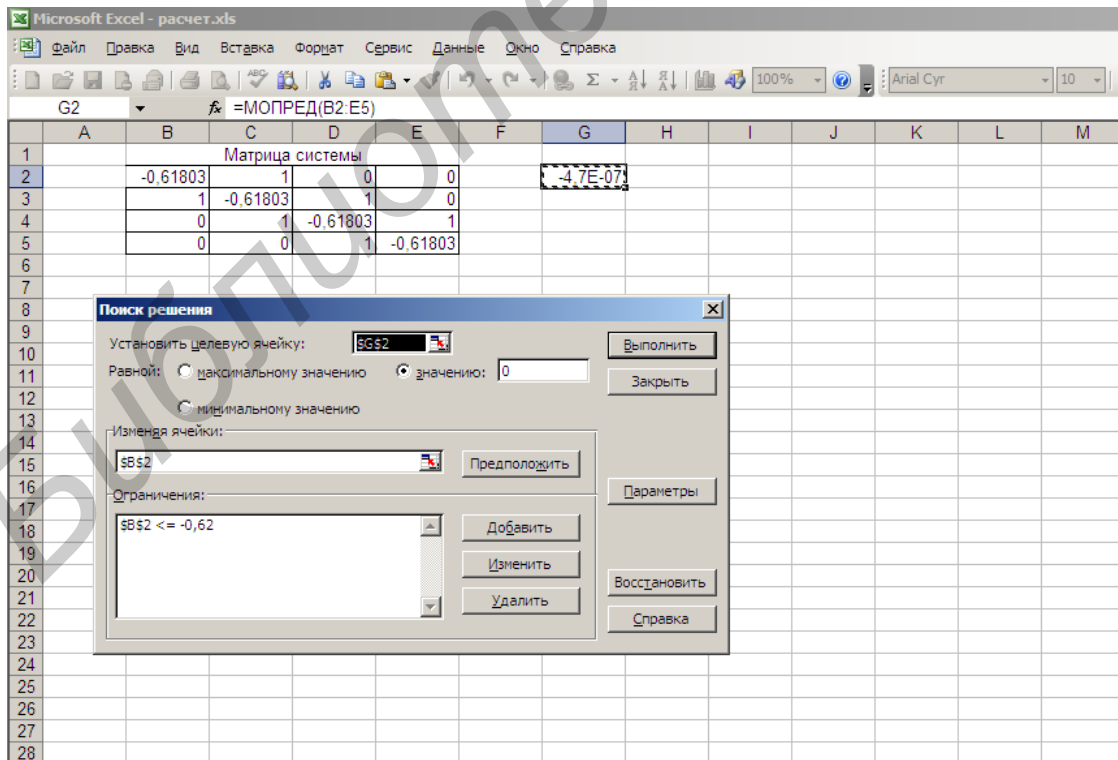


Рис. 10. Активизация ограниченной опции

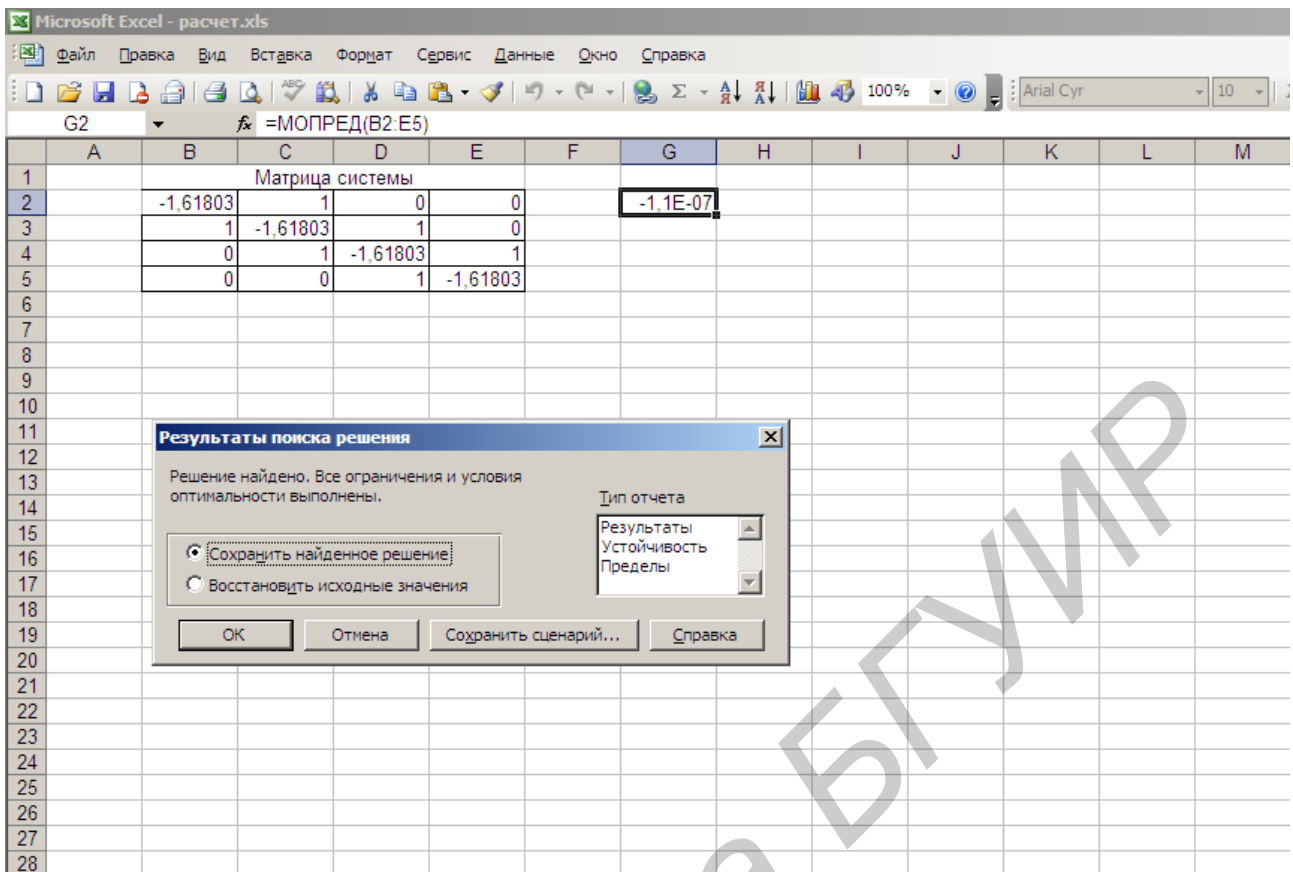


Рис. 11. Расчет x_3

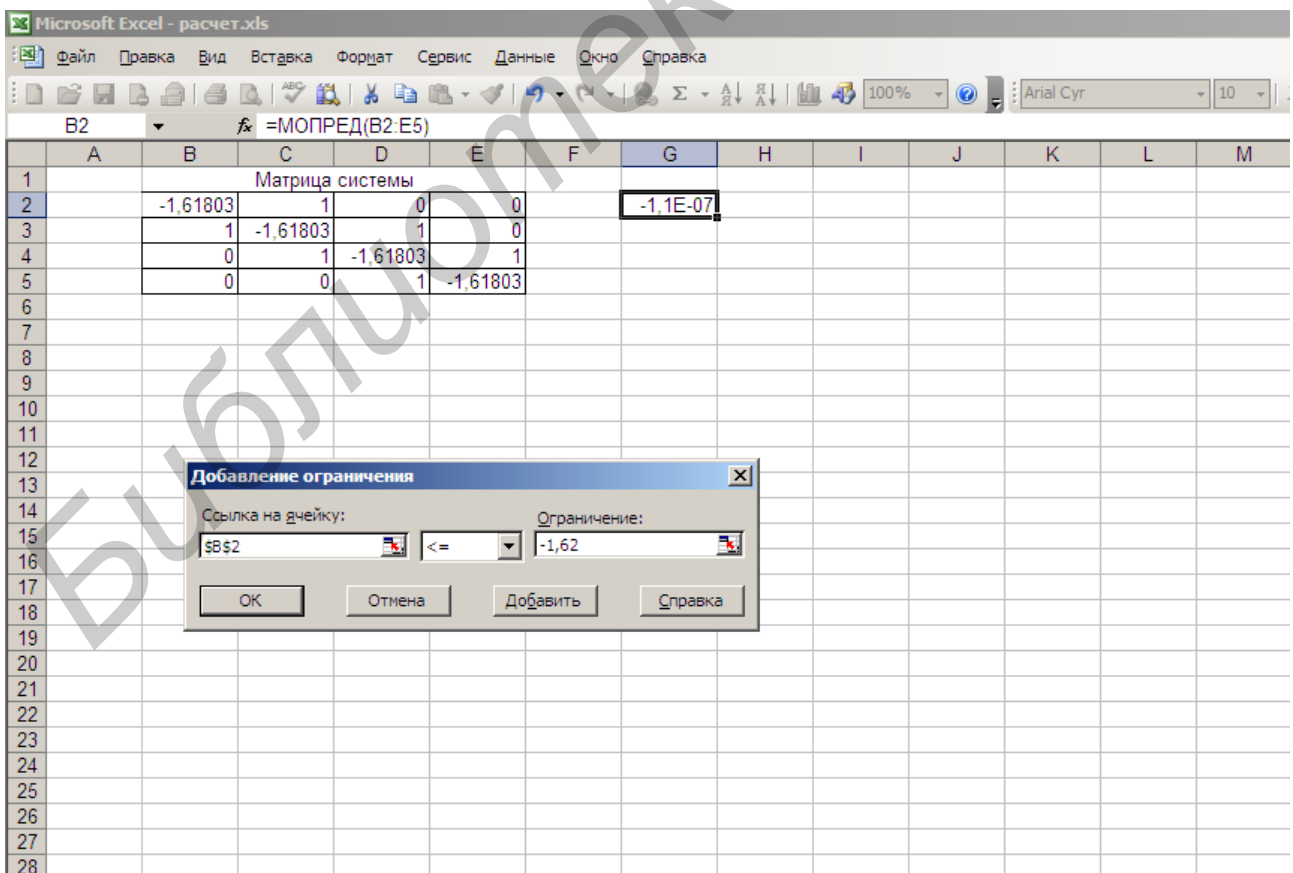


Рис. 12. Введение ограничения $x_4 < -1,62$

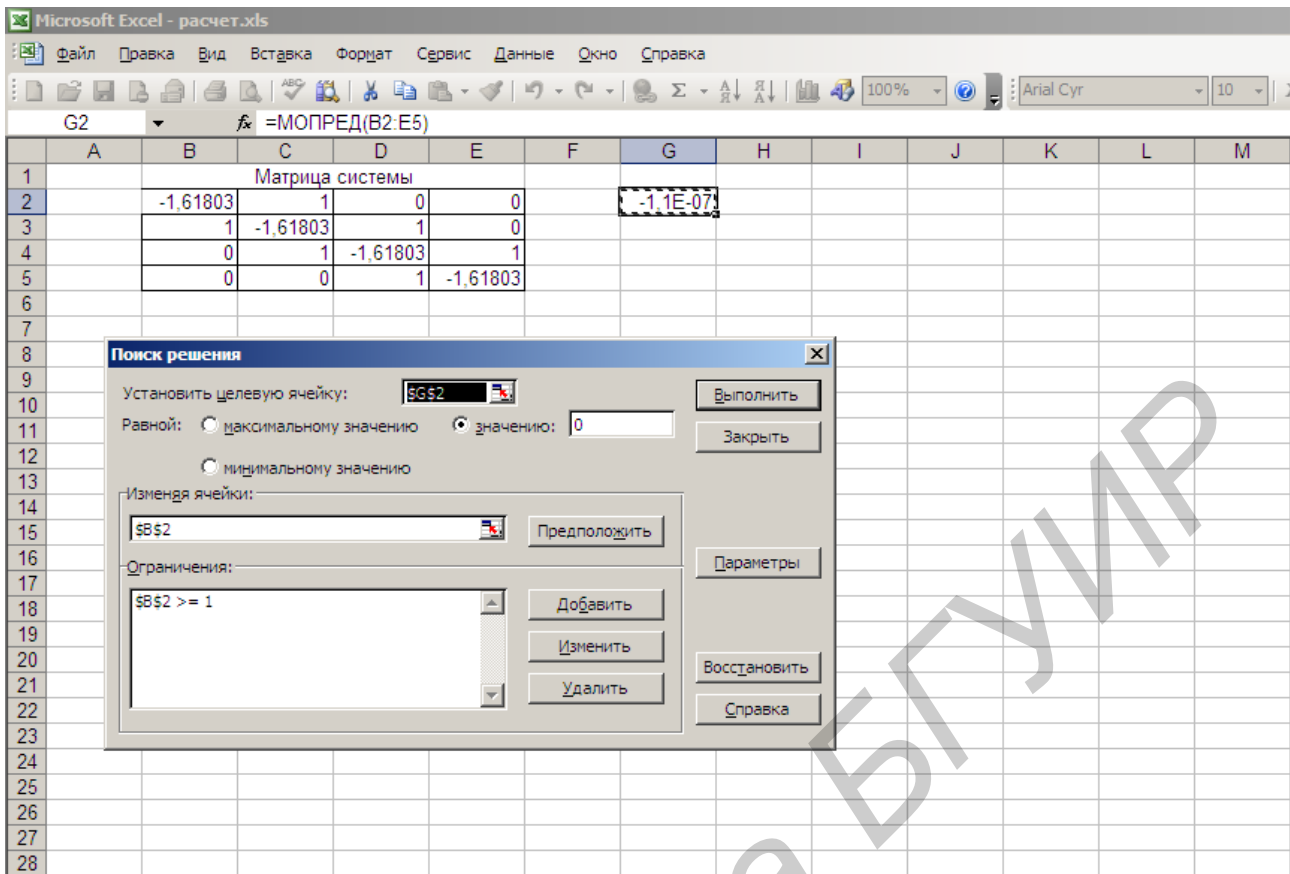


Рис. 13. Введение ограничения $x_4 > 1$

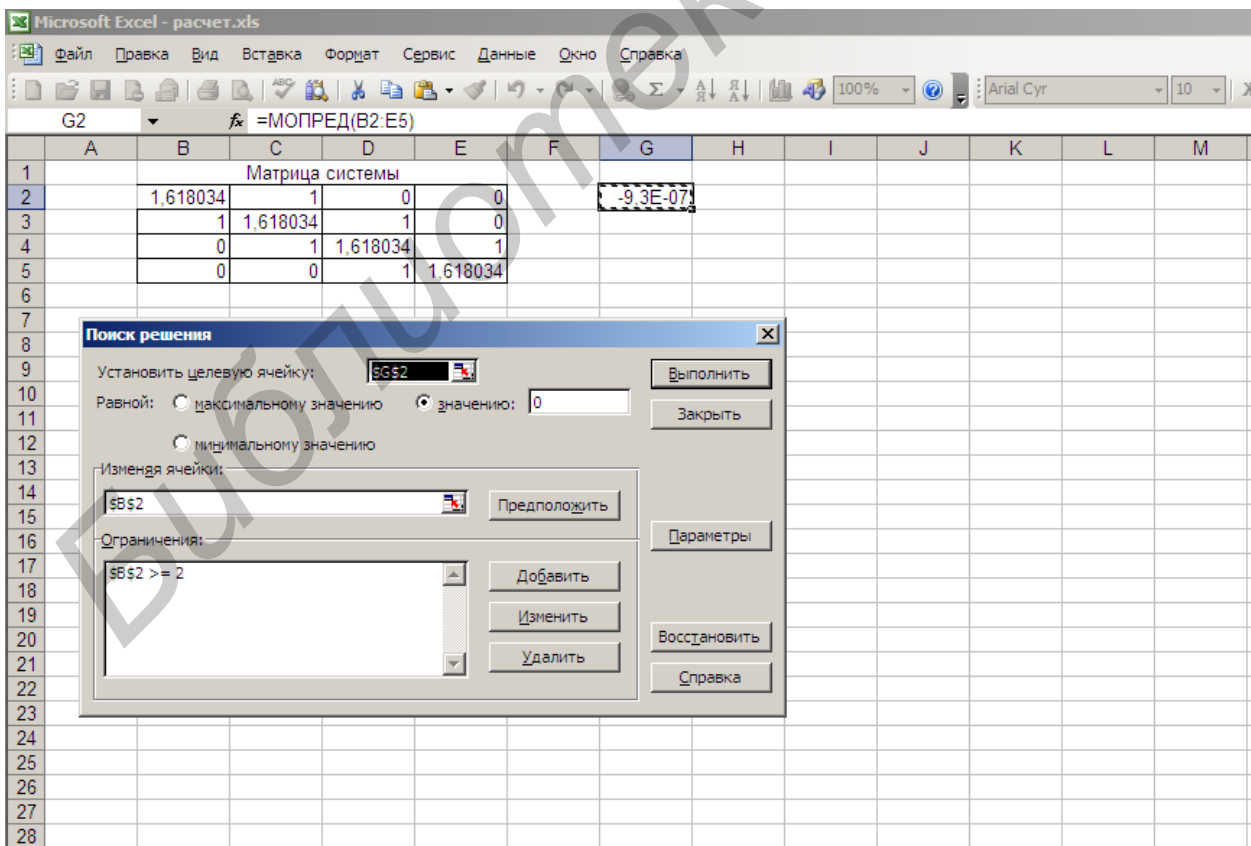


Рис. 14. Введение ограничения $x_5 > 2$

Лабораторная работа №2

Применение отдельных элементов симметрии для понижения порядка детерминанта

Примеры расчетов молекулярных систем:

Бутадиен – C_4H_6

Если провести вертикальную ось на схеме, определяющей молекулу бутадиена, то относительно этой оси атом углерода C_1 расположен симметрично атому C_4 , а атом C_2 расположен симметрично атому C_3 . Поскольку гамильтониан не должен изменяться при операциях симметрии, волновая функция при повороте вокруг этой оси на 180° может только поменять знак, не изменяясь по величине. Это приводит к тому, что коэффициенты на атомах 2 и 3 или 1 и 4 должны быть равны по модулю и могут лишь отличаться знаком.

Возможны два варианта:

$$1) \begin{cases} C_1 = C_4, \\ C_2 = C_3, \end{cases} \quad 2) \begin{cases} C_1 = -C_4, \\ C_2 = -C_3. \end{cases}$$

Первый вариант соответствует симметричному, второй – антисимметричному состоянию.

Подставляя первое условие в систему уравнений Хюккеля для бутадиена

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0, \\ C_3 + C_4x = 0, \end{cases}$$

мы увидим, что система содержит всего два независимых уравнения:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_2 = 0. \end{cases}$$

Выписывая детерминант этой системы

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix}$$

и раскрывая его, получим два корня x , соответствующие симметричному решению:

$$x^2 + x - 1 = 0, \text{ откуда } x_{1,3} = -\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{5}}{2}.$$

Подставляя второе условие в систему уравнений Хюккеля для бутадиена, получим два других независимых уравнения:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x - C_2 = 0. \end{cases}$$

Выписывая детерминант этой системы

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix}$$

и раскрывая его, мы получим еще одно уравнение:

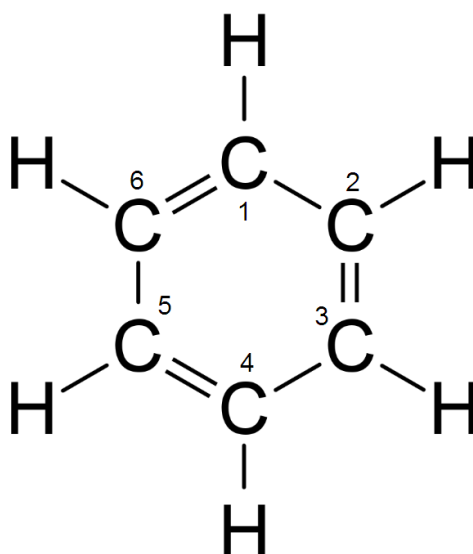
$$x^2 + x - 1 = 0, \text{ откуда } x_{2,4} = +\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{5}}{2}.$$

Таким образом, мы понизили порядок системы и решали детерминант не 4-го порядка, а два детерминанта 2-го порядка.

Важно заметить, что и в этом случае мы получим 4 корня, совпадающих с корнями уравнения, полученного при решении детерминанта 4-го порядка.

Бензол – C_6H_6

Схему можно изобразить следующим образом:



Исходные уравнения Хюккеля для бензола запишутся в виде

$$\begin{cases} C_1x + C_2 + C_6 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0, \\ C_3 + C_4x + C_5 = 0, \\ C_4 + C_5x + C_6 = 0, \\ C_1 + C_5 + C_6x = 0. \end{cases}$$

Вертикальная ось y (C_2), проходящая через атомы 1 и 4 на схеме, изображающей бензол, и горизонтальная ось x (C_2), проходящая между атомами 2 и 3 и между атомами 5 и 6, позволяют понизить порядок исходного детерминанта. При этом можно использовать соотношения между коэффициентами, возникающие только при повороте на 180° вокруг вертикальной оси, или можно использовать соотношения между коэффициентами, возникающие только при повороте на 180° вокруг горизонтальной оси. Можно получить соотношения между коэффициентами, проведя последовательно вращение вокруг оси x , а затем вокруг оси y , или наоборот. Такое двойное преобразование позволяет из детерминанта 6-го порядка исходной системы получить несколько детерминантов 2-го порядка. Следует понимать, что сколько бы детерминантов мы ни получили в результате каких-либо преобразований с системой, общее количество корней будет совпадать с количеством корней исходной системы. Результаты, полученные при решении облегченной задачи, должны быть идентичны результатам, полученным при решении исходной системы.

Покажем на примере, записав соотношение между коэффициентами и проведя операцию поворота вокруг оси y :

а) симметрично относительно x :

$$\begin{cases} C_2 = C_6, \\ C_3 = C_5, \\ C_1 = C_1, \\ C_4 = C_4. \end{cases}$$

б) антисимметрично относительно x :

$$\begin{cases} C_2 = -C_6, \\ C_3 = -C_5, \\ C_1 = -C_1, \\ C_4 = -C_4, \\ 2C_1 = 0, \\ 2C_4 = 0. \end{cases}$$

Подставляя соотношение между коэффициентами для симметричного случая в исходную систему, получим всего четыре независимых уравнения:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0, \\ C_3 + C_4x + C_3 = 0. \end{cases}$$

Решая эту систему, найдем 4 корня $x_{1,2,3,4}$.

Подставляя соотношение между коэффициентами для антисимметричного случая в исходную систему, получим всего два независимых уравнения:

$$\begin{cases} C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x = 0, \end{cases}$$

решая которые, найдем два оставшихся $x_{5,6}$.

Расположим корни в порядке возрастания:

$$x_1 = -2, x_2 = x_3 = -1, x_4 = x_5 = +1, x_6 = +2.$$

Подставляя поочередно каждый из корней в свою локальную систему и используя условие нормировки

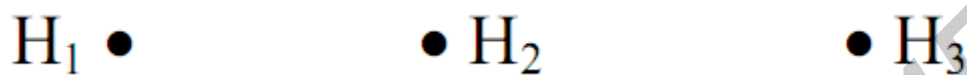
$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 + C_6^2 = 1,$$

получим шесть наборов коэффициентов для каждого значения x .

H_3 – линейная структура

Несмотря на то что молекула H_3 не принадлежит к идеальным хюккелевским системам и не содержит атомов углерода, можем формально рассмотреть эту молекулу в данном приближении (отличия будут выражаться в численных значениях интегралов α и β).

Схему можно изобразить следующим образом:



Уравнения Хюккеля, вид детерминанта и решение для H_3 формально выглядят так же, как и для аллильного радикала C_3H_5 :

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x = 0. \end{cases}$$

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

или $x^3 - 2x = 0$, тогда

$$x_1 = -\sqrt{2}, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = \sqrt{2},$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3),$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3),$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3),$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,41\beta,$$

$$\varepsilon_2 = \alpha,$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 1,41\beta.$$

Электронные плотности на каждом атоме равны

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = 1,$$

порядок связи

$$P_{12}^{\pi} = 2\left(\frac{1}{2}\right)(\sqrt{2}) + 0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(0) = \sqrt{2} = P_{23}^{\pi}.$$

Индекс свободной валентности F_{μ} на каждом атоме составляет:

$$F_1 = F_3 = \sqrt{3} - P_{12}^{\pi} = \sqrt{3} - \sqrt{2} = 1,73 - 1,41 = 0,32,$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{12}^{\pi} + P_{23}^{\pi})P_{12}^{\pi} = \sqrt{3} - 2\sqrt{2} = 1,73 - 2 \cdot 1,41 = -1,09,$$

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,41\beta) + 1(\alpha) = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta.$$

H_3^+ – катион (линейная структура)

В данной системе электрон на второй молекулярной орбитали отсутствует. В связи с этим полная энергия вычисляется только при учете одной первой МО:

$$x_1 = -\sqrt{2}, x_2 = 0, x_3 = \sqrt{2},$$

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,41\beta) + = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta.$$

H_3^- – анион (линейная структура)

В отличие от рассмотренных структур в данной системе на второй молекулярной орбитали добавляется еще один электрон. В связи с этим полная энергия равна

$$x_1 = -\sqrt{2}, x_2 = 0, x_3 = \sqrt{2},$$

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,41\beta) + 2(\alpha) = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta.$$

Сравнивая величину $E^{\text{полн}}$ для нейтральной молекулы H_3 , аниона и катиона, можно заметить, что наиболее устойчивое состояние линейной геометрии соответствует H_3^- (величины α и β отрицательны).

H_3, H_3^+, H_3^- – структуры в виде равностороннего треугольника

Уравнения Хюккеля запишутся следующим образом:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 + C_3 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_1 + C_2 + C_3x = 0. \end{cases}$$

Детерминант системы:

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

$$x^3 - 3x + 2 = 0.$$

Применяя элементы симметрии (ось C_2), получим соотношение между коэффициентами:

а) симметричный случай

$$\begin{cases} C_1 = C_3, \\ C_2 = C_2, \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_1(x+1)x + C_2 = 0, \\ 2C_1 + C_2x = 0, \end{cases}$$

$$x^2 + x - 2 = 0.$$

Решая это уравнение, получим

$$x_1 = 1, \quad x_2 = -2;$$

б) антисимметричный случай

$$\begin{cases} C_1 = -C_3, \\ C_2 = 0, \end{cases}$$

$$x_3 = +1.$$

Расположим x в порядке возрастания:

$$x_1 = -2, \quad x_2 = x_3 = +1 \text{ (два вырожденных по энергии уровня),}$$

$$H_3^+, n=2, \quad E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2\alpha + 4\beta,$$

$$H_3, n=3, \quad E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 3\alpha + 3\beta,$$

$$H_3^-, n=4, \quad E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 4\alpha + 2\beta.$$

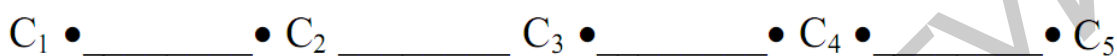
Анион H_3^- , согласно расчету, имеет 4 электрона, 2 из которых распложены на двух вырожденных МО. Согласно правилу Гунда, они должны занимать разные (вырожденные) МО, при этом спины электронов должны быть параллельны.

Из всего сказанного следует, что основное состояние H_3^- должно быть триплетным.

Пентадиенильный анион

Структурная формула молекулы ($\text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$).

Схематически (без учета атомов водорода) это можно изобразить так:



Уравнения Хюккеля запишутся следующим образом:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0, \\ C_3 + C_4x + C_5 = 0, \\ C_4 + C_5x = 0. \end{cases}$$

Решение системы:

а) симметричный случай

$$\begin{cases} C_1 = C_5, \\ C_2 = C_4, \\ C_3 = C_3. \end{cases}$$

Преобразование уравнений:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0, \\ 2C_2 + C_3x = 0. \end{cases}$$

$x^3 - 3x = 0$, в результате имеем

$$x_1 = 0 \text{ и } x_{2,3} = \pm\sqrt{3};$$

б) антисимметричный случай

$$\begin{cases} C_1 = -C_5, \\ C_2 = -C_4, \\ C_3 = 0. \end{cases}$$

Преобразование уравнений:

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0, \\ C_1 + C_2x = 0. \end{cases}$$

$x^2 - 1 = 0$, в результате имеем

$$x_{1,2} = \pm 1.$$

Расставляя в порядке возрастания все x , получим

$$x_1 = -\sqrt{3}, x_2 = -1, x_3 = 0, x_4 = +1, x_5 = +\sqrt{3}.$$

Пентадиенильный анион содержит шесть π -электронов (в приближении Хюккеля рассматриваются только π -электроны, расположенные перпендикулярно плоскости молекулы, остальные электроны в расчете не рассматриваются).

Эти шесть электронов, согласно принципу Паули, должны занимать (в основном состоянии) три нижних по энергии МО. Полная энергия системы в этом случае запишется

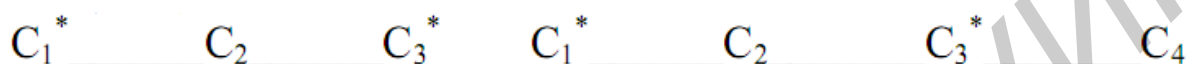
$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 2(\alpha + \beta) + 1\alpha.$$

Лабораторная работа №3

Альтернантные углеводороды (АУ). Расчет коэффициентов АО на несвязывающей МО для нечетных АУ

Если в структурной схеме молекулы можно пометить атомы углерода звездочками через один, таким образом, чтобы по окончании процедуры не осталось двух рядом расположенных атомов со звездочками, то углеводород называется альтернантным.

Например:



Молекулы могут содержать различные циклы, но правило альтернантности должно выполняться. Например, в циклопропане невозможно поставить звезды у атомов через один, так же как и в циклопентане. Для АУ выполняются следующие правила:

– энергии молекулярных орбиталей четных АУ (четное количество атомов) расположены симметрично уровню α , молекулярная орбиталь с энергией $E = \alpha$ отсутствует;

– электронная плотность на каждом атоме в АУ всегда равна единице;

– коэффициенты на атомных орбиталях симметричных молекулярных орбиталей совпадают по модулю;

– для нечетных АУ можно рассчитать коэффициенты атомных орбиталей на несвязывающей молекулярной орбитали с энергией α по специальным правилам, не прибегая к традиционному расчету;

Эти правила позволяют без расчетов построить незанятые молекулярные орбитали, если известна структура занятых молекулярных орбиталей, и наоборот.

Расчет коэффициентов АО на несвязывающей МО для нечетных АУ на примере бензильного радикала

Бензильный радикал C_7H_9 представляет собой нечетный АУ. Следовательно, четвертая молекулярная орбиталь имеет энергию, равную α .

Расчет ее коэффициентов проводят по следующим правилам:

- помечают атомы системы звездочками так, чтобы их количество было больше, чем без звездочек;
- все коэффициенты на атомах, не помеченных звездочками, равны нулю;
- сумма коэффициентов атомов, окружающих каждый непомеченный атом, равна нулю;
- решая полученные уравнения и используя условие нормировки, находят все коэффициенты атомной орбитали на несвязывающей молекулярной орбитали.

Покажем на примере бензильного радикала:

$$\begin{cases} C_2 = C_4 = C_6 = 0, \\ C_1 + C_3 = 0, \\ C_3 + C_5 = 0, \\ C_5 + C_7 = 0. \end{cases}$$

Из последнего уравнения найдем C_5 : $C_5 = -C_7$.

Поднимаясь вверх по уравнениям, выражаем все коэффициенты через C_7 .

Получим: $C_5 = -C_7$, $C_3 = C_7$, $C_1 = -2C_7$. Используем условие нормировки:

$$C_1^2 + C_3^2 + C_5^2 + C_7^2 = 1, \text{ тогда}$$

$$(-2C_7^2) + (C_7^2) + (-C_7^2) + (C_7^2) = 1, \text{ отсюда } C_7 = \pm \frac{1}{\sqrt{7}}.$$

Поскольку волновая функция определена до знака, выбираем для коэффициента C_7 знак + (важно, чтобы знаки остальных коэффициентов сочетались с C_7).

Окончательно 4-я молекулярная орбиталь запишется следующим образом:

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{7}}(-2\chi_1 + \chi_3 - \chi_5).$$

Лабораторная работа №4

Приближенный расчет энергии первой полосы поглощения альтернантных углеводов

Если четный АУ можно разбить на два нечетных, то энергию первой полосы поглощения четного АУ можно вычислить исходя из известных величин коэффициентов атомной орбитали на несвязывающей молекулярной орбитали двух образовавшихся осколков нечетных АУ по следующей формуле:

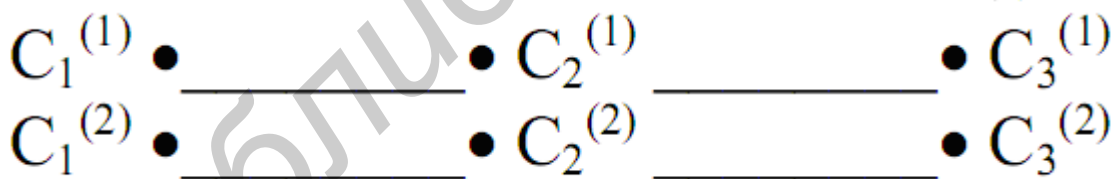
$$\Delta E = 2\beta \left| \sum_{\mu} C_{\mu}(1) \cdot C_{\mu}(2) \right|,$$

где $C_{\mu}(1)$ – коэффициент атомной орбитали μ -го атома несвязывающей молекулярной орбитали первого из осколков (образовавшийся нечетный АУ);

$C_{\mu}(2)$ – коэффициент АО несвязывающей МО μ -го атома второго осколка, соединенного прежде химической связью с μ -м атомом первой системы.

Расчет энергии первой полосы поглощения бензола

Молекулу бензола можно разбить на два аллильных радикала, содержащих по 3 атома углерода. Например, разорвать связь между атомами C_2 - C_3 и между атомами C_5 - C_6 . Возникнут две системы:



Несвязывающая МО аллильного радикала с энергией $E = \alpha$ имеет вид

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3).$$

Подставляя эти коэффициенты в предложенную формулу, получим

$$\Delta E = 2\beta \left| \sum_{\mu} C_{\mu}(1) \cdot C_{\mu}(2) \right| = 2\beta \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] = 2\beta,$$

$$\text{тогда } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{\Delta E} = \frac{B}{\Delta E}.$$

Мы рассматриваем молекулу бензола, для которой первая полоса поглощения известна: $\lambda = 210$ нм. ΔE для бензола, рассчитанное по Хюккелю, равно 2β . Отсюда $B = \lambda\Delta E = 210 \cdot 2\beta = 420\beta$.

Этим результатом можно воспользоваться при рассмотрении других АУ.

Расчет энергии первой полосы поглощения нафталина

Молекулу можно разбить на два радикала: бензильный и аллильный. Каждая из несвязывающих молекулярных орбиталей данных систем имеет вид:

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{7}}(-2\chi_1 + \chi_3 - \chi_5),$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3),$$

$$\Delta E = 2\beta \left| \sum_{\mu} C_{\mu}(1) \cdot C_{\mu}(2) \right| = 2\beta \left| \left(-\frac{2}{\sqrt{7}} \right) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{7}} \right) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right| = \left(\frac{6}{\sqrt{14}} \right) \beta = 1,6\beta.$$

Теперь можно вычислить λ первой полосы поглощения нафталина:

$$\lambda = \frac{B}{\Delta E} = \frac{420\beta}{1,6\beta} = 262 \text{ нм, при этом } \lambda^{\text{эксп}} = 275 \text{ нм.}$$

Мы получили очень хорошее согласие с экспериментом.

Расчет энергии первой полосы поглощения антрацена

Молекулу можно разбить на два бензильных радикала. Несвязывающие молекулярные орбитали данных систем имеют вид:

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{7}}(-2\chi_1 + \chi_3 - \chi_5),$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{7}}(-2\chi_1 + \chi_3 - \chi_5),$$

$$\Delta E = 2\beta \left| \sum_{\mu} C_{\mu}(1) \cdot C_{\mu}(2) \right| = 2\beta \left| \left(-\frac{2}{\sqrt{7}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{7}} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{7}} \right) \left(-\frac{2}{\sqrt{7}} \right) \right| = 2\beta \left(\frac{4}{\sqrt{7}} \right) = 1,12\beta.$$

$$\text{Итого: } \lambda^{\text{антрацен}} = \frac{B}{\Delta E} = \frac{420\beta}{1,12\beta} = 365 \text{ нм, при этом } \lambda^{\text{эксп}} = 375 \text{ нм.}$$

Мы вновь получили очень хорошее согласие с экспериментом. Следует заметить, что $\lambda^{\text{антрацен}}$, вычисленная по методу Хюккеля (МОХ), как разность энергии между нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО) и верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО), очень далека от эксперимента $\lambda^{\text{антрацен}}(\text{МОХ}) = 507 \text{ нм}$.

Библиотека БГУИР

Лабораторная работа №5

Расчет электронных характеристик, содержащих в своем составе гетероатомы

Любые атомы, кроме углерода, имеющие *P*-орбитали, называются гетероатомами. π -системы, содержащие гетероатомы, можно рассматривать в методе молекулярных орбиталей Хюккеля, при внесении некоторых поправок в эмпирические параметры α и β .

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta,$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta.$$

Атом, поставляющий в π -систему один электрон, называется гетероатомом 1-го рода. Атом, поставляющий в π -систему два электрона, называется гетероатомом 2-го рода.

В работах Стрейтвизера на основе сравнения многочисленных экспериментальных фактов были предложены численные значения поправок h_x и k_{cx} , представленные в таблице:

Элемент	h_x	k_{cx}
\dot{B}	$h(\dot{B}) = -1$	$k_{C-\dot{B}} = 0,7$
\dot{N}	$h(\dot{N}) = 0,5$	$k_{C-\dot{N}} = 1$
\ddot{N}	$h(\ddot{N}) = 1,5$	$k_{C-\ddot{N}} = 0,8$
\dot{N}^+ в NO_2 группе	$h(\dot{N}^+) = 2$	$k_{C-\dot{N}^+} = 0,7$
\dot{O}	$h(\dot{O}) = 1$	$k_{C-\dot{O}} = 1,41$
\ddot{O}	$h(\ddot{O}) = 2$	$k_{C-\ddot{O}} = 0,8$
\dot{F}	$h(\dot{F}) = 3$	$k_{C-\dot{F}} = 0,7$
Cl	$h(Cl) = 2$	$k_{C-Cl} = 0,4$
Br	$h(Br) = 1,5$	$k_{C-Br} = 0,3$

Расчет молекулы формальдегида

В молекуле формальдегида атом кислорода поставляет в π -систему один электрон (гетероатом 1 рода, связь C = O двойная). Параметры Стрейтвизера равны:

$$h(\dot{O})=1,$$

$$k_{C-\dot{O}}=1,41,$$

$$\alpha_2 = \alpha_0 + 1\beta,$$

$$\beta_{12} = \sqrt{2}\beta.$$

Секулярные уравнения в приближении Хюккеля запишутся следующим образом:

$$\begin{cases} C_1x + C_2\sqrt{2} = 0, \\ C_1\sqrt{2} + C_2(x+1) = 0. \end{cases}$$

Имеем следующее решение:

$$x^2 + x - 2 = 0,$$

$$x_1 = -2, x_2 = 1.$$

Подставляя полученные значения в секулярные уравнения, определим набор коэффициентов для каждого x . Структура двух найденных МО будет выглядеть следующим образом:

$$\Psi_1 = 0,46\chi_1 + 0,885\chi_2,$$

$$\Psi_2 = 0,885\chi_1 + 0,46\chi_2,$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta,$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta.$$

Электронные плотности на атомах и заряды на каждом атоме равны:

$$P_{11} = 2(0,46)^2 = 0,42,$$

$$q_1 = + 0,58,$$

$$P_{22} = 2(0,885)^2 = 1,58,$$

$$q_2 = - 0,58,$$

$$P_{21}^\pi = 2(0,46)(0,885) = 0,814.$$

Согласно этому расчету свободная валентность для любого атома может быть определена как

$$F_{\mu} = n_{\max} - n_{\mu},$$

где n_{μ} – сумма порядков связей, окружающих атом μ .

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta.$$

Индекс свободной валентности на каждом атоме составляет

$$F_1 = F_2 = \sqrt{3} - 0,814 = 0,916.$$

Расчет системы $(NR_2)_2CO$ на примере молекулы мочевины $(NH_2)_2CO$

В молекуле $(NH_2)_2CO$ каждый атом азота поставляет в π -систему по 2 электрона (гетероатом 2 рода, связь C – N – одинарная). Параметры Стрейтвизера в этом случае равны $h(\ddot{N}) = 2$, $\alpha_2 = \alpha_0 + 2\beta$, $k_{C-N} = 0,8$, $\beta_{12(CO)} = 1,5$, $\beta_{13(CN)} = 1,5\beta$.

Секулярные уравнения в приближении Хюккеля запишутся следующим образом:

$$\begin{cases} C_1x + C_2\sqrt{2} + C_3 + C_4 = 0, \\ C_1\sqrt{2} + C_2(x + 2) = 0, \\ C_1 + C_3(x + 2) = 0, \\ C_1 + C_4(x + 2). \end{cases}$$

Применяем элементы симметрии (ось C_2 , проходящая через связь C = O).

Соотношение для коэффициентов запишется:

$$C_3 = C_4 \text{ (симметрия относительно } X),$$

$$C_3 = -C_4 \text{ (антисимметрия относительно } X),$$

$$C_1 = -C_1 \text{ и } C_2 = -C_2.$$

С учетом этих условий секулярные уравнения переписутся в виде:
симметричный случай:

$$\begin{cases} C_1x + C_2\sqrt{2} + 2C_3 = 0, \\ C_1\sqrt{2} + C_2(x+2) = 0, \\ C_1 + C_3(x+2) = 0. \end{cases}$$

Решение детерминанта

$$x^2 + 2x - 4 = 0 \text{ или}$$

$$x_{1,2} = -1 \pm \sqrt{5}, \quad x_1 = 1,236, \quad x_2 = 5,236;$$

антисимметричный случай:

$$C_3(x+2) = 0,$$

$$x_3 = -2,$$

расставляя в порядке возрастания все x , получим

$$x_1 = -3,23, \quad x_2 = -2, \quad x_3 = +1,23.$$

Энергии молекулярных орбиталей равны:

$$\Psi_1 = 0,57\chi_1 + 0,875\chi_2 + 0,46(\chi_3 + \chi_4),$$

$$\Psi_2 = +0,707\chi_1 - 0,5(\chi_3 - \chi_4),$$

$$\Psi_3 = +0,707(\chi_3 - \chi_4).$$

Значение энергии:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta,$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta.$$

Электронные плотности на атомах и заряды на каждом атоме равны:

$$q_{1(C)} = 2 \cdot (0,57)^2 = 0,33 \cdot 2 = 0,66,$$

$$q_{2(O)} = 2 \cdot (0,5)^2 + 2 \cdot (0,707)^2 = 1,5,$$

$$q_{3(N)} = 2 \cdot (0,46)^2 + 2 \cdot (0,5)^2 + 2 \cdot (0,707)^2 = 1,92.$$

Таким образом, на атомах азота локализован заряд, равный $2 - 1,92 = 0,08$ е.

Общее количество электронов в π -системе данной молекулы 6, поэтому

$$\sum_v q_v = 6.$$

Лабораторная работа №6

Индуктивный π -эффект в альтернантных углеводородах, атом-атомная поляризация

Индуктивное влияние гетероатома на π -электроны (I_π индуктивный эффект) вызывает поляризацию заряда между помеченными и непомеченными атомами АУ. То есть заряд q_μ на отмеченных звездами атомах увеличивается, в то время как заряд на неотмеченных атомах q_μ^* – уменьшается. Эффект можно пояснить, вычислив изменение заряда δq_μ на каждом атоме, воспользовавшись теорией возмущений.

Пусть возмущающее действие выражается в появлении дополнительного малого слагаемого в гамильтониане H' . Возмущение H' возникает вследствие замещения атома углерода на другой гетероатом. Тогда

$$H = H_0 + H'$$

возмущенную молекулярную орбиталь можно записать как невозмущенную волновую функцию и поправку первого порядка

$$\Psi'_i = \varphi_i + \sum_j \frac{\int \varphi_i H' \varphi_j dV}{E_i - E_j} \varphi_j.$$

Индекс i означает номер занятой МО, индекс j – номер не занятой электронами (свободной) МО. Каждую из этих МО можно представить как линейную комбинацию АО.

Для того чтобы не потерять перекрестные члены в выражениях, где встречается произведение вида $\varphi_i \cdot \varphi_i$, обе функции необходимо представить в виде суммы по разным индексам:

$$\varphi_i = \sum_\mu C_{i\mu} \chi_\mu \quad \text{и} \quad \varphi_j = \sum_\nu C_{j\nu} \chi_\nu,$$

индексы μ, ν означают номер АО. $C_{i\mu}, C_{j\nu} \chi_\nu$ – есть коэффициенты на АО.

На основе полученных выражений имеем

$$\Psi'_i = \varphi_i + \sum_j \frac{\int \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} H' \sum_{\nu} C_{j\nu} \chi_{\nu} dV}{E_i - E_j} \varphi_j.$$

Необходимо помнить, что возмущение, описываемое дополнительным слагаемым в гамильтониане H' , касается только атома μ . В методе Хюккеля каждый атом углерода вносит в π -систему только 1 электрон, находящийся на $2P$ АО, не участвующей в образовании гибридной связи. Только по этой причине в методе Хюккеля число атомов n равно числу АО μ и равно максимальному значению i (в методе молекулярных орбиталей число АО всегда равно числу МО). То есть в данном случае $n = \mu = i, j_{\max}$. В связи с этим оператор H' будет действовать только на АО μ , которая находится на атоме $n = \mu$. На все другие χ_{ν} оператор H' не действует, их можно вынести перед оператором и в числителе знаки суммирования исчезнут. Тогда можно переписать в виде

$$\Psi'_i = \varphi_i + \sum_j \frac{C_{i\mu} C_{j\mu} \delta\alpha_{\mu}}{E_i - E_j} \cdot \sum_{\nu} C_{j\nu} \chi_{\nu},$$

где $\int \chi_{\mu} H' \chi_{\mu} dV = \delta\alpha_{\mu}$.

Перепишем еще раз выражение в более удобном виде:

$$\Psi'_i = \varphi_i + \sum_{\nu} \sum_j \frac{C_{i\mu} C_{j\mu} C_{j\nu} \delta\alpha_{\mu}}{E_i - E_j} \chi_{\nu}.$$

Введем обозначение

$$\sum_j \frac{C_{i\mu} C_{j\mu} C_{j\nu} \delta\alpha_{\mu}}{E_i - E_j} = C'_{i\nu},$$

в результате выражение переписывается в виде

$$\Psi'_i = \varphi_i + \sum_{\nu} C'_{i\nu} \chi_{\nu}.$$

Согласно Хюккелю электронная плотность на атоме вычисляется следующим образом:

$$q_{\mu} = \sum_{\nu} n_{\nu} C'_{i\nu}{}^2.$$

Напомним, что индекс i пробегает занятые МО. Для закрытой оболочки $n_i=2$. Изменение заряда на атоме можно записать

$$\delta q_v = 2 \sum_i (C_{iv} + C_{iv}')^2 - 2 \sum_i C_{iv}^2.$$

Раскрывая скобки, получим

$$\delta q_v = 2 \sum_i 2 C_{iv} C_{iv}' + 2 \sum_i (C_{iv}')^2.$$

Вторым слагаемым в данном выражении пренебрегаем ввиду порядка малости, и с учетом этого выражение переписывается в виде

$$\delta q_v = 4 \delta \alpha_\mu \sum_i \sum_j \frac{C_{i\mu} C_{iv} C_{j\mu} C_{jv}}{E_i - E_j},$$

отсюда

$$\frac{\delta q_v}{\delta \alpha_\mu} = 4 \sum_i \sum_j \frac{C_{i\mu} C_{iv} C_{j\mu} C_{jv}}{E_i - E_j},$$

величина $\frac{\delta q_v}{\delta \alpha_\mu}$ носит название атом-атомной поляризации и обозначается $\pi_{\mu,v}$.

Таким образом, окончательно получим

$$\pi_{\mu,v} = 4 \sum_i \sum_j \frac{C_{i\mu} C_{iv} C_{j\mu} C_{jv}}{E_i - E_j}.$$

Воспользуемся полученным результатом и рассчитаем $\pi_{1,1}$, $\pi_{1,2}$, $\pi_{1,3}$ и $\pi_{1,4}$ для молекулы бутадиена.

Расчет атом-атомной поляризации в бутадиене

В молекуле бутадиена 4 углеродных центра. Используя метод Хюккеля, мы получим 4 МО, две из которых заняты и две свободны. Следовательно, $i = 1,2$, а $j = 3,4$.

$$\begin{aligned}
\pi_{\mu,\nu} &= 4 \sum_i \sum_j \frac{C_{i\mu} C_{i\nu} C_{j\mu} C_{j\nu}}{E_i - E_j} = \pi_{1,2} = 4 \left(\sum_j \frac{C_{1\mu} C_{1\nu} C_{j\mu} C_{j\nu}}{E_1 - E_j} + \sum_j \frac{C_{2\mu} C_{2\nu} C_{j\mu} C_{j\nu}}{E_2 - E_j} \right) = \\
&= 4 \left(\frac{C_{1\mu} C_{1\nu} C_{3\mu} C_{3\nu}}{E_1 - E_3} + \frac{C_{1\mu} C_{1\nu} C_{4\mu} C_{4\nu}}{E_1 - E_4} + \frac{C_{2\mu} C_{2\nu} C_{3\mu} C_{3\nu}}{E_2 - E_3} + \frac{C_{2\mu} C_{2\nu} C_{4\mu} C_{4\nu}}{E_2 - E_4} \right) = \\
&= 4 \left(\frac{C_{11} C_{12} C_{31} C_{32}}{E_1 - E_3} + \frac{C_{11} C_{12} C_{41} C_{42}}{E_1 - E_4} + \frac{C_{21} C_{22} C_{31} C_{32}}{E_2 - E_3} + \frac{C_{21} C_{22} C_{41} C_{42}}{E_2 - E_4} \right) = \\
&= 4[(0,37 \cdot 0,6 \cdot 0,6 \cdot (-0,37)) / 2,24\beta + (0,37 \cdot (-0,37) \cdot 0,6 \cdot (-0,6)) / 3,24\beta + \\
&+ (0,6 \cdot 0,6 \cdot 0,37 \cdot (-0,37)) / 1,24\beta + (0,6 \cdot 0,37 \cdot 0,37 \cdot (-0,6)) / 2,24\beta] = -0,402 / \beta. \\
\pi_{1,3} &= 4 \cdot 0,05(-2 / 2,24 + 1 / 3,24 + 1 / 1,24) / \beta = \\
&= 4 \cdot 0,05(-0,893 + 0,806 + 0,309) / \beta = 0,044 / \beta. \\
\pi_{14} &= 4(0,05 \cdot 2 / 2,24 - 0,13 / 1,24 - 0,019 / 3,24) / \beta = 4(-0,066) = 0,264 / \beta. \\
\pi_{11} &= 4[((0,37)^2 \cdot (0,6)^2) / 2,24 + ((0,37)^2 \cdot (0,37)^2) / 3,24 + ((0,6)^2 \cdot (0,6)^2) / 1,24 + \\
&+ ((0,6)^2 \cdot (0,37)^2) / 2,24] / \beta = 0,624 / \beta.
\end{aligned}$$

Выпишем полученные результаты:

$$\pi_{11} = 0,624 / \beta,$$

$$\pi_{12} = -0,402 / \beta,$$

$$\pi_{1,3} = 0,044 / \beta,$$

$$\pi_{14} = 0,264 / \beta.$$

Расчет индуктивного π -эффекта в молекуле пропеналя CH_2CHCHO

Замещение одного из концевых атомов углерода в бутадиене кислородом приводит к возмущению системы, которое проявляется как индуктивный эффект в пропенале.

Изображая только углеродные центры, возмущенную молекулу можно изобразить схематически следующим образом:



Электронная плотность на каждом атоме с учетом возмущающего действия атома кислорода определяется следующим образом:

$$q_\mu = 1 + \pi_{\mu,x} (\alpha_x - \alpha_c).$$

Поскольку

$$(\alpha_0 - \alpha_c) = \beta,$$

то

$$\alpha_0 = \alpha_c + \beta.$$

Задания для самостоятельной работы студентов

На основе теоретического материала и приведенных примеров рассчитать методом Хюккеля структуру МО, электронные, спектральные характеристики и описать химические свойства и реакционную способность следующих систем:

- циклопропан, анион (катион);
- метиленициклопропен, анион (катион);
- циклобутан, анион (катион);
- циклопентан, анион (катион);
- циклогексан, анион (катион);
- гексатриен, анион (катион);
- нафталин, анион (катион);
- антрацен, анион (катион);
- бензильный радикал, анион (катион);
- фенол, анион (катион);
- анилин, анион (катион);
- фульвен, анион (катион);
- пиррол, анион (катион);
- пиридин, анион (катион).

Литература

Основная

1. Мелешина, А. М. Курс квантовой механики для химиков / А. М. Мелешина. – М. : Высш. шк., 1980. – 215 с.
2. Голованов, И. Б. Элементарное введение в квантовую биохимию / И. Б. Голованов, А. К. Пискунов, Н. М. Сергеев. – М. : Наука, 1969. – 235 с.
3. Слетер, Дж. Электронная структура молекул / Дж. Слетер. – М. : Мир, 1965. – 345 с.
4. Цюлике, Л. Квантовая химия: основы и общие методы / Л. Цюлике. – Т. 1. – М. : Мир, 1976. – 512 с.
5. Фларри, Р. Квантовая химия / Р. Фларри. – М. : Мир, 1985. – 472 с.
6. Минкин, В. И. Теория строения молекул: электронные оболочки / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М. : Высш. шк., 1979. – 408 с.
7. Жидомиров, Г. М. Прикладная квантовая химия: расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций / Г. М. Жидомиров, А. А. Багатурьянц, Н. Д. Абронин. – М. : Химия, 1979. – 292 с.
8. Флайгер, У. Строение и динамика молекул / У. Флайгер. – Т. 1. – М. : Мир, 1982. – 407 с.
9. Клопман, Г. Методы пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Полуэмпирические методы расчета электронных структур / Г. Клопман, Р. Иванс. – Т. 2. – М. : Мир, 1980. – 437 с.
10. Эйринг, Г. Квантовая химия / Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл. – М. : Ил, 1948. – 597 с.

Дополнительная

11. Базилевский, М. Б. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул / М. Б. Базилевский. – М. : Химия, 1969. – 303 с.
12. Минаев, Б. Ф. Введение в квантовую химию / Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева, И. И. Лыженкова. – Черкассы : ЧХТИ, 1998. – 161 с.

13. Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар. – М. : Мир, 1967. – 438 с.
14. Хигаси, К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. – М. : Мир, 1967. – 195 с.
15. Стрейтвизер, Дж. Теория молекулярных орбиталей для химиков органиков / Дж. Стрейтвизер. – М. : Мир, 1965. – 384 с.
16. Маррел, Дж. Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. – М. : Мир, 1980. – 382 с.
17. Заградник, Р. Квантовая химия / Р. Заградник, Р. Полак. – М. : Мир, 1979. – 504 с.
18. Эткинс, П. Кванты: справочник концепций / П. Эткинс. – М. : Мир, 1977. – 496 с.
19. Сигал, Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Дж. Сигал. – Т. 2. – М. : Мир, 1980. – 327 с.

Учебное издание

Гранько Сергей Владимирович

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Лабораторный практикум

по курсу «Молекулярная электроника»

для студентов специальностей

1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,

1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике»

всех форм обучения

Редактор Е. Н. Батурчик

Корректор А. В. Тюхай

Подписано в печать 20.10.2011.
Гарнитура «Таймс».
Уч.-изд. л. 2,5.

Формат 60x84 1/16.
Отпечатано на ризографе.
Тираж 100 экз.

Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 3,02.
Заказ 541.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009.
220013, Минск, П. Бровки, 6