

§11. Теория групп и квантовая механика молекул.

Пусть имеется стационарное уравнение Шредингера вида:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (11.1)$$

где n есть индекс собственного значения (собственной функции). Строго говоря, волновые функции из набора $\{\Psi_n\}$ всегда определяются с точностью до некоторого фазового множителя $c_n = e^{\pm i\varphi_n}$, где φ_n – вещественное число.

Рассмотрим некоторое преобразование координат \bar{R} , такое что $\bar{R}\Psi_n = \Psi'_n$, причем для преобразования \bar{R} существует обратное \bar{R}^{-1} , т.е. выполняется условие $\bar{R}^{-1}\Psi'_n = \bar{R}^{-1}\bar{R}\Psi_n = \Psi_n$. Подействуем оператором \bar{R} на уравнение (11.1):

$$\bar{R}(\hat{H}\Psi_n) = \bar{R}(E_n \Psi_n). \quad (11.2)$$

Это уравнение (11.2) можно записать в виде:

$$\bar{R}(\hat{H}\Psi_n) = \bar{R}\hat{H}\bar{R}\Psi_n = \hat{H}'\Psi'_n = E_n \Psi'_n, \quad (11.3)$$

следовательно, мы получили еще одно стационарное уравнение с тем же спектром собственных значений, гамильтониан и собственные функции которого связаны с исходными преобразованием \bar{R} . Очевидно, используя обратное преобразование \bar{R}^{-1} , можно перейти от уравнения (11.3) к (11.1).

В том случае, если преобразование координат \bar{R} оставляет гамильтониан инвариантным $\hat{H}' = \bar{R}\hat{H} = \hat{H}$, равенство (11.3) может быть рассмотрено как коммутационное соотношение между операторами:

$$[\bar{R}, \hat{H}] = \bar{R}\hat{H} - \hat{H}\bar{R} = 0. \quad (11.4)$$

Таким образом, инвариантность гамильтониана относительно некоторого преобразования координат означает, что эти операторы коммутируют. В этом случае функции $\bar{R}\Psi_n = \Psi'_n$ также являются собственными для исходного уравнения (11.1) и могут быть представлены в виде разложения по собственным функциям:

$$\Psi'_n = \bar{R}\Psi_n = \sum_{j=1} \Psi_j c_{jn}(\bar{R}), \quad (11.5)$$

где $c_{jn}(\bar{R})$ – зависящие от преобразования координат коэффициенты, совокупность которых можно рассматривать как матрицу $C(\bar{R})$.

Таким образом, для любого стационарного уравнения (11.1) можно определить совокупность (или группу) преобразований координат $\{\bar{R}_j\}$, зависящую от структуры гамильтониана и обладающую следующими свойствами:

1. гамильтониан должен быть инвариантен относительно преобразований $\{\bar{R}_j\}$;
2. группа должна содержать обратные преобразования $\bar{R}_k = \bar{R}_j^{-1}$;
3. группа должна содержать единичный элемент $I = \bar{R}_j \bar{R}_j^{-1} = \bar{R}_j^{-1} \bar{R}_j$;
4. группа должна содержать результат последовательного применения двух преобразований $\bar{R}_k = \bar{R}_i \bar{R}_j$.

Преобразования координат из набора $\{\bar{R}_j\}$ обычно называют элементами симметрии, а их совокупность – группой симметрии стационарного уравнения Шредингера или группой симметрии. Очевидно, что состав группы симметрии зависит от структуры гамильтониана. Волновые функции и соответствующие им собственные значения принято классифицировать по отношению к элементам симметрии, входящим в состав группы. Заметим, что при этом неважно, является ли волновая функция точной или приближенной.

Знание возможных свойств симметрии волновой функции приводит к ряду упрощений при решении стационарного уравнения Шредингера. Симметрия функций также оказывается весьма важной при интерпретации экспериментальных спектроскопических данных, так как правила отбора тесно связаны с симметрией рассматриваемых состояний молекулы.

Подробное изложение основных элементов теории групп, необходимых для решения квантовомеханических задач изложено в разделах П1-П3 Приложения. В качестве дополнительной литературы по данному вопросу можно порекомендовать монографии [9-11].

§ 12. π -электронное приближение. Метод Хюккеля. Принципы построения полуэмпирических вариантов метода МО ЛКАО.

Рассмотрим молекулы, у которых все ядра лежат в одной плоскости. В химии к таким молекулам относятся альтернантные углеводороды, у которых чередуются одинарные и двойные связи (бутадиен, гексатриен) и ароматические соединения (бензол, нафталин, фенантрен). Так как эти молекулы симметричны по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ядра, то их МО можно разделить на два типа – симметричные, т.е. не меняющие знака при отражении в плоскости, и антисимметричные, меняющие свой знак при отражении. Орбитали первого типа принято называть σ -орбиталями, а второго - π -орбиталями. Разделение орбиталей на σ и π часто используют в контексте симметричности или антисимметричности по отношению к отражению в плоскости выделенного фрагмента молекулы, в частности к отдельной связи. При этом вся система может не иметь симметрии. π -электронные МО представляются линейными комбинациями тех компонент атомных орбиталей, которые меняют знак при отражении в плоскости. Например, для АО типа p компонент p_z , если ось Z перпендикулярна плоскости молекулы. Кроме того, как следствие симметрии, матричные элементы фокиана, образованные функциями σ и π типов, обращаются в нуль, то есть $\langle \chi_\sigma | \hat{F} | \chi_\pi \rangle = 0$. Таким образом, вековое уравнение $\det | \hat{F} - \varepsilon \hat{S} | = 0$ разделяется на два уравнения:

$$\begin{cases} \det | F^\sigma - \varepsilon S^\sigma | = 0 \\ \det | F^\pi - \varepsilon S^\pi | = 0 \end{cases} \quad (12.1)$$

так как матрицы \hat{F} и \hat{S} принимают блочный вид.

$$\hat{F} = \begin{vmatrix} F^\sigma & 0 \\ 0 & F^\pi \end{vmatrix}, \quad \hat{S} = \begin{vmatrix} S^\sigma & 0 \\ 0 & S^\pi \end{vmatrix}.$$

Как правило, уровни энергии π -орбиталей располагаются выше уровней заполненных σ -орбиталей и отделены от них. По этой причине приближенно возможно обособленное рассмотрение π -электронной системы молекулы при фиксированных σ -орбиталях ее остова. Такой подход к расчету электронной молекулярной структуры называют π -электронным приближением. Простейшей органической молекулой, для которой возможно использовать π -электронное приближение, является молекула этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Если для ее описания в хартри-фоковском приближении выбрать минимальный базис АО, включающий функции $1s$, $2s$ и $2p$ атомов C и $1s$ атомные орбитали водорода, то МО π -типа будут образованы лишь двумя функциями $\chi_a = 2p_z(C_1)$ и $\chi_b = 2p_z(C_2)$. При фиксированных σ -орбиталях задача нахождения МО в π -электронном приближении сведется к определению МО молекулы водорода в базисе из двух АО, решение которой уже было рассмотрено ранее (§11).

Для рассмотрения π -электронных систем часто используется простой эмпирический метод, предложенный Э.Хюккелем в 1931 г. (МОХ или Hückel approximation). В основу метода положен линейный вариационный метод, при помощи которого вводится обобщенная проблема собственных значений для одного электрона: $HC = \varepsilon SC$. В результате решения этой задачи получается набор энергий и коэффициенты разложения МОХ по базису нормированных функций.

Для простоты, в приближении Хюккеля матричные элементы гамильтониана $H_{\mu\nu}$ не вычисляются, а рассматриваются как параметры, и схема параметризации включает два элемента. Первым является выбор для каждого из атомов только одной базисной функции, антисимметричной относительно плоскости, в которой лежат атомы, т.е. – p_z орбитали, причем, базис предполагается ортонормированным: $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$.

Далее, предполагается, что между соседними (ближайшими) атомами π -системы существует ковалентная химическая связь. Если атомы соединены химической связью, то соответствующие элементы гамильтониана имеют постоянную величину $H_{\mu\nu} = \beta$, и равны нулю $H_{\mu\nu} = 0$, если связи нет. Диагональные элементы гамильтониана задаются еще одним эмпирическим параметром $H_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu | H | \chi_\mu \rangle = \alpha$.

Полная энергия молекулы вычисляется как сумма энергий заполненных МО

$$E_{mol} = \sum_{occ} n_i \varepsilon_i, \quad (12.2)$$

где n_i – числа заполнения МО (1 или 2), и ε_i – их энергии.

Эмпирические параметры метода α и β являются отрицательными величинами и могут быть оценены по экспериментальным данным. Параметр α можно приближенно считать равным орбитальной энергии атома углерода, равной -11,5 эВ. Значение параметра β в зависимости от метода оценки лежит в интервале от -1 эВ до -2,5 эВ. Например, оценка β по термодинамическим данным для бутадиена дает значение около -1 эВ, а оценка по энергии возбуждения молекулы дает -2,35 эВ. В то же время, величина β не сильно меняется при переходе от одной молекулы к другой, что и позволяет использовать метод Хюккеля для оценки изменения какой-либо одной молекулярной характеристики в ряду гомологов.

В приближении МОХ энергии и орбитали (коэффициенты их разложения по базису АО) обычно находят в два этапа без присвоения конкретных численных значений параметрам α и β . На первом, вычисляют энергии МО как корни характеристического полинома $P(x)$, возникающего из решения проблемы совместности системы уравнений:

$$\det\{H - ES\} = 0. \quad (12.3)$$

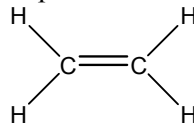
Следующим этапом находят МО путем решения системы линейных уравнений после подстановки в матрицу гамильтониана H найденных собственных значений:

$$(H - E_i S)C_i = 0. \quad (12.4)$$

Заметим, что в некоторых случаях нахождение коэффициентов МО требует учета условий ортонормировки МО в виде

$$\sum_{i=1}^N C_{ij}^2 = 1. \quad (12.5)$$

Рассмотрим конкретные примеры использования приближения МОХ. В случае молекулы этилена для нахождения одноэлектронных уровней энергии (орбитальных энергий) в методе Хюккеля необходимо решить вековое уравнение 2-го порядка:



$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0. \quad (12.6)$$

Решая уравнение, получаем орбитальные энергии: $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ и $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$, подставив которые (12.4),

найдем вид соответствующих им МО: $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$ и $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$. Полная энергия этилена в соответствии с (12.2) составит $E = 2\alpha + 2\beta$.

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

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (12.7)$$

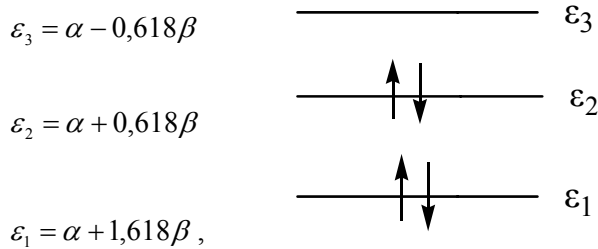
Разделив уравнение на β^4 и обозначив $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, получим:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (12.8)$$

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

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1,618\beta \quad \text{-----} \quad \varepsilon_4$$




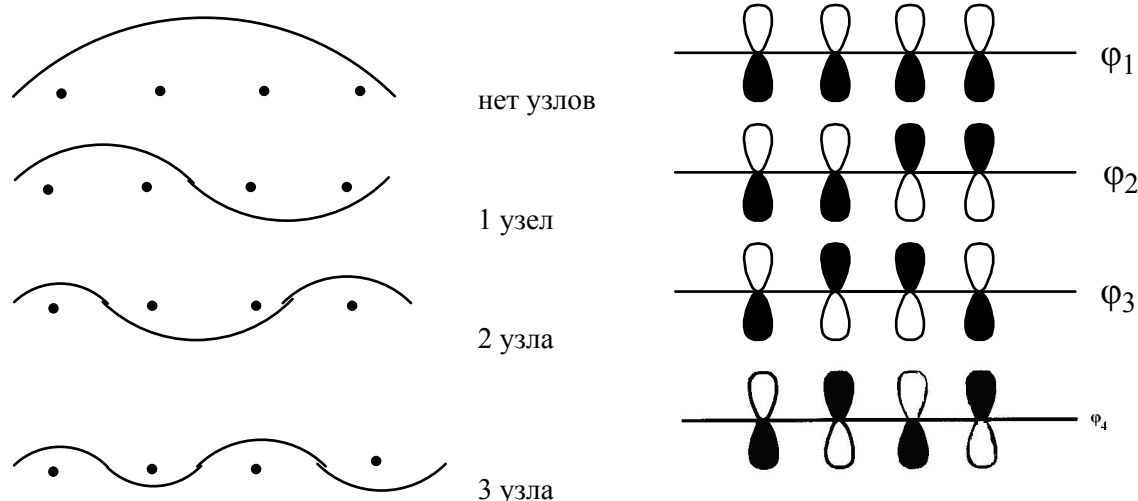
упорядоченных в порядке возрастания их энергий. Суммируя энергии занятых орбиталей, получим энергию π-электронной подсистемы бутадиена в основном состоянии: $E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2\alpha + 4,472\beta$.

Молекулярные орбитали бутадиена будут иметь вид:

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= 0,372(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3); \\
 \varphi_2 &= 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,372(\chi_2 - \chi_3); \\
 \varphi_3 &= 0,602(\chi_1 + \chi_4) - 0,372(\chi_2 + \chi_3); \\
 \varphi_4 &= 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3).
 \end{aligned}
 \tag{12.9}$$

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:



Метод Хюккеля может быть применен и для описания некоторых классов сопряженных систем с произвольным числом атомов, например для линейных или циклических полиенов (аннуленов).

Линейный полиен можно представить как последовательность связанных между собой атомов углерода: $C_1=C_2-C_3=C_4-C_5=C_6 \dots C_{n-1}-C_n$. Для полиена с произвольным числом атомов (N) энергии орбиталей можно определить из решения векового уравнения вида:

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & \dots & \dots & 1 & x & 1 \\
 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & x
 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad D_n = 0.
 \tag{12.10}$$

Это уравнение можно решить для системы с произвольным числом атомов, используя рекуррентные соотношения. Последовательно вычисляя детерминанты D_n для $n=1,2,3,\dots$, получим следующий вид характеристических полиномов:

$$D_1 = x, \quad D_2 = x^2 - 1, \quad D_3 = x^3 - 2x, \quad D_4 = x^4 + 3x^2 + 1, \dots \tag{12.11}$$

Легко заметить, что члены ряда (12.11) связаны друг с другом выражением вида:

$$D_n = xD_{n-1} - D_{n-2}, \quad (12.12)$$

которое совпадает с рекуррентным соотношением (12.13) для полиномов Чебышева второго рода $U_n(\cos\theta)$, если положить $x = -2\cos\theta$:

$$U_n(\theta) - 2\cos\theta U_{n-1}(\theta) + U_{n-2}(\theta) = 0, \quad (12.13)$$

где полином n -степени в тригонометрической форме имеет вид $U_n(\theta) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta}$.

Из условия равенства нулю характеристического полинома n -степени (12.10):

$$D_n = U_n(\theta) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} = 0, \text{ получим уравнение относительно параметра } \theta. \sin(n+1)\theta = 0. \text{ Решения}$$

этого уравнения будут иметь вид:

$$\theta = \frac{j\pi}{n+1}, \quad (12.14)$$

где переменная j принимает значения $j=1,2,3,\dots,n$. Подставив полученный результат в выражение для параметра x : $x_j = \frac{\alpha - \varepsilon_j}{\beta} = -2\cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$, найдем энергии МО для линейного полиена:

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right), \quad (12.15)$$

где n – число атомов углерода в цепи, а индекс j нумерует орбитальные энергии в порядке их возрастания. Коэффициенты МО также можно вычислить, если подставить найденные значения энергий в систему уравнений (12.4). В общем виде они будут иметь вид:

$$c_{j\mu} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \cdot \sin\left(\frac{\pi j \mu}{n+1}\right), \quad (12.16)$$

где j -номер МО, а μ - номер АО или атома, на котором она центрована, $\mu=1,2,3,\dots,n$.

Аналогичным способом можно вычислить энергии и коэффициенты разложения МО аннуленов с n атомами углерода в кольце (циклобутadiен, циклопентадиен, бензол и т.д.). Для энергий МО получим выражение

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{n} j\right), \quad (j=1,2,3,\dots,n). \quad (12.17)$$

Формулы (12.15, 17) 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. Отметим, что графическое представление формул (12.15, 17) иногда называют диаграммой или кругом Фроста.

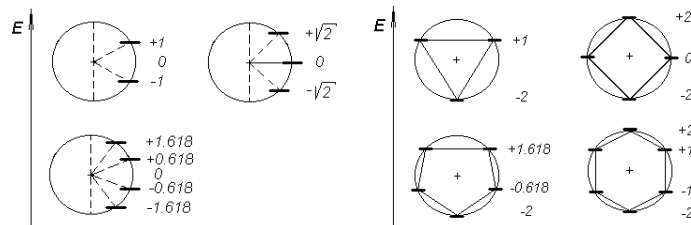


Рис.12.1. Диаграммы Фроста для линейных и циклических полиенов.

Воспользовавшись диаграммами Фроста, можно легко получить энергии МО многих полиенов (см. Рис.). В частности, для молекулы бензола энергии орбиталей будут следующие:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(a_{2u}) &= \alpha + 2\beta, \quad j=6 \\ \varepsilon_2(e_{1g}) &= \alpha + \beta, \quad j=1,5 \\ \varepsilon_3(e_{2u}) &= \alpha - \beta, \quad j=2,4 \end{aligned} \quad (12.18)$$

$$\varepsilon_4(b_{2g}) = \alpha - 2\beta, \quad j=3,$$

а полная π -электронная энергия составит: $E = 2\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2$. Подчеркнем, что уровни энергии ε_2 и ε_3 или, в обозначениях, учитывающих симметрию МО, e_{1g} и e_{2u} , являются дважды вырожденными. Молекулярные орбитали для бензола будут иметь следующий вид:

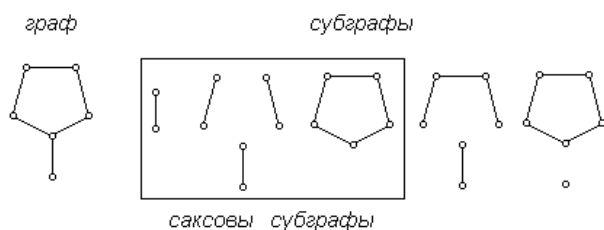
$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \rightarrow \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6); \\ \varepsilon_2 \rightarrow \varphi_2 &= \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6); \\ \varepsilon_2 \rightarrow \varphi_3 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6); \quad (12.19) \\ \varepsilon_3 \rightarrow \varphi_4 &= \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6); \\ \varepsilon_3 \rightarrow \varphi_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6); \\ \varepsilon_6 \rightarrow \varphi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6); \end{aligned}$$

причем, число узлов МО увеличивается по мере увеличения орбитальной энергии по аналогии с рассмотренной ранее молекулой бутадиена.

При отсутствии компьютера и специализированных программ, нахождение энергий орбиталей МОХ сводится к нахождению коэффициентов характеристического полинома последовательным разложением исходного детерминанта по минорам младших порядков и приведением подобных членов. Ситуация несколько упрощается, если молекула имеет симметрию, но в отсутствии оной, для молекулы, имеющей сопряженную систему более чем из 5-6 атомов, построение характеристического полинома представляется весьма трудоемкой задачей. В случаях линейных или циклических полиенов расчеты существенно упрощаются с применением диаграмм Фроста, а для прочих молекул можно использовать метод Коулсона-Сакса, основанный на теории графов [13].

Сначала введем необходимые для рассмотрения метода термины и пояснения.

1. Графом G называется совокупность вершин v_i и исходящих из них ребер e_i . Он может быть одно- или многокомпонентным, т.е. граф может состоять из несвязанных друг с другом фрагментов.
2. Субграф G_i графа G получают из графа G можно получить путем удаления из G вершины v_i (или нескольких вершин) и всех ребер, исходящих из нее (них). Граф может совпадать со своим собственным субграфом.
3. Граф называется полным графом одновалентного типа, если он состоит всего из двух вершин, соединенных ребром.
4. Если все вершины графа являются двухвалентными, то граф представляет собой цикл (кольцо).
5. Саксовым называют субграф исходного графа G , все компоненты которого являются полными графами одновалентного типа (изолированные связи) или(и) циклами (кольцами). Например:



6. Молекулярный граф строится путем формальной замены в структурной формуле молекулы атомов вершинами (\circ) и химических связей – ребрами (-).

Метод Коулсона-Сакса можно сформулировать следующим образом. Сначала, для молекулы строится набор всех саксовых графов, а затем, по формуле Коулсона-Сакса вычисляют коэффициенты характеристического полинома (a_n):

$$a_n = \sum_{s \in S_n} (-1)^{c(s)} 2^{r(s)}, \quad 0 \leq n \leq N. \quad (12.20)$$

Здесь s - отдельный граф, S_n - множество всех саксовых графов, содержащих n вершин молекулярного графа, $c(s)$ и $r(s)$ - соответственно суммарное число компонентов и суммарное число циклов в графе s . По определению, для случая $n=0$ следует считать $a_0=1$. Когда множество графов оказывается пустым, искомый коэффициент полагают равным нулю. Отметим также, что коэффициент с $n=0$ соответствует максимальной степени x .

Примеры построения характеристических полиномов для молекул фульвена и бензола приведены на Рис.

n	S_n	a_n	n	S_n	a_n
0		1	0		1
1		0	1		0
2		-6	2		-6
3		0	3		0
4		+8	4		+9
5		-2	5		0
6		-1	6		-4

$$P(x) = x^6 - 6x^4 + 8x^2 - 2x - 1 \quad P(x) = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4$$

Рис.12.2. Построение характеристических полиномов для молекул фульвена и бензола методом Коулсона-Сакса.

Поиск корней полинома является относительно простой задачей и может быть проведен: а) при помощи схемы Горнера, б) подбором (делением отрезка пополам), в) графически.

Метод МОХ используется не только для расчета плоских молекул, π -системы которых состоят из атомов углерода, но и для трехмерных (неплоских) систем, включающих атомы других элементов. Ознакомиться с этими модификациями МОХ можно в монографии [14].

Приближение МОХ позволяет рассматривать не только основное, но возбужденные состояния π -электронной системы как состояния, в которых заселяются виртуальные МО. Например, для бутадиена низшее по энергии возбужденное состояние должно образовываться за счет перехода электрона с верхней занятой (ВЗМО) на нижнюю свободную орбиталь (НСМО). В этом случае энергия возбуждения составит: $\Delta E = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 2 \cdot (0,618)\beta$. Для полиена состава C_nH_{n+2} с четным числом атомов

n , наименьшая энергия возбуждения будет соответствовать переходу электрона с ВЗМО $\left(j = \frac{n}{2}\right)$ на

НСМО $\left(j = \frac{n}{2} + 1\right)$, и может быть оценена с использованием формулы

$\cos \alpha - \cos \beta = 2 \sin((\alpha + \beta)/2) \sin((\alpha - \beta)/2)$, как:

$$\Delta E = 2\beta \left\{ \cos\left(\frac{n/2+1}{n+1} \pi\right) - \cos\left(\frac{n/2}{n+1} \pi\right) \right\} = 4\beta \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{1}{2(n+1)}\right) = 4\beta \sin\left(\frac{1}{2(n+1)}\right), \quad (12.21)$$

то есть, при увеличении числа атомов в полиене ($n \rightarrow \infty$) энергия возбуждения уменьшается ($\Delta E \rightarrow 0$). Эта оценка не согласуется с экспериментальными данными, согласно которым $\Delta E \approx 2\text{эВ}$ при $n \rightarrow \infty$. По всей видимости, такое несоответствие возникает из-за примитивности модели МОХ.

Более сложный подход, также как и приближение МОХ, ориентированный на получение результатов качественного характера, был предложен Р.Хоффманом. Этот метод, известный как расширенный метод Хюккеля (РМХ или ЕНМО в английском варианте), хотя и сводится к решению обобщенной задачи на собственные значения (12.4), но, по сути, скорее является упрощением метода Хартри-Фока, чем расширением теории МОХ.

В РМХ молекулярные орбитали строятся как линейные комбинации валентных АО всех атомов. Матрица интегралов перекрывания (S) строится в базисе АО, явно заданных как функции

слейтеровского или гауссова типов и является зависящей от геометрии молекулы. Диагональные матричные элементы матрицы фокиана не вычисляются, а полагаются равными атомным потенциалам ионизации, взятым с обратным знаком, а недиагональные матричные элементы выражаются через диагональные. Для параметризации недиагональных матричных элементов предложено несколько формул:

- формула Вольфсберга-Гельмгольца

$$H_{\mu\nu} = 0.5 \cdot K \cdot (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \cdot S_{\mu\nu}; \quad (12.22a)$$

- формула Кьюсака

$$H_{\mu\nu} = 0.5 \cdot (2 - |S_{\mu\nu}|) \cdot (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \cdot S_{\mu\nu}; \quad (12.22б)$$

- формула Больхаузена-Грея

$$H_{\mu\nu} = K \cdot \sqrt{H_{\mu\mu} \cdot H_{\nu\nu}} \cdot S_{\mu\nu}. \quad (12.22в)$$

Потенциалы ионизации, необходимые для параметризации диагональных элементов матрицы фокиана обычно берут из эксперимента.

Между точным самосогласованным решением уравнений Хартри-Фока-Рутана и их эмпирической имитацией в методе Хюккеля лежит множество различных полуэмпирических схем расчета, в которых матричные элементы фокиана оцениваются различными способами. Подробное описание полуэмпирических методов содержится в двухтомнике [1]. Большая часть этих методов использует приближение полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП или «complete neglect of the differential overlap» (CNDO)). В этом приближении полагают, что для любой пары АО, центрированных на разных ядрах μ и ν , дифференциальное перекрывание $\chi_{\mu}\chi_{\nu}dv = 0$.

Это допущение позволяет отказаться от вычисления большей части двухэлектронных интегралов, что кардинально сокращает время машинного расчета. Кроме того, в приближении ППДП опускаются двухцентровые и трехцентровые интегралы операторов кинетической энергии и электрон-ядерного взаимодействия.

Среди полуэмпирических схем, основанных на пренебрежении дифференциальным перекрыванием, укажем лишь получившие широкое распространение: ППДП/1 и ППДП/2, ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), МЧПДП (модифицированный метод ЧПДП) и AM1 (или Austin Model).

§ 13. Заряды на атомах, порядок связи, свободная валентность.

Для оценки реакционной способности молекулы полезно ввести некоторый набор величин, характеризующих локальное распределение электронной плотности в пространстве. Если считать, что химическая связь образуется за счет перекрывания внешних, наиболее диффузных АО, то необходимые нам величины должны как минимум характеризовать степень перекрывания этих АО, а также количество электронов, делокализованных в процессе образования химических связей. 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. Рассмотрим, как вводятся эти характеристики в методе МО ЛКАО и чем они могут быть полезны химикам. Еще раз подчеркнем, что эти характеристики имеют смысл только в том случае, когда МО строятся из базисных функций $\{\chi_k\}$, центрированных на ядрах молекулы.

Пусть, имеем волновую функцию Ψ для молекулы с N электронами в приближении Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО). Введем в качестве характеристики заряда величину:

$$Q = \sum_{i=1}^N n_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle, \quad (13.1)$$

где N – число занятых электронами МО, n_i – число электронов, занимающих i -ую МО. Число заполнения орбитали (n_i) будет зависеть от типа используемого нами приближения и способа подсчета занятых электронами орбиталей. Условимся, что число орбиталей N будет равно размерности детерминанта Слейтера. В этом случае число заполнения равно единице. В приближении МО ЛКАО молекулярные орбитали будут иметь вид:

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k, \quad (13.2)$$

где M - число базисных функций. Подставив (13.2) в (13.1), получим:

$$Q = \sum_{i=1}^N n_i \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M c_{ik}^* c_{il} \langle \chi_k | \chi_l \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^N n_i \left(\sum_{k=1}^M c_{ik}^* c_{ik} + \sum_{k \neq l} \sum_l c_{ik}^* c_{il} \langle \chi_k | \chi_l \rangle \right). \quad (13.3)$$

При условии ортонормированности базиса АО двойная сумма в (13.3) обращается в нуль. В этом случае имеет место равенство:

$$Q = \sum_{i=1}^N n_i \sum_{k=1}^M c_{ik}^* c_{ik} = N. \quad (13.4)$$

Сгруппировав члены, относящиеся к одному ядру, получим:

$$N = \sum_{i=1}^N n_i \sum_{\alpha=1}^K \sum_{k=1}^{M_{\alpha}} c_{ik}^* c_{ik}^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^K \left(\sum_{i=1}^N n_i \sum_{k=1}^{M_{\alpha}} c_{ik}^* c_{ik}^{\alpha} \right) = \sum_{\alpha=1}^K P_{\alpha\alpha}, \quad (13.5)$$

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 $q_{\alpha} = Z_{\alpha} - P_{\alpha\alpha}$. Данная схема приближенной оценки зарядов атомов, образующих молекулу была предложена Р. Малликеном, и вычисленное таким образом распределение зарядов в молекуле называют распределением по Малликену. Заметим, что $\sum_{\alpha} q_{\alpha} = 0$, что соответствует нейтральности молекулы.

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

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\sum_k^{M_{\alpha}} \sum_l^{M_{\beta}} c_{ik}^* c_{il} \right). \quad (13.6)$$

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:

$$N_{\alpha} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}. \quad (13.7)$$

В качестве характеристики способности атома образовывать новые связи в дополнение к уже существующим связям, используется величина:

$$F_{\alpha} = N_{\alpha}^{\max} - N_{\alpha}, \quad (13.8)$$

называемая его свободной валентностью. Здесь под величиной N_{α}^{\max} подразумевается максимальная валентность, которую можно найти для атомов данного типа. Например, для углеводородов принято значение $N_{\alpha}^{\max} = 4,732$, найденное для молекулы триметиленметана (Рис.).

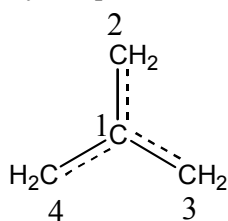


Рис.13.1. Триметиленметан.

Предполагают, что максимальная сумма порядков связей достигается в этой молекуле.

В качестве примера можно вычислить порядки связей в приближении МОХ для молекулы бутадиена, которая была рассмотрена в предыдущем разделе. Коэффициенты АО возьмем из формул (12.9):

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

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

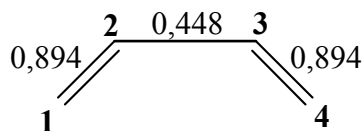


Рис.13.2. Бутадиен

Если принять, что порядок σ -связи $P_{\alpha\beta}^{\sigma} = 1$, то суммарный порядок связи $P_{\alpha\beta} = (P_{\alpha\beta}^{\sigma} + P_{\alpha\beta}^{\pi})$ характеризует её кратность. Действительно, как видно из ниже приведённой таблицы, суммарные порядки связей качественно согласуются с кратностями связей, которые приводятся в химических формулах.

Таблица 13.1. Суммарные порядки связей в молекулах этилена, бутадиена, бензола и ацетилена.

	Этилен	Бутадиен	Бензол	Ацетилен
$P_{\alpha\beta}$	2	1,894 (P_{12}) 1,448 (P_{23})	1,667	3

Качественно цифры в таблице соответствуют кратностям связей, которые приводятся в химических формулах.

Для той же молекулы бутадиена валентности внешнего (крайнего) и внутреннего атомов составляют:

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

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

Таким образом, свободные валентности атомов углерода в молекуле бутадиена будут 0,838 для внешнего и 0,391 для внутреннего атомов, что изображается на диаграмме следующим образом.

