

Mühazirə 15. HÜKKEL METODU

Hal-hazırda molekulların kvant kimyəvi hesablanmasını aparmaq üçün molekulyar orbitallar metodlarından istifadə edilir. Bu metodda fərz olunur ki, molekulun hər bir elektronu nüvələrin və yerdə qalan elektronların yaratdığı müəyyən effektiv sahədə hərəkət edir. Elektronların hərəkəti bir-birindən asılı olmadan baş verir. Molekulun halı determinant dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Determinant dalğa funksiyasının hər bir elementi molekulyar spin orbitalları adlanan bir elektronlu dalğa funksiyalarıdır. Spin orbital qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmadıqda bu funksiyaları molekulyar orbitallarla elektronun spin funksiyasının hasili şəklində axtarmaq olar. Spin funksiyaları məlumdurlar. U_i molekulyar orbitalı molekul daxilində elektronun halını təsvir edən dalğa funksiyasıdır. Onun axtarılmasının müxtəlif üsulları mövcuddur. Bu üsullardan biri də MO LCAO yaxınlaşmasıdır. Bu yaxınlaşmaya əsasən molekulyar orbitalları molekuldakı atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarırlar. Yəni,

$$U_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (1)$$

Burada χ_q atom orbitallarıdır. Hesab olunur ki, onların analitik ifadələri məlumdur.

m - bazis funksiyaları kimi seçilən atom orbitallarının sayıdır.

c_{qi} - naməlum əmsallardır. Onun necə tapıldığını araşdıraq.

Molekulyar orbitallar metoduna görə molekulda hər bir elektron üçün Hamilton operatoru həmin elektronun kinetik enerjisi operatoru ilə elektronun hərəkət etdiyi sahədəki potensial enerjisinin cəminə bərabərdir:

$$\hat{H}_{ef} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\tau) \quad (2)$$

Hesab olunur ki, U_i Hamilton operatorunun məxsusi funksiyalarıdır.

$$\hat{H}_{ef} U_i = \varepsilon_i U_i \quad (3)$$

(1)-i (3)-də yerinə yazsaq. Alınan ifadəni atom orbitallarından birinə, məs: χ_q^* vurub,

bütün fəza üzrə inteqrallayaq. Onda c_{qi} -ni tapmaq üçün aşağıdakı tənliklər sistemini alarıq:

$$\sum_q (H_{pq} - ES_{pq})c_{qi} = 0 \quad (4)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H}_{ef} \chi_q dV \quad (5)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (6)$$

S_{pq} - χ_p və χ_q atom orbitalları arasında örtmə inteqrallarıdır. Atom orbitallarının analitik ifadələri məlum olduqda onlar hesablanı bilər. H_{pq} effektiv Hamilton operatorunun matris elementləridir. (4) tənlikləri sistemi c_{qi} əmsallarına nəzərən xətti bircins tənliklər sistemidir. Belə tənliklərin həlli üsullarından istifadə etməklə c_{qi} əmsallarının qiymətləri tapıla bilər. Bu da (1)-ə əsasən molekulyar orbitalları qurmağa imkan verir. Aydındır ki, təsvir olunan həll prosedurası o vaxt yerinə yetirilir ki, H_{pq} və S_{pq} kəmiyyətlərinin qiymətləri məlum olsun. H_{pq} -ni dəqiq hesablamaq mümkün deyildir. Belə ki, (2) düsturunda $U(r)$ -in analitik ifadəsi məlum deyildir. Ona görə də bu kəmiyyətləri müəyyən təcrübi faktları nəzərə almaqla qiymətləndirilər. Başqa sözlə desək molekulyar orbital metodunun müxtəlif yarımempirik variantlarından istifadə olunur. Belə yarımempirik variantlardan biri də Hückel metodudur. Hückel metodu əsasən müstəvi quruluşlu doymamış karbohidrogen molekuluna tətbiq olunur. Belə molekullarda C atomları arasında 2 qat rabitədən biri σ , biri π olur. Müəyyən edilmişdir ki, π elektronlar σ elektronlara nisbətən daha mütəhərriklidirlər. Belə molekulların bir çox xassələri də π elektronların hərəkəti ilə əlaqədar yaranır. Doymamış karbohidrogen molekullarında nüvələri, atomun daxili təbəqələrindəki elektronları və σ elektronları müəyyən bir «**sərt gövdə**» hesab etmək olar. π elektronlar bu «sərt gövdə»nin yaratdığı elektrostatik sahədə hərəkət edirlər. Hesab olunur ki, π elektronların hərəkəti bir-birindən asılı olmadan baş verir. Onda molekulyar orbitalları yalnız π elektronların $2p_z$ atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarmaq olar. Belə yaxınlaşmaya bəzən π – **elektronlu**

yaxınlama da deyilir. Qeyd edək ki, molekulların kvant kimyəvi hesablamalarda bəzi hallarıda valent elektronları yaxınlaşmasından da istifadə edirlər. Bu yaxınlaşmaya əsasən molekulyar orbitalları valent orbitalların xətti kombinasiyası şəklində axrarırlar. Hükkel metodunda (4) tənliyinə daxil olan H_{pq} və S_{pq} kəmiyyətləri Hükkel yaxınlaşmaları əsasında qiymətləndirilir:

1. Bütün hallarda ortnormallıq şərtini ödəyən atom orbitalları seçmək mümkündür. Onda S_{pq} kəmiyyəti aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\text{a) } \begin{matrix} S_{pp} = 1, & S_{pq} = 0 \\ (p = q) & (p \neq q) \end{matrix}$$

2. Fərz edək ki, molekulun karkasında əsasən C atomlarıdır. Eyni C -na aid H_{pq} kəmiyyəti bərabər hesab edilir və α ilə işarə edilir:

$$H_{pp} = \alpha \quad (p = q)$$

α Kulon inteqralı adlanır. Onun qiyməti nəzəri olaraq hesablanmır. Təcrübi faktlar əsasında hesablanır. Məs: C atomu üçün

$$\alpha = -194 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$$

3. Bir-birilə kimyəvi rəbitədə olan qonşu C atomu üçün H_{pq} kəmiyyəti eyni hesab edilir və β ilə işarə edilir:

$$H_{pq} = \beta, \quad p \rightarrow q$$

β -rezonans inteqralı adlanır. C üçün onun qiyməti $\beta = -18 \text{ kkal/mol}$.

Burada $p \rightarrow q$ işarəsi p və q sayılı C atomlarının qonşu olduğunu bildirir.

4. Qonşu olmayan C atomları üçün $H_{pq} = 0$ qəbul edilir. Qeyd edək ki, bəzən molekulun karkasında C -dan fərqli atomlar olar bilər. Məs: N, O_2 və s. Belə heteroatomlar üçün Kulon və Rezonans inteqralları C atomu üçün Kulon və Rezonans inteqralları ilə ifadə olunurlar.

Hükkel yaxınlaşmasından istifadə etdikdə (4) tənliklər sistemi xeyli sadələşir

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

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

c_1 və c_2 əmsallarının qiymətlərini tapmaq üçün kökləri növbə ilə (9)-da nəzərə alaq:

$$x = -1; \quad -c_1 + c_2 = 0 \text{ və ya } c_1 = c_2$$

Onda $U_1 = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$

c_1 - in qiyməti U_i - in normallıq şərtindən tapılır:

$$\int U_1^2 dV = 1 \Rightarrow c_1^2 \int \chi_1^2 dV + 2c_1c_2 \int \chi_1\chi_2 dV + c_2^2 \int \chi_2^2 dV = c_1^2 + c_2^2 = 1 \Rightarrow 2c_1^2 = 1 \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} = c_2$$

Beləliklə, C_2H_4 molekuluğunun I molekulyar orbitalının analitik ifadəsi aşağıdakı kimi olur:

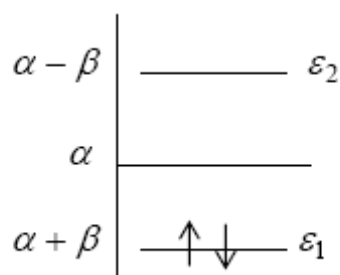
$$U_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

Eyni qayda ilə II molekulyar orbitalın əmsallarını da tapa bilərik. Beləliklə, etilen molekuluğunun molekulyar orbitalları və bu orbitallara uyğun orbital enerjiləri aşağıdakı kimi olur:

$$U_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2); \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

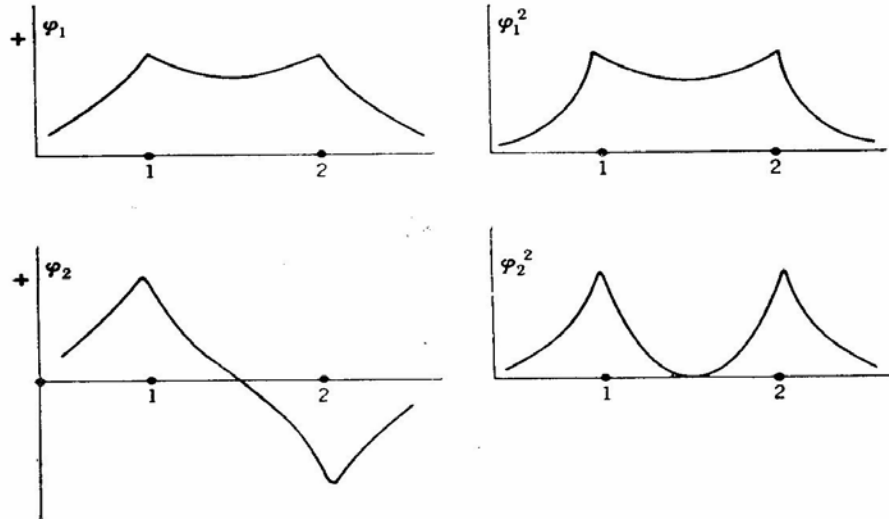
$$U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2); \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

Bu nəticələrdən istifadə etməklə molekuluğun π elektronlu enerji səviyyələrini qurmaq olar:



Etilen molekuluğunun π -elektron enerji səviyyələrinin sxemi

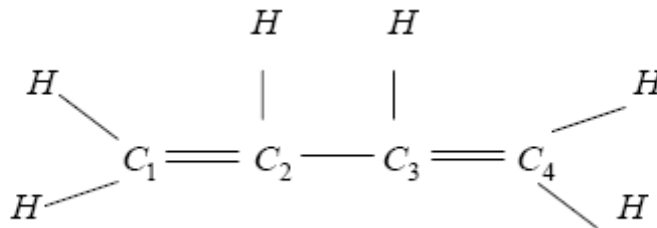
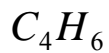
İndi də molekulyar orbitalların özlərinin və onların kvadratlarının C atomları arasındakı məsafədən asılılıq qrafikini quraq:



Şəkil Etilen molekulunda π -orbitallar və π -elektron sıxlığının paylanması

Göründüyü kimi, I molekulyar orbital halında C atomları arasında fəzada elektron buludunun sıxlığı 0-dan fərqli olur. Məlumdur ki, belə orbital rabitə əmələ gətirəndir. U_2 halında isə nüvələrarası oblastda elektron buludu sıxlığı 0-a qədər azalır. Deməli, U_2 rabitə əmələ gətirməyəndir.

HÜKKEL METODUNUN BUTADIEN MOLEKULUNA TƏTBİQİ



$$U_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + c_{3i}\chi_3 + c_{4i}\chi_4 \quad i = \overline{1,4} \quad (1)$$

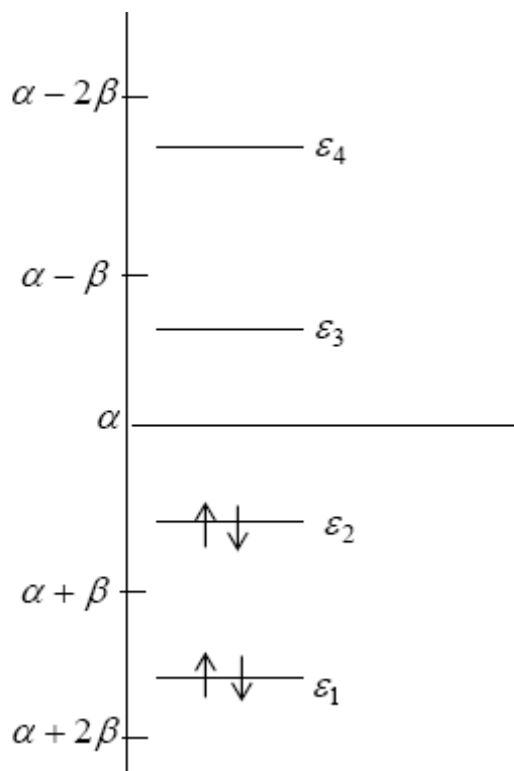
Burada $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ karbon atomlarının π elektronlarının atom orbitalleridir.

Naməlum c_{qi} əmsallarını tapmaq üçün Hückel tənliklərini quraq:

$$\left. \begin{array}{l} q=1 \quad xc_1 + c_2 + 0 + 0 = 0 \\ q=2 \quad c_1 + xc_2 + c_3 + 0 = 0 \\ q=3 \quad 0 + c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ q=4 \quad 0 + 0 + c_3 + xc_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = -1,62 \\ x_2 = -0,62 \\ x_3 = -0,62 \\ x_4 = -1,62 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \varepsilon_1 = \alpha + 1,62\beta \\ \varepsilon_2 = \alpha + 0,62\beta \\ \varepsilon_3 = \alpha - 0,62\beta \\ \varepsilon_4 = \alpha - 1,62\beta \end{array}$$

Orbital enerjilərin bu qiymətlərindən istifadə etməklə butadien molekulunun π elektronlu enerji səviyyələrini qura bilərik:



Şəkil Butadien molekulunda π -elektron səviyyələrinin sxemi

Kupmans teoreminə əsasən molekulun π elektronlu ionlaşma potensialı əks işarə ilə elektronlar tərəfindən tutulmuş axırncı səviyyənin enerjisinə bərabər olur:

$$I_p = -\varepsilon_2 = -(\alpha + 0,62\beta)$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ köklərini növbə ilə Hückel tənliklərində yazmaqla və molekulyar orbitalların normallıq şərtindən istifadə etməklə C_4H_6 molekulunun π elektronlu molekulyar orbitalları üçün aşağıdakı ifadələri alırıq:

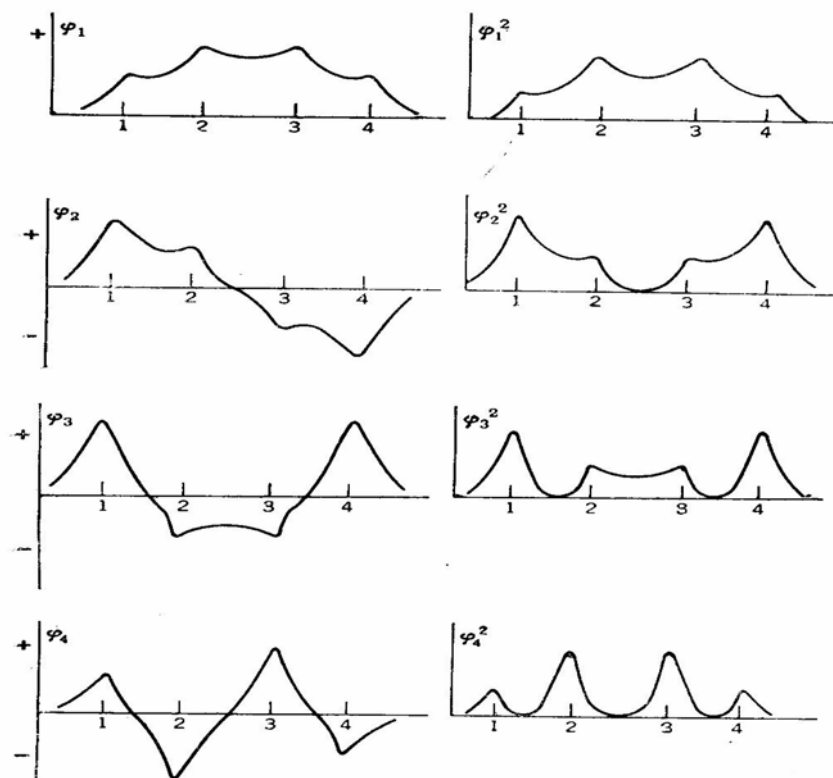
$$U_1 = 0,37\chi_1 + 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 + 0,37\chi_4$$

$$U_2 = 0,60\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 - 0,60\chi_4$$

$$U_3 = 0,60\chi_1 - 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,60\chi_4$$

$$U_4 = 0,37\chi_1 - 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 - 0,37\chi_4$$

Molekulyar orbitalların ifadələrindən istifadə etməklə molekulyar orbitalların və onların kvadratlarının C atomları arasındakı məsafədən asılılıq qrafikini quraq:



Şəkil Butadien molekulunda molekulyar orbitallar və π -elektron sıxlığının paylanması

Şəkildən görüldüyü kimi, U_1 molekulyar orbitalları rabitə əmələ gətirən, digərləri isə rabitə əmələ gətirməyəndilər.

MOLEKULDA ATOMLARIN EFFEKTİV YÜKÜ

Molekul daxilində atomların malik olduğu yükə onun effektiv yükü deyilir. Effektiv yük elektron yükü vahidləri ilə hesablanır. Məs: $NaCl$ molekulda Cl -un elektromənilikləri çox olduğundan rəbitənin elektron buluğu Cl -a doğru sürüşür. Müəyyən edilmişdir ki, elektron buludunun 0,8 hissəsi Cl -in ətrafında olur və molekul $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$ şəklində yazılır. Molekulda Cl atomunun malik olduğu effektiv yük

$$\delta(Cl) = -0,8e, \quad \delta(Na) = +0,8e$$

Atomların effektiv yükü molekulyar orbitallar metodunun köməyi ilə hesablanıla bilər. Bunun üçün aşağıdakı düsturdan istifadə edilmişdir:

$$\delta_A = n_A^o - \sum_i n_i \sum_{q \in A} |c_{qi}|^2$$

Burada i üzrə cəmləmə elektron olan molekulyar orbitallar üzrə aparılır.

n_i - molekulyar orbitaldakı elektronların sayıdır.

n_A^o - atom elektronlarını təqdim etdikdən sonra onun malik olduğu «+» yüküdür.

Məs: π elektronlu yaxınlaşmada hər C atomu rəbitələrin yaranmasına bir π elektron təqdim edir. Nəticədə onun yükü $n_A^o = 1$ olur. Valent rəbitələrin yaranmasına dörd elektron təqdim edir. Nəticədə onun yükü $n_A^o = 4$ olur.