

«به نام خدا»

## بررسی اربیتال های مولکولی:

روشی که به طور گسترده برای ساخت اربیتال های مولکولی مورد استفاده قرار می گیرد، ترکیب خطی اربیتال های اتمی مناسب (روش LCAO) است. پس می توان یک اربیتال مولکولی ( $\Psi$ ) را مثلا از دو اربیتال اتمی ( $\phi_a, \phi_b$ ) ساخت به گونه ای که پیوندی بین آن دو برقرار گردد:

$$\Psi = (\phi_a, \phi_a) + (C_b, \phi_b)$$

آن زوج اربیتال های اتمی که با یکدیگر ترکیب می شوند باید از قواعد زیر پیروی کنند:

- 1) انرژی اربیتال های  $\phi_a$  و  $\phi_b$  باید به یکدیگر نزدیک باشد.
- 2) اربیتال ها باید به مقدار زیاد همپوشانی کنند.
- 3) اربیتال ها باید نسبت به یک محور درون هسته ای (مثلا محور Z) دارای تقارن مشابه باشند مثل اربیتال S و Pz

## روش LCAO برای اربیتال های $\pi$ در سیستم های مزدوج:

با بهره گیری از روش LCAO، اربیتال های مولکولی  $\pi$  را می توان به صورت ترکیب خطی اربیتال های اتمی P مربوطه بیان نمود.

$$\Psi = (C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + C_3 \phi_3 + \dots + C_n \phi_n)$$

که ضرایب  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  نشانگر مشارکت متفاوت اربیتال های اتمی در ساخت اربیتال های مولکولی هستند.

معادله ی شرودنیگر به صورت زیر است:

$$H\Psi = E\Psi$$

طرفین معادله ی فوق را در  $\Psi^*$  (یا  $\Psi^*$ ) ضرب می کنیم.

$$\Psi H\Psi = E\Psi^2$$

$$\Rightarrow E = \frac{\int \Psi H\Psi dv}{\int \Psi^2 dv}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n) H (C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n) dV}{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n)^2 dV}$$

مثلاً برای سیستم دو اتمی داریم:

$$\Rightarrow E = \frac{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2) H (C_1 Q_1 + C_2 Q_2)}{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2)^2 dV}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\int C_1^2 Q_1 H Q_1 dv + \int C_2^2 Q_2 H Q_2 dv + \int C_1 Q_1 H C_2 Q_2 dv + \int C_2 Q_2 H C_1 Q_1 dv}{\int (C_1^2 Q_1^2 dv + \int C_2^2 Q_2^2 dv + 2 \int C_1 C_2 Q_1 Q_2 dv)}$$

برای سهولت از اختصارهای زیر بهره می گیریم:

$$\int Q_n H Q_m dv = H_{nm} \quad \text{و} \quad \int Q_n Q_m dv = S_{nm}$$

$$\Rightarrow E = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 S_{11} + C_2^2 S_{22} + 2C_1 C_2 S_{12}}$$

اکنون ضرایب به گونه ای انتخاب می شوند که کمترین انرژی را بدهند. اگر

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_1}\right)_{C_2} = 0 \Rightarrow C_1 (H_{11} - ES_{11}) + C_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0$$

و اگر:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_r}\right)_{C_i} = 0 \Rightarrow C_1(H_{1r} - ES_{1r}) + C_2(H_{2r} - ES_{2r}) = 0$$

معادلات فوق را معادلات سکولار (عام) (Secular equation) می خوانند. مجموعه ای از چنین معادلاتی را می توان به صورت یک دترمینان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

که به آن دترمینان سکولار گفته می شود.

**اربیتال مولکولی هوکل (HMO) (Huckel molecular orbital):**

با ساده سازی دترمینان سکولار می توان محاسبات را آسان نمود:

الف) انتگرال هایی از نوع  $S_{11}$  و  $S_{22}$  و ...

$$S_{mn} = \int Q_n^* dv = 1 \quad \text{با فرض اینکه اربیتال های اتمی بهنجارند، پس،}$$

ب) انتگرال هایی از نوع  $S_{12}$  و  $S_{23}$  و  $S_{13}$  و ... را صفر می گیریم.

ج) انتگرال های  $H_{11}$  و  $H_{22}$  و  $H_{33}$  و ... را انتگرال های کولمبی (Coulomb

integrals) می گویند که آنها را می توان به انرژی یک الکترون در میدان اتم های 1، 2،

3 و ... مرتبط دانست.

د) انتگرال های از نوع  $H_{12}$  و  $H_{23}$  و  $H_{13}$  و ...

$H_{nm}$  را که در آن  $n \neq m$  است را می توان به انرژی یک الکترون در میادین ترکیبی اتم های  $n$  و  $m$  مربوط دانست که آنها را انتگرال های رزونانس (Resonance integrals) می خوانند که معمولاً برای اتم های کربن مجاور ثابت در نظر گرفته شده، ولی برای اتم های غیر مجاور نادیده گرفته می شود. این انتگرال را با  $\beta$  نمایش می دهند.

روش HMO برای بنزن:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} & H_{15} - ES_{15} & H_{16} - ES_{16} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} & H_{25} - ES_{25} & H_{26} - ES_{26} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} & H_{35} - ES_{35} & H_{36} - ES_{36} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} & H_{45} - ES_{45} & H_{46} - ES_{46} \\ H_{51} - ES_{51} & H_{52} - ES_{52} & H_{53} - ES_{53} & H_{54} - ES_{54} & H_{55} - ES_{55} & H_{56} - ES_{56} \\ H_{61} - ES_{61} & H_{62} - ES_{62} & H_{63} - ES_{63} & H_{64} - ES_{64} & H_{65} - ES_{65} & H_{66} - ES_{66} \end{vmatrix} = 0$$

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

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = X$$

تغییر متغیر

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (X^2 - 1)(X^2 - 1)(X^2 - 2) = 0$$

$$X = \pm 1 \quad X = \pm 1 \quad X = \pm \sqrt{2}$$

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6)$$

$$E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1 + Q_2 - Q_4 - Q_5)$$

$$E_3 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (Q_1 - Q_2 - 2Q_3 - Q_4 + Q_5 + 2Q_6)$$

$$E_4 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1 - Q_2 + Q_4 - Q_5)$$

$$E_5 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow \Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (Q_1 + Q_2 - 2Q_3 + Q_4 + Q_5 - 2Q_6)$$

$$E_6 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow \Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_4 + Q_5 - Q_6)$$