

SZERVES MOLEKULÁK VIZSGÁLATA AZ LCAO-MO

MÓDSZERREL

Szabó József - Török Miklós

IV. évf. vegyész

ÁLTALÁNOS ÉS FIZIKAI KÉMIAI INTÉZET

I. §. Molekuláris problémák sajátértékegyenletei.

A kvantummechanika szerint egy atomi rendszer megengedett energiaállapotait a Schrödinger egyenlet megoldásával nyerjük, amely az atomi rendszer energiaoperátorának sajátérték-egyenlete:

$$H\psi = E\psi \quad /1/$$

Az energiaoperátor -másképpen Hamilton operátor- molekulák esetében a következő alakban írható fel:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{\mu_k} \Delta_k - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{\mu_i} \Delta_i + V \quad /2/$$

A képletben k indexszel jelöltük a magokat, i -vel az elektronokat, μ_k -vel az illető részecske tömegét, Δ_k -vel ill. Δ_i -vel a megfelelő részecske koordinátáira vonatkozó Laplace operátorokat, és V -vel a potenciálfüggvényt. Ha a részecskék között csak elektrostatikus kölcsönhatást tételezünk fel, a potenciálfüggvény a következő alakú lesz:

$$V = \sum_{k>k'} \frac{z_k z_{k'} e^2}{r_{kk'}} + \sum_{i>i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} - \sum_k \sum_l \frac{z_k e^2}{r_{ki}} \quad /3/$$

A kifejezésben z_k jelenti a k -adik mag töltését, $r_{kk'}$ a k -adik és k' -edik magok távolságát, $r_{ii'}$ az i -vel és i' -vel jelölt elektronok távolságát, r_{ki} pedig a k -adik mag és az i -edik elektron távolságát.

Tekintve, hogy az így megalkotott Schrödinger-egyenlet egzakt megoldása csak a hidrogén atom esetén lehetséges, éppen ezért a bonyolultabb esetekben, így pl. a molekuláris problémák esetében különösen,

közeliítő megoldásokra vagyunk utalva. Ilyen esetekben egyszerűsítő feltevéseket teszünk, pl. eltekintünk a magok mozgásából eredő potenciális energia változásoktól stb.

2. §. Az LCAO-MO módszer.

Azon feltevés, miszerint a többielektronos atomok esetében a sajátfüggvények egyelektron-függvények/u.n. atomi pályák AO/ szorzatával közelíthetők meg /Pl. Hartree-Fock módszer/ némi változtatásokkal molekuláris problémákra is átvihető. HUND és MULLIKAN¹, ill. ² feltételezték, hogy az u. n. valencia elektronok által létrehozott molekulapályák sajátfüggvényei, az egyelektron-függvények szorzatával megközelíthető. Tehát a molekula energiáját a valencia-elektronok energiáinak összege adja. Azonban a valenciaelektronok problémája nem tekinthető egyelektron problémának. Ha a molekulapálya energiáját E_0 -nak vesszük, sajátfüggvényét pedig Φ_k -nek, akkor lehetséges-e olyan ψ_i függvényt találni, melyre a rendszer H operátora alkalmazható, s segítségével egy olyan E energiaérték nyerhető, mely E_0 -t jól közelíti? Ha sorbafejtjük a többcentrumu Φ_k -t az egycentrumu ψ_i sajátfüggvények szerint,

$$\Phi_k = \sum_i a_{ik} \psi_i \quad /4/$$

és helyettesítünk az energia kifejezésébe,

$$E_k = \frac{(\sum_i a_{ik} \psi_i, H \sum_i a_{ik} \psi_i)}{(\sum_i a_{ik} \psi_i, \sum_i a_{ik} \psi_i)} \quad /5/$$

akkor az az energiaérték lesz a felvett ψ_i függvények esetében a legkisebb, s ezáltal az E_0 -hoz legközelebb eső, amelyre a

$$\frac{\partial E_k}{\partial a_{ik}} = 0 \quad /6/$$

feltétel teljesül.

Az LCAO-MO módszer a közeliítő függvényt lineárisan független atomi pályák lineáris kombinációjával állítja elő:

$$\Phi_k = \sum_i c_{ik} \psi_i \quad /7/$$

Az így kapott kifejezést az energia egyenletbe helyettesítve,

$$E_k = \frac{(\sum_i c_{ik} \psi_i, H \sum_i c_{ik} \psi_i)}{(\sum_i c_{ik} \psi_i, \sum_i c_{ik} \psi_i)} \quad /8/$$

és megkövetelve a /6./ feltétel teljesülését, a C_{ik} lineáris kombinációs konstansokra a szekuláris egyenletrendszeret nyerjük, mely a

$$(\varphi_i, H \varphi_j) = H_{ij} \quad /9/$$

$$(\varphi_i, \varphi_j) = S_{ij} \quad /10/$$

jelölések bevezetésével a

$$\sum_i c_{ik} (H_{ij} - E_k S_{ij}) = 0 \quad /11/$$

alakba írható.

Az ezen uton nyert szekuláris egyenlet rendszer egy homogén, lineáris egyenletrendszer, melynek nemtriviális megoldását úgy nyerhetjük, ha a

$$\det | H_{ij} - E_k S_{ij} | = 0 \quad /12/$$

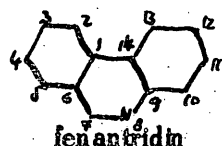
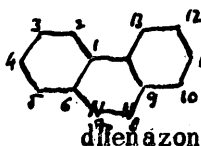
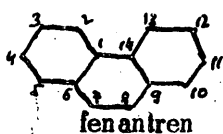
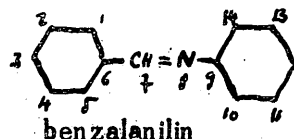
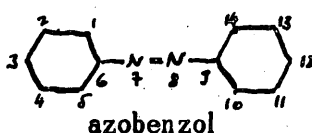
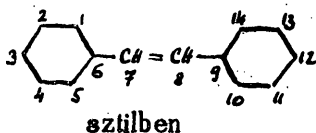
feltétel teljesülését megköveteljük.

π -kötéseket konjugációban tartalmazó molekulák esetében a π elektronok egységes rendszert alkotnak a molekulában. HÜCKEL³ vetette fel azt a gondolatot, hogy a fenti eljárást alkalmazni lehetne kizárólag π elektronokra is. Így nagymértékben egyszerűsödik a számítás és a bonyolult szerkezetű szerves molekulákra is viszonylag egyszerűen vitelezhető ki. Ekkor a potenciál teret úgy állítjuk elő, hogy minden atomról csak egy elektront veszünk le, s ezek lehetséges állapotait vizsgáljuk az előbb említett potenciáltérben.

3. §. A számítások kivitelezése.

Az LCAO-MO módszert az alábbi hat szerves molekulára alkalmaztuk: sztilben, benzalanilin, azobenzol, difenazon, fenantren, fenantridin.

A molekulák atomjait a következőképpen számoztuk:



A számítások egyszerűsítése érdekében a következő feltevéseket alkalmaztuk :

1./ Minden kölcsönhatás nem -szomszédos atomok esetén elhanyagolható : $(\varphi_i, H \varphi_j) = H_{ij} = 0$ $(\varphi_i, \varphi_j) = S_{ij} = 0$

ahol φ_i és φ_j nem -szomszédos atomipálya-függvények

2./ Az u. n. átfedési integrálok elhanyagolhatók és az atomi pályák normáltak :

$$(\varphi_i, \varphi_j) = S_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} = 1 & \text{ha } i = j \\ = 0 & \text{ha } i \neq j \end{cases}$$

3./ Szomszédos atomok kölcsönhatásai egyenlők :

$$H_{ij} = (\varphi_i, H \varphi_j) = \alpha$$

ha φ_i és φ_j szomszédos atomok

hullámfüggvényei.

4./ Szénatomok H_{ii} típusu integráljai egyenlők :

$$H_{ii} = (\varphi_i, H \varphi_i) = \alpha$$

5./ A nitrogénatomok H_{ii} típusu integráljaira a Dewar által megadott

$$(\varphi_i', H \varphi_i') = \alpha_N = \alpha + 0.5\beta$$

közelítést vettük fel.

Ahol φ_i' a nitrogén atomhoz rendelt atomi függvény.

Ezen jelölések és egyszerűsítő feltételek felhasználásával felírhatók a szekuláris egyenletrendszerek. β -val való osztás után az egyenletrendszerek determinánsai a következő alakúak :

Sztilben típus :

Fenantren típus :

60.

$$\text{Ahol } K_k = \frac{\alpha - \bar{E}_k}{\beta} \quad \text{és}$$

- q_1 a sztilbennél, a benzalanilinnél,
a fenantrennél és a fenantridinnél egyenlő x_k -val
az azobenzolnál és a difenazonnál pedig $x_k + 0.5$,
 q_2 a sztilbennél és a fenantrennél x_k -val egyenlő,
a másik négy molekula esetében $x_k + 0.5$.

Az ilyen nagy determinánsok kifejtése a közönséges sor és oszlop törlésén alapuló, módszerrel nehézkes és sok hibalehetőséget rejt magában. Számításainkban sikerrel alkalmaztuk az u. n. Laplace kifejtést /lásd függelék/. Ennek előnye gyorsaságán és megbízhatóságán kívül az is volt, hogy a determinánsok értékét szorzatok alakjában adta meg, hasonlóan a csoportelméleti úton nyerhető eredményekhez.

A determinánsok kifejtése a következő polinomokat ill. polinomszorzatokat szolgáltatta :

Sztilben :

$$(x^2-1)^2(x^5+x^4-6x^3-5x^2+7x+4)(x^5-x^4-6x^3+5x^2+7x-4) = 0$$

Benzalanilin :

$$(x^2-1)^2(x^{10}+0.5x^9-13x^8-5.5x^7+60x^6+20.5x^5-117x^4-29.5x^3+89x^2+14x-16) = 0$$

Azobenzol :

$$(x^2-1)^2(x^5-0.5x^4-6x^3+2.5x^2+7x-2)(x^5+1.5x^4-6x^3-7.5x^2+7x+6) = 0$$

Fenantren :

$$(x^7+2x^6-6x^5-11x^4+9x^3+15x^2-4x-5)(x^7-2x^6-6x^5+11x^4+9x^3-15x^2-4x+5) = 0$$

Fenantridin :

$$(x^{14}+0.5x^{13}-16x^{12}-7x^{11}+98x^{10}+36.5x^9-297x^8-90.5x^7+479x^6+13.5x^5-407x^4-63.5x^3+166x^2+15.5x-25) = 0$$

Difenazon :

$$(x^7+2.5x^6-5.5x^5-14x^4+7x^3+19.5x^2-2.5x-7)(x^7-1.5x^6-6.5x^5+8x^4+11x^3-10.5x^2-5.5x+3) = 0$$

Az így nyert polinomok zérushelyeit numerikus közelítéssel határoztuk meg. Számításaink végén felhasználtuk a polinom gyökeinek és együtthatóinak összefüggéseit a két utolsó gyök meghatározására. Felhasz-

náltuk továbbá azt, hogy egy vagy két nitrogénatom beépülése a molekulába az energia értékeket csak bizonyos határon belül módosítja, s így x_k megfelelő értékei is egy adott határon belül esnek egymáshoz viszonyítva. A megfelelő x_k értékek különbségeit az atomok sorszámai szerint felüntetve igen érdekes görbét kapunk.

A x_k -k ismeretében az energiákat β -egységekben megadhatjuk. Számíthatók továbbá a lineárkombinációs konstansok is, melyek segítségével a molekulák jellemző adatai – töltéseloszlás, kötésrend, kötéstávolság, szabad-vegyérték index, dipolmomentum, spektrum – megadhatók elméleti ill. félempirikus uton. Felhasználhatók továbbá az eredmények további finomabb és pontosabb közelítések alapjául, pl. az elektron-elektron kölcsönhatások figyelembevételéhez vagy az így kapott molekulapályák antiszimmetrizálására /ASMO módszer/, amely távolabbi terveink közé tartozik.

A polinomok zérushelyeinek értékeit az alábbiakban adjuk meg :

Sztilben típus :

k	sztilben	azobenzol	benzalanilin
1.	+ 2.2105	+ 2.1389	+2.17305
2.	+ 2.0641	+2.0540	+2.05800
3.	+ 1.5046	+ 1.3590	+1.43574
4.	+1.1555	+ 1.1278	+1.13830
5.	+ 1.0000	+ 1.0000	+ 1.00000
6.	+ 1.0000	+ 1.0000	+ 1.00000
7.	+ 0.5043	+ 0.2767	+ 0.41294
8.	- 0.5043	-0.6597	- 0.60025
9.	- 1.0000	- 1.0000	- 1.00000
10.	- 1.0000	- 1.0000	- 1.00000
11.	- 1.1555	- 1.1962	- 1.17120
12.	- 1.5046	- 1.6678	- 1.59805
13	- 2.0641	-2.0786	- 2.06975
14	- 2.2105	-2.3543	- 2.27911

Fenantren típus :

k.	fenantren	difenazon	fenantridin
1.	2.43477	+ 2.38938	+ 2.41050
2.	+ 1.95063	+ 1.94069	+ 1.94623
3.	+ 1.51628	+ 1.36080	+ 1.43655
4.	+ 1.30580	+ 1.28078	+ 1.30028
5.	+ 1.14238	+ 1.11414	+ 1.12486
6.	+ 0.76905	+ 0.76010	+ 0.76556
7.	+ 0.60523	+ 0.39437	+ 0.51748
8.	- 0.60523	- 0.73961	- 0.77779
9.	- 0.76905	- 0.78078	- 0.68303
10.	- 1.14238	- 1.18524	- 1.15845
11.	- 1.30580	- 1.31107	- 1.30872
12.	- 1.95063	- 1.96531	- 1.95959
13.	- 1.51628	- 1.74039	- 1.63723
14.	- 2.43477	- 2.52386	- 2.47564

Függelék.

Determinánsok kifejtése a Laplace módszer szerint.

A determinánsok Laplace módszerrel való kifejtése a következőképpen történik :

Egy n -ed rendű determináns első k sorából minden lehetséges módon kiválasztunk k -ad rendű determinánsokat, mindegyiket megszorozzuk $n-k$ -ad rendű al-determinánsával és összegezzük, a determinánszorzatokat amelyek előjelét $a/(-1)^{r+s}$ adja meg ahol r a sor-, s pedig az oszlopmutatók összege.

Summary

The investigation of organic molecules by the LCAO-MO method

J. Szabó and M. Török

The one electron energies of stilbene, benzalaniline, azobenzene phenantren phenantridine and diphenazone were calculated by the LCAO-MO approxima

in the form used by Hückel. To expand the ~~determinants~~ ~~the~~ ~~trace~~ ~~in~~ ~~method~~ have been applied.

Zusammenfassung.

Untersuchung über organischen Molekülen mit der LCAO-MO Method

J. Szabó und M. török

Die Eine Elektron-Energien des Stilbens, Benzalanilins, Azobenzols, Phenanthrens und Diphenazons wurden mit der LCAO-MO Methode in Hückelscher Form berechnet. Die Seculare-Determinanten die in der Rechnung vorkommen, wurden auf Grund des Laplace'schen Entwicklungssatzes entwickelt.

I r o d a l o m.

1. HUND : Zs. f. Phys. 51. 759/1928/
2. MULLIKEN : Phys. Rev. 32. 186/1928/
3. HÜCKEL : Zs. f. Phys. 60. 423. /1930/
4. EYRING H : L. J. WALTER and G. E. KIMBALL :
Quantum Chemistry , New York, 1949.
5. HARTMANN, H : Theorie der Chemischen Bindung. Berlin. 1954.