کاربرد روش HMO در مولکول اتیلن

دترمینان سکولار را برای مولکول اتیلن تشکیل می‌دهیم.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} \end{vmatrix}=0 \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0$$

برای ساده‌سازی، تمامی عبارت را بر β تقسیم می‌کنیم.

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha-E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha-E}{\beta} \end{vmatrix}=0 \xrightarrow{\frac{\alpha-E}{\beta}=X} \begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix}=0 \qquad (11\text{-}1)$$

حاصل حل دترمینان برابر است با:

$$X^2-1=0 \quad \Rightarrow \quad X=\pm 1$$

$$\frac{\alpha-E}{\beta}=\pm 1 \quad \Rightarrow \begin{cases} \frac{\alpha-E}{\beta}=1 \quad \Rightarrow \quad E=\alpha-\beta \\ \frac{\alpha-E}{\beta}=-1 \quad \Rightarrow \quad E=\alpha+\beta \end{cases}$$

α و β هر دو از جنس پایداری بوده لذا مجموع دو پایداری $(\alpha+\beta)$ سبب افزایش پایداری می‌گردد. پس $\alpha+\beta$ انرژی اوربیتال مولکولی پیوندی و $\alpha-\beta$ انژری اوربیتال مولکولی ضد پیوندی است. در مولکول اتیلن، دو الکترون π در اوربیتال مولکولی با انرژی $\alpha+\beta$ قرار دارند و انرژی کل سیستم برابر است با:

$$E_{\pi}=2(\alpha+\beta)=2\alpha+2\beta$$

از آنجا که انرژی دو الکترون در اوربیتال‌های P کربن ایزوله معادل 2α است پس انرژی پیوند π معـادل 2β است.

حال لازم است توابع موج اوربیتال‌ها مولکولی مربوط به این ترازهای انرژی را بدست آوریم.

در دترمینان سکولار (1-11) اعضای ردیف اول و ستون اول، نشان دهنده اطلاعات اوربیتال اتم شماره یـک و اعضای ردیف دوم و ستون دوم، نشانگر اطلاعات اوربیتال اتم شماره دوم می‌باشد.

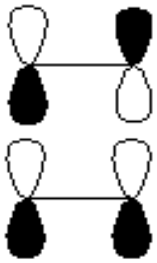
$$\begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} = 0 \qquad \rightarrow \qquad \begin{cases} C_1 X + C_2 + 0 \\ C_1 + C_2 X = 0 \end{cases}$$

حال به ازای X=-1 ضرایب اوربیتال مولکولی پیوندی و X=1 ضرایب اوربیتـال مولکـولی ضـدپیوندی بدسـت آید.

$$X = 1 \quad \Rightarrow \quad C_1 = -C_2 \quad \Psi^*_{MO} = C_1\Phi_1 - C_2\Phi_2$$
$$X = -1 \quad \Rightarrow \quad C_1 = C_2 \quad \Psi_{MO} = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2$$

از معادلات سکولار عددی برای C_1 و C_2 بدست نمی‌آید بلکه مقادیر نسبی ضرایب محاسبه می‌گـردد. بـرای محاسبهٔ مقدار عددی از شرط نرمالیزاسیون اوربیتالها استفاده می‌گردد.

$$C_1^2 + C_2^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad 2C_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$



$$\Psi^*_{MO} = \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_2 \qquad E = \alpha - \beta$$
$$\Psi_{MO} = \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_2 \qquad E = \alpha + \beta$$

روش HMO برای سیستم آلیل

دترمینان سکولار را برای سیستم آلیل که به یکی از فرم‌های یونی یا رادیکالی است تشکیل می‌دهیم. بطوریکه محاسبات برای هر سه سیستم یکسان است.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-ES_{33} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow{\frac{\alpha-E}{\beta}=X} \begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \qquad (12\text{-}1)$$

پس از جاگذاری و تقسیم تمامی عبارت بر β خواهیم داشت:

عبارت دترمینان (12-1) برابر است با:

$$X^3 - 2X = 0 \quad \Rightarrow \quad X = 0\ ,\ \ X = \pm\sqrt{2} \qquad \frac{\alpha-E}{\beta} = 0\ , \pm\sqrt{2}$$

$$X = +\sqrt{2} \quad \Rightarrow \quad E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$X = 0 \quad \Rightarrow \quad E = \alpha$$

$$X = -\sqrt{2} \quad \Rightarrow \quad E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

در سیستم آلیل و یا در تمامی سیستم‌های فرد ما با یک تراز غیر پیوندی[1] سرو کار داریم که ضریب $\boldsymbol{\beta}$ مساوی صفر بوده و انرژی اوربیتال مولکولی برابر $\boldsymbol{\alpha}$ است.

همانند روش مشابه برای مولکول اتیلن، دترمینان سکولار امکان بدست آوردن توابع موجی اوربیتال‌های آلیل را خواهد داد.

$$\Psi_M = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 + C_3\Phi_3$$

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{cases} C_1X + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2X + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3X = 0 \end{cases}$$

برای محاسبه ضرایب اوربیتالی پایدارترین اوربیتال مولکولی که دارای انرژی $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ می‌باشد باید $x = -\sqrt{2}$ در نظر بگیریم.

$$\begin{cases} C_1x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3x = 0 \end{cases} \xrightarrow{X=-\sqrt{2}} \begin{matrix} C_2 = \sqrt{2}C_1 \\ C_1 = C_3 \\ C_2 = \sqrt{2}C_3 \end{matrix}$$

با استفاده از شرط نرمالیزاسیون خواهیم داشت:

1- Nonbonding molecular orbitals (NBMOs)

$$C_1^2 + 2C_1^2 + C_1^2 = 1 \rightarrow 4C_1^2 = 1 \rightarrow \begin{cases} C_1 = \frac{1}{2} \\ C_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \\ C_3 = \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\Psi_{1MO} = \frac{1}{2}\Phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_2 + \frac{1}{2}\Phi_3$$

اگر X=0 در نظر بگیریم ضرایب اوربیتال مولکولی غیرپیوندی $(E = \alpha)$ بدست خواهدآمد.

$$\begin{cases} C_1 x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2 x + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 x = 0 \end{cases} \xrightarrow{X=\circ} \begin{matrix} C_1 = -C_3 \\ C_2 = 0 \end{matrix}$$

از شرط نرمالیزاسیون خواهیم داشت:

$$2C_1^2 = 1 \qquad \Rightarrow \qquad C_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{2MO} = \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_3$$

برای تراز سوم داریم:

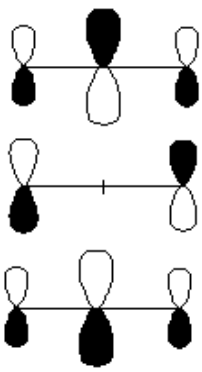
$$\begin{cases} C_1 x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2 x + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 x = 0 \end{cases} \xrightarrow{X=\sqrt{2}} \begin{array}{l} C_2 = -\sqrt{2} C_1 \\ C_1 = C_3 \\ C_2 = -\sqrt{2} C_3 \end{array}$$

از شرط نرماليزاسيون داريم:

$$C_1^2 + 2C_1^2 + C_1^2 = 1 \rightarrow 4C_1^2 = 1 \rightarrow \begin{cases} C_1 = \frac{1}{2} \\ C_2 = -\sqrt{2} \\ C_3 = \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\Psi_{3MO} = \frac{1}{2}\Phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_2 + \frac{1}{2}\Phi_3$$

در سيستم آليل در اوربيتال غير پيوندي $(E = \alpha)$ گره بر روي اتم مركزي است و ضريب اوربيتالي اتم مركزي برابر صفر مي‌باشد.



$$\Psi_{3MO} = \frac{1}{2}\Phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_2 + \frac{1}{2}\Phi_3 \qquad E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\Psi_{NBMO} = \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_3 \qquad E = \alpha$$

$$\Psi_{1MO} = \frac{1}{2}\Phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\Phi_2 + \frac{1}{2}\Phi_3 \qquad E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

انرژی برای حالت های مختلف سیستم های آلیل عبارتست از:

کاتیون : $E_{л}^{+} = 2\alpha + 2.8\beta$

ادیکال : $E_{л}^{\bullet} = 3\alpha + 2.8\beta$

آنیون: $E_{л}^{-} = 4\alpha + 2.8\beta$

این گونه ها فقط در مقدار α با یکدیگر متفاوتند زیرا که الکترون اضافی در رادیکال و آنیون، در تراز غیر پیوندی قرار می گیرد. از این رو هر سه مورد انرژی پیوندی یکسانی دارند.