

Stacionární Schrödingerova rovnice $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Metoda konfigurační interakce
Metoda vázaných klastrů
Poruchová teorie

Bornova-Oppenheimerova aproximace
Model nezávislých elektronů
Vlnová funkce ve tvaru Slaterova determinantu
MO LCAO + variační princip

Zahrnutí el.
korelace

Hartreeho-Fockova metoda (HF)

Separace σ - π

Zanedbání některých
integrálů
Empirické parametry

Neempirické
 π -elektronové
metody

Semiempirické metody
(NDO, AM1, PM3)

Zanedbání některých
integrálů
Empirické parametry

Zanedbání elektronové
repulse

Semiempirické
 π -elektronové
metody

Metoda EHT

Zanedbání elektronové
repulse

Separace σ - π

Hückelova metoda MO

Aproximace vedoucí k HMO

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Model neinteragujících elektronů – úplné zanedbání elektronové repulse

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i \quad E = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \prod_i \varphi(i)$$

MO LCAO aproximace

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

Separace σ - π : báze AO je tvořena pouze p_z atomovými orbitaly na uhlíku

Využití variačního principu – energii vyjádříme jako funkci rozvojových koef.

$c_{i\mu}$
- Vzhledem k úplnému zanedbání elektronové repulse vede variační princip jednoduše na systém sekulárních rovnic:

$$c_1(H_{11} - \varepsilon \cdot S_{11}) + c_2(H_{12} - \varepsilon \cdot S_{12}) + \dots + c_n(H_{1n} - \varepsilon \cdot S_{1n}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - \varepsilon \cdot S_{21}) + c_2(H_{22} - \varepsilon \cdot S_{22}) + \dots + c_n(H_{2n} - \varepsilon \cdot S_{2n}) = 0$$

...

$$c_1(H_{n1} - \varepsilon \cdot S_{n1}) + c_2(H_{n2} - \varepsilon \cdot S_{n2}) + \dots + c_n(H_{nn} - \varepsilon \cdot S_{nn}) = 0$$

Překryvový integrál

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau = \delta_{\mu\nu}$$

... 1 pro $\mu=\nu$

... 0 pro $\mu \neq \nu$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \hat{h}_i \chi_{\nu} d\tau$$

... α pro $\mu=\nu$... Coulombický int.

... β pro $\mu \neq \nu$... Rezonanční int.

(pouze pro atomy spojené vazbou)

Žádné integrály se nemusí v rámci HMO počítat!

Dosadíme do sekulárních rovnic.

Symetrie a její využití v HMO

Operace symetrie – převede systém do stavu nerozlišitelného od původního stavu

Operace symetrie

Žádná změna

Zrcadlení v rovině

Rotace podél n-četné osy

Inverze

Prvek symetrie

Identita

Rovina symetrie

n-četná rotační osa

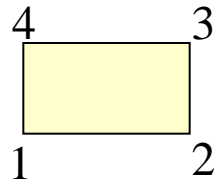
Inverzní centrum

σ

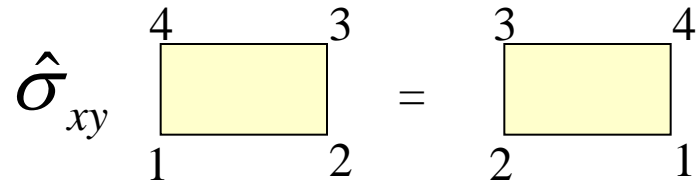
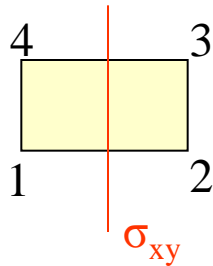
C_n

i

Příklad: *obdélník*



Například
Rovina σ_{xy}



Jestliže systém má určitý prvek symetrie, pak vlnová funkce popisující tento systém musí být vlastní funkcí příslušného operátoru symetrie

=> MO musí být vlastní funkcí operátoru symetrie

=> Působením operátoru musíme získat tutéž funkci vynásobenou konstantou

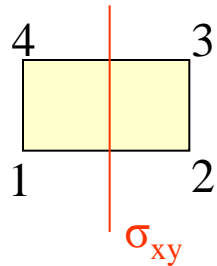
=> Tato konstanta konstanta může být pouze ± 1

Vlnová funkce symetrická „S“ (vzhledem k příslušné operaci symetrie)

$$\hat{O}\varphi_i = \varphi_i$$

Vlnová funkce antisymetrická „A“

$$\hat{O}\varphi_i = -\varphi_i$$



$$\varphi_i = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4$$

$$\hat{\sigma}_{xy}\varphi_i = \pm\varphi_i$$

$$\hat{\sigma}_{xy}\varphi_i = c_2\chi_2 + c_1\chi_1 + c_4\chi_4 + c_3\chi_3$$

$$c_1 = c_2$$

$$c_3 = c_4$$

$$\hat{\sigma}_{xy}\varphi_i = -c_2\chi_2 - c_1\chi_1 - c_4\chi_4 - c_3\chi_3$$

$$c_1 = -c_2$$

$$c_3 = -c_4$$

HMO pro systémy s heteroatomy

HMO lze použít i pro systémy, které obsahují heteroatomy v konjugaci s π -elektrony uhlíkového skeletu.

V případě čistě uhlíkových konjugovaných systémů jsme pro integrály v sekulárních rovnicích použili:

$$\langle \chi_\mu | \hat{H}^{ef} | \chi_\mu \rangle = H_{\mu\mu} = \alpha_C = \alpha$$

$$\langle \chi_\mu | \hat{H}^{ef} | \chi_\nu \rangle = H_{\mu\nu} = \beta_{CC} = \beta$$

α má význam ionizačního potenciálu v $2p_z$ AO uhlíku

Podobně zavedeme pro ostatní elementy α_X v závislosti na jejich elektronegativitě:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta$$

$$h_B < h_C < h_N (\text{pyridin}) < h_O (\text{keton}) < h_{Cl}$$

Podobně zavedeme parametry β_{xy} odpovídající síle vazby. Například C=N vazba v pyridinu je zhruba stejná jako C=C vazba v benzenu. C-N vazba v anilinu je ale určitě slabší, tudíž $\beta_{CN} < 1$.

$$\beta_{XY} = k_{XY} \beta$$

HMO metoda rozšířená na systémy s heteroatomy

Coulombické integrály: $\alpha_X = \alpha_C + h_X\beta$

Resonanční integrály: $\beta_{XY} = k_{XY} \beta_{CC}$

Atom	Příklad	$h_X(\beta)$	Vazba	k_{XY}
B	borazol	-1	B=N, B=C	0,7
C	naftalen,...	0	C=C	1
C	hexatrien	0	C=C	1,1
N	pyridin	0,5	C=N	1
N	pyridinióný kation	2,0	C=N+	1
N	pyrol, anilin	1,5	C-N	0,8
N	nitril	0,5	C≡N	1,4
N	nitrobenzen	2,0	C=N N=O	0,8 0,7
O	keton	1,0	C=O, C—O·	1,0
O	furan	2,0	C—O	0,8
S	thioketon	0,5	C=S	0,9
S	thiofen, thiofenol	1,0	C—S	0,7
F	fluorbenzen	3	C—F	0,7
Cl	chlorbenzen	2	C—Cl	0,4
Br	brombenzen	1,5	C—Br	0,3
I	jodbenzen	1,3	C—I	0,25

Využití HMO

Celková π -elektronová energie: $W = \sum_i n_i \varepsilon_i$

Delokalizační energie: $DE = W - m \cdot W_{Et}$

π -elektronové hustoty: $q_\mu = \sum_i n_i c_{i\mu}$

Řády vazeb: $p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}$

Volná valence: $F_\mu = N_{\max} - \sum p_{\mu\nu}$ (Pro uhlík $\sqrt{3}$)

π -elektronové náboje na atomech – elektrofilní substituce (př. Pyridin má tyto 0.950, 1.005 a 0.920 v polohách para, meta a orto.

Fotochemické reakce – jde pouze o změnu obsazovacích čísel.

Radikálová substituce – určena volnou valencí

Konstrukce HMO s využitím symetrie

Vlastní funkce Hamiltoniánu musí respektovat symetrii systému.
Vlastní funkce Hamiltoniánu lze vzít jako bázi reprezentace grupy.
Je třeba konstruovat symetricky adaptované orbitaly.

$$\varphi^{ir} = \hat{P}^{ir} p_z = \frac{d_{ir}}{g} \sum_R \chi^{ir}(R) \hat{O}_R p_z$$

The diagram illustrates the components of the equation $\varphi^{ir} = \hat{P}^{ir} p_z = \frac{d_{ir}}{g} \sum_R \chi^{ir}(R) \hat{O}_R p_z$ and their physical/mathematical interpretations:

- \hat{P}^{ir} is identified as $\frac{\text{Dimenze } ir}{\text{Řád grupy}}$.
- $\chi^{ir}(R)$ is identified as the **Charakter operace symetrie R pro $ir \chi$** .
- \hat{O}_R is identified as the **Operátor symetrie**.
- p_z is identified as the **p_z atomový orbital**.

Character table for D_{6h} point group

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Linear, rotations	Quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Character table for C_{6v} point group

	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)