

Hückelova metoda

Hückelova metoda (HMO) je jedna z nejjednodušších metod pro řešení elektronové struktury molekul s pí orbitaly. Objasním tuto metodu na příkladu etylenu C_2H_4 :

- uvažujeme valenční bázi skládající se ze čtyř 1s funkcí na atomech vodíku, tří sp^2 hybridních ($2s+2p$) funkcí ležících v xy rovině na obou atomech uhlíku a dvou uhlíkových $2p_z$ funkcí kolmých k rovině molekuly
- celkový počet funkcí je dvanáct, stejně jako je elektronů, které je třeba umístit
- podle Pauliho principu bude v základním stavu obsazeno šest nejnižších hladin
- při tvoření kovalentních vazeb H-C a C-C dojde k překryvu vlnových 1s (H) se čtyřmi hybridními funkcemi mířícími směrem ven
- překryv zbývajících dvou uhlíkových funkcí zajistí vazbu C-C
- tyto H-C a C-C vazby jsou rotačně symetrické okolo vazby a nazývají se σ -vazby
- kombinací dvou p_z funkcí vznikne rotačně **nesymetrická** vazba C-C - π -vazba
- díky symetrii molekuly může vzniknout $C1 + C2$ nebo $C1 - C2$ orbital, jako je tomu u atomu vodíku a právě přechody z $C1 + C2$ orbitalu do $C1 - C2$, který jakožto nevýhodnější zůstává neobsazený, jsou zodpovědné za spektrální vlastnosti molekuly \rightarrow pokud se zajímáme jenom o UV či optické přechody, stačí diagonalizovat pouze π -elektronový blok z celé matice
- řád tohoto bloku je dán počtem $2p_z$ uhlíkových funkcí, tedy v případě etylenu dva

Na základě úvah výše lze zkonstruovat přibližný maticový π -elektronový blok a řešit vlastní maticový problém:

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \epsilon \delta_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0, \quad (1)$$

kde ϵ je vlastní číslo (energie stavu?), c složky vlastního vektoru. Předpokládáme, že hamiltonián je symetrický:

$$H_{\mu\mu} = \alpha, \quad H_{\mu\nu} = \beta, \quad (2A, 2B)$$

pokud se jedná o π -vazbu mezi sousedními uhlíky, v opačném případě jsou nediagonální prvky nulové. O překryvu p_z funkcí se pro jednoduchost předpokládá, že je nulový. Parametry α a β jsou záporné. π -elektronová část celkové energie je rovna:

$$E = \sum_i g_i \epsilon_i \quad (3)$$

kde $g_i = 0, 1, 2$ je počet π -elektronů na i -té hladině a ϵ podle všeho vlastní číslo.

Tato Hückelova metoda se vztahuje na uhlovodíky. V případě jiných atomů v molekule je třeba měnit parametry α a β .

Toto jsem převzala ze Skálových skript. Nejdůležitější na tom asi je tvar vlastního problému, úvaha o nulovém překryvu a vztah pro výpočet energií. Nerozluštila jsem, co má představovat δ ve vztahu (1). Kdybyste to někdo věděl, budu vděčná za informaci.

Výpočet etylenu Hückelovou metodou

Řešíme vlastní problém:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Tedy}} \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

(4A, 4B)

A obvykle se zavádí bezrozměrná veličina $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ (všechny členy se vydělí β). Potom dostáváme

$x = \pm 1$ a tedy $\varepsilon = \alpha \pm \beta$. Vlastní vektory mají tvar $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$ pro energii $\varepsilon = \alpha \pm \beta$. Protože $\varepsilon = \alpha + \beta$ je

energeticky výhodnější, v základním tvaru budou oba elektrony na této hladině a celková energie bude mít tvar $E = 2(\alpha + \beta)$.