

C9930, 25/3/2020

Rozšířená Hückelova metoda: Dokončení

Löwe: Chapter 10  
 Jean-Volatin: Chapter 5 → 5.3.2  
 Minule → A. Vyběr souřadnic jader  
 B. Báze AO

bře 25-13:29

C. Matice překryvu

Jaké rovnice řešíme v metodě MO-LCAO

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

bře 25-13:34

EHT programy proby matice překryvu počítají

$$S_{11} = \int 2s_c^* \cdot 2s_c \, d\tau = \int r^{2(h-1)} e^{-2Sr} \, d\tau$$

↓  
 STO (2s<sub>c</sub> ... expon. pokles od N<sub>1</sub> (nad. část))  
 r<sup>(h-1)</sup> e<sup>-3r</sup> → Vypočítá se Slater. pravidlo  
 h=2 ... h=1

bře 25-13:39

	2s <sub>a</sub>	2p <sub>a</sub>	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	1s <sub>B1</sub>	1s <sub>B2</sub>	1s <sub>B3</sub>	1s <sub>B4</sub>
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.000	0.000	0.000	0.000	0.5433	0.5433	0.5433	0.5433
2	0.000	1.000	0.000	0.000	0.4855	-0.4648	-0.4648	-0.4648
3	0.000	0.000	1.000	0.000				
4	0.000	0.000	0.000	1.000				
5	0.5433	0.4855			1.000			
6	0.5433	-0.4648				1.000		
7	0.5433	-0.4648					1.000	
8	0.5433	-0.4648						1.000

-0.4648 = -1/3 (0.4855)

bře 25-13:43

$S_{2p_{z,c} 1s_{B2}} = -\frac{1}{3} S_{max}$

bře 25-13:51

Úkol 1 / 25/3

Ukážte, že platí \* z předchozího úkolu,  
 vidíte, že překryv 2p<sub>z,c</sub> a 1s<sub>B</sub>  
 se mění jako cos θ.

bře 25-13:57



je elektron ve VAZEBNĚCH NO bude přítoková  
 dána jít.  
 ↓  
 „elektron váží“ umístění od obou jader  
 ↓  
 vektor po úhlu  $\theta$  AO.  
 $H_{1s}$   $C_{2p}$  ---  $-0.3921 a_0$   
 $-0.5000 a_0$   $C_{2s}$   $\rightarrow$   $-0.7144 a_0$   
 vektor  $S_1$ , vektor  $P$  v abs. hodnotě.

bře 25-14:27

konst.  $K \dots \rightarrow$  hodnoty R.H.  $K=1.75$   
 zjedna jako kompromis:  
 - distribuce váh na  $K$  uzlůvek (pro váhu H. k váhu 1.7)  
 pro sílu vážení energie  
 - vážení energie  $> K-1$  po vekt.  $K$   
 \* Lže vysvětlit příště

bře 25-14:34

Úkol 2 | 25.3.2020  
 Vypočítejte všechny maticové elementy  $H_{ij}$   
 matice Hamiltonián po  $CH_4$  pomocí  
 Wollberg-Helmholtzova vztahu.  
 Zapište postup výpočtu pro  $H_{ij}$   
 maximálně využijte symetrie.

bře 25-14:39

E. Vlastní hodnoty energie a vlastní vektory  
 Eigenvalues tj. vlastní funkce  
 máme  $H_{ij}, S_{ij}$   

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & \dots & \dots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{33}-ES_{33} & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0$$
  
 rovnici pro  $E \dots$  stupně 3

bře 25-14:42

Tab. 10-5 Úkol 3:  $K$  jednorázových hodnotám energie  
 matice kvalitatívni srovnání MO

# MO	Energie (a.u.)	Obsazení čísla
8	1.1904	0
7	0.2068	0
6	0.2068	0 bude
5	0.2068	0 vloženo
4	-0.5487	2 všechny
3	-0.5487	2 všechny
2	-0.5487	2 všechny
1	-0.8519	2 všechny

5.3.2 \* Jean-Volaton

bře 25-14:45

Tab. 10-6 : koeficienty definující MO  $CH_4$

	MO number							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1 (2s)	0.5842	0.0	0.0	0.0	0.0			
2 (2p <sub>x</sub> )	0.0	0.5303	0.0	0.0				
3 (2p <sub>y</sub> )	0.0	0.0	0.5303	0.0				
4 (2p <sub>z</sub> )	0.0	0.0	0.0	0.5303				
5 (1s <sub>a</sub> )	0.4858	0.5547	0.0	0.0				
6 (1s <sub>b</sub> )	0.4858	0.4823	0.5227	0.0				
7 (1s <sub>c</sub> )	0.4858	-0.4833	-0.2589	0.4542				
8 (1s <sub>d</sub> )	0.4858	-0.4865	-0.2666	-0.4546				

Obtížné MO  
 Jean-Volaton, str. 143  
 Tato tabulka  
 pro MO 1a<sub>1</sub>  
 jiné pro MO 2s

bře 25-14:52

\* MO intervaly dle Jona-Volstona  
o dle kritéria v této tabulce  
a pokuste se tak učinit  
pro obecně i uobseruē MO.

Konec 25/3

bře 25-15:00