EHT - Dokončení

Obrázky MO → program CACAO =

Computer Aided Composition of Atomic Orbitals

Carlo Mealli, Davide Proserpio a Andrea Ienco

Linux, DosBox

10-1.F **Celková energie v EHT** (E_{TOT})

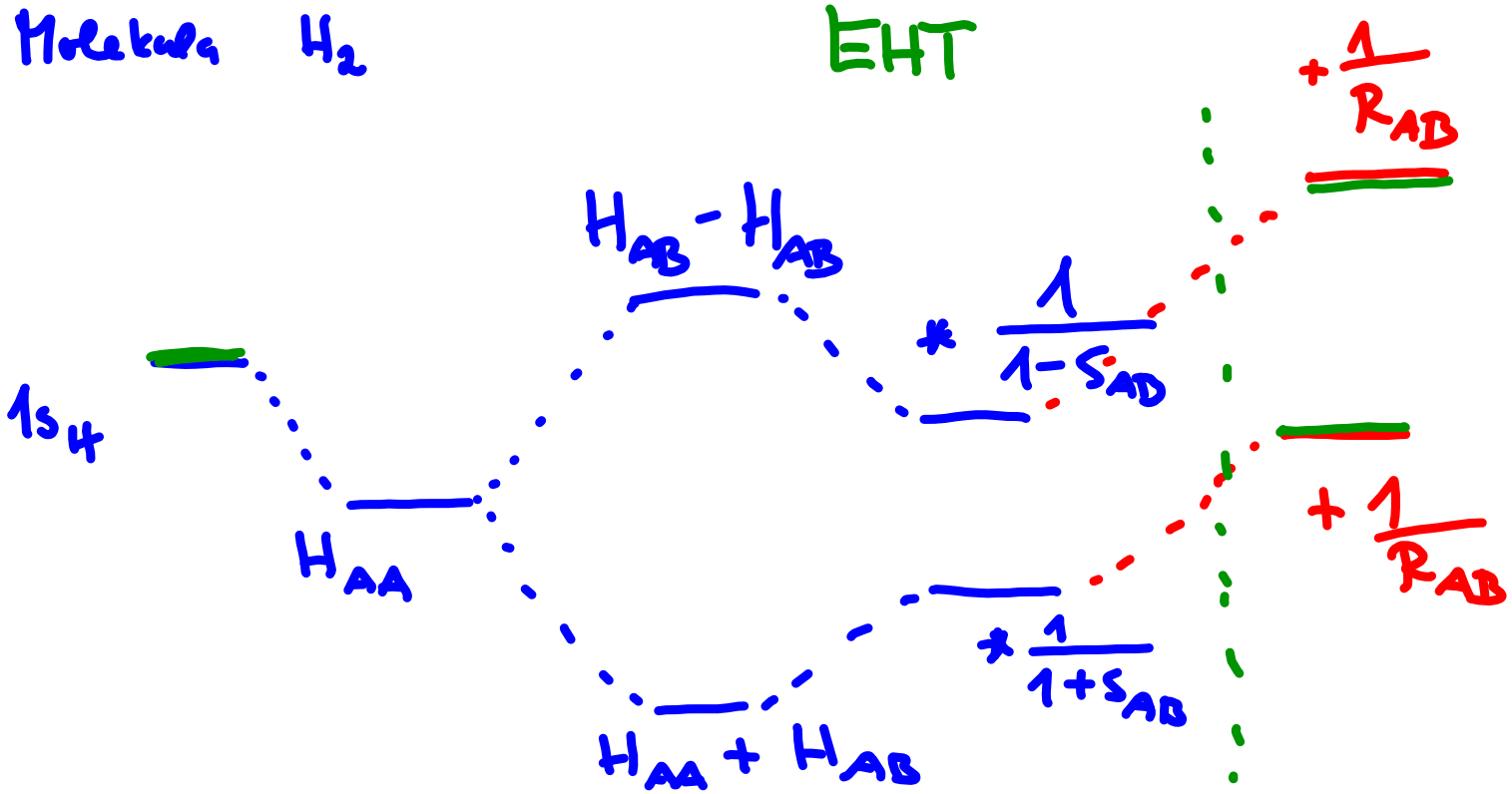
$\sum$ (jednoelektronové energie) × obsazení e^-

Pro CH_4: $E_{TOT} = 2 \times (-0.8519) + 6 \times (-0.5487)$ a.u.

Tabulka 10-5

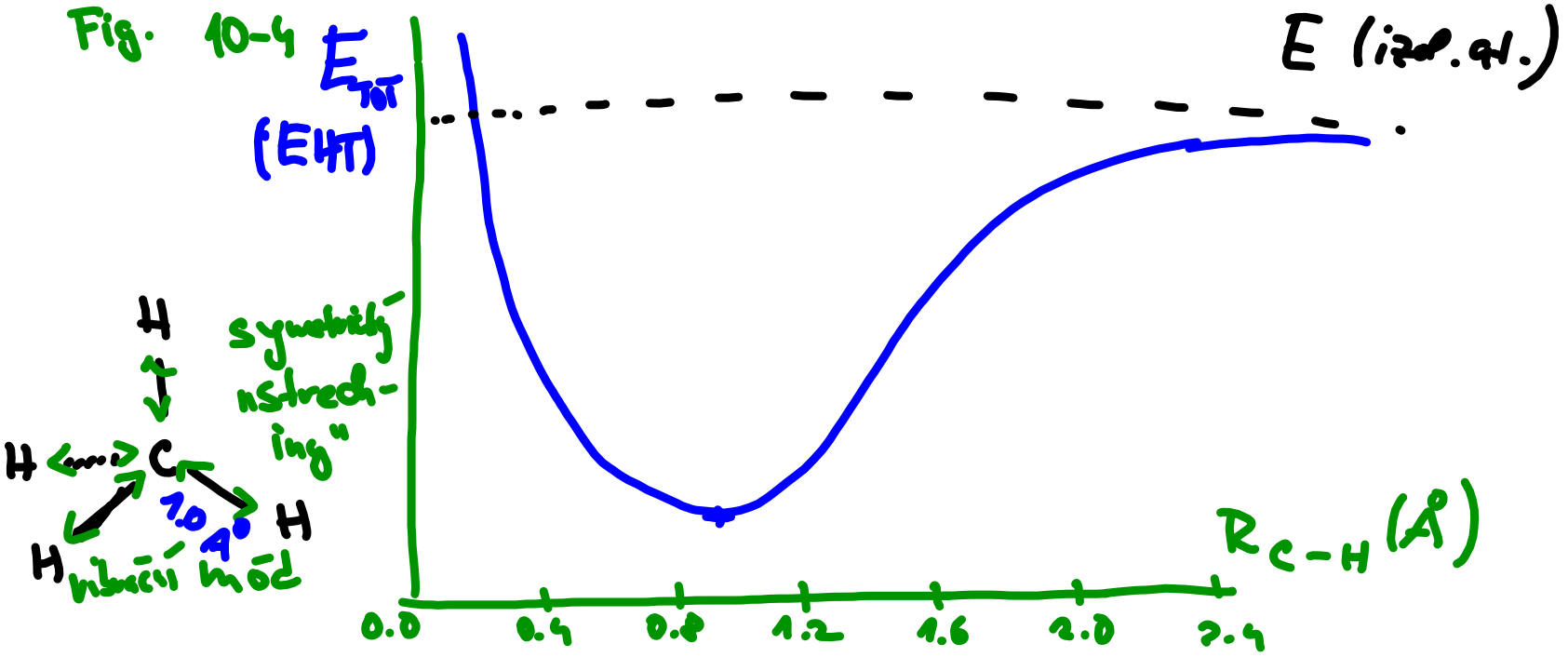
$E_{TOT} = -4.996$ a.u. $\doteq -5$ a.u.

Interpretace?


Molekula H2
EHT
1s H
HAA
HAB - HAB
* 1/(1-SAB)
HAA + HAB
* 1/(1+SAB)
+ 1/RAB
+ 1/RAB

Přesný výp. na CH_4 $E_{TOT} = -40.52$ a.u.

Fig. 10-4



10-2 Mullikenovy populace

Mullikenova populační analýza (MPA)

Table 10-6 MO number

	1	2	3	4
1 (2s)	0.5842			0
2 ($2p_z$)	0	0.533		0
3 ($2p_x$)	0		0.533	0
4 ($2p_y$)	0			0.5313

	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
5 ($1s_a$)	0.5547	-0.0022	- 0.0007
6 ($1s_b$)	-0.1189	0.5237	- 0.0019
7 ($1s_c$)	-0.1189	-0.2589	0.4542
8 ($1s_d$)	-0.1185	-0.2626	- 0.4516

+ přísl. c

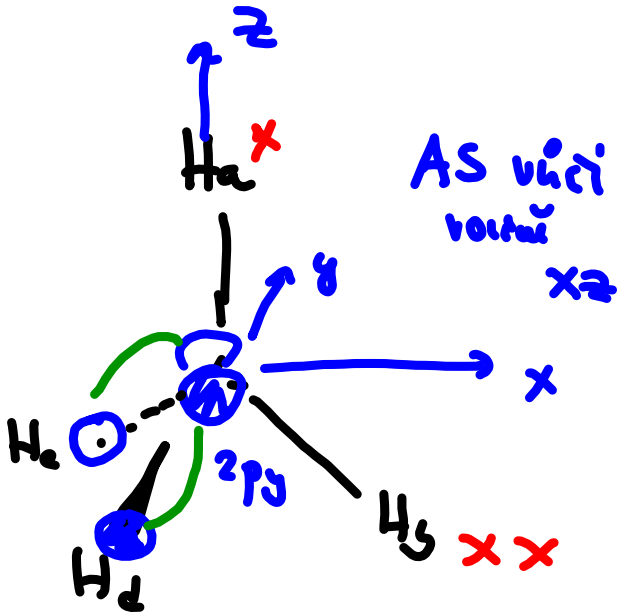
Tab. 10-6

p. 330 / Löwe → „cleaning up" MO

=> lineární kombinace ϕ_2', ϕ_3', ϕ_4'

Table 10-7

	ϕ_2'	ϕ_3'	ϕ_4'
2s	0.0	0.0	0.0
$2p_z$	0.5313	0.0	0.0
$2p_x$	0.0	0.5313	0.0
$2p_y$	0.0	0.0	0.5313
$1s_a$	0.5547	0.0	0.0 x
$1s_b$	-0.1849	0.5228	0.0 xx
$1s_c$	-11-	-0.2614	0.4529
$1s_d$	-11-	-11-	- 0.4529



MO $\phi_4' = 0.5313\ 2p_y + 0.4529\ 1s_c - 0.4529\ 1s_d$

Tuto informaci o rozložení el. hustoty umocníme na ^{1}2.

$$1 = \int (\phi_4')^2 d\tau = \int [0.5313^2\ 2p_y^2 + 0.4529^2\ 1s_c^2 + (-0.4529)^2\ 1s_d^2 +$$

$$+ 2 \times 0.5313 \times 0.4529\ 2p_y\ 1s_c +$$

$$+ 2 \times 0.4529 \times (-0.4529)\ 1s_c\ 1s_d +$$

$$+ 2 \times 0.5313 \times (-0.4529)\ 2p_y\ 1s_d]\ d\tau =$$

Umožňují-li 1 e^- v tomto MO

$$= \underbrace{0.531^2}_{\text{[Mulliken]}} \underbrace{\int 2p_y^2 \, d\tau}_{\text{čistá popul. } 2p_y} + \underbrace{0.453^2}_{\text{čistá pop} \cdot 1s_c} \int 1s_c^2 \, d\tau + \underbrace{(-0.453)^2}_{\text{čistá pop. M.P. } 1s_d} \int 1s_d^2 \, d\tau +$$

$$+ \underbrace{2 \times 0.531 \times 0.453}_{\text{překryvová populace } 2p_y, 1s_c} \underbrace{\int 2p_y \, 1s_c \, d\tau}_{S_{2p_y 1s_c}} +$$

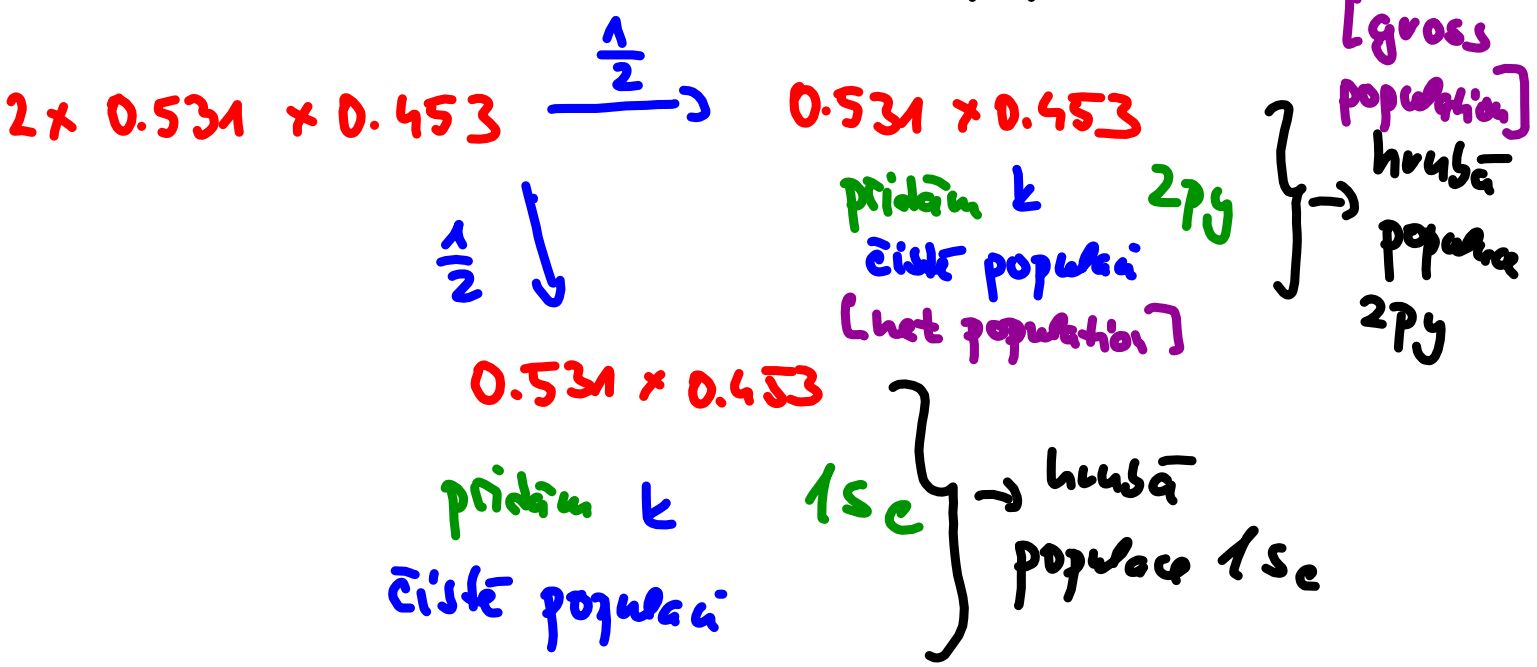
$$+ \underbrace{2 \times 0.453 \times 0.453}_{\text{překr. pop. } 1s_c, 1s_d} \underbrace{\int 1s_c \, 1s_d \, d\tau}_{S_{1s_c 1s_d}} +$$

$$+ \underbrace{2 \times 0.531 \times (-0.453)}_{\text{překryv. pop. } 2p_y 1s_d} \underbrace{\int 2p_y 1s_d \, d\tau}_{S_{2p_y 1s_d}} = 1$$

pro 1τ

Všechny AO normované.

Jak se zbavit dvojic (přebytečných párů)?



Vyzkoušet: Čisté a hrubé popisce

↓

z hlediska příspěvků

jednotlivých e^- v jednotlivých

obsazených MO

$(\phi_1, \phi_2', \phi_3', \phi_4')$

Tab 10-6 Tab. 10-7

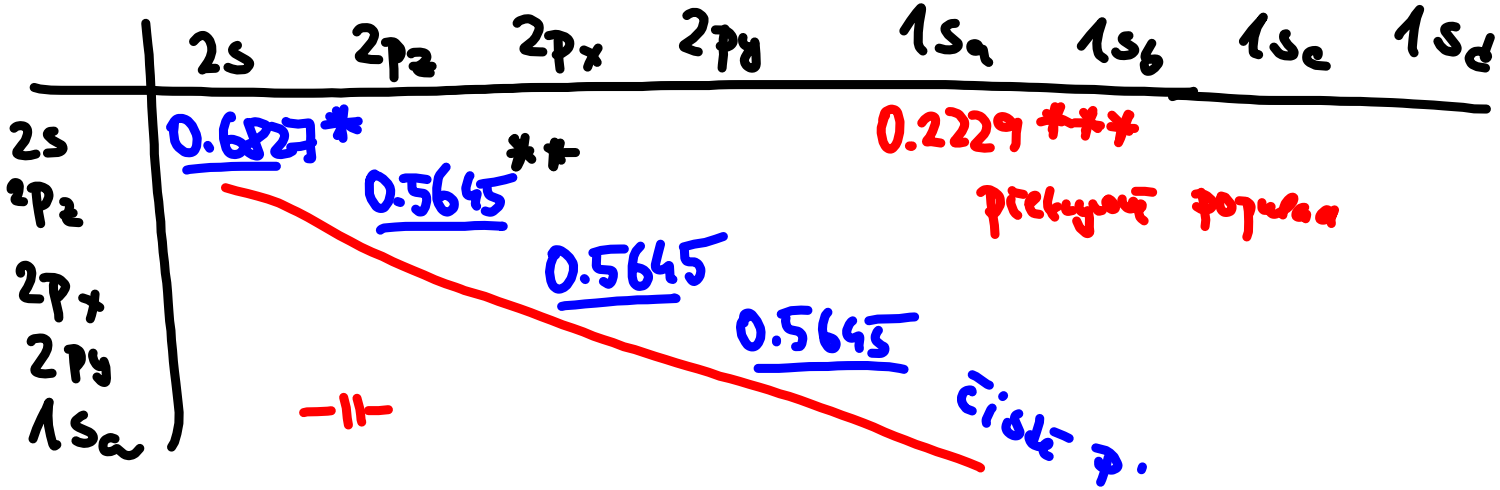
Tab. 10-8.

pos čítáme

pres všechny obs.

MO

„Rozpočovāní" celkového počtu elektronů do jednotlivých AO a dalšie AU Tab. 10-8



* $0.6827 = 2\times(0.5842)^2$ (no 1 ϕ_1)

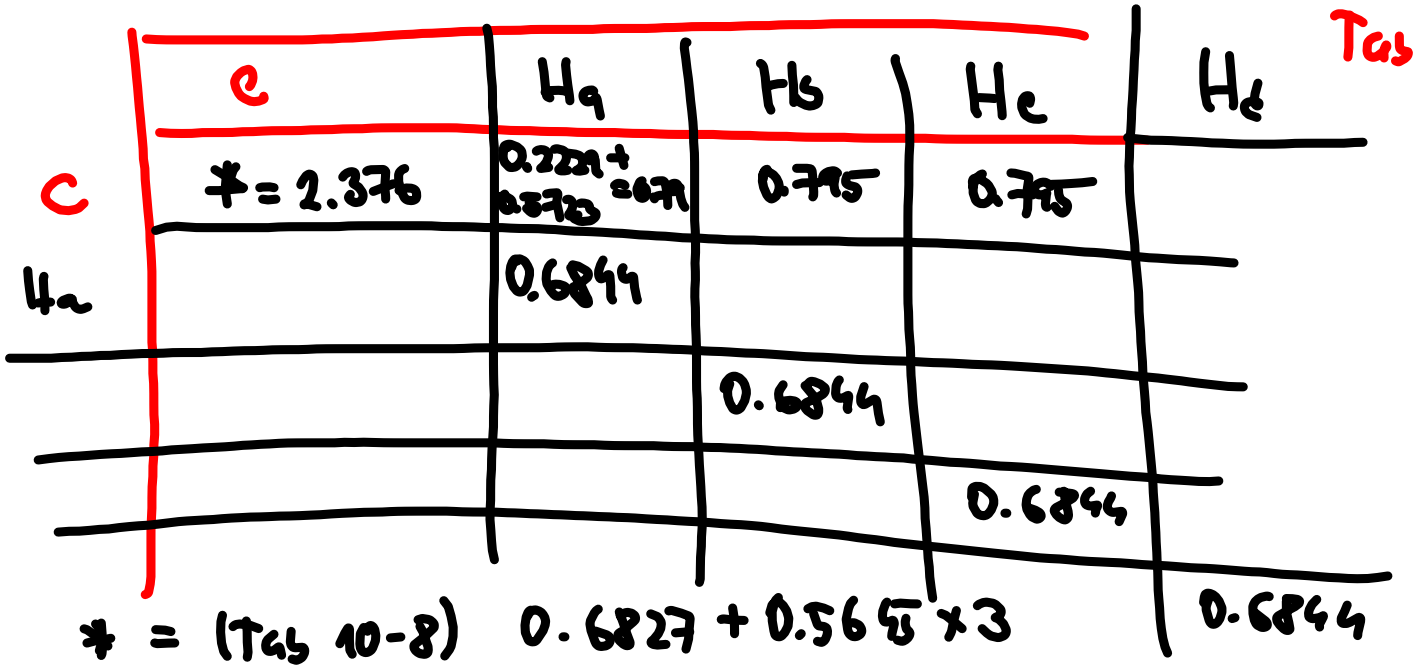
* $0.5645 = 2\times(0.5343)^2 = 2\times0.2823$ (no ϕ_2 1)

* $0.2229 = 2\times(0.5842\times0.1858)$

Význam čísla popelka, překvapující popelka ?

Redukované čisté a vedukované přeložené populace

Tab 10-9



* = (Tab 10-8) 0.6827 + 0.565 x 3

Table 10-10

	Hustá populace AO	Hustá populace atomů	Čistý atomový náboj
C_{2s}	1.128	3.966	+0.0334
C_{2p_z}	0.946		
C_{2p_x}	—11—		
C_{2p_y}	—11—		
H_a	1.008	1.008	−0.0083
H_b	—11—	1.008	

$Z - \Delta$

$C_{2s} = 0.6827$

$+\frac{1}{2}(0.2229)\cdot 4$

$= 0.6827$

$+2\times 0.2229 =$

$= 0.6827$

$+0.4458 =$

$= 1.1285$