$$\bar{E} = -\frac{5}{16} \pm \frac{\left(\frac{9}{64} + 2^{17}F^2/3^{10}\right)^{1/2}}{2} \qquad (7\text{-}62)$$

pro $F=0$

$$\bar{E} = -\frac{5}{16} \pm \frac{\sqrt{\frac{9}{64}}}{2}$$

$$\bar{E} = -\frac{5}{16} \pm \frac{3}{8 \cdot 2} = -\frac{5}{16} \pm \frac{3}{16}$$

$$\bar{E}_1 = -\frac{5}{16} - \frac{3}{16} = -\frac{8}{16} = -\frac{1}{2} \text{ a.u.}$$

$$E_2 = -\frac{5}{16} + \frac{3}{16} = -\frac{2}{16} = -\frac{1}{8}\ \text{a.u.}$$

1. excitovaný stav

2s 2p$_x$ 2p$_y$ 2p$_z$ $-\frac{1}{8}$ a.u.

v bázi 1s, 2p$_z$

$-13.6\,\text{eV}$ 1s $-1/2$ a.u.

základní stav

Síla elektrického pole 1 a.u. =

síla, která působí na elektron ve vzdálenosti 1 a_0 od protonu.

$$1 \text{ a.u. (energie)} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 a_0^2} = 5.14 \times 10^{11}\ V \cdot m^{-1}$$

Pro $F = 0.1$ a.u.

DÚ

$\bar{E}_- = -0.51425$ a.u.

$\bar{E}_+ = -0.1107$ a.u.

(pouze, právě) Pro tyto hodnoty $\bar{E}$ je sekulární determinant 0.

Variační teorém?

ē v at H a F=0.1 a.u.

$E_{exact} \leq -0.51425$

$\bar{E}_-$ dosadíme do soustavy homog. rovnic:

$$c_1 (H_{11} - \bar{E}) + c_2 H_{12} = 0 \qquad (7-63)$$

$$c_1 H_{12} + c_2 (H_{22} - \bar{E}) = 0 \qquad (7-64)$$

Dosadíme $\bar{E}_- = -0.51425$ (a.u.)

Řešení soustavy rovnic (7-63+4)

$$c_1 = 5.2275\, c_2 \quad (\Leftarrow 7-63)$$

Využijeme normovací podmínku:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

$$c_2 = \pm 0.188$$ zvolíme

$c_1 = 0.982$

$$\Psi = \underline{0.982}\ 1s + \underline{0.188}\ 2p_z$$

$\overline{E}_+$

$$\Psi' = \underline{0.982}\ 2p_z - \underline{0.188}\ 1s$$

Proč se koeficienty mezi orbitaly pouze „přehodí"?

Variační metoda v implementaci obyčejné Hückelovy metody (HMO)

Kapitola 8

Vztah HMO k variační metodě :

Parametrizace

integrály

α, β

$1, 0$

integrály vyžadující výpočet

METODA MO-LCAO : $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$

úloha po polariz. atomu H

H_{11}

H_{12}

atd.

soustava homogenních rovnic pro c_1 a c_2

8-13 π-elektronové spinové hustoty a hyperjemné štěpící konstanty z Elektronové spinové rezonance

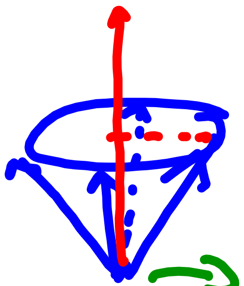
molekuly s nepárovými elektrony

organické radikály

komplexy přechod. kovů

„Nepárový spin" $\uparrow$ nebo $\downarrow$

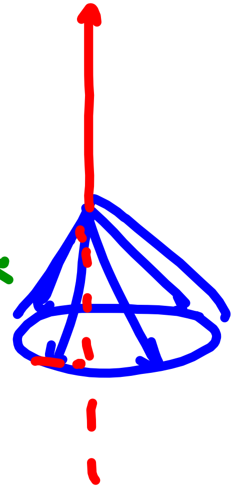
α β



Bez vnějšího B

S_z $\downarrow$

Stejné energie



$m_s = +\frac{1}{2}$

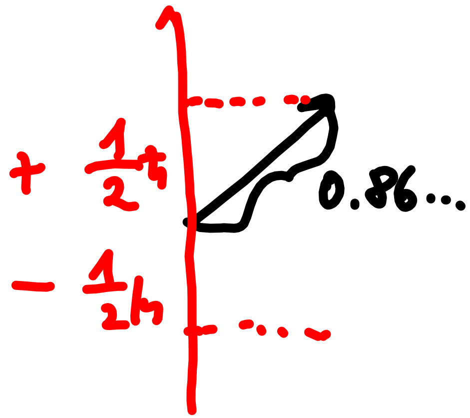
S_z

$m_s = -\frac{1}{2}$

$s = \frac{1}{2}$ velikost el. spinu: $\sqrt{s\cdot(s+1)}\,\hbar$

vel. el. spinu $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\,\hbar =$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}}\,\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\,\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

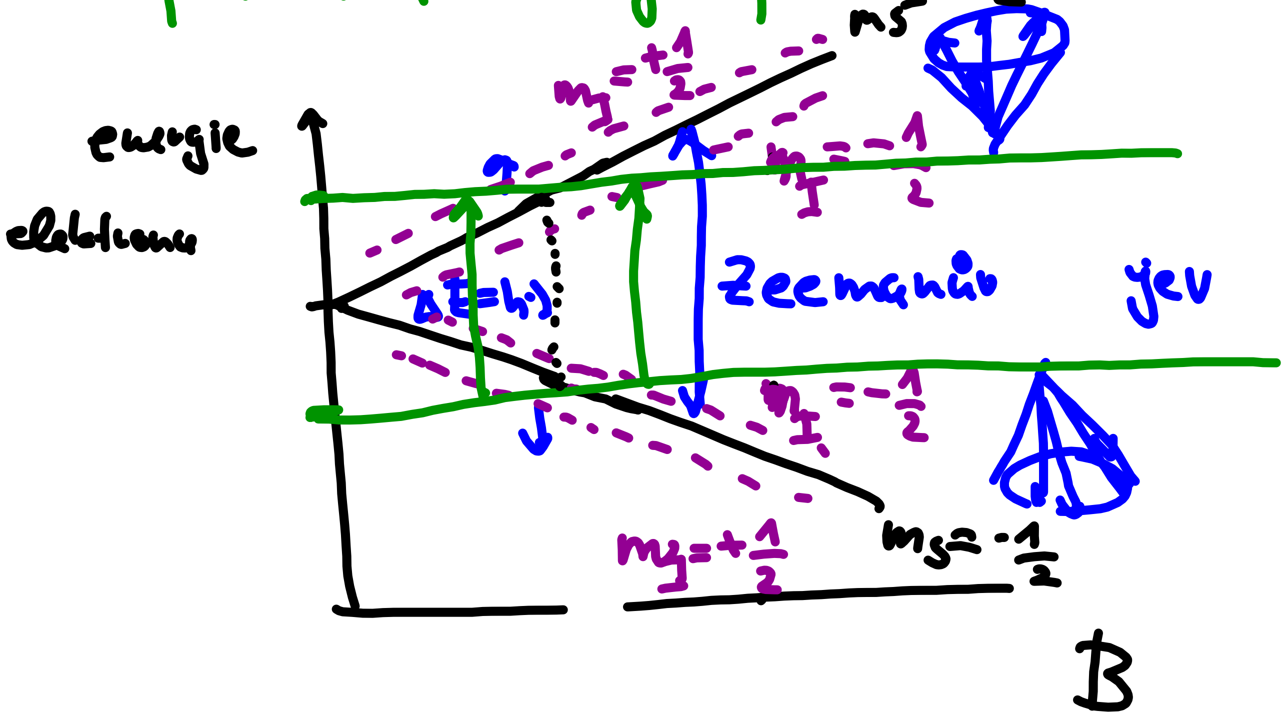


2 možné projekce

el. spinu vyplývají

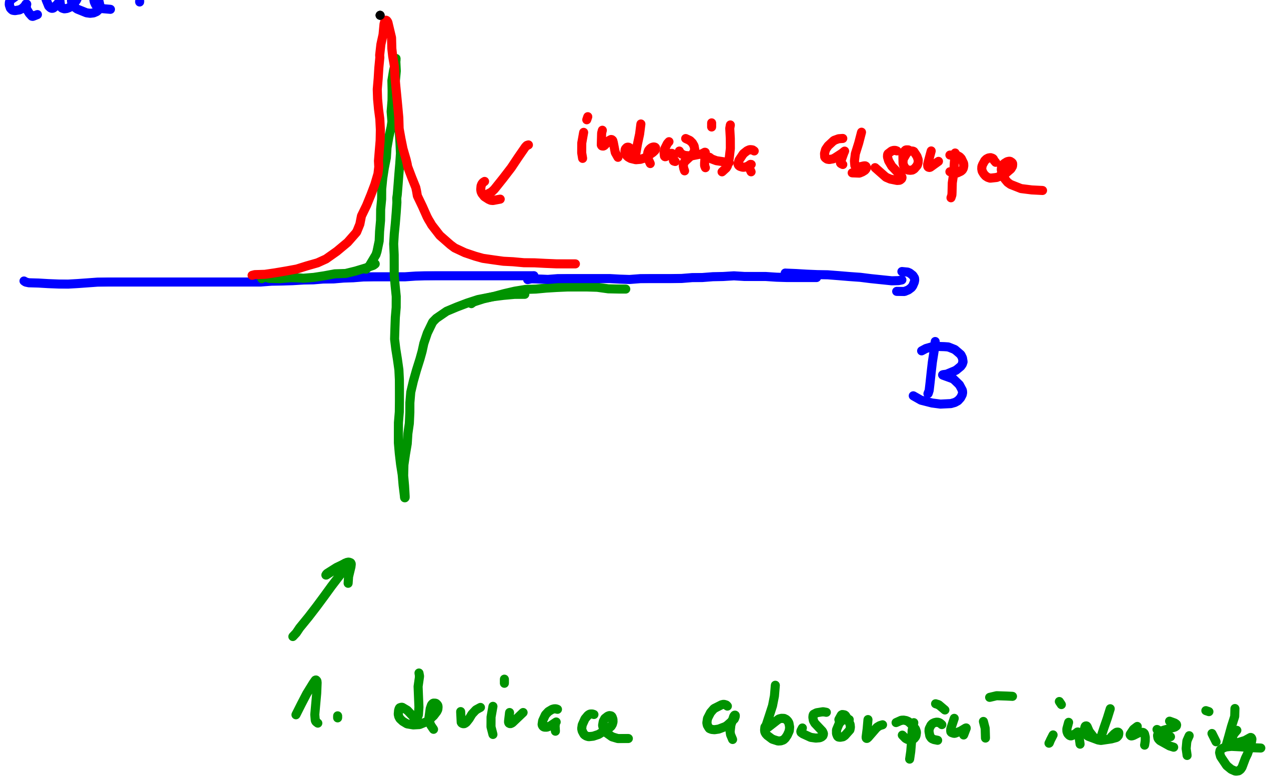
z $s = \frac{1}{2}$.

V přítomnosti magn. pole



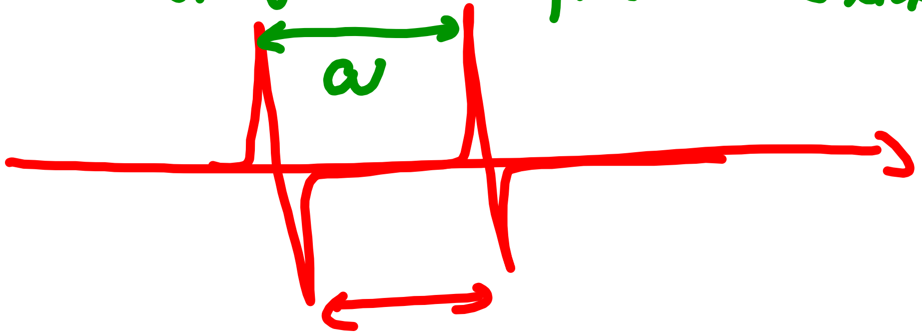
Očekáváme:

Fixní $h\nu$



Skutečnost: izotropní H.

hyperjemná štěpící konstanta



510 Gauss

nezávisí na magnetické indukci

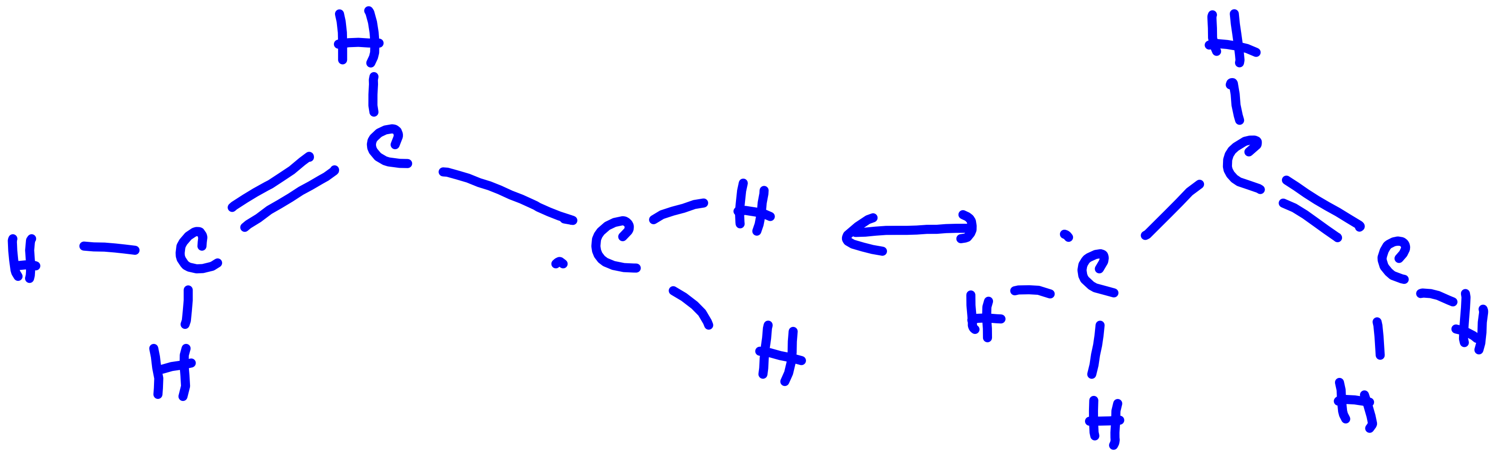
Organické radikály: Je-li nepárový elektron lokalizován v orbitalech typu π, hovoříme o tzv. π - radikálech.

Důležitou skupinou jsou planární π - radikály.

↓

metoda HMO

1. systém: allylový radikál

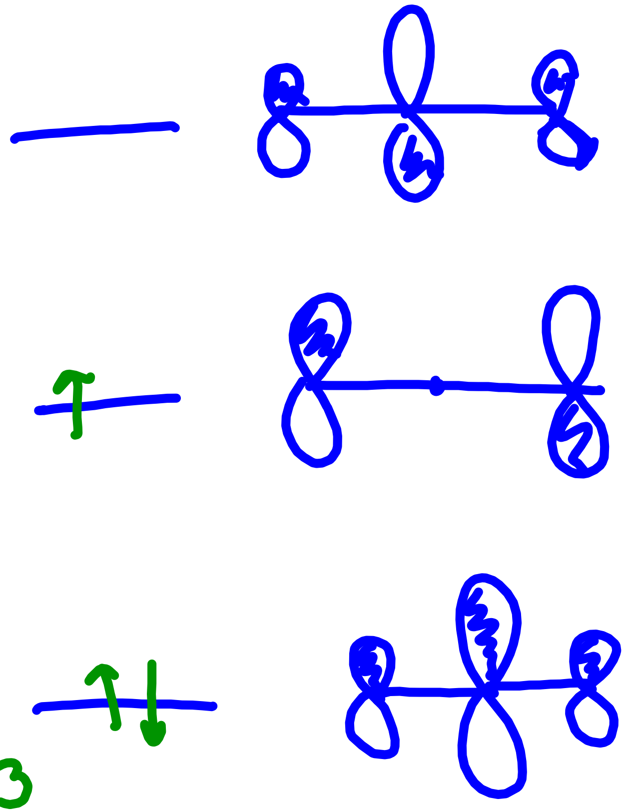


C 9920

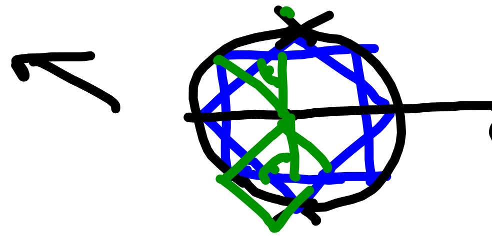
$\alpha - \sqrt{2}\beta$

α

$\alpha + \sqrt{2}\beta$



2n+2 - úhelník

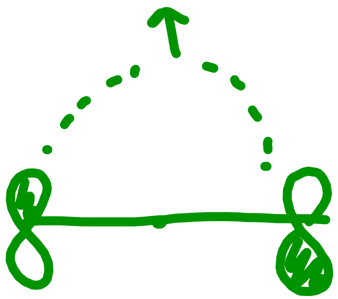


α

$2|\beta|$

$\frac{2\sqrt{2}|\beta|}{2} =$

$= \sqrt{2}|\beta|$

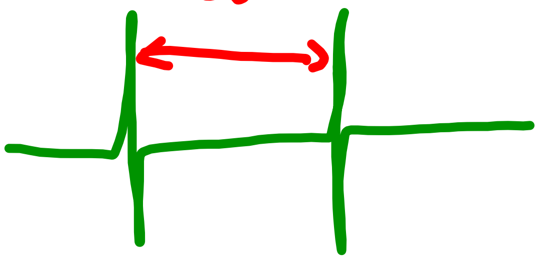


EPR

El. spin. rezonance (el. paramagn. rezonance)

H atom

a



odpovídá interakci mezi spinem elektronu a spinem jádra

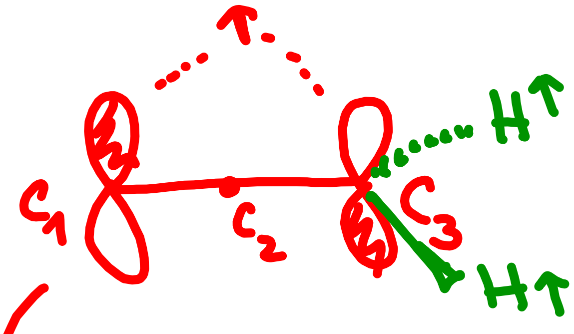
↑ Spin elektronu

↑ spin jádra

Fermiho kontaktní interakce

Je úměrná pravděpodobnosti nalezení ↑ v místě ↑.

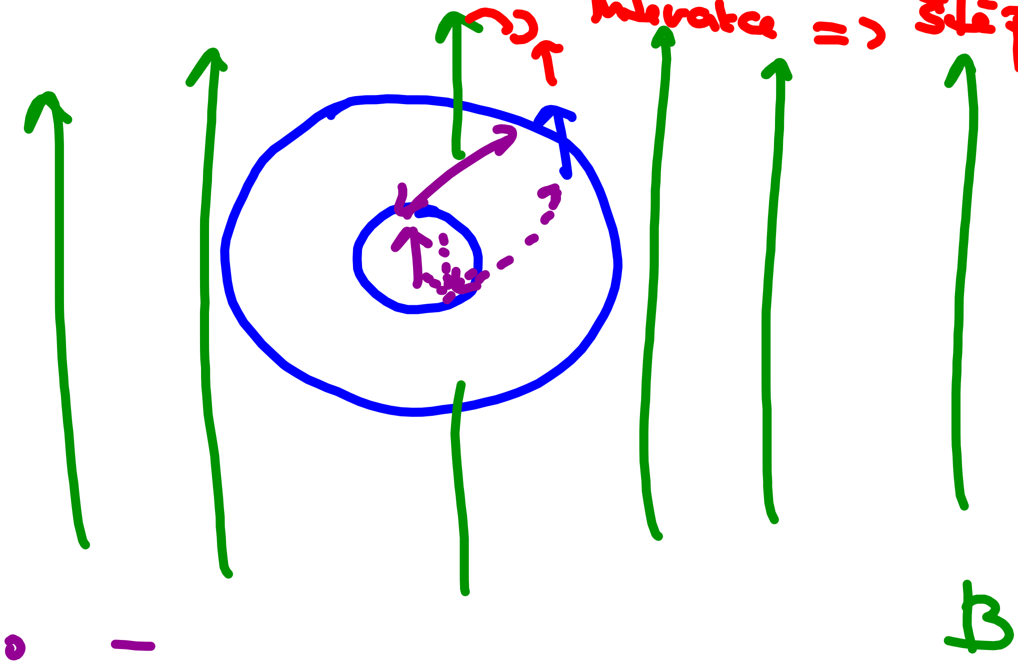
Zpět k allylovému radikálu:



Pro všechny π-orbitaly leží jádra H v uzlové rovině. ⇒ Hustota pravděpodobnosti nalezení ↑ na jádře H = 0

Nejjednodušší systém: H.

interakce => štěpení hladin energie



různé energie

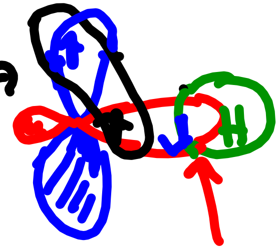
Tj. elektronový a jaderný spin by neměly být v kontaktu, přesto však pozorujeme silnou interakci mezi oběma spiny.

Jak je to možné?

Díky tzv. SPINOVÉ POLARIZACI.

Pravděp. 50%

Hundovo pravidlo



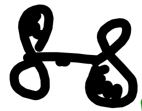
2pz(C)

sp² hybrid na C

el. pár

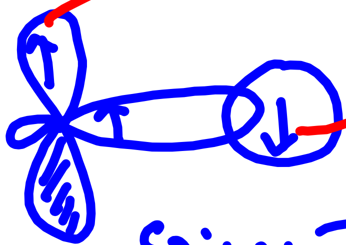
C – H

↑↓

50%  50%

Je úměrná

*



Fermiho kontaktní interakce

Spinová polarizace

mezi nepár. elektronem a jádrem H vázaným na C

Fermiho kontaktní interakce je úměrná koeficientu příslušného p_z-atomového orbitalu v MO nesoucí nepárový elektron.

Koeficienty AO v MO vypočtené z HMO

↓

hrubá metoda

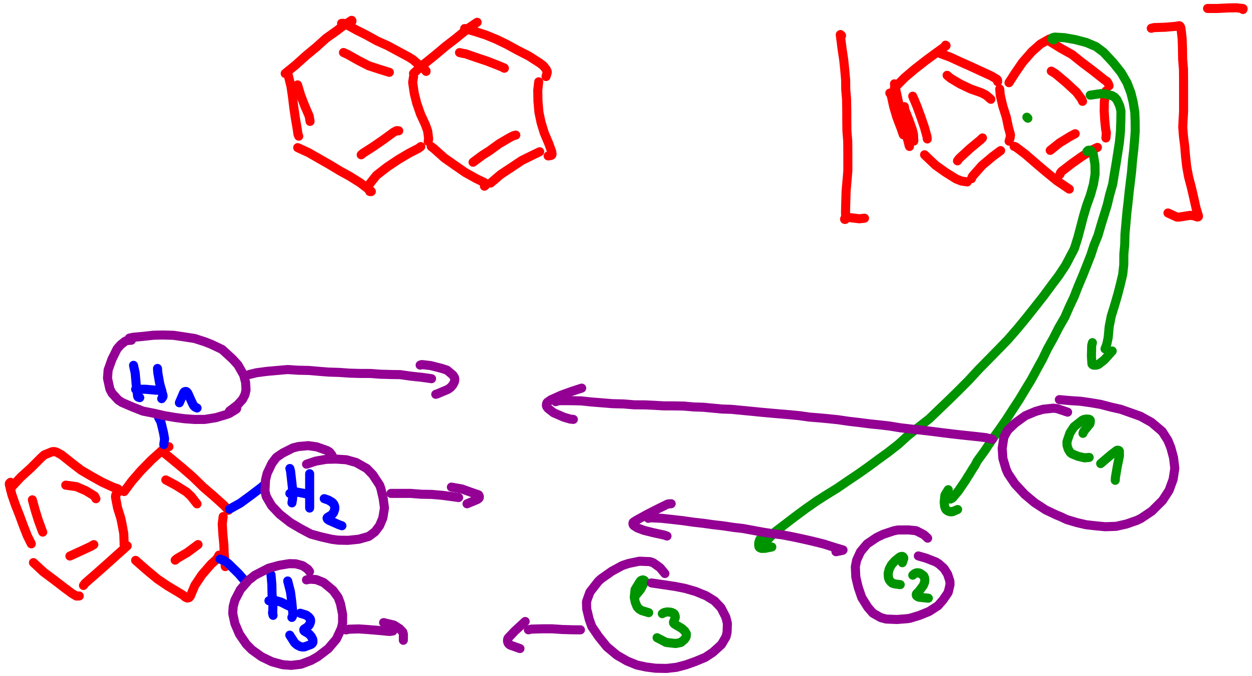
velmi dobře korelují

s experimentálními izotropními

hyperjemnými štěpnými konstantami z EPR.

$a_{H\alpha}$ vodík přímo vázaný na C nesoucí nep. e.

Naftalen → Anion radikál



Obr. 8-18

Konec 17/3.