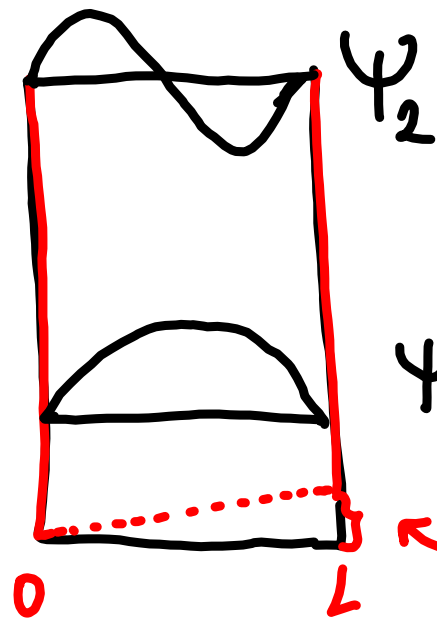


Ad Problems / 7-2



$$\phi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

\parallel \parallel

$\sqrt{0.9}$ $\sqrt{0.1}$

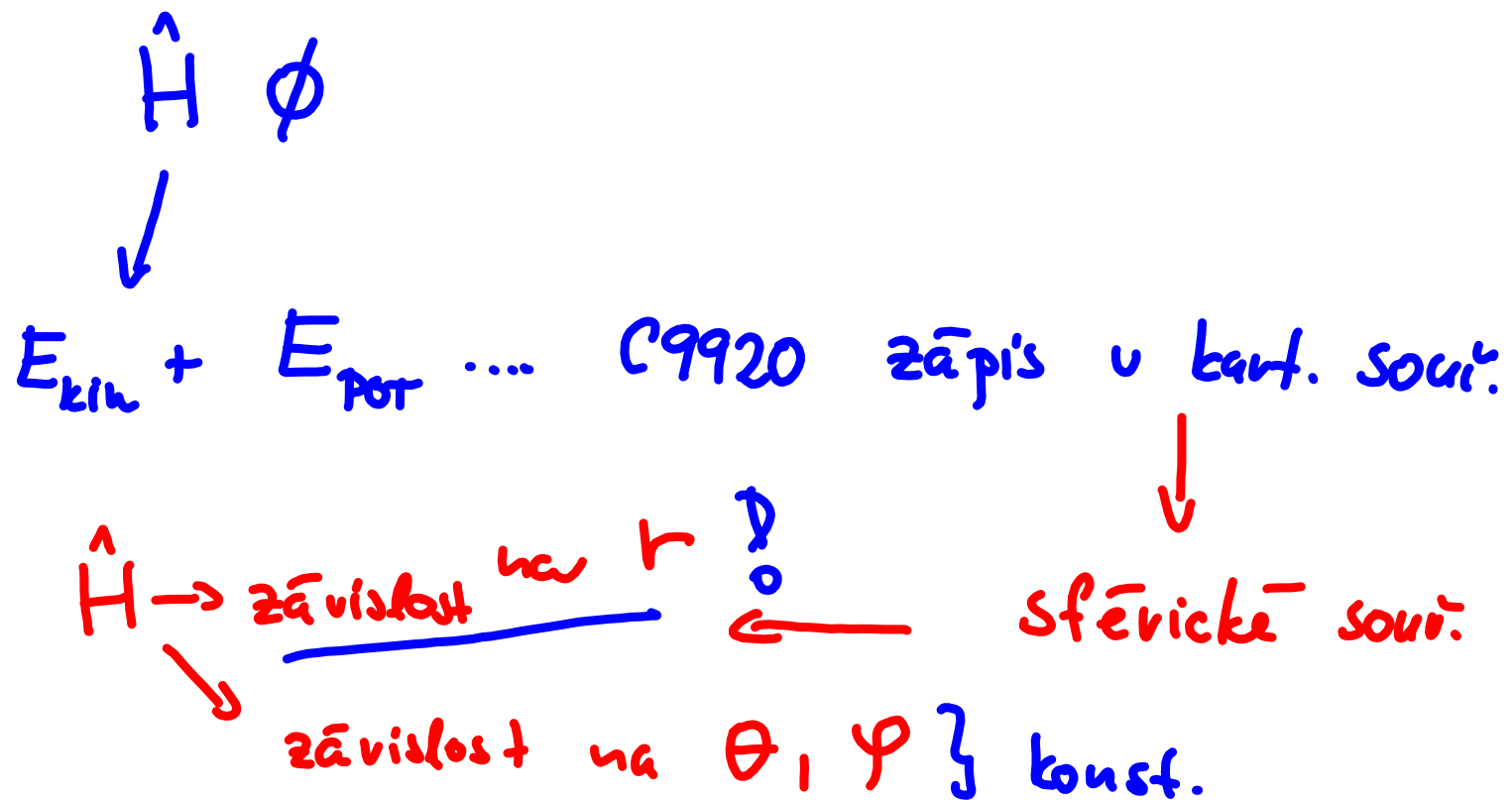
Red arrows point from the square roots $\sqrt{0.9}$ and $\sqrt{0.1}$ to the bottom boundary of the domain.

Nelineární variace: Atlow H

$$\bar{E} = \frac{\int \phi^*(\xi) \hat{H} \phi(\xi) d\xi}{\int \phi^*(\xi) \phi(\xi) d\xi}$$

② ①

Integrace podle $d\xi$ = 1 pro
povinný výpočet
≠ nepovinný výpočet



Při výpočtu integrálu v této úloze
(v ^{tab} příst⁻)

integrace dle dr se zahrnutím r^2 .

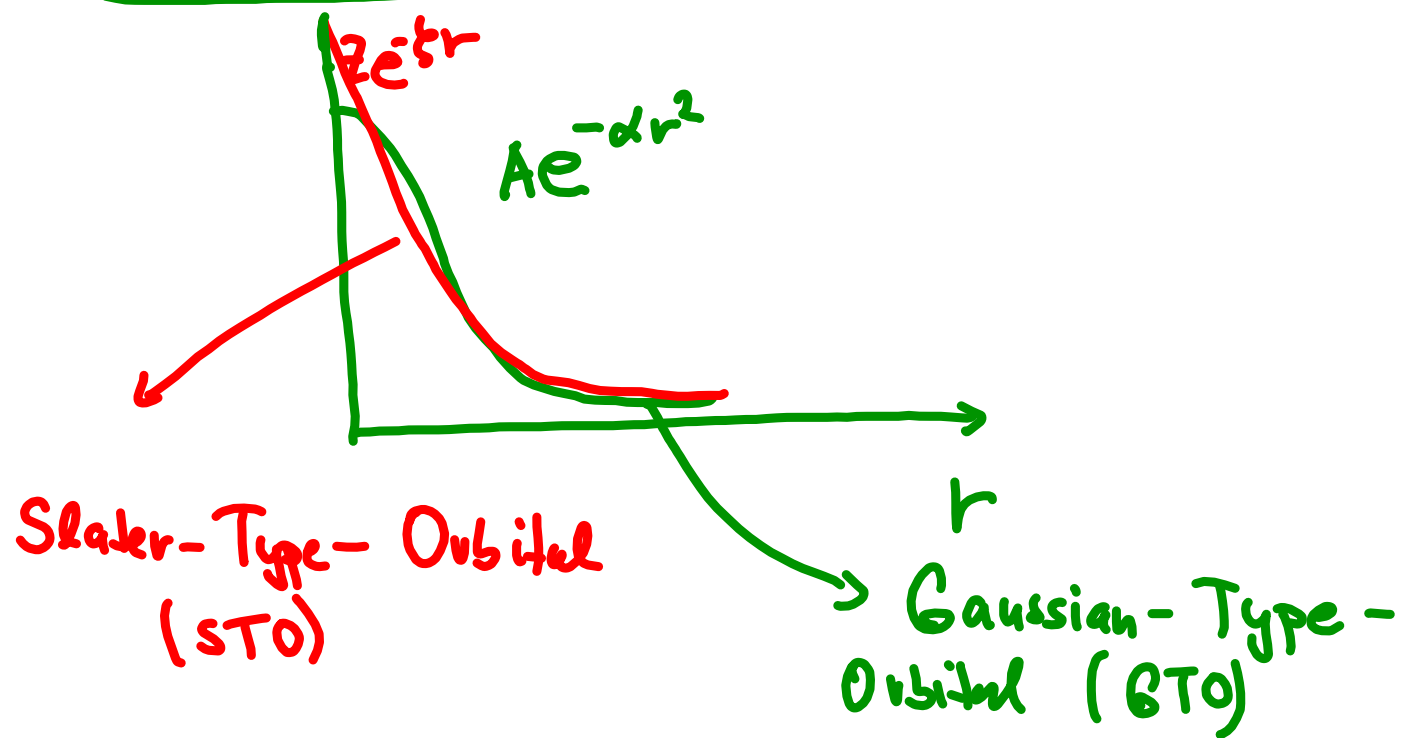
$$\int_0^{\infty} \phi^*(\zeta, r) \hat{H} \phi(\zeta, r) r^2 dr \quad \left| \begin{array}{l} \text{Integrály:} \\ \text{viz} \\ \text{APPENDIX 1} \end{array} \right.$$

Přednáška 4 (Atkins, kap. 10)

Rozšířená Hückelova metoda
[Extended Hückel Theory, EHT)
↓
60. léta 20. století
Roald Hoffmann [*1937 Zločín
Raul Šafrán US 1947 ← zločín]

- ③ Vyjádřete výsledek pro $\bar{E}(\xi)$
- ④ $\bar{E}(\xi)$ derivujte dle ξ
- ⑤ Položte $(\bar{E}(\xi))'$ rovno 0, určete ξ
- ⑥ Dosadte ξ do výrazu pro \bar{E} a určete energii.
- ⑦ Výsledek interpretujte.

K poslední (volitelné) úloze :



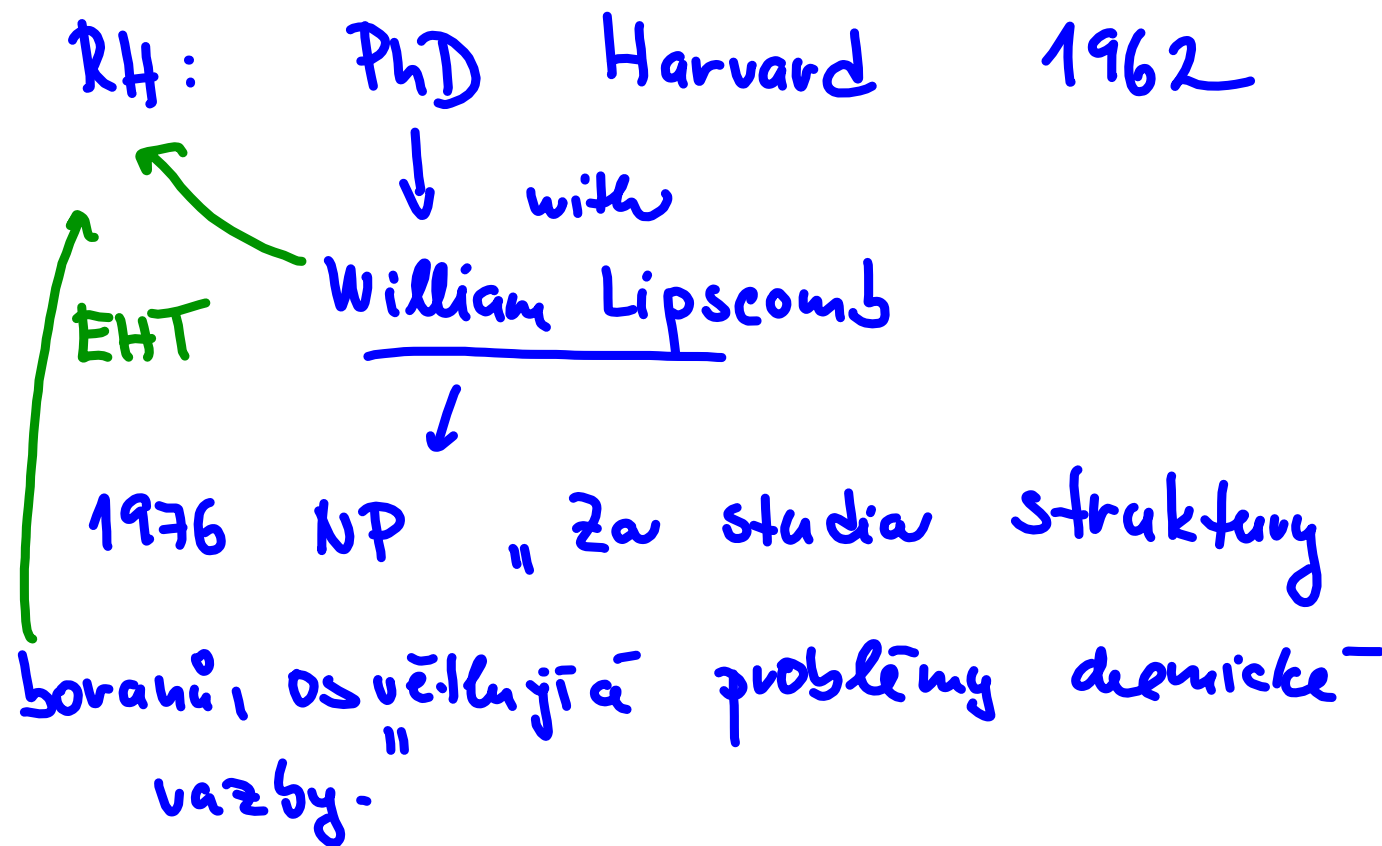
U poslední úlohy stačí určit α
a příslušnou \bar{E} .

K integraci v této (i předchozí úloze)

využijte **APPENDIX 1 / Löwe**



vyjádřete všechny potřebné integrály.



R.H. : NP za CH v roce 1981
(společně s Kenichi Fukuiem)

Vysvětlil přízku chem. reakcí

pomocí aplikace konceptu symetrie
(molekulových orbitalů).

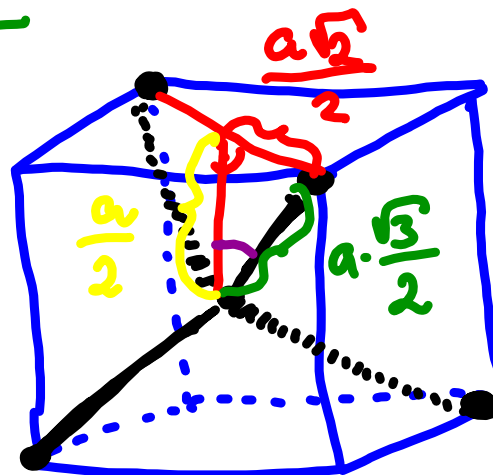
Woodward-Hoffmannova pravidla.

Fungování EHT: molekula CH_4 .

10-1.A Výběr souřadnic jader

Přesná hodnota
tetraedrického
úhlu :

$\sphericalangle = \frac{1}{2} \arccos \frac{a}{a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}}$ polovina a tetraedr. úhlu



10-1.B BÁZE AO



EHT je speciálníu případem

metody MO-LCAO → volba, které AO

↙ do výpočtu zahrneme
sada těchto AO se nazývá BĀZE AO

Báze AO je v případě EHT větší než

u HMO



pro každý C ... $2p_z$ AO



vnitřní elektrony
nezahnují ke



pro každý atom jeho
VALENČNÍ AO.

$$\alpha = \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1}{3}}$$

tetraedrický úhel = 2α

At	x	y	z
C	0.0	0.0	0.0
H _a	0.0	0.0	1.00
H _b	→	0.0	→

H_a, H_b zkusit doplnit pomocí symetrie

Proč uvádí ^{orbitální} absence ψ unitárních elektronů?

↳ EHT používá pro H_{11}, H_{12}, \dots

vyjádření pomocí experimentálních veličin

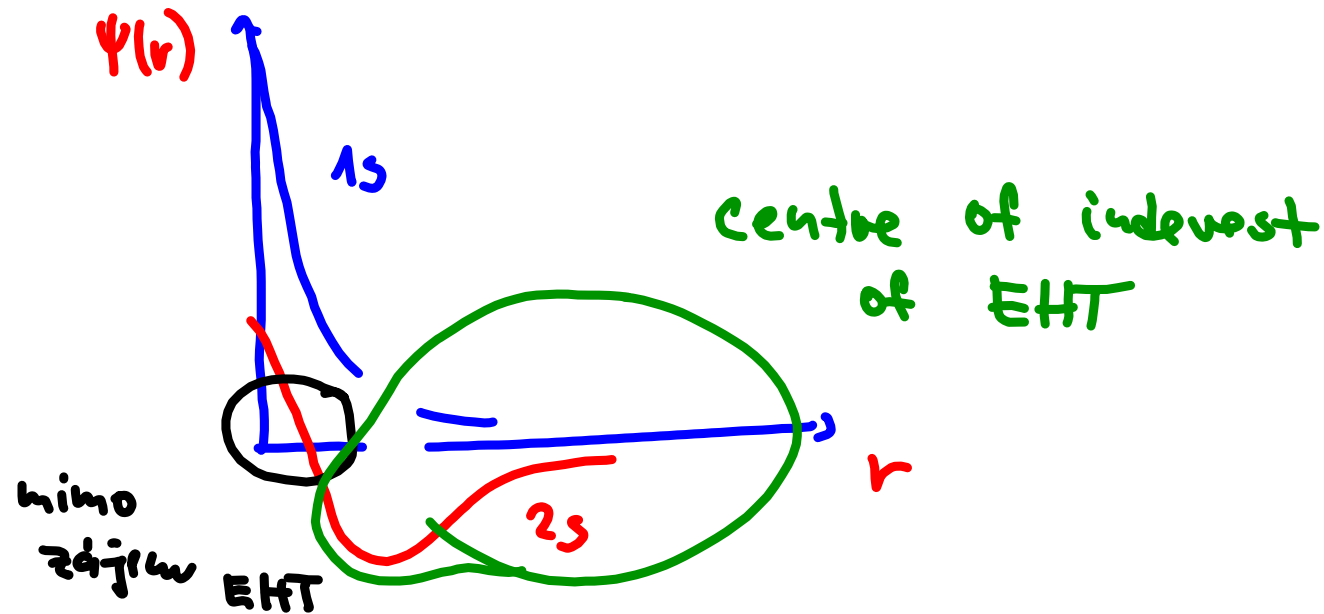


unitární elektrony **IMPLICITNĚ** zahrnuty

EHT je tzv. **SEMIEMPIRICKÁ METODA**

číslo AO	Atom	Typ	n	l	m_l	$m_l(l)$	exp *
1	C	2s	2	0	0	0	1.625
2	C	2p _z	2	1	0	0	1.625
3	C	2p _x	2	1	(±1)	(±1)	1.625
4	C	2p _y	2	1	(±1)	(±1)	1.625
5	H	1s	1	0	0	0	1.200
6	H	1s	1	0	0	0	"
7	H	1s	1	0	0	0	"
8	H	1s	1	0	0	0	"

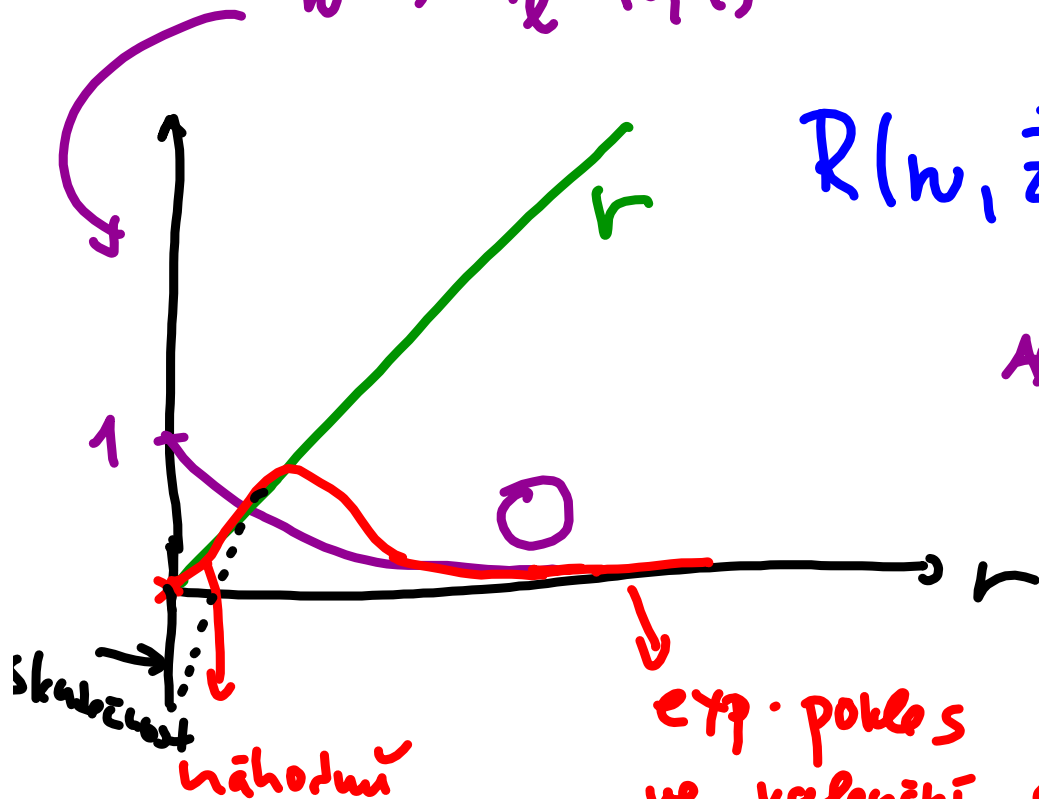
Jaký je význam exponentu ($l_1 e^{x_1}$) v poslednom
stĺpci tabuľky?



Pro EHT se používají orbitály, které
jsou M jednodušší, než přesné AO.
↓

Tzv. Slaterovy orbitály
(Slater - Type - Orbitals)

STO: $R_w(r) \cdot Y_e^{w/2}(\theta, \varphi)$



$$R(w, z^*) = r^{n-1} e^{-\frac{z^* r}{w}}$$

$e^{-\frac{z^* r}{w}}$
v před. tabulce

10 2s: $n = 2$

$n - 1 = 1$

$$R(2, z^*) = r \cdot e^{-\frac{z^* r}{2}}$$

funkci

Proč exp pro $2s(c)$ a $2p(c) = 1.625$?

→ vypočíte σ pomocí Slater. pravidel

→ $z - \sigma = z^*$

→ $\sigma = \frac{z^*}{w}$

tabulka: $\frac{z^*}{2} = 1.625$

proměnná

Konec 18/3/2020.

Thank u 4 your attention!