**C9930 Metody kvantové chemie**

**Rozšířená Hückelova metoda (EHT) : Cvičení 2 – FORMALDEHYD (cvičení 1 = methan)**

Následující výstup byl získán EHT výpočtem formaldehydu a odkazují se na něj problémy **1.1 až 1-11. Úlohy označené \* jsou dobrovolné.**

**Tabulka 1.** Číslování atomových orbitalů pro základní stav formaldehydu.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| AO | Atom | *n* | *l* | $\left|m\right|$ *a* | *x* | *y* | *z* | exp | *Hii b* |
| 1 | H-1 | 1 | 0 | 0 | −0.550000 |  0.952600 | 0.000000 | 1.200 | –13.60 |
| 2 | H-2 | 1 | 0 | 0 | −0.550000 | −0.952600 | 0.000000 | 1.200 | –13.60 |
| 3 | C-3 | 2 | 0 | 0 |  0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1.625 | –19.44 |
| 4 | C-3 | 2 | 1 | 0 |  0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1.625 | –10.67 |
| 5 | C-3 | 2 | 1 | 1 |  0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1.625 | –10.67 |
| 6 | C-3 | 2 | 1 | 1 |  0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1.625 | –10.67 |
| 7 | O-4 | 2 | 0 | 0 | 1.220000 | 0.000000 | 0.000000 | 2.275 | –32.38 |
| 8 | O-4 | 2  | 1  | 0 | 1.220000 | 0.000000 | 0.000000 | 2.275 | –15.85 |
| 9 | O-4 | 2  | 1  | 1 | 1.220000 | 0.000000 | 0.000000 | 2.275 | –15.85 |
| 10 | O-4 | 2  | 1  | 1 | 1.220000 | 0.000000 | 0.000000 | 2.275 | –15.85 |

 *aHodnota* $\left|m\right|$ *odpovídá pro reálné orbitaly px a py dvojici komplexních AO, jejichž lineární kombinací příslušný reálné orbitaly vznikly*

*. bHij=KSij (Hii+Hjj )/2, v jednotkách eV, přičemž K =1.75.*

**Tabulka 2.** Matice vzdáleností (a.u.).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 0.0000 | 3.6004 | 2.0787 | 3.7985 |
| 2 | 3.6004 | 0.0000 | 2.0787 | 3.7985 |
| 3 | 2.0787 | 2.0787 | 0.0000 | 2.3055 |
| 4 | 3.7985 | 3.7985 | 2.3055 | 0.0000 |

*Celková efektivní jaderná repulze =17.69537317 a.u.*

**Tabulka 3.** Vlastní hodnoty (a.u.) a obsazovací čísla pro formaldehyd.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Vlastní hodnota | Obsazovací číslo | Vlastní hodnota | Obsazovací číslo |
| E(1)= 1.039011 | 0 | E(6) = −0.587488 | 2 |
| E(2)= 0.472053 | 0 | E(7) = −0.597185 | 2 |
| E(3)= 0.314551 | 0 | E(8) = −0.611577 | 2 |
| E(4)= −0.342162 | 0 | E(9) = −0.755816 | 2 |
| E(5)= −0.517925 | 2 | E(10)= −1.242836 | 2 |

*Suma=−8.625654 a.u.*

**Tabulka 4.** Matice celkového překryvu.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** | **9** | **10** |
| **1** | 1.0000 | 0.1534 | 0.5133 | 0.0000 | −0.2428 | 0.4204 | 0.0813 | 0.0 | −0.0729 | 0.0392 |
| **2** | 0.1534 | 1.0000 | 0.5133 | 0.0000 | −0.2428 | −0.4204 | 0.0813 | 0.0 | −0.0729 | −0.0392 |
| **3** | 0.5133 | 0.5133 | 1.0000 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3734 | 0.0 | −0.3070 | 0.0 |
| **4** | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0000 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2146 | 0.0 | 0.0 |
| **5** | −0.2428 | −0.2428 | 0.0 | 0.0 | 1.0000 | 0.0 | 0.4580 | 0.0 | −0.3056 | 0.0 |
| **6** | 0.4204 | −0.4204 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0000 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2146 |
| **7** | 0.0813 | 0.0813 | 0.3734 | 0.0 | 0.4580 | 0.0 | 1.0000 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| **8** | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2146 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0000 | 0.0 | 0.0 |
| **9** | −0.0729 | −0.0729 | −0.3070 | 0.0 | −0.3056 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0000 | 0.0 |
| **10** | 0.0392 | −0.0392 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2146 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0000 |

**Tabulka 5.** Vlastní vektory

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** | **9** | **10** |
| **1** | 0.5279 | 0.7683 | 0.8924 | 0.0 | −0.4281 | −0.2016 | 0.0 | −0.2141 | −0.2721 | 0.0011 |
| **2** | 0.5279 | 0.7683 | −0.8924 | 0.0 | 0.4281 | −0.2016 | 0.0 | 0.2141 | −0.2721 | 0.0011 |
| **3** | −1.3964 | −0.5553 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | −0.0460 | 0.0 | 0.0 | −0.4875 | 0.2552 |
| **4** | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.9940 | 0.0 | 0.0 | 0.2456 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| **5** | −0.6043 | 1.1727 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2768 | 0.0 | 0.0 | 0.2245 | 0.0685 |
| **6** | 0.0 | 0.0 | −1.2519 | 0.0 | −0.3813 | 0.0 | 0.0 | −0.3179 | 0.0 | 0.0 |
| **7** | 0.8367 | −0.4799 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | −0.0884 | 0.0 | 0.0 | 0.3066 | 0.8481 |
| **8** | 0.0 | 0.0 | 0.0 | −0.4532 | 0.0 | 0.0 | 0.9181 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| **9** | −0.6960 | 0.3412 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | −0.8317 | 0.0 | 0.0 | 0.3327 | 0.0252 |
| **10** | 0.0 | 0.0 | 0.2511 | 0.0 | 0.6475 | 0.0 | 0.0 | −0.7600 | 0.0 | 0.0 |

**Tabulka 6.** Mullikenovy překryvové populace pro 12 elektronů

****

**Tabulka 7. Nábojová matice pro obsazení šesti MO šeti páry elektronů**

****

**Tabulka 8.** Matice redukovaných překryvových populací atom - atom ****

**Tabulka 9. Orbitální náboje **

**Tabulka 10. Celkové náboje**

****

**Problémy**

* 1. Použijte výstup výpočtu formaldehydu metodou EHT k určení orientace molekuly vzhledem ke kartézským souřadnicím. Načrtněte molekulu vzhledem k těmto osám a očíslujte *atomy* podle jejich číslování ve výstupu.
	2. Použijte údaje o číslování *orbitalů* a překryvovou matici k přiřazení orbitálních nálepek 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz jednomu každému z deseti bázových AO. (Jinými slovy: je zřejmé, že AO 1 je 1s(C), ale není už tak zřejmé, který orbital je AO 5).
	3. Použijte závěry z předchozích dvou cvičení a koeficienty v matici vlastních vektorů (Tabulka 5) k načrtnutí MO, jež mají energie −0.756, −0.611, a −0.597 a.u. Které z nich jsou π MO? Které jsou σ MO?
	4. Na základě Tabulky 5 označte každý z deseti MO “π” nebo “σ”.
	5. Jaká je v této molekule Mullikenova překryvová populace mezi atomovými orbitaly 2pπ C a O? Pokud odstraníme elektron z MO 7, měla by se vazba C=O zkrátit anebo prodloužit?
	6. (**\***) Úloha vynechána (vyžaduje nepřednášenou část 10-3)
	7. (**\***) Použijte matici redukovaných překryvovaných populací k ověření následujícího faktu: suma překryvových populací s mimodiagonálními elementy počítanými jednou (nikoli dvakrát) se rovná počtu valenčních elektronů.
	8. (**\***) Na příkladu AO 7 ověřte, že nábojová matice je tabelací příspěvků všech MO k *hrubým* atomovým populacím.
	9. (**\***) Jsou v tabulce „orbitálních nábojů“molekulové nebo atomové orbitaly? Ukažte, jak jsou tato čísla odvozena z čísel v nábojové matici.
	10. (**\***) S jakou fyzikální veličinou lze korelovat „celkové náboje“ v tabulce 10? Charakterizovali byste tyto výsledky jako naznačující nízkou polaritu? Který konec molekuly by odpovídal záporné části dipólového momentu?
	11. Kolik MO vznikne při EHT výpočtu na butadienu?