

## C9930 Metody kvantové chemie

### Rozšířená Hückelova metoda (EHT) : Cvičení 2 – FORMALDEHYD (cvičení 1 = metan)

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	$n$	$l$	$ m ^a$	$x$	$y$	$z$	exp	$H_{ii}^b$
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

<sup>a</sup>Hodnota  $|m|$  odpovídá pro reálné orbitály  $p_x$  a  $p_y$  dvojici komplexních AO, jejichž lineární kombinací příslušný reálné orbitály vznikly

. <sup>b</sup> $H_{ij}=KS_{ij} (H_{ii}+H_{jj})/2$ , 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.**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>1</b>	1.0000	0.1534	0.5133	0.0000	-0.2428	0.4204	0.0813	0.0	-0.0729	0.0392
<b>2</b>	0.1534	1.0000	0.5133	0.0000	-0.2428	-0.4204	0.0813	0.0	-0.0729	-0.0392
<b>3</b>	0.5133	0.5133	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.3734	0.0	-0.3070	0.0
<b>4</b>	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.2146	0.0	0.0
<b>5</b>	-0.2428	-0.2428	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.4580	0.0	-0.3056	0.0
<b>6</b>	0.4204	-0.4204	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.2146
<b>7</b>	0.0813	0.0813	0.3734	0.0	0.4580	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.0
<b>8</b>	0.0	0.0	0.0	0.2146	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0
<b>9</b>	-0.0729	-0.0729	-0.3070	0.0	-0.3056	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0
<b>10</b>	0.0392	-0.0392	0.0	0.0	0.0	0.2146	0.0	0.0	0.0	1.0000

**Tabulka 5. Vlastní vektory**

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

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

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.6876	-0.0702	0.2920	0.0	0.1134	0.3890	-0.0210	0.0	-0.0225	-0.0180
2	-0.0702	0.6876	0.2920	0.0	0.1134	0.3890	-0.0210	0.0	-0.0225	-0.0180
3	0.2920	0.2920	0.6097	0.0	0.0	0.0	0.1058	0.0	0.1443	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.1207	0.0	0.0	0.0	0.1936	0.0	0.0
5	0.1134	0.1134	0.0	0.0	0.2634	0.0	0.1876	0.0	0.1880	0.0
6	0.3890	0.3890	0.0	0.0	0.0	0.4929	0.0	0.0	0.0	-0.0046
7	-0.0210	-0.0210	0.1058	0.0	0.1876	0.0	1.6420	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.1936	0.0	0.0	0.0	1.6857	0.0	0.0
9	-0.0225	-0.0225	0.1443	0.0	0.1880	0.0	0.0	0.0	1.6061	0.0
10	-0.0180	-0.0180	0.0	0.0	0.0	-0.0046	0.0	0.0	0.0	1.9939

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

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.1664	0.3881	0.4266	0.0	0.4258	0.1088	0.0	0.1476	0.3363	0.0004
2	0.1664	0.3881	0.4266	0.0	0.4258	0.1088	0.0	0.1476	0.3363	0.0004
3	0.9171	0.0561	0.0000	0.0	0.0000	0.0028	0.0	0.0000	0.7358	0.2882
4	0.0	0.0	0.0	1.7825	0.0	0.0	0.2175	0.0	0.0	0.0
5	0.3198	1.1155	0.0000	0.0	0.0000	0.3257	0.0	0.0000	0.1775	0.0614
6	0.0000	0.0000	1.1204	0.0	0.4593	0.0000	0.0	0.4203	0.0000	0.0000
7	0.2082	0.0241	0.0000	0.0	0.0000	0.0021	0.0	0.0000	0.1123	1.6534
8	0.0	0.0	0.0	0.2175	0.0	0.0	1.7825	0.0	0.0	0.0
9	0.2220	0.0282	0.0000	0.0	0.0000	1.4518	0.0	0.0000,	0.3017	-0.0037
10	0.0000	0.0000	0.0264	0.0	0.6891	0.0000	0.0	1.2845	0.0000	0.0000

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

	1	2	3	4
1	0.6876	-0.0702	0.7945	-0.0615
2	-0.0702	0.6876	0.7945	-0.0615
3	0.7945	0.7945	1.4866	0.8148
4	-0.0615	-0.0615	0.8148	6.9277

**Tabulka 9.** Orbitální náboje

1	1.018973	6	0.879574
2	1.018973	7	1.767672
3	1.026764	8	1.782529
4	0.217471	9	1.749778
5	0.564637	10	1.973630

**Tabulka 10.** Celkové náboje

1	-0.018973	3	1.311555
2	-0.018973	4	-1.273609

Total charge = 0.000000.

## Problémy

- 10-1. Použijte výstup výpočtu formaldehydu metodou EHT k určení orientace molekuly vzhledem ke kartézským souřadnicím. Načrtněte molekulu vzhledem k těmto osám a očísľujte *atomy* podle jejich číslování ve výstupu.
- 10-2. Použijte údaje o číslování *orbitalů* a překryvovou matici k přiřazení orbitálních nálepek 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> jednomu každému z deseti básových AO. (Jinými slovy: je zřejmé, že AO 1 je 1s(C), ale není už tak zřejmé, který orbital je AO 5).
- 10-3. 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  $\pi$  MO? Které jsou  $\sigma$  MO?
- 10-4. Na základě Tabulky 5 označte každý z deseti MO " $\pi$ " nebo " $\sigma$ ".
- 10-5. Jaká je v této molekule Mullikenova překryvová populace mezi atomovými orbitaly 2p <sub>$\pi$</sub>  C a O? Pokud odstraníme elektron z MO 7, měla by se vazba C=O zkrátit anebo prodloužit?
- 10-6. (\*) Úloha vynechána (vyžaduje nepřednášenou část 10-3)
- 10-7. (\*) Použijte matici redukovaných překryvaných populací k ověření následujícího faktu: suma překryvových populací s mimodiagonálními elementy počítanými jednou (nikoli dvakrát) se rovná počtu valenčních elektronů.
- 10-8. (\*) Na příkladu AO 7 ověřte, že nábojová matice je tabelací příspěvků všech MO k *hrubým* atomovým populacím.
- 10-9. (\*) Jsou v tabulce „orbitálních nábojů“ molekulové nebo atomové orbitaly? Ukažte, jak jsou tato čísla odvozena z čísel v nábojové matici.
- 10-10. (\*) 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?
- 10-11. Kolik MO vznikne při EHT výpočtu na butadienu?