3.1 [8-11] HMO : Summary

1. Předpoklad: $E_{TOT} = E_\sigma + E_\pi$ [aproximace]

$$\Psi(1,\dots,n) = \underbrace{\Psi_\pi(1,\dots,k)}\odot\Psi_\sigma(k+1,\dots,n)$$

$P(A \wedge B) = P(A) \odot P(B)$

NEZÁVISLOST JEVŮ

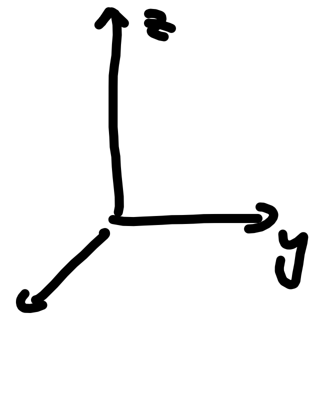
považuji za nezávislé

2. Předpoklad: $E_\pi = E_i + E_j + \dots E_K$

$$\Psi_\pi(1,\dots,k) = \phi_i(1)\,\phi_j(2)\dots\phi_k(k)$$

3. Báze: $2p_\pi$ AO $\equiv$ $2p_z$ AO

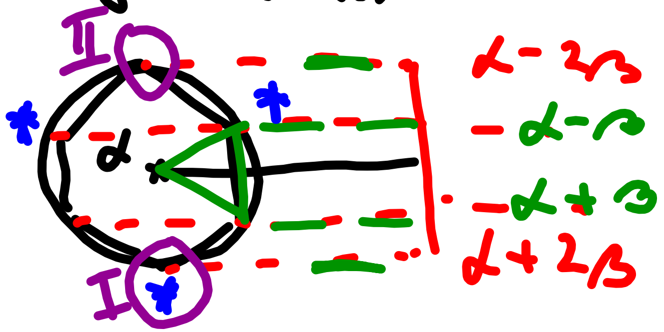
je-li xy rovina molekuly



4. Hückelův determinant

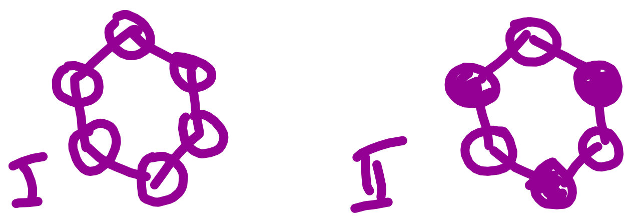
sumarizuje PROPOJENÍ, nikoli konformace!

5. Energie MO .... kombinace α a β

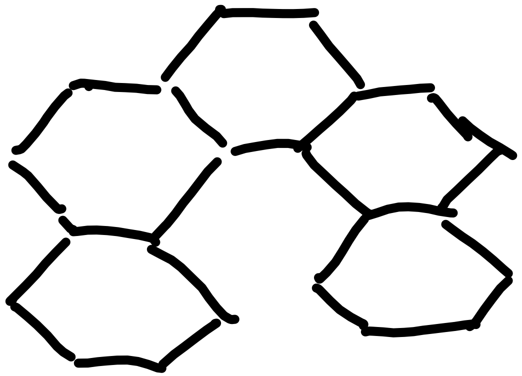


6. Alternující systémy: • hladiny energie v párech

• MO v páru se liší jednoduchým obrácením znaménka pro 1 sadu uhlíků

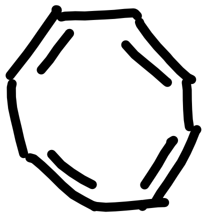


7. HMO lze provést i na:



pentahelicen

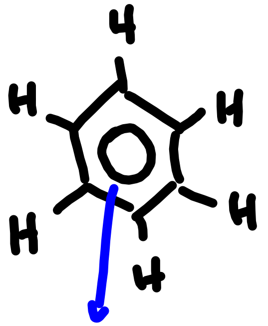
HMO nezohledňuje neplanaritu



cyklooktatetraen

$4n \cancel{+2}$

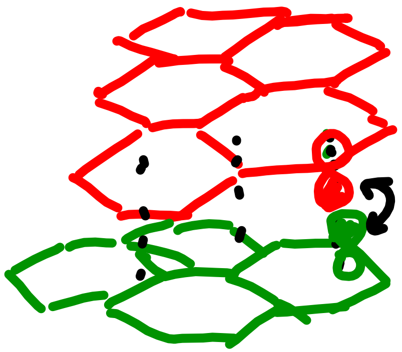
3.2 Vztah π-vaz. řád vs. vaz. délka



1,39 Å

6 π elektronů

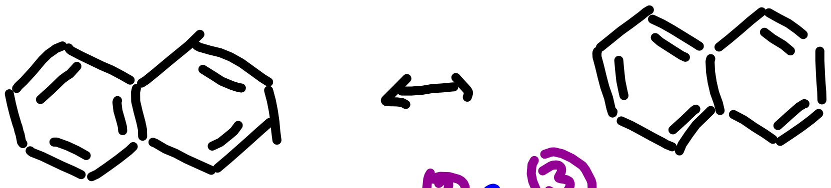
na 6 atomů C

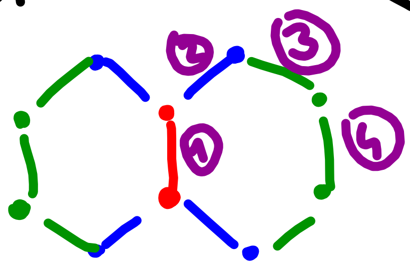


z

1,42 Å

„stacking" interakce





Ad Figure 8-16

Teoretický h.:

délka dvojné vazby

$\boxed{1{,}337\,\text{Å}}$ (C_2H_4)

$$R = s - \frac{s-d}{1+k(1-p)/p}$$

[Coulson]

R: předpokládaná vaz. délka

s: délka jednod. vazby C–C (C_2H_5)

$\boxed{1{,}54\,\text{Å}}$ ×

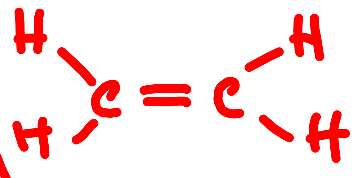
$\boxed{s = 1{,}515\,\text{Å}}$

k: parametr [adjustable]

p: π-vazebný řád z minula

když p = 1 (C_2H_4)

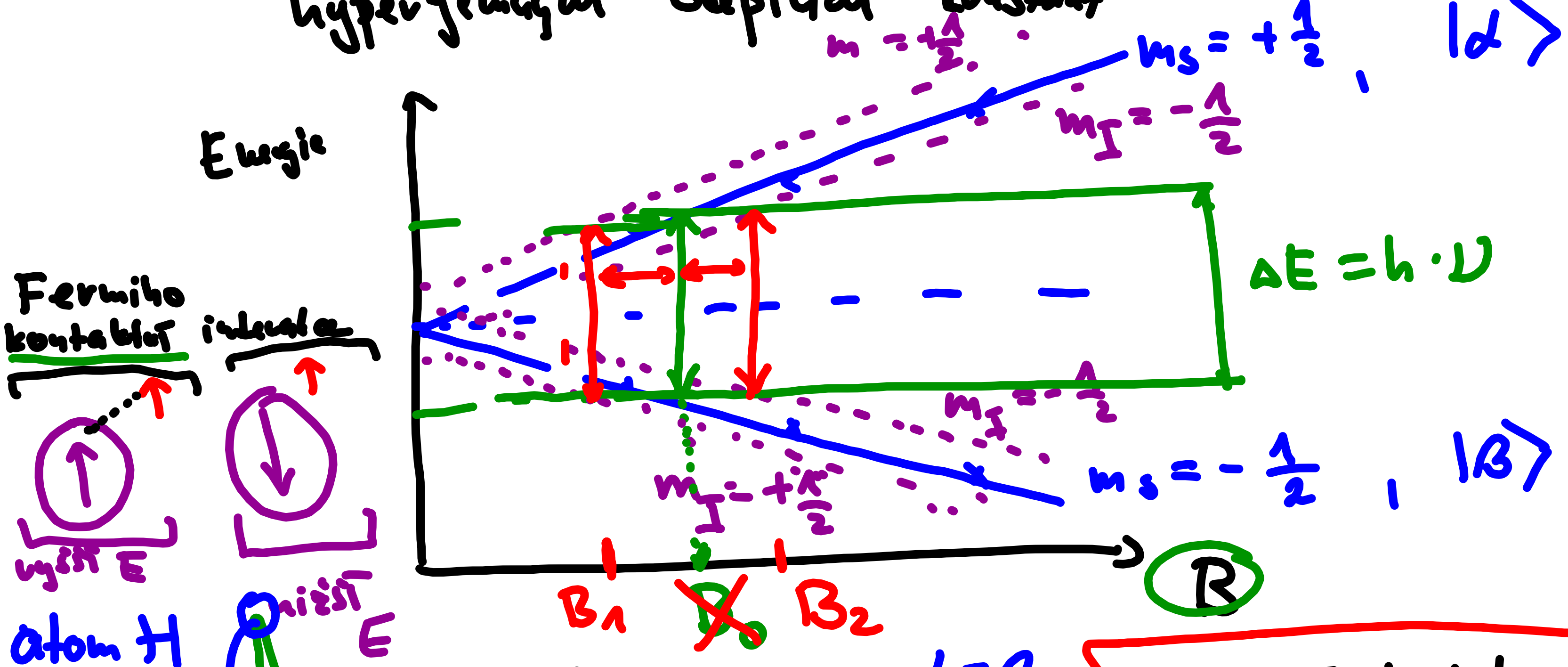
R = d

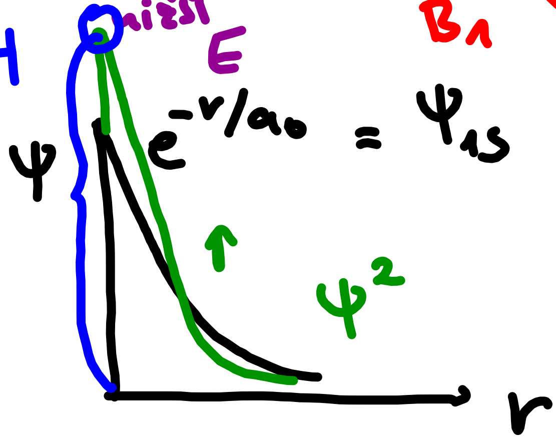


$\boxed{10.10 - 10.30}$ $\boxed{\text{BREAK}}$

$\boxed{11:10 \text{ END}}$

3.3 Vztah π-elektronových hustot & EPR hyperjemných štěpících konstant



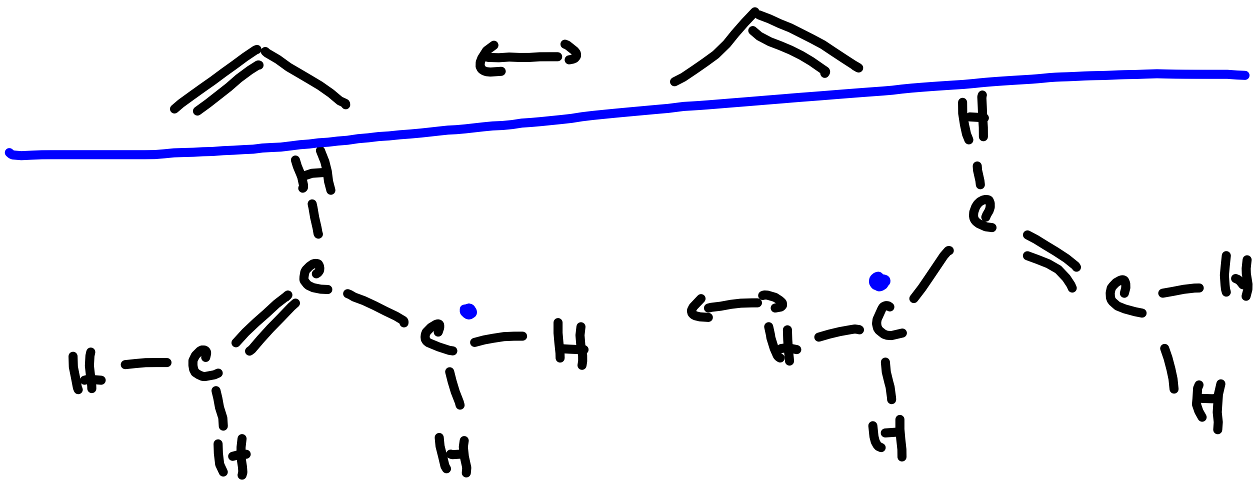


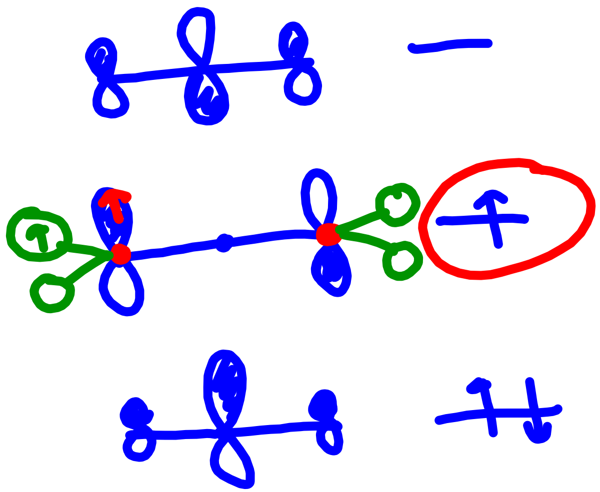
$$\boxed{\rho^{\alpha-\beta}(r=0) = \text{spinová hustota na jádře}}$$

× konstanta

Fermiho kontaktní interakce

Allylový radikál $\cdot C_3H_5$





→ EPR → žádné hyp. štěpení díky ¹²₆C vs. ↑

ale P_0 hyperjemné štěpení díky ↑ ↑

NEXT TIME ....

DÚ z. předn. 3 : Ad variační metoda

Nelineární variace: Atom vodíku (7-2)

Uvažujme zkušební VF pro atom H ve tvaru:

$$\phi = \underbrace{\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}}_{N} e^{-\alpha \cdot r} \qquad \alpha \ldots \text{ζ Lowe}$$

Pomocí variační metody určete energii pro optimální hodnotu parametru α.

Postup: Jak počítám $\bar{E}$?

$$\bar{E} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} \qquad \int \phi^* \phi \, d\tau = 1$$

A) $$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2}_{\text{kin}} \underbrace{- \frac{1}{r}}_{\text{pot.}} \quad \text{v a.u.}$$

část závislá na r

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}$$

B) Působíme $\hat{H}$ na ϕ

$$\hat{H}\phi = \left[\underbrace{-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}} \underbrace{-\frac{1}{r}}\right] N e^{-\alpha r} =$$

$$\underbrace{-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\overbrace{\frac{d}{dr}Ne^{-\alpha r}}^{\frac{d}{dr}Ne^{-\alpha r}}}_{B1} \underbrace{-\frac{1}{r}Ne^{-\alpha r}}_{B2}$$

$$B2 = -N\frac{1}{r}e^{-\alpha r}$$

$$\frac{d}{dr}\Big\{ \underbrace{\times r^2}_{\text{už dělali}}$$

$$\left[N\cdot e^{-\alpha r}\left(\frac{\alpha-1}{r} - \frac{\alpha^2}{2}\right)\right]$$

(C) $\underbrace{\phi^{(*)} \underbrace{\hat{H}\phi}_{}}_{}$ $= (B1) + (B2)$

α .... vedlej par.

výsledek $\left[\underbrace{N^2 e^{-2\alpha r}\left(\frac{\alpha-1}{r} - \frac{\alpha^2}{2}\right)}_{*}\right]$

(D) $E = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} * \, r^2 \sin\theta \, d\varphi \, d\theta \, dr$

vzoreček! $\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

$\left[\bar{E} = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\right]$

(E) $\frac{d\bar{E}}{d\alpha} = 0$ ..... $\alpha = ?$

(F) $\bar{E} =$ (dosadím α) a zapíšu výsl. ϕ s dosα
a porovnám s anal. výs. pro φ_{1s}.