C4020 Pokročilá fyzikální chemie

Přednášející

Markéta Munzarová	21. 9., 5. a 12. 10.
Pavel Kubáček	od 19. 10.

Cvičící C4040

Hugo Semrád	22. 9., 6. a 13. 10.
Pavel Kubáček	od 20. 10.

Přednáška 28. 9.	odpadá (státní svátek)
Cvičení 29. 9.	formou povinného DÚ, zadání 29.9. emailem, odevzdání 6.10., procvičení Základů FCH

Obsah 1. přednášky dle učebních materiálů v ISu

Variační metoda,
prostá Hückelova metoda,
rozšířená Hückelova metoda,
Z-matice,
Mullikenova populační analýza.

Dnešní přednáška

Metoda selfkonzistentního pole.
Slaterův determinant.
Metoda funkcionálu hustoty.

Samostudium

Studijní materiál pro 1. přednášku

Kvantová chemie: První čtení

Daniel Hollas • Vít Svoboda • Ondřej Svoboda • Petr Slavíček

V ISu: C4020/um/pom/

Metoda selfkonzistentního pole.
Slaterův determinant.

Metoda funkcionálu hustoty.

Přednáška 1
Obyčejná Hückelova metoda

Důvod výsadního postavení metody?

Didakticky:

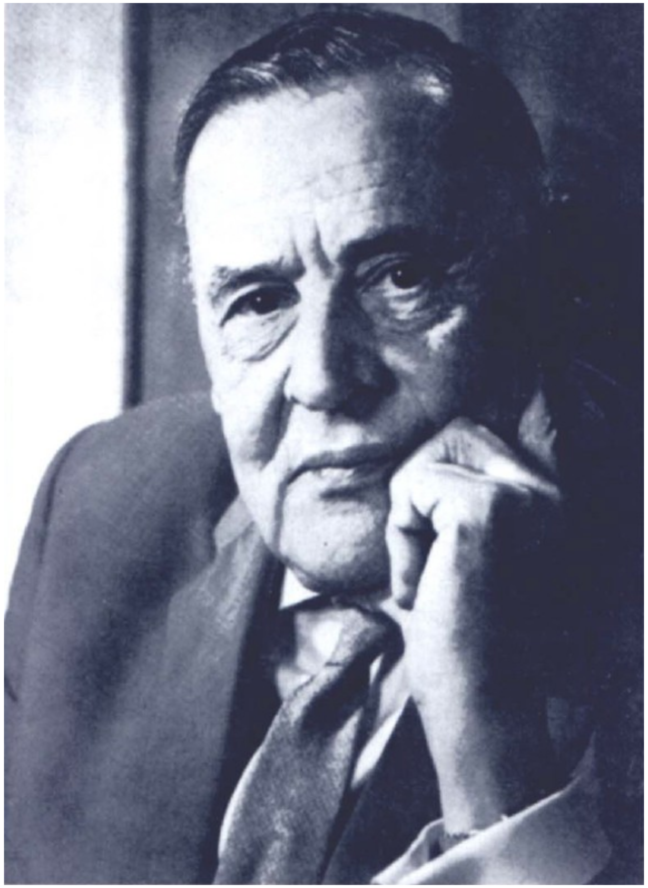
- jednoduchá (proveditelná s tužkou a papírem)
- konkrétní (ilustruje základním pojmy kvantové chemie snadno představitelným způsobem)
- jejím prostřednictvím lze všechny ostatní body obsahu snadno zabudovat do logického rámce

Pragmaticky:

- Úlohy na ni dominují v semináři a odpovědnících

Obyčená/Prostá Hückelova metoda

Hückel Molecular Orbital (HMO) theory



Erich Hückel (1896-1980)

1921 Ph.D. fyzika (Göttingen)

1923 Teorie iontu v roztoku

(ETH Zürich, s P. Debyem)

1930-37 Základy organické kvantové chemie (Stuttgart)

E. Hückel Biography - IS: C4020/um/pom/

Hückelovo východisko

- Kodaň, léto 1929, Niels Bohr.

Pravděpodobně navrhl, že chemie by mohla být zajímavou aplikační oblastí kvantové mechaniky.

- Walter Hückel, organický CH.

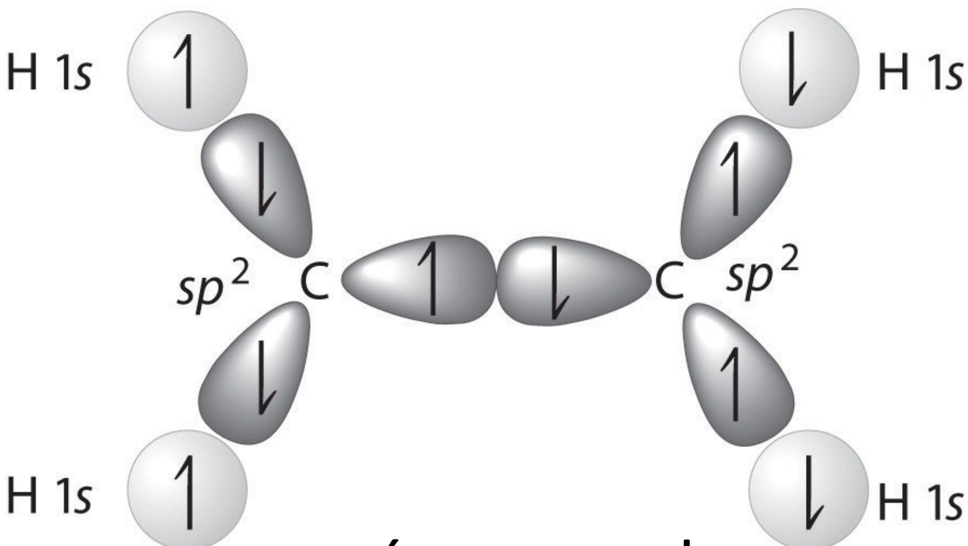
Zřejmě zmínil nevyřešené problémy S a R:

omezená rotace kolem vazby C=C

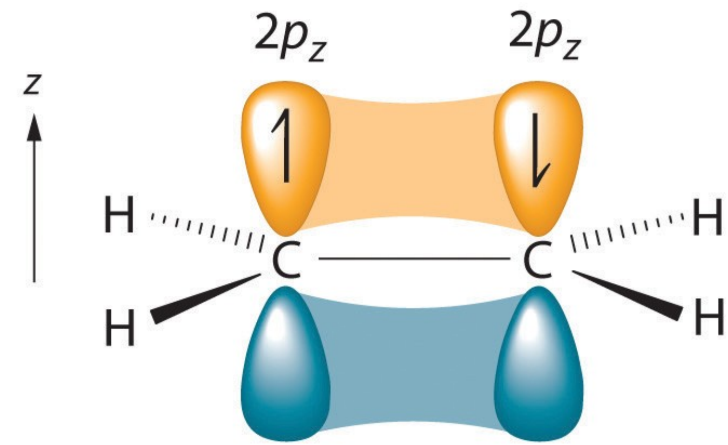
souvislosti mezi vazbami v O_2, HCOH, C_2H_4

problém C_6H_6

Současný pohled na vazby v C_2H_2



systém σ vazeb

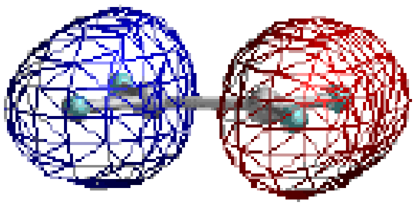


π vazba

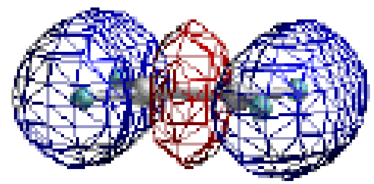
Jak to, že můžeme separovat σ a π elektrony?
Jak tento popis vazeb vyplývá z kvantové mechaniky?

První postulát kvantové mechaniky

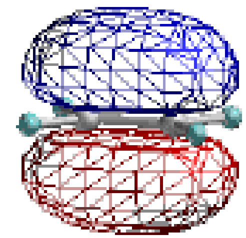
Stav systému je zcela určen vlnovou funkcí Ψ souřadnic všech částic a času.



2



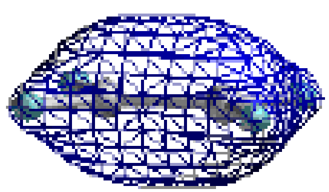
4



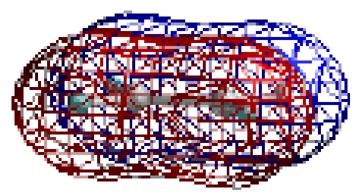
6

HOMO

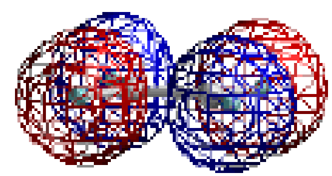
Obsazené molekulové orbitaly ethylenu.



1



3



5

Celkovou Ψ lze aproximovat jako tzv. antisymetrizovaný **součin těchto jednoelektronových vlnových funkcí**.

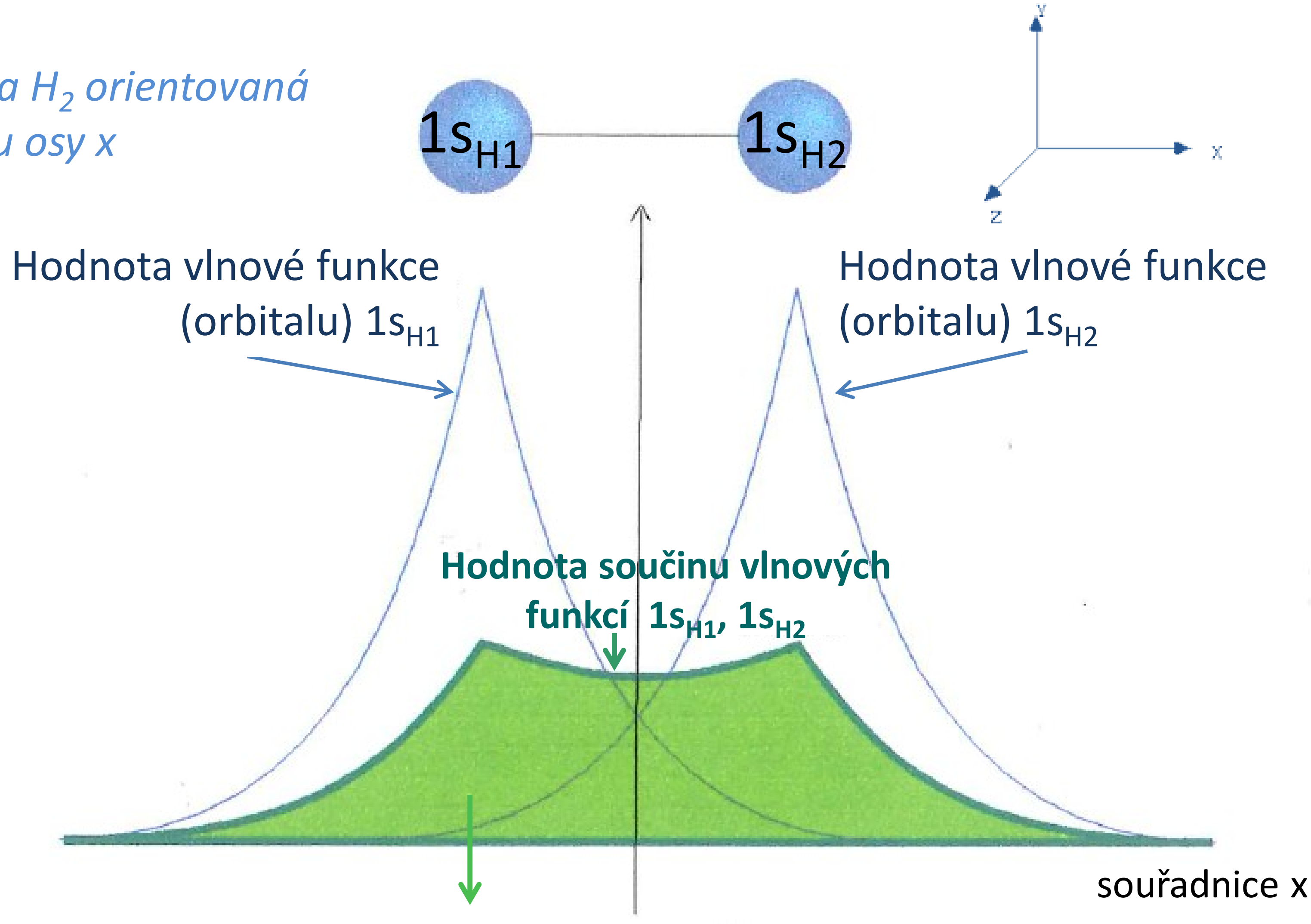
Jak se molekulové orbitaly hledají?

Metodou Molecular Orbitals as Linear Combinations of Atomic Orbitals (MO-LCAO).

Základním předpokladem pro výskyt dvou AO v rámci jediného MO je jejich tzv. *překryv.*

Překryv dvou atomových orbitalů 1*s*

Molekula H_2 orientovaná ve směru osy x



Plocha pod křivkou odpovídá hodnotě tzv. překryvového integrálu orbitalů $1s_{H1}$, $1s_{H2}$

Zápis překryvového integrálu

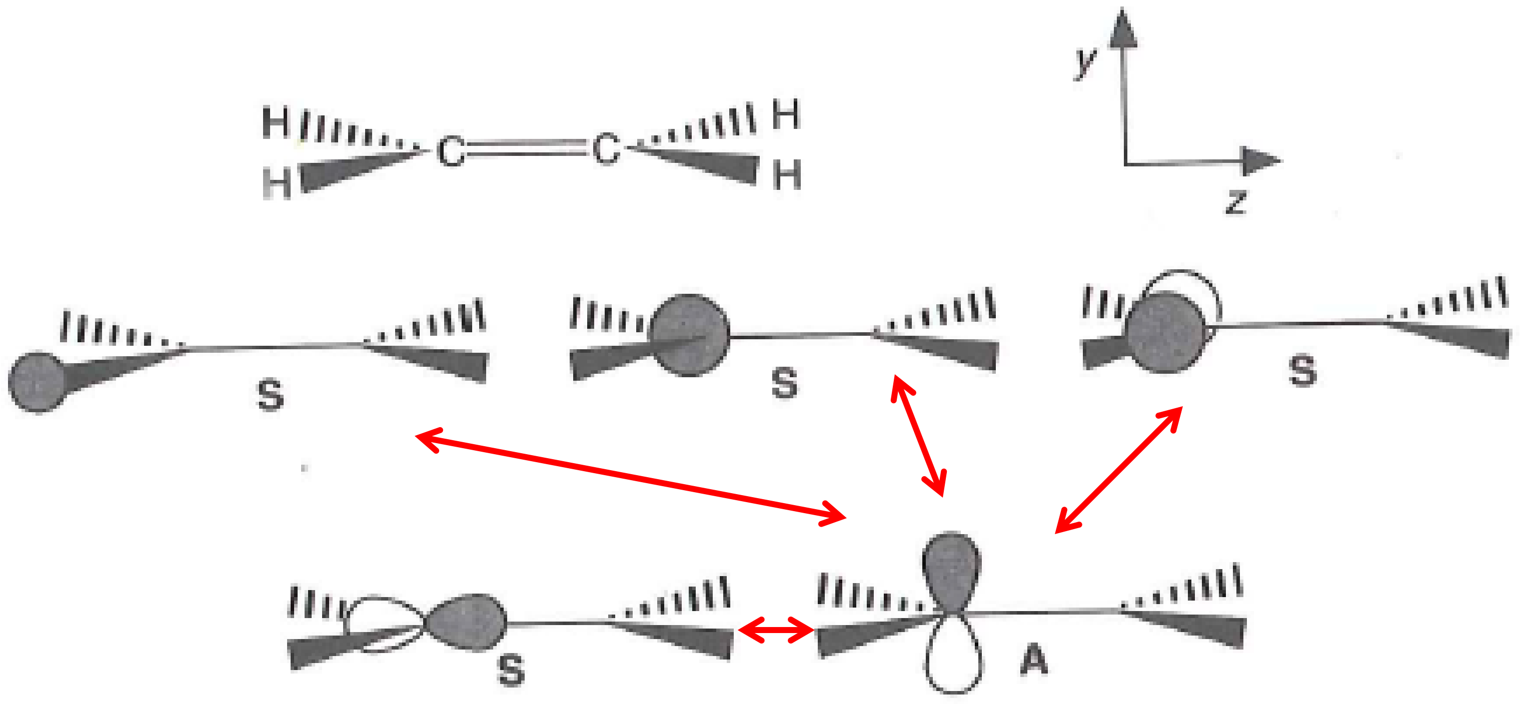
Pro dva atomové orbitaly v jednom rozměru:

$(\qquad)$ $(\;)$

Analogicky se překryv definuje ve 3D-prostoru.

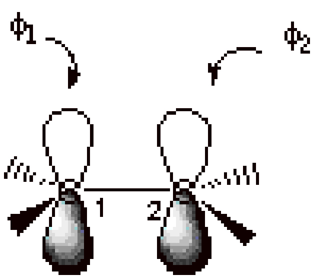
Diracova symbolika pro zápis překryvu: $\langle \quad | \quad \rangle$

Symetrie AO uhlíku a vodíku vůči zrcadlení v rovině molekuly



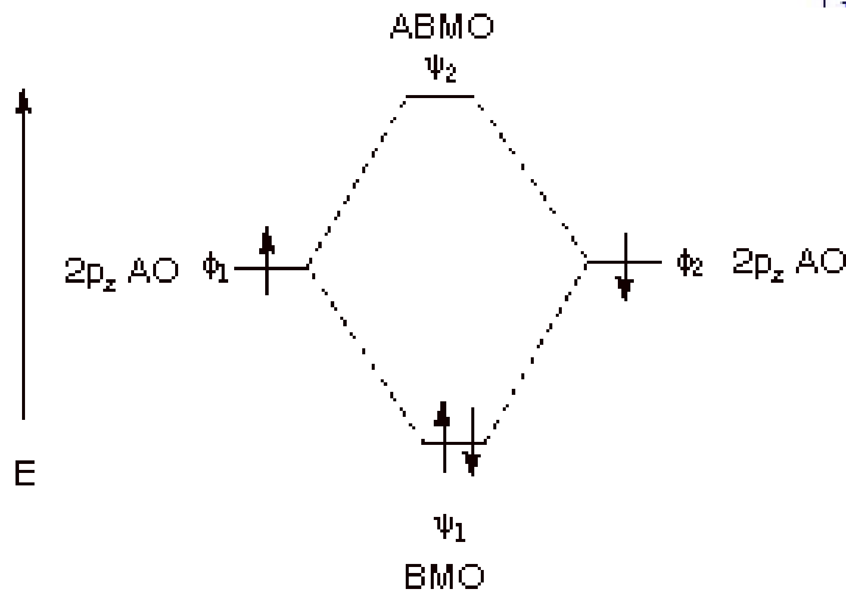
Dvojice AO s nulovým překryvem, tj. dvojice tzv. navzájem orthogonálních AO.

Vznik π-MO v ethylenu lineární kombinací dvou orbitalů p_z



Tzv. sekulární determinant a energie

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$



V Hückelově metodě klademe:
S_{ii}=1, S_{ij}=0, H_{ii}=α, H_{ij}=β pro sousední atomy,
H_{ij}=0 jinak

Application to Ethylene (C_2H_4)

Secular Determinant and Energies

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Put in Hückel matrix elements

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Divide all terms by β and define x by $x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$