

Obyčejná Hückelova metoda: Komentář, zadání úloh a nastavení

Podle Jeremy K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, New York & Oxford, 1995

a John P. Lowe, *Quantum Chemistry (Third Edition)*, Elsevier, 2006.

1. Podstata a fyzikální předpoklady Obyčejné Hückelovy metody

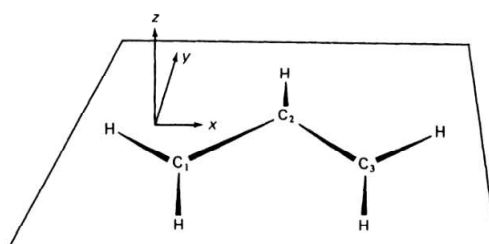
Hladiny energie planárních molekul s konjugovanými dvojnými vazbami lze hledat (obdobně jako u molekuly typu H_2) metodou Molecular Orbitaly as Linear Combinations of Atomic Orbitaly MO-LCAO). Extrémně zjednodušenou variantou metody MO-LCAO je takzvaná Obyčejná Hückelova metoda, která lze použít za následujících předpokladů:

- Symetrie: Jedná se o planární molekuly
- Separovatelnost σ a π elektronů: Lze navzájem oddělit popis elektronů obsazujících orbitaly symetrické (σ) a popis elektronů obsazujících orbitaly antisymetrické (π) vzhledem k rovině molekuly.
- Nezávislost π elektronů: Předpokládá se, že kvantově-mechanický předpis pro výpočet energie systému (tzv. operátor energie, Hamiltonián) lze rozdělit na na sobě navzájem nezávislé příspěvky od jednotlivých elektronů.

2. Sestavení tzv. Hückelova determinantu a nalezení vlastních hodnot energie: acyklické molekuly.

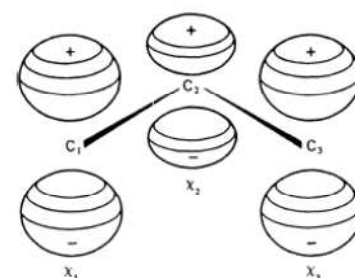
2.1 Příklad pro allylový radikál:

a. Molekula



b. Identifikace báze.

Pro každý orbital uhlíku volíme 1 atomový orbital (AO), a sice orbital $2p$ kolmý k rovině molekuly. Bázi potom tvoří tříprvková množina $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3\}$



c. Hückelův determinant

zjednodušuje tzv. sekulární determinant v případě molekuly C_3H_5 na tvar na obrázku vpravo.

Veličina α odpovídá energii elektronu v některém z AO χ_1, χ_2, χ_3 , který zůstává v tomto AO, ale vnímá potenciál od všech jader a elektronů molekuly.

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

Veličina β popisuje energii překryvového náboje mezi konkrétní dvojicí AO. Tato veličina je vždy záporná.

Neznámá E vyjadřuje hledané hodnoty energie jednotlivých molekulových orbitalů.

Nulové prvky determinantu: Interakce jiných než sousedních atomů Hückelova metoda zanedbává.

d. **Zjednodušení Hückelova determinantu substitucí.**

Vydělením celého determinantu veličinou β a položením dostáváme tvar vpravo.

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

2.2 Cvičení – allylový radikál:

Nalezněte hodnoty x , pro něž je hodnota Hückelova determinantu pro allyl rovna nule.

Určete z nich příslušné hodnoty energie, E .

Hladiny energie znázorněte na škále rostoucí zdola nahoru a nakreslete jejich obsazení v základním stavu splňující výstavbový princip pro celkový počet elektronů 3 (neutrální radikál), 4 (anion), a 2 (kation).

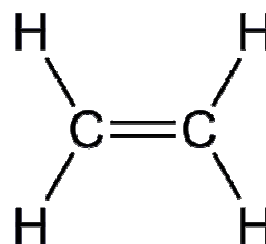
2.3 Cvičení – ethylen:

Sestavte Hückelův determinant pro molekulu C_2H_2 , ethylen.

Nalezněte hodnoty x , pro něž je hodnota Hückelova determinantu pro allyl rovna nule.

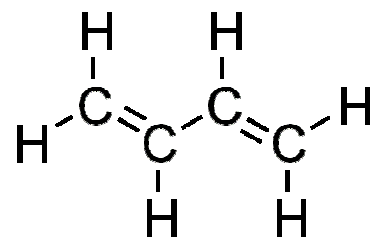
Určete z nich příslušné hodnoty energie, E .

Hladiny energie znázorněte na škále rostoucí zdola nahoru a nakreslete jejich obsazení v základním stavu



2.4 Cvičení – butadien:

Aplikujte postup popsaný výše na molekulu 1,3 butadienu, C_4H_6 .



3. Výpočet koeficientů AO v jednotlivých MO

3.1 Ukázka postupu na příkladu allylového radikálu.

Výpočet koeficientů se provádí v případě molekuly C_3H_5 řešením soustavy homogenních rovnic pro koeficienty c_1 , c_2 a c_3 bázevých AO

. Tj. koeficienty neznámých c_1 , c_2 a c_3

jsou sloupce příslušného Hückelova determinantu, do něž postupně dosadíme za jednotlivé kořeny x .

$$c_1x + c_2 = 0$$

$$c_1 + c_2x + c_3 = 0$$

$$c_2 + c_3x = 0$$

3.2 Cvičení pro allylový radikál.

Nalezněte trojice c_1 , c_2 a c_3 pro všechny dříve vypočtené hodnoty x v případě allylového radikálu, C_3H_5 . MO schematicky zakreslete.

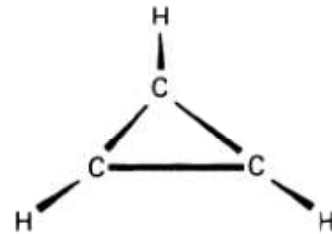
4. Sestavení Hückelova determinantu a nalezení vlastních hodnot energie pro cyklické molekuly.

4.1 Příklad postupu pro C_3H_3 .

V případě cyklických molekul je jedinou odlišností postupu fakt, že více atomů je navzájem sousedních, tj. některé dříve nulové prvky determinantu jsou nyní nahrazeny parametrem β .

Příklad vpravo ukazuje Hückelův determinant pro molekulu C_3H_3 .

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \quad x^3 + 2 - 3x = 0$$



4.2 Výpočet energií pro C_3H_3 .

4.3 Sestavení determinantu a výpočet energií pro další molekuly:

