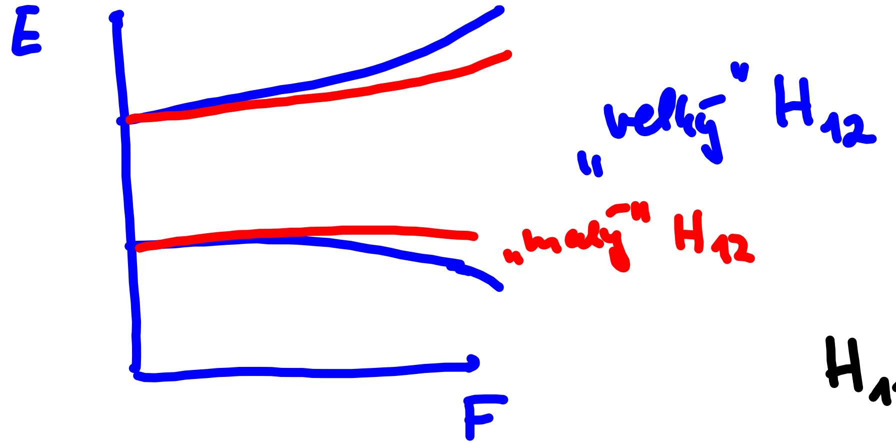
Ad <u>polarizovatelnost H</u> [Doplnění k Př. a cv. 1]



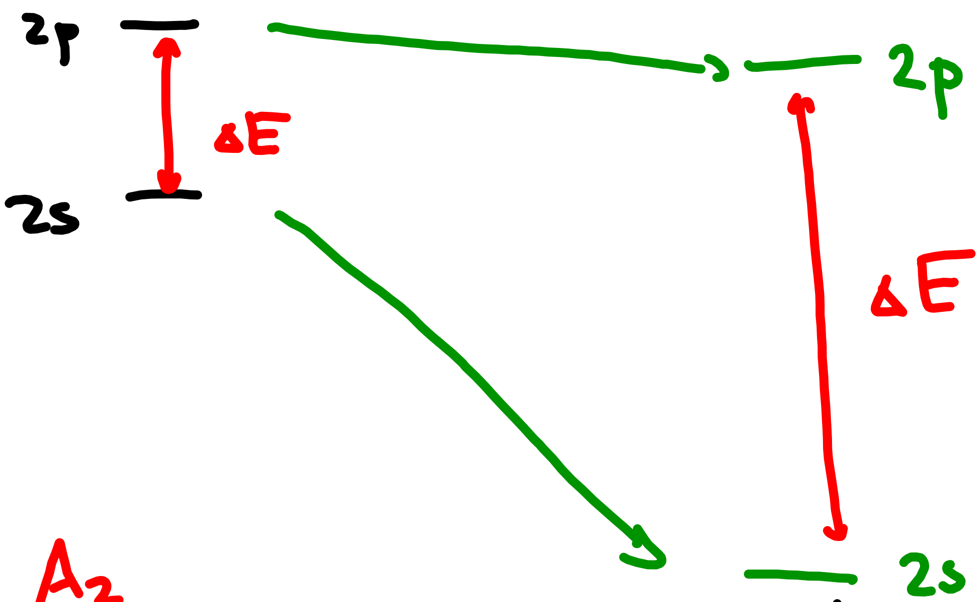
$H_{12} \propto$ míře toho, jak do orbitaly 1s, $2p_z$ „radiálně potkávají" v prostoru

Jak si představit PT v „potkávání se" AO ?

↓

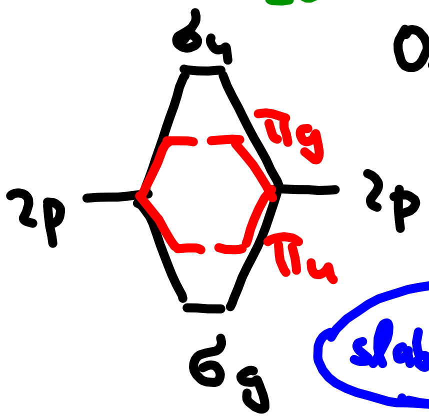
Pomůže pohled na energie → na relativní energie $1s, 2p_z$ (H)

E 2s vs. 2p pro Li, Be, B, C, N, O, F, Ne ?



A_2

C_2, N_2



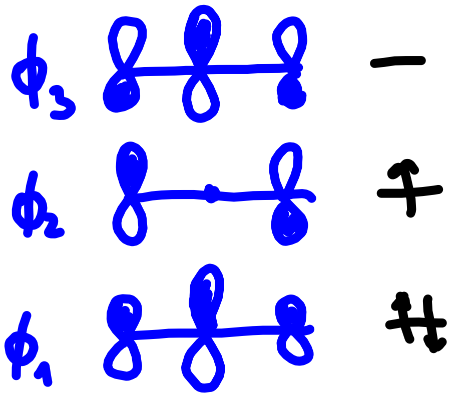
O_2, F_2, Ne_2^+

silná s-p interakce

slabá s-p inter.

2.1 Distribuce náboje z HMO

Allylový radikál



Prostorová část VF:

$$\Psi_\pi = \phi_1(1)\cdot\phi_1(2)\cdot\phi_2(3)$$

[VF ve tvaru součinu]

$$\Psi_\pi^2(1,2,3)\,dv(1)\,dv(2)\,dv(3) =$$

$$= \phi_1^2(1)\,\phi_1^2(2)\,\phi_2^2(3)\,dv(1)\,dv(2)\,dv(3)$$

Pravděpodobnost, že SOUČASNĚ el. 1 bude v dv(1)

el. 2 bude v dv(2)

el. 3 bude v dv(3)

dv

$$\rho = \phi_1^2 + \phi_1^2 + \phi_2^2$$

↓

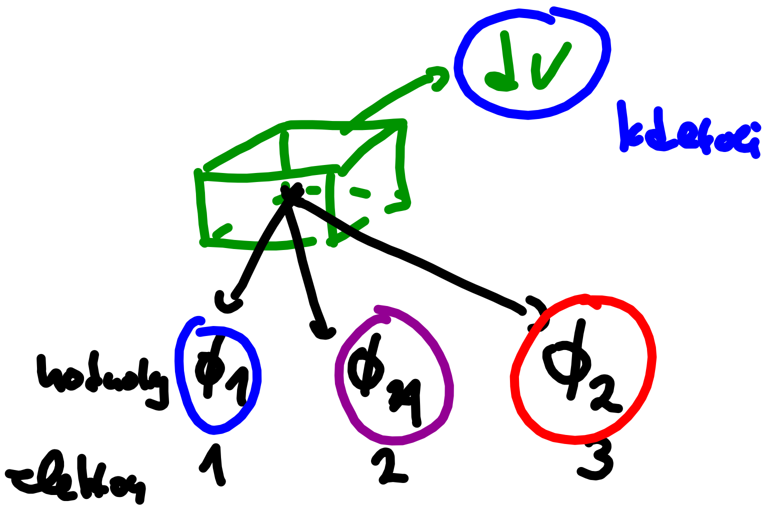
hust. pr. nal.

H. pravdip., že v daném V elementu najdu NĚJAKÝ elektron

$$\rho = 2\underbrace{\phi_1^2} + \underbrace{\phi_2^2}$$

↓

Jednoelektronová funkce hustoty



$$\phi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$$

$$\phi_1^2 = \frac{1}{4}\chi_1^2 + \frac{1}{2}\chi_2^2 + \frac{1}{4}\chi_3^2 + 2\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1\chi_2 + 2\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\chi_1\chi_3 + 2\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{2}\chi_2\chi_3$$

Cvičení 2.1 Vypočtěte P_{13} pro cyklopropenylový radikál, s využitím dat z obrázku Fig 8-7.

π - vaz. řád $C_1 - C_3$ 3 elektrony

Řešení: $i=1$ $j=3$

$\uparrow \ldots \frac{1}{2}\bar{e}$

$\phi_2 \; \uparrow \quad \phi_3'' \; \uparrow$

$\phi_1 \; \uparrow\downarrow$

$2\bar{e} \ldots \phi_1$

$\frac{1}{2}\bar{e} \ldots \phi_2 \qquad \frac{1}{2}\bar{e} \ldots \phi_3''$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_3$$

c_{11}, c_{31}

$$q_i = \sum_{k=1}^{\text{všechny MO}} n_k \, c_{ik} \, c_{jk} =$$

$k=1 \qquad k=2 \qquad k=3$

$$= \underbrace{2\, c_{11}\, c_{31}}_{(\phi_1)} + \underbrace{\frac{1}{2} c_{12}\, c_{32}}_{(\phi_2)} + \underbrace{\frac{1}{2} c_{13}\, c_{33}}_{(\phi_3'')}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3$$

$$\phi_2^2 = \frac{1}{2}\chi_1^2 + \frac{1}{2}\chi_3^2 - \frac{2}{2}\chi_1\chi_3$$

Pro el 1 v ϕ_1 je celková pravd. nalezení $= 1$

$$1 = \int \phi_1^2 \, dv = \frac{1}{4}\overbrace{\int \chi_1^2 \, dv}^{1} + \frac{1}{2}\overbrace{\int \chi_2^2 \, dv}^{1} + \frac{1}{4}\overbrace{\int \chi_3^2 \, dv}^{1}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{C_1 - C_2}\underbrace{\int \chi_1\chi_2 \, dv}_{0 / S_{12}} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{C_2 - C_3}\underbrace{\int \chi_2\chi_3 \, dv}_{0 / S_{23}} + \frac{1}{2}\underbrace{\cancel{\int \chi_1\chi_3} \, dv}_{0}$$

integrace přes celý prostor

$$= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = 1$$

jednoho

Atomové π-elektronové hustoty díky elektronu ve ϕ_1 jsou $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ na C_1, C_2, C_3

Nyní vybereme z integr. výrazu naopak členy

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{\int \chi_1\chi_2\,dv}_{S_{12}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{\int \chi_2\chi_3\,dv}_{S_{23}}$$

$S_{12} = S_{23} = S_{ij}$

i,j sousední at.

příspěvek náboj na vazbě e_1-e_2 díky el 1 ve ϕ_1

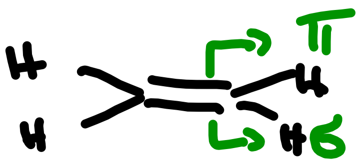
pří. n. na vazbě e_2-e_3

— $\|$ — díky el 1,2 ve ϕ_1: $\frac{2\cdot 1}{\sqrt{2}} = \frac{2}{\sqrt{2}} =$ (platí pro c_1-c_2 i c_2-c_3)

$= \sqrt{2} \doteq 1{,}414$

π-vaz.ř.: $\frac{1{,}414}{2} = 0{,}707$

el 3 ϕ_2 ... nevazebný



(ethylen)

π-vaz.ř. = 1

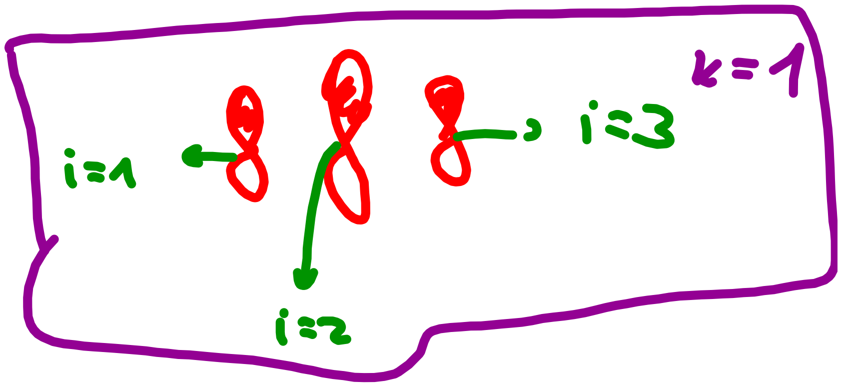
Definice Celková π-elektronová hustota q_i na atomu i je definována jako:

$$q_i = \sum_{k}^{\text{všechny MO}} n_k \, c_{ik}^2$$

n_k – obsazovací číslo

ATOMY i

MO . . . . k



Často nás zajímá distribuce π-elektronů NA VAZBÁCH.

Definice π-vazebný řád, P_{ij}, definujeme jako mezi nejbližšími sousedními atomy

$$P_{ij} = \sum_{i}^{\text{all MOS}} n_k \underbrace{c_{ik}\, c_{jk}}$$

smíšené členy se násobí 2 ma,

ale nakonec jsou děleni 2ma

Přestávka do 10:53.

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + 0\cdot\chi_3$$

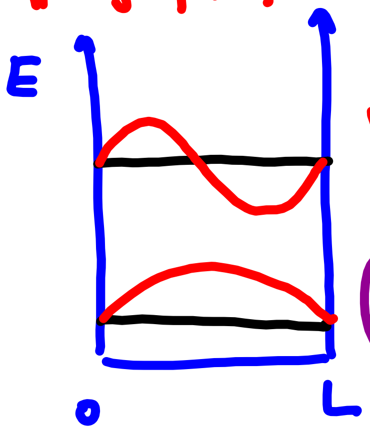
$$c_{12} \qquad c_{32}$$

$$\phi_3'' = \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 - \frac{2}{\sqrt{6}}\chi_3$$

$$c_{13} \qquad c_{33}$$

Cvičení 2.2 Uvažujte částici v jámě se zešikmeným potenciálem:

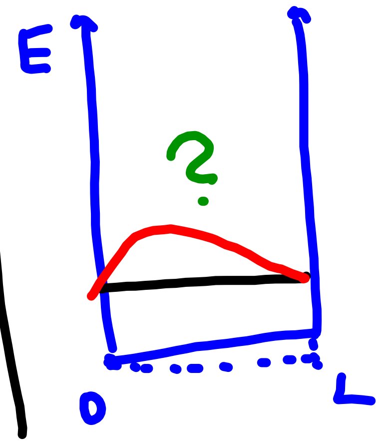
„Obyčejná jáma"



$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{2\pi x}{L} \qquad E_2 = \frac{4h^2}{8mL^2}$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{\pi x}{L} \qquad E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

„zešikmená jáma"



Zkušební funkci pro porušenou jámu (a základní stav) uvažujte

$$\boxed{\phi = \sqrt{0{,}9}\cdot\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\cdot\psi_2}$$

(a) Ověřte, že ϕ je normovaná, tj. $\int \phi^2 dV = 1$.

(b) Vypočtěte střední hodnotu kin. energie pro „zešikmenou jámu", je-li č. ve stavu $\boxed{\phi}$

$$\int \phi^* \hat{T} \phi \, dV$$

(a) Normování VF (bez kompl. sdružení)

$$1 = \int \phi^2 dv = \int \left(\sqrt{0{,}9}\,\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,\psi_2\right)^2 dv =$$

$$= 0{,}9 \underbrace{\int \psi_1^2 dv}_{1} + 0{,}1 \underbrace{\int \psi_2^2 dv}_{1} +$$

$$+ 2 \cdot \sqrt{0{,}9 \cdot 0{,}1} \underbrace{\int \psi_1 \psi_2 dv}_{=0} =$$

$$= 0{,}9 + 0{,}1 + 0 = \underline{\underline{1}}$$

b) $\int (\sqrt{0{,}9}\,\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,\psi_2)\,\hat{T}(\sqrt{0{,}9}\,\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,\psi_2)\,dv =$

$\int (\sqrt{0{,}9}\,\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,\psi_2)\cdot(\sqrt{0{,}9}\,\hat{T}\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,\hat{T}\psi_2)\,dv =$

$= \int (\sqrt{0{,}9}\,\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,\psi_2)\cdot(\sqrt{0{,}9}\,E_1\psi_1 + \sqrt{0{,}1}\,E_2\psi_2)\,dv =$

$= \sqrt{0{,}9}\sqrt{0{,}9}\int \psi_1 E_1 \psi_1\,dv + \sqrt{0{,}9}\sqrt{0{,}1}\int \psi_1 E_2 \psi_2\,dv +$
$+ \sqrt{0{,}1}\sqrt{0{,}9}\int \psi_2 E_1 \psi_1\,dv + \sqrt{0{,}1}\sqrt{0{,}1}\int \psi_2 E_2 \psi_2\,dv =$

$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$

$\hat{T}\psi = E_{kin}\psi \rightarrow$ up.1 $\hat{H} = \hat{T}$ $\quad \hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$

$= 0{,}9\,E_1 \underbrace{\int \psi_1\psi_1\,dv}_{1} + \sqrt{0{,}09}\,E_2 \underbrace{\int \psi_1\psi_2\,dv}_{0} + \sqrt{0{,}09}\,E_1 \underbrace{\int \psi_2\psi_1\,dv}_{0} +$

$+ 0{,}1\,E_2 \underbrace{\int \psi_2\psi_2\,dv}_{1} = 0{,}9\,E_1 + 0{,}1\,E_2 =$

$= 0{,}9\,\frac{h^2}{8mL^2} + 0{,}1\,\frac{4h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}(0{,}9\cdot 1 + 0{,}1\cdot 4) = \frac{1{,}3\,h^2}{8mL^2}$