

---

# CHEMIA KWANTOWA

MONIKA MUSIAŁ

METODA HÜCKLA

Ćwiczenia

- *Metoda Hückla*
- 

## Związki organiczne zawierające układy $\pi$ -elektronowe

- Sprzężony układ wiązań podwójnych:  
-C=C-C=C-C=C-C=C-
- Skumulowany układ wiązań podwójnych:  
-C=C=C=C-
- Izolowany układ wiązań podwójnych:  
-C=C-C-C=C-

- Metoda Hückla

---

## Węglowodory ze sprzężonym układem wiązań podwójnych

W metodzie Hückla zakładamy, że każdy atom węgla daje do układu zdelokalizowanych wiązań  $\pi$  po jednym elektronie typu  $2p_z$ . Elektrony te traktujemy jako wzajemnie niezależne i każdemu z nich przypisujemy jednoelektronową funkcję falową – orbital molekularny.

Ponumerujmy atomy węgla od 1 do  $2n$  i przypiszmy każdemu z nich orbital atomowy  $2p_z$  (oznaczany przez  $\phi_r$ ). Wówczas orbital molekularny  $\psi$  możemy zapisać:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_{2n}\phi_{2n} = \sum_{r=1}^{2n} c_r\phi_r$$

- *Metoda Hückla*

---

W metodzie Hückla wprowadzamy założenia upraszczające dotyczące całek typu  $H_{rs}$  i  $S_{rs}$ :

- wszystkie **całki kulombowskie**, tzn. całki typu:

$$H_{rr} = \int \phi_r \hat{H} \phi_r d\tau$$

są sobie równe i oznaczamy je przez  $\alpha$ , czyli

$$H_{rr} = \alpha$$

- **całki rezonansowe**, tzn. całki typu  $H_{rs}$  dla  $r \neq s$  są równe w przypadku atomów bezpośrednio związanych ze sobą i oznaczają się je przez  $\beta$ ; dla atomów  $r$  i  $s$  nie sąsiadujących ze sobą zakładamy, że są one równe zero

$$H_{rs} = \beta \quad r, s \text{ sąsiednie}$$

$$H_{rs} = 0 \quad r, s \text{ nie sąsiednie}$$

- *Metoda Hückla*

---

- orbitale atomowe  $\phi_r$  tworzą układ ortonormalny, czyli są znormalizowane i wzajemnie ortogonalne, tzn.:

$$S_{rs} = \int \phi_r \phi_s d\tau = \delta_{rs}$$

Układ równań sekularnych z metody Ritza w tym przypadku znacznie się upraszcza wskutek powyższych założeń i przyjmuje postać:

$$\sum_{s=1}^{2n} c_s (H_{rs} - \epsilon \delta_{rs}) = 0$$

a wyznacznik sekularny jest postaci:

$$\det(H_{rs} - \epsilon \delta_{rs}) = 0$$

- *Metoda Hückla*
- 

## ROZWIĄZUJEMY UPROSZCZONE RÓWNANIE MACIERZOWE

$$HC = CE$$

$$C^T C = 1$$

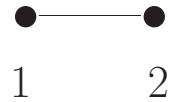
---

<http://zcht.mfc.us.edu.pl/~mm>

- *Metoda Hückla*

---

## ETYLEN



$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

$$c_1(\alpha - \epsilon) + c_2\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - \epsilon) = 0$$

Dzieląc powyższe równania przez  $\beta$  oraz wprowadzając oznaczenie

$$x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$$

otrzymujemy układ równań postaci:

$$c_1x + c_2 = 0$$

$$c_1 + c_2x = 0$$

- *Metoda Hückla*

---

Warunkiem rozwiązalności tegoż układu równań jest znikanie wyznacznika:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0$$

czyli  $x_1 = -1$  i  $x_2 = 1$

a  $\epsilon_1 = \alpha + \beta$        $\epsilon_2 = \alpha - \beta$

---

<http://zcht.mfc.us.edu.pl/~mm>



- *Metoda Hückla*

---

Znajdźmy teraz postać orbitali molekularnych odpowiadających tym energiom (czyli obliczmy współczynniki LCAO):

dla  $\epsilon_1$  czyli dla  $x_1 = -1$  otrzymujemy:

$$-c_1 + c_2 = 0 \quad \text{czyli} \quad c_1 = c_2$$

Aby wyznaczyć wartości liczbowe współczynników musimy skorzystać z warunku normalizacji orbitali molekularnych:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

czyli

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- *Metoda Hückla*

---

Orbitale molekularne numerujemy w kolejności energetycznej począwszy od orbitali o najniższej energii. Dla współczynników LCAO wprowadzamy podwójne indeksy, tzn. zapisujemy je jako:

$c_{ri}$  — indeks ten odpowiada numerowi orbitalu molekularnego  
|  
indeks ten odpowiada numerowi atomu (orbitalowi atomowemu)

Przy takich oznaczeniach pierwszy orbital molekularny możemy zapisać jako:

$$\psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

Analogicznie obliczając współczynnik dla pierwiastka  $x_2 = 1$ , otrzymujemy następującą postać drugiego orbitalu molekularnego:

$$\psi_2 = c_{12}\phi_1 - c_{22}\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

- *Metoda Hückla*

---

Dwa elektrony  $\pi$  w etylenie mają więc do dyspozycji dwa poziomy energetyczne. Na każdym z nich mogą znaleźć się maksymalnie dwa elektrony.

W stanie podstawowym obsadzony jest oczywiście poziom o najniższej energii. Wobec tego w stanie podstawowym etylenu elektrony  $\pi$  znajdują się na poziomie o energii  $\epsilon_1$ , czyli w stanie opisywanym orbitalem molekularnym  $\psi_1$ .

---

<http://zcht.mfc.us.edu.pl/~mm>

- *Metoda Hückla*

---

## BUTADIEN



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

Podstawiając:  $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$

otrzymamy:

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

- *Metoda Hückla*
- 

## Ważne wielkości (dla układów zamkniętopowłokowych)

- **populacja  $\pi$ -elektronowa**,  $q_r$  (niesie informację o gęstości elektronów  $\pi$  wokół centrum  $r$ ):

$$q_r = 2 \sum_{i=1}^n c_{ri}^2$$

- **rząd wiązania**,  $p_{rs}$  (niesie informację o mocy wiązania między centrami  $r$  i  $s$ ):

$$p_{rs} = 2 \sum_{i=1}^n c_{ri}c_{si}$$

sumowanie przebiega po orbitalach zajętych.