

Hückelmetoden.

Litteratur: Atkins, P. & Jones, L. *Chemical principles* 4:e uppl. W.H. Freeman, New York, 2007.

Vågfunktionerna som uppfyller Schrödingerekvationen (A&J sid. 17)

$$\mathbf{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1)$$

innehåller i princip all information för en fullständig beskrivning av en molekyls egenskaper. En enkel metod för att approximativt lösa (1) för plana, konjugerade kolväten utvecklades på 1930-talet av den tyske fysikern Erich Hückel (1896-1980).

Hückelmetoden räknar ut molekylorbitaler (Ψ_n , vågfunktioner för en elektron) som är kombinerade av kolvätets $C2p_z$ -orbitaler (kolskelettet antas ligga i xy -planet). Dessa molekylorbitaler byter tecken om de speglas i molekylens plan och benämns därför π -orbitaler i analogi med beteckningarna för diatomära molekyler (A&J sid. 119).

Om $C2p_z$ -orbitalen på kolatom nr. i betecknas ψ_i kan molekylorbital nr. n skrivas som

$$\Psi_n = c_{1n}\psi_1 + c_{2n}\psi_2 + c_{3n}\psi_3 + \dots \quad (\text{jfr med Eq. 4, sid. 122 i A\&J}) \quad (2)$$

När $C2p_z$ -orbitalerna är givna är en vektor med *koefficienterna* för deras bidrag tillräckligt för att fullständigt specificera molekylorbitalen:

$$\mathbf{c}_n = [c_{1n}; c_{2n}; c_{3n}; \dots] \quad (3)$$

Hückelmetoden antar att både molekylorbitaler och $C2p_z$ -orbitaler är normerade och ortogonala, vilket leder till att koefficientvektorn ska ha längden 1 (transponat betecknas T):

$$\mathbf{c}_n^T \mathbf{c}_n = 1 \quad (4)$$

I ett konjugerat kolväte är det π -orbitaler som ligger högst i energi bland de besatta molekylorbitalerna, och de är därför de som i första hand är inblandade i kemiska reaktioner och i absorptionen av UV eller synligt ljus.

Enligt Hückel är det viktigaste bidraget till π -orbitalens energi E_n växelverkan mellan $C2p_z$ -orbitaler på atomer som är bundna till varandra. Alla andra bidrag antas antingen vara konstanta, och därmed oberoende av molekylorbitalens utseende, eller så små att de kan försummas. Varje par av $C2p_z$ -orbitaler på de sammanbundna atomerna i och j ger ett bidrag som är proportionellt mot produkten av deras koefficienter (effekter av olika bindningslängd försummas). Summan av bidragen ger π -orbitalenergin E_n :

$$E_n = -\beta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_{in} c_{jn} \delta(i-j) \quad (5)$$

där $\delta(i-j) = 1$ om i och j är bundna och $\delta(i-j) = 0$ om de inte är bundna till varandra. N är antalet $C2p_z$ -orbitaler och β är en energienhet. Ekvation 5 kan uttryckas som en matrisekvation:

$$(E_n/\beta) = \mathbf{c}_n^T \mathbf{H} \mathbf{c}_n \quad (5)$$

där Hückelmatriisen \mathbf{H} är en symmetrisk $N \times N$ matris, som är noll överallt utom där atomerna nr i och j är bundna till varandra då elementen $H_{ij} = H_{ji} = -1$.

Antag att \mathbf{u}_n är en egenvektor till \mathbf{H} med egenvärdet ϵ_n :

$$\mathbf{H} \mathbf{u}_n = \mathbf{u}_n \epsilon_n \quad \epsilon_1 < \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_N \quad (6)$$

\mathbf{H} är en symmetrisk matris och har N ortogonala egenvektorer \mathbf{u}_n . En godtycklig vektor \mathbf{c}_k kan uttryckas som en linjärkombination av de ortogonala egenvektorerna, som exempel kan vi ta \mathbf{u}_1 och \mathbf{u}_2 :

$$\mathbf{c}_k = a\mathbf{u}_1 + b\mathbf{u}_2 \quad (\text{Om } a^2 + b^2 = 1 \text{ blir även } \mathbf{c}_k \text{ normerad om } \mathbf{u}_1 \text{ och } \mathbf{u}_2 \text{ är det})$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_k = a\mathbf{u}_1\varepsilon_1 + b\mathbf{u}_2\varepsilon_2 \rightarrow (E_k/\beta) = \mathbf{c}_k^T \mathbf{H}\mathbf{c}_k = a^2\varepsilon_1 + b^2\varepsilon_2$$

Eftersom $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_N$ betyder det att energin E_k är lägst om $b = 0$ och $\mathbf{c}_k = \mathbf{u}_1$. Egenvektorn \mathbf{u}_1 med det mest negativa egenvärdet ε_1 är alltså den koefficientvektor som ger den *lägsta* π -orbitalenergin $E_1 = \beta\varepsilon_1$. På samma sätt kommer man fram till att \mathbf{u}_2 är den mot \mathbf{u}_1 ortogonala koefficientvektor som ger den *näst lägsta* π -orbitalenergin osv. Det är alltså egenvektorer till matrisen \mathbf{H} som ger oss koefficienterna till de molekylorbitaler, som gör det möjligt att beskriva molekylens grundtillstånd med så låg energi som möjligt.

Hückelmodellens styrka ligger i att den, trots sina drastiska förenklingar, ger en god beskrivning av var noderna (teckenväxlingarna) i molekylorbitalerna finns, och därmed hur bindande och antibindande inslag är fördelade. Eftersom elektron-elektron-repulsionen försummas blir molekylorbital-energierna bara approximativa, men med $\beta = 10$ eV får man rätt storleksordning för beräkningar av absorptionspektra av större konjugerade kolväten som t.ex. karoten.

MatLab-övning.

Vi tar som exempel 1,3-butadien:



1 2 3 4

Atom 1 är bunden till atom 2, 2 till 3 osv, och det fixar man lätt med MatLab-kommandot `diag`, som i en kvadratisk matris av nollor lägger det första argumentets vektor längs överdiagonalen när det andra argumentet är 1:

```
M=diag(-ones([3,1]),1)
```

```
M =
```

```

0   -1   0   0
0    0  -1   0
0    0   0  -1
0    0   0   0
```

Hückelmatrisen H är ju symmetrisk eftersom 3 är bunden till 2, 2 till 1 osv, och det ordnar man genom att addera M ovan till sitt transponat:

```
>> H=M+M'
```

```
H =
```

```

0   -1   0   0
-1   0  -1   0
0   -1   0  -1
0    0  -1   0
```

H diagonaliseras sedan med kommandot `eig`:

```
>> [V E]=eig(H)
```

```
V =
```

```
-0.3717  -0.6015  -0.6015  -0.3717
-0.6015  -0.3717   0.3717   0.6015
-0.6015   0.3717   0.3717  -0.6015
-0.3717   0.6015  -0.6015   0.3717
```

```
E =
```

```
-1.6180    0    0    0
    0  -0.6180    0    0
    0    0   0.6180    0
    0    0    0   1.6180
```

Kolonnerna i egenvektormatrisen V är koefficientvektorer \mathbf{c}_n , och diagonalelementen i egenvärdesmatrisen E är de motsvarande molekylorbitalenergierna E_n . Man kan åskådliggöra molekylorbitalerna genom att på molekylens strukturformel rita cirklar med en radie proportionell mot koefficientens storlek och fylla i dem som har negativt tecken:



Notera att alla koefficienter i \mathbf{c}_1 har samma tecken. Det betyder att den lägsta molekylorbitalen enbart har bindande växelverknings mellan $C2p_z$ -orbitalerna.

För att visa att t.ex. \mathbf{c}_2 är en egenvektor och att den är ortogonal mot de övriga egenvektorerna, kan man utföra följande operationer:

```
>> c2=v(:,2)
```

```
c2 =
```

```
-0.6015
-0.3717
 0.3717
 0.6015
```

```
>> H*c2
```

```
ans =
```

```
 0.3717
 0.2298
-0.2298
-0.3717
```

```
>> ans./c2
```

```
ans =
```

```
-0.6180
-0.6180
-0.6180
-0.6180
```

```
>> c2'*v
```

```
ans =
```

```
 0.0000   1.0000   0.0000  -0.0000
```

Varje $C2p_z$ -orbital bidrar med en elektron, och dessa besätter parvis (en med upp- och en med nedspinn) de lägsta π -orbitalerna i molekylens grundtillstånd. Det betyder att HOMO (highest occupied molecular orbital) för butadien representeras av c_2 och LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) av c_3 . Energiskillnaden ΔE mellan deras energier är lika med energin för det ljuskvantum $h\nu$ som behövs för att excitera en elektron från HOMO till LUMO. Våglängden λ på ljuset som absorberas ges av $\lambda = c/\nu$.

Uppgifter:

- Använd Hückelmetoden på 1,3,5-hexatrien. Skissera de besatta π -orbitalerna i din labbok, och ange deras energier i β -enheter.
- Använd Hückelmetoden på bensen. Skissera de besatta π -orbitalerna i din labbok, och jämför med Figur 3.39 på sid. 122 i A&J. Ange deras energier i β -enheter och kommentera skillnader mot 1,3,5-hexatrien. Vilket kolväte är stabilast?

Tips! Ta matrisen H för hexatrien och sätt de båda elementen $(6,1)$ och $(1,6)$ till -1 .

- Använd Hückelmetoden för att räkna ut våglängden för excitationen HOMO-LUMO i karoten (sid. 126 i A&J. Hur många kolatomer ingår i kedjan av omväxlande dubbel- och enkelbindningar?). Sätt $\beta = 10$ eV.