

# Hückelova aproximace pro molekulu benzenu

**Termín zadání:** pondělí 4.12.2023

**Termín odevzdání:** ideálně do pátku **22.12.2023**

Hückelova aproximace je jednoduchý model pro určení energií molekulových orbitalů (tzv.  $\pi$ -orbitalů) některých organických molekul (u kterých se střídají dvojná a jednoduchá vazby jako u benzenu). Tato aproximace se může použít pro odhad stability těchto molekul. Je založena na metodě LCAO-MO (tj. na konstrukci molekulových orbitalů pomocí lineární kombinace atomových orbitalů), ovšem s dodatečnými podmínkami na maticové elementy hamiltoniánu v bázi atomových orbitalů a na překryvové integrály těchto orbitalů.

V případě molekuly benzenu (bodová grupa symetrie  $D_{6h}$ ) stačí pro vysvětlení vazby podle této aproximace uvažovat pouze  $p_z$  orbitály na atomech uhlíku (předpokládá se, že ostatní orbitály nejsou pro vazbu důležité; osu  $z$  ztotožníme s rotační osou  $C_6$  molekuly benzenu, která je rovinnou molekulou, jejíž uhlíky tvoří v základním stavu pravidelný šestiúhelník). Máme tedy bázi o šesti orbitalech, o které budeme předpokládat, že pro maticové elementy hamiltoniánu platí

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d^3x = \begin{cases} \alpha & \text{pro } i = j, \\ \beta & \text{pro } i \text{ sousedící s } j, \\ 0 & \text{v ostatních případech, použita Hückelova aproximace} \end{cases} \quad (1)$$

a pro překryvové integrály

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d^3x = \begin{cases} 1 & \text{pro } i = j, \\ 0 & \text{pro } i \neq j \end{cases} \quad \text{opět použita Hückelova aproximace.} \quad (2)$$

1. (4 body) Určete rozklad reducibilní reprezentace, jejíž bázi tvoří 6  $p_z$  orbitalů, na ireducibilní reprezentace.
2. (6 body) Pomocí symetrizačních (projekčních) operátorů odpovídajících těmto ireducibilním reprezentacím určete z těchto  $p_z$  orbitalů symetricky adaptovanou bázi.
3. (4 body) Pomocí této báze určete vlastní stavy a energie hamiltoniánu (1) a klasifikujte je podle ireducibilních reprezentací grupy  $D_{6h}$ .
4. (2 body) Na základě obdržených výsledků odhadněte, zda bude molekula benzenu stabilní, tj. zda-li je výsledná energie 6 elektronů posazených do určených molekulových orbitalů podle Pauliho vylučovacího principu nižší, než kdyby byly elektrony přímo v atomových orbitalech, tj. kdyby každému odpovídala energie  $\alpha$ .
5. (4 body) Kdybychom v molekule benzenu dva protilehlé atomy vodíku nahradili atomy deuteria, narušili bychom jeho symetrii. Určete grupu symetrie této deuterované molekuly a určete, do kterých ireducibilních reprezentací této grupy (jde o podgrupu grupy  $D_{6h}$ ) budou nyní patřit vlastní stavy hamiltoniánu (1), tj. určete rozklad příslušných ireducibilních reprezentací grupy  $D_{6h}$  při subdukci na grupu symetrie této deuterované molekuly.
6. (bonusových 10 bodů) Co předpovídá Hückelova aproximace ohledně stability cyklobutadienu, který by měl 4 atomy uhlíku umístěné ve vrcholech čtverce, v porovnání s benzenem? Bude vazbová energie cyklobutadienu větší nebo menší? Opět uvažujte pouze  $p_z$  orbitály na atomech uhlíku.