

Molekulové orbitály benzenu

Molekula benzenu je tvořena uzavřeným řetízem šesti atomů uhlíku, ke každému z nich je navázán jeden vodík. Pro jednoduchost budou použity vlastní funkce jednoelektronové úlohy, tedy ve tvaru lineární kombinace atomových orbitalů – LCAO, Hartree-Fockova aproximace.

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (1)$$

Proměnné c_i jsou určeny variačním výpočtem:

$$\delta \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \Rightarrow \delta \left[\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \epsilon \langle \psi | \psi \rangle \right] = 0 \quad (2)$$

V maticovém tvaru nabude výpočet tuto podobu:

$$\sum_{\nu} h_{\mu\nu} c_{\nu} - \epsilon \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu} = 0, \quad \mu, \nu = 1 \dots N, N = 6 \quad (3)$$

První je matice hamiltoniánu $h_{\mu\nu}$, druhá je matice překryvu $S_{\mu\nu}$. Zanedbáme matici překryvu ($S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$) a podle Hückelovy aproximace použijeme matici hamiltoniánu

$$h_{\mu\nu} = \epsilon \delta_{\mu\nu} + t(\delta_{\mu,\nu+1} + \delta_{\mu,\nu-1}) \quad (4)$$

Pro i . atom platí rovnice

$$(\epsilon - E)c_i + t(c_{i-1} + c_{i+1}) = 0 \quad (5)$$

Navíc platí okrajová podmínka pro uzavřený řetízek:

$$c_{N+1} = c_1 \Rightarrow c_7 = c_1 \quad (6)$$

V plném maticovém zápisu lépe vynikne, že jde o problém hledání vlastních hodnot:

$$\begin{pmatrix} \epsilon - E & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & \epsilon - E & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \epsilon - E & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & \epsilon - E & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \epsilon - E & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & \epsilon - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0 \quad (7)$$

Nahradíme-li pro přehlednost $x = \epsilon - E$, vyjde pro nulový determinant tato sekulární rovnice:

$$-4t^6 + 9t^4x^2 - 6t^2x^4 + x^4 = 0, \quad x \in \{-2t, -t, -t, t, t, 2t\} \quad (8)$$

Snadno lze vyjádřit energii, tj. $E = \epsilon - x$.

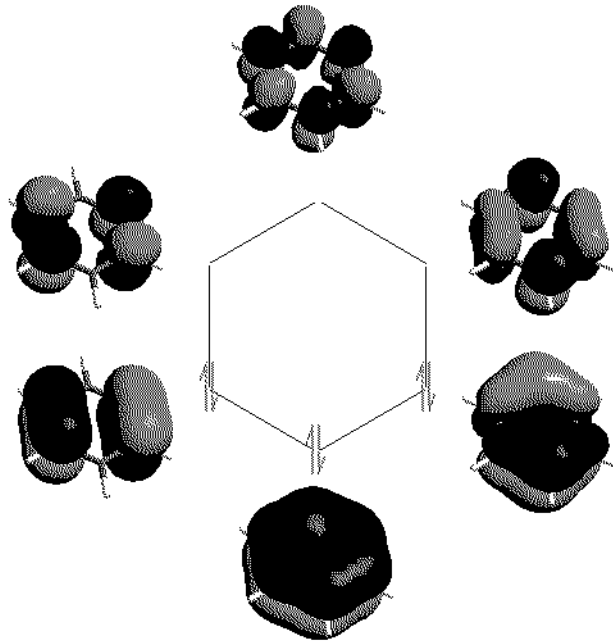
E_1	E_2, E_3	E_4, E_5	E_6
$\epsilon + 2t$	$\epsilon + t$	$\epsilon - t$	$\epsilon - 2t$

Nyní tedy známe (alespoň obecně) energetické hladiny molekulových orbitalů. Orbitalů je celkem šest, elektronů je rovněž šest, zaplněny proto budou v základním stavu pouze orbitály s energiemi E_1, E_2, E_3 .

Podle energetických hladin, vlastních hodnot, lze určit vlastní vektory, totiž vlnové funkce orbitalů vyjádřených podle vztahu 1.

$E_1 = \epsilon + 2t$	$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6$
$E_2 = E_3 = \epsilon + t$	$c_1 = -c_5 + c_6; c_2 = -c_5; c_3 = -c_6; c_4 = c_5 - c_6$
$E_4 = E_5 = \epsilon - t$	$c_1 = c_4 = -c_5 - c_6; c_2 = c_5; c_3 = c_6$
$E_6 = \epsilon - 2t$	$c_1 = c_3 = c_5 = -c_2 = -c_4 = -c_6$

Orbitály jsou znázorněny na obrázku. Hladiny $E_2 = E_3$ a $E_4 = E_5$ jsou degenerované a každé z nich odpovídá dvojice orbitalů pro $c_5 = c_6$ a $c_5 = -c_6$.



Obrázek 1: Molekulové orbitály benzenu.

Obrázek byl převzat z internetové stránky:
<http://user.mc.net/~buckeroo/ARSY.html>.