Hückel-Theorie

Von HF zurück zu LCAO

LCAO für H_2^+

- ein Elektron, $\mathbf{H}$ fest
- einmal diagonalisieren

$$\mathbf{H}\,\mathbf{c} = E\,\mathbf{S}\,\mathbf{c} \tag{41}$$

Hartree-Fock

- alle Elektronen, $\mathbf{F}(\mathbf{c})$
- selbstkonsistent (SCF)

$$\mathbf{F}(\mathbf{c})\,\mathbf{c} = \mathbf{S}\,\mathbf{c}\,\boldsymbol{\varepsilon} \tag{42}$$

Idee

- $\mathbf{F}$ parametrisieren
- kein SCF
- nicht allgemein gültig

Zwei Schritte

- Parameter für $F_{\mu\nu} \Rightarrow$ Extended Hückel[1]
- nur π, $\mathbf{S} = \mathbf{1} \Rightarrow$ Hückel[2]

1| Hoffmann, 1963. 2| Hückel, 1931.

Fock-Matrix in Löwdin-Basis

AOs nicht orthogonal $\Rightarrow F_{\mu\nu}$ schwer vergleichbar

Löwdin-Orthogonalisierung

$$\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{S}^{-1/2}\,\mathbf{F}\,\mathbf{S}^{-1/2} \tag{43}$$

$\tilde{\mathbf{F}}$: Löwdin-Basis; $\mathbf{S}^{-1/2}$: Orthogonalisierung; $\mathbf{F}$: AO-Basis

$$\tilde{\mathbf{F}}\,\tilde{\mathbf{c}} = \tilde{\mathbf{c}}\,\boldsymbol{\varepsilon} \tag{44}$$

$\tilde{\mathbf{c}}$: $\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{c}$; $\boldsymbol{\varepsilon}$: unverändert

Löwdin-Orbitale

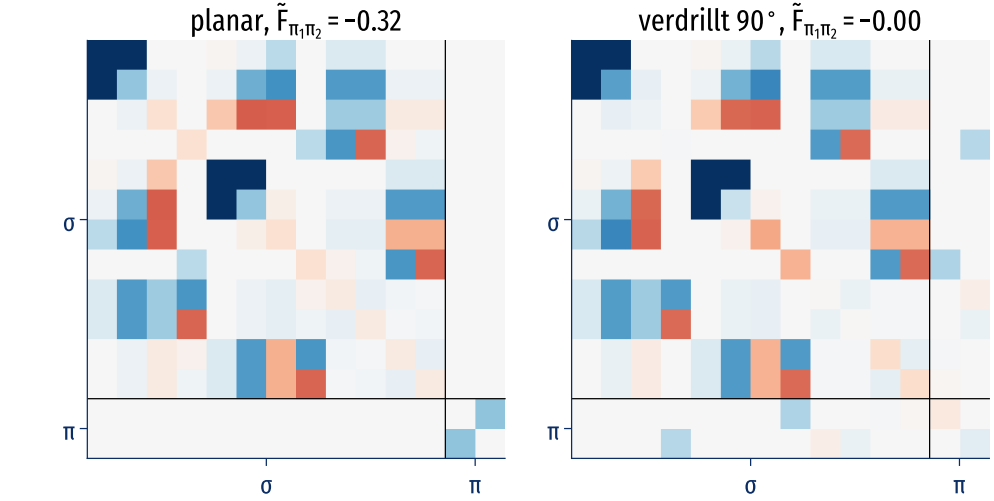
- orthonormal
- jedes AO möglichst wenig verändert
- weiterhin einem Atom zugeordnet

Matrixelemente

- $\tilde{F}_{\mu\mu}$: Energie eines Elektrons in AO μ
- $\tilde{F}_{\mu\nu}$: Kopplung zwischen AO μ und ν
- gewöhnliches Eigenwertproblem

Ethylen: Fock-Matrix

RHF/STO-3G, $\tilde{\mathbf{F}}$ sortiert nach σ- und π-AOs



π-Block von Ethylen

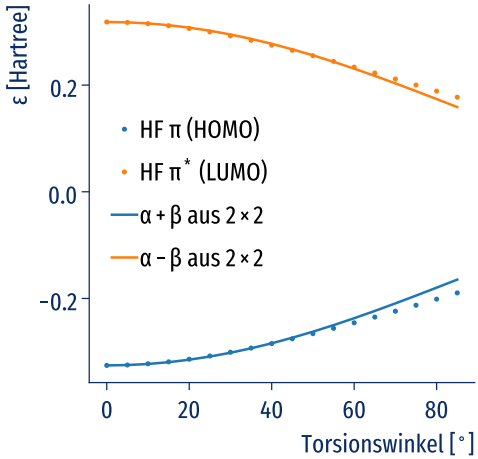
π-Block allein: 2×2

$\tilde{F}_{\mu\mu}$ eines p_z

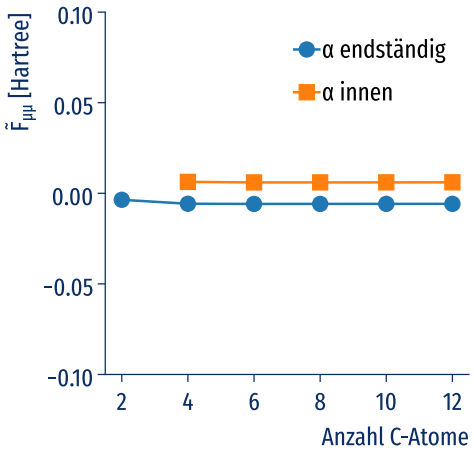
$\tilde{F}_{\mu\nu}$ zweier p_z, $\beta < 0$

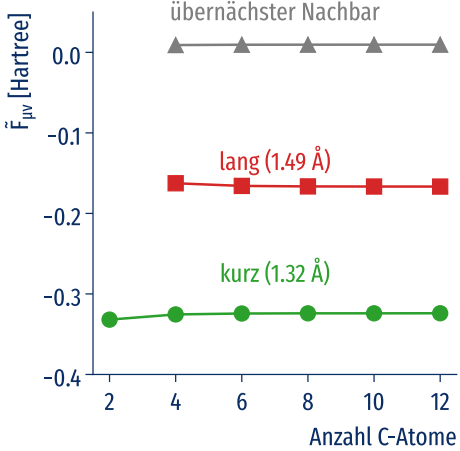
$$\tilde{\mathbf{F}}_\pi = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_\pm = \alpha \pm \beta \qquad (45)$$

- gleiche Mathematik wie H_2^+
- β hängt am Überlapp der p_z
- π-Orbitale aus 2×2 statt 14×14



All-trans-Polyene C_2H_4 bis $C_{12}H_{14}$, RHF/STO-3G





unabhängig von Kettenlänge: gleiche Umgebung ⇒ gleicher Wert

Orbitalenergie in HF

$$\underbrace{\varepsilon_i}_{\text{Orbitalenergie}} \approx -\underbrace{\mathrm{IP}_i}_{\text{Ionisierungsenergie}} \tag{46}$$

- Elektron entfernen, übrige Orbitale eingefroren
- Vernachlässigt: Relaxation, Korrelation (teilweise Fehlerkompensation)

Konsequenz für Parametrisierung

- Diagonalelement $F_{\mu\mu}$: Energie eines Elektrons im AO μ
- Atom-Ionisierungsenergien als Parameter

Parametrisierte Matrixelemente

$$H_{\mu\mu} = -\text{VSIP}_\mu \tag{47}$$

$$H_{\mu\nu} = \underbrace{K}_{\text{empirisch, } K = 1.75}\ \overbrace{S_{\mu\nu}}^{\text{Überlapp, berechnet}}\ \frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} \tag{48}$$

- nur Valenz-AOs
- $\mathbf{H}\,\mathbf{c} = E\,\mathbf{S}\,\mathbf{c}$, kein SCF
- Kopplung $\propto$ Überlapp

Vorteile

- ein Diagonalisierungsschritt
- qualitativ richtige MO-Abfolge
- alle Valenz-AOs

Beschränkungen

- keine Selbstkonsistenz: Ladungsumverteilung fehlt
- keine verlässliche Gesamtenergie
- keine Geometrien
- Parameter atomweise, nicht molekülspezifisch

Beispiel: Hexatrien

Ausgangspunkt

- $\tilde{\mathbf{F}}$ in Löwdin-Basis
- planares Molekül
- alternierend Doppel- und Einfachbindungen

Näherungen

- nur π: ein p_z pro C-Atom, σ entkoppelt
- orthonormale Basis: $\mathbf{S} = \mathbf{1}$
- $\tilde{F}_{\mu\mu} = \alpha$ für alle C-Atome
- $\tilde{F}_{\mu\nu} = \beta$ für gebundene Nachbarn
- sonst $\tilde{F}_{\mu\nu} = 0$

Hexatrien: π-Block von $\tilde{\mathbf{F}}$ (HF)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C1	-0.01	-0.32	0.01	0.02	0.00	0.00
C2	-0.32	0.01	-0.17	0.01	0.00	0.00
C3	0.01	-0.17	0.00	-0.32	0.01	0.02
C4	0.02	0.01	-0.32	0.00	-0.17	0.01
C5	0.00	0.00	0.01	-0.17	0.01	-0.32
C6	0.00	0.00	0.02	0.01	-0.32	-0.01

Hartree, α als Nullpunkt bereits ≈ 0

Hamilton-Matrix aus Bindungen

$$\mathsf{H} = \underbrace{\alpha}_{\text{Coulomb-Integral}} \mathsf{1} + \overbrace{\beta}^{\text{Resonanzintegral}} \overbrace{\mathsf{A}}^{\text{Adjazenzmatrix}} \tag{49}$$

$$E_k = \alpha + \underbrace{x_k}_{\text{Eigenwert von } \mathsf{A}} \beta \tag{50}$$

Welche Näherungen stecken in dieser Vereinfachung?

Ethylen entspricht H_2^+

LCAO H_2^+, Basis $1s_A$, $1s_B$
ein Elektron in σ

$$E_\pm = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \tag{51}$$

$$\sigma \propto 1s_A + 1s_B \qquad \sigma^* \propto 1s_A - 1s_B \tag{52}$$

Hückel Ethylen, Basis $p_{z,1}$, $p_{z,2}$

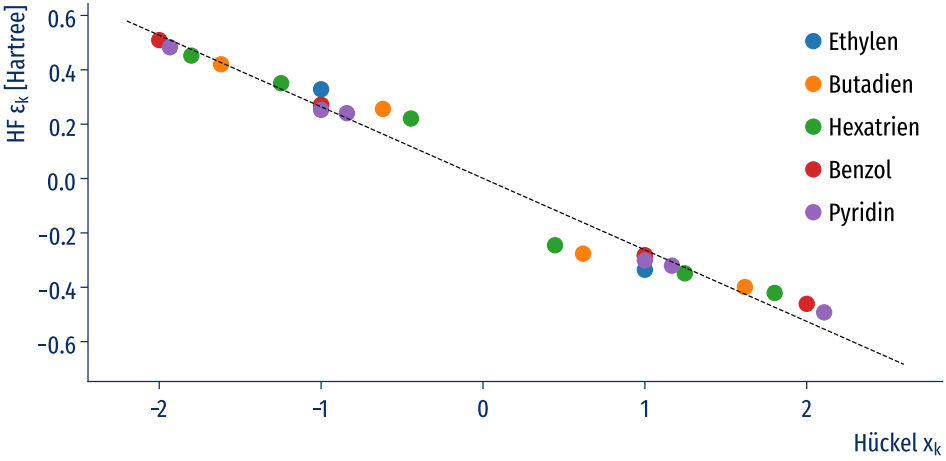
- $\alpha \leftrightarrow H_{AA}$, $\beta \leftrightarrow H_{AB}$, $S = 0$
- zwei Elektronen in π
- gleiche Mathematik, effektiver statt exakter Hamilton-Operator

$$E_\pm = \alpha \pm \beta \tag{53}$$

$$\pi \propto p_{z,1} + p_{z,2} \qquad \pi^* \propto p_{z,1} - p_{z,2} \tag{54}$$

Hückel vs. HF

π-Orbitalenergien: RHF/STO-3G gegen Hückel-x_k



Extended Hückel

- $F_{\mu\nu}$ parametrisiert, $\mathbf{S}$ berechnet
- Diagonale aus Ionisierungsenergien
- kein SCF

Hückel

- nur π, $\mathbf{S} = \mathbf{1}$
- Bindungstopologie als Matrix
- Ethylen: gleiche Mathematik wie H_2^+