

Variationsprincipen

För komplexa molekyler (> 2 atomer) behövs generella metoder för att bilda molekylorbitaler från atomorbitaler. Utgå från LCAO-metoden:

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

Koefficienterna c_i , liksom eventuella parametrar i funktionerna χ_i , kan bestämmas med hjälp av *variationsprincipen*:

Om en godtycklig vågfunktion används för att beräkna energin, så är det beräknade värdet aldrig mindre än det sanna värdet.

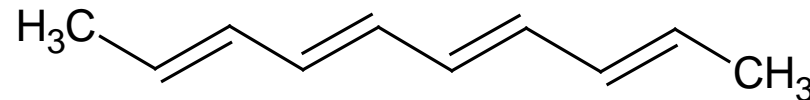
Detta gör bildandet av ψ till ett optimeringsproblem: välj basfunktioner χ_i och koefficienter c_i så att Hamiltonoperatorns väntevärde minimeras. Vi är fria att välja basfunktionerna bland vilka funktioner som helst; de behöver t.ex. inte vara AO från väteatomer.

Polyatomära system

Polyatomära system kräver i regel omfattande numeriska beräkningar, men för t.ex. π -elektronernas MO i konjugerade molekyler, finns analytiska approximationer.

Konjugerade system

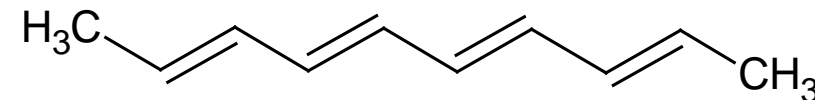
Alternerande enkel- och dubbelbindningar (ibland även trippelbindningar) där elektroner delokaliseras över hela systemet. Det konjugerade systemet bildas av p -orbitaler i närliggande atomer som är parallella.



Hückelapproximationen

För π -elektroner i konjugerade system, antag att π - och σ -orbitalerna kan behandlas var för sig, och antag vidare att

- Alla kolatomer i π -elektronssystemet är identiska (alla $\alpha_i = \alpha$).
- Alla överlappsintegraler $S = 0$.
- Resonansintegraler (β) mellan icke-grannar = 0.
- Övriga resonansintegraler sätts lika (alla $\beta_{ij} = \beta$).



I sekulardeterminanten blir då

- 1) Alla diagonalelementen $\alpha - E$.
- 2) Alla element ij med $i = j \pm 1$ är lika med β .
- 3) Övriga element = 0.

Standardsubstitution: $x = \frac{\alpha - E}{\beta} \Rightarrow \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \ddots \end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \ddots \end{pmatrix}$$