

Chemische binding, MOL056, opgaven week 8

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 20-okt-2010

Vraag 1: Hückel berekening voor etheen

Kies het etheen molecuul in het xy -vlak, met de koolstofatomen op de x -as en het massamiddelpunt in de oorsprong. De genormeerde $2p_z$ orbitalen op de C-atomen noemen we ϕ_1 en ϕ_2 , en we maken de Hückel benadering dat ze orthonormaal zijn. De atomaire integraal is

$$\alpha = \langle \phi_i | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_i \rangle, \text{ voor } i = 1, 2$$

en de resonantie integraal is

$$\beta = \langle \phi_1 | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_2 \rangle$$

en we veronderstellen $\beta < 0$.

- 1a.** Voer een Hückel berekening uit voor etheen, zonder gebruik te maken van symmetrie.
- 1b.** Wat is de energie van etheen in het Hückel model, en hoe groot is de bijdrage van de π elektronen aan de bindingsenergie?
- 1c.** Voer de berekening opnieuw uit, maar maak gebruik van symmetrie. D.w.z., gebruik een basis van SALCs (symmetry adapted linear combinations) χ_S en χ_A , die even, respectievelijk oneven zijn onder spiegelen in het yz -vlak (spiegeloperator $\hat{\sigma}_{yz}$).
- 1d.** Geef de twee- (π) -elektronen golffunctie Ψ_0 voor de grondtoestand van etheen, in de Hückel benadering.
- 1e.** Is Ψ_0 even of oneven onder spiegelen in het yz -vlak?
- 1f.** Geef een twee-elektronen triplet golffunctie Ψ_1 voor etheen in de Hückel benadering.
- 1g.** Is Ψ_1 even of oneven onder spiegelen in het yz -vlak?
- 1h.** Wat is het gedrag van χ_S , χ_A , en Ψ_1 onder inversie (\hat{i}).

Vraag 2: Hückel berekening voor benzeen

Kies het benzeenmolecuul in het xy -vlak, het massamiddelpunt in de oorsprong, kies het eerste C-atoom op de positieve y -as, en nummer de C-atomen tegen de klok in. Bij de berekening maken we gebruik van symmetrie: de xz - en yz -spiegelvlakken.

- 2a. Maak een basis van SALCs aangepast aan beide spiegelvlakken.
- 2b. Bereken eigenwaarden en een MOs voor alle symmetrie-typen.
- 2c. Maak een MO-diagram met de MO-energieën en geef de bezetting van de MOs aan.
- 2d. Wat is de totale energie (E), de π -bindings energie (E_b), en de delocalisatie-energie (E_{del}) van benzeen in het Hückel model.
- 2e. Geef de MOs in de niet-symmetrie aangepaste basis $\{\phi_1, \dots, \phi_6\}$.
- 2f. Het xy -vlak is ook een spiegelvlak van benzeen - waarom hebben we daar geen gebruik van gemaakt?
- 2g. Benzeen heeft inversie-symmetrie - kan daarmee de Hamiltoniaan verder "uitgeblokt" worden?

Vraag 3: Localiseren van MOs voor water

In het hoorcollege hebben we een MO model gemaakt voor de valentie-elektronen van water. In deze opgave moet je laten zien dat die golffunctie is om te schrijven naar een golffunctie bestaande uit gelocaliseerde orbitalen (orbitalen die bijdragen hebben van AOs van maximaal twee atomen). Maar gebruik van de volgende gegevens:

Kies het O-atoom in de oorsprong, het H_a atoom op de positie $(x, y) = (1, 1)$, en het H_b atoom op de positie $(x, y) = (-1, 1)$.

De SALCs zijn

$$\begin{aligned}\chi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s,A} + \phi_{1s,B}) \\ \chi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s,A} - \phi_{1s,B})\end{aligned}$$

en de bindende MOs zijn

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2p_y,O} + \chi_S) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2p_x,O} + \chi_A).\end{aligned}$$

We nemen als core van het O-atoom $(1s)^2(2s)^2(2p_z)^2$. De vier-valentie-elektronengolffunctie voor H_2O is

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}}|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2|$$

- 3a. Bereken $\psi_1 + \psi_2$ en $\psi_1 - \psi_2$.
- 3b. Laat zien dat Ψ om te schrijven is als Slater-determinant van gelocaliseerde MOs.