

8.1 Overlappintegralet,  $S_{AB}$ , til  $H_2^+$  ionet gitt som

$$S_{AB} = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0}$$

Ved likevekt er  $R = 106 \text{ pm}$  og  $a_0 = 53 \text{ pm}$ . Dette gir

$$S_{AB} = \left(1 + 2 + \frac{4}{3}\right) e^{-2} = \underline{\underline{0,586}}$$

Maksimalverdien finner vi ved å derivere (mhp  $R$ ) og sette lik null:

$$\begin{aligned} S'_{AB}(R) &= \left(\frac{1}{a_0} + \frac{2R}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0} - \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0} \\ &= -\frac{R}{3a_0^2} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0} \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Dette gir (da  $R \gg 0$ )  $R=0$ , og da er  $S_{AB}=1$

8.2 MO'en til et heteronukleært diatom er oppgitt til å være

$$\varphi = N(\psi_A + \lambda\psi_B)$$

der  $\psi_A$  og  $\psi_B$  er normaliserte AO'er. Vi krever at

$$\int \varphi^* \varphi d\tau \stackrel{!}{=} 1$$

og får

$$\begin{aligned} N^2 \int (\psi_A^* + \lambda\psi_B^*) (\psi_A + \lambda\psi_B) d\tau \\ = N^2 \left[ \int \psi_A^* \psi_A d\tau + \lambda \int \psi_A^* \psi_B d\tau + \lambda \int \psi_B^* \psi_A d\tau \right. \\ \left. + \lambda^2 \int \psi_B^* \psi_B d\tau \right] \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

Fordi AO'ene er normaliserte vil  $\int \psi_A^* \psi_A d\tau = \int \psi_B^* \psi_B d\tau = 1$ .

Lar vi  $\psi_A$  og  $\psi_B$  være reelle vil  $\int \psi_A^* \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \psi_A d\tau = S_{AB}$

Dette gir

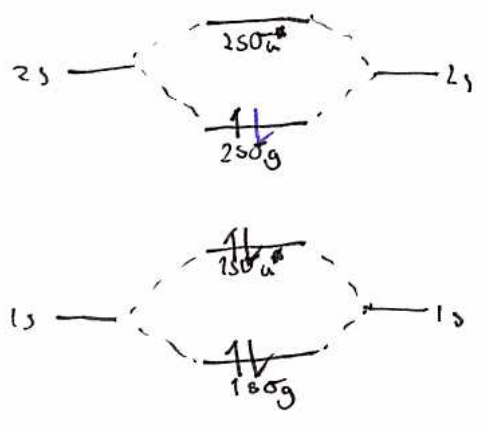
$$N^2 [1 + 2\lambda S_{AB} + \lambda^2] = 1$$

$N$  er en normaliseringskonstant, og fortegnet er uten betydning. Velger vi  $N$  positiv fåes

$$N = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\lambda S_{AB} + \lambda^2}}$$

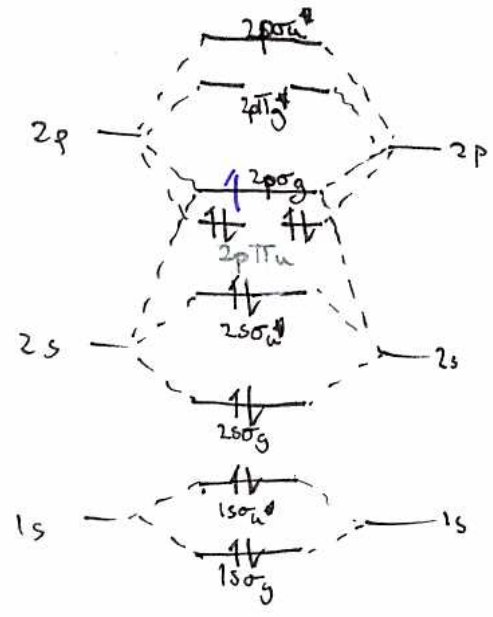
8.3

a)  $\text{Li}_2$  og  $\text{Li}_2^+$ , hhv. 6 og 5 elektroner



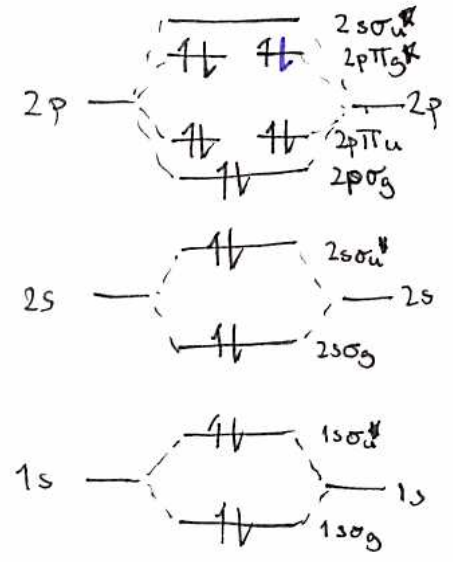
$\text{Li}_2$  har 4 bindende elektroner, og 2 antibindende  
 $\Rightarrow$  bindingsorden  $\frac{4-2}{2} = \underline{\underline{1}}$   
 $\text{Li}_2^+$  bindingsorden  $\frac{3-2}{2} = \underline{\underline{\frac{1}{2}}}$   
 $\text{Li}_2$  mest stabil

b)  $\text{C}_2$  og  $\text{C}_2^-$ , hhv. 12 og 13 elektroner



$\text{C}_2$  har 8 elektroner i bindende og 4 i antibindende orbitaler  
 $\Rightarrow$  bindingsorden  $\underline{\underline{2}}$   
 $\text{C}_2^-$  har 9 i bindende og 4 i antibindende  
 $\Rightarrow$  bindingsorden  $\underline{\underline{2\frac{1}{2}}}$   
 $\text{C}_2^-$  mest stabil

c)  $\text{F}_2$  og  $\text{F}_2^+$ , hhv. 18 og 17 elektroner



$\text{F}_2$  har 10 elektroner i bindende og 8 i antibindende  
 $\Rightarrow$  bindingsorden  $\underline{\underline{1}}$   
 $\text{F}_2^+$  har hhv 10 og 7  
 $\Rightarrow$  bindingsorden  $\underline{\underline{1\frac{1}{2}}}$   
 $\text{F}_2^+$  mest stabil

8.4

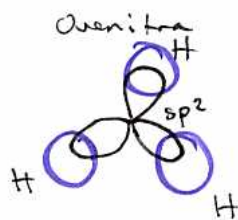
Bindingslengdene til  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$  og  $O_2^{2-}$  er hhv. 112, 121, 135 og 149 pm. Bindingslengden øker med antall elektroner fordi de nye elektronene går inn i antibindende orbitaler, bindingsorden reduseres og bindingen blir noe svakere.

8.5

Methyl radikalet  $CH_3\cdot$  er oppgitt til å være plan.

Dette betyr at hvert hydrogen er bundet til en  $sp^2$ -hybridisert

orbital:



Fra siden



2pz

Dette innebærer at det uparrede elektronet beveger seg i et 2p orbital normalt på planet (kaller vanligvis dette

2pz)

8.6 Vi skal her vise at  $sp^3$ -hybrid orbitalene,

$$\phi_1 = \frac{1}{2} (\psi_{2s} + \psi_{2px} + \psi_{2py} + \psi_{2pz})$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} (\psi_{2s} - \psi_{2px} - \psi_{2py} + \psi_{2pz})$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} (\psi_{2s} + \psi_{2px} - \psi_{2py} - \psi_{2pz})$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2} (\psi_{2s} - \psi_{2px} + \psi_{2py} - \psi_{2pz})$$

er ortogonale <sup>og normaliseret</sup> AO'ene ( $\psi_{2s}, \psi_{2px}, \psi_{2py}$  og  $\psi_{2pz}$ ) er både ortogonale og normaliseret. Dette kan skrives kompakt som

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}, \quad i, j \in \{2s, 2px, 2py, 2pz\}$$

der  $\delta_{ij}$  kaldes Kronecker delta. Vi skal vise at

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij}.$$

Det vil være svært tidkrævende å gå gjennom særlige ti ulike kombinasjoner og vise dette. Velger derfor å se på

$$\phi_i = c_1^i \psi_1 + c_2^i \psi_2 + c_3^i \psi_3 + c_4^i \psi_4$$

$$\phi_j = c_1^j \psi_1 + c_2^j \psi_2 + c_3^j \psi_3 + c_4^j \psi_4$$

Dette gir (ved  $\int \psi_i \psi_j d\tau = \delta_{ij}$ )

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = c_1^i c_1^j + c_2^i c_2^j + c_3^i c_3^j + c_4^i c_4^j$$

$$= [c_1^i, c_2^i, c_3^i, c_4^i] \begin{bmatrix} c_1^j \\ c_2^j \\ c_3^j \\ c_4^j \end{bmatrix} = c^i \cdot c^j$$

## 8.6 fakta.

For  $sp^3$ -hybridene har vi

$$\phi_1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix},$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad \text{og} \quad \phi_4 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Man kan enkelt se at vektorene over er normaliserte og inbyrdes ortogonale, og dette betyr at

$sp^3$ -hybrid orbitalene er ortogonale og normalisert.  $\square$

Eksempelvis er  $\int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$ , og  $\int \phi_3 \phi_3 d\tau = 1$ .

8.7

Bindingsvinkelen i  $H_2S$  er  $\alpha = 92,2^\circ$ . Vi skal bestemme andelen av suovel  $3s$  orbitalen i de bindende orbitalene.

Ved  $sp^2$ -hybridisering går to  $3p$  orbitaler og en  $3s$  orbitaler sammen og danner tre  $sp^2$ -hybride orbitaler

$$\phi_1 = c_1 \psi_{3s} + c_2 \psi_{3p_x} + c_3 \psi_{3p_y}$$

$$\phi_2 = c_1 \psi_{3s} + c_2 \psi_{3p_x} + c_3 \psi_{3p_y}$$

$$\phi_3 = c_4 \psi_{3s} - c_5 \psi_{3p_y}$$

Normalisering krever

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = c_4^2 + c_5^2 \stackrel{!}{=} 1,$$

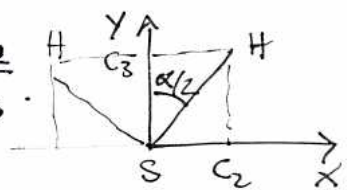
og vidne må hver av de tre atomorbitalenes bidrag være en, mao.

$$2c_1^2 + c_4^2 = 2c_2^2 = 2c_3^2 + c_5^2 \stackrel{!}{=} 1 \quad \Rightarrow \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$$

Vi finner  $\frac{c_2}{c_3}$  ved relasjonen  $\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{c_2}{c_3}$ .

Dette gir  $c_3 = 0,680$ , og dette gir vidne

$$c_1^2 = 1 - c_2^2 - c_3^2 = 0,0370$$



$\phi_1$  og  $\phi_2$  er de to bindende orbitalene, og  $c_1^2$  er andelen av  $\psi_{3s}$  i disse orbitalene, mao. er

andelen av suovel  $3s$  orbitalen i de bindende

orbitalene er 3,7%

8.8 Allyl radikalet  $\cdot\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$  har tre  $\pi$ -elektroner.

I Hückel approksimasjonen fåes da

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad \text{og} \quad S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

der vi skal løse likningssettet

$$Hc = ESc$$

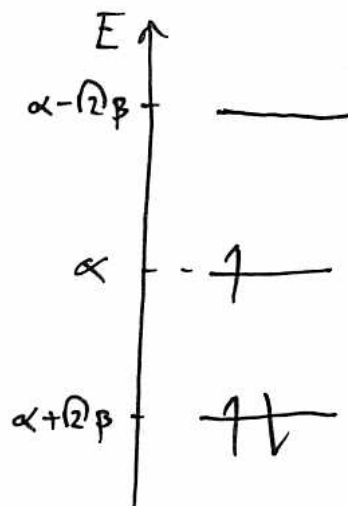
$$|H - ES| = 0$$

Løser først  $|H - ES| = 0$  ved å sette  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^2 - 1) - 1x = x(x^2 - 2) = 0$$

Dette gir  $x = 0$  og  $x = \pm\sqrt{2}$ , altså  $E = \alpha$  og

$$\underline{E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta} \quad (\text{orbitalenergiene})$$



Total  $\pi$ -energi for allyl radikalet blir

$$E_{\text{tot}} = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

Til sammenlikning vil en lokalisert dobbeltbinding ha energi  $E = 2\alpha + 2\beta$ ,

og ett fritt karbon  $\pi$ -elektron ha energi

$E = \alpha$ . Delokaliseringssenergi fåes ved

å ta differansen

$$3\alpha + 2\beta - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = \underline{\underline{-0,83\beta}}$$



## 8.8 forts.

Vi skal tilslutt bestemme MO'ene, dvs. bestemme koeffisiendene

Vi må mao. løse  $HC = ESc$  for de tre energiene:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}$$

Setter vi  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$  får vi

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = 0$$

eller mao. likningssettet

$$xc_1 + c_2 = 0$$

$$c_1 + xc_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 + xc_3 = 0$$

for  $x=0, x=\pm\sqrt{2}$

Videre kan vi kreve at MO'ene må være normaliserte:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

For  $x=0$  får vi da løsningen  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 = 0$  og  $c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ , gir

$$\underline{\underline{\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_3)}}} \quad (E = \alpha)$$

For  $x = \pm\sqrt{2}$  får vi  $c_1 = c_3 = \frac{1}{2}$  og  $c_2 = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Dette gir

$$\underline{\underline{\psi_{+\sqrt{2}} = \frac{1}{2} (\psi_1 - \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3)}}} \quad (E = \alpha - \sqrt{2}\beta)$$

$$\underline{\underline{\psi_{-\sqrt{2}} = \frac{1}{2} (\psi_1 + \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3)}}} \quad (E = \alpha + \sqrt{2}\beta)$$

8.9 Den forenklede sekulærdeterminanten til sykklobutadien

blir:

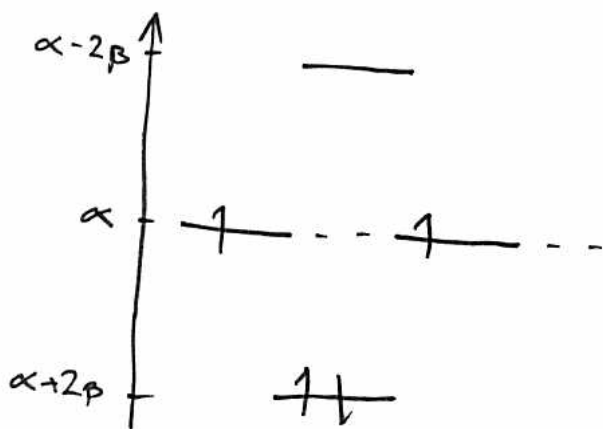
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

gir

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x^2(x^2-2) - x^2 - x^2 = x^2(x^2-4) \stackrel{!}{=} 0$$

Dette gir  $x=0$  (med degenerasjon 2) og  $x = \pm 2$ .



Grunntilstanden

Med fire  $\pi$ -elektroner blir den totale  $\pi$ -energien til sykklobutadien  $4\alpha + 4\beta$ .

Vi finner delokaliseringenergien ved å sammenlikne med to lokaliserete

$\pi$ -bindinger (hver med energi  $E = 2\alpha + 2\beta$ ).

Dette gir en delokaliseringenergi 0