

## HOOFDSTUK IV DE HÜCKELMETHODE

Er zijn in de voorgaande hoofdstukken genoeg gereedschappen behandeld om enige Quantumchemie te bedrijven. Hoewel de echte Schrödinger vergelijking voor alle electronen is en dus de echte golffunctie ook een functie van alle electronen-coördinaten is, kun je al heel aardig werken met één-elektron functies. Dit houdt in dat gebruik wordt gemaakt van de orbital benadering. De meeste methoden maken gebruik van deze benadering.

In dit hoofdstuk wordt de eenvoudigste semi-empirische berekeningsmethode, de Hückelmethode besproken. In semi-empirische berekeningen wordt de Hamilton-operator gewoonlijk vereenvoudigd en/of worden de te berekenen grootheden vervangen door parameters om het resultaat aan te kunnen passen aan experimentele gegevens.

Toen computers nog niet gebruikt konden worden was de Hückel methode van belang, omdat met betrekkelijk weinig inspanning informatie over de Moleculaire Orbitals (en dus over de ladingsverdeling en energie) van een molecule verkregen kan worden. Nu is de methode nog nuttig om variatie-rekening en het gebruik van orbitals te illustreren, terwijl het nog steeds kan dienen om snel kwalitatief inzicht te verkrijgen. De methode die we behandelen is oorspronkelijk bestemd voor  $\pi$ -systemen. Er is een extensie van de methode waarmee ook  $\sigma$  en  $\pi$  systemen tezamen kunnen worden behandeld. Deze heet dan ook de Extended Hückel Methode.

### De "orbital"-benadering

In de orbital-benadering worden de oplossingen van de meer elektronen SV benaderd door gebruik te maken van functies die elk slechts afhangen van de coördinaten van één elektron. Dergelijke één-elektron functies worden "orbitals" genoemd ( bij atomen : AO's, bij moleculen : MO's ). De eenvoudigste manier om dit te doen is de n-elektron golffunctie te schrijven als een produkt van n één-elektron functies :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_k(n) \quad (1)$$

De totale kansfunctie  $\Psi^2$  is volgens (1) (en postulaat 1) gelijk aan het produkt van de 1-elektron kansfuncties  $\phi_i^2$ . Dit betekent dat alle waarschijnlijkheidsverdelingen  $\phi_i^2$  onafhankelijk zijn van elkaar. Het gebruik van een produktfunctie houdt dus een "independent elektron model" in.

<1>

Een soortgelijke situatie van onafhankelijke kansen doet zich voor bij het werpen met een regelmatig gevormde dobbelsteen. Hoe groot is de kans om in één worp 6 te gooien? En hoe groot is de kans om in twee achtereenvolgende worpen tweemaal 6 te gooien?

---

Als de elektronenhamiltoniaan geschreven zou kunnen worden als een som van één-elektron operatoren :

$$\hat{H}(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (2)$$

dan zou het mogelijk zijn de oplossingen van de Schrödinger-vergelijking te schrijven als een produkt volgens (1).

<2>

Verifieer dat produkten van de één-elektron eigenfuncties uit

$$\hat{h}(i) \phi_j(i) = \epsilon_j \phi_j(i) \quad (3)$$

eigenfuncties zijn van de operator  $\hat{H}(1, 2, \dots, n)$  uit (2). Ga na dat de eigenwaarden dan een som van één-elektron energieën zijn :

$$E = \sum_j \epsilon_j \quad (4)$$

Hint : gebruik de methode uit hoofdstuk I, verg. (7)-(9), of vul gewoon de  $\hat{H}$  uit (2) in. Merk op, dat het eigenwaardeprobleem  $\hat{h} \phi_j = \epsilon_j \phi_j$  maar éénmaal opgelost hoeft te worden omdat de vorm van de eigenfuncties  $\phi_j$  niet afhangt van het elektronnummer (  $i$  in (3) ).

---

In werkelijkheid kan de meer-elektron hamiltoniaan niet geschreven worden als een som van één-elektron operatoren. Immers de elektronenhamiltoniaan luidt voor een molecule (of atoom) opgebouwd uit N kernen en n elektronen<sup>1</sup>

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} \right] + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5a)$$

of in atomaire eenheden :

---

<sup>1</sup>De kern-kern repulsie operatoren  $V_{kk}$  werken niet op electron-coördinaten en mogen daarom weggelaten worden uit  $\hat{H}$ , mits ze later - teneinde een totale energie te verkrijgen - bij de elektronenenergie worden opgeteld ( zie opgave II -3 ).

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i < j}^n \sum_{i,j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5b)$$

De tweede term bevat de attractie-energie van elektron  $i$  en kern  $\alpha$  (met lading  $Z_{\alpha}$ ). De laatste term is die voor de elektronenrepulsie-energie; de voorwaarde  $j > i$  voorkomt termen als  $e^2/r_{ij}$  en het tweemaal tellen van elke repulsieterm. De elektronenrepulsie-termen zijn 2-elektron operatoren en maken het onmogelijk de hamiltoniaan te schrijven als een som volgens (2).

Een (al te) simpele uitweg uit deze moeilijkheid is verwaarlozing van de elektronenrepulsie-termen. Met deze grove benadering krijgen we de volgende 1-elektron operatoren :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (6)$$

Dit is in feite de elektronenhamiltoniaan van het systeem opgebouwd uit de  $N$  kernen en één elektron. De oplossingen van dit één-elektron systeem vormen de orbitals waaruit de produktfunctie opgebouwd kan worden. Dit houdt in dat bij een meer-elektron atoom volgens dit model de produktfunctie is opgebouwd uit waterstofachtige golffuncties.

<3>

Beredeneer dat bij verwaarlozing van elektronenrepulsie-termen de elektronconfiguraties  $1s^2 2s^2 2p^2$  en  $1s^2 2s^1 2p^3$  van het koolstofatoom ontaard zijn.

Er bestaan een aantal mogelijkheden om impliciet min of meer rekening te houden met de elektronenrepulsie, terwijl toch vastgehouden wordt aan de produktfunctie (1). De netste is de Hartree-Fock methode (hoofdstuk VII), waar geen benaderingen gemaakt worden (anders dan het kiezen van de eenvoudigste golffunctie, die nog de goede (anti-)symmetrie heeft). De Hückel-methode is het eenvoudigste voorbeeld.

### De Hückel-MO-methode

De Hückel-MO-methode (HMO-methode) is een semi-empirische methode die reeds rond 1930 voor vlakke geconjugeerde koolwaterstoffen ontwikkeld werd. De MO's van deze moleculen kunnen worden verdeeld in  $\sigma$ - en  $\pi$ -MO's. De  $\sigma$ -MO's zijn symmetrisch bij spiegeling t.o.v. het vlak van het molecule, terwijl  $\pi$ -MO's bij deze spiegeling van teken veranderen. De  $\sigma$ -MO's hebben een maximale ladingsdichtheid *in* het vlak van het molecule,

terwijl dit vlak voor  $\pi$ -MO's een knoopvlak is. Het verschil in karakter van de  $\sigma$ - en  $\pi$ -MO's maakt het mogelijk een benaderde behandeling van geconjugeerde moleculen te geven waarin  $\sigma$ - en  $\pi$ -elektronen apart beschouwd worden. Een goede beschrijving van de  $\pi$ -elektronen is slechts mogelijk met gedelokaliseerde MO's, terwijl voor de  $\sigma$ -elektronen gelokaliseerde MO's redelijk goed bruikbaar zijn.

Experimenteel was bekend dat geconjugeerde koolwaterstoffen veel reactiever zijn dan verzadigde koolwaterstoffen en het lag voor de hand dit toe te schrijven aan de aanwezigheid van  $\pi$ -elektronen. Voor het beschrijven van de binding in een molecule en de spectrale eigenschappen zijn de hoogst bezette en de laagst onbezette MO's het belangrijkste en men gaat er in de Hückel-theorie van uit dat dit bij geconjugeerde koolwaterstoffen  $\pi$ -MO's zijn. De Hückel theorie beschouwt dan ook alleen  $\pi$ -MO's. Met de Hückel-theorie kunnen ook bindingslengten en resonantie-energieën (bindings-sterkten) berekend worden. Een rechtvaardiging hiervoor vormt de bruikbaarheid van de voorspellingen die deze eenvoudige theorie kan doen.

<4>

Algemeen geldt dat wanneer de overlapintegraal tussen twee orbitals om symmetrie-redenen nul is, deze orbitals niet tot één MO gecombineerd kunnen worden. Laat zien dat de overlap integraal tussen een  $\sigma$ - en  $\pi$ -MO om symmetrie-redenen nul is.

---

Bij onafhankelijke behandeling van  $\sigma$ - en  $\pi$ -elektronen is het mogelijk een effectieve hamiltoniaan ( $\hat{H}_\pi$ ) voor de  $\pi$ -elektronen op te schrijven, die vervolgens overeenkomstig vergelijking (2) als volgt benaderd wordt :

$$\hat{H}_\pi (1, 2, \dots n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (7)$$

waarin n het aantal  $\pi$ -elektronen in het molecule is. Als basisfuncties  $\phi_s$  voor de  $\pi$ -MO's  $\psi_j$  worden  $2p_\pi$  -AO's genomen en wel één op elk atoom dat deel uitmaakt van het geconjugeerde systeem.

De gezochte MO's voldoen formeel aan de volgende vergelijking ( zie opgave IV-2 ) :

$$\hat{h}(i) \psi_j(i) = \epsilon_j \psi_j(i) \quad (8)$$

Op deze vergelijking past men lineaire variatierekening toe door de orbital  $\psi_j$  te schrijven als een lineaire combinatie van een aantal (k) basisfuncties ( $\phi_s$ ) :

$$\Psi_j(i) = \sum_{s=1}^k c_{js} \phi_s(i) \quad (9)$$

Volgens hoofdstuk III levert variatierekening k orbitals, waarvan de coëfficiënten  $c_{js}$  voldoen aan de volgende lineaire vergelijkingen :

$$\sum_{s=1}^k c_{js} (h_{rs} - \epsilon_j S_{rs}) = 0 \quad \text{voor } r = 1, 2, \dots, k \quad (10)$$

met als secularideterminant :

$$\begin{vmatrix} h_{rs} - \epsilon_j S_{rs} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{met } r, s = 1, 2, \dots, k \quad (11)$$

waarin  $h_{rs} = \langle \phi_r(i) | \hat{h}(i) | \phi_s(i) \rangle$  en  $S_{rs} = \langle \phi_r(i) | \phi_s(i) \rangle$ .

Oplossen van deze determinant-vergelijking levert de energiewaarden  $\epsilon_j$  op, waarna de coëfficiënten  $c_{js}$  berekend kunnen worden door invullen van de  $\epsilon_j$ 's in (10) en gebruik te maken van de normeringseis. De totale elektronen-energie is gelijk aan de som van de orbital-energieën

$$E = \sum_j v_j \epsilon_j \quad (12)$$

waarin de bezettingsgraad  $v_j$  het aantal elektronen in de orbital  $\psi_j$  aangeeft (maximaal 2).

Vergelijking (11) wordt in de Hückel-methode nog verder vereenvoudigd.

- a. De integraal  $h_{rr}$  wordt voor alle C-atomen in het molecule dezelfde waarde gegeven  **$h_{rr} = \alpha$** . Men noemt  $\alpha$  de Coulomb integraal. ( $\alpha < 0$ )
- b. De integraal  $h_{rs}$  wordt voor elk paar buuratomen r en s dezelfde waarde gegeven :  **$h_{rs} = \beta$** . Men noemt  $\beta$  de resonantie integraal. ( $\beta < 0$ )  
Wanneer r en s *geen* buuratomen zijn neemt men  **$h_{rs} = 0$** .
- c. Alle overlap-integralen worden verwaarloosd :  **$S_{rs} = \delta_{rs}$**   
(n.b. :  $S_{rr} = 1$ , want de AO's zijn genormeerd). Men neemt de Coulomb integraal  $\alpha$  vaak gelijk aan de energie van de betrokken orbital in het atoom (= -IP);  $\alpha$  heeft dan in verschillende geconjugeerde  $\pi$ -systemen dezelfde waarde. De resonantie integraal  $\beta$  kan bijvoorbeeld uit spectroscopische gegevens bepaald worden .

<5>

Van etheen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) is experimenteel bekend dat het vlak is en dat de bindingshoeken dicht bij  $120^\circ$  liggen.

- Geef met gelokaliseerde bindingen een zo eenvoudig mogelijke beschrijving van de binding in het  $\sigma$ -elektronensysteem; beschouw op de C-atomen, 1s, 2s en 2p-AO's en op de H-atomen 1s-AO's. Uit de structuur volgt dat voor de gelokaliseerde MO's uitgegaan kan worden van  $sp^2$ -hybridisatie op de C-atomen (zie Quantumchemie I).
- Hoeveel  $\pi$ -elektronen bezit dit molecule in de grondtoestand?
- Bereken nu de energie van het  $\pi$ -elektronensysteem van etheen in de grondtoestand (in de Hückel-benadering).

<6>

Geef een MO-beschrijving van de binding in het ethyl-molecule.

<7>

In het vlakke allylradikaal ( $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ ) hebben de  $\pi$ -MO's de vorm

$$\psi_j = c_{j1} \phi_1 + c_{j2} \phi_2 + c_{j3} \phi_3$$

- Ga na dat de Hückel-methode als seculair vergelijking geeft

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \text{ waarin } x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$$

- Bereken de drie orbital-energieën en de coëfficiënten van de genormeerde MO's.
- Geef het energiediagram en bereken de totale  $\pi$ -elektronenenergie in de grondtoestand.

<8>

- Verifieer met de Hückel-methode de energieniveau's van butadieen. Gebruik bij het oplossen van de seculair vergelijking  $x = (\alpha - \epsilon)/\beta$  (zoals bij som 6).
- Verifieer dat bij de vier energieniveaus de volgende MO's behoren (de C-atomen van de keten zijn opvolgend genummerd) :

$$\epsilon_4 = \alpha - 1,62\beta \quad \psi_4 = 0,37 \phi_1 - 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 - 0,37 \phi_4$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0,62\beta \quad \psi_3 = 0,60 \phi_1 - 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 + 0,60 \phi_4$$

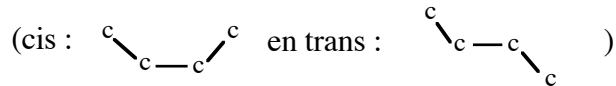
$\alpha$ .....

$$\epsilon_2 = \alpha + 0,62\beta \quad \psi_2 = 0,60 \phi_1 + 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 - 0,60 \phi_4$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 1,62\beta \quad \psi_1 = 0,37 \phi_1 + 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,37 \phi_4$$

- Bereken de totale  $\pi$ -elektronenenergie.
- Vaak geldt dat de energie van een MO toeneemt, naarmate het aantal knoopvlakken toeneemt. Ga dit na voor de in (b) berekende MO's.

Merk op dat de Hückel-methode geen energieverval voorspelt tussen cis- en trans-butadien



<9>

De coëfficiënten in de  $\pi$ -MO's van etheen volgen rechtstreeks uit de symmetrie van het molecule en uit de normeringseis. Ga dit na.

---

### $\pi$ -elektronenladingen

In de Hückel-benadering volgt uit de normeringseis voor de MO  $\psi_j$  :

$$\sum_s c_{js}^2 = 1 \quad (\text{gadingna})$$

Dit is de totale kans om een elektron beschreven door  $\psi_j$  ergens in de ruimte aan te treffen. De kans dat dit elektron zich in de buurt van kern  $s$  bevindt, wordt nu gedefinieerd als  $c_{js}^2$ . Wanneer  $v_j$  de bezettingsgraad van de MO  $\psi_j$  is, wordt de totale  $\pi$ -elektronenlading bij kern  $s$  gegeven door :

$$q_s = \sum_j v_j |c_{js}|^2 \quad (13)$$

Deze definitie van lading op een atoom is slechts mogelijk dankzij verwaarlozing van de overlapintegralen. Merk op dat  $q_s$  in feite een getal is; om de  $\pi$ -elektronenlading op een atoom te vinden moet  $q_s$  nog vermenigvuldigd worden met de lading van het elektron. De getalswaarde van  $q_s$  stemt (afgezien van het teken) overeen met de  $\pi$ -elektronenlading in atomaire eenheden van lading.

<10>

Ga na dat de som van de  $\pi$ -elektronenladingen (in a.e.) in het molecule in getalswaarde gelijk is aan het aantal  $\pi$ -elektronen.

<11>

Bereken de  $\pi$ -elektronenlading op elk van de atomen in het allylradikaal.

---

### Bondorders

De  $\pi$ -elektronen- (of mobiele) bondorder tussen de atomen  $r$  en  $s$  wordt gedefinieerd als:

$$P_{rs} = \sum_j v_j c_{jr} c_{js} \quad (14)$$

De  $\pi$ -elektronenlading - hierboven  $q_r$  genoemd - kan formeel opgevat worden als een bondorder  $p_{rr}$ . De grootheden  $p_{rr}$  en  $p_{rs}$  kan men dan beschouwen als elementen van een matrix  $\mathbf{p}$ , de zogenaamde dichtheidsmatrix.

<12>

Bereken de mobiele bondorders  $P_{12}$  en  $P_{13}$  in het allylradikaal. Stel de dichtheidsmatrix voor het allylradikaal op.

---

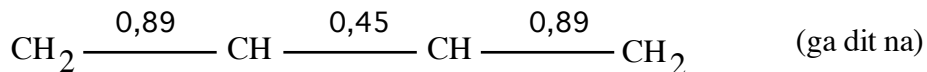
### Bondorder vs. bindingslengte

Er blijkt in vlakke geconjugeerde koolwaterstoffen een vrijwel lineair verband te bestaan tussen de berekende mobiele bondorder en de gemeten lengte  $R_{rs}$  van een C-C binding :

$$R_{rs} \text{ (in } \text{\AA}) = 1,52 - 0,18 p_{rs} \quad (15)$$

Als ijkpunten neemt men de lengte van de zuivere dubbele binding in etheen (1,34 Å) met bondorder 1 en de lengte van de C-C binding in benzeen (1,40 Å), waarvoor de bondorder 2/3 bedraagt.

Berekening van de mobiele bondorders in butadiëen met de Hückel-theorie levert de volgende waarden op :



Het "ouderwetse" beeld met twee dubbele bindingen en één enkele binding levert resp., de bondorders 1, 0 en 1 op. Volgens de Hückel-theorie echter heeft de centrale binding gedeeltelijk het karakter van een dubbele binding, terwijl de eindstandige bindingen geen zuivere dubbele bindingen meer zijn.

<13>

Voorspel uit de hierboven gegeven bondorders in butadiëen, de lengte van de C-C bindingen. Vergelijk deze waarden met de experimenteel gevonden waarden van 1,483 Å en 1,337 Å).<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>A. Streitwieser, MO theory for organic chemists, blz. 168.



Toepassing op cyclische geconjugeerde koolwaterstoffen

Benzeen is een van de beroemdste geconjugeerde systemen. Simpelweg drie  $\pi$ -bindingen tussen de atomen is niet te rijmen met zes equivalente bindingen. Er bestaat een beschrijving met gelocaliseerde bindingen, maar deze past niet in het simpele MO model. De Hückel determinant voor dit molecule luidt

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad \text{met} \quad x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad (16)$$

De lineaire vergelijkingen (10) hebben voor monocyclische geconjugeerde koolwaterstoffen in de Hückel-benadering de volgende algemene gedaante :

$$c_{r-1} + xc_r + c_{r+1} = 0 \quad r = 1, 2, \dots, N \quad (17)$$

waarbij  $r-1$ ,  $r$  en  $r + 1$  opeenvolgende C-atomen zijn op de ring (opgebouwd uit  $N$  C-atomen) en  $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ . Een stelsel lineaire vergelijkingen van de gedaante (17) heeft de volgende  $x$ -wortels<sup>1</sup>

$$x = -2 \cos k \text{ ofwel } \varepsilon = \alpha + 2\beta \cos k \text{ waarbij } k = 2\pi j / N \text{ (} j \text{ loopt van } 0 \text{ t/m } N-1 \text{)} \quad (18)$$

<14>

Ga eens na hoe je het bijbehorende eigenwaarde probleem ook met bijv. mathematica zou kunnen oplossen; Je kunt dan natuurlijk ook grotere systemen simpel aanpakken.

---

<sup>1</sup>Zie o.a. C.A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (London), **A164**, 383 (1938)

Hückel energieën en MO's voor benzeen

ENERGIENIVEAUS		MO-COËFFICIENTEN (ONGENORMEERD)					
$\epsilon_j$		$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
j=3	$\alpha - 2\beta$	-1	1	-1	1	-1	1
j=4	$\alpha - \beta$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1
j=2		$\frac{1}{2}\sqrt{3}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{3}$	0	$\frac{1}{2}\sqrt{3}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{3}$	0
j=5	$\alpha + \beta$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
j=1		$\frac{1}{2}\sqrt{3}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}$	0	$-\frac{1}{2}\sqrt{3}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{3}$	0
j=0	$\alpha + 2\beta$	1	1	1	1	1	1

<15>

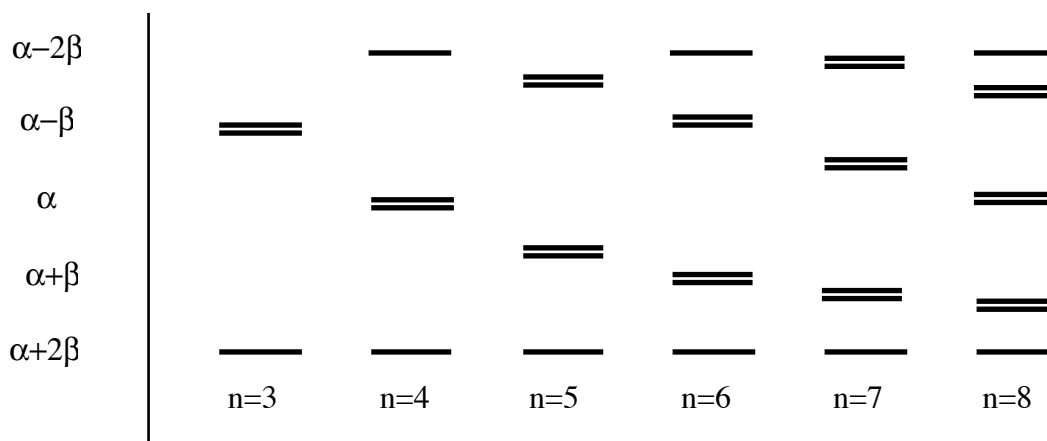
Bereken voor benzeen, aan de hand van de tabel hierboven,

- de genormeerde coëfficiënten voor de MO's in hun reële vorm.
- de  $\pi$ -elektronenlading op elk der C-atomen.
- de mobiele bondorder tussen twee buuratomen.

<16>

Ga voor benzeen na hoe de knoopvlakken van de reële  $\pi$ -MO's verlopen.

De uit verg(18) berekende energieniveau's kunnen voor de monocyclische polyenen met  $N=3$  t/m 8 in schema gezet worden:



Uit deze figuur kunnen we aflezen dat alleen de monocyclische polyenen met  $(4n+2)$  elektronen een "closed shell" configuratie zullen hebben, wat leidt tot een  $4n+2$  regel in de organische chemie. De symmetrie van de moleculen maakt dat deze konklusie ook geldt voor een "nettere" MO-behandeling.

De moleculen of ionen met regelmatige veelhoek-structuur waarvoor een "open shell" konfiguratie voorspeld wordt, komen in de natuur niet voor. Indien dergelijke ringsystemen voorkomen is het kernskelet geen regelmatige veelhoek. Zo vormen de koolstofatomen in cyclobutadien een rechthoek met twee lange en twee korte bindingen en is cycloöctatetraëen niet vlak, maar heeft het koolstofskelet van dit molecule een bootvorm; een beschrijving van de binding levert dan wel een "closed shell" konfiguratie op.

<17>

Ga na dat van de vijfkring alleen het anion en van de zevenring allen het kation zullen voorkomen : (beide met regelmatige veelhoek-structuur).

Voor een driering systeem is dus enkel het kation een closed shell, d.w.z. met enkel dubbel bezette orbitals. Dat is ook te zien aan de uitkomst van onderstaande som. (waarom is het anion niet closed shell ?)

<18>

Bereken de energieniveaus en de MO's voor het cyclopropenylkation  $C_3H_3^+$  uitgaande van de secularvergelijking. De coëfficiënten van de twee gedegenererde MO's blijken niet onmiddellijk te volgen uit de lineaire vergelijkingen van de normeringseis. Door de ontarding ligt de vorm van de MO's niet volledig vast (waarom?), zodat het mogelijk is in één van de MO's een coëfficiënt willekeurig te kiezen, b.v. nul. Kies de coëfficiënten van de tweede MO zó, dat de beide ontaarde MO's orthogonaal zijn.

### Bepaling van $\beta$

Excitatie-energieën zijn volgens de Hückel-methode slechts een functie van de parameter  $\beta$  (wanneer het molecuule geen hetero atomen bevat); in principe kan  $\beta$  uit het experimenteel bepaalde spectrum van een molecuule bepaald worden. De bepaling van  $\beta$  uit het spectrum van etheen of ethyn levert moeilijkheden op, daar deze moleculen in sommige aangeslagen toestanden een andere conformatie hebben : etheen is niet vlak meer en ethyn niet meer lineair. Verder doet zich het probleem voor dat de Hückel-methode dezelfde energie voorspelt voor verschillende spintoestanden (bijv. singlet en triplet aangeslagen toestanden, zie hoofdstuk VI), terwijl experimenteel de energie van een triplet-toestand 1 á 2 eV lager blijkt te liggen dan de energie van de bijbehorende singlet-toestand. Wanneer men zich beperkt tot een aantal aromatische koolwaterstoffen en de excitatie vanuit de grondtoestand naar de eerste aangeslagen singlet-toestand beschouwt, is het toch mogelijk conclusies te trekken omtrent de parameter  $\beta$ .

*Zo vindt men een lineair verband, als voor aromatische koolwaterstoffen de excitatie-energie naar de laagste aangeslagen singlet-toestand wordt uitgezet tegen de met Hückel berekende  $\Delta E$  (uitgedrukt in  $\beta$ ). Hieruit krijgt men  $\beta = -2.71$  eV. De eerste twee  $\pi$ -ionisatie potentialen van benzeen behorend bij ionisatie vanuit de hoogst-bezette  $\pi$ -MO  $\pi_1$ , dan wel vanuit de daaropvolgende MO  $\pi_2$ , zijn :  $IP_{\pi_1} = 9.3$  eV en  $IP_{\pi_2} = 12.5$  eV<sup>1</sup>. Het verschil hiertussen levert als  $\beta$ -waarde  $-3.2$  eV (vgl. p.IV-9), wat niet te ver van bovengenoemde waarde ligt.*

---

<sup>1</sup>Fridh, Åsbrink, Lindholm, Chem.Phys.Lett., **15**, 282 (1972)