

Chemische binding, MOL056, uitwerking week 6

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 9-okt-2012

Vraag 1: Homonucleaire diatomen, bondorde

- 1a. De configuratie van H_2^+ is $1s\sigma^1$, overeenkomend met een bondorde van $\frac{1}{2} \cdot 1 = \frac{1}{2}$. De configuratie van He_2^+ is $1s\sigma^2 1s\sigma^{*1}$, wat een bondorde oplevert van $\frac{1}{2} \cdot (2 - 1) = \frac{1}{2}$, gelijk aan die voor H_2^+ . Omdat de $1s\sigma^*$ -orbitaal sterker antibonding is dan de $1s\sigma$ binding, zal de binding in H_2^+ waarschijnlijk iets sterker zijn dan die in He_2^+ .
- 1b. De configuratie van het He_2^* -molecuul is $1s\sigma^2 1s\sigma^{*1} 2s\sigma^1$. De bondorde van dit molecuul is dus $\frac{1}{2} \cdot (2 - 1 + 1) = 1$. Het molecuul is stabiel ten opzichte van de uitgangstoestand: een aangeslagen helium-atoom en een helium-atoom in de grondtoestand. De aangeslagen toestand is echter (in beide gevallen) niet stabiel. Zogauw het molecuul terugvalt in zijn grondtoestand komt het electron in de $1s\sigma^*$ -orbitaal terecht, is de bondorde weer 0 en valt het molecuul uiteen in twee vrije atomen.
- 1c. De configuraties en bondordes van N_2 en N_2^+ zijn:

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 & 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2 \quad N = \frac{1}{2} \cdot (2 - 2 + 4 + 2) = 3 \\ \text{N}_2^+ & 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^1 \quad N = \frac{1}{2} \cdot (2 - 2 + 4 + 1) = 2\frac{1}{2} \end{array}$$

Hoewel het in het specifieke geval van N_2 voor de bondorde niet uitmaakt of de $2p\sigma$ -orbitaal onder of boven de twee $2p\pi$ -orbitalen ligt zijn we natuurlijk uitgegaan van het juiste MO-schema, dus met de $2p\sigma$ -orbitaal boven de $2p\pi$ -orbitalen. Het N_2^+ -ion heeft een kleinere bondorde dan N_2 en zal dus minder sterk gebonden zijn.

In O_2 en O_2^+ ligt de $2p\sigma$ -orbitaal onder de $2p\pi$ -orbitalen, dus de configuraties en bondordes zijn:

$$\begin{array}{ll} \text{O}_2 & 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi^{*2} \quad N = \frac{1}{2} \cdot (2 - 2 + 2 + 4 - 2) = 2 \\ \text{O}_2^+ & 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi^{*1} \quad N = \frac{1}{2} \cdot (2 - 2 + 2 + 4 - 1) = 2\frac{1}{2} \end{array}$$

Het O_2^+ -ion heeft een grotere bondorde dan O_2 en zal dus sterker gebonden zijn.

Vraag 2: LiH, dipoolmoment, MO theorie

- 2a. De dipoolmoment-operator voor lithiumhydride schrijven we als volgt:

$$\hat{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i = e \frac{R}{2} (0, 0, 1) - 3e \frac{R}{2} (0, 0, 1) - e \sum_{i=1}^4 \vec{r}_i$$

De componenten zijn

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_x &= -e \sum_{i=1}^4 x_i \\ \hat{\mu}_y &= -e \sum_{i=1}^4 y_i \\ \hat{\mu}_z &= -2e \frac{R}{2} - e \sum_{i=1}^4 z_i\end{aligned}$$

De *effectieve* dipoolmoment-operator vinden we door de twee electronen in de 1s-orbital van het Li-atoom ‘op de kern te zetten’¹, waardoor twee positieve elementaire ladingseenheden van de kern wegvallen tegen de twee negatieve van de elektronen:

$$\hat{\mu}_z^{\text{eff}} = e \frac{R}{2} - e \frac{R}{2} - e \sum_{i=1}^2 z_i = -e(z_1 + z_2)$$

2b.

$$\begin{aligned}\langle 2s_{Li} | z | 2s_{Li} \rangle &= \int 2s_{Li}^2(\vec{r} - \vec{R}_{Li})z d\vec{r} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 2s_{Li}^2(x, y, z + R/2) z dz dx dy\end{aligned}$$

Nu passen we de coördinaat-transformatie $z = z' - R/2$ toe ($dz' = dz$ en de integratiegrenzen blijven gelijk):

$$\begin{aligned}\langle 2s_{Li} | z | 2s_{Li} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 2s_{Li}^2(x, y, z')(z' - R/2) dz' dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} 2s_{Li}^2(x, y, z') z' dz' - R/2 \int_{-\infty}^{\infty} 2s_{Li}^2(x, y, z') dz' \right] dx dy \\ &= 0 - R/2 \cdot 1 = -R/2 \quad \text{Q.E.D.}\end{aligned}$$

In de eennalaatste stap is gebruik gemaakt van het feit dat de integrand van de linker integraal oneven is in $z' = 0$. De rechter integraal is gelijk aan 1, omdat $2s_{Li}$ genormeerd is. Het bewijzen van $\langle 1s_H | z | 1s_H \rangle = R/2$ verloopt volledig analoog aan het bovenstaande bewijs.

¹We maken hier de benadering dat de 1s-orbital van lithium niet meedoet met het vormen van de binding met waterstof en er ook niet door wordt beïnvloed, waardoor de ladingsverdeling van de electronen in deze orbital bolvormig blijft. Het dipoolmoment van een bolvormige ladingsverdeling is gelijk aan dat van een puntlading in het centrum van deze ladingsverdeling, d.w.z. op de Li kern.

- 2c.** Een twee-electron golf functie moet volgens het Pauli-postulaat antisymmetrisch zijn onder verwisseling van de electronen. Door gebruik te maken van een Slater-determinant is een dergelijke golf functie makkelijk te construeren:

$$\begin{aligned}
 \Psi &= |\chi\bar{\chi}| = \begin{vmatrix} \chi(\vec{r}_1)\alpha(1) & \chi(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \chi(\vec{r}_2)\alpha(2) & \chi(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\
 &= \chi(\vec{r}_1)\alpha(1)\chi(\vec{r}_2)\beta(2) - \chi(\vec{r}_1)\beta(1)\chi(\vec{r}_2)\alpha(2) \\
 &= \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}$$

- 2d.** De dipoolmoment-operator werkt alleen op het ruimtedeel van de golf functie. Uit de cilindrsymmetrie van de MO volgt dat

$$\langle \hat{\mu}_x \rangle = \langle \hat{\mu}_y \rangle = 0$$

De verwachtingswaarde van het dipoolmoment is dus:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{\mu}_z \rangle &= \frac{\langle \Psi | \hat{\mu}_z^{eff} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{-e \langle \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) | z_1 + z_2 | \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) \rangle}{\langle \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) | \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) \rangle} \\
 &= \frac{-2e \langle \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) | z_1 | \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) \rangle}{\langle \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) | \chi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) \rangle} \\
 &= \frac{-2e \langle \chi(\vec{r}_1) | z_1 | \chi(\vec{r}_1) \rangle \langle \chi(\vec{r}_2) | \chi(\vec{r}_2) \rangle}{\langle \chi(\vec{r}_1) | \chi(\vec{r}_1) \rangle \langle \chi(\vec{r}_2) | \chi(\vec{r}_2) \rangle} \\
 &= \frac{-2e \langle \chi(\vec{r}_1) | z_1 | \chi(\vec{r}_1) \rangle}{\langle \chi(\vec{r}_1) | \chi(\vec{r}_1) \rangle} = \frac{-2e \langle \chi | z | \chi \rangle}{\langle \chi | \chi \rangle}
 \end{aligned}$$

Hierbij is gebruik gemaakt van het gegeven dat het ruimtelijk deel van Ψ symmetrisch is onder verwisseling van de twee electronen, zodat $-e(\langle \hat{z}_1 \rangle + \langle \hat{z}_2 \rangle) = -2e\langle \hat{z}_1 \rangle$.

Nu kunnen we de bonding MO invullen en het geheel verder uitwerken:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{\mu}_z \rangle &= \frac{-2e \langle a 2s_{Li} + b 1s_H | z | a 2s_{Li} + b 1s_H \rangle}{\langle a 2s_{Li} + b 1s_H | a 2s_{Li} + b 1s_H \rangle} \\
 &= -2e \frac{a^2 \langle 2s_{Li} | z | 2s_{Li} \rangle + 2ab \langle 2s_{Li} | z | 1s_H \rangle + b^2 \langle 1s_H | z | 1s_H \rangle}{a^2 \langle 2s_{Li} | 2s_{Li} \rangle + 2ab \langle 2s_{Li} | 1s_H \rangle + b^2 \langle 1s_H | 1s_H \rangle} \\
 &= -2e \frac{-a^2 R/2 + b^2 R/2}{a^2 + b^2} = eR \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}
 \end{aligned}$$

Om van de eennalaatste naar de laatste regel te komen hebben we de benadering gemaakt dat, net zoals in de afleiding voor het VB model op het college

$$\langle 2s_{Li} | 1s_H \rangle = 0 \quad \text{en} \quad \langle 2s_{Li} | z | 1s_H \rangle = 0$$

De andere voorkomende integralen zijn in opgave **2b** afgeleid.

2e. Invullen van de gegeven waarden in het antwoord van opgave **2d** geeft:

$$\begin{aligned} 3ea_0 \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} &= -2.4ea_0 \\ 3(a^2 - b^2) &= -2.4(a^2 + b^2) \\ b^2 &= 9a^2 \\ b = 3a \quad \vee \quad b = -3a &\quad (\text{voldoet niet}) \end{aligned}$$

Door als nevenvoorwaarde te stellen dat de golffunctie genormaliseerd moet zijn kunnen we de waarden van de MO-coëfficiënten berekenen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle \chi(\vec{r}_1) | \chi(\vec{r}_1) \rangle \langle \chi(\vec{r}_2) | \chi(\vec{r}_2) \rangle \\ &= (a^2 + b^2)^2 = 1 \\ \Rightarrow (a^2 + b^2) &= 1 \vee (a^2 + b^2) = -1 \quad (\text{v.n.}) \\ \Rightarrow 10a^2 &= 1 \\ \Rightarrow a &= \sqrt{1/10} \vee a = -\sqrt{1/10} \end{aligned}$$

We mogen hier kiezen of we a (en dus ook b) positief of negatief nemen, het teken van de *totale* golffunctie is niet relevant². We kiezen a maar positief, dus $b = 3\sqrt{1/10}$.

De gevonden verhouding tussen a en b klopt met $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$, de bonding-MO heeft immers meer $1s_H$ - dan $2s_{Li}$ -karakter, dus de electronendichtheid is groter op waterstof dan op lithium.

De waarde van de partiële ladingen is te vinden door de (klassieke) definitie voor de grootte van een elektrische dipool te beschouwen. Een elektrische dipool bestaat uit twee ladingen met gelijke grootte q en van tegengesteld teken, gescheiden door een afstand R . De grootte van het dipoolmoment is gedefinieerd als:

$$p \equiv Rq$$

(De grootte van) het dipoolmoment van lithiumhydride en de afstand tussen het waterstof- en het lithiumatoom zijn gegeven. Invullen geeft:

$$2.4ea_0 = 3a_0\delta \Rightarrow \delta = 0.8e$$

Vraag 3: LiH, dipoolmoment, VB theorie

Gegeven is een twee-elektronen VB golffunctie bestaande uit een covalente term en één ion structuur

$$\Psi(1, 2) = A \frac{\{|2s_{Li}\overline{1s_H}| - |\overline{2s_{Li}}1s_H|\}}{2} + B \frac{|1s_H\overline{1s_H}|}{\sqrt{2}}$$

3a. Als de determinanten uitgewerkt worden, via de methode uit de vorige werkcolleges, ziet de golffunctie er als volgt uit

$$\Psi(1, 2) = (A\Psi^{cov} + B\Psi^{ion}) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

²Herinner je dat volgens de Born interpretatie alleen het kwadraat van de norm van de golffunctie een fysische grootte is.

met als baandelen

$$\Psi^{cov} = \frac{\phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2) + \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2)}{\sqrt{2}}$$

en

$$\Psi^{ion} = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)$$

Met behulp van opgave **2f** van week 4 is eenvoudig te vinden dat de spin quantum getallen $S = 0$ en $m_S = 0$ zijn.

- 3b.** Gevraagd wordt om opnieuw de verwachtingswaarde van het dipoolmoment uit te rekenen met de twee-electron-golffunctie $\Psi(1, 2)$ aan de hand van de effectieve dipooloperator uit opgave **2a**. Dus, met het weglaten van de genormeerde spinfunctie,

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \frac{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | -e(z_1 + z_2) | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle}{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle} \\ &= -e \left(\frac{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | z_1 | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle}{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle} + \frac{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | z_2 | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle}{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle} \right) \end{aligned}$$

De golffunctie, Ψ heeft een symmetrisch baandeel en een antisymmetrisch spindeel, waardoor geldt

$$\Psi_{baan}(1, 2) = \Psi_{baan}(2, 1)$$

en ook

$$\langle \mu \rangle = -2e \frac{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | z_1 | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle}{\langle \Psi_{baan}(1, 2) | \Psi_{baan}(1, 2) \rangle} = \frac{T}{N}$$

De noemer, N , is

$$\langle \Psi(1, 2) | \Psi(1, 2) \rangle = \langle A\Psi^{cov} + B\Psi^{ion} | A\Psi^{cov} + B\Psi^{ion} \rangle = A^2 + B^2$$

vanwege de genormeerde covalente en ion structuur en met behulp van $\langle \phi_{1s} | \phi_{2s} \rangle = 0$

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{cov} | \Psi^{cov} \rangle &= 1 \\ \langle \Psi^{ion} | \Psi^{ion} \rangle &= 1 \\ \langle \Psi^{cov} | \Psi^{ion} \rangle &\propto \langle \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2) + \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) | \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \rangle \\ &= \langle \phi_{2s}(1) | \phi_{1s}(1) \rangle \langle \phi_{1s}(2) | \phi_{1s}(2) \rangle + \langle \phi_{1s}(1) | \phi_{1s}(1) \rangle \langle \phi_{2s}(2) | \phi_{1s}(2) \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

Voor de teller, T , geldt dan

$$T = A^2 \langle \Psi^{cov} | z_1 | \Psi^{cov} \rangle + B^2 \langle \Psi^{ion} | z_1 | \Psi^{ion} \rangle + 2AB \langle \Psi^{cov} | z_1 | \Psi^{ion} \rangle$$

waarbij de volgende termen als volgt zijn

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{cov} | z_1 | \Psi^{cov} \rangle &= 0 \\ \langle \Psi^{ion} | z_1 | \Psi^{ion} \rangle &= R/2 \\ \langle \Psi^{cov} | z_1 | \Psi^{ion} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

vanwege

$$\begin{aligned}\langle \phi_{1s} | \phi_{2s} \rangle &\approx 0 \\ \langle \phi_{1s} | z | \phi_{1s} \rangle &= R/2 \\ \langle \phi_{2s} | z | \phi_{1s} \rangle &\approx 0\end{aligned}$$

Dus wordt

$$\langle \mu \rangle = -2e \frac{B^2 R/2}{A^2 + B^2} = -eR \frac{B^2}{A^2 + B^2}$$

met $R = 3a_0$, $\mu = -2.4ea_0$ en uit normering volgt $(A^2 + B^2) = 1$

$$\begin{aligned}\frac{B^2}{A^2 + B^2} &= 0.8 \\ B^2 &= 0.8 \Rightarrow B = \frac{2}{\sqrt{5}} \\ A^2 = 1 - 0.8 &= 0.2 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{5}}\end{aligned}$$