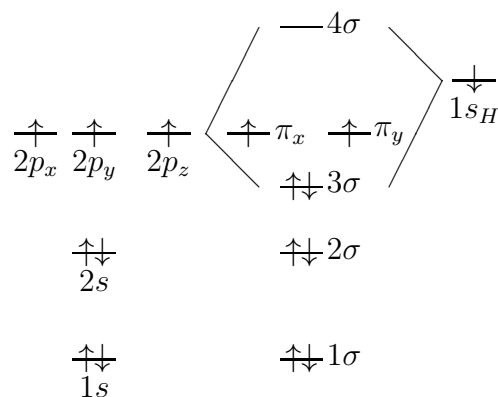


(Uitwerking versie 14 december 2011, dr. ir. Gerrit C. Groenenboom)

Vraag 1: MO en VB theorie voor NH

De elektronenconfiguratie van het N-atoom is $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$. We nemen aan dat de energie van de $2p$ orbitalen van het N-atoom iets lager in energie liggen dan het $1s$ orbitaal van het H-atoom. Kies het NH molecuul langs de z -as.

1a. Maak een MO-diagram voor NH.



1b. Geef aan of de orbitalen σ of π symmetrie hebben, of ze bonding (B), non-bonding (NB), of antibonding (AB) zijn, en wat de bezetting is.

Antwoord: De 1σ orbitaal is een core orbitaal en draagt niet bij aan de binding. De 2σ orbitaal en de π_x en π_y orbitalen zijn nonbonding. De 4σ orbitaal is antibonding.

1c. Welke spin-toestand verwacht je voor de grondtoestand van NH ?

Antwoord: Twee elektronen in twee ontaarde orbitalen geeft een triplet ($S = 1$) toestand.

We beschouwen de $1s$ en $2s$ elektronen van het N-atoom als core-elektronen. Er zijn dus vier valentie-elektronen. We laten de core-elektronen verder buiten beschouwing.

1d. Schrijf een MO golf functie, $\Psi^{(\text{MO})}$, op voor de grondtoestand van NH als vier-elektronen Slater-determinant.

Antwoord: We noteren de 3σ orbitaal nu als σ . De functie met $M_S = 1$ is dan

$$\Psi^{(\text{MO})} = \frac{1}{\sqrt{4!}} |\sigma\bar{\sigma}\pi_x\pi_y| = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{pmatrix} \sigma(1)\alpha(1) & \sigma(1)\pi(1) & \pi_x(1)\alpha(1) & \pi_y(1)\alpha(1) \\ \sigma(2)\alpha(2) & \sigma(2)\pi(2) & \pi_x(2)\alpha(2) & \pi_y(2)\alpha(2) \\ \sigma(3)\alpha(3) & \sigma(3)\pi(3) & \pi_x(3)\alpha(3) & \pi_y(3)\alpha(3) \\ \sigma(4)\alpha(4) & \sigma(4)\pi(4) & \pi_x(4)\alpha(4) & \pi_y(4)\alpha(4) \end{pmatrix}$$

- 1e. Schrijf de bindende MO als lineaire combinatie van AOs. Noem de expansiecoëfficiënten c_1 en c_2 en herschrijf nu $\Psi^{(\text{MO})}$ als Valence Bond functie $\Psi^{(\text{VB})}$. Gebruik hierbij de lineariteitseigenschappen van de determinant.

Antwoord:

$$\sigma = c_1 2p_z + c_2 1s_H$$

$$\Psi^{(\text{MO})} = \frac{c_1^2}{\sqrt{24}} \underbrace{|2p_z \overline{2p_z} \pi_x \pi_y|}_{N^- - H^+} + \frac{c_2^2}{\sqrt{24}} \underbrace{|1s_H \overline{1s_H} \pi_x \pi_y|}_{N^+ - H^-}$$

$$+ \frac{c_1 c_2}{\sqrt{24}} \underbrace{\{|2p_z \overline{1s_H} \pi_x \pi_y| + |2p_z \overline{1s_H} \pi_x \pi_y|\}}_{\text{covalent}}$$

- 1f. Geef aan welk deel van $\Psi^{(\text{VB})}$ een covalente binding beschrijft, en geef van de ionogene structuren aan of ze horen bij $N^+ - H^-$ of bij $N^- - H^+$.

Vraag 2: Drie-elektronen spinfuncties

Gegeven is de volgende complete drie-elektronen spin-basis:

$$B = \{\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha, \beta\beta\beta\}.$$

- 2a. Bepaal van alle basisfuncties het totale spin-projectie quantumgetal M_S .

Antwoord:

$$\begin{array}{cccccccc} \alpha\alpha\alpha & \alpha\alpha\beta & \alpha\beta\alpha & \beta\alpha\alpha & \alpha\beta\beta & \beta\alpha\beta & \beta\beta\alpha & \beta\beta\beta \\ M_S : & 3/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 & -1/2 & -3/2 \end{array}$$

- 2b. Wat is de maximale waarde van M_S in deze basis, en wat is de bijbehorende waarde van het spin-quantumgetal S ? Noem deze functie $\Psi_1 = |S, M_S\rangle$.

Antwoord: De maximale waarde van $M_S = 3/2$ en de bijbehorende waarde van $S = 3/2$, dus

$$\Psi_1 = |3/2, 3/2\rangle = \alpha\alpha\alpha.$$

Voor drie-elektronen ladderoperatoren

$$\hat{S}_{\pm} = \sum_{i=1}^3 \hat{s}_{\pm}(i), \quad (1)$$

werkend op drie-elektronen spin-eigenfuncties $|S, M_S\rangle$ geldt

$$\hat{S}_{\pm}|S, M_S\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} |S, M_S \pm 1\rangle. \quad (2)$$

- 2c.** Bereken de spin-eigenfunctie $\Psi_2 = N|S, M_S - 1\rangle$ uitgedrukt in de basis B door de juiste ladderoperator [vgl. (1)] te laten werken op Ψ_1 .

Antwoord:

$$\hat{S}_-\Psi_1 = \hat{S}_-\alpha\alpha = \hbar(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta)$$

Dus

$$\Psi_2 = \beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta$$

- 2d.** Bereken de normeringsconstante N en laat zien dat het resultaat consistent is met de algemene formule in vgl. (2).

Antwoord: De norm van Ψ_2 is

$$N = \sqrt{\langle\Psi_2|\Psi_2\rangle} = \langle\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta|\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta\rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{3},$$

waarbij gebruikt is dat B een orthonormale basis is. Met vgl. (2) vinden we

$$\begin{aligned}\hat{S}_-\Psi_1 &= \hat{S}_-|3/2, 3/2\rangle \\ &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - 3/2(3/2-1)}|3/2, 1/2\rangle \\ &= \hbar\sqrt{3}|3/2, 1/2\rangle = \hbar N|3/2, 1/2\rangle = \hbar\Psi_2.\end{aligned}$$

Omdat $|3/2, 1/2\rangle$ genormeerd is vinden we ook hier dat de norm van Ψ_2 gelijk is aan $N = \sqrt{3}$.

Vraag 3: De evenwichtsstructuur van het H_3^+ cation

In deze opgave bepalen we met een model analoog aan het Hückel model wat de meest waarschijnlijke evenwichtsstructuur is van het H_3^+ cation: een lineaire structuur of een gelijkzijdige driehoek.

Maak hiervoor een één-elektron model met de $1s$ -orbitalen van de H-atomen als basis: $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\} = \{1s_A, 1s_B, 1s_C\}$. Analoog aan het Hückel model nemen we aan dat deze basis orthonormaal is. Neem verder aan dat de resonantie-integralen β , die de interactie tussen naaste burens beschrijven, en de atomaire integralen α onafhankelijk zijn van de geometrie.

We beginnen met de lineaire structuur, $\text{H}_A-\text{H}_B-\text{H}_C$, waarbij we aannemen dat de afstand H_A-H_B gelijk is aan H_B-H_C .

- 3a.** Geef de Hamiltoniaan-matrix behorende bij de lineaire structuur, $\mathbf{H}^{(\text{lin})}$.

Antwoord:

$$\mathbf{H}^{(\text{lin})} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Het oplossen van het lineaire variatieprobleem kan vereenvoudigd worden door symmetrie te gebruiken.

- 3b.** Kies een spiegelvlak en maak de bijbehorende symmetrie-aangepaste basis (voor de lineaire structuur).

Antwoord: Kies een spiegelvlak door H_B , loodrecht op de bindingen. Er zijn twee symmetrische functies (type I)

$$\begin{aligned}\chi_1^{(I)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3) \\ \chi_2^{(I)} &= \phi_2\end{aligned}$$

en er is één antisymmetrische functie (type II)

$$\chi_1^{(II)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3).$$

Deze symmetrie aangepaste functies vormen een orthonormale basis.

- 3c.** Bepaal de orbitaal-energieën.

Antwoord: De Hückel matrix in de symmetrie-aangepaste basis $\{\chi_1^{(I)}, \chi_2^{(I)}\}$ is

$$\mathbf{H}^{(I)} = \begin{pmatrix} \alpha & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha \end{pmatrix} = \alpha \mathbf{1} + \beta\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

De eigenwaarden van deze laatste matrix zijn ± 1 , dus de energieën zijn

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha - \sqrt{2}\beta.\end{aligned}$$

Er is maar één antisymmetrische functie, dus de bijbehorende orbital energie is

$$\epsilon_3 = \langle \chi_1^{(II)} | \chi_1^{(II)} \rangle = \alpha$$

- 3d.** Maak een MO-diagram en geef daarin de orbitaal-energieën en elektronenbezetting aan. Geef de totale energie van de lineaire structuur in dit model, en ook de bindingsenergie.

Antwoord:

$$\begin{array}{l} \text{---} \alpha - \sqrt{2}\beta \\ \text{---} \alpha \\ \uparrow\downarrow \alpha + \sqrt{2}\beta \end{array}$$

De totale energie is

$$E_{\text{tot}} = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

en de bindingsenergie is

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{tot}} - 2\alpha = 2\sqrt{2}\beta.$$

- 3e.** (Je kunt dit onderdeel het best voor het laatst bewaren). Herhaal nu de berekening van de totale energie voor de cyclische structuur. Gebruik een spiegelvlak loodrecht op het vlak van het molecuul door H_B . Je kunt wat werk besparen door alleen de symmetrie-aangepaste orbitalen te maken die je nodig hebt voor de beschrijving van de binding. Welke evenwichtsstructuur voorspel je voor H_3^+ , de lineaire structuur, of de gelijkzijdige driehoek?

Antwoord: De Hamiltoniaan voor de cyclische structuur is

$$\mathbf{H}^{(\text{cycl})} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Kies een spiegelvlak door H_B , loodrecht op de binding H_A-H_C . De twee symmetrische functies (type I) zijn

$$\begin{aligned} \chi_1^{(I)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3) \\ \chi_2^{(I)} &= \phi_2 \end{aligned}$$

en we laten de antisymmetrische functie buiten beschouwing. De Hamiltoniaan in deze basis is

$$\mathbf{H}^{(\text{cycl},I)} = \begin{pmatrix} \alpha + \beta & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha \end{pmatrix} = \alpha \mathbf{1} + \beta \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

We bepalen de eigenwaarden van de laatste matrix met

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \lambda - 2 = (\lambda - 2)(\lambda + 1) = 0,$$

dus $\lambda = 2$ of $\lambda = -1$, en de eigenwaarden behorende bij de symmetrisch orbitalen zijn dus

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha + 2\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha - \beta \end{aligned}$$

De totale energie is dus $E_{\text{tot}} = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 4\beta$ en de bindingsenergie is $E_{\text{bind}} = E_{\text{tot}} - 2\alpha = 4\beta$. De cyclische structuur heeft dus een lagere energie dan de lineaire structuur, en is ook sterker gebonden (β is negatief en $4\beta < 2\sqrt{2}\beta$).

De bij ϵ_1 behorende MO werd niet gevraagd, maar die blijkt totaal symmetrisch te zijn, zoals je misschien ook had verwacht:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3).$$