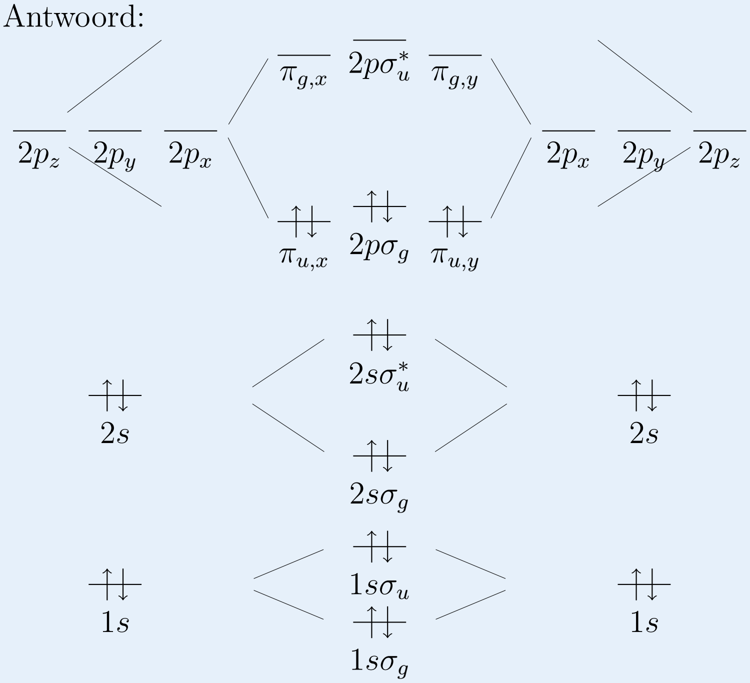
Uitwerking Chemische Binding NWI-MOL056

Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom, HAL 1, 12:30-15:30, 7 nov 2013

Vraag 1: Moleculaire Orbitalen (MO) diagram voor N_2

1a. Maak een MO diagram voor N_2, inclusief de core MOs. Geef in het diagram de elektronenbezetting voor de grondtoestand. Houd in deze opgave rekening met *sp*-mixing.

Antwoord:



1b. Geef in het MO diagram ook de symmetrie van de MOs. Bepaal verder de spin-toestand en de bondorde van de grondtoestand van N_2.

Antwoord: *De grondtoestand van N_2 is een singlet ($S = 0$) toestand. De bondorde is 3.*

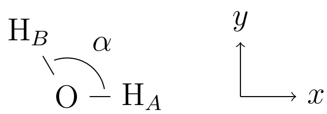
1c. Wat is de bondorde van de laagste triplet-toestand van N_2? Leg uit hoe je deze bondorde bepaald hebt.

Antwoord: *De bondorde van de laagste triplet toestand is 2. In de triplet toestand is er één elektron uit de $2p\sigma_g$ bindende MO geëxciteerd naar een π_g^* antibindende MO. De bondorde is dus één lager dan in de grondtoestand.*

1d. Vergelijk het energieverschil tussen de laagste triplet- en singlet-toestand in N_2 met het energie verschil tussen de laagste singlet- en triplet-toestand in C_2: is het energieverschil in C_2 groter, kleiner, of ongeveer gelijk aan het energieverschil in N_2? Je mag aannemen dat σ- en π-bindingen ongeveer dezelfde bijdrage aan de bindingsenergie geven. Verklaar je antwoord.

Antwoord: *In C_2 zijn er twee elektronen minder dan in N_2. Het MO schema is kwalitatief hetzelfde en de $2p\sigma_g$ MO is dus onbezet. De triplet toestand ontstaat door excitatie van een π_u MO naar de $2p\sigma_g$. Deze zijn allebei bindend en het energieverschil is klein. In N_2 ontstaat de triplet toestand door excitatie van een bindende naar een antibindende MO. In C_2 is het energieverschil dus kleiner.*

Vraag 2: Hybride orbitalen voor water



Figuur 1: H_2O.

Een watermolecuul ligt in het xy-vlak met O-H$_A$ langs de x-as. De H$_A$-O-H$_B$ bindingshoek is α (zie Figuur 1).

2a. Bepaal de zuurstof h_A en h_B hybride-orbitalen benodigd voor een valence-bond beschrijving van de O-H bindingen in dit watermolecuul. De hybriden moeten equivalent en onderling orthogonaal zijn.

Antwoord: *De richtingen zijn*

$$\begin{aligned} r_A &= \hat{x}, \\ r_B &= \cos(\alpha)\hat{x} + \sin(\alpha)\hat{y}. \end{aligned} \tag{1}$$

Equivalente hybrides

$$\begin{aligned} h_A &= \lambda\, 2s + p_x, \\ h_B &= \lambda\, 2s + \cos(\alpha)p_x + \sin(\alpha)p_y. \end{aligned} \tag{2}$$

Orthogonaliteit:

$$\langle h_A | h_B \rangle = \lambda^2 + \cos(\alpha) = 0, \tag{3}$$

dit geeft $\lambda = \sqrt{-\cos(\alpha)}$. *Dus,*

$$\begin{aligned} h_A &= \sqrt{-\cos(\alpha)}\, 2s + p_x, \\ h_B &= \sqrt{-\cos(\alpha)}\, 2s + \cos(\alpha)p_x + \sin(\alpha)p_y. \end{aligned} \tag{4}$$

Genormeerd (niet gevraagd)

$$\begin{aligned} \tilde{h}_A &= \frac{1}{\sqrt{1-\cos(\alpha)}} \left[\sqrt{-\cos(\alpha)}\, 2s + p_x\right], \\ \tilde{h}_B &= \frac{1}{\sqrt{1-\cos(\alpha)}} \left[\sqrt{-\cos(\alpha)}\, 2s + \cos(\alpha)p_x + \sin(\alpha)p_y\right]. \end{aligned} \tag{5}$$

Bij het bepalen van de hybride orbitalen kun je kiezen voor het variëren van de $2s$-bijdrage (λ)

$$h = \lambda\, 2s + 2p$$

of je kunt de $2p$ bijdrage (μ) variëren

$$h' = 2s + \mu\, 2p.$$

2b. Laat voor de h_A en h_B hybriden uit **2a** zien dat de twee methoden hetzelfde resultaat geven, als je de gevonden hybride orbitalen normeert. Geef ook de relatie tussen λ en μ.

Antwoord:

$$\begin{aligned} h'_A &= 2s + \mu p_x, \\ h'_B &= 2s + \mu \left[\cos(\alpha) p_x + \sin(\alpha) p_y\right]. \end{aligned} \tag{6}$$

Orthogonaliteit geeft

$$\begin{aligned} \langle h'_A | h'_B \rangle &= 1 + \mu^2 \cos(\alpha) = 0 \\ \mu &= \frac{1}{\sqrt{-\cos(\alpha)}}. \end{aligned} \tag{7}$$

De relatie tussen μ en λ is dus $\lambda = \frac{1}{\mu}$. Dus,

$$\begin{aligned} h'_A &= 2s + \frac{1}{\lambda} p_x = h_A \lambda^{-1}, \\ h'_B &= 2s + \frac{1}{\lambda}\left[p_x + \sin(\alpha) p_y\right] = h_B \lambda^{-1}. \end{aligned} \tag{8}$$

Dus, h en h' schelen dus een factor λ die na normeren weg valt. Normeren geeft dus in beide gevallen

$$\begin{aligned} \tilde{h}_A &= \frac{1}{\sqrt{1-\cos(\alpha)}} \left[\sqrt{-\cos(\alpha)}\, 2s + p_x\right], \\ \tilde{h}_B &= \frac{1}{\sqrt{1-\cos(\alpha)}} \left[\sqrt{-\cos(\alpha)}\, 2s + \cos(\alpha) p_x + \sin(\alpha) p_y\right]. \end{aligned} \tag{9}$$

2c. Wat is de kleinste bindingshoek (α) die je met de twee (reële) hybriden uit onderdeel **2a** kunt beschrijven?

Antwoord: *De 2s en 2p orbitalen kun je reëel kiezen, dus de hybride is reëel als λ dat is. $\lambda^2 = -\cos(\alpha)$ heeft reële oplossingen voor $\cos(\alpha) \leq 0$, dus de kleinste hoek is 90°.*

Het zuurstof hybride orbitaal h_C ligt in het xy vlak en kan geschreven worden als lineaire combinatie,

$$h_C = c_0\, 2s + c_1\, 2p_x + c_2\, 2p_y.$$

Hybride h_C is orthogonaal op zowel h_A als h_B en genormeerd.

2d. Geef de vergelijkingen waaraan c_0, c_1 en c_2 moeten voldoen.

Antwoord: *Normering geeft*

$$\langle h_C|h_C\rangle = c_0^2 + c_1^2 + c_2^2 = 1, \tag{10}$$

Orthogonaliteit geeft

$$\begin{aligned} \langle h_C|h_A\rangle &= c_0\sqrt{-\cos(\alpha)} + c_1 = 0 \\ \langle h_C|h_B\rangle &= c_0\sqrt{-\cos(\alpha)} + c_1\cos(\alpha) + c_2\sin(\alpha) = 0 \end{aligned} \tag{11}$$

2e. Voor welke hoek α zijn h_A, h_B, en h_C equivalent?

Antwoord: *Equivalente orbitalen hebben alle drie evenveel s / p karakter. Deze zijn dus allemaal te schrijven als $h = as + bp$, waarbij $p = r_x p_x + r_y p_y$, een genormeerde p functie. Ze verschillen alleen in de richting van de p functie. De hybrides zijn onderling orthogonaal,*

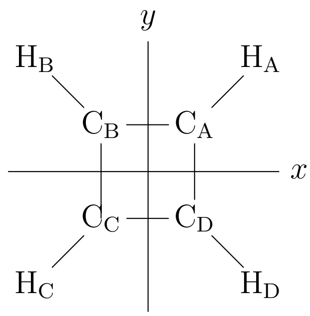
$$\langle h_i|h_j\rangle = a^2 + b^2\langle p_i|p_j\rangle = 0 \quad \forall i, j. \tag{12}$$

Dit betekent dat het inproduct van de richtingen voor alle hybrides gelijk is

$$\langle p_i|p_j\rangle = -\frac{a^2}{b^2} \quad \forall i, j. \tag{13}$$

De hoeken tussen alle drie de richten zijn dus gelijk, en voor drie vectoren in een vlak betekent dit dus $\alpha = 120°$.

Vraag 3: Symmetrie-aangepaste basis voor cyclobutadieen



Figuur 2: C_4H_4.

We nemen aan dat cyclobutadieen (C_4H_4) een vlak en “vierkant”molecuul is, met spiegelvlakken σ_{xy}, σ_{xz} en σ_{yz} (zie fig. 2). Een minimale basis set voor C_4H_4 bestaat uit 24 atomaire orbitalen (AOs). Een MO berekening voor C_4H_4 kan vereenvoudigd worden door gebruik te maken van symmetrie.

3a. Maak een symmetrie basis voor de $2s$ AOs van de koolstof atomen, $\{2s_A, 2s_B, 2s_C, 2s_D\}$, aangepast aan de spiegelvlakken σ_{xz} en σ_{yz}.

Antwoord: *De symmetrie aangepaste basis bevat functies die ofwel even, ofwel oneven onder twee spiegeloperaties zijn. Dit geeft vier symmetrie-types die gevonden kunnen worden met behulp van de operatoren uit de onderstaande tabel.*

σ_{xz}	σ_{yz}	*type*	*operator*
+	+	*I*	$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})$
+	-	*II*	$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{yz})$
-	+	*III*	$(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})$
-	-	*IV*	$(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{yz})$

Om een functie te vinden van symmetrie-type I laten we de operator op $2s_A$ *werken:*

$$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})2s_A = 2s_A + 2s_B + 2s_C + 2s_D.$$

Door deze functie te normeren vinden we zo de eerste SALC basisfunctie: $\chi_1 = \frac{1}{2}(2s_A + 2s_B + 2s_C + 2s_D)$. *De basisfuncties behorende bij de overige symmetrie-types vinden we op analoge wijze en de volledige, genormeerde, SALC-basis is als volgt:*

type I	$\chi_1 = 1/2(2s_A + 2s_B + 2s_C + 2s_D)$
type II	$\chi_2 = 1/2(2s_A - 2s_B - 2s_C + 2s_D)$
type III	$\chi_3 = 1/2(2s_A + 2s_B - 2s_C - 2s_D)$
type IV	$\chi_4 = 1/2(2s_A - 2s_B + 2s_C - 2s_D)$

Er zijn twaalf $2p$ AOs voor de koolstof atomen:

$$B_p = \{\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_{12}\} = \\ \{2p_{x,A}, 2p_{x,B}, 2p_{x,C}, 2p_{x,D}, 2p_{y,A}, 2p_{y,B}, 2p_{y,C}, 2p_{y,D}, 2p_{z,A}, 2p_{z,B}, 2p_{z,C}, 2p_{z,D}\}$$

3b. Geef voor iedere basis functie ϕ_i $(i = 1, \ldots 12)$ aan wat het effect is van spiegelen in σ_{xy}, σ_{xz} of σ_{yz}. Maak hiervoor een tabel van 12 rijen en 3 kolommen, met voor iedere basis functie een rij, en voor ieder spiegelvlak een kolom.

Antwoord:

Functie	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{\sigma}_{xy}$
$2p_{x,A}$	$2p_{x,D}$	$-2p_{x,B}$	$2p_{x,A}$
$2p_{x,B}$	$2p_{x,C}$	$-2p_{x,A}$	$2p_{x,B}$
$2p_{x,C}$	$2p_{x,B}$	$-2p_{x,D}$	$2p_{x,C}$
$2p_{x,D}$	$2p_{x,A}$	$-2p_{x,C}$	$2p_{x,D}$
$2p_{y,A}$	$-2p_{y,D}$	$2p_{y,B}$	$2p_{y,A}$
$2p_{y,B}$	$-2p_{y,C}$	$2p_{y,A}$	$2p_{y,B}$
$2p_{y,C}$	$-2p_{y,B}$	$2p_{y,D}$	$2p_{y,C}$
$2p_{y,D}$	$-2p_{y,A}$	$2p_{y,C}$	$2p_{y,D}$
$2p_{z,A}$	$2p_{z,D}$	$2p_{z,B}$	$-2p_{z,A}$
$2p_{z,B}$	$2p_{z,C}$	$2p_{z,A}$	$-2p_{z,B}$
$2p_{z,C}$	$2p_{z,B}$	$2p_{z,D}$	$-2p_{z,C}$
$2p_{z,D}$	$2p_{z,A}$	$2p_{z,C}$	$-2p_{z,D}$

3c. Maak een symmetrie basis voor de $2p$ AOs van de koolstof atomen, aangepast aan de spiegelvlakken σ_{xy}, σ_{xz} en σ_{yz}. Maak eerst een tabel met alle mogelijke symmetrie-types en geef per symmetrie-type de symmetrie-aangepaste functies.

Antwoord: *Omdat er drie spiegeloperaties zijn, zijn er acht symmetrie-types:*

σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	*type*	*operator*
+	+	+	*I*	$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})$
+	+	-	*II*	$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{yz})$
+	-	+	*III*	$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})$
+	-	-	*IV*	$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{yz})$
-	+	+	*V*	$(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})$
-	+	-	*VI*	$(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{yz})$
-	-	+	*VII*	$(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})$
-	-	-	*VIII*	$(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}-\hat{\sigma}_{yz})$

Het is handig om eerst spiegeling in het x, y-vlak te beschouwen. Omdat alleen de $2p_z$ functies oneven zijn onder deze operatie bestaan de SALC-basisfuncties van types V-VIII uit lineaire combinaties van $2p_z$ orbitalen. De SALC-asisfuncties van types I-IV bevatten juist geen $2p_z$ termen.

Types I-IV:
Een basisfunctie van type I vinden we door de bijhorende operator op $2p_{x,A}$ te laten werken:

$$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})2p_{x,A} = 2(2p_{x,A} - 2p_{x,B} - 2p_{x,C} + 2p_{x,D}).$$

De $2p_x$ en $2p_y$ orbitalen worden door de spiegeloperaties niet gemengd. We kunnen dus nog een functie van type I vinden door de operator op $2p_{y,A}$ te laten werken:

$$(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})2p_{y,A} = 2(2p_{y,A} + 2p_{y,B} - 2p_{y,C} - 2p_{y,D}).$$

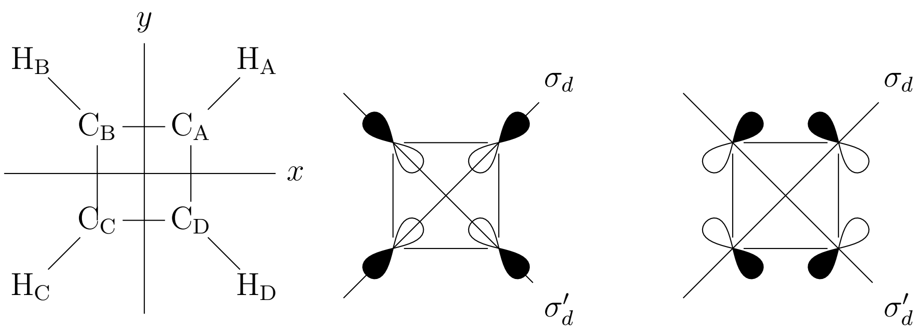
Zoals gezegd bestaan er geen functies van type I met $2p_z$ termen. Schrijf maar uit: $(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xy})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{xz})(\hat{1}+\hat{\sigma}_{yz})2p_{z,A} = 0$.
Op deze manier kunnen we ook voor elk van de types I-IV twee basisfuncties vinden waarvan er één bestaat uit lineaire combinaties van $2p_x$-, en één uit lineaire combinaties van $2p_y$ orbitalen.

Antwoord: ***Types V-VIII:***
De $2p_z$ functies gedragen zich onder $\hat{\sigma}_{xz}$ en $\hat{\sigma}_{yz}$ precies zoals de koolstof $2s$ orbitalen. De symmetrie aangepaste basis bevat dan ook dezelfde combinaties als die uit opgave **3a**. *Door de $2p_z$ orbitalen te gebruiken zijn deze combinaties automatisch oneven onder σ_{xy}. Er zijn, zoals gezegd, geen combinaties met $2p_x$ of $2p_y$ orbitalen mogelijk.*

De volledige, genormeerde, SALC-basis is als volt:

type I	$\Phi_1 = {}^1\!/\!_2(2p_{x,A} - 2p_{x,B} - 2p_{x,C} + 2p_{x,D})$ $\Phi_2 = {}^1\!/\!_2(2p_{y,A} + 2p_{y,B} - 2p_{y,C} - 2p_{y,D})$
type II	$\Phi_3 = {}^1\!/\!_2(2p_{x,A} + 2p_{x,B} + 2p_{x,C} + 2p_{x,D})$ $\Phi_4 = {}^1\!/\!_2(2p_{y,A} - 2p_{y,B} + 2p_{y,C} - 2p_{y,D})$
type III	$\Phi_5 = {}^1\!/\!_2(2p_{x,A} - 2p_{x,B} + 2p_{x,C} - 2p_{x,D})$ $\Phi_6 = {}^1\!/\!_2(2p_{y,A} + 2p_{y,B} + 2p_{y,C} + 2p_{y,D})$
type IV	$\Phi_7 = {}^1\!/\!_2(2p_{x,A} + 2p_{x,B} - 2p_{x,C} - 2p_{x,D})$ $\Phi_8 = {}^1\!/\!_2(2p_{y,A} - 2p_{y,B} - 2p_{y,C} + 2p_{y,D})$
type V	$\Phi_9 = {}^1\!/\!_2(2p_{z,A} + 2p_{z,B} + 2p_{z,C} + 2p_{z,D})$
type VI	$\Phi_{10} = {}^1\!/\!_2(2p_{z,A} - 2p_{z,B} - 2p_{z,C} + 2p_{z,D})$
type VII	$\Phi_{11} = {}^1\!/\!_2(2p_{z,A} + 2p_{z,B} - 2p_{z,C} - 2p_{z,D})$
type VIII	$\Phi_{12} = {}^1\!/\!_2(2p_{z,A} - 2p_{z,B} + 2p_{z,C} - 2p_{z,D})$

(Vervolg opgave 3 op volgende pagina)



(a) C_4H_4 (b) Ψ_1 (c) Ψ_2

Figuur 3: Diagonale spiegelvlakken σ_d en σ'_d in cyclobutadieen en symmetrie-aangepaste orbitalen Ψ_1 en Ψ_2.

Het is ook mogelijk de functies aan te passen aan diagonale spiegelvlakken σ_d en σ'_d. Deze spiegelvlakken staan loodrecht op het vlak van het molecuul en gaan door koolstof atomen A en C (σ_d) of door koolstof atomen B en D (σ'_d). De functies Ψ_1 en Ψ_2 in figuur 3b en 3c bestaan uit $2p_x$ en $2p_y$ AOs op koolstof en zijn aangepast aan vijf spiegelvlakken: σ_{xy}, σ_{xz}, σ_{yz}, σ_d en σ'_d.

3d. Geef voor alle vijf de spiegelvlakken aan of Ψ_1 en Ψ_2 even (+) danwel oneven (−) zijn ten opzichte van het betreffende spiegelvlak.

Antwoord:

	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	σ_d	σ'_d
Ψ_1	+	+	+	+	+
Ψ_2	+	+	+	-	-

3e. Wat zijn de symmetrie-types van Ψ_1 en Ψ_2 volgens de tabel die je in opgave **3c** gemaakt hebt?

Antwoord: *Zowel Ψ_1 als Ψ_2 zijn van type I.*

3f. Schrijf Ψ_1 en Ψ_2 als lineaire combinatie van de symmetrie-aangepaste functies die je in opgave **3c** gemaakt hebt. (Als je opgave **3c** niet hebt kunnen maken, druk Ψ_1 en Ψ_2 dan uit in basis B_p van $2p$ AOs van koolstof.)

Antwoord: *Omdat beide functies van type I zijn kunnen we alleen* Φ_1 *en* Φ_2 *gebruiken om* Ψ_1 *en* Ψ_2 *uit te drukken. Uit de figuur is eenvoudig te zien dat:*

$$\Psi_1 = \Phi_1 + \Phi_2$$
$$\Psi_2 = -\Phi_1 + \Phi_2$$