

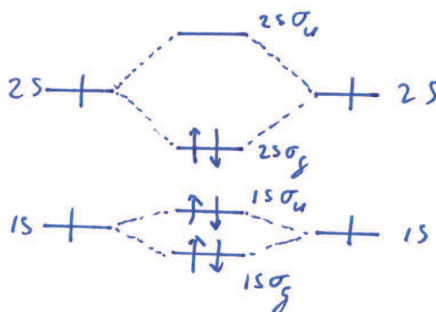
Uitwerking Tentamen Chemische Binding, MOL056

27 oktober 2010, 14:00-17:00, Lin 3+6, Dr. ir. Gerrit C. Groenenboom.

Vraag 1: Dipoolovergangsmoment voor Li_2 met MO-theorie

- 1a. Maak een MO-diagram voor Li_2 met de elektronenbezetting van de grondtoestand, en bepaal de bondorde.

Antwoord:



De bondorde is

$$\frac{n_{\text{bind}} - n_{\text{antibind}}}{2} = \frac{4 - 2}{2} = 1.$$

Het is ook acceptabel om gelijk al de 1s-elektronen buiten beschouwing te laten en de bondorde te berekenen als

$$\frac{2 - 0}{2} = 1.$$

In de volgende onderdelen laten we de 1s core elektronen buiten beschouwing. De genormeerde Li-2s atomaire orbitalen noemen we ϕ_a en ϕ_b . Verwaarloos de overlap tussen deze functies:

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = 0.$$

- 1b. Geef de bindende (σ) en antibindende MO (σ^*) voor Li_2 en normeer ze.

Antwoord: De genormeerde bindende orbitaal is

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a + \phi_b).$$

De genormeerde antibindende orbitaal is

$$\sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a - \phi_b).$$

- 1c. Geef een benaderde twee-elektronen MO-golffunctie voor de valentie-elektronen van de grondtoestand van Li_2 als Slater-determinant Ψ_0 . Werk de determinant uit en schrijf het resultaat als product van een baan- en een spin-deel. Normeer Ψ_0 .

Antwoord: *De genormeerde Slater-determinant is:*

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\sigma\bar{\sigma}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma(1)\alpha(1) & \sigma(1)\beta(1) \\ \sigma(2)\alpha(2) & \sigma(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \sigma(1)\sigma(2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}.\end{aligned}$$

- 1d. Geef een benaderde golffunctie Ψ_1 voor de eerste aangeslagen singlet toestand van Li_2 als product van een baan- en een spin-deel. Normeer Ψ_1 .

Antwoord: *Met baan en spin deel afzonderlijk genormeerd:*

$$\Psi_1 = \frac{\sigma(1)\sigma^*(2) + \sigma^*(1)\sigma(2)}{\sqrt{2}} \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}.$$

Deze golffunctie kan ook geschreven worden als

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(|\sigma\bar{\sigma}^*| - |\bar{\sigma}\sigma^*|).$$

We kiezen de Li-atomen op de z -as: kern a op $z = R/2$ en kern b op $z = -R/2$. Verder is gegeven de z component van de twee-elektronen dipooloperator

$$\hat{\mu}_z = -e(z_1 + z_2).$$

- 1e. Bereken het dipoolovergangsmoment

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_z | \Psi_1 \rangle$$

voor de genormeerde golffuncties van de grond- en aangeslagen toestand als functie van R . Als je symmetrie gebruikt om termen gelijk aan nul te stellen geef dan de gebruikte symmetrie-operatoren.

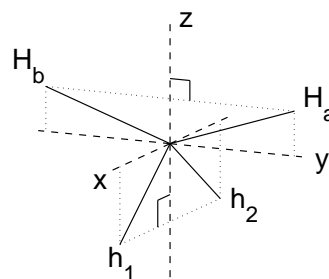
Antwoord:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0 | \hat{\mu}_z | \Psi_1 \rangle &= -2e \langle \Psi_0 | z_1 | \Psi_1 \rangle \\
 &= -2e \langle \sigma(1)\sigma(2) | z_1 | \frac{\sigma(1)\sigma^*(2) + \sigma^*(1)\sigma(2)}{\sqrt{2}} \rangle \\
 &= -e\sqrt{2} [\langle \sigma | z_1 | \sigma \rangle \underbrace{\langle \sigma | \sigma^* \rangle}_{=0} + \langle \sigma | z_1 | \sigma^* \rangle \underbrace{\langle \sigma | \sigma \rangle}_{=1}] \\
 &= -e\sqrt{2} \langle \sigma | z_1 | \sigma^* \rangle = -\frac{e}{\sqrt{2}} \langle \phi_a + \phi_b | z_1 | \phi_a - \phi_b \rangle \\
 &= -\frac{e}{\sqrt{2}} [\underbrace{\langle \phi_a | z_1 | \phi_a \rangle}_{=R/2} - \underbrace{\langle \phi_b | z_1 | \phi_b \rangle}_{=-R/2} + \underbrace{\langle \phi_b | z_1 | \phi_a \rangle - \langle \phi_a | z_1 | \phi_b \rangle}_{\text{vallen tegen elkaar weg}}] \\
 &= -\frac{eR}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}$$

De factor $\langle \sigma | z_1 | \sigma \rangle$ valt uit de formule, maar is zelf ook nul vanwege inversiesymmetrie (\hat{i}) en ook vanwege spiegel-symmetrie in het xy -vlak ($\hat{\sigma}_{xy}$).

Vraag 2: Valence bond functie voor triplet CH_2

In de triplet toestand van CH_2 is de $\text{H}_a\text{-C-H}_b$ hoek ongeveer $\phi = 141^\circ$ [gebruik in deze opgave $\cos(\phi/2) = 1/3$]. Kies een assenstelsel met het molecuul in het yz -vlak en het C-atoom in de oorsprong. De twee ongepaarde elektronen van triplet CH_2 kunnen beschreven worden met twee hybride orbitalen h_1 en h_2 in het xz -vlak (zie figuur).



2a. Maak equivalente en onderling orthogonale hybride orbitalen h_a en h_b die langs de C-H bindingen liggen.

Antwoord: De richtingsvectoren zijn

$$\mathbf{r}_a = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \phi/2 \\ \cos \phi/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_b = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin \phi/2 \\ \cos \phi/2 \end{pmatrix},$$

In de basis $\{2s_C, 2p_{x,C}, 2p_{y,C}, 2p_{z,C}\}$ zijn de hybride orbitalen gegeven door

$$\mathbf{h}_a = \begin{pmatrix} \lambda \\ 0 \\ \sin \phi/2 \\ \cos \phi/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{h}_b = \begin{pmatrix} \lambda \\ 0 \\ -\sin \phi/2 \\ \cos \phi/2 \end{pmatrix},$$

waarbij $\lambda(> 0)$ wordt gevonden door de orthogonaliteits-eis

$$\mathbf{h}_a \cdot \mathbf{h}_b = \lambda^2 - \sin^2(\phi/2) + \cos^2(\phi/2) = 0.$$

Met $\sin^2 + \cos^2 = 1$ geeft dit

$$\lambda^2 - 1 + 2\cos^2(\phi/2) = 0$$

en met $\cos(\phi/2) = 1/3$

$$\lambda = \frac{1}{3}\sqrt{7}.$$

Verder volgt uit $\cos \phi/2 = 1/3$ dat $\sin \phi/2 = \frac{1}{3}\sqrt{8}$, dus

$$\begin{aligned} h_a &= \frac{1}{3}\sqrt{7}\phi_{2s,C} + \frac{1}{3}\sqrt{8}\phi_{2p_y,C} + \frac{1}{3}\phi_{2p_z,C} \\ h_b &= \frac{1}{3}\sqrt{7}\phi_{2s,C} - \frac{1}{3}\sqrt{8}\phi_{2p_y,C} + \frac{1}{3}\phi_{2p_z,C} \end{aligned}$$

De hybride orbitalen h_1 en h_2 zijn equivalent, onderling orthogonaal en hebben allebei 25% s -karakter. (Omdat we in deze opgave met ronde getallen werken zijn, b.v., h_1 en h_a niet orthogonaal, maar dat speelt geen rol in onderstaande vragen).

2b. Bereken de hoek tussen de richtingen van h_1 en h_2 .

Antwoord: Het s karakter wordt bepaald door het kwadraat van de expansie-coëfficiënt. Voor 25% s -karakter is de coëfficiënt dus $1/2$ in een genormeerde orbitaal. In de eerder genoemde basis krijgen we:

$$\mathbf{h}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta/2 \\ 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}\cos\theta/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{h}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta/2 \\ 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}\cos\theta/2 \end{pmatrix}.$$

De orthogonaliteits-eis geeft

$$\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{h}_2 = \frac{1}{4} - \frac{3}{4}\sin^2(\theta/2) + \frac{3}{4}\cos^2(\theta/2) = 0.$$

Oftewel

$$1 - 3(1 - \cos^2(\theta/2)) + 3\cos^2(\theta/2) = 0,$$

dus

$$\cos\theta/2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

en

$$\theta = 2 \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 109.47^\circ$$

Merk op dat θ de tetraëder-hoek is. Dit is logisch, omdat 25% s -karakter correspondeert met vier equivalente sp^3 hybriden.

2c. Bereken de hoek (γ) tussen de richtingen van h_a en h_1 .

Antwoord:

$$\cos \gamma = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \phi/2 \\ \cos \phi/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta/2 \\ 0 \\ -\cos \theta/2 \end{pmatrix} = -\cos \phi/2 \cos \theta/2 = -\frac{1}{3\sqrt{3}},$$

dus

$$\gamma = \arccos \frac{1}{3\sqrt{3}} \approx 101.1^\circ.$$

Dit is geen tetraëder-hoek, omdat h_a en h_1 niet orthogonaal zijn.

2d. Schrijf een benaderde 6-elektronen triplet valence-bond golf functie op die baan- en spin-deel van de twee gelocaliseerde C-H bindingen en de twee ongepaarde elektronen beschrijft. De functie hoeft niet volledig aan de antisymmetrie-eis te voldoen.

Antwoord:

$$\begin{aligned} \Psi = & [1s_a(1)h_a(2) + h_a(1)1s_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ & \times [1s_b(3)h_b(4) + h_b(3)1s_b(4)] [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] \\ & \times [h_1(5)h_2(6) - h_2(5)h_1(6)] \alpha(5)\alpha(6) \end{aligned}$$

De functie is niet genormeerd. Aan de antisymmetrie-eis wordt niet voldaan voor, b.v., verwisseling van elektron 1 en 3.

Vraag 3: Hückel berekening voor cyclopropenyl cation $C_3H_3^+$

Het cyclopropenyl cation $C_3H_3^+$ is een vlak molecuul met drietallige symmetrie. Kies het molecuul in het xy -vlak, met het massamiddelpunt in de oorsprong en één C-atoom op de positieve y -as. De basis van genormeerde $2p_z$ orbitalen op de koolstof atomen noteren we als $B = \{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$. De functie ϕ_1 hoort bij het C-atoom op de positieve y -as.

3a. Schrijf het Hückel matrix eigenwaardenprobleem op in de basis B en geef de Hückel matrix. Noteer de atomaire integralen als α , en de resonantie-integralen als β .

Antwoord: *Het Hückel matrix eigenwaardenprobleem is*

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}$$

met Hamiltoniaan matrix

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

- 3b.** Maak een complete, orthonormale basis aangepast aan spiegeling in het yz -vlak voor de ruimte opgespannen door de basis B .

Antwoord: De symmetrische functies zijn

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

en de antisymmetrische functies is

$$\chi^{(A)} = \frac{\phi_2 - \phi_3}{\sqrt{2}}.$$

- 3c.** Bereken alle MO-energieën gebruik makend van de symmetrie-aangepaste basis, en geef in een MO-diagram de grondtoestandbezetting aan.

Voor de symmetrische functies geldt **Antwoord:**

$$\mathbf{H}^{(S)} = \begin{pmatrix} \alpha & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha + \beta \end{pmatrix} = \alpha \mathbf{1} + \beta \mathbf{H}'^{(S)},$$

met

$$\mathbf{H}'^{(S)} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

De eigenwaarden (λ) van deze matrix berekenen we met

$$\left| \mathbf{H}'^{(S)} - \lambda \mathbf{1} \right| = \begin{vmatrix} -\lambda & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \lambda - 2 = (\lambda - 2)(\lambda + 1) = 0$$

De eigenwaarden behorende bij $\lambda = 2$ en $\lambda = -1$ zijn

$$\begin{aligned}E_1 &= \alpha + 2\beta \\ E_2 &= \alpha - \beta\end{aligned}$$

Er is maar één antisymmetrische functies, dus

$$E_3 = \langle \chi^{(A)} | \hat{h} | \chi^{(A)} \rangle = \left\langle \frac{\phi_2 - \phi_3}{\sqrt{2}} | \hat{h} | \frac{\phi_2 - \phi_3}{\sqrt{2}} \right\rangle = \alpha - \beta.$$

Omdat $\beta < 0$ is E_1 de grondtoestandsenergie. Dit niveau is dubbel bezet om dat er twee π -elektronen zijn in $C_3H_3^+$ (één per C-atoom, min één vanwege de positieve lading).

- 3d.** Bereken de delocalisatie-energie.

Antwoord: De totale π -elektronen energie is $E_\pi = 2(\alpha + 2\beta)$, de π -elektronen energie van etheen is $E_{\text{etheen}} = 2(\alpha + \beta)$, dus, met het aantal π -elektronen $n_\pi = 2$

$$E_{\text{delocalisatie}} = E_\pi - \frac{n_\pi}{2} E_{\text{etheen}} = 2\beta.$$

3e. Bereken de bijbehorende MO's in de symmetriebasis en schrijf ze uit in de basis B .

Antwoord: Voor de MO met $\lambda = 2$, ($E_1 = \alpha + 2\beta$):

$$\begin{pmatrix} -2 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Een niet-triviale oplossing is

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \end{pmatrix}.$$

De bijbehorende MO is (ongenormeerd)

$$\Psi_1^{(S)} = \chi_1^{(S)} + \sqrt{2}\chi_2^{(S)} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3.$$

Voor de MO met $\lambda = -1$, ($E_2 = \alpha - \beta$):

$$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Een niet-triviale oplossing is

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}.$$

De bijbehorende MO is (ongenormeerd)

$$\Psi_2^{(S)} = \sqrt{2}\chi_1^{(S)} - \chi_2^{(S)} = \sqrt{2}\phi_1 - \frac{\phi_2 + \phi_3}{\sqrt{2}}.$$

De antisymmetrische MO met $E_3 = \alpha - \beta$ is

$$\Psi_3^{(A)} = \chi^{(A)} = \frac{\phi_2 - \phi_3}{\sqrt{2}}.$$