

Tentamen Chemische Binding NWI-MOL056

Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom, HG00.068, 30 aug 2013

Vraag 1: Valence bond theorie voor CH₂

In de grondtoestand heeft het methyleen radicaal CH₂ een H-C-H bindingshoek van $\alpha_{\text{HCH}} \approx 134^\circ$ en de spintoestand is een triplet. De eerste aangeslagen toestand ligt slechts een paar tienden eV hoger in energie, en is een singlet toestand. We proberen hier de binding in CH₂ te begrijpen door valence bond (VB) theorie toe te passen bij verschillende bindingshoeken α_{HCH} .

- 1a.** Maak een eenvoudig VB model voor $\alpha_{\text{HCH}} = 90^\circ$. Gebruik voor het C-atoom alleen de $2p$ AOs en beschouw de $1s_{\text{C}}$ en $2s_{\text{C}}$ AOs als core-orbitalen. Welke spintoestand wordt voorspeld door dit model? Schrijf de VB golffunctie op, met zowel baan- als spin-deel.

Antwoord: *Dit model voorspelt een singlet spin toestand. De golffunctie is:*

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{VB}} &= 1s_{\text{C}}^2 2s_{\text{C}}^2 \\ &\quad \times [2p_X(1)1s_A(2) + 1s_A(1)2p_X(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ &\quad \times [2p_Y(3)1s_B(4) + 1s_B(3)2p_Y(4)][\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)]\end{aligned}$$

- 1b.** Maak nu een VB model voor de lineaire geometrie ($\alpha_{\text{HCH}} = 180^\circ$). Maak hierbij gebruik van sp^n hybride orbitalen (kies de juiste waarde voor n). Welke spintoestand voorspel je nu? Schrijf de VB golffunctie op, met zowel baan- als spin-deel.

Antwoord: *De lineaire geometrie wordt beschreven met sp hybriden:*

$$\begin{aligned}h_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_{\text{C}} + p_Z) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_{\text{C}} - p_Z)\end{aligned}$$

Het VB model voorspelt een triplet toestand:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{VB}} &= 1s^2[h_1(1)1s_A(2) + 1s_A(1)h_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ &\quad \times [h_2(3)1s_B(4) + 1s_B(3)h_2(4)][\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] \\ &\quad \times [2p_X(5)2p_Y(6) - 2p_Y(5)2p_X(6)]\alpha(5)\alpha(6)\end{aligned}$$

- 1c.** Welke spintoestand wordt voorspeld door een VB model van CH₂ dat gebruik maakt van sp^3 hybriden?

Antwoord: *Er zijn 8 elektronen: 2 in de $1s_C$ core, 4 in de twee C-H bindingen, en 2 in de lone pairs. Omdat de lone pairs equivalent zijn verwacht je een triplet.*

Merk op dat in MO theorie de lone pairs niet equivalent zijn: er is er één in het CH_2 vlak, en één er loodrecht op. Of je een singlet of triplet krijgt hangt dan af van het energie-verschil tussen deze MOs.

1d. Maak twee equivalente, onderling orthogonale sp^2 hybride orbitalen en geef een formule voor het percentage s karakter als functie van α_{HCH} .

Antwoord: *Kies de richtingen in het xy -vlak, gebruik $\beta \equiv \alpha/2$*

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1 &= (\cos \beta, \sin \beta, 0) \\ \mathbf{h}_2 &= (\cos \beta, -\sin \beta, 0) \end{aligned}$$

Maak hybriden met $2s$ karakter,

$$\begin{aligned} h_1 &= (2s)\lambda + (2p_x) \cos \beta + (2p_y) \sin \beta \\ h_2 &= (2s)\lambda + (2p_x) \cos \beta - (2p_y) \sin \beta \end{aligned}$$

De orthogonaliteitseis geeft:

$$\langle h_1 | h_2 \rangle = \lambda^2 + \cos^2 \beta - \sin^2 \beta = 0$$

dus

$$\lambda^2 = \sin^2 \alpha/2 - \cos^2 \alpha/2.$$

en het percentage $2s$ karakter is

$$f = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2}.$$

Vraag 2: Hückel theorie voor lineair HC_3H

Met Hückel theorie kunnen de π -MOs van lineair HC_3H bepaald worden. We kiezen de z -as parallel aan het molecuul. De AO basis noteren we als

$$B = \{2p_{x,A}, 2p_{x,B}, 2p_{x,C}, 2p_{y,A}, 2p_{y,B}, 2p_{y,C}\},$$

waarbij de labels A , B en C corresponderen met de drie C-atomen:



Noteer de atomaire integraal als α en de resonantie-integraal als β .

2a. Stel de Hückel matrix op in de gegeven AO basis.

Antwoord:

$$\mathbf{H} = \alpha \mathbf{1}_{6 \times 6} + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Het molecuul heeft drie onderling loodrechte spiegelvlakken, het xz -vlak, het yz -vlak, en het xy -vlak.

2b. Maak een orthonormale basis van symmetrie-orbitalen, aangepast aan deze drie spiegelvlakken.

Antwoord: *Type I*

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 2p_{X,B} \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{X,A} + 2p_{X,C}) \end{aligned}$$

Type II

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{X,A} - 2p_{X,C})$$

Type III

$$\begin{aligned} \phi_4 &= 2p_{Y,B} \\ \phi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{Y,A} + 2p_{Y,C}) \end{aligned}$$

Type IV

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{Y,A} - 2p_{Y,C})$$

2c. Bereken voor ieder symmetrie-type de π MO-energieën door het Hückel probleem op te lossen in de symmetrie-aangepaste basis.

Antwoord:

Voor type II en IV, $E_3 = E_6 = \alpha$.

Voor type I en IV, het off-diagonaal element is

$$\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \sqrt{2}\beta.$$

Met

$$\mathbf{H} = \alpha \mathbf{1} + \beta \mathbf{H}'$$

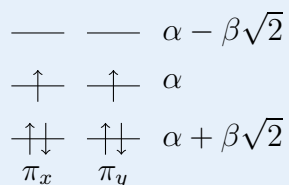
$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

De eigenwaarden van \mathbf{H}' zijn $\lambda = \pm\sqrt{2}$, dus

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta\sqrt{2}$$

- 2d.** Maak een MO-diagram. Geef in het diagram de MO-energieën en de elektronen bezetting aan. Bepaal ook de spintoestand van de grondtoestand en bereken de π -bindingsenergie.

Antwoord:



De spintoestand is triplet. De π -bindingsenergie is $4\beta\sqrt{2}$.

- 2e.** Bereken de MO met de laagste energie. Druk deze MO uit in de gegeven AO basis B .

Antwoord: *In the symmetry basis*

$$\phi = \phi_1 + \phi_2$$

Expanded:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p)_{X,A} + (2p)_{X,B} + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p)_{X,C}$$

Vraag 3: MO theorie voor Be₂

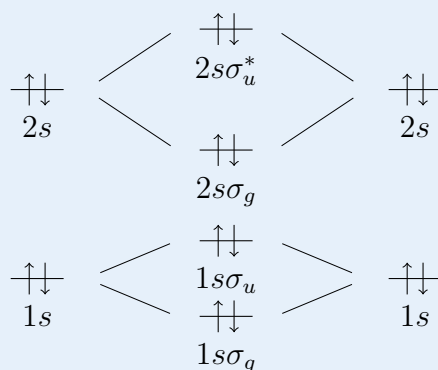
Het beryllium-dimeer (Be₂) is bijzonder:

“The beryllium dimer has puzzled chemists for roughly 80 year on account of its unexpectedly strong bonding interaction between two nominally closed-shell atoms.” - K. Patkowski *et al.*, Science, **326**, 1382 (2009)

De elektronenconfiguratie van het beryllium atoom is (1s)²(2s)².

- 3a.** Maak een MO-diagram voor Be₂ en leg uit waarom je geen chemische binding zou verwachten.

Antwoord:

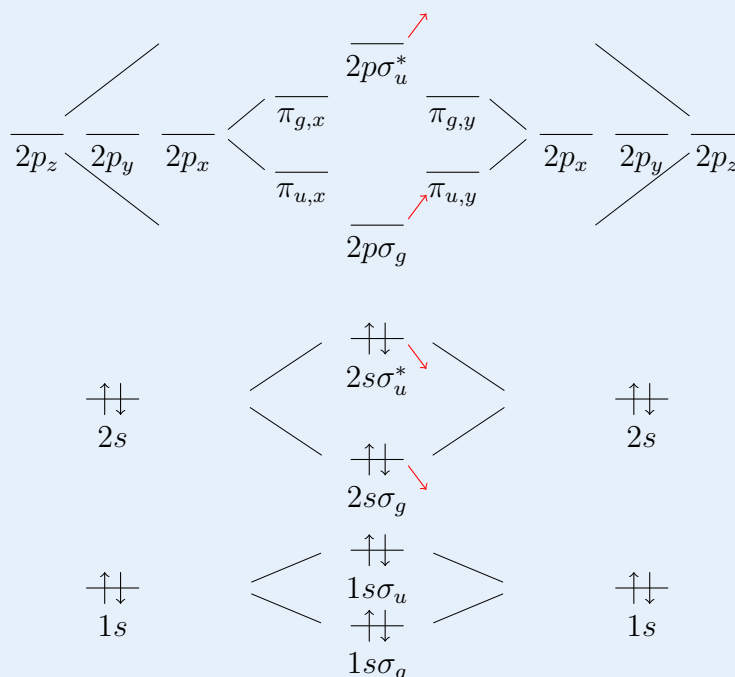


Je verwacht geen binding omdat de bond-orde 0 is.

De binding in Be₂ is veel sterker dan die van He₂ en Ne₂. De verklaring berust op de bijna ontwaarding van de 2s en 2p AOs van het beryllium atoom.

- 3b.** Maak een nieuw MO diagram met daarin ook de MOs die behoren bij de Be 2p AOs. Geef in het diagram de symmetrie en bezetting van alle MOs.

Antwoord:



- 3c.** Leg uit hoe de MOs die behoren bij de 2s AOs beïnvloed worden door de MOs die behoren bij met de 2p AOs en welke invloed dat heeft op de sterkte van de binding.

Antwoord: *Door sp-mixing zakken de $2s\sigma_g$ en de $2s\sigma_u$ in energie. De bindende MO wordt dus meer bindend en de antibindende minder anti-bindend. De binding wordt dus sterker*

- 3d.** De energieën van bezette MOs spelen een rol in de chemische binding, maar de exacte bindingsenergie kan er niet mee bepaald worden. Op welke manier kunnen MOs die niet bezet zijn in het MO-diagram, toch een rol spelen in een nauwkeurige berekening van de bindingsenergie?

Antwoord: *In een configuratie-interactie berekening worden de virtuele MOs gebruikt om aangeslagen configuraties te maken.*