Tentamen Chemische Binding, NWI-MOL056

31 augustus 2012, 8:30-11:30, HG 00.071, Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom

Vraag 1: Valence bond voor Li_2

Een compacte notatie voor de valence bond (VB) golffunctie voor de grondtoestand van Li_2 is

$$\Psi_{VB} = N\left(|a\overline{b}| - |\overline{a}b|\right).$$

Hierbij zijn a en b korte notaties voor de atomaire orbitalen $\phi_{2s,A}$ en $\phi_{2s,B}$, en is N een normeringsconstante. De $1s$ core elektronen zijn buiten beschouwing gelaten.

1a. Laat zien wat er met deze notatie bedoeld wordt, door de determinanten helemaal uit te schrijven. Laat ook zien dat Ψ_{VB} uiteindelijk te schrijven is als het produkt van een baan-golffunctie en een spin-golffunctie. Schrijf alle tussenstappen die je maakt op.

Antwoord: *Uitwerken eerste determinant:*

$$\begin{aligned} |a\overline{b}| &= \begin{vmatrix} \phi_{2s,A}(1)\alpha(1) & \phi_{2s,B}(1)\beta(1) \\ \phi_{2s,A}(2)\alpha(2) & \phi_{2s,B}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \phi_{2s,A}(1)\phi_{2s,B}(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_{2s,B}(1)\phi_{2s,A}(2)\beta(1)\alpha(2). \end{aligned}$$

Zo ook:

$$|\overline{a}b| = \phi_{2s,A}(1)\phi_{2s,B}(2)\beta(1)\alpha(2) - \phi_{2s,B}(1)\phi_{2s,A}(2)\alpha(1)\beta(2).$$

Combineren en schrijven als produkt:

$$\Psi_{VB} = N[\phi_{2s,A}(1)\phi_{2s,B}(2) + \phi_{2s,B}(1)\phi_{2s,A}(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

1b. Gegeven is de overlap tussen de genormeerde AO's

$$\langle\phi_{2s,A}|\phi_{2s,B}\rangle = \frac{1}{2}.$$

Bereken de normeringsconstante N.

Antwoord: *Bereken $\langle\Psi_{VB}|\Psi_{VB}\rangle$. Voor het baan deel in verkorte notatie, gebruik dat de orbitalen reëel zijn, overlap $S = 1/2$:*

$$\begin{aligned} &\langle\phi_A\phi_B + \phi_B\phi_A|\phi_A\phi_B + \phi_B\phi_A\rangle \\ &= \langle\phi_A\phi_B|\phi_A\phi_B\rangle + \langle\phi_B\phi_A|\phi_B\phi_A\rangle + 2\langle\phi_A\phi_B|\phi_B\phi_A\rangle \\ &= 1 + 1 + 2S^2 = 5/2. \end{aligned}$$

Spin deel: $\langle\alpha\beta - \beta\alpha|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle = 2$. Dus $\langle\Psi_{VB}|\Psi_{VB}\rangle = 5N^2 = 1$, oftewel $N = 1/\sqrt{5}$.

1c. Stel dat je in onderdeel (**1a**) de volgende oplossing had gevonden:

$$\Psi_{VB} = N[\phi_{2s,A}(1)\phi_{2s,B}(2) - \phi_{2s,B}(1)\phi_{2s,A}(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Waaraan had je dan meteen kunnen zien dat er iets mis gegaan was?

Antwoord: *De golffunctie is niet antisymmetrisch onder verwisseling van de elektronen. De functie voldoet dus niet aan het Pauli principe.*

1d. Geef twee ionogene VB structuren voor Li_2 in compacte Slater-determinant notatie.

Antwoord: *(Ongenormeerd)*

$$\Psi_{\text{ion},1} = |a\overline{a}|$$

$$\Psi_{\text{ion},2} = |b\overline{b}|$$

Vraag 2: H_2 in een magnetisch veld

De chemische binding in H_2 in extreem sterke magnetische velden, zoals die voorkomen in de atmosfeer van bepaalde sterren (witte dwergen), is heel anders dan op aarde. Dit blijkt uit een theoretische studie die onlangs werd gepubliceerd in Science. In die studie werd de full-CI methode gebruikt. Hier kijken we naar het verschil tussen singlet en triplet toestanden in een magneetveld in een eenvoudige benadering.

We beschrijven de interactie van het twee-elektron molecuul met het magneetveld met de Hamiltoniaan

$$\hat{H} = B[\hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)],$$

waarbij B de sterkte van het magneetveld is in atomic units en we gebruiken MO golffuncties voor H_2. De grondtoestand wordt gegeven door

$$\Psi_S = 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)\frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}},$$

waar $1\sigma_g$ de genormeerde bindende MO van H_2 is.

Gegeven zijn de volgende formules voor de spin-operatoren

$$\begin{aligned}
\hat{s}^2|s,m\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|s,m\rangle, \\
\hat{s}_z|s,m\rangle &= \hbar m|s,m\rangle, \\
\hat{s}_\pm &= \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y, \\
\hat{s}_\pm|s,m\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m\pm 1)}|s,m\pm 1\rangle.
\end{aligned}$$

2a. Bereken de verwachtingswaarde van $\hat{H}$ voor de grondtoestandsgolffunctie Ψ_S.

Antwoord:

$$\langle\Psi_S|\hat{H}|\Psi_S\rangle = B\langle 1\sigma_g 1\sigma_g|1\sigma_g 1\sigma_g\rangle \frac{\langle\alpha\beta-\beta\alpha|\hat{s}_z(1)+\hat{s}_z(2)|\alpha\beta-\beta\alpha\rangle}{2}$$

Het baan deel is 1. Voor de spin:

$$\begin{aligned}\hat{s}_z(1)(\alpha\beta-\beta\alpha) &= \frac{\hbar}{2}(\alpha\beta+\beta\alpha)\\ \hat{s}_z(2)(\alpha\beta-\beta\alpha) &= \frac{\hbar}{2}(-\alpha\beta-\beta\alpha)\end{aligned}$$

Omdat de som van deze twee spin-termen 0 is, krijg je $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = 0$.

Het kan ook korter: voor een singlet golffunctie geldt dat de totale spin $S = 0$ *en dus ook de spinprojectie,* $M_S = 0$. *De Hamiltoniaan kan herschreven worden als* $\hat{H} = B\hat{S}_z$, *dus de verwachtingswaarde is* $\langle\Psi_S|\hat{H}|\Psi_S\rangle = BM_S$ *(de golffunctie* Ψ_S *is genormeerd).*

Zonder magneetveld is de laagste triplet toestand van H_2 drievoudig ontaard.

2b. Geef de MO golffunctie van de triplet toestand van H_2 die het meest in energie verlaagd wordt door een magneetveld (neem aan dat de sterkte van het magneetveld B positief is).

Antwoord: *De verwachtingswaarde is* BM_S, *dus van de triplet functies* $|S, M_S\rangle$ *wordt* $M_S = -1$ *triplet functie wordt het meest in energie verlaagd. Voor* H_2 *is dat*

$$\Psi(S=1, M_S=-1) = \frac{1\sigma_g(1)1\sigma_u(2) - 1\sigma_u(1)1\sigma_g(2)}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2),$$

waarbij $1\sigma_u$ *de antibindende MO is.*

Als het magneetveld langs de x-as ligt wordt de Hamiltoniaan

$$\hat{H}' = B[\hat{s}_x(1) + \hat{s}_x(2)].$$

2c. Bereken de verwachtingswaarde van $\hat{H}'$ voor de triplet spin-golffunctie $\alpha(1)\alpha(2)$. *Hint: herschrijf de Hamiltoniaan in termen van* $\hat{s}_+$ *en* $\hat{s}_-$.

Antwoord:

$$\hat{s}_x = \frac{\hat{s}_+ + \hat{s}_-}{2}$$

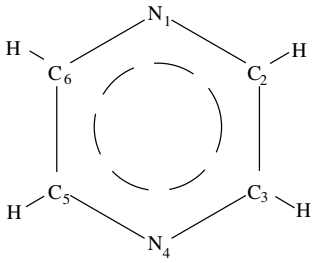
en

$$\begin{aligned} \hat{s}_+\alpha &= 0 \\ \hat{s}_-\alpha &= \hbar\beta \end{aligned}$$

dus

$$\begin{aligned} \langle\alpha\alpha|\hat{H}'|\alpha\alpha\rangle &= \frac{B}{2}\langle\alpha\alpha|\hat{s}_+(1)+\hat{s}_-(1)+\hat{s}_+(2)+\hat{s}_-(2)|\alpha\alpha\rangle \\ &= \frac{\hbar B}{2}\langle\alpha\alpha|\beta\alpha+\alpha\beta\rangle = 0. \end{aligned}$$

Vraag 3: Pyrazine



Voor de π-elektronen in pyrazine (zie figuur) kunnen we met de $2p_z$ orbitalen op de C en N atomen een Hückel model maken analoog aan het Hückel model voor benzeen. Daarvoor definiëren we de atomaire integralen

$$\begin{aligned} \langle 2p_{z,C}|\hat{h}_{\text{eff}}|2p_{z,C}\rangle &= \alpha \\ \langle 2p_{z,N}|\hat{h}_{\text{eff}}|2p_{z,N}\rangle &= \alpha_N \end{aligned}$$

en de resonantie integralen

$$\begin{aligned} \langle 2p_{z,C_i}|\hat{h}_{\text{eff}}|2p_{z,C_j}\rangle &= \beta, \text{ als } C_i \text{ en } C_j \text{ naaste buren zijn} \\ \langle 2p_{z,C_i}|\hat{h}_{\text{eff}}|2p_{z,N_j}\rangle &= \beta_{CN}, \text{ als } C_i \text{ en } N_j \text{ naaste buren zijn.} \end{aligned}$$

Verder maken we de gebruikelijke aannamen dat de overige resonantie-integralen nul zijn, de overlap tussen verschillende orbitalen verwaarloosd mag worden en dat de $2p_z$ orbitalen genormeerd zijn.

3a. Schrijf de Hückel matrix op voor pyrazine.

Antwoord: *Basis:* $\{2p_{z,N_1}, 2p_{z,C_2}, 2p_{z,C_3}, 2p_{z,N_4}, 2p_{z,C_5}, 2p_{z,C_6}\}$

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} \alpha_N & \beta_{CN} & 0 & 0 & 0 & \beta_{CN} \\ \beta_{CN} & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta_{CN} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{CN} & \alpha_N & \beta_{CN} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{CN} & \alpha & \beta \\ \beta_{CN} & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

3b. Hoeveel π-elektronen zijn er in pyrazine? Geef korte uitleg.

Antwoord: *Ieder koolstof atoom heeft 4 valentie elektronen. Met ieder sp^2 hybride wordt een sigma-binding gemaakt, dus er blijft één π-elektron over per C-atoom. Stikstof heeft 5 valentie elektronen, er zijn twee sigma-bindingen met koostof atomen en er is een lone-pair, dus ook de N-atomen geven ieder één π-elektron. In totaal zijn er dus zes π-elektronen.*

Om de MO-energieën uit te kunnen drukken in α en β is verder gegeven

$$\begin{aligned} \alpha_N &= \alpha + 0.75\beta \\ \beta_{CN} &= 0.8\beta. \end{aligned}$$

Er zijn twee spiegelvlakken loodrecht op het vlak van het molecuul.

3c. Maak een symmetrie-aangepaste basis van functies die *symmetrisch* zijn voor deze twee spiegelvlakken.

Antwoord: *Genormeerde symmetrie-aangepaste MOs:*

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{2p_{z,N_1} + 2p_{z,N_2}}{\sqrt{2}} \\ \chi_2 &= \frac{2p_{z,C_2} + 2p_{z,C_3} + 2p_{z,C_5} + 2p_{z,C_6}}{2} \end{aligned}$$

3d. Stel de Hückel matrix op in deze symmetrie-aangepaste basis.

Antwoord:

$$\tilde{\boldsymbol{H}} = \begin{pmatrix} \alpha_N & \sqrt{2}\beta_{CN} \\ \sqrt{2}\beta_{CN} & \alpha + \beta \end{pmatrix}.$$

3e. Bereken de bijbehorende MO-energieën.

Antwoord:

$$\tilde{\boldsymbol{H}} = \alpha\mathbf{1} + \beta \begin{pmatrix} 0.75 & 0.8\sqrt{2} \\ 0.8\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}.$$

Seculiere determinant:

$$(0.75 - \lambda)(1 - \lambda) - 1.28 = 0$$

$$\lambda^2 - 1.75\lambda - 0.53 = 0$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{1.75 \pm \sqrt{1.75^2 + 4 \times 0.53}}{2}.$$

Afgerond: $\lambda_- = -0.2633$ *en* $\lambda_+ = 2.0133$. *De MO energieën zijn:*

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + \lambda_+\beta = \alpha + 2.0133\,\beta \\ E_2 &= \alpha + \lambda_-\beta = \alpha - 0.2633\,\beta. \end{aligned}$$