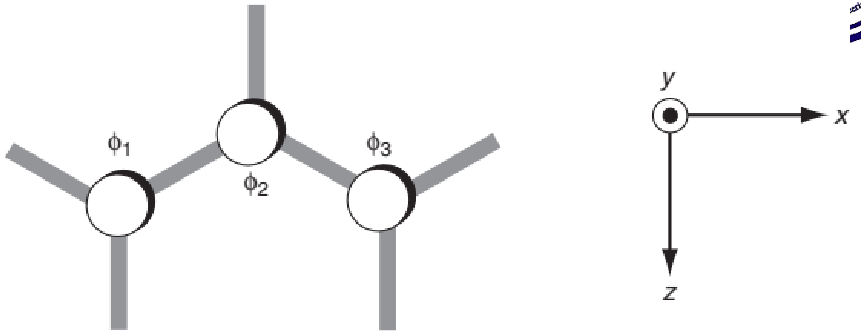
Symmetry & Bonding

Answers to the Questions 29,31

29. 烯丙基片段可看成具有C_{2v}对称性, 其π体系由三个垂直分子平面的p轨道ϕ_1、 ϕ_2、ϕ_3组成。

a) 证明由上述p轨道组成的三个SOs分别为:



$$\theta_a = (\phi_1 + \phi_3)/\sqrt{2}, \theta_b = \phi_2, \theta_c = \frac{(-\phi_1+\phi_3)}{\sqrt{2}}$$

分别具B_2、 B_2和A_2对称性。

b) 证明由两个B_2 SOs所产生的久期方程为: $\begin{pmatrix} \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$

A: a)

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}			
A_1	1	1	1	1	z		$x^2;y^2;z^2$
A_2	1	1	−1	−1		R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x	R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y	R_x	yz
(ϕ_1,ϕ_3)	2	0	-2	0	$= A_2 + B_2$		

B_2: y-like, $\theta_a = N(\phi_1 + \phi_3) = (\phi_1 + \phi_3)/\sqrt{2}$,

A_2: xy-like, $\theta_c = N(-\phi_1 + \phi_3) = (-\phi_1 + \phi_3)/\sqrt{2}$,

ϕ_2 ~y-like B_2 $\theta_b = \phi_2$

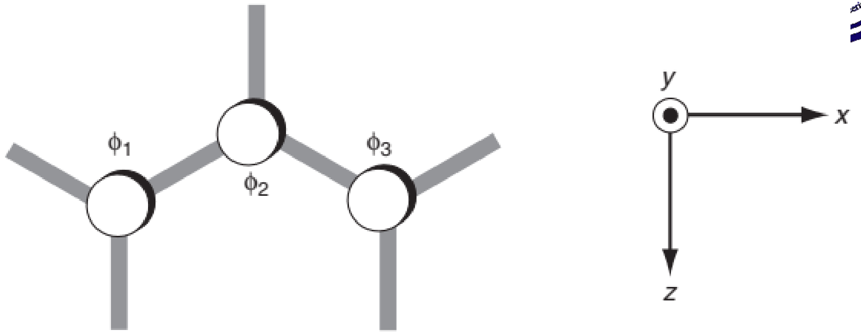
b) B_2 MOs: $\psi(B_2) = c_a\theta_a + c_b\theta_b$

$$H_{aa} = \int \theta_a \hat{H} \theta_a d\tau = \alpha \qquad H_{bb} = \int \theta_b \hat{H} \theta_b d\tau = \alpha$$

$$H_{ab} = \int \theta_a \hat{H} \theta_b d\tau = \sqrt{2}\alpha$$

则久期方程: $\begin{pmatrix} \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$

29. 烯丙基片段可看成具有C_{2v}对称性, 其π体系由三个垂直分子平面的p轨道ϕ_1、ϕ_2、ϕ_3组成。



c) 由该久期方程求得相应分子轨道的能量和组合系数。

d) 求出A_2 MO的轨道能量与组合系数。

e) 画出分子轨道能级图及每个MO的组成图。

c) 令$x = (\alpha - E)/\beta$, 则有久期行列式: $\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x = \mp\sqrt{2}$

$x_1 = -\sqrt{2},\ E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \rightarrow c_a = c_b = 1/\sqrt{2}$

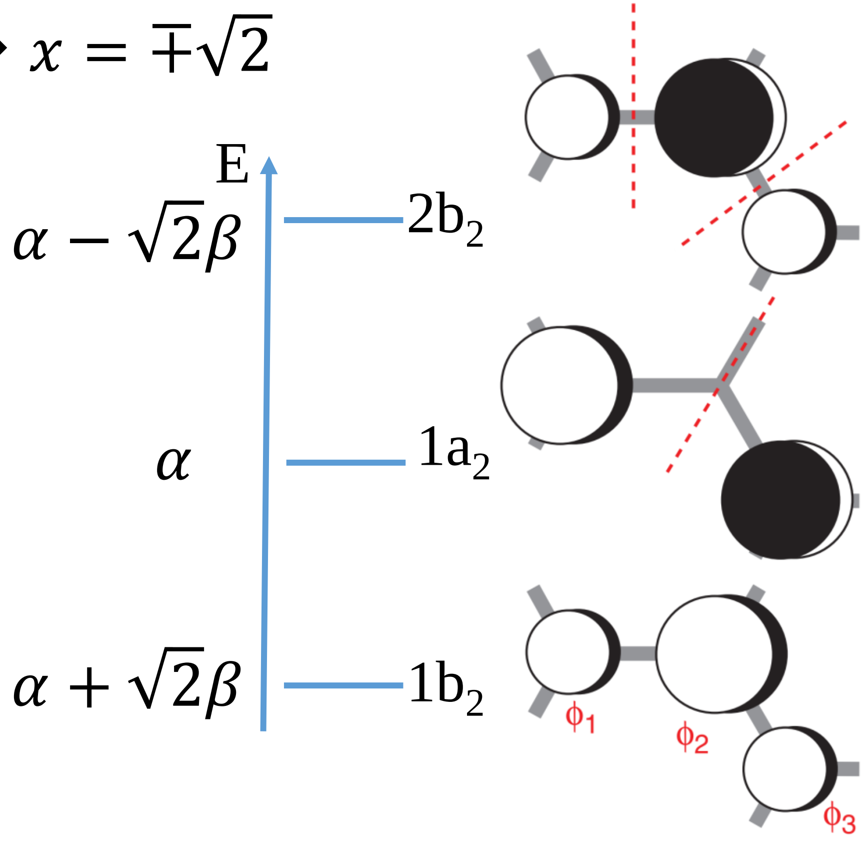
$\rightarrow \psi(1b_2) = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$

$x_2 = \sqrt{2},\ E_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta, \rightarrow c_a = -c_b = 1/\sqrt{2}$

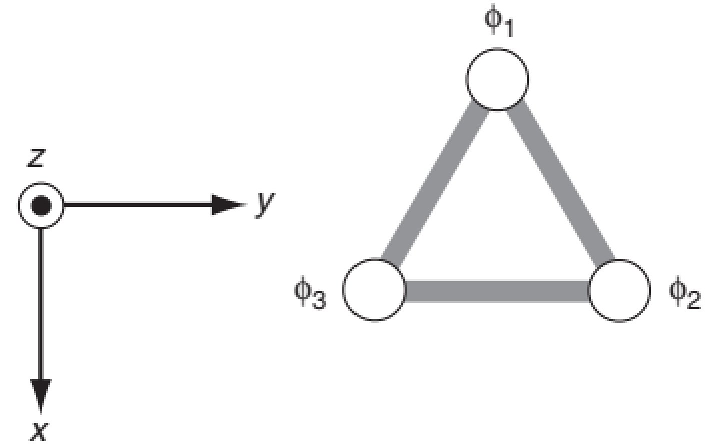
$\rightarrow \psi(1b_2) = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$

d) A_2 SO就是非键MO, $\psi(1a_2) = \theta_c = (-\phi_1 + \phi_3)/\sqrt{2}$,

$E(1a_2) = H_{cc} = \alpha$,



31. H_3^+的一种可能结构为正三角形。



a) 指出其所属点群;

b) 用三个H原子的1s轨道构筑其SOs, 写出各对称轨道的对称性及归一化波函数;

c) 休克尔近似下建立其久期方程并求解分子轨道能量和组成系数, 画出能级图及每个MO的组成; d) 求出其电子总能量;

a)

$\mathcal{D}_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x,y)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1	
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	
E''	2	−1	0	−2	1	0	
3 1s	3	0	1	3	0	1	

$= A_1' + E'$

b) A_1': $\theta_a = (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)/\sqrt{3}$

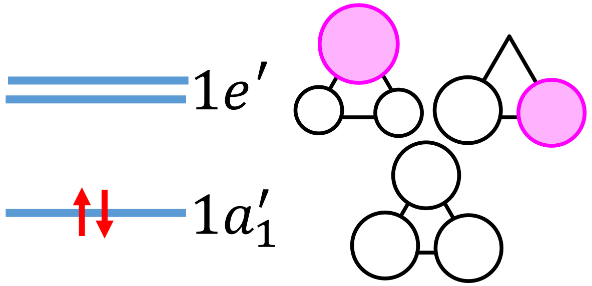
E' x-like: $\theta_b = (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)/\sqrt{6}$

y-like: $\theta_c = (\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{2}$

c) 休克尔近似下, 三个SO形式上就是分子轨道, 能量分别为:

$$E(1a_1') = H_{aa} = \alpha + 2\beta$$

$$E(1e') = H_{bb} = H_{cc} = \alpha - \beta$$

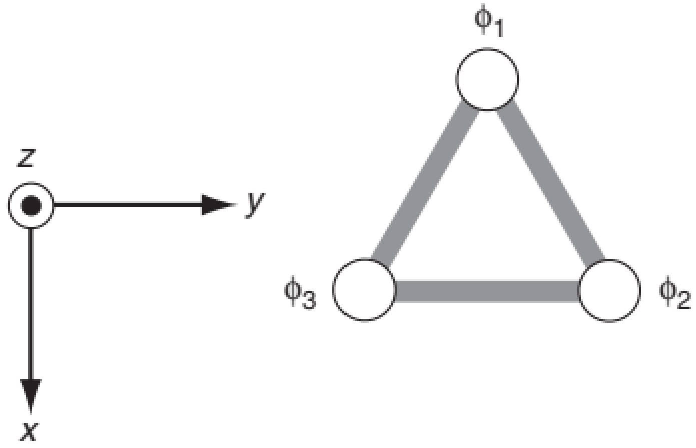


$$E_{total} = 2\alpha + 4\beta$$

31. H_3^+的一种可能结构为正三角形。

d) 该分子的另一结构类似于H_2O, 试说明休克尔近似下其分子轨道组成形式与烯丙基π分子轨道的组成形式类似, 求出其电子总能量;

e) 哪种结构能量上更有利? 说明理由



d) 尽管H 1s 轨道与 C 2p$_\pi$轨道类型不同, 但是休克尔近似下V型结构的烯丙基以及H_3^+中原子之间连接性雷同,故分子轨道组成形式亦雷同, 轨道能量的表达式亦同, 但是, s轨道与p$_\pi$轨道的面对称性有异, 故两个分子对应分子轨道的对称性符号必然不同。

借用第29题的结果可知, V型H_3^+分子的总能量为: $E_{total} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

e) 显然正三角型结构能量上更加有利, 主要因为该结构下的3c2e离域满足休克尔芳香性