

# Chemische binding, MOL056, opgaven week 6

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 6-okt-2010

## Vraag 1: Homonucleaire diatomen, bondorde

Toon aan met behulp van MO-schema's dat:

- 1a. Het molecuul-ion  $\text{He}_2^+$  ongeveer even sterk gebonden is als het molecuul-ion  $\text{H}_2^+$ .  
Wat is de bondorde?
- 1b. Tussen een  $1s2s$  aangeslagen He atoom en een He atoom in de  $1s^2$  grondtoestand een chemische binding gevormd kan worden. Wat is de bondorde? Waarom is dit molecuul metastabiel?
- 1c. Het molecuul-ion  $\text{N}_2^+$  minder sterk gebonden is dan het neutrale molecuul  $\text{N}_2$ , terwijl het molecuul-ion  $\text{O}_2^+$  juist sterker gebonden is dan het neutrale  $\text{O}_2$  molecuul. Wat zijn de bondordes?

## Vraag 2: LiH, dipoolmoment, MO theorie

De Li en H kernen van het molecuul LiH liggen op de  $z$ -as op de posities  $(0, 0, -R/2)$  en  $(0, 0, R/2)$ . We nemen een atomaire  $2s$ -orbital op de Li-kern:  $2s_{Li} \equiv 2s_{Li}(\vec{r} - \vec{R}_{Li})$ , en een atomaire  $1s$ -orbitaal op de H-kern:  $1s_H \equiv 1s_H(\vec{r} - \vec{R}_H)$ . Beide AO's zijn genormeerd.

- 2a. Schrijf de dipoolmoment-operator op voor dit molecuul. Schrijf ook een effectieve dipool-operator op waarbij we aannemen dat de  $1s$  core electronen van Li op de kern zitten.
- 2b. Laat zien, via de coördinaat-transformatie  $z = z' - R/2$  en gebruik van spiegelsymmetrie van de Li  $2s$  orbitaal ten opzichte van de Li kern, dat

$$\langle 2s_{Li} | z | 2s_{Li} \rangle = \int 2s_{Li}^2(\vec{r} - \vec{R}_{Li}) z d\vec{r} = -R/2.$$

Analoog, via de coördinaat-transformatie  $z = z' + R/2$  en gebruik van spiegelsymmetrie van de H  $1s$  orbitaal ten opzichte van de H kern, dat

$$\langle 1s_H | z | 1s_H \rangle = \int 1s_H^2(\vec{r} - \vec{R}_H) z d\vec{r} = R/2.$$

- 2c. De bonding MO van LiH wordt geschreven als

$$\chi = a 2s_{Li} + b 1s_H$$

waarbij  $a$  en  $b$  coëfficiënten zijn die met de lineaire variatie-methode kunnen worden bepaald. Schrijf de twee-electron golf functie op voor de valentie-electronen in de grondtoestand van LiH in het MO model.

- 2d.** Bereken de verwachtingswaarde van het dipoolmoment met de twee-electron-golffunctie uit opgave **2c** en de effectieve dipool-operator uit opgave **2a**. Verwaarloos de overlap-integraal, d.w.z.  $\langle 2s_{Li} | 1s_H \rangle = 0$ , en stel ook  $\langle 2s_{Li} | z | 1s_H \rangle = 0$ .
- 2e.** Als je weet dat de bindingsafstand van LiH gelijk is aan  $R_e = 3.0 a_0$  ( $a_0$  is de atomaire eenheid van lengte) en het dipoolmoment  $\mu$  gelijk is aan  $-2.4 ea_0$ , wat volgt dan uit de uitkomst van opgave **2d** voor de waarden van de MO-coëfficiënten  $a$  en  $b$ ? N.B. Het negatieve dipoolmoment komt overeen met  $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$ ; ga na dat dit klopt met de verdeling van de bonding MO over de atomen. Wat zijn de atomaire ladingen  $\delta$ ?

### Vraag 3: LiH, dipoolmoment, VB theorie

Gegeven is een twee-elektronen VB golffunctie bestaande uit een covalente term en één ion structuur

$$\Psi(1, 2) = A \frac{\{|2s_{Li}\overline{1s_H}| - |\overline{2s_{Li}}1s_H|\}}{2} + B \frac{|1s_H\overline{1s_H}|}{\sqrt{2}}$$

- 3a.** Schrijf  $\Psi(1, 2)$  als product van een twee-elektronen baanfunctie en een genormeerde spinfunctie. Wat zijn de  $S$  en  $M_S$  spinquantumgetallen van  $\Psi(1, 2)$ ?
- 3b.** Bepaal de coëfficiënten  $A$  en  $B$  met de gegevens en benaderingen uit vraag **2**.