

**Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica**

- Tentamen: Chemische Binding
- Code: MOL056
- Coördinator/docent: Dr. ir. Gerrit C. Groenenboom
- Telefoonnummer docent/vervanger: (024-36)53035, Dr. Herma Cuppen
- Datum: 2 november 2011
- Tijd: 12:30
- Plaats: HAL 1, Gymnasion
- Tentamenduur: 3 uur
- (Grafische) rekenmachine toegestaan: ja
- Andere toegestane hulpmiddelen: geen
- Aantal vragen: 3
- Type vragen: open
- Beantwoord in: Nederlands
- Aantal pagina's: 4 (inclusief voorpagina)

**Maak a.u.b. ieder opgave op een apart blad!**

**Vraag 1: MO en VB theorie voor NH**

De elektronenconfiguratie van het N-atoom is  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ . We nemen aan dat de  $2p$  orbitalen van het N-atoom iets lager in energie liggen dan het  $1s$  orbitaal van het H-atoom. Kies het NH molecuul langs de  $z$ -as.

- 1a. Maak een MO-diagram voor NH.
- 1b. Geef aan of de orbitalen  $\sigma$  of  $\pi$  symmetrie hebben, of ze bonding (B), non-bonding (NB), of antibonding (AB) zijn, en wat de bezetting is.
- 1c. Welke spin-toestand verwacht je voor de grondtoestand van NH ?

We beschouwen de  $1s$  en  $2s$  elektronen van het N-atoom als core-elektronen. Er zijn dus vier valentie-elektronen. We laten de core-elektronen verder buiten beschouwing.

- 1d. Schrijf een MO golffunctie,  $\Psi^{(MO)}$ , op voor de grondtoestand van NH als vier-elektronen Slater-determinant.
- 1e. Schrijf de bindende MO als lineaire combinatie van AOs. Noem de expansie-coëfficiënten  $c_1$  en  $c_2$  en herschrijf nu  $\Psi^{(MO)}$  als Valence Bond functie  $\Psi^{(VB)}$ . Gebruik hierbij de lineariteitseigenschappen van de determinant.
- 1f. Geef aan welk deel van  $\Psi^{(VB)}$  een covalente binding beschrijft, en geef van de ionogene structuren aan of ze horen bij  $N^+ - H^-$  of bij  $N^- - H^+$ .

## Vraag 2: Drie-elektronen spinfuncties

Gegeven is de volgende complete drie-elektronen spin-basis:

$$B = \{\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha, \beta\beta\beta\}.$$

- 2a.** Bepaal van alle basisfuncties het totale spin-projectie quantumgetal  $M_S$ .
- 2b.** Wat is de maximale waarde van  $M_S$  in deze basis, en wat is de bijbehorende waarde van het spin-quantumgetal  $S$ ? Noem deze functie  $\Psi_1 = |S, M_S\rangle$ .

Voor drie-elektronen ladderoperatoren

$$\hat{S}_{\pm} = \sum_{i=1}^3 \hat{s}_{\pm}(i), \quad (1)$$

werkend op drie-elektronen spin-eigenfuncties  $|S, M_S\rangle$  geldt

$$\hat{S}_{\pm}|S, M_S\rangle = \hbar\sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)}|S, M_S \pm 1\rangle. \quad (2)$$

- 2c.** Bereken de spin-eigenfunctie  $\Psi_2 = N|S, M_S - 1\rangle$  uitgedrukt in de basis  $B$  door de juiste ladderoperator [vgl. (1)] te laten werken op  $\Psi_1$ .
- 2d.** Bereken de normeringsconstante  $N$  en laat zien dat het resultaat consistent is met de algemene formule in vgl. (2).

### Vraag 3: De evenwichtsstructuur van het $\text{H}_3^+$ cation

In deze opgave bepalen we met een model analoog aan het Hückel model wat de meest waarschijnlijke evenwichtsstructuur is van het  $\text{H}_3^+$  cation: een lineaire structuur of een gelijkzijdige driehoek.

Maak hiervoor een één-elektron model met de  $1s$ -orbitalen van de H-atomen als basis:  $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\} = \{1s_A, 1s_B, 1s_C\}$ . Analoog aan het Hückel model nemen we aan dat deze basis orthonormaal is. Neem verder aan dat de resonantie-integralen  $\beta$ , die de interactie tussen naaste burens beschrijven, en de atomaire integralen  $\alpha$  onafhankelijk zijn van de geometrie.

We beginnen met de lineaire structuur,  $\text{H}_A-\text{H}_B-\text{H}_C$ , waarbij we aannemen dat de afstand  $\text{H}_A-\text{H}_B$  gelijk is aan  $\text{H}_B-\text{H}_C$ .

**3a.** Geef de Hamiltoniaan-matrix behorende bij de lineaire structuur,  $\mathbf{H}^{(\text{lin})}$ .

Het oplossen van het lineaire variatieprobleem kan vereenvoudigd worden door symmetrie te gebruiken.

**3b.** Kies een spiegelvlak en maak de bijbehorende symmetrie-aangepaste basis (voor de lineaire structuur).

**3c.** Bepaal de orbitaal-energieën.

**3d.** Maak een MO-diagram en geef daarin de orbitaal-energieën en elektronenbezetting aan. Geef de totale energie van de lineaire structuur in dit model, en ook de bindingsenergie.

**3e.** (*Je kunt dit onderdeel het best voor het laatst bewaren*). Herhaal nu de berekening van de totale energie voor de cyclische structuur. Gebruik een spiegelvlak loodrecht op het vlak van het molecuul door  $\text{H}_B$ . Je kunt wat werk besparen door alleen de symmetrie-aangepaste orbitalen te maken die je nodig hebt voor de beschrijving van de binding. Welke evenwichtsstructuur voorspel je voor  $\text{H}_3^+$ , de lineaire structuur, of de gelijkzijdige driehoek?