

## Tentamen Chemische Binding, MOL056

25 augustus 2011, 14:00-17:00, Lin 8, Dr. ir. Gerrit C. Groenenboom

### Vraag 1: MO diagram voor OH

- 1a.** Maak een moleculaire orbitaal (MO)-diagram voor het OH radicaal. Label de atomaire orbitaal (AO) energie-niveaus en geef voor iedere MO de volgende informatie:
- Is het een  $\sigma$  of een  $\pi_x/\pi_y$  orbitaal ?
  - Is het een valentie- (val) of een core-MO (core) ?
  - Is het een bonding (B), non-bonding (NB), of anti-bonding (AB) MO ?
  - De elektronenbezetting in de grondtoestand.
- 1b.** Wat is de spin-toestand van de grondtoestand van OH?
- 1c.** Wat is de bond-orde van OH?
- 1d.** Schrijf de meest bindende MO als lineaire combinatie van twee AOs. Geef de tekens van de expansie-coëfficiënten als het O atoom in de oorsprong ligt, en het H-atoom op de positieve  $z$ -as. Leg kort uit hoe je aan deze tekens komt.
- 1e.** De expansie coëfficiënten  $c_1$  en  $c_2$  van de bonding MO uit vraag **1d** kunnen berekend worden als een effectieve één-elektron Hamiltoniaan en bijbehorende overlap-matrix is gegeven. Geef de vergelijking(en) die opgelost moet(en) worden om  $c_1$  en  $c_2$  te bepalen en definieer alle benodigde matrix-elementen.
- 1f.** Verwacht je dat de absolute waarde van  $c_1$  groter, kleiner, of gelijk is aan de absolute waarde van  $c_2$ ? Voer hiervoor geen berekening uit, maar geef argumenten op basis van chemisch inzicht.

**Vraag 2: Hückel berekening voor 1,3-cyclobutadien**

1,3-Cyclobutadien ( $C_4H_4$ ) is een vlak molecuul met viertallige symmetrie. Kies het molecuul in het  $xy$ -vlak met de volgende posities  $(x, y)$  van de C atomen:  $C_1 : (a, a)$ ,  $C_2 : (-a, a)$ ,  $C_3 : (a, -a)$ , en  $C_4 : (-a, -a)$ . Hierbij is  $a$  dus de halve C-C bindingsafstand.

- 2a. Geef de Hückel matrix in een niet symmetrie aangepaste basis van  $2p_{z,C}$  orbitalen. Noteer de atomaire integralen als  $\alpha$ , en de resonantie-integralen als  $\beta$ .
- 2b. Construeer een basis van  $2p_{z,C}$  orbitalen aangepast aan spiegeling in het  $xz$ - en het  $yz$ -vlak.
- 2c. Gebruik deze symmetrie-aangepaste basis om de  $\pi$ -MO energieën te berekenen.
- 2d. Maak een MO-schema voor de gevonden MOs. Geef hierin de elektronenbezetting.
- 2e. Bereken de delocalisatie-energie.

**Vraag 3: Twee-elektronen spinfuncties**

Gegeven is de volgende twee-elektronen spin-basis:  $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$

- 3a. Laat zien dat deze functies eigenfuncties zijn van de twee-elektronen  $\hat{S}_z$  operator en geef van iedere functie het bijbehorende  $M_S$  quantumgetal.
- 3b. Geef van elke basisfunctie aan of het een eigenfunctie is van de elektron-permutatie operator  $\hat{p}_{1,2}$ . Zo ja, geef dan ook de bijbehorende eigenwaarde.
- 3c. De functies die geen eigenfuncties zijn van  $\hat{p}_{1,2}$  zijn aan permutatie-symmetrie aan te passen door het maken van lineaire combinaties. Geef deze lineaire combinaties en de bijbehorende eigenwaarden van  $\hat{p}_{1,2}$ .
- 3d. Geef van alle permutatie-symmetrie aangepaste functies het  $S$  quantumgetal. Je mag dit quantumgetal berekenen met behulp van de formule voor  $\hat{S}^2$  of de waarde beredeneren.
- 3e. Leg uit waarom het mogelijk is gelijktijdige eigenfuncties van  $\hat{S}^2$ ,  $S_z$ , en  $\hat{p}_{1,2}$  te maken.