

## Tentamen Chemische Binding, MOL056

27 oktober 2010, 14:00-17:00, Lin 3+6, Dr. ir. Gerrit C. Groenenboom.

### Vraag 1: Dipoolovergangsmoment voor $\text{Li}_2$ met MO-theorie

- 1a.** Maak een MO-diagram voor  $\text{Li}_2$  met de elektronenbezetting van de grondtoestand, en bepaal de bondorde.

In de volgende onderdelen laten we de  $1s$  core elektronen buiten beschouwing. De genormeerde Li-2s atomaire orbitalen noemen we  $\phi_a$  en  $\phi_b$ . Verwaarloos de overlap tussen deze functies:

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = 0.$$

- 1b.** Geef de bindende ( $\sigma$ ) en antibindende MO ( $\sigma^*$ ) voor  $\text{Li}_2$  en normeer ze.
- 1c.** Geef een benaderde twee-elektronen MO-golffunctie voor de valentie-elektronen van de grondtoestand van  $\text{Li}_2$  als Slater-determinant  $\Psi_0$ . Werk de determinant uit en schrijf het resultaat als product van een baan- en een spin-deel. Normeer  $\Psi_0$ .
- 1d.** Geef een benaderde golffunctie  $\Psi_1$  voor de eerste aangeslagen singlet toestand van  $\text{Li}_2$  als product van een baan- en een spin-deel. Normeer  $\Psi_1$ .

We kiezen de Li-atomen op de  $z$ -as: kern  $a$  op  $z = R/2$  en kern  $b$  op  $z = -R/2$ . Verder is gegeven de  $z$  component van de twee-elektronen dipooloperator

$$\hat{\mu}_z = -e(z_1 + z_2).$$

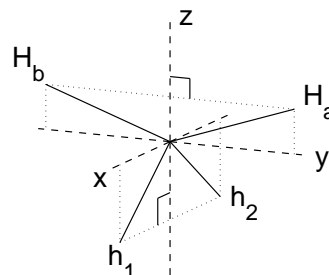
- 1e.** Bereken het dipoolovergangsmoment

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_z | \Psi_1 \rangle$$

voor de genormeerde golffuncties van de grond- en aangeslagen toestand als functie van  $R$ . Als je symmetrie gebruikt om termen gelijk aan nul te stellen geef dan de gebruikte symmetrie-operatoren.

**Vraag 2: Valence bond functie voor triplet CH<sub>2</sub>**

In de triplet toestand van CH<sub>2</sub> is de H<sub>a</sub>-C-H<sub>b</sub> hoek ongeveer  $\phi = 141^\circ$  [gebruik in deze opgave  $\cos(\phi/2) = 1/3$ ]. Kies een assenstelsel met het molecuul in het  $yz$ -vlak en het C-atoom in de oorsprong. De twee ongepaarde elektronen van triplet CH<sub>2</sub> kunnen beschreven worden met twee hybride orbitalen  $h_1$  en  $h_2$  in het  $xz$ -vlak (zie figuur).



- 2a.** Maak equivalente en onderling orthogonale hybride orbitalen  $h_a$  en  $h_b$  die langs de C-H bindingen liggen.

De hybride orbitalen  $h_1$  en  $h_2$  zijn equivalent, onderling orthogonaal en hebben allebei 25%  $s$ -karakter. (Omdat we in deze opgave met ronde getallen werken zijn, b.v.,  $h_1$  en  $h_a$  niet orthogonaal, maar dat speelt geen rol in onderstaande vragen).

- 2b.** Bereken de hoek tussen de richtingen van  $h_1$  en  $h_2$ .
- 2c.** Bereken de hoek tussen de richtingen van  $h_a$  en  $h_1$ .
- 2d.** Schrijf een benaderde 6-elektronen triplet valence-bond golffunctie op die baan- en spin-deel van de twee gelocaliseerde C-H bindingen en de twee ongepaarde elektronen beschrijft. De functie hoeft niet volledig aan de antisymmetrie-eis te voldoen.

**Vraag 3: Hückel berekening voor cyclopropenyl cation C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>**

Het cyclopropenyl cation C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> is een vlak molecuul met drietallige symmetrie. Kies het molecuul in het  $xy$ -vlak, met het massamiddelpunt in de oorsprong en één C-atoom op de positieve  $y$ -as. De basis van genormeerde  $2p_z$  orbitalen op de koolstof atomen noteren we als  $B = \{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$ . De functie  $\phi_1$  hoort bij het C-atoom op de positieve  $y$ -as.

- 3a.** Schrijf het Hückel matrix eigenwaardenprobleem op in de basis  $B$  en geef de Hückel matrix. Noteer de atomaire integralen als  $\alpha$ , en de resonantie-integralen als  $\beta$ .
- 3b.** Maak een complete, orthonormale basis aangepast aan spiegeling in het  $yz$ -vlak voor de ruimte opgespannen door de basis  $B$ .
- 3c.** Bereken alle MO-energieën gebruik makend van de symmetrie-aangepaste basis, en geef in een MO-diagram de grondtoestandbezetting aan.
- 3d.** Bereken de delocalisatie-energie.
- 3e.** Bereken de bijbehorende MO's in de symmetriebasis en schrijf ze uit in de basis  $B$ .