

Tentamen Chemische Binding, NWI-MOL056

Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom, HG00.068, 12:30-15:30, 30 aug 2013.

Vraag 1: Valence bond theorie voor CH_2

In de grondtoestand heeft het methyleen radicaal CH_2 een H-C-H bindingshoek van $\alpha_{\text{HCH}} \approx 134^\circ$ en de spintoestand is een triplet. De eerste aangeslagen toestand ligt slechts een paar tienden eV hoger in energie, en is een singlet toestand. We proberen hier de binding in CH_2 te begrijpen door valence bond (VB) theorie toe te passen bij verschillende bindingshoeken α_{HCH} .

- 1a. Maak een eenvoudig VB model voor $\alpha_{\text{HCH}} = 90^\circ$. Gebruik voor het C-atoom alleen de $2p$ AOs en beschouw de $1s_{\text{C}}$ en $2s_{\text{C}}$ AOs als core-orbitalen. Welke spintoestand wordt voorspeld door dit model? Schrijf de VB golffunctie op, met zowel baan- als spin-deel.
- 1b. Maak nu een VB model voor de lineaire geometrie ($\alpha_{\text{HCH}} = 180^\circ$). Maak hierbij gebruik van sp^n hybride orbitalen (kies de juiste waarde voor n). Welke spintoestand voorspel je nu? Schrijf de VB golffunctie op, met zowel baan- als spin-deel.
- 1c. Welke spintoestand wordt voorspeld door een VB model van CH_2 dat gebruik maakt van sp^3 hybriden?
- 1d. Maak twee equivalente, onderling orthogonale sp^2 hybride orbitalen en geef een formule voor het percentage s karakter als functie van α_{HCH} .

Vraag 2: Hückel theorie voor lineair HC₃H

Met Hückel theorie kunnen de π -MOs van lineair HC₃H bepaald worden. We kiezen de z -as parallel aan het molecuul. De AO basis noteren we als

$$B = \{2p_{x,A}, 2p_{x,B}, 2p_{x,C}, 2p_{y,A}, 2p_{y,B}, 2p_{y,C}\},$$

waarbij de labels A , B en C corresponderen met de drie C-atomen:



Noteer de atomaire integraal als α en de resonantie-integraal als β .

2a. Stel de Hückel matrix op in de gegeven AO basis.

Het molecuul heeft drie onderling loodrechte spiegelvlakken, het xz -vlak, het yz -vlak, en het xy -vlak.

2b. Maak een orthonormale basis van symmetrie-orbitalen, aangepast aan deze drie spiegelvlakken.

2c. Bereken voor ieder symmetrie-type de π MO-energieën door het Hückel probleem op te lossen in de symmetrie-aangepaste basis.

2d. Maak een MO-diagram. Geef in het diagram de MO-energieën en de elektronen bezetting aan. Bepaal ook de spintoestand van de grondtoestand en bereken de π -bindingsenergie.

2e. Bereken de MO met de laagste energie. Druk deze MO uit in de gegeven AO basis B .

Vraag 3: MO theorie voor Be_2

Het beryllium-dimeer (Be_2) is bijzonder:

“The beryllium dimer has puzzled chemists for roughly 80 year on account of its unexpectedly strong bonding interaction between two nominally closed-shell atoms.” - K. Patkowski *et al.*, Science, **326**, 1382 (2009)

De elektronenconfiguratie van het beryllium atoom is $(1s)^2(2s)^2$.

3a. Maak een MO-diagram voor Be_2 en leg uit waarom je geen chemische binding zou verwachten.

De binding in Be_2 is veel sterker dan die van He_2 en Ne_2 . De verklaring berust op de bijna ontaarding van de $2s$ en $2p$ AOs van het beryllium atoom.

3b. Maak een nieuw MO diagram met daarin ook de MOs die behoren bij de Be $2p$ AOs. Geef in het diagram de symmetrie en bezetting van alle MOs.

3c. Leg uit hoe de MOs die behoren bij de $2s$ AOs beïnvloed worden door de MOs die behoren bij met de $2p$ AOs en welke invloed dat heeft op de sterkte van de binding.

3d. De energieën van bezette MOs spelen een rol in de chemische binding, maar de exacte bindingsenergie kan er niet mee bepaald worden. Op welke manier kunnen MOs die niet bezet zijn in het MO-diagram, toch een rol spelen in een nauwkeurige berekening van de bindingsenergie?