

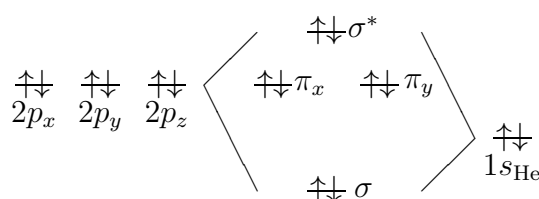
(Uitwerking versie 24 januari 2012, dr. ir. Gerrit C. Groenenboom)

Vraag 1: Ne-He en Ne-He⁺

De elektronenconfiguratie van He is $1s^2$ en die van Ne is $1s^2 2s^2 2p^6$. De ionisatie-energie van He is 24.6 eV en die van Ne is 21.6 eV. We beschouwen de Ne 1s en 2s atomic orbitals als core-orbitalen.

- 1a. Maak een MO-diagram voor de valentie orbitalen van Ne-He. Geef voor alle MOs de symmetrie-labels en de elektronenbezetting.

Antwoord:



- 1b. Leg uit hoe je de informatie over de ionisatie energieën gebruikt hebt.

Antwoord: Omdat de ionisatie-energie van He groter is dan die van Ne ligt het He 1s niveau onder het Ne 2p niveau.

- 1c. Waar is de binding sterker, in het Ne-He complex, of in het Ne-He⁺ cation? Leg uit.

Antwoord: De binding in het cation is sterker omdat er één elektron minder in een antibindende MO zit. De bond-orde van Ne-He is 0, en die van Ne-He⁺ is 1/2.

- 1d. Geef het totale spin quantum getal S , en alle mogelijke waarden van het spin-projectie quantumgetal M_S voor de grondtoestand van het Ne-He⁺ cation.

Antwoord: Het is een doublet: $S = 1/2$ en $M_S = -1/2, +1/2$.

- 1e. Geef een één-Slater-determinant golf functie voor de grondtoestand van het Ne-He⁺ cation. De core-elektronen kun je ook hier buiten beschouwing laten.

Antwoord:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{7!}} |\sigma \bar{\sigma} \pi_x \bar{\pi}_x \pi_y \bar{\pi}_y \sigma^*|.$$

In de volgende vraag nemen we de Ne 2s orbitaal wel expliciet in rekening. De Ne 2s orbitaal ligt lager in energie dan de eerder beschouwde valentie-orbitalen.

- 1f. In een homonucleair diatoom kan een simpel MO model uitgebreid worden door zogenaamde s-p mixing in rekening te nemen. Er is een analoog effect in Ne-He. Welke MOs worden hierdoor beïnvloed, en komen ze door dit effect hoger of lager in energie te liggen?

Antwoord: *De bindende σ MO heeft dezelfde symmetrie als de Ne 2s orbitaal, en de σ MO komt daardoor iets hoger in energie te liggen.*

Vraag 2: Lone-pairs in water

Kies een assenstelsel met het massamiddelpunt van het H₂O molecuul als oorsprong, het O-atoom op de positieve z-as, en de twee H-atomen in het xz-vlak. De lone-pair orbitalen op het O atoom liggen in het yz-vlak.

- 2a. Construeer voor de lone-pairs hybride orbitalen h_1 en h_2 van de zuurstof 2s en 2p orbitalen, waarbij h_1 in de (0, 1, 1) richting wijst, en h_2 in de (0, -1, 1) richting. Normeer de orbitalen.

Antwoord:

$$\begin{aligned} h_1 &= \lambda 2s + 2p_y + 2p_z \\ h_2 &= \lambda 2s - 2p_y + 2p_z \end{aligned}$$

De orthogonaliteitsconditie geeft $\langle h_1 | h_2 \rangle = \lambda^2 = 0$, dus $\lambda = 0$. De genormeerde hybriden zijn dus

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y + 2p_z) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-2p_y + 2p_z) \end{aligned}$$

De hybride orbitalen zijn niet aangepast aan de symmetrie van het water molecuul.

- 2b. Maak een lineaire combinatie van de hybride-orbitalen die symmetrisch is onder spiegeling in het vlak van het molecuul (het xz-vlak). Noem deze functie ϕ_S . Maak ook een anti-symmetrische combinatie (ϕ_A). Normeer beide functies.

Antwoord:

$$\begin{aligned} \phi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2) = 2p_z \\ \phi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2) = 2p_y \end{aligned}$$

De vier lone-pair elektronen kunnen beschreven worden met een 4-elektronen Slater-determinant. Je kunt hierbij zowel de hybride orbitalen (h_1 en h_2), als de symmetrie-aangepaste orbitalen (ϕ_S en ϕ_A) gebruiken.

2c. Schrijf beide mogelijke 4-elektron Slater-determinant golf functies op.

Antwoord:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4!}} |h_1 \bar{h}_1 h_2 \bar{h}_2|$$

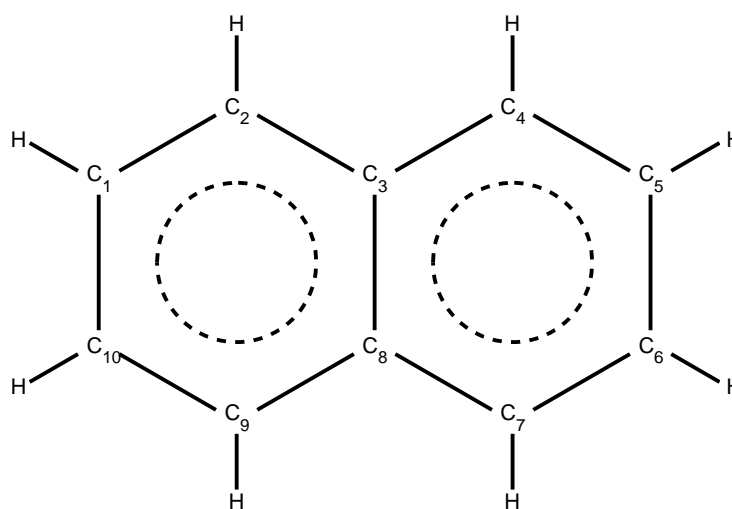
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4!}} |\phi_S \bar{\phi}_S \phi_A \bar{\phi}_A|$$

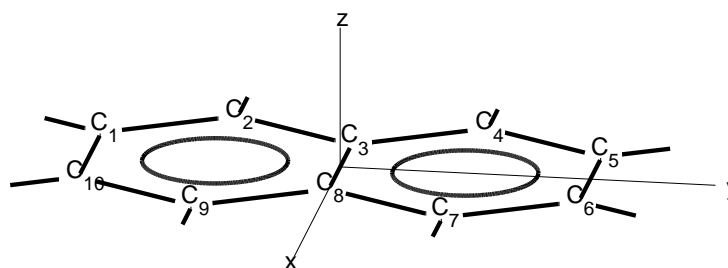
2d. Laat zien dat deze twee vier-elektronen lone-pair golf functies identiek zijn.

Antwoord: *Gebruik verkorte notatie: $2p_y \rightarrow y$ en $2p_z \rightarrow z$:*

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \frac{1}{4} |(y+z) \overline{(y+z)} (-y+z) \overline{(-y+z)}| \\ &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \frac{1}{4} (|y \bar{y} z \bar{z}| + |y \bar{z} z - \bar{y}| + |z \bar{y} - y \bar{z}| + |z \bar{z} - y - \bar{y}|) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \frac{1}{4} (|y \bar{y} z \bar{z}| + |y \bar{y} z \bar{z}| + |y \bar{y} z \bar{z}| + |y \bar{y} z \bar{z}|) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4!}} |\phi_S \bar{\phi}_S \phi_A \bar{\phi}_A| = \Psi_2 \end{aligned}$$

Vraag 3: Hückel berekening Naftaleen





In de figuur is het naftaleen molecuul te zien, met de nummering van de koolstof atomen, en een assenstelsel. Het molecuul ligt in the xy -vlak, de x -as ligt langs de C_3 - C_8 binding, en de z -as staat loodrecht op het vlak van het molecuul. Noteer een $2p_z$ orbitaal op koolstof atoom i als ϕ_i .

- 3a.** Maak een symmetrie aangepaste basis van functies die anti-symmetrisch zijn onder spiegeling in het xz -vlak, en symmetrisch onder spiegeling in het yz vlak.

Antwoord:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_5 + \phi_{10} - \phi_6) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_4 + \phi_9 - \phi_7)\end{aligned}$$

- 3b.** Stel de Hückel matrix op in deze symmetrie aangepaste basis.

Antwoord:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha + \beta & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

- 3c.** Bereken de MO energieën.

Antwoord:

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \alpha \hat{1} + \beta \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \det \begin{pmatrix} 1 - \lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} &= \lambda^2 - \lambda - 1 = 0, \\ \lambda_{\pm} &= \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}, \\ E_{\pm} &= \alpha \pm \beta \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}.\end{aligned}$$

3d. Bereken de π -orbitalen voor deze symmetrie.

Antwoord:

$$\begin{aligned}\chi_+ &= \psi_1 - \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})\psi_2 \\ \chi_- &= \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\psi_1 + \psi_2\end{aligned}$$

3e. Als je deze berekening herhaalt voor alle mogelijke symmetrieën, hoeveel verschillende MOs zul je dan in totaal vinden? Je hoeft ze niet echt te berekenen - alleen het aantal wordt gevraagd.

Antwoord: *Er zijn even veel MOs als basisfuncties, dus: 10.*