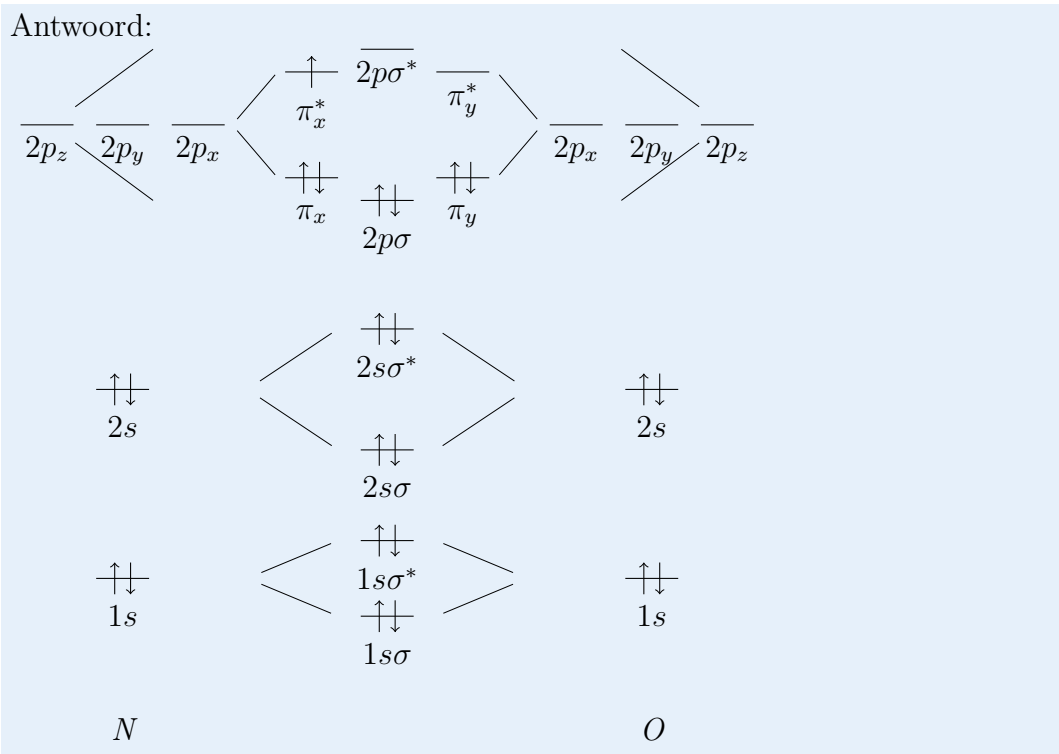


Tentamen Chemische Binding NWI-MOL056

Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom, HG00.304/065, 17:30-20:30/21:30, 6 feb 2014

Vraag 1: Moleculaire orbitale diagram voor NO

- 1a. Maak een MO diagram voor NO, inclusief de core MOs. Geef in het diagram de elektronenbezetting voor de grondtoestand. Neem bij het maken van het MO diagram aan dat de energiever verschillen tussen de corresponderende atomaire orbitalen (AOs) in N en O verwaarloosbaar zijn



- 1b. Geef in het MO diagram ook de symmetrie van de MOs. Bepaal verder de spin-toestand en de bondorde van de grondtoestand van NO.

Antwoord:
 Zie symmetrie labels in diagram bij a. De grondtoestand is een doublet, $S = 1/2$.

De AO energieën van N en O zijn niet exact gelijk. Gegeven zijn de nauwkeurig

Maak a.u.b. iedere opgave op een apart blad!

berekende AO energieën (in hartree) van N en O:

-20.6809
-15.6664
-1.2504
-0.9637
-0.6162
-0.5087

1c. Geef van iedere energie in de tabel aan bij welke AO ze hoort ($1s_N$, $2s_N$, $2p_N$, $1s_O$, $2s_O$, of $2p_O$). Leg kort uit hoe je de keuze gemaakt hebt.

Antwoord:

De laagste twee energieën horen bij de diepst liggende orbitalen, de 1s core. De volgende twee bij de 2s, en de hoogste twee bij de 2p. De zuurstof orbitalen liggen steeds lager dan die van stikstof, door de grotere kernlading. Je kunt ook zeggen dat de zuurstof 2p lager moet liggen dan de stikstof 2p omdat zuurstof meer electronegatief is / een hogere ionisatie potentiaal heeft.

<u>Orbital</u>	<u>Energie</u>
$1s_O$	-20.6809
$1s_N$	-15.6664
$2s_O$	-1.2504
$2s_N$	-0.9637
$2p_O$	-0.6162
$2p_N$	-0.5087

Vraag 2: Valence bond model voor LiNa en LiCs

Recent zijn natuurkundigen er in geslaagd om twee-atomige moleculen te maken in ultrakoude gassen bestaande uit alkalimetaal atomen. Zo zijn LiNa en LiCs gemaakt.

In deze opgaven maken we een Valence Bond (VB) model voor de binding. We kiezen het Li atoom in de oorsprong, het andere alkali atoom op de positieve z -as. We noteren de Li $2s$ AO als ϕ_1 en het valentie s -orbitaal van het andere atoom (Na of Cs) als ϕ_2 . De overige AOs nemen we als core en laten buiten beschouwing.

In deze tabel staan de evenwichtsafstanden R_e en dipoolmomenten μ_e in atomic units voor beide moleculen.

	$R_e (a_0)$	$\mu_e (ea_0)$
LiNa	5.5	0.2
LiCs	7.0	2.0

- 2a.** Schrijf de covalente VB functie Ψ^{cov} als product van baan en spin functie. Normeer de Ψ^{cov} als gegeven is dat de AOs genormeerd zijn, en de overlap $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = S$.

Antwoord:

$$\Psi^{\text{cov}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (1)$$

- 2b.** Om het dipoolmoment te verklaren moeten we de golffunctie uitbreiden met tenminste één ion structuur. Geef de functie Ψ^{ion} die deze ion-structuur beschrijft. Leg uit waarom je een bepaalde ion-structuur gekozen hebt.

Antwoord:

Lithium is electronegatiever dus: $\text{Li}^- \text{X}^+$

$$\Psi^{\text{Ion}} = \phi_1\phi_1 \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

De uitdrukking voor de effectieve twee-elektron dipool-operator in atomic units is

$$\hat{\mu}^{\text{eff}} = -z_1 - z_2 + \hat{\mu}^{\text{core}},$$

waarbij z_1 en z_2 elektronen coördinaten zijn.

Maak a.u.b. iedere opgave op een apart blad!

2c. Geef de uitdrukking voor het core-deel $\hat{\mu}^{\text{core}}$.

Antwoord:

Plaats core electronen "op de kern", dus effectief twee kernen met lading +1.

$$\hat{\mu}^{\text{core}} = \vec{R}_{\text{Li}} + \vec{R}_{\text{X}}, \quad (3)$$

dus

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{x,y}^{\text{core}} &= 0 \\ \hat{\mu}_z^{\text{core}} &= R_e. \end{aligned} \quad (4)$$

We kiezen een golffunctie met twee bijdragen:

$$\Psi = c_1 \Psi^{\text{cov}} + c_2 \Psi^{\text{ion}}$$

2d. Werk de verwachtingswaarde voor het dipoolmoment zo ver mogelijk uit. Je mag hierbij de overlap tussen de AOs verwaarlozen ($S = 0$) en aannemen dat

$$\iiint \phi_1^*(x, y, z) z \phi_2(x, y, z) dx dy dz = 0.$$

Maak a.u.b. iedere opgave op een apart blad!

Antwoord:

Door symmetrie geldt $\langle \mu_{x,y} \rangle = 0$. Verder hebben we

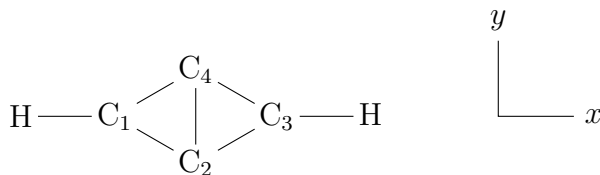
$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{\mu}_z | \Psi \rangle &= R_e - 2\langle \Psi | z_1 | \Psi \rangle. \\ \langle \Psi | z_1 | \Psi \rangle &= c_1^2 \langle \Psi^{\text{Cov}} | z_1 | \Psi^{\text{Cov}} \rangle + c_2^2 \langle \Psi^{\text{Ion}} | z_1 | \Psi^{\text{Ion}} \rangle + 2c_1c_2 \langle \Psi^{\text{Cov}} | z_1 | \Psi^{\text{Ion}} \rangle. \\ \langle \Psi^{\text{Cov}} | z_1 | \Psi^{\text{Cov}} \rangle &= \frac{1}{2(1+S^2)} (\langle \phi_1 | z_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | z_1 | \phi_2 \rangle - 2S \langle \phi_1 | z_1 | \phi_2 \rangle) \\ &= \frac{R_e}{2}. \\ \langle \Psi^{\text{Ion}} | z_1 | \Psi^{\text{Ion}} \rangle &= \langle \phi_1 | z_1 | \phi_1 \rangle = 0. \\ \langle \Psi^{\text{Cov}} | z_1 | \Psi^{\text{Ion}} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (S \langle \phi_1 | z_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | z_1 | \phi_1 \rangle) = 0. \quad (5)\end{aligned}$$

Dus

$$\langle \mu_z \rangle = R_e(1 - c_1^2). \quad (6)$$

Check: volledig covalent, $c_1 = 1$ en $c_2 = 0$, geeft geen dipool moment. Volledig ionogeen, $c_1 = 0$ en $c_2 = 1$, geeft dipool moment R_e , wat overeen komt met $\text{Li}^- \text{X}^+$.

Vraag 3: Hückel berekening ionisatie-energie $C_4H_2^+$



Het $C_4H_2^+$ cation speelt een rol in de vorming van benzeen in de atmosfeer van Titan, de grootste maan van Saturnus. Eén van de mogelijke structuren van dit molecuul is vlak met een dubbele driering (zie figuur). We kiezen het molecuul in het xy -vlak. Met de oorsprong van het assenstelsel in het massamiddelpunt van het molecuul zijn er drie spiegelvlakken: het xy -, xz -, en yz -vlak. Als basis voor de Hückel berekeningen kiezen we de $2p_z$ AOs van de C-atomen

$$B = \{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4\}.$$

- 3a.** Stel de Hückel matrix op voor dit molecuul zonder gebruik van symmetrie en bepaal het aantal π -elektronen (voor het neutrale molecuul). Noem de atomaire integralen α , en de resonantie-integralen β .

Antwoord:

Er zijn 4 π -elektronen. De Hückel matrix is:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & \beta \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad (7)$$

- 3b.** Maak een volledig symmetrie-aangepaste orthonormale basis en bereken de Hückel matrices voor ieder symmetrie-type.

Maak a.u.b. iedere opgave op een apart blad!

Antwoord:

Tabel met symmetrie typen en functies:

Type	$\sigma_{x,y}$	$\sigma_{x,z}$	$\sigma_{y,z}$	functie
I	-1	1	1	$\frac{\phi_1 + \phi_3}{\sqrt{2}}$ $\frac{\phi_2 + \phi_4}{\sqrt{2}}$
II	-1	1	-1	$\frac{\phi_2 - \phi_4}{\sqrt{2}}$
III	-1	-1	1	$\frac{\phi_1 - \phi_3}{\sqrt{2}}$

Type I:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & 2\beta \\ 2\beta & \alpha + \beta \end{bmatrix} \quad (8)$$

Type II:

$$\mathbf{H} = \alpha - \beta \quad (9)$$

Type III:

$$\mathbf{H} = \alpha \quad (10)$$

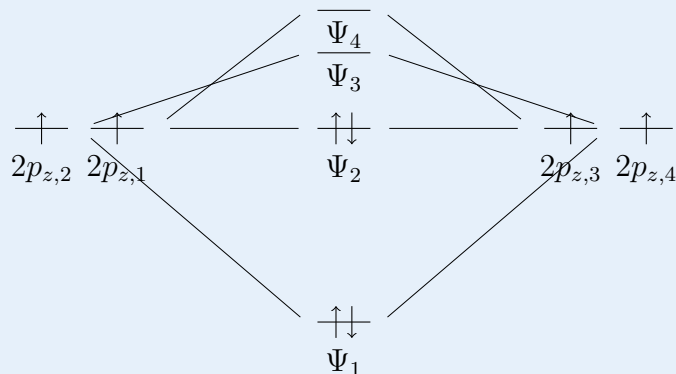
3c. Bereken alle energie-niveaus en maak een MO-diagram met daarin ook de elektronenbezetting voor de grondtoestand van het molecuul.

Antwoord:

Type I: Eigenwaarden van \mathbf{H} zijn $\alpha + \beta \frac{1 \pm \sqrt{17}}{2}$.

Type: II $E = \alpha - \beta$.

Type: III $E = \alpha$.



3d. Wat is de ionisatie-energie van het molecuul in de Hückel-benadering?

Antwoord:

De ionisatie-energie is α . De hoogst bezette MO is een non-bonding orbital.

Maak a.u.b. iedere opgave op een apart blad!

3e. Bereken alle π MOs en schrijf ze in de ongesymmetrizeerde basis B .

Antwoord:

Type I: Ongenormeerde MO's

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \phi_1 + \phi_3 + \frac{1 + \sqrt{17}}{4} (\phi_2 + \phi_4), \\ \Psi_4 &= \phi_1 + \phi_3 + \frac{1 - \sqrt{17}}{4} (\phi_2 + \phi_4).\end{aligned}\tag{11}$$

Type II:

$$\Psi_3 = \frac{\phi_2 - \phi_4}{\sqrt{2}}\tag{12}$$

Type III:

$$\Psi_2 = \frac{\phi_1 - \phi_3}{\sqrt{2}}\tag{13}$$