

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 σ of een π_x/π_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?

Antwoord: *doublet, $S = 1/2$*

1c. Wat is de bond-orde van OH?

Antwoord: *De bond-orde is 1*

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.

Antwoord:

$$\psi = c_1 2p_{z,C} + c_2 1s_H$$

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.

Antwoord:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \lambda\mathbf{S}\mathbf{c}$$

$$H_{1,1} = \langle 2p_{z,C} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C} \rangle$$

$$H_{2,2} = \langle 1s_H | \hat{h}_{\text{eff}} | 1s_H \rangle$$

$$H_{2,1} = \langle 2p_{z,C} | \hat{h}_{\text{eff}} | 1s_H \rangle$$

$$H_{1,2} = H_{2,1}$$

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.

Antwoord: *$|c_1|$ is groter dan $|c_2|$ omdat O electronegatiever is dan H.*

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 α , en de resonantie-integralen als β .

Antwoord:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & 0 & \beta \\ \beta & 0 & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

- 2b.** Construeer een basis van $2p_{z,C}$ orbitalen aangepast aan spiegeling in het xz - en het yz -vlak.

Antwoord:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \\ \psi_2 &= \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 \\ \psi_3 &= \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 \\ \psi_4 &= \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 \end{aligned}$$

- 2c.** Gebruik deze symmetrie-aangepaste basis om de π -MO energieën te berekenen.

Antwoord: *Er zijn vier verschillende symmetrie-typen, dus de symmetrie-aangepaste functies zijn de Hückel MOs. De energieën zijn simpel te berekenen als verwachtingswaarden:*

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha + 2\beta \\ \epsilon_2 = \epsilon_3 &= \alpha \\ \epsilon_4 &= \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

- 2d.** Maak een MO-schema voor de gevonden MOs. Geef hierin de elektronenbezetting.

- 2e.** Bereken de delocalisatie-energie.

Antwoord:

$$\begin{aligned} E_{C_4H_4} &= 4\alpha + 4\beta \\ E_{\text{etheen}} &= 2\alpha + 2\beta \\ E_{\text{deloc}} &\equiv E_{C_4H_4} - 2E_{\text{etheen}} = 0 \end{aligned}$$

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 S^2 , S_z , en $\hat{p}_{1,2}$ te maken.

Antwoord: *Dit is mogelijk omdat deze drie operatoren met elkaar commuteren:*

$$[S^2, S_z] = [S^2, \hat{p}_{1,2}] = [S_z, \hat{p}_{1,2}] = 0.$$