

Herkansing Theoretische Chemie II

11 juni 2009

1 Het N₂ molecuul

Gegeven is de configuratie van het stikstof atoom $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$.

- Geef de Hamiltoniaan voor het N₂ molecuul.
- Teken het MO-plaatje (basisschema) van N₂ en benoem de verschillende MOs. Je mag de compleet gevulde 1s MOs die ontstaan uit de 1s banen buiten beschouwing laten.
- Geef aan uit welke lineaire combinatie van atomaire functies s , p_x , p_y en p_z de verschillende moleculaire orbitalen zijn opgebouwd.
- Ga uit van het basisschema zoals getekend in **b)** en geef de configuraties van N₂, N₂⁺, N₂²⁻ en N₂^{*}, waarbij in het aangeslagen N₂^{*} molecuul één elektron van de HOMO naar de LUMO is gebracht. Geef voor ieder molecuul ook de bindingsorde en het al dan niet gepaard zijn van de spin aan.

2 Het variatie theorema

In deze opgave nemen we een deeltje met massa m in een harmonische potentiaal in beschouwing, welke gegeven is als

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2.$$

Gegeven is verder de volgende verzameling van golffuncties

$$\Psi_\alpha(x) = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}}e^{-\alpha x^2/2}.$$

- Geef de Hamiltoniaan voor dit systeem.
- Voor welke α is $\Psi_\alpha(x)$ een eigenfunctie?
- Vind een uitdrukking voor de energie $E(\alpha)$ voor willekeurige α .
- Formuleer het variatietheorema.
- Gebruik het variatie theorema om een "optimale" $\Psi_\alpha(x)$ te vinden. Geef duidelijk aan in welke zin jouw $\Psi_\alpha(x)$ optimaal is.
- Wat is de bijbehorende energie?

Integralen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

3 Kwalitatieve MO theorie

In deze opgave gaan we het etheen molecuul uit de twee identieke fragmenten CH_2 opbouwen.

a) Teken het orbitaalinteractiediagram voor de vorming van lineair CH_2 uit het koolstof atoom en een H_2 fragment.

b) Geef in een correlatiediagram aan wat er met de MOs gebeurt, als het CH_2 fragment gebogen wordt.

c) Vorm nu de MOs van het etheen molecuul die afgebeeld staan in figuur 1 uit de fragment orbitalen van CH_2 . Gebruik enkel de fragment orbitalen die ook in de figuur voorkomen.

d) Is het gunstiger voor etheen om in zijn vlakke structuur te blijven, of om één van de CH_2 fragmenten te roteren om de C-C bindingsas? Verklaar je antwoord.

e) Wat gebeurt er met de bindingslengte van de C-C binding als er een elektron geëxciteerd wordt van de b_{2u} naar de b_{3g} orbitaal? Wat gebeurt er met deze bindingslengte als we een elektron vanuit de b_{2g} orbitaal exciteren naar de b_{3g} orbitaal.

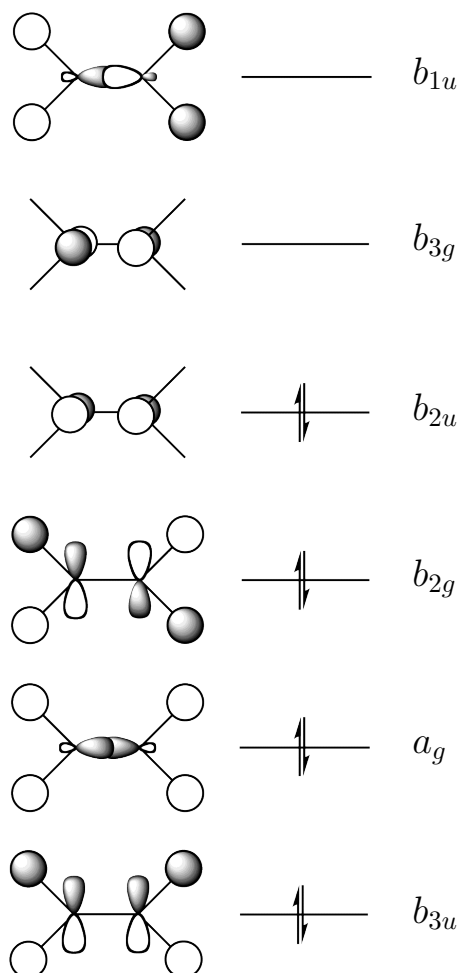


Figure 1: Moleculaire orbitalen van het etheen molecuul.