Werkcollege Chemische Binding

26 mei 2004

Opgave 17

We bekijken een molecuul H_4 opgebouwd uit vier H-atomen. De kernen van deze atomen liggen op een vierkant in het xy-vlak. Atoom 1 ligt in het punt $(1, 0, 0)$, atoom 2 in het punt $(0, 1, 0)$, atoom 3 in het punt $(-1, 0, 0)$ en atoom 4 in het punt $(0, -1, 0)$. We gaan de MO's van dit molecuul berekenen in het Hückel model, al of niet met gebruik van symmetrie.

Opgave 17.1 Schrijf het 4-dimensionale seculair probleem op voor dit molecuul in de Hückel benadering uitgaande van de $1s$ AO's op de H-atomen. Je hoeft dit probleem niet op te lossen; de wortels van een 4^{de}-graadsvergelijking zijn niet eenvoudig te berekenen.

Opgave 17.2 Ga nu de symmetrie gebruiken om dit 4-dimensionale seculair probleem te vereenvoudigen.

- a - Construeer symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van de $1s$ AO's (SALC's) die even/oneven zijn ten opzichte van elk van de twee spiegelvlakken σ_{xz}, het xz-vlak, en σ_{yz}, het yz-vlak.
- b - Stel de seculaire matrix op uitgaande van deze SALC's en laat zien hoe deze uitblokt.
- c - Bereken de MO-energieën ϵ_i die bij elk van de uitgeblokte problemen horen.
- d - Bereken ook de bijbehorende MO's, eerst als LC's van de SALC's, daarna als LCAO's.

Opgave 17.3 Je kunt ook andere symmetrie-operaties gebruiken om dit probleem uit te blokken: het spiegelvlak σ_1 door de z-as en de vector $(1, 1, 0)$ en het spiegelvlak σ_2 door de z-as en de vector $(1, -1, 0)$.

a - Construeer de SALC's die even/oneven zijn ten opzichte van elk van de spiegelvlakken σ_1 en σ_2.

b - Stel de seculaire matrix op uitgaande van deze SALC's en laat zien hoe deze uitblokt.

c - Bereken de MO-energieën ϵ_i die bij elk van de uitgeblokte problemen horen. Controleer of dit dezelfde zijn als in Opgave 17.2.

d - Bereken weer de bijbehorende MO's, als LC-SALC's en als LCAO's. Zijn ook de MO's hetzelfde als in Opgave 17.2? Als dit niet precies zo is, waarom niet?

Opgave 17.4 Nu je de MO-energieën gevonden hebt, ga na of dit ook de oplossingen zijn van het 4-dimensionale seculair probleem uit Opgave 17.1.

Opgave 18

Bereken de MO's van het molecuul H_2O, uitgaande van de $1s$ AO's op beide H-atomen en de $2s$, $2p_x$, $2p_y$ en $2p_z$ AO's op het O-atoom. We leggen dit molecuul in het xz-vlak met het O-atoom in de oorsprong. De beide H-atomen H_A en H_B liggen symmetrisch aan weerszijden van de z-as, met dezelfde z coördinaat. De symmetriegroep is C_{2v}. De z-as is een tweetallige C_2 rotatie-as en de spiegelvlakken zijn σ_v, het yz-vlak, en σ_v', het xz-vlak (het molecuulvlak).

Opgave 18.1 Construeer alle mogelijke SALC's die aangepast zijn aan de groep C_{2v}, d.w.z. even/oneven zijn onder elk van de symmetrie-operaties, en maak hiervan een tabel waarin de symmetrie van elk van deze SALC's is weergegeven.

Opgave 18.2 Stel de seculaire matrix op uitgaande van deze SALC's en laat zien hoe deze uitblokt. Wat kun je zeggen over de MO's van dit H_2O molecuul?