

## Tentamen Chemische Binding II

4 Januari 2002, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

### Vraagstuk 1

Beschouw een effectief twee elektronen MO model voor LiH. De bonding en antibonding MOs worden gegeven door

$$\begin{aligned}\chi_b &= N_b(\phi_{1s,H} + \frac{1}{2}\phi_{2s,Li}) \\ \chi_a &= N_a(\phi_{1s,H} - \frac{5}{4}\phi_{2s,Li}).\end{aligned}$$

De overlap tussen de genormeerde atomaire orbitals is

$$S = \langle \phi_{1s,H} | \phi_{2s,Li} \rangle = \frac{1}{2}.$$

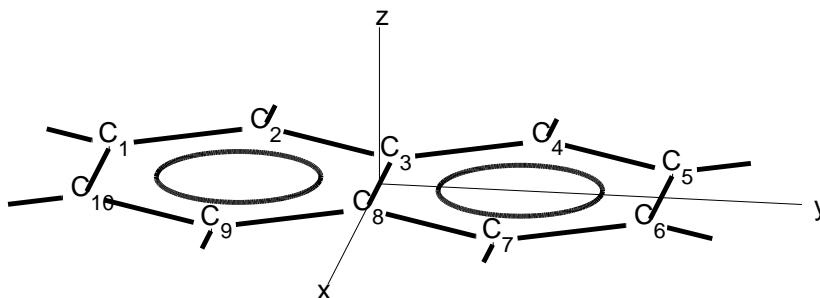
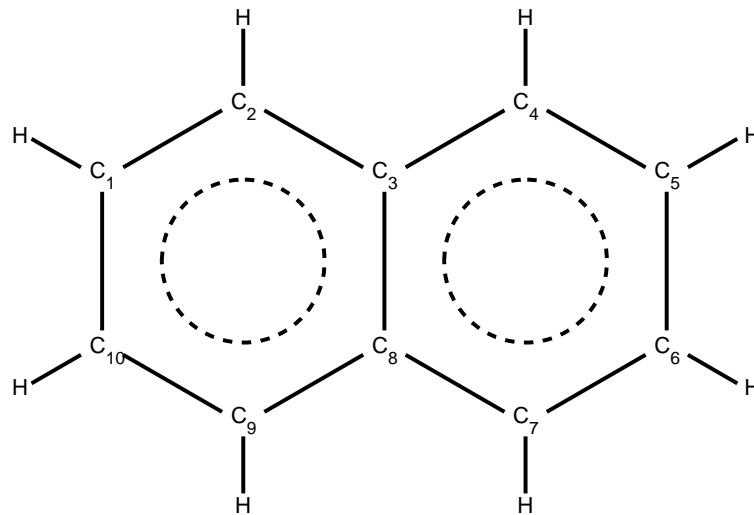
### Opgaven:

- 1a. Bereken de normeringsconstanten  $N_a$  en  $N_b$ .
- 1b. Schrijf de genormeerde grondtoestands twee-elektronen golffunctie ( $\Psi_0$ ) op, gebruik makend van de gegeven MOs.
- 1c. Plaats het Li atoom in de oorsprong van het assenstelsel en het H atoom op de positieve  $z$ -as op een afstand  $R = 3$  van het Li. Schrijf de  $z$ -component van de effectieve twee elektronen dipooloperator ( $\mu_z^{\text{eff}}$ ) op, inclusief de kernbijdrage.
- 1d. Bereken de verwachtingswaarde van  $\mu_z^{\text{eff}}$  voor de grondtoestands-functie  $\Psi_0$ . Hierbij is gegeven de integraal

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{1s,H}(x, y, z)^* z \phi_{2s,Li}(x, y, z) dx dy dz = \frac{3}{4}$$

- 1e. Schrijf de genormeerde enkel aangeslagen singlet elektronenconfiguratie ( $\Psi_1$ ) op en bereken het dipoolovergangsmatrix element

$$\langle \Psi_0 | \mu_z^{\text{eff}} | \Psi_1 \rangle.$$

**Vraagstuk 2**

Het molecuul naftaleen (zie figuur) bevat een systeem van gedelocaliseerde  $\pi$ -elektronen, dat we willen beschrijven met behulp van de Hückel-methode. Omdat het systeem tamelijk groot is, zullen we hierbij Matlab gebruiken.

Enige aanwijzingen vooraf:

- Met het commando `help functie` kun je informatie over het commando `functie` opvragen.

- Als je eigenwaarden en/of eigenvectoren uit moet rekenen, gebruik dan het `g-diag` commando. Je hoeft geen `path` commando te geven.

### Opgaven:

- 2a.** Stel de Hückel matrix voor naftaleen op in de basis  $\{\phi_1, \dots, \phi_{10}\}$ , waarin  $\phi_i$  de  $2p_z$  orbitaal op koolstofatoom  $i$  is. Gebruik hierbij géén symmetrie, en houd de nummering van de atomen aan zoals die in de figuur gegeven is.
- 2b.** Maak een MO-diagram voor naftaleen in de Hückel-benadering. Schrijf bij elke MO de bijbehorende MO-energie, uitgedrukt in de atomaire integraal  $\alpha$  en de resonantie integraal  $\beta$ . Geef een schatting voor de delocalisatie-energie van naftaleen.
- 2c.** De symmetriegroep van het vlakke naftaleen is  $D_{2h}$ . Met de keuze van het assenstelsel als in de figuur (oorsprong in het midden van het molecuul,  $x$ -as parallel aan de  $C_3$ – $C_8$  binding,  $y$ -as in het molekuulvlak loodrecht op de  $x$ -as, en  $z$ -as loodrecht op het molekuulvlak), wordt de bijbehorende karaktertabel gegeven door

$D_{2h}$	$E$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2z}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$i$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

waarin  $E$  de eenheidsoperatie is,  $C_{2\alpha}$  een tweetallige rotatie om de  $\alpha$ -as,  $\sigma_{\alpha\beta}$  een spiegeling in het  $\alpha\beta$  vlak, en  $i$  de inversie. Bepaal van elke berekende MO het symmetrie-label, en schrijf deze erbij in je MO-diagram.

- 2d.** Maak een (rechthoekige) transformatiematrix  $\mathbf{D}$  die alleen  $B_{2g}$  symmetrie aangepaste lineaire combinaties (SALCs) maakt, en reken de Hückel- en overlap-matrices in een basis van deze SALCs uit. Los het eigenwaarde probleem in de nieuwe basis op. Transformeer ook de gevonden MO's terug naar de ongesymmetriseerde basis.