

## Tentamen Chemische Binding II

29 Augustus 2002, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

### Vraagstuk 1

We leggen het molecuul BH langs de  $z$ -as, met de B-kern op de positie  $(0, 0, -R/2)$  en de H-kern op  $(0, 0, R/2)$ . Verder leggen we een elektrisch veld met sterkte  $F$  aan, ook langs de  $z$ -as, zodat de totale Hamiltoniaan voor dit systeem wordt gegeven door

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - F\hat{\mu}_z. \quad (1)$$

Hier is  $\hat{H}_0$  de Hamiltoniaan voor het systeem zonder elektrisch veld, en  $\hat{\mu}_z$  de  $z$ -component van de totale dipool-operator. Vier elektronen van het B-atoom houden we vast in de core  $(1s_B)^2(2s_B)^2$ ; de twee overgebleven elektronen gaan we beschrijven met behulp van de  $2p_z$  orbitaal op de B-kern en de  $1s$ -orbitaal van het H-atoom. Deze orbitalen zijn genormeerd.

#### Opgaven:

- 1a. Waarom nemen we de  $2p_z$  orbitaal van het B-atoom, en niet de  $2p_x$  of de  $2p_y$ ? Leg je antwoord uit.
- 1b. Bereken de één-elektron matrix elementen  $\langle 2p_{z,B} | \hat{\mu}_z | 2p_{z,B} \rangle$  en  $\langle 1s_H | \hat{\mu}_z | 1s_H \rangle$ .

Stel, we hebben met Hamiltoniaan  $\hat{H}_0$  een Hartree-Fock berekening aan dit molecuul gedaan, met als resultaat de moleculaire orbitalen

$$\begin{aligned} \chi_1 &= N_1(c_{11}2p_{z,B} + c_{12}1s_H), \\ \chi_2 &= N_2(c_{21}2p_{z,B} + c_{22}1s_H), \end{aligned}$$

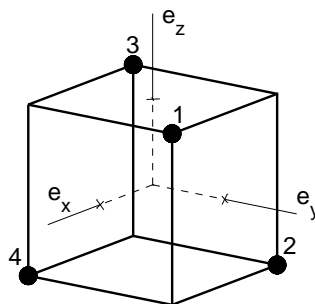
waarbij  $N_1$  en  $N_2$  normeringsconstanten zijn. De totale golffuncties voor de grondtoestand en eerste (singlet) aangeslagen toestand zijn dan respectievelijk

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= | \chi_1 \bar{\chi}_1 | \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(| \chi_1 \bar{\chi}_2 | - | \bar{\chi}_1 \chi_2 |), \end{aligned}$$

met  $\hat{H}_0\Psi_1 = E_1\Psi_1$  en  $\hat{H}_0\Psi_2 = E_2\Psi_2$ .

- 1c. Neem aan dat  $\langle 2p_{z,B} | \hat{\mu}_z | 1s_H \rangle = 0$ . Bereken de matrix  $\mathbf{H}$  van de totale Hamiltoniaan  $\hat{H}$  uit vgl. (1) in de basis  $\{\Psi_1, \Psi_2\}$ .

## Vraagstuk 2



Het molecuul  $\text{Li}_4$  heeft een tetraëdrische structuur (zie figuur). De posities van de Li atomen in het assenstelsel  $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$  zijn gegeven door

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \mathbf{a}_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{a}_4 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

- 2a.** Stel de Hückel matrix op, waarbij alleen de Li  $2s$  orbitalen in beschouwing genomen worden. Maak een MO diagram met orbitaal energieën uitgedrukt in de atomaire integraal  $\alpha$  en de resonantie integraal  $\beta$ . Geef ook de bijbehorende eigenvectoren. Gebruik in dit onderdeel geen symmetrie, maar los het op met behulp van `g_diag` (sluit MATLAB niet af, je heb de eigenvectoren later nog nodig).

Gegeven is de karaktertabel van  $T_d$ .

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$E$	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	-1	1
$T_2$	3	0	-1	1	-1

Ter herinnering: een voorbeeld van een  $S_4$  symmetrie operator (4-fold improper rotation) is  $\hat{s}_4$ , gedefinieerd als de rotatie om de  $\mathbf{e}_z$ -as, gevolgd door een spiegeling in het  $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$  vlak.

- 2b.** Geef de matrix representatie van deze operator  $\hat{s}_4$  in de basis  $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ .
- 2c.** De symmetrie operator  $\hat{s}_4$  kan ook opgevat worden als een operator werkend op atomic orbitalen (AOs). Geef de matrix representatie van  $\hat{s}_4$  in de AO basis van onderdeel (a).
- 2d.** Ga er van uit dat de ontaarde MOs die je bij onderdeel (a) hebt gevonden een basis vormen voor een irreducibele representatie van  $T_d$ . Bereken met MATLAB de matrix representatie van  $\hat{s}_4$  in deze basis.
- 2e.** Geef de symmetrie labels van alle in onderdeel (a) gevonden MOs. *Hint voor het toekennen van de ontaarde MOs:* bereken eerst het spoor (de som van de diagonaalelementen) van de irreducibele representatie van  $\hat{s}_4$  en gebruik de gegeven karaktertabel.