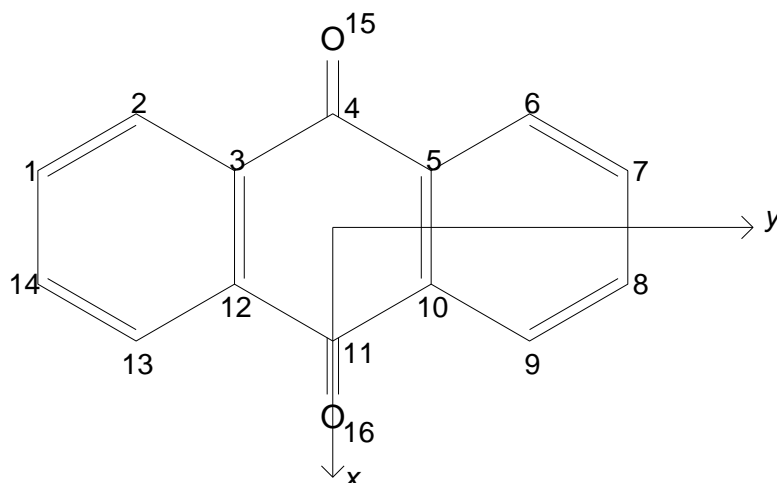


Tentamen Chemische Binding II

29 Augustus 2003, 9:00-12:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1



We gaan het π -systeem in het molecuul antrachinon beschrijven met een Hückel model. We leggen het vlakke molecuul in het xy -vlak, zodanig dat de x -as door de twee zuurstof atomen loopt (zie figuur). Als basis nemen we de $2p_z$ orbitalen op de atomen: $2p_{z,C_1}$ tot en met $2p_{z,C_{14}}$ op de koolstofatomen, en $2p_{z,O_{15}}$ en $2p_{z,O_{16}}$ op de zuurstofatomen. Afgezien van de antisymmetrie in het vlak van het molecuul, is de symmetriegroep van antrachinon in deze configuratie C_{2v} , met karaktertabel:

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{yz}	σ_{xz}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1

De volgende integralen zijn gegeven:

$$\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C_i} \rangle = \alpha$$

$$\langle 2p_{z,O_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,O_i} \rangle = \alpha - 8.6\beta$$

$$\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C_j} \rangle = \beta \text{ als } C_i \text{ en } C_j \text{ buren zijn, } 0 \text{ anders}$$

$$\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,O_j} \rangle = 1.5\beta \text{ als } C_i \text{ en } O_j \text{ buren zijn, } 0 \text{ anders}$$

- 1a.** Stel de Hückel matrix \mathbf{H} voor antrachinon op, en bereken (met behulp van MATLAB) de Hückel-energieën en -vectoren. Schets een MO-diagram

voor het π -systeem in antrachinon, en schrijf de energieën in termen van α en β bij de niveaus. Je hoeft alleen de vectoren behorende bij de laagste eigenwaarde op te schrijven.

- 1b.** Bekijk de eigenvectoren, en bepaal hun symmetrielabel in de groep C_{2v} . Schrijf deze bij de corresponderende niveaus in je MO-diagram. Laat voor de laagste eigenvector zien hoe je het symmetrielabel bepaald hebt.
- 1c.** Maak genormeerde, symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van atomaire orbitalen (SALCs) van B_1 symmetrie. Schrijf de coëfficiënten van deze SALCs in een transformatie-matrix \mathbf{D} , zodat de matrix

$$\widetilde{\mathbf{H}} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{D}$$

de Hückel matrix in een basis van van B_1 SALCs wordt. Schrijf \mathbf{D} en $\widetilde{\mathbf{H}}$ ook op.

- 1d.** De eigenvector van $\widetilde{\mathbf{H}}$ bij de laagste energie is

$$\begin{pmatrix} 0.1536 \\ 0.4405 \\ 0.6692 \\ 0.5725 \\ 0.0820 \end{pmatrix}.$$

Schrijf de bijbehorende eigenfunctie in termen van de basisfuncties $\{2p_{z,C_1}, \dots, 2p_{z,C_{14}}, 2p_{z,O_{15}}, 2p_{z,O_{16}}\}$. Als het niet gelukt is SALCs te maken, beschrijf dan tenminste hoe je dit probleem aan zou pakken als je ze wel kende.

Vraagstuk 2

Beschouw stikstof-dioxyde in een lineaire geometrie (O-N-O). Het molecuul ligt langs de x -as en gegeven zijn de resonantie-integraal

$$\langle 2p_{y,N} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{y,O} \rangle = \beta$$

en de atomaire integralen:

$$\begin{aligned} \langle 2p_{y,N} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{y,N} \rangle &= \alpha \\ \langle 2p_{y,O} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{y,O} \rangle &= \alpha + \beta \end{aligned}$$

- 2a.** Leg uit waarom de resonantie-integraal $\langle 2p_{y,N} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,O} \rangle$ gelijk is aan nul.
- 2b.** Maak een MO model voor alle valentie π -orbitalen van O-N-O. Je mag hierbij aannemen dat de AO basis orthonormaal is. Kies resonantie-integralen die niet gegeven zijn en die niet uit door symmetrie uit de gegeven integralen volgen gelijk aan nul. Geef alle (zes) MOs en bijbehorende energieën.

We gaan nu het molecuul buigen zodat de atomen in het x - z vlak blijven. Het molecuul krijgt nu C_{2v} symmetrie, met de z -as als tweetallige rotatie-as. De karakter tabel voor C_{2v} is gegeven in opgave 1.

- 2c.** Geef van al de berekende MOs aan met welke C_{2v} symmetrie ze correleren als het molecuul gebogen wordt.
- 2d.** Sommige MOs kunnen na buigen nog steeds niet mengen met de $2s_N$ en $2s_O$ orbitalen. Schets voor deze MOs een Walsh-diagram. Het is voldoende als je aangeeft of de MO-energie door buigen omhoog of omlaag gaat.