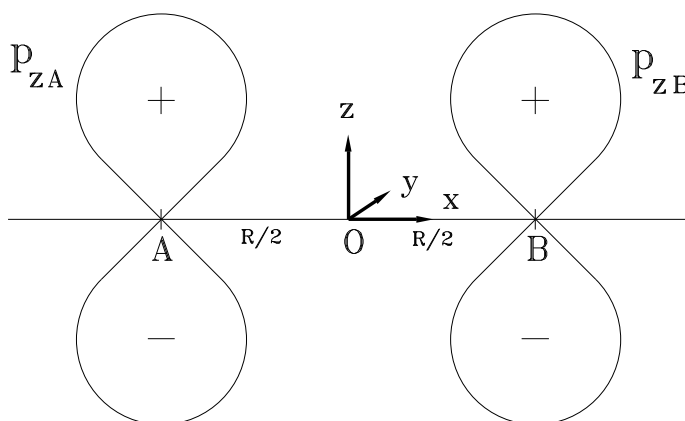


## Tentamen QCB III

5 juli 2004, 14:00-17:00 uur, A. van der Avoird

### Vraagstuk 1

We bekijken de  $\pi$  MO's van het molecuul etheen,  $C_2H_4$ , opgebouwd uit de atomaire  $2p_z$ -orbitals op de koolstofatomen A en B; we duiden deze orbitals aan met  $p_{zA}$  en  $p_{zB}$  (zie tekening). De oorsprong van het moleculaire coördinatenstelsel kiezen we in het massamiddelpunt, de kern van koolstofa- toom A ligt in het punt  $(-R/2, 0, 0)$  en de kern van koolstofa- toom B in het punt  $(R/2, 0, 0)$ .



De (genormeerde) bonding en antibonding  $\pi$ -MO's zijn

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(p_{zA} + p_{zB}) \quad \text{en} \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(p_{zA} - p_{zB})$$

met de overlapintegraal  $S = \langle p_{zA} | p_{zB} \rangle$ .

De singlet grondtoestand-golffunctie wordt gegeven door de Slater determi- nant (in verkorte notatie)

$$\Psi_0(1, 2) = |\chi_1 \bar{\chi}_1|$$

en de laagste aangeslagen singlet functie door de combinatie

$$\Psi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\chi_1 \bar{\chi}_2| - |\bar{\chi}_1 \chi_2|]$$

### Opgaven:

- 1.a** Separeer de golffunctie  $\Psi_0(1, 2)$  in een baandeel  $\phi_0(1, 2)$  en een spinfunc- tie. Doe hetzelfde voor  $\Psi_1(1, 2)$ , baandeel  $\phi_1(1, 2)$ .

- 1.b** Bepaal de spiegelsymmetrie van de baangolffuncties  $\phi_0(1, 2)$  en  $\phi_1(1, 2)$  t.o.v. het  $xy$ -vlak, het  $xz$ -vlak, en het  $yz$ -vlak.

De dipooloperator is de vector  $\vec{\mu}(1, 2) = -e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  met  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  voor  $i = 1, 2$ , gemeten t.o.v. de oorsprong.

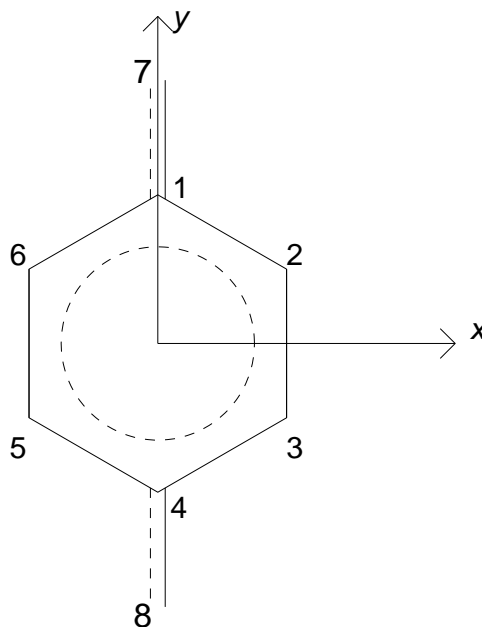
- 1.c** Bepaal ook de spiegelsymmetrie van de operator-componenten  $\mu_x(1, 2)$ ,  $\mu_y(1, 2)$ , en  $\mu_z(1, 2)$  t.o.v. elk van deze drie vlakken.

Het overgangsdipoolmoment is

$$\vec{\mu}_{01} = \langle \phi_0(1, 2) | \vec{\mu}(1, 2) | \phi_1(1, 2) \rangle .$$

- 1.d** Laat zien welke componenten van het overgangsdipoolmoment  $\vec{\mu}_{01}$  gelijk aan nul zijn vanwege symmetrie.
- 1.e** Bereken de niet gelijk aan nul zijnde component(en) van  $\vec{\mu}_{01}$ ; werk deze zo ver mogelijk uit. Maak ook hierbij gebruik van symmetrie om de berekening zoveel mogelijk te vereenvoudigen.

## Vraagstuk 2



Het hierboven getekende molecuul heeft twee  $\text{CH}_2$  groepen op para-posities (1 en 4) gesubstitueerd aan een benzeenring. Alle C-atomen zijn  $sp^2$  gehybridiseerd, het molecuul is vlak. Ook de ongepaarde elektronen op de C-atomen 7 en 8 nemen deel aan het geconjugeerde  $\pi$ -systeem dat dus alle acht C-atomen omvat met in totaal acht elektronen. We leggen dit molecuul in het  $xy$ -vlak, met de C-atomen 1, 4, 7 en 8 op de  $y$ -as (zie figuur). Als basis nemen we de  $2p_z$  orbitalen  $2p_{z,1}$  tot en met  $2p_{z,8}$  op de C-atomen. Afgezien van de spiegeling in het vlak van het molecuul waaronder alle  $2p_z$  orbitalen oneven zijn, heeft het molecuul de symmetriegroep  $C_{2v}$ , met karaktertabel:

$C_{2v}$	$E$	$C_{2z}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	-1	1	-1

**2a.** Schrijf de  $\mathbf{H}$  matrix op voor dit molecuul in de Hückel benadering in termen van de Hückel parameters  $\alpha$  en  $\beta$ . Bereken met behulp van MATLAB de MO-energieën en -coëfficiënten, d.w.z. de eigenwaarden en eigenvectoren van  $\mathbf{H}$ . Hints:

- Controleer of de matrix  $\mathbf{H}$  symmetrisch is.
- Gebruik de functie "eig" van MATLAB. Type "help eig" voor aanwijzingen.

Schets een MO-diagram voor het  $\pi$ -systeem, en schrijf de energieën in termen van  $\alpha$  en  $\beta$  bij de niveaus. Schrijf ook de eigenvector behorend bij de hoogste energie op.

- 2b.** Bekijk de eigenvectoren en bepaal hun symmetrielabel in de groep  $C_{2v}$ . N.B. Je hebt hier alleen de spiegelvlakken  $\sigma_{xz}$  en  $\sigma_{yz}$  bij nodig. Schrijf de symmetrielabels bij de corresponderende niveaus in je MO-diagram. Laat voor de hoogste eigenvector zien hoe je het symmetrielabel bepaald hebt.
- 2c.** Maak genormeerde, symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van atomaire orbitalen (SALC's) van  $B_1$  symmetrie. Schrijf deze eerst op en stop dan de coëfficiënten van deze SALC's in een transformatie-matrix  $D$  in MATLAB. Elke kolom van  $D$  bevat een SALC, de elementen (rijen) corresponderen met de acht  $2p_z$  AO's. De Hückel matrix in een basis van alleen de  $B_1$  SALC's wordt

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

Schrijf  $D$  en  $\widetilde{H}$  op.

- 2d.** De eigenvector van  $\widetilde{H}$  bij de laagste energie is

$$\begin{pmatrix} 0.7494 \\ 0.5059 \\ 0.4271 \end{pmatrix}$$

N.B. De volgorde van de componenten hangt af van de gekozen volgorde van de SALC's van  $B_1$  symmetrie. Schrijf de bijbehorende eigenfunctie in termen van de AO's  $\{2p_{z,1}, \dots, 2p_{z,8}\}$ . Als het niet gelukt is SALC's te maken, beschrijf dan tenminste hoe je dit probleem aan zou pakken als je ze wel kende.