

# 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 secular 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<sup>de</sup>-graadsvergelijking zijn niet eenvoudig te berekenen.

**Opgave 17.2** Ga nu de symmetrie gebruiken om dit 4-dimensionale secular 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  $\sigma_{xz}$ , het  $xz$ -vlak, en  $\sigma_{yz}$ , 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  $\epsilon_i$  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  $\sigma_1$  door de  $z$ -as en de vector  $(1, 1, 0)$  en het spiegelvlak  $\sigma_2$  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  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$ .
- b - Stel de seculaire matrix op uitgaande van deze SALC's en laat zien hoe deze uitblokt.
- c - Bereken de MO-energieën  $\epsilon_i$  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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{H}_A$  en  $\text{H}_B$  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  $\sigma_v$ , het  $yz$ -vlak, en  $\sigma'_v$ , 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  $\text{H}_2\text{O}$  molecuul?