

Quantum Chemie, Werkcollege week 7

Vraag 1: Methaan

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
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

- 1a. Gegeven bovenstaande karaktertabel van de symmetriegroep van de tetraeder, T_d , werk het Kronecker product $T_1 \times T_2$ uit.

Vraag 2: cyclopropenyl anion

Het π systeem van het cyclopropenyl anion bevat 4 elektronen. Twee daarvan zijn gepaard in het MO ϕ_0 van A_1 symmetrie. Deze zullen we verder buiten beschouwing laten. De overige elektronen bezetten de ontaarde MO's, ϕ_1 en ϕ_2 van E symmetrie. De Kroneckerproductrepresentatie $E \times E = A_1 + A_2 + E$ is reducibel.

De MO's in een Hückel basis $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3\}$ zijn gegeven door

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3)\end{aligned}$$

- 2a. Beschouw het ruimtelijke deel van de golffuncties met $M_s = 0$. Bepaal de SALCs met A_1 , A_2 en E symmetrie.
- 2b. Welke functies horen bij singlet en welke bij triplet spin functies?

Vraag 3: Roothaan-vergelijkingen

Ga uit van de definitie van de fock operator (pagina 86 van het dictaat):

$$\begin{aligned}\hat{f}(1) &= \hat{h}(1) + \sum_{k=1}^{N/2} \left[2\hat{J}_k(1) - \hat{K}_k(1) \right] \\ \hat{J}_k(1) &= \int dv_2 \frac{\phi_k(2)^* \phi_k(2)}{r_{12}} \\ \hat{K}_k(1) &= \int dv_2 \frac{\phi_k(2)^* \hat{P}_{12} \phi_k(2)}{r_{12}}\end{aligned}$$

- 3a. Laat zien dat het oplossen van de eigenwaarde vergelijking

$$\hat{f}(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1)$$

met lineaire variatie rekening in een AO basis $\{\chi_1 \dots \chi_n\}$ leidt tot de Roothaan vergelijking:

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \epsilon_k\mathbf{S}\mathbf{c}_k$$