

# Oefentamen Quantumchemistry and Modelling deel 2

## Opgave 1

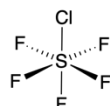
a) Tot welke puntgroepen behoren de volgende ruimtelijke moleculaire structuren?

I.



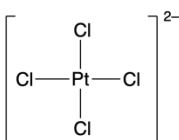
Perfluormethaan

II.



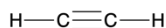
Zwavel chloride pentafluoride

III.



Platinumtetrafluoride (vlak)

IV.



Acetyleen

b) Geef alle symmetrie-operaties van structuur (III).

c) Een molecuul behoort tot de  $D_{3d}$  groep. Geef aan of de volgende integralen op grond van symmetrie gelijk aan 0 zijn.

I.  $\int \psi_{A_{2g}} \psi_{A_{2g}} d\tau$

II.  $\int \psi_{A_{1g}} z \psi_{A_{2u}} d\tau$

III.  $\int \psi_{A_{1u}} \psi_{A_{2u}} \psi_{A_{1g}} d\tau$

IV.  $\int \psi_{A_{1u}} (x^2 + y^2) \psi_{A_{2g}} d\tau$

Karaktertabel  $D_{3d}$  puntgroep.

$D_{3d}$	E	$2C_3$	$3C'_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	Functies
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	$(x^2+y^2), z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(x^2-y^2), xy, xz, yz$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	z
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	x, y

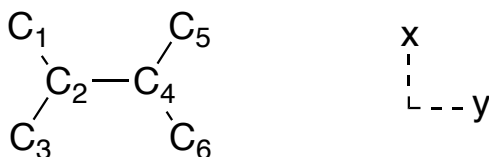
## Opgave 2

- Schrijf de Slater determinant voor He op, en bewijs dat deze golffunctie antisymmetrisch is.
- Wat gebeurt er met de Slater determinant golffunctie als we twee elektronen met gelijke spin in eenzelfde orbitaal plaatsen? Bewijs het antwoord.
- Schrijf de Slater determinant voor het Be atoom op.

## Opgave 3

- Gegeven is het fictieve vlakke geconjugeerde molecuul, met  $6\pi$  ( $2p_z$ ) orbitalen en 6 elektronen, in het figuur hieronder. Laat volgens de benadering van Hückel zien dat de energieën  $E$  de volgende oplossingen hebben:  $\alpha - \beta$ ,  $\alpha - 2\beta$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + 2\beta$  en  $\alpha$  (tweevoudig ontaard). Rangschik de energieën van laag (meest stabiel) naar hoog (minst stabiel).

Maak gebruik van moleculaire symmetrie (*Hint: de  $6 \times 6$  determinant wordt hierdoor uitgebloeit in twee  $2 \times 2$  determinanten en twee  $1 \times 1$  determinanten*), en houdt de weergegeven nummering en het assenstelsel aan.



- Bepaal het moleculaire orbitaal (MO) welke correspondeert met  $E = \alpha - 2\beta$ .
- Teken de volgende twee ontaarde moleculaire orbitalen MO's:
  - $\psi_{E=\alpha} = 0.50\chi_1 - 0.50\chi_3 + 0.50\chi_5 - 0.50\chi_6$
  - $\psi_{E=\alpha} = 0.50\chi_1 - 0.50\chi_3 - 0.50\chi_5 + 0.50\chi_6$

## Antwoorden Oefententamen Quantumchemie deel 2

### Opgave 1

- a) I. Td  
II.  $C_{4v}$   
III.  $D_{4h}$   
IV.  $D_{\infty h}$

- b) E  
 $C_4$   
 $C_2$   
 $2C_2'$   
 $2C_2''$   
i  
 $\sigma_v$   
 $S_4$   
 $\sigma_v$   
 $\sigma_d$   
 $\sigma_h$

- c) I. Niet per se 0  
II. Niet per se 0  
III. 0  
IV. 0

## Opgave 2

$$\text{a) } \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_{\alpha}(1) & 1s_{\alpha}(2) \\ 1s_{\beta}(1) & 1s_{\beta}(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_{\alpha}(1)1s_{\beta}(2) - 1s_{\alpha}(2)1s_{\beta}(1))$$

$$\Psi(1,2) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (1s_{\alpha}(2)1s_{\beta}(1) - 1s_{\alpha}(1)1s_{\beta}(2))$$

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

$$\text{b) } \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_{\alpha}(1) & 1s_{\alpha}(2) \\ 1s_{\alpha}(1) & 1s_{\alpha}(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_{\alpha}(1)1s_{\alpha}(2) - 1s_{\alpha}(2)1s_{\alpha}(1))$$

$$\Psi(1,2) = 0$$

$$\text{c) Totale antwoord: } \Psi(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s_{\alpha}(1) & 1s_{\alpha}(2) & 1s_{\alpha}(3) & 1s_{\alpha}(4) \\ 1s_{\beta}(1) & 1s_{\beta}(2) & 1s_{\beta}(3) & 1s_{\beta}(4) \\ 2s_{\alpha}(1) & 2s_{\alpha}(2) & 2s_{\alpha}(3) & 2s_{\alpha}(4) \\ 2s_{\beta}(1) & 2s_{\beta}(2) & 2s_{\beta}(3) & 2s_{\beta}(4) \end{vmatrix}$$

### Opgave 3

a) S<sub>x</sub>S<sub>y</sub>-blok

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_3 + \chi_5 + \chi_6)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 + \chi_4)$$

S<sub>x</sub>A<sub>y</sub>-blok

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$$

A<sub>x</sub>S<sub>y</sub>-blok

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$$

$$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_4)$$

A<sub>x</sub>A<sub>y</sub>-blok

$$\varphi_6 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_3 - \chi_5 + \chi_6)$$

S<sub>x</sub>S<sub>y</sub>-blok

$$h_{11} = \alpha$$

$$h_{22} = \alpha + \beta$$

$$h_{12} = h_{21} = \sqrt{2}\beta$$

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x+1 \end{vmatrix} = x^2 + x - 2 = 0 \rightarrow x = -2 \text{ en } x = 1$$

$$E = \alpha + 2\beta$$

$$E = \alpha - \beta$$

S<sub>x</sub>A<sub>y</sub>-blok

$$h_{33} = \alpha$$

$$|\alpha - E| = 0 \rightarrow x = 0$$

$$E = \alpha$$

A<sub>x</sub>S<sub>y</sub>-blok

$$h_{44} = \alpha$$

$$h_{55} = \alpha - \beta$$

$$h_{45} = h_{54} = \sqrt{2}\beta$$

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 2 = 0 \rightarrow x = 2 \text{ en } x = -1$$

$$E = \alpha - 2\beta$$

$$E = \alpha + \beta$$

A<sub>x</sub>A<sub>y</sub>-blok

$$h_{66} = \alpha$$

$$|\alpha - E| = 0 \rightarrow x = 0$$

$$E = \alpha$$

**Energieën van hoog naar laag:**

$$E = \alpha - 2\beta$$

$$E = \alpha - \beta$$

$$E = \alpha$$

$$E = \alpha + \beta$$

$$E = \alpha + 2\beta$$

b) MO bij  $x = 2$

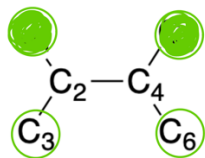
$$c_1 \approx 1$$

$$c_2 \approx -1.414$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{1^2 + (-1.414)^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 0.577$$

$$\psi_{E=\alpha-2\beta} = 0.29\chi_1 - 0.58\chi_2 + 0.29\chi_3 + 0.58\chi_4 - 0.29\chi_5 - 0.29\chi_6$$

c) 1.  $\psi_{E=\alpha} = 0.50\chi_1 - 0.50\chi_3 - 0.50\chi_5 + 0.50\chi_6$



2.  $\psi_{E=\alpha} = 0.50\chi_1 - 0.50\chi_3 - 0.50\chi_5 + 0.50\chi_6$

