

# 1<sup>e</sup> zit 2016-2017

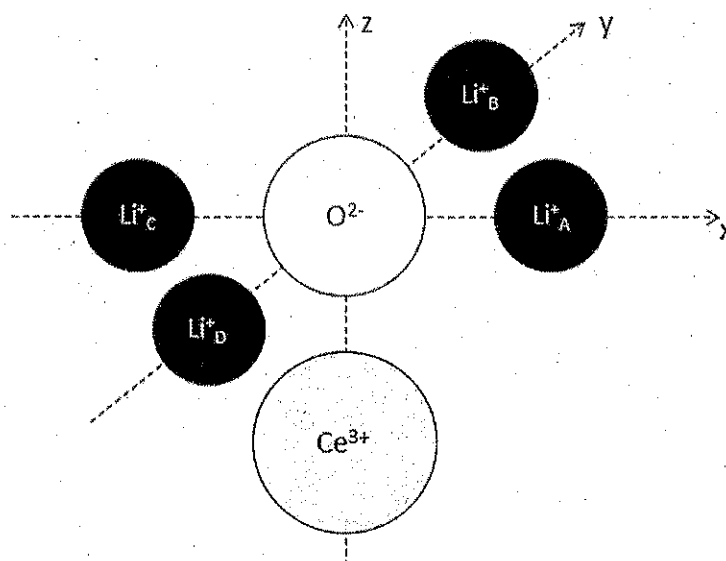
Een fragment van een moleculair defect in LiCl (lithiumchloride, zoutkristal met de NaCl structuur) heeft een geometrie zoals aangegeven in onderstaande figuur. De symmetriegroep van dit defect in de LiCl matrix is  $C_{4v}$ . De valentieorbitalen die toelaten de elektronische structuur van dit moleculair ion te begrijpen zijn

i) 2s orbitalen op de 4 Li ionen ( $s_A$ ,  $s_B$ ,  $s_C$  en  $s_D$ )

ii) de reële 2p orbitalen op het zuurstofion ( $p_x$ ,  $p_y$  en  $p_z$ )

iii) de reële 4f orbitalen op het ceriumion ( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ ,  $f_4$ ,  $f_5$ ,  $f_6$  en  $f_7$ , louter ter informatie zijn de angulaire delen van deze orbitalen als functie van x, y en z weergegeven in tabel 1)

De transformatie van deze valentieorbitalen onder de symmetrieoperaties van  $C_{4v}$  zijn gegeven in tabel 2 ( $\sigma_v$ : spiegelvlakken waarin twee  $Li^+$  ionen gelegen zijn,  $\sigma'_v$ : spiegelvlakken diagonaal tussen de  $\sigma_v$  spiegelvlakken)



Tabel 1: angulair deel van de reële f-orbitalen (ter info)

$$\begin{aligned}
 r^3 f_1 &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5x^2 - 3z^2) \\
 r^3 f_2 &= \sqrt{\frac{21}{128\pi}} (5x^2 - 1) x \\
 r^3 f_3 &= \sqrt{\frac{21}{128\pi}} (5x^2 - 1) y \\
 r^3 f_4 &= \sqrt{\frac{105}{64\pi}} x (x^2 - y^2) \\
 r^3 f_5 &= \sqrt{\frac{105}{64\pi}} 2xyx \\
 r^3 f_6 &= \sqrt{\frac{35}{128\pi}} (x^3 - 3xy^2) \\
 r^3 f_7 &= \sqrt{\frac{35}{128\pi}} (y^3 - 3yx^2)
 \end{aligned}$$

Tabel 2: transformatie van de atomaire basisfuncties onder de symmetrieoperaties van  $C_{4v}$

|       | E     | $C_{2z}$ | $C_{4z}^+$ | $C_{4z}^-$ | $\sigma_{xz}$ | $\sigma_{yz}$ | $\sigma_{v1}'$ | $\sigma_{v2}'$ |
|-------|-------|----------|------------|------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| $s_A$ | $s_A$ | $s_C$    | $s_B$      | $s_D$      | $s_A$         | $s_C$         | $s_B$          | $s_D$          |
| $s_B$ | $s_B$ | $s_D$    | $s_C$      | $s_A$      | $s_D$         | $s_B$         | $s_A$          | $s_C$          |
| $s_C$ | $s_C$ | $s_A$    | $s_D$      | $s_B$      | $s_C$         | $s_A$         | $s_D$          | $s_B$          |
| $s_D$ | $s_D$ | $s_B$    | $s_A$      | $s_C$      | $s_B$         | $s_D$         | $s_C$          | $s_A$          |
| $p_x$ | $p_x$ | $-p_x$   | $p_y$      | $-p_y$     | $p_x$         | $-p_x$        | $p_y$          | $-p_y$         |
| $p_y$ | $p_y$ | $-p_y$   | $-p_x$     | $p_x$      | $-p_y$        | $p_y$         | $p_x$          | $-p_x$         |
| $p_z$ | $p_z$ | $p_z$    | $p_z$      | $p_z$      | $p_z$         | $p_z$         | $p_z$          | $p_z$          |
| $f_1$ | $f_1$ | $f_1$    | $f_2$      | $f_1$      | $f_1$         | $f_1$         | $f_1$          | $f_1$          |
| $f_2$ | $f_2$ | $-f_2$   | $f_3$      | $-f_3$     | $f_2$         | $-f_2$        | $f_3$          | $-f_3$         |
| $f_3$ | $f_3$ | $-f_3$   | $-f_2$     | $f_2$      | $-f_3$        | $f_3$         | $f_2$          | $-f_2$         |
| $f_4$ | $f_4$ | $f_4$    | $-f_4$     | $-f_4$     | $f_4$         | $f_4$         | $-f_4$         | $-f_4$         |
| $f_5$ | $f_5$ | $f_5$    | $-f_5$     | $-f_5$     | $-f_5$        | $-f_5$        | $f_5$          | $f_5$          |
| $f_6$ | $f_6$ | $-f_6$   | $f_7$      | $-f_7$     | $f_6$         | $-f_6$        | $f_7$          | $-f_7$         |
| $f_7$ | $f_7$ | $-f_7$   | $-f_6$     | $f_6$      | $-f_7$        | $f_7$         | $f_6$          | $-f_6$         |

**Gevraagd**

- Bepaal de karakters voor de klassen van  $C_{4v}$  van de voorstelling die door deze valentieorbitalen wordt gegenereerd en reduceer deze voorstelling. (/1)
- Bepaal alle symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van de opgegeven valentieorbitalen die met geen enkele andere symmetrie-aangepaste lineaire combinatie overlap vertonen. (/1)
- Bepaal alle symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van de opgegeven valentieorbitalen die overlap kunnen vertonen met  $p_x$ . (/2)
- Bespreek de ontgaarding van de energieniveaus van dit moleculaire defect. Bespreek hoe de ontgaarding verandert wanneer één van de  $Li^+$ -ionen wordt vervangen door een  $Na^+$ -ion (valentie-orbitaal 3s, zelfde positie als het  $Li^+$ -ion). Welke symmetriegroep heeft dit veranderde defect? (/1)