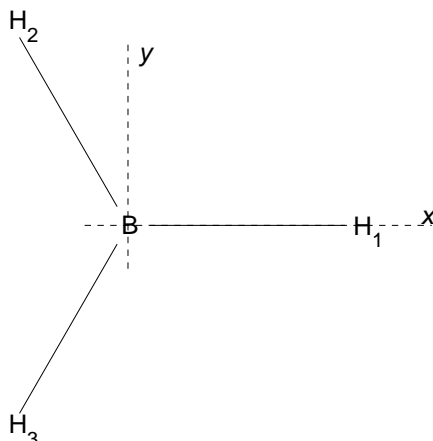


Tentamen Chemische Binding II

13 Januari 2003, 9:00-12:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1



We bekijken het molecuul BH_3 , in een vlakke configuratie met een drietallige rotatie-as door het B atoom, loodrecht op het vlak van het molecuul. We leggen het molecuul in het xy -vlak, met één van de drie BH-bindingen langs de x -as (zie figuur). De $1s$ -elektronen van het B-atoom houden we vast in de core. Met de overgebleven drie elektronen van het B-atoom en de drie elektronen van de waterstofatomen doen we een MO-berekening. Als basisfuncties gebruiken we drie sp^2 hybriden op het B-atoom, en de drie (genormeerde) $1s$ orbitalen op de H-atomen.

- 1a.** Bereken de drie sp^2 hybriden h_1 , h_2 en h_3 , waarbij h_i naar H_i wijst. Maak ze onderling orthogonaal, en normeer ze.
- 1b.** Gegeven de volgende integralen ($1s_i$ is de $1s$ orbitaal op H-atoom i):

	als $i = j$	als $i \neq j$
$\langle h_i \hat{h}_{eff} h_j \rangle$	-0.58	-0.30
$\langle h_i \hat{h}_{eff} 1s_j \rangle$	-0.68	-0.20
$\langle 1s_i \hat{h}_{eff} 1s_j \rangle$	-0.45	-0.21
$\langle h_i 1s_j \rangle$	0.75	0.10
$\langle 1s_i 1s_j \rangle$	1	0.16

Geef de Hamiltoniaan-matrix en de overlap matrix en bereken met behulp van MATLAB de MO's en de bijbehorende energieën in de basis $\{h_1, h_2, h_3, 1s_1, 1s_2, 1s_3\}$.

- 1c.** De symmetriegroep van BH_3 in deze configuratie is C_{3v} , met elementen $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$. Hier staat C_3 voor een rotatie over 120° om de drietallige rotatie as, en σ_i voor spiegeling in het vlak dat door de $\text{B}-\text{H}_i$ binding loopt en loodrecht op het molecuulvlak staat. De karaktertabel van deze groep is

C_{3v}	E	C_3, C_3^2	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

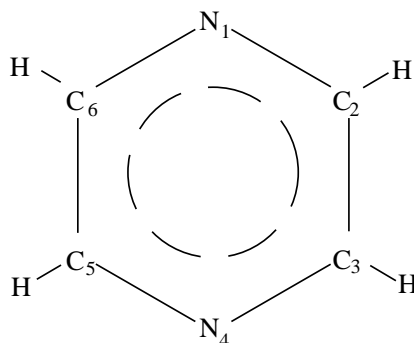
Kijk naar de berekende MO's en naar de bijbehorende energieën, en schets een MO-diagram waarbij bij elk niveau het bijbehorende irrep-label staat. Hint: let ook op ontarding.

- 1d.** Als we nu de $\text{B}-\text{H}_1$ binding een klein beetje oprekken, wordt de symmetrie in het molecuul gebroken. Beredeneer welke matrix elementen in de Hamiltoniaan en de overlap matrices veranderen, en in welke richting de verandering gaat (alle diagonaal elementen mag je in ieder geval constant veronderstellen). Verander in MATLAB de benodigde matrix elementen met 5%, en bereken de nieuwe MO's en MO-energieën.
- 1e.** De enige symmetrie-operaties in dit molecuul zijn nu nog E en σ_1 . Deze vormen de groep C_s , met karaktertabel

C_s	E	σ_1
A'	1	1
A''	1	-1

Bepaal de symmetrie-labels van de nieuwe MO's, en maak een correlatiediagram tussen de C_{3v} en de C_s structuren. Vergeet niet bij elk niveau het bijbehorende irrep label te zetten.

Vraagstuk 2



Voor de π -elektronen in pyrazine (zie figuur) kunnen we met de $2p_z$ orbitals op de C en N atomen een Hückel model maken analoog aan het Hückel model voor benzeen. Daarvoor definiëren we de atomaire integralen

$$\begin{aligned}\langle 2p_{z,C} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C} \rangle &= \alpha \\ \langle 2p_{z,N} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,N} \rangle &= \alpha_N\end{aligned}$$

en de resonantie integralen

$$\begin{aligned}\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C_j} \rangle &= \beta, \text{ als } C_i \text{ en } C_j \text{ naaste buren zijn} \\ \langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,N_j} \rangle &= \beta_{CN}, \text{ als } C_i \text{ en } N_j \text{ naaste buren zijn}\end{aligned}$$

Verder maken we de gebruikelijke aannamen dat de overige resonantie-integralen nul zijn, de overlap tussen verschillende orbitals verwaarloosd mag worden en dat de orbitals genormeerd zijn.

2a. Stel de Hückel matrix op voor pyrazine.

2b. Om de MO-energieën uit te kunnen drukken in α en β is verder gegeven

$$\begin{aligned}\alpha_N &= \alpha + 0.75\beta \\ \beta_{CN} &= 0.5\beta\end{aligned}$$

Bereken de energieën met MATLAB en schets een MO diagram met daarin de elektronenbezetting voor de grondtoestand van pyrazine. Geef ook de MO-coëfficiënten van de bezette MOs (twee significante cijfers is voldoende).

2c. Voor benzeen kunnen we een delocalisatie energie definiëren door de π -bindingsenergie van benzeen te vergelijken met de π -bindingsenergie van drie etheen moleculen. Geef zelf een analoge definitie voor de delocalisatie energie van pyrazine en bereken deze.