

## **Tentamen CBII "computational chemistry" 29-8-2003**

Bereken het energie-profiel voor de additie van beryllium hydride ( $\text{BeH}_2$ ) aan etheen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) op RHF/sto-3g niveau:

### **A) De minima**

Bereken geoptimaliseerde structuren van  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , het  $\pi$ -complex en het additie-product  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BeH}$  met Gaussian op RHF/sto-3g niveau. Maak de beginstructuren met GaussView. Noteer de totale energieën na optimalisatie. Controleer met een frequentie-analyse of het additie-product inderdaad een minimum is. Hoe zie je dat?

### **B) De overgangstoestand**

Zoek en optimaliseer de overgangstoestand voor de additie. Als je begint met  $\text{Be-H} \approx 1.50$ ,  $\text{Be-C} \approx 2.00$ ,  $\text{C-H} \approx 1.90 \text{ \AA}$ , en de niet-reagerende Be-H binding op  $1.29 \text{ \AA}$  start, zal de TS optimalisatie doorgaans convergeren. Controleer eerst of je precies 1 imaginaire frequentie hebt (noteer die waarde). Doe dan de TS optimalisatie, en noteer de geoptimaliseerde waarden voor bovengenoemde afstanden en de uiteindelijk totale energie. Controleer met een nieuwe frequentie-analyse of je inderdaad een overgangstoestand hebt gekregen, noteer de negatieve (eigenlijk imaginaire) frequentie.

### **C) Energie-profiel**

Teken het energieprofiel (energieën van aparte reaktanten, het complex, de overgangstoestand en het produkt), op zijn minst bij benadering op schaal. Bereken ook het profiel in *Gibbs vrije energie*. Daarvoor heb je nog frequentie-analyses van de reaktanten en het complex nodig.

### **D) Orbitals**

Omschrijf in woorden, of teken ruwweg, hoe de HOMO en HOMO-1 van het  $\pi$ -complex eruit zien. (NB: "HOMO-1" is de hoogst bezette orbital beneden de HOMO). Welk van deze twee orbitals zal het meest verantwoordelijk zijn voor de bindende interactie tussen  $\text{BeH}_2$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$ ?

## Voorbeeldjob: TS optimalisatie voor BH<sub>3</sub> additie aan etheen

```
%mem=6MW
%nproc=1
%chk=e:\BH3_test.chk
```

```
# opt=(calcfc,ts,noigentest) rhf/sto-3g
```

```
BH3+C2H4 Transition State
```

```
0 1
```

```
C
H          1          B1
H          1          B2      2          A1
C          1          B3      2          A2      3          D1
H          4          B4      1          A3      2          D2
H          4          B5      1          A4      2          D3
B          1          B6      2          A5      4          D4
H          7          B7      1          A6      2          D5
H          7          B8      1          A7      2          D6
H          7          B9      1          A8      2          D7
```

```
B1          1.070000
B2          1.070000
B3          1.355200
B4          1.070000
B5          1.070000
B6          2.330888
B7          1.180000
B8          1.180000
B9          1.180000
A1          119.886527
A2          120.226946
A3          120.226946
A4          119.886527
A5          104.926933
A6          109.815596
A7          104.863611
A8           53.450789
D1          180.000000
D2          180.000000
D3           0.000000
D4          -56.092518
D5           49.894307
D6          -179.902564
D7          -63.338019
```