

## Tentamen QCB 3

12 juli 2005, 9:00-12:00 uur, A. van der Avoird

### Vraagstuk 1

Het molecuul NH heeft een triplet grondtoestand. N heeft atoomnummer 7, en we nemen aan dat de  $1s$  en  $2s$  electronen van het N-atoom niet betrokken zijn bij de N–H binding (en dus verder weggelaten kunnen worden).

- 1a.** Teken een kwalitatief MO energieschema (correlatiediagram) van het molecuul NH, uitgaande van de atomaire niveau's van het N-atoom en het H-atoom. Neem hierbij aan dat de energie van de  $2p$  orbitals van het N-atoom ongeveer gelijk is aan de energie van een H-atoom  $1s$ -orbital.
- 1b.** Bepaal de electronenconfiguratie van de NH grondtoestand. Waarom zou je kunnen verwachten dat de grondtoestand van NH een spin triplet is?
- 1c.** Schrijf een golffunctie op voor de NH grondtoestand, voor de vier valentie-elektronen, in Slater determinant vorm (in volledige determinant-notatie). Elk van de drie triplet functies is toegestaan.
- 1d.** We bekijken in de rest van deze opgave alleen de “ongepaarde” non-bonding electronen die de triplet spin opleveren. Schrijf een van de triplet-golffuncties op voor deze electronen in Slater determinant vorm
- 1e.** Schrijf het baangedeelte  $\psi(1, 2) \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  op van de triplet golffunctie uit opgave **1d** en normeer dit. De atomaire  $2p$  orbitals zijn genormeerd en onderling orthogonaal.
- 1f.** Bereken met behulp van de golffunctie uit opgave **1e** de ladingsdichtheitsverdeling van de ongepaarde electronen. De formule voor ladingsdichtheitsverdeling van een twee-elektron systeem is

$$\rho(\mathbf{r}_1) = 2 \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2$$

- 1g.** De  $2p$  functies op het N-atoom in bolcoördinaten (ten opzichte van de oorsprong op de N-kern) zijn:

$$2p_x(\mathbf{r}) = f(r) \sin(\vartheta) \cos(\varphi)$$

$$2p_y(\mathbf{r}) = f(r) \sin(\vartheta) \sin(\varphi)$$

$$2p_z(\mathbf{r}) = f(r) \cos(\vartheta)$$

Bereken de ladingsdichtheitsverdeling in bolcoördinaten en laat zien dat deze niet van  $\varphi$  afhangt.

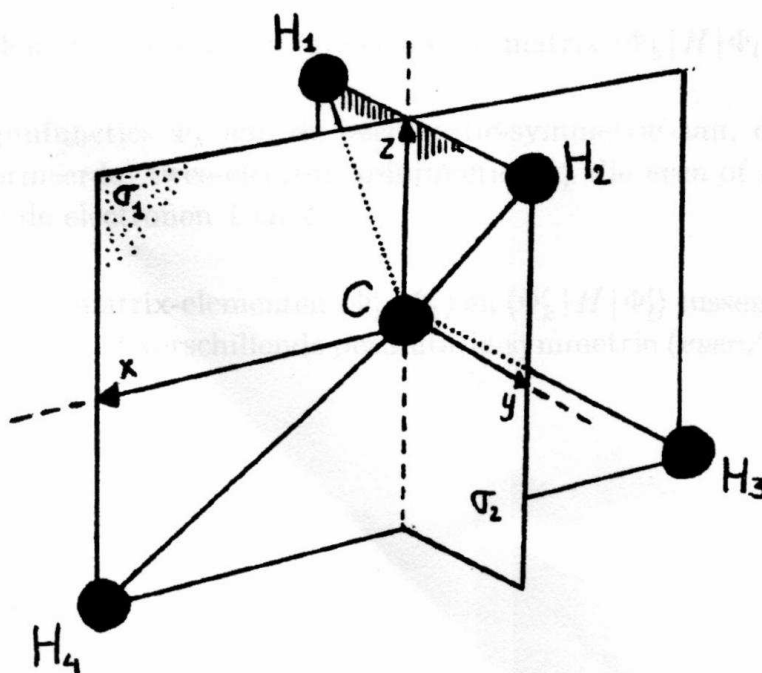
## Vraagstuk 2

Het molecuul methaan,  $\text{CH}_4$ , heeft een perfect tetraëdrische structuur. We beschrijven de binding in dit molecuul met de MO methode, uitgaande van de  $2p$  atomaire orbitals van C (aangeduid als  $p_x, p_y$  en  $p_z$ ) en de  $1s$  orbitals van de waterstof atomen (aangeduid als  $s_1, s_2, s_3$  en  $s_4$ ). De atomaire orbitals (AO's) zijn genormeerd; de overlap-integralen tussen de AO's worden verwaarloosd. Voor de integralen over de effectieve één-electron Hamiltoniaan moeten de volgende waarden worden genomen.

$$\langle s_i | h_{\text{eff}} | s_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{als } i = j \quad (= 1, 2, 3 \text{ of } 4) \\ 0 & \text{als } i \neq j \end{cases}$$

$$\langle p_i | h_{\text{eff}} | p_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{als } i = j \quad (= x, y \text{ of } z) \\ 0 & \text{als } i \neq j \end{cases}$$

$$\begin{array}{llll} \langle s_3 | h_{\text{eff}} | p_x \rangle = -\beta\sqrt{2} & \langle s_1 | h_{\text{eff}} | p_y \rangle = -\beta\sqrt{2} & \langle s_1 | h_{\text{eff}} | p_z \rangle = \beta & \langle s_3 | h_{\text{eff}} | p_z \rangle = -\beta \\ \langle s_4 | h_{\text{eff}} | p_x \rangle = \beta\sqrt{2} & \langle s_2 | h_{\text{eff}} | p_y \rangle = \beta\sqrt{2} & \langle s_2 | h_{\text{eff}} | p_z \rangle = \beta & \langle s_4 | h_{\text{eff}} | p_z \rangle = -\beta \end{array}$$



- 2a. Stel de H-matrix op en voer deze in in MATLAB. Vervang in MATLAB de parameter  $\alpha$  door 0 en  $\beta$  door 1.
- 2b. Diagonaliseer deze H-matrix en bereken de MO-energieën. Doordat  $\alpha = 0$  en  $\beta = 1$  zijn gesteld, zijn de MO-energieën gelijk aan  $\epsilon_i = \alpha + x_i\beta$ , waarbij  $x_i$  de eigenwaarden van de H-matrix zijn.

We herhalen nu bovenstaande berekening, met gebruik van symmetrie. We gebruiken niet de volledige tetraëder symmetrie van methaan, maar de symmetriegroep  $C_{2v}$ . De karakertabel van  $C_{2v}$  is:

$C_{2v}$	$E$	$C_{2z}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	-1	1	-1

Hiervan hebben we eigenlijk alleen de twee spiegelvlakken nodig:  $\sigma_{xz}$  (het vlak door de atomen  $H_3$  en  $H_4$ ) en  $\sigma_{yz}$  (het vlak door  $H_1$  en  $H_2$ ), zie tekening.

- 2c.** Vorm de symmetrie-orbitals (SALC's) aangepast aan de spiegelvlakken  $\sigma_{xz}$  en  $\sigma_{yz}$  en maak een tabel van deze SALC's met aanduiding van hun  $C_{2v}$  symmetrie-labels.

Voer, voor elke symmetrie apart, de volgende opdrachten uit:

- 2d.** Normeer de SALC's en stop dan de coëfficiënten van de SALC's van de gekozen symmetrie in een (niet vierkante) transformatie-matrix  $\mathbf{D}$  in MATLAB. Elke kolom van  $\mathbf{D}$  bevat een SALC, de elementen (rijen) corresponderen met de 7 AO's.
- 2e.** Bereken de H-matrix op basis van de SALC's behorend bij deze symmetrie, met behulp van de formule

$$\widetilde{\mathbf{H}} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{D}$$

Schrijf de matrices  $\mathbf{D}$  en  $\widetilde{\mathbf{H}}$  over op papier.

- 2f.** Bereken de MO-energieën, en vergelijk ze met die uit opgave **2b**.
- 2g.** Bereken de MO's als lineaire combinaties van de SALC's en schrijf de gevonden coëfficiënten over op papier.
- 2h.** Transformeer de gevonden MO's terug naar de oorspronkelijke AO basis met behulp van de matrix  $\mathbf{D}$ . Schrijf ook deze MO-LCAO coëfficiënten over op papier.

### Vraagstuk 3

Voor het HF molecuul en voor het HF–HF dimeer zijn een aantal MO berekeningen uitgevoerd met het programma GAUSSIAN. De resultaten hiervan kunnen worden bekeken in de \*.log files die zijn te downloaden vanaf de web pagina. In deze opgave worden een aantal vragen over deze berekeningen gesteld.

Voor HF, bekijk de output HF.log en beantwoord de volgende vragen:

- 3a.** Welke MO is de H–F bonding MO, en welke MOs bevatten de lone pairs op het F-atoom? Wat valt je op aan de symmetrieën van deze MOs?
- 3b.** Wat zijn de waarden van de Mulliken ladingen op de H en F atomen? Hoe groot zou het dipoolmoment van HF zijn als de atomen precies deze ladingen hadden? Vergelijk dit met het direct berekende dipoolmoment.

De formule voor het dipoolmoment is

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

waarbij  $q_i$  de ladingen en  $\mathbf{r}_i$  de plaatsvectoren van de deeltjes  $i$  zijn.

Omrekenfactoren:

Lengte:  $1 \text{ \AA} = 1.89 a_0$  (atomic unit)

Dipool:  $1 \text{ atomic unit} = 1 e a_0 = 2.54 \text{ Debye}$

- 3c.** Bereken de kern-repulsie tussen H en F (in atomic units).

Voor het HF–HF dimeer, kijk in de outputs HFdim1.log, HFdim2.log, HFdim3.log, HFdim4.log, HFdim5.log, en de corresponderende \*.chk files om de volgende vragen beantwoorden.

- 3d.** In welke berekening is de meest stabiele (waterstof-gebonden) structuur van het HF–HF dimeer gevonden? Waaraan kun je dat zien? Is dit een energie-minimum; hoe zie je dat? Een waterstofbinding kun je herkennen wanneer de afstand tussen het H-atoom van het ene molecuul en het F-atoom van het andere molecuul korter is dan  $1.75 \text{ \AA}$ . Tussen welke atomen is er zo'n binding?
- 3e.** Er blijkt nog een tweede stabiele structuur van het HF–HF dimeer te bestaan. Welke is dat? Wat zijn de verschillen met de eerste en wat zijn de overeenkomsten? Is deze minder stabiel? Tussen welke atomen treedt nu de waterstofbinding op? Laat zien dat dit anders is dan in de stabiele structuur van opgave **3d**.
- 3f.** In het HF–HF dimeer vindt een “reactie” plaats, niet een chemische reactie waarin een covalente binding verbroken en een nieuwe gevormd wordt,

maar het verbreken en opnieuw vormen van een waterstof-binding. “Reactant” en “product” zijn de twee gevonden stabiele structuren van het HF–HF dimeer, die beide een waterstofbinding hebben. In welke output vind je de overgangstoestand (transition state) voor deze “reactie”? Waaraan herken je deze?

- 3g.** Bekijk de atoomcoördinaten en de MO's van de meest stabiele structuur, zie opgave **3d**. Welke symmetrie operaties kun je identificeren in deze structuur? Hoe zie je dat aan de coördinaten van de atomen? De symmetrie-labels van de MOs zijn gewist uit de output, evenals de symmetriegroep. Vul zelf weer symmetrie-labels in voor alle bezette MOs en maak hiervan een tabel (de labels hoeven niet de erkende groepentheoretische symbolen te zijn, als je maar zegt wat je ermee bedoelt).
- 3h.** Wat zijn de symmetrie-operaties voor de transition state gevonden in opgave **3f**? Vind er zoveel mogelijk door te kijken naar de coördinaten van de atomen! Vul ook hier weer de symmetrie-labels in van alle bezette MOs en zet ze in een tabel, met aanduiding van de symmetrieën waar deze labels voor staan.
- 3i.** Hoe groot zijn de componenten van het dipoolmoment van het HF–HF dimeer in de meest stabiele structuur (opgave **3d**)? Vergelijk deze met het dipoolmoment van het HF molecuul in opgave **3b**. Hoe zou je de waarden van de dipool-componenten in het HF–HF dimeer kunnen afschatten uit de dipool van een HF molecuul? Maak eens een ruwe schatting en vergelijk die met de door GAUSSIAN voor HF–HF berekende waarden.
- 3j.** Hoe groot zijn de componenten van het dipoolmoment van het HF–HF dimeer in de transition state (opgave **3f**)? Kun je ook deze waarden verklaren?