

## Tentamen QCB 3

7 juli 2006, 9:00-12:00 uur, A. van der Avoird

### Vraagstuk 1

Het Be atoom heeft grondtoestand  $1s^2 2s^2$ , dus het molecuul  $\text{BeH}_2$  heeft vier valentie-elektronen: twee van Be en een van ieder H atoom. De  $1s$  core elektronen op het Be atoom laten we buiten beschouwing. Voor de valentie-elektronen construeren we symmetrie-aangepaste MO's, uitgaande van de  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  en  $2p_z$  orbitals op Be en de orbitals  $1s_A$  en  $1s_B$  van de H atomen  $\text{H}_A$  en  $\text{H}_B$ .

Neem aan dat het  $\text{BeH}_2$  molecuul lineair is met het Be atoom in de oorsprong en de H atomen op de  $z$ -as,  $\text{H}_A$  op de positie  $(0, 0, R)$  en  $\text{H}_B$  op de positie  $(0, 0, -R)$ . De symmetriegroep die we gebruiken is  $D_{2h}$ ; de karaktertabel van deze groep is:

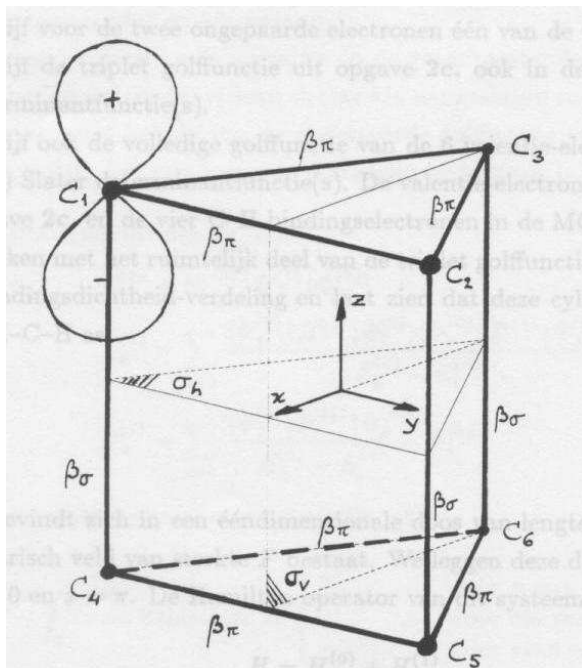
$D_{2h}$	$E$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2z}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$i$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

waarin  $E$  de eenheidsoperatie is,  $C_{2\alpha}$  een tweetallige rotatie om de  $\alpha$ -as,  $\sigma_{\alpha\beta}$  een spiegeling in het  $\alpha\beta$  vlak ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ) en  $i$  de inversie.

- 1a.** Maak symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van de atomaire orbitals (SALC's) en zet deze in een tabel met hun symmetrie-labels. Gebruik bij voorkeur voor de labels de notatie uit de karaktertabel. Als alternatief mag je ook de  $+/-$  symmetrie onder elk van de drie spiegelvlakken aangeven.
- 1b.** Welke SALC's vormen bonding en antibonding MO's, welke blijven non-bonding?
- 1c.** Schrijf de golffuncties op van de twee bonding MO's  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$ . Neem aan dat alle coëfficiënten van de SALC's in deze MO's absolute waarde 1 hebben. Vul dus voor elk van deze coëfficiënten de waarde  $+1$  of  $-1$  in, passend bij het bonding karakter van de MO.
- 1d.** Welke symmetrie hebben deze twee bonding MO's?
- 1e.** Maak twee lineaire combinaties van de bonding MO's  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$  zodanig dat de  $1s_B$  orbital wegvalt uit de ene en de  $1s_A$  orbital uit de andere combinatie.

- 1f.** Dit zijn bonding MO's die zijn gelocaliseerd op de binding van het Be atoom met  $H_A$ , respectievelijk  $H_B$ . Bekijk de Be orbitals in deze MO's. Herken je deze orbitals? Wat zijn het?
- 1g.** Schrijf twee vier-elektron golffuncties op voor de bindingselektronen, een met de symmetrie-aangepaste bonding MO's  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$  en een met de gelocaliseerde MO's.
- 1h.** Laat zien dat de twee vier-elektron golffuncties uit opgave **1g.** equivalent zijn.

## Vraagstuk 2



Het molecuul 'prismaan'  $C_6H_6$  bevat twee op elkaar gestapelde gelijkzijdige  $C_3$ -ringen, zie tekening, beide parallel aan het  $xy$ -vlak. We bekijken alleen de bindingen tussen de  $2p_z$  orbitals op de zes C-atomen (getekend voor  $C_1$ ), met behulp van de Hückel methode. Neem aan dat de resonantie-integralen voor de  $\pi$ -bindingen binnen elk van de  $C_3$ -ringen gelijk zijn aan  $\beta_\pi$ . Voor de verticale  $\sigma$ -bindingen  $C_1-C_4$ ,  $C_2-C_5$  en  $C_3-C_6$  tussen de ringen zijn de resonantie-integralen gelijk aan  $\beta_\sigma$ . Neem voor de Hückel parameters:  $\alpha = -10$ ,  $\beta_\pi = -4$  en  $\beta_\sigma = +5$ .

- 2a. Schrijf de H-matrix op in de Hückel benadering met de gegeven integralen (voor de genoemde  $2p_z$  orbitals).
- 2b. Bereken met behulp van MATLAB de MO-energieën van dit molecuul en schrijf deze op in vier cijfers.
- 2c. Het molecuul heeft drietallige symmetrie: een  $C_3$ -as en drie verticale spiegelvlakken  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$ ,  $\sigma''_v$ , en een horizontaal spiegelvlak  $\sigma_h$ , symmetriegroep  $D_{3h}$ . Deze groep heeft de een-dimensionale irreducibele representaties (irrep's)  $A'_1$ ,  $A'_2$ ,  $A''_1$ ,  $A''_2$  en de twee-dimensionale irrep's  $E'$  en  $E''$ . Kun je aan de MO-energieën zien welke MO's horen bij de een-dimensionale irrep's en welke bij de twee-dimensionale irrep's? Zo ja, geef dit aan.

### Vraagstuk 3

We hebben SCF berekeningen uitgevoerd met het programma GAUSSIAN voor de moleculen NH en N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

De resultaten hiervan kunnen worden bekeken in de \*.log files. Deze files zijn te downloaden vanaf: <http://www.theochem.ru.nl/~avda> via de link: Tentamen QCB 3.

In deze opgave worden een aantal korte vragen over deze berekeningen gesteld.

Voor NH, kijk in de output NH.LOG en beantwoord de volgende vragen:

- 3a. Bekijk de coördinaten van de atomen. Langs welke coördinaat-as ligt het molecuul?
- 3b. Wat is de optimale NH bindingslengte?

Het neutrale molecuul NH heeft een spin triplet grondtoestand ( $S = 1$ ). Bekijk de coëfficiënten van de MO's met alpha spin en die van de MO's met beta spin.

- 3c. Welke van de MO's met alpha spin zijn bezet? En welke MO's met beta spin? Verklaar waarom dit zo is.
- 3d. Welke bezette MO's nemen deel aan de NH binding? Wat voor type binding (symmetrie) is dit?  
N.B. Let op de coördinaten van het H atoom ten opzichte van het N atoom.
- 3e. Wat is het karakter van de  $\pi$ -MO's? Hoeveel elektronen zitten in deze MO's? Welke spin hebben deze elektronen? Verklaar waarom dit zo is.

Twee moleculen NH vormen het molecuul N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Hiervan bestaan drie stabiele isomeren: trans-HN=NH, cis-HN=NH en N-NH<sub>2</sub>. Kijk in de outputs transHNNH.LOG, cisHNNH.LOG en NNH2.LOG en beantwoord de volgende vragen:

- 3f. Welk isomeer van N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is het meest stabiel? Welk het minst stabiel? Wat zijn de verschillen in de elektronische energie E(RHF) van deze isomeren?
- 3g. Hoe kun je zien dat elk van deze isomeren correspondeert met een energie-minimum?
- 3h. Trans-HN=NH is een vlak molecuul met symmetriegroep  $C_{2h}$ . Bekijk de atoomcoördinaten nadat deze symmetrie is bepaald door GAUSSIAN. In welk coördinaatvlak ligt dan het molecuul?

- 3i.** Maak een schets van de structuur van trans-HN=NH.
- 3j.** Bekijk de MO-coëfficiënten van trans-HN=NH. Waar bevinden zich de elektronen in de twee MO's met de laagste energie?
- 3k.** Trans-HN=NH heeft een dubbele N=N binding. Welke MO is de  $\pi$ -bonding MO? (Geef nummer en energie). Hoe zie je dat?

De isomeren trans-HN=NH en N-NH<sub>2</sub> kunnen in elkaar overgaan via een overgangstoestand ("transition state") waarin een H-atoom "verhuist" van het ene naar het andere N-atoom. De output van de MO-berekening aan deze overgangstoestand staat in saddle.LOG.

- 3l.** Hoe kun je zien in deze output dat dit inderdaad een echte overgangstoestand is?
- 3m.** Wat is de activerings-energie ten opzichte van trans-HN=NH als we alleen naar de elektronische energie E(RHF) kijken?
- 3n.** Kijk naar het antwoord van vraag **3f**. Is de reactie trans-HN=NH  $\rightarrow$  N-NH<sub>2</sub> endotherm of exotherm?