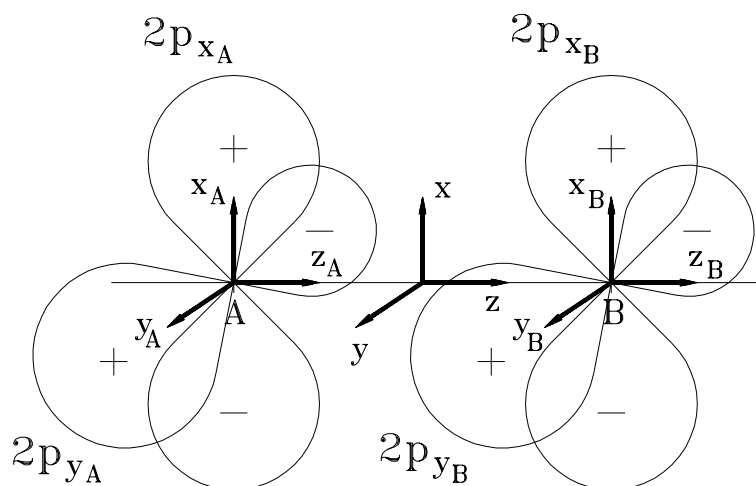


## Tentamen QCB 3

27 juni 2007, 9:00-12:00 uur, A. van der Avoird

### Vraagstuk 1

- 1a. Teken een MO energieschema (correlatiediagram) van het molecuul  $O_2$ , uitgaande van de atomaire niveau's van de O-atomen.
- 1b. Bepaal de elektronenconfiguratie van de  $O_2$  grondtoestand. Waarom zou je kunnen verwachten dat de grondtoestand van  $O_2$  een spin triplet is?



De genormeerde MO's waarin de twee ongepaarde elektronen zich bevinden zijn

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (2p_{x_A} - 2p_{x_B}),$$

$$\pi_y = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (2p_{y_A} - 2p_{y_B}),$$

waarbij  $2p_{x_A}$  en  $2p_{x_B}$  atomaire orbitalen op de zuurstof atomen A en B zijn, evenals  $2p_{y_A}$  en  $2p_{y_B}$  (zie tekening). De overlapintegralen zijn  $\langle 2p_{x_A} | 2p_{x_B} \rangle = \langle 2p_{y_A} | 2p_{y_B} \rangle = S$ .

- 1c. Zijn deze twee MO's onderling orthogonaal? Waarom (niet)?
- 1d. Schrijf de drie triplet golf functies op voor de ongepaarde elektronen in  $O_2$ , in Slater determinant vorm (in volledige determinant-notatie).
- 1e. Schrijf het baangedeelte  $\psi(1,2) \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  op van een van de triplet golf functies uit opgave 1d en normeer dit.

- 1f.** Bereken met behulp van de golffunctie uit opgave **1e** de ladingsdichtheidverdeling van de ongepaarde elektronen. De formule voor de ladingsdichtheidverdeling van een 2-elektron golffunctie is

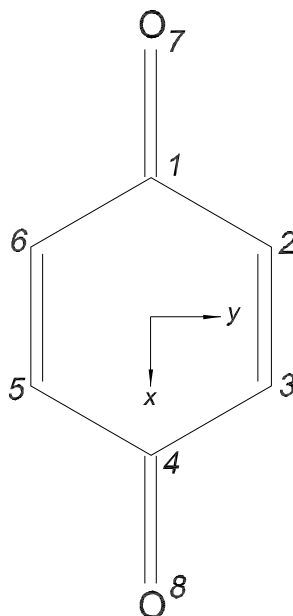
$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2.$$

- 1g.** Schrijf de  $2p_x$  en  $2p_y$  orbitalen op de atomen A en B als

$$\begin{aligned} 2p_{x_A} &= f(r_A) \sin \vartheta_A \cos \varphi_A & 2p_{x_B} &= f(r_B) \sin \vartheta_B \cos \varphi_B \\ 2p_{y_A} &= f(r_A) \sin \vartheta_A \sin \varphi_A & 2p_{y_B} &= f(r_B) \sin \vartheta_B \sin \varphi_B \end{aligned}$$

en laat zien dat de ladingsdichtheidfunctie uit **1f** cilindrischsymmetrisch is rond de  $z$ -as (zie tekening), d.w.z. niet afhangt van de coördinaat  $\varphi = \varphi_A = \varphi_B$ .

## Vraagstuk 2



We beschrijven het  $\pi$ -systeem in het molecuul benzochinon met een Hückel model. We leggen het vlakke molecuul in het  $xy$ -vlak, zodanig dat de  $x$ -as door de twee zuurstof atomen loopt (zie tekening). Als basis nemen we de  $2p_z$  orbitalen op de atomen:  $2p_{z,C_1}$  tot en met  $2p_{z,C_6}$  op de koolstofatomen, en  $2p_{z,O_7}$  en  $2p_{z,O_8}$  op de zuurstofatomen. De symmetriegroep van benzochinon in deze configuratie is  $D_{2h}$ , met karaktertabel

$D_{2h}$	$E$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2z}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$i$
$A_g$	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

De volgende integralen zijn gegeven

$$\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C_i} \rangle = \alpha$$

$$\langle 2p_{z,O_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,O_i} \rangle = \alpha + 1.8\beta$$

$$\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C_j} \rangle = \beta \text{ als } C_i \text{ en } C_j \text{ buren zijn, anders } 0$$

$$\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,O_j} \rangle = 1.5\beta \text{ als } C_i \text{ en } O_j \text{ buren zijn, anders } 0$$

- 2a.** Schrijf de Hückel matrix  $\mathbf{H}$  voor benzochinon op. Bereken (met behulp van MATLAB) de Hückel-energieën en eigenvectoren. Schets een MO-diagram voor het  $\pi$ -systeem in benzochinon, en schrijf de energieën in termen van  $\alpha$  en  $\beta$  bij de niveaus. Denk eraan dat  $\beta$  negatief is.
- 2b.** Bekijk de eigenvectoren, en bepaal hun symmetrielabel in de groep  $D_{2h}$ . Schrijf deze labels bij de corresponderende niveaus in je MO-diagram. Laat voor (minstens) een van de eigenvectoren zien hoe je het symmetrielabel bepaald hebt.
- 2c.** Maak genormeerde, symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van atomaire orbitalen (SALCs) van  $B_{2g}$  symmetrie. Schrijf de coëfficiënten van deze SALCs in een transformatie-matrix  $\mathbf{D}$ , zodat de matrix

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

de Hückel matrix in een basis van  $B_{2g}$  SALCs wordt. Schrijf  $\mathbf{D}$  en  $\widetilde{\mathbf{H}}$  ook op.

- 2d.** Bereken de MO-energieën uit de eigenwaarden van  $\widetilde{\mathbf{H}}$ , en vergelijk ze met die uit opgave **2a**. Ga na of je symmetrielabels uit opgave **2b** kloppen voor deze niveaus.
- 2e.** De eigenvector van  $\widetilde{\mathbf{H}}$  bij de laagste energie is

$$\begin{pmatrix} 0.5407 \\ 0.8167 \\ 0.2016 \end{pmatrix}.$$

Schrijf de bijbehorende eigenfunctie in termen van de basisfuncties  $\{2p_{z,C_1}, \dots, 2p_{z,C_6}, 2p_{z,O_7}, 2p_{z,O_8}\}$ . Als het niet gelukt is SALCs te maken, beschrijf dan tenminste hoe je dit probleem aan zou pakken als je ze wel kende.

### Vraagstuk 3

Voor het molecuul  $\text{H}_2\text{O}$  en voor het  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  dimeer zijn een aantal MO berekeningen uitgevoerd met het programma GAUSSIAN. De resultaten hiervan kunnen worden bekeken in de \*.LOG files en worden gevisualiseerd met GAUSSVIEW. Deze files zijn te downloaden vanaf:

<http://www.theochem.ru.nl/avda/logs.htm>

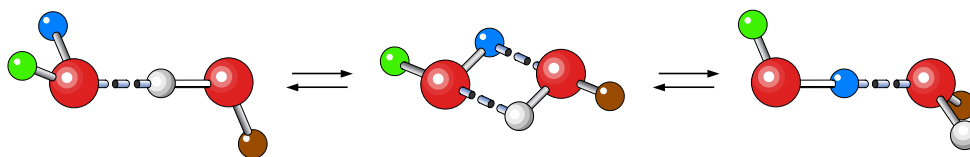
In deze opgave worden een aantal vragen over deze berekeningen gesteld.

Voor  $\text{H}_2\text{O}$ , bekijk de output H2O.LOG en beantwoord de volgende vragen:

- 3a.** Wat is de symmetriegroep van  $\text{H}_2\text{O}$ ?
- 3b.** Bekijk de kerncoördinaten in de "standard orientation". In welk vlak ligt het molecuul en welke as is de symmetrie-as?
- 3c.** Welke MOs zijn de O–H bonding MOs?
- 3d.** Welke valentie-MO is in elk geval non-bonding? Hoe hangt dit samen met de symmetrie van deze MO?

Voor het  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  dimeer in de evenwichtsgeometrie, kijk in de output H2O-DIMER.LOG om de volgende vragen te beantwoorden.

- 3e.** Waaraan kun je zien dat dit een energie-minimum is?
- 3f.** Wat is de symmetriegroep van het water dimeer in deze structuur en wat zijn de symmetrie-operaties?
- 3g.** Vergelijk de 10 bezette MOs van het dimeer met de 5 bezette MOs van het  $\text{H}_2\text{O}$  monomeer in H2O.LOG. Voor welke van de MOs 1 t/m 10 van het dimeer kun je vrij gemakkelijk aangeven met welke van de MOs 1 t/m 5 van het eerste of tweede monomeer deze corresponderen. Doe dit aan de hand van de orbital-energieën en de eigenvectoren en schrijf het resultaat op voor alle dimeer MOs die je kunt toekennen. Bedenk dat in het dimeer de monomeren anders liggen ten opzichte van de  $x$ ,  $y$  en  $z$  assen dan in het vrije monomeer. Als je dit niet vrij gemakkelijk ziet, ga dan verder met de volgende opgaven.
- 3h.** Een waterstofbinding kun je herkennen wanneer de afstand tussen een H-atoom van het ene molecuul en het O-atoom van het andere molecuul korter is dan  $2 \text{ \AA}$ . Tussen welke atomen is er zo'n binding?



In de bovenstaande figuur zie je dat er nog een andere, equivalente, evenwicht-structuur bestaat. In deze tweede structuur zijn de twee  $\text{H}_2\text{O}$  moleculen van rol verwisseld. Bij de “chemische reactie” die je van de ene naar de andere structuur brengt wordt de waterstof-binding verbroken en opnieuw gevormd. (Bij echte chemische reacties gebeurt dit met een covalente binding). In het midden van de figuur is de overgangstoestand (“transition state”) getekend. Ook deze is doorgekend, bekijk `H2O-DIMER-TRANS.LOG`.

- 3i.** Hoe kun je zien dat de berekende structuur niet een echte “transition state” is?
- 3j.** Wat is de symmetriegroep van het water dimeer in deze “transition state”?
- 3k.** Bekijk de kerncoördinaten in de “standard orientation”. In welk vlak liggen de atomen? Wat zijn de (vier) symmetrie-operaties die samen de symmetriegroep vormen en wat doen deze met de coördinaten  $(x, y, z)$ ?
- 3l.** Bekijk nu de MOs; er zijn twee  $\pi$ -MOs. Welke zijn dat? Denk je dat er een covalente  $\pi$ -binding is tussen de zuurstof-atomen van de twee  $\text{H}_2\text{O}$  monomeren? Hoe zie je dat?
- 3m.** Aan de MOs zie je dat er vier symmetrie-typen zijn:  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  en  $B_u$ . Laat elk van de symmetrie-operaties uit opgave **3k** werken op een MO van elk symmetrietype en geef het resultaat.
- 3n.** Maak aan de hand van het resultaat van opgave **3m** een karaktertabel van de symmetriegroep.