

Tentamen QCB 3

31 augustus 2007, 9:00-12:00 uur, A. van der Avoird

Vraagstuk 1

Neem het molecuul CH₂ met het C atoom in de oorsprong en de beide H atomen in het xy -vlak, symmetrisch ten opzichte van de x -as. De HCH bindingshoek voor de triplet toestand van CH₂ is 135°. We nemen aan dat twee van de valentie-elektronen van het C atoom, samen met de elektronen van de twee H atomen, in de twee CH bindingen zitten. De andere twee valentie-elektronen van het C atoom zitten in de genormeerde hybride orbitals

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \sqrt{2}p_x + \sqrt{3}p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \sqrt{2}p_x - \sqrt{3}p_z)$$

waarbij s , p_x en p_z de atomaire $2s$, $2p_x$ en $2p_z$ orbitals van het C atoom zijn. In elk van de hybriden h_3 en h_4 bevindt zich één elektron; samen zijn deze twee elektronen verantwoordelijk voor het triplet spin karakter van CH₂.

- 1a.** Schrijf een triplet golffunctie op voor de twee elektronen in h_3 en h_4 .
- 1b.** Wat is het ruimtelijk deel van deze golffunctie? Normeer dit.

De dipool-operator (in atomaire eenheden) voor deze twee elektronen is $\boldsymbol{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ met de componenten

$$\mu_x = -(x_1 + x_2)$$

$$\mu_y = -(y_1 + y_2)$$

$$\mu_z = -(z_1 + z_2)$$

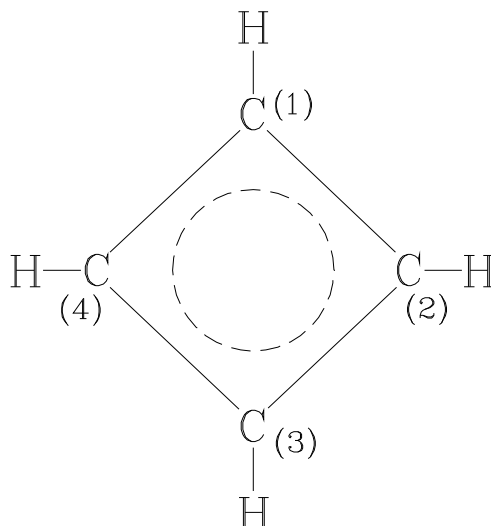
waarbij (x_i, y_i, z_i) de coördinaten van de elektronen i ($= 1, 2$) zijn ten opzichte van de oorsprong op de C kern. We willen van elk van deze dipoolcomponenten de verwachtingswaarde over de ruimtelijke triplet golffunctie uit opgave **1b** berekenen.

Gegeven zijn de volgende één-elektron integralen:

$$\langle 2s|x|2p_x \rangle = \langle 2s|y|2p_y \rangle = \langle 2s|z|2p_z \rangle = 1$$

- 1c.** Voor welke component(en) van de dipooloperator verwacht je een verwachtingswaarde gelijk aan nul? Waarom?
- 1d.** Bereken de verwachtingswaarde(n) van de overige component(en).

Vraagstuk 2



We beschrijven de π -MOs in het molecuul cyclobutadien met een Hückel model. We leggen het vlakke molecuul in het xy -vlak, zodanig dat de x -as door de koolstofatomen 2 en 4 loopt en de y -as door 1 en 3 (zie tekening). De symmetriegroep van cyclobutadien is eigenlijk D_{4h} , maar we gebruiken D_{2h} met karaktertabel

D_{2h}	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{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

- 2a.** Schrijf de Hückel matrix \mathbf{H} voor butadien op. Bereken (met behulp van MATLAB) de MO-energieën. Hint: als je 0 invult voor α en 1 voor β kun je de energieën schrijven als $\epsilon_i = \alpha + x_i\beta$, waarbij $\{x_i; i = 1, 2, 3, 4\}$ de berekende eigenwaarden van de matrix \mathbf{H} zijn. Schets een MO-diagram en schrijf de energieën in termen van α en β bij de niveaus. Denk eraan dat β negatief is.
- 2b.** Vul in het MO-diagram in welke niveaus bezet zijn in de grondtoestand. Welke spintoestand verwacht je voor de grondtoestand van cyclobutadien? Waarom?

- 2c.** Schrijf een grondtoestandsgolffunctie op voor alle π -elektronen in Slater determinantvorm, in termen van de (later te berekenen) MOs ϕ_i behorend bij de energieën $\{\epsilon_i; i = 1, 2, 3, 4\}$.
- 2d.** Construeer alle lineair onafhankelijke symmetrie-aangepaste lineaire combinaties (SALCs) van de atomaire $2p_z$ orbitals en normeer deze. 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 de basis van SALCs wordt. Schrijf \mathbf{D} en $\widetilde{\mathbf{H}}$ ook op. N.B. Als dit niet lukt mag je $\widetilde{\mathbf{H}}$ ook met de hand uitrekenen en dan invoeren in MATLAB.

- 2e.** Laat zien hoe de matrix $\widetilde{\mathbf{H}}$ uitbloeit.
- 2f.** Bereken de eigenwaarden van de matrix $\widetilde{\mathbf{H}}$ en vergelijk deze met de MO-energieën uit opgave **2a**.
- 2g.** Bereken nu de eigenvectoren van $\widetilde{\mathbf{H}}$, en schrijf met behulp van de transformatie-matrix \mathbf{D} de MOs $\{\phi_i; i = 1, 2, 3, 4\}$ in de oorspronkelijke basis van atomaire $2p_z$ orbitals. N.B. Als je \mathbf{D} niet hebt mag ook dit uitschrijven van de MOs met de hand.
- 2h.** Schrijf bij de niveaus in je MO-diagram de symmetrielabels van de MOs in de groep D_{2h} . Laat zien hoe je aan deze symmetrielabels komt.

Vraagstuk 3

Met het programma GAUSSIAN zijn een aantal MO berekeningen uitgevoerd voor het molecuul ozon, O_3 , in verschillende structuren en verschillende spintoestanden. De resultaten hiervan kunnen worden bekeken in een aantal *.LOG files en worden gevisualiseerd met GAUSSVIEW. Deze files zijn te downloaden vanaf:

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

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

- 3a.** Welke structuur is het meest stabiel in deze basis, de lineaire (zie O3lin.LOG), de driehoekige (zie O3tri.LOG) of de gebogen (zie O3bent.LOG)? Welke het minst?
- 3b.** Hoe zien deze structuren eruit en welke symmetrie hebben ze? Maak een schets van elke structuur en geef de symmetrie-operaties aan.
- 3c.** Voor twee van deze structuren, de gebogen en de driehoekige, is de gevonden structuur een energieminimum. Hoe zie je dat? Hoe kan het dat er twee verschillende minima zijn?
- 3d.** Is de lineaire structuur misschien een "transition state"? Waaraan zie je dat?
- 3e.** Voor de lineaire structuur (zie O3lin.LOG) blijkt de grondtoestand een triplet spintoestand te zijn. Verifieer het aantal bezette MOs met α spin en met β spin. Hoe kun je daaraan zien dat de berekende toestand een spin triplet is?
Kun je begrijpen als je naar de energieën van de hoogste bezette orbitals kijkt waarom in dit geval de triplet toestand lager ligt dan de singlet toestand? Zoja, waarom dan?
- 3f.** Kijk naar de MOs in de gebogen structuur (zie O3bent.LOG). Hoe kun je de drie MOs met de laagste energie karakteriseren? Hoe kun je dat zien aan de MO-coëfficiënten? En wat is het karakter van de volgende drie MOs?
- 3g.** De MOs van symmetrie A_2 , B_1 en B_2 moeten één of meer knoopvlakken hebben. Kijk naar de laagste MO van elke symmetrie en schrijf op welke knoopvlakken deze heeft. Hoe hangt dit samen met de symmetrie-operaties gevonden voor de gebogen structuur in opgave **3b**.
- 3h.** Maak aan de hand van het antwoord op vraag **3b** over de symmetrie-operaties van deze structuur en van het antwoord op vraag **3g** een karaktertabel van de symmetriegroep C_{2v} voor de irreducibele representaties A_2 , B_1 en B_2 . Neem hierin ook de totaalsymmetrische irreducibele representatie A_1 op.

- 3i.** Welke MOs in dit vlakke molecuul zijn π -MOs?
- 3j.** Kijk nu naar de MOs in de driehoekige structuur (zie O3tri.LOG). Welke zijn de π -MOs in dit geval? Hoe kun je dit zien aan hun symmetrielabel?
- 3k.** Kijk tenslotte naar de MOs in de lineaire structuur (zie O3lin.LOG). De definitie van de π -MOs in een lineair molecuul is verschillend van die in een niet-lineair (vlak) molecuul. Hoe kun je hier de π -MOs herkennen? Noem zoveel mogelijk eigenschappen die een π -MO karakteriseren in dit geval. Denk hierbij ook aan het antwoord op vraag **3e**.
- 3l.** Hoe kun je afleiden uit de MO-coëfficiënten of een MO “gerade” (g) of “ungerade” (u) symmetrie heeft in dit geval? Bekijk zowel de σ -MOs als de π -MOs.