

Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 3

1 juli 2008, 9:00-12:00 uur, HG 00.029+00.075, G. C. Groenenboom

Tijdens dit tentamen mag de computer gebruikt worden voor MATLAB en GAUSSIAN/GAUSSVIEW berekeningen. Gebruik alleen de apart verstrekte login. Het is niet toegestaan de computer te gebruiken om iets op te zoeken of te communiceren, een browser mag dan ook niet gestart worden.

Maak iedere opgave op een apart vel en zet je naam op ieder vel.

Vraagstuk 1: MO-diagram voor O₂ en SO

De elektronenconfiguratie van O is $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$.

- 1a. Teken het MO-diagram van O₂: de AOs links en rechts en de MOs in het midden. Maak het schema groot i.v.m. de volgende vragen.
- 1b. Schrijf bij iedere MO het symmetrie-label: hieruit moet blijken of het een σ of een π MO is, en of de orbital gerade of ungerade is.
- 1c. Geef van iedere MO de elektronen-bezetting aan.
- 1d. Wat is de spin toestand van de grondtoestand?
- 1e. Wat is de bond-orde van O₂? Laat zien hoe je die bepaald hebt.
- 1f. Leg kort uit wat *sp* mixing is: de energieën van welke MOs worden hierdoor beïnvloed en in welke richting?

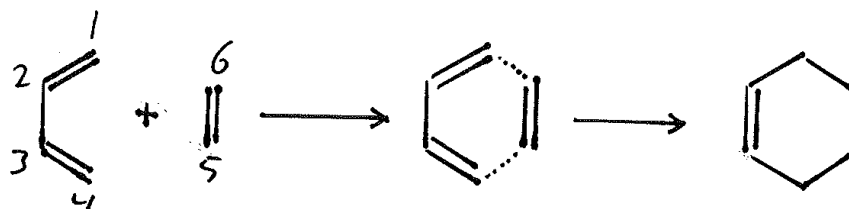
De elektronenconfiguratie van S is $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$. De binding in SO lijkt op de binding in O₂, maar SO is heteronucleair en heeft een dipoolmoment, waarbij de O kant van het molecuul iets negatief is en de S kant iets positief. Met een paar veranderingen kan het MO schema van O₂ gebruikt worden om de binding in SO weer te geven: aan één kant moet $1s_O$ vervangen worden door $2s_S$, $2s_O$ door $3s_S$, enz.

- 1g. Wat verandert er aan de symmetrie-labels van de MOs?
- 1h. Moet het $3p_S$ energie-niveau iets hoger of iets lager komen te liggen dan het $2p_O$ energie-niveau? Geef een argument.

Vraagstuk 2: Hückel theory voor cycloadditiereactie

MATLAB aanwijzing: geef het commando `addpath T:\QCB3_comprac` om gebruik te kunnen maken van de `g_diag` routine

De cycloadditie van butadien en etheen geeft cyclo-hexeen:



Om deze reactie te beschrijven maken we een Hückel model waarin we alleen de vier π -elektronen van butadien en de twee π -elektronen van etheen in beschouwing nemen. Na afloop van de reactie blijft één π binding over en hebben vier van de π -elektronen twee nieuwe σ -bindingen gevormd. Kies de nummering van de AO basis $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_6\}$ als aangegeven in de figuur. De resonantie-integralen tussen de p -orbitalen van verschillende moleculen zijn gedefiniëerd door

$$\begin{aligned}\langle \phi_1 | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_6 \rangle &= \beta_{1,6} \\ \langle \phi_4 | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_5 \rangle &= \beta_{4,5}\end{aligned}$$

waarbij \hat{h}_{eff} de effectieve één-elektron Hamiltoniaan uit de Hückel theorie is.

In de transition state zit etheen iets boven het vlak van het butadien. Er is daarom maar één spiegelvlak (σ_h) in het reactie-complex: het vlak loodrecht op bindings-as in etheen (en dus ook loodrecht op de C_2 - C_3 binding). De bijbehorende symmetriegroep is C_S met als karakter-tabel:

C_S	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1

- 2a.** Stel de Hückel matrix op van het reactie-complex. Kies hierbij $\beta_{1,6} = \beta_{4,5} = 0$.

In de volgende twee onderdelen wordt een correlatie-diagram voor de reactie gevraagd.

- 2b.** Bereken met MATLAB de MOs en eigenwaarden van het reactie-complex. Maak een MO schema, met voor iedere orbital de eigenwaarde (drie significante cijfers) en het C_S irrep label. Geef van iedere MO aan of hij gelocaliseerd is op etheen of op butadien.
- 2c.** Voer een Hückel berekening uit voor het reactie-product. Kies hiervoor $\beta_{1,6} = \beta_{4,5} = 0.9\beta$. Maak nu het correlatie-diagram af.
- 2d.** Verwacht je op basis van het correlatie-diagram wel of geen hoge reactie-barrière? Geef een korte toelichting.

Vraagstuk 3: Formaldehyde

Gebruik GAUSSIAN/GAUSSVIEW om de geometrie van formaldehyde (H_2CO) te optimaliseren. Let hierbij op de volgende punten:

- Kies de default SV 3-21G basis.
 - Voeg het keyword "pop=full" toe om de MOs in de uitvoer te krijgen.
 - Pas zo nodig de invoer geometrie aan zodat formaldehyde C_{2v} symmetrie krijgt.
 - Voor het beantwoorden van de vragen kun je in de .log file kijken en plaatjes van de MOs genereren en bekijken.
 - De keuze van het assenstelsel is te zien in de sectie "standard orientation" in de .log file.
- 3a.** Wat is de Hartree-Fock energie van de geoptimaliseerde structuur? Wat is het dipoolmoment? Wat is de geoptimaliseerde O-C-H hoek?
- 3b.** Welke MO is de bindende π MO? Geef nummer, orbital energie, en symmetrie-type (oftewel irrep label).
- 3c.** Welke MO is de corresponderende antibindende π -MO ? Geef nummer, orbital energie, en symmetrie-type (oftewel irrep label).

De Hartree-Fock berekening geeft gedelocaliseerde MOs. Kwalitatief zijn de σ bindingen in formaldehyde te beschrijven als gelocaliseerde bindingen, waarbij gebruik gemaakt wordt van sp^n hybriden op C en O en van de $1s_H$ AOs. De volgende drie onderdelen gaan hierover. Bewaar je GAUSSIAN uitvoer tot de laatste vraag.

- 3d.** Geef de benodigde sp^n hybriden als lineaire combinaties van AOs (n moet je zelf bepalen, kies het assenstelsel zoals GAUSSIAN, doe alsof alle bindingshoeken 120° zijn).
- 3e.** Geef de twee-elektronen functie die de σ binding tussen C en O beschrijft.
- 3f.** Geef de twee-elektronen functie die één van de C-H bindingen beschrijft.
- 3g.** Wat is de symmetrie van MO nummer 5 in de GAUSSIAN uitvoer? Geef een lineaire combinatie van je sp^n hybriden op C, zodat het resultaat deze symmetrie heeft.