

## Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 3

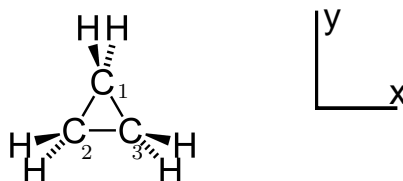
18 augustus 2008, 9:00-12:00 uur, HG 00.075, G. C. Groenenboom

*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: Hybride orbitalen in cyclopropaan

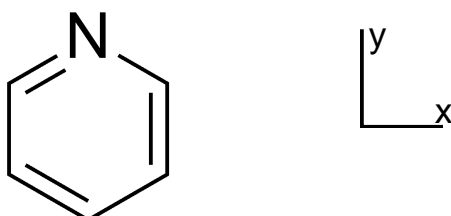
De drie koolstof atomen in cyclopropaan,  $C_3H_6$ , vormen een gelijkzijdige driehoek. We kiezen een assenstelsel waarbij de drie koolstof atomen in het  $xy$  vlak liggen. Het  $xy$  vlak is een spiegelvlak van het molecuul.



- 1a.** De twee H atomen die gebonden zijn aan koolstof atoom  $C_1$  liggen in het  $yz$  vlak (zie figuur). Veronderstel dat de  $H-C_1-H$  hoek  $120^\circ$  is. Bepaal de twee equivalente  $sp^n$  hybride orbitalen  $h_1$  en  $h_2$  die naar de twee H atomen wijzen.
- 1b.** Maak twee equivalente  $sp^n$  hybriden,  $h_3$  en  $h_4$ , voor koolstof atoom  $C_1$ , die in de richting van  $C_2$  en  $C_3$  wijzen. Noem de coëfficiënt voor de  $2s$  orbitaal  $\lambda$ . Deze coëfficiënt hoef je nog niet te bepalen.
- 1c.** Normaal kiezen we hybride orbitalen orthonormaal. Laat zien dat dat in dit geval niet mogelijk is door  $\langle h_3|h_4 \rangle$  te berekenen voor willekeurige  $\lambda$ . Voor welke  $\lambda$  is de absolute waarde van de overlap  $|\langle h_3|h_4 \rangle|$  minimaal? Normeer  $h_3$  en  $h_4$  voor deze waarde van  $\lambda$  en bereken het inproduct  $\langle h_3|h_4 \rangle$ .

## Vraagstuk 2: Hückel berekening voor Pyridine

Pyridine,  $C_5H_5N$  is een vlak molecuul. We kiezen het vlak van het molecuul als  $xy$  vlak, met het N atoom op de  $y$ -as (zie figuur)



De Hückel parameters voor de koolstof atomen zijn  $\alpha$  (de atomaire integraal) en  $\beta$  (de resonantie integraal). De atomaire integraal voor het stikstof atoom is

$$\alpha_N = \alpha + 1.47\beta$$

en de C-N resonantie integraal is

$$\beta_{C-N} = 1.3\beta$$

- 2a.** Geef de Hückel matrix, uitgedrukt in  $\alpha$  en  $\beta$ .
- 2b.** Bereken de MOs en de bijbehorende energieën. Maak een MO diagram met de MO-energieën. Geef de bezetting van de MOs.

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

- 2c.** Gegeven is de  $C_{2v}$  karakter-tabel. Voeg de symmetrie-labels toe aan je MO diagram.
- 2d.** Geef een basis voor de MOs van  $A_2$  symmetrie.
- 2e.** Stel de overlap matrix en Hückel matrix op in deze basis.
- 2f.** Bereken de energieën van de MOs van  $A_2$  symmetrie zonder de computer te gebruiken (geef de hele berekening, niet alleen het resultaat).
- 2g.** In het algemeen heeft het dipoolmoment van een molecuul drie componenten,  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  en  $\mu_z$ . Welke van deze componenten zijn gelijk aan nul in pyridine op basis van symmetrie?

### Vraagstuk 3: Ethenol en ethanal

In deze opgave wordt gebruik gemaakt van Hartree-Fock berekeningen met GAUSSIAN/GAUSSVIEW. Alle berekeningen moeten in de default SV 3-21G basis worden uitgevoerd. Voor het bekijken van MOs is de checkpoint file (.chk) nodig. Deze wordt door GAUSSIAN in C:/WINDOWS/Temp gezet.

- 3a.** Optimaliseer de geometrie van ethenol ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$ ). Schets de gevonden structuur en geef de bijbehorende totale energie en het totale dipoolmoment.
- 3b.** Omschrijf de HOMO en de LUMO.
- 3c.** Zoek de meest bindende  $\pi$  MO. Geeft het MO nummer en de orbitaal energie van deze MO.
- 3d.** Optimaliseer de geometrie van ethanal ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ ). Schets de gevonden structuur en geef de bijbehorende totale energie en het totale dipoolmoment.
- 3e.** Welk molecuul is volgens de berekening het meest stabiel, ethenol of ethanal?
- 3f.** Het berekende energieverval is slechts een benadering van de werkelijkheid. Noem de belangrijkste foutenbronnen.