

Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 3

30 juni 2009, 9:00-12:00 uur, HG00.029 + HG00.075, 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.
- Geef het MATLAB commando `addpath T:\QCB3_comprac` om de routine `g_diag` te kunnen gebruiken.
- GAUSSVIEW is te vinden vinden als `C:\Program Files\G98W\gview.exe` of anders `T:\G98\G98W\gview.exe`

Vraagstuk 1: MO theorie voor het CN radicaal

Kies het C atoom op de negatieve z -as op een afstand $R/2$ van de oorsprong, en het N atoom op de positieve z -as op $R/2$ van de oorsprong. Gegeven is een effectieve één-elektron Hamiltoniaan \hat{h} voor de valentie-orbitalen van CN (de $2s$ en $2p$ AOs op C en op N), met de volgende matrix-elementen (in atomic units):

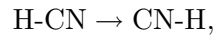
$$\begin{array}{ll}
 \langle 2s_C | \hat{h} | 2s_C \rangle & = -0.7 & \langle 2s_C | \hat{h} | 2s_N \rangle & = -0.05 \\
 \langle 2s_N | \hat{h} | 2s_N \rangle & = -1.0 & \langle 2s_C | \hat{h} | 2p_{z,N} \rangle & = 0.15 \\
 \langle 2p_{x,C} | \hat{h} | 2p_{x,C} \rangle & = -0.3 & \langle 2p_{x,C} | \hat{h} | 2p_{x,N} \rangle & = -0.18 \\
 \langle 2p_{z,C} | \hat{h} | 2p_{z,C} \rangle & = -0.3 & \langle 2p_{z,C} | \hat{h} | 2p_{z,N} \rangle & = 0.20 \\
 \langle 2p_{x,N} | \hat{h} | 2p_{x,N} \rangle & = -0.4 & \langle 2p_{z,C} | \hat{h} | 2s_N \rangle & = -0.17 \\
 \langle 2p_{z,N} | \hat{h} | 2p_{z,N} \rangle & = -0.4 & &
 \end{array}$$

De AOs zijn genormeerd en de overlap tussen de AOs wordt verwaarloosd. De matrix-elementen met de $2p_{y,C}$ en $2p_{y,N}$ AOs volgen door symmetrie uit de gegeven matrix-elementen, en de overige matrix-elementen zijn gelijk aan nul.

- 1a. De Hamiltoniaan-matrix heeft een blok-structuur als de AOs in de juiste volgorde worden gezet. Schrijf deze blokken op (met de waarden van de matrix-elementen uit de tabel) en geef voor ieder blok aan welke AOs er bij horen. *Als je geen blok-structuur kunt ontdekken, schrijf dan de hele Hamiltoniaan-matrix op, zodat je toch verder kunt met de opgave.*
- 1b. Bereken van ieder blok de eigenwaarden en de bijbehorende genormeerde eigenvectoren (gebruik MATLAB indien nodig) en maak een MO-diagram (met C links en N rechts). Geef in het MO-diagram de elektronen bezetting, de symmetrie (d.w.z., σ of π_x of π_y) en de energie van de MOs aan.
- 1c. Wat is de waarde van het spin-quantumgetal S voor de grondtoestand van CN ?
- 1d. CN heeft een oneven aantal elektronen. Schrijf de enkel bezette MO als lineaire combinatie van AOs. Bereken de bijdrage van het elektron in deze MO aan de z -component van het dipoolmoment van CN. D.w.z., laat alle overige elektronen en de kernen buiten beschouwing en bereken de verwachtingswaarde van de één elektron dipooloperator. Gegeven zijn de matrix-elementen $\langle 2s_C | z | 2p_{z,C} \rangle = \langle 2s_N | z | 2p_{z,N} \rangle = 1$. Gebruik de zero-differential-overlap benadering voor matrix-elementen van de dipooloperator voor twee AOs op verschillende atomen.

Vraagstuk 2: Correlatiediagram voor H-CN \rightarrow CN-H isomerisatie

We beschouwen de isomerisatie reactie



waarbij H-CN en CN-H op de z -as liggen, en tijdens de reactie het H-atoom door het yz -vlak beweegt.

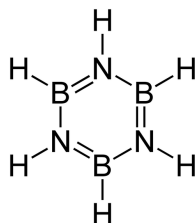
In deze opgave wordt gebruik gemaakt van Hartree-Fock berekeningen met GAUSSIAN/GAUSSVIEW. Gebruik de default 3-21G basis set. H-CN en CN-H zijn lineaire moleculen. GAUSSIAN gebruikt echter C_{2v} symmetrie. Tijdens de reactie is de symmetrie C_S . Gegeven zijn de karakertabellen:

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}		C_S	E	σ_{yz}
A_1	1	1	1	1		A'	1	1
A_2	1	1	-1	-1		A''	1	-1
B_1	1	-1	-1	1				
B_2	1	-1	1	-1				

- 2a.** Optimaliseer de structuur van H-CN. Geef de totale energie, de H-C en C-N bindingsafstanden, en het dipoolmoment.
- 2b.** Optimaliseer de structuur van CN-H. Geef de totale energie, de C-N en N-H bindingsafstanden, en het dipoolmoment.
- 2c.** Maak een correlatie-diagram met H-CN links en CN-H rechts voor de laagste 10 MOs. Geef de C_{2v} en C_S symmetrie labels en de elektronen bezetting van beide structuren.
- 2d.** Verwacht je een hoge of een lage barriere voor de isomerisatie reactie op basis van dit correlatie diagram?
- 2e.** Welke isomeer is het meest stabiel?

Vraagstuk 3: Hückel berekening voor borazine

Borazine (zie figuur) wordt ook wel anorganisch benzeen genoemd.



Gegeven zijn de atomaire integralen

$$\alpha_B = \alpha$$

$$\alpha_N = \alpha + 2.5\beta$$

en de resonantie-integraal $\beta_{BN} = \beta$.

- 3a.** Stel de Hückel matrix op voor borazine in termen van α en β . Kies een nummering van de atomen zodat nummer 1 een N atoom is, nummer 2 een daar aan gebonden B-atoom, enzovoorts.
- 3b.** Bereken met MATLAB de MOs en orbital energieën in de Hückel benadering. Maak een MO diagram met daarin de orbital energieën. Geef de MO behorende bij de laagste energie. Bewaar de MOs voor de volgende vraag.
- 3c.** In de definitie van de delocalisatie-energie van benzeen komt de π -bindingsenergie van etheen voor. Bedenk een analoge definitie voor de delocalisatie-energie van borazine en bereken deze.

We beschrijven de symmetrie van borazine met de C_{3v} symmetrie groep. De bijbehorende karaktertabel is

C_{3v}	E	(C_3, C_3^2)	$(\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v)$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

De C_3 -as en de drie N-atomen liggen in de drie verticale spiegelvlakken. Borazine is vlak, en het vlak van het molecuul is dus een horizontaal spiegelvlak (σ_h). Dit spiegelvlak wordt hier buiten beschouwing gelaten.

- 3d.** Voeg irrep-labels toe aan je MO diagram. *Hint: gebruik de onttaardingsgraad als het lastig is om het irrep-label toe te kennen.*
- 3e.** Geef de matrix representatie van de C_3 operator in een basis bestaande uit de $2p_z$ functies op de drie N-atomen (het molecuul ligt in het xy -vlak).