

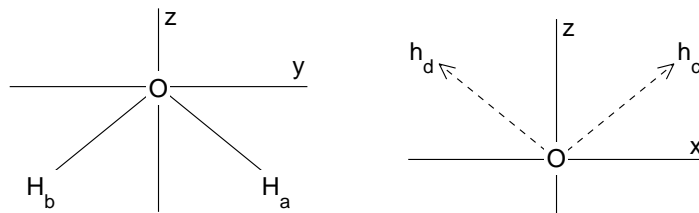
Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 3

28 augustus 2009, 9:00-12:00 uur, HG00.075 (+HG00.023),
dr. ir. Gerrit 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: Hybride orbitalen voor water

In deze opgaven maken we hybride orbitalen voor het beschrijven van de O-H bindingen en de lone pairs in water. Kies een assenstelsel met het O-atoom in de oorsprong, de waterstofatomen H_a en H_b in het yz -vlak en de lone-pair orbitalen h_c en h_d in het xz -vlak zoals in de figuur. De H_a -O- H_b hoek is $\alpha = 104.5^\circ$. De hoek tussen de lone-pair orbitalen h_c en h_d noemen we β . De hybride-orbitalen zijn lineaire combinaties van de zuurstof $2s$, $2p_x$, $2p_y$ en $2p_z$ orbitalen, ze zijn onderling orthogonaal, maar ze hoeven niet genormeerd te worden.



- 1a. Bereken de equivalente hybride orbitalen h_a en h_b die van het zuurstof atoom naar de waterstofatomen H_a en H_b wijzen.
- 1b. De hybride orbitalen h_c en h_d zijn onderling equivalent, maar ze zijn niet equivalent met h_a en h_b . Geef de twee vergelijkingen waaruit de lone-pair hybriden te berekenen zijn.
- 1c. Los de vergelijkingen uit het vorige onderdeel op en bereken de hoek β .
Hint: gebruik de relatie $\sin^2 \phi = 1 - \cos^2 \phi$, die geldig is voor iedere hoek ϕ .
- 1d. Geef een vier-elektronen Slater-determinant die vier elektronen in de twee lone pairs beschrijft.

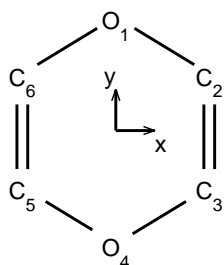
Vraagstuk 2: Hückel theorie voor 1,4-dioxin

1,4-Dioxin, $C_4O_2H_4$, is een vlak molecuul. Kies een assenstelsel met het molecuul in het xy -vlak zoals in de figuur. De Hückel parameters voor koolstof zijn α (de atomaire integraal) en β (de resonantie integraal). De atomaire integraal voor zuurstof is

$$\alpha_O = \alpha + 2.1\beta$$

en de C-O resonantie integraal is

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



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.** Stel de Hückel matrix op, uitgedrukt in α en β .
- 2b.** Bereken (met MATLAB) de MOs en de bijbehorende energieën. Maak een MO diagram, en geef daarin de bezetting van de MOs aan. Geef ook de energieën uitgedrukt in α en β . Schrijf de MO met de laagste energie als lineaire combinatie van AOs.
- 2c.** Gegeven is de D_{2h} karakter-tabel. Voeg de D_{2h} symmetrie-labels toe aan het MO diagram.

De formule voor de karakterprojector is

$$\hat{P}^{(\Gamma)} = \frac{1}{|G|} \sum_{\hat{g}} \chi^{(\Gamma)}(\hat{g}) \hat{g}.$$

- 2d.** Laat de karakterprojector werken op het $2p_z$ orbitaal op koolstofatoom C_2 (ϕ_2) om een symmetrie-aangepaste orbitaal van B_{2g} symmetrie te maken. Geef ook de tussenstappen.

Vraagstuk 3: Singlet en triplet toestand van etheen

Voer een Hartree-Fock berekening uit voor de grondtoestand van etheen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) met de volgende gegevens:

- Kies de STO-3G basis.
 - Kies de volgende geometrie:
 - Bindingsafstanden: $R(\text{C-C}) = 1.036 \text{ \AA}$ en $R(\text{C-H}) = 1.08 \text{ \AA}$.
 - Bindingshoeken: $\alpha(\text{C-C-H}) = 122^\circ$.
 - Alle atomen liggen in één vlak.
 - De puntgroep symmetrie van etheen is D_{2h} . Met GAUSSVIEW lukt het misschien niet om de symmetrie precies goed te krijgen. Controleer dus de GAUSSIAN job file (.gjf) en pas eventueel hoeken en afstanden aan.
- 3a.** Geef van alle bezette MOs de energie (drie cijfers achter de comma is voldoende) en de symmetrieën.
- 3b.** Welke MO is de bindende π MO en welke is de anti-bindende π^* MO? Geef nummer, energie en symmetrie.
- 3c.** Welke MO draagt het meest bij aan de σ -binding tussen de twee koolstof atomen?
- 3d.** Welke vier bezette MOs beschrijven het best de vier C-H bindingen?
- 3e.** Door twee van deze vier (gedelocaliseerde) MOs te combineren kun je een orbitaal maken dat grotendeels gelocaliseerd is op één H_2C fragment van het etheen molecuul. Welke twee MOs zijn dat? Let uit waarom.

We beschouwen nu de laagste triplet toestand van etheen bij de gegeven geometrie in de Hartree-Fock benadering.

- 3f.** Voer een (spin-unrestricted) berekening uit voor de triplet toestand voor de gegeven geometrie in de STO-3G basis. Geef de excitatie energie voor deze toestand, en leg uit hoe je die bepaald hebt.
- 3g.** Schrijf de triplet golf functie als Slater-determinant van MOs die je met Gaussian berekend hebt. Kies hierbij de toestand met spin-projectie quantumgetal $M_S = -1$.