

Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 3

16 juli 2010, 09:00-12:00, 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.

Vraagstuk 1: MO-diagram voor C_2

In deze opgave hoef je de computer niet te gebruiken. De volgende vragen hebben betrekking op alle core- en valentie-orbitalen, zowel de bezette als de onbezette.

- 1a.** Teken een MO-diagram voor C_2 . In het diagram moet te zien zijn hoe de MO-energieën liggen ten opzichte van de AO-energieën. Geef ook de elektronenbezetting voor de grond-toestand van C_2 .
- 1b.** Wat is de bond-orde van de grondtoestand van C_2 ?
- 1c.** Geef van alle MOs aan of het σ - of π - MOs zijn, en of ze gerade (g) of ungerade (u) zijn.
- 1d.** Is de grondtoestand van C_2 een singlet of triplet toestand?
- 1e.** Leg uit wat het effect is van het al dan niet rekening houden met zogenaamde $s - p$ mixing.

Vraagstuk 2: Hückel model voor lineair H-C₃-H

Beschouw een Hückel model voor het lineaire molecuul H-C₃-H. De as van het molecuul kiezen we als z -as, en de x - en y -assen staan er dus loodrecht op.

- 2a.** Geef de hybride-orbitalen van de koolstof atomen waarmee het σ -frame beschreven kan worden.
- 2b.** Hoeveel elektronen draagt ieder koolstof atoom bij aan de π -bindingen?
- 2c.** Maak een Hückel model voor de π_x MOs: Geef de MO-energieën in termen van de atomaire integraal α en de resonantie integraal β ($\beta < 0$). Je mag hierbij MATLAB gebruiken.
- 2d.** Geef van iedere MO de MO-coëfficiënten.
- 2e.** Schets een MO diagram met zowel π_x als π_y MOs, en geef hierin de elektronenbezetting aan. Welke spin-toestand verwacht je voor de grond-toestand van H-C₃-H (singlet, doublet of triplet?).

Vraagstuk 3: Gaussian berekening voor 1,3-butadien

In deze opgave wordt gebruik gemaakt van Hartree-Fock berekeningen met GAUSSIAN/GAUSSVIEW. Gebruik de default 3-21G basis set.

- 3a.** Optimaliseer de structuur van de grondtoestand van trans-butadien, H₂C=CH-CH=CH₂. Geef de totale energie (in hartree, 5 cijfers achter de comma), alle C-C en C-H bindingsafstanden en de hoeken tussen de C-C bindingen (minstens drie significante cijfers).
- 3b.** Welke MOs corresponderen met de bindende π -orbitalen? (geef de nummers)
- 3c.** Wat is het nummer van de laagst-liggende σ - valentie MO?
- 3d.** Optimaliseer nu de structuur van cis-butadien en beantwoord opnieuw de vragen uit onderdeel **a**.
- 3e.** Welke structuur is volgens deze berekening het meest stabiel, de cis- of de trans-structuur?