Uitwerking tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 3

30 juni 2009, 9:00-12:00 uur, HG00.029 + HG00.075, G. C. Groenenboom

Versie 4 juli 2009: de figuren met de MO-schemas en het correlatie-diagram ontbreken nog!

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):

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

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.*

Antwoord: Het eerste blok $\{2s_N, 2s_C, 2p_{z,N}, 2p_{z,C}\}$ heeft matrix:

$$\begin{pmatrix} -1.00 & -0.05 & 0.00 & -0.17 \\ -0.05 & -0.70 & 0.15 & 0.00 \\ 0.00 & 0.15 & -0.40 & 0.20 \\ -0.17 & 0.00 & 0.20 & -0.30 \end{pmatrix}.$$

Het tweede blok $\{2p_{x,N}, 2p_{x,C}\}$ en het derde blok $\{2p_{y,N}, 2p_{y,C}\}$ hebben allebei dezelfde matrix:

$$\begin{pmatrix} -0.40 & -0.18 \\ -0.18 & -0.30 \end{pmatrix}.$$

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.

Antwoord: Eerste blok, eigenwaarden $\boldsymbol{e}$ en eigenvectoren $\boldsymbol{C}$:

$$\boldsymbol{e}_1 = \begin{pmatrix} -1.0536 \\ -0.7577 \\ -0.4818 \\ -0.1068 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{C}_= \begin{pmatrix} 0.9451 & -0.2439 & 0.1532 & -0.1545 \\ 0.1832 & 0.8711 & 0.4243 & 0.1661 \\ -0.1168 & -0.4164 & 0.6682 & 0.6054 \\ 0.2442 & 0.0914 & -0.5917 & 0.7629 \end{pmatrix}$$

Tweede en derde blok:

$$\boldsymbol{e}_1 = \boldsymbol{e}_2 = \begin{pmatrix} -0.5368 \\ -0.1632 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{C}_2 = \boldsymbol{C}_3 = \begin{pmatrix} 0.7961 & -0.6051 \\ 0.6051 & 0.7961 \end{pmatrix}$$

1c. Wat is de waarde van het spin-quantumgetal S voor de grondtoestand van CN ?

Antwoord: De dubbelbezette orbitalen dragen niet bij aan de totale spin. Het elektron in de enkel bezette orbitaal geeft dan $S = 1/2$, oftewel een doublet toestand. (Opmerking: het M_S quantum getal kan $\pm 1/2$ zijn).

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.

Antwoord: De enkel bezette orbitaal is de derde σ-MO

$$|\psi\rangle = c_1|2s_N\rangle + c_2|2s_C\rangle + c_3|2p_{z,N}\rangle + c_4|2p_{z,C}\rangle$$

waarbij de expansie coefficienten gegeven worden door de derde kolom uit de matrix $\boldsymbol{C}_1$ in opgave **1b**,

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.1532 \\ 0.4243 \\ 0.6682 \\ -0.5917 \end{pmatrix}.$$

De z component van de dipool operator voor één elektron is $\hat{\mu}_z = -ez$ (de lading van het elektron is $-e$ en z is de z-coordinaat). De verwachtingswaarde wordt dan

$$\langle\psi|\hat{\mu}_z|\psi\rangle = -e\langle\psi|z|\psi\rangle$$

De verwachtingwaarde van z is:

$$\begin{aligned}
\langle\psi|z|\psi\rangle \;=\; & c_1^2\langle 2s_N|z|2s_N\rangle + c_2^2\langle 2s_C|z|2s_C\rangle + c_3^2\langle 2p_{z,N}|z|2p_{z,N}\rangle + c_4^2\langle 2p_{z,C}|z|2p_{z,C}\rangle \\
& + 2c_1c_2\langle 2s_N|z|2s_C\rangle + 2c_1c_3\langle 2s_N|z|2p_{z,N}\rangle + 2c_1c_4\langle 2s_N|z|2p_{z,C}\rangle \\
& + 2c_2c_3\langle 2s_C|z|2p_{z,N}\rangle + 2c_2c_4\langle 2s_C|z|2p_{z,C}\rangle + 2c_3c_4\langle 2p_{z,N}|z|2p_{z,C}\rangle
\end{aligned}$$

De waarde van de integralen

$$\begin{array}{lcrl}
\langle 2s_N|z|2s_N\rangle & = & R/2, & \text{coordinaat-transformatie} \\
\langle 2s_C|z|2s_C\rangle & = & -R/2, & \text{coordinaat-transformatie} \\
\langle 2p_{z,N}|z|2p_{z,N}\rangle & = & R/2, & \text{coordinaat-transformatie} \\
\langle 2p_{z,C}|z|2p_{z,C}\rangle & = & -R/2, & \text{coordinaat-transformatie} \\
\langle 2s_N|z|2s_C\rangle & = & 0, & \text{zero-differtial overlap benadering} \\
\langle 2s_N|z|2p_{z,N}\rangle & = & 1, & \text{gegeven} \\
\langle 2s_N|z|2p_{z,C}\rangle & = & 0, & \text{zero-differtial overlap benadering} \\
\langle 2s_C|z|2p_{z,N}\rangle & = & 0, & \text{zero-differtial overlap benadering} \\
\langle 2s_C|z|2p_{z,C}\rangle & = & 1, & \text{gegeven} \\
\langle 2p_{z,N}|z|2p_{z,C}\rangle & = & 0, & \text{zero-differtial overlap benadering}
\end{array}$$

De coordinaat-transformatie is behandeld in hoor- en werk-college. Invullen van de integralen geeft

$$\langle\psi|\hat{\mu}_z|\psi\rangle = -e\left[(c_1^2 - c_2^2 + c_3^2 - c_4^2)\frac{R}{2} + 2c_1c_3 + 2c_2c_4\right]$$

In atomic units $e = 1$. Na invullen van de coefficienten:

$$\langle\hat{\mu}_z\rangle = 0.2974 + 0.0301R$$

Vraagstuk 2: Correlatiediagram voor H-CN → CN-H isomerisatie

We beschouwen de isomerisatie reactie

$$\text{H-CN} \rightarrow \text{CN-H},$$

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 karaktertabellen:

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

C_S	E	σ_{yz}
A'	1	1
A''	1	-1

2a. Optimaliseer de structuur van H-CN. Geef de totale energie, de H-C en C-N bindingsafstanden, en het dipoolmoment.

Antwoord: In Gaussview kun je H-CN het makkelijkste tekenen door bij de lijst met groepen "$-R$" te kijken. De totale energie $E(RHF) = -92.3540840684\ E_h$, het dipool-moment is 3.0422 Debye, de bindingsafstanden zijn $R(H-C) = 1.049957$ Å en $R(N-H) = 1.137204$ Å. De antwoorden kunnen iets afwijken als je het molecuul anders getekend hebt of Gaussview gebruikt om het antwoord af te lezen.

2b. Optimaliseer de structuur van CN-H. Geef de totale energie, de C-N en N-H bindingsafstanden, en het dipoolmoment.

Antwoord: In Gaussview kun je H-CN aanpassen door het H atoom te deleten en een nieuw H-atoom aan het N atoom te zetten. De totale energie $E(RHF) = -92.3397134542\ _h$, het dipool-moment is 2.8110 Debye, de bindingsafstanden zijn $R(C-N) = 1.159724$ Å en $R(C-N) = 0.983320$ Å. Ook hier kunnen de antwoorden iets afwijken.

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 barrière voor de isomerisatie reactie op basis van dit correlatie diagram?

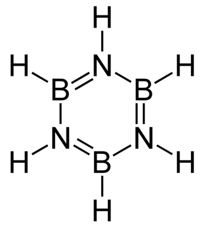
Antwoord: Op basis van het correlatiediagram verwacht je een lage barrière omdat alle bezette orbitalen van H-CN correleren met de bezette orbitalen in CN-H.

2e. Welke isomeer is het meest stabiel?

Antwoord: H-CN is het meest stabiel omdat het een lagere energie heeft dan CN-H (zie opgave **2b** en **2c**).

Vraagstuk 3: Hückel berekening voor borazine

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



Gegeven zijn de atomaire integralen

$$\begin{aligned} \alpha_B &= \alpha \\ \alpha_N &= \alpha + 2.5\beta \end{aligned}$$

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.

Antwoord: De Hückel matrix is

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} \alpha + 2.5\beta & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha + 2.5\beta & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha + 2.5\beta & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

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 vragen.

Antwoord: Methode: schrijf

$$\boldsymbol{H} = \alpha \mathbf{1} + \beta \boldsymbol{H}'$$

waarbij $\mathbf{1}$ een 6×6 eenheidsmatrix is en

$$\boldsymbol{H}' = \begin{pmatrix} 2.5 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2.5 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2.5 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Van deze matrix kun je met MATLAB de eigenwaarden en eigenvectoren berekenen. De eigenvectoren van $\boldsymbol{H}'$ zijn gelijk aan die van $\boldsymbol{H}$. Bij een eigenwaarde x_i van de matrix $\boldsymbol{H}'$ hoort een eigenwaarden $e_i = \alpha + \beta x_i$ van de matrix $\boldsymbol{H}$. Omdat $\beta < 0$ zijn de eigenwaarden van hoog naar laag:

$$\begin{aligned} e_6 &= \alpha - 1.1085\beta \\ e_5 &= \alpha - 0.3508\beta \\ e_4 &= \alpha - 0.3508\beta \\ e_3 &= \alpha + 2.8508\beta \\ e_2 &= \alpha + 2.8508\beta \\ e_1 &= \alpha + 3.6085\beta \end{aligned}$$

De eigenvector behorende bij de laagste energie e_1 is

$$\psi_1 = 0.505\phi_1 + 0.280\phi_2 + 0.505\phi_3 + 0.280\phi_4 + 0.505\phi_5 + 0.280\phi_6.$$

De functies ϕ_1, ϕ_3 en ϕ_5 zijn $2p_z$-orbitalen op N, en ϕ_1, ϕ_3 en ϕ_5 zijn $2p_z$-orbitalen op B. Merk op dat er geen knoopvlakken zijn in ψ_1, behalve natuurlijk het vlak van het molecuul, zoals je verwacht voor de orbital met de laagste energie.

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.

Antwoord: We kunnen de delocalisatie energie definiëren als

$$E_{\text{deloc}} = E_\pi(\text{Borazine}) - 3E_\pi(\text{H}_2\text{B{=}NH}_2)$$

De Hückel matrix voor $H_2B{=}NH_2$ is

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} 2.5 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

en de bijbehorende orbital energiën zijn

$$\begin{aligned} e_2' &= \alpha - 0.3508\beta \\ e_1' &= \alpha + 2.8508\beta \end{aligned}$$

Met twee elektronen per orbital krijgen we dus

$$E_\pi(\text{Borazine}) = 2(e_1 + e_2 + e_3) = 6\alpha + 2 \times (3.6085 + 2.8508 + 2.8508)\beta$$

en

$$E_\pi(\text{H}_2\text{B{=}NH}_2) = 2e_1' = 2\alpha + 2 \times 2.8508\beta$$

en dus

$$E_{\text{deloc}} = 1.517\beta.$$

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 ontaardingsgraad als het lastig is om het irrep-label toe te kennen.*

Antwoord: De MOs met de hoogste ψ_6 en de laagste energie ψ_1 zijn niet ontaard. Deze MOs zijn invariant onder al de symmetrie operatoren en hebben dus A_1 symmetrie.
Alle andere orbitals zijn ontaard. Als je een symmetrie operator loslaat op b.v. ψ_2, krijg je een lineaire combinatie van ψ_2 en ψ_3. Hiermee kun je de representatie matrices van alle symmetrie-operatoren berekenen, en door het spoor van die matrices te nemen krijg je de characters die in de tabel staan bij de E irrep. Je kunt ook vaststellen dat er maar één tweedimensionale irrep is (de E-irrep) en dus kun je zonder berekening ψ_2, ψ_3, ψ_4, en ψ_5 een E irrep label geven.

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).

Antwoord: Voor de rotatie operator geldt:

$$\begin{aligned} \hat{C}_3\phi_1 &= \phi_5 \\ \hat{C}_3\phi_3 &= \phi_1 \\ \hat{C}_3\phi_5 &= \phi_3 \end{aligned}$$

In de basis ϕ_1, ϕ_3, ϕ_5 wordt de matrix representatie van $\hat{C}_3$ dus

$$\boldsymbol{C}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

zodat geldt

$$\hat{C}_3\phi_j = \sum_i \phi_i(\boldsymbol{C}_3)_{i,j}.$$

Als je de orbitals anders nummert kun je ook de getranponeerde matrix vinden.