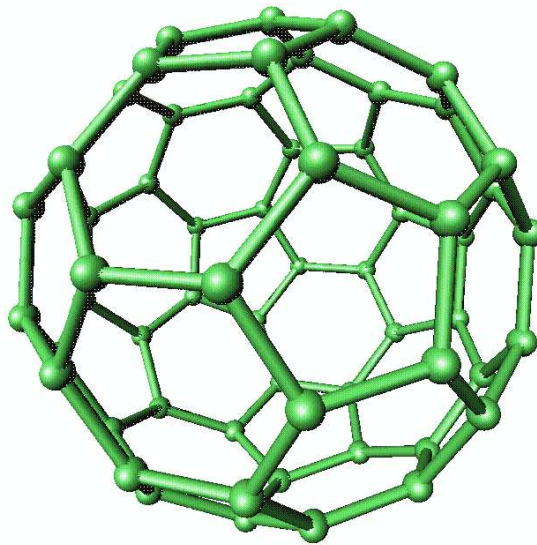


Tentamen QCB 3

30 Augustus 2004, 9:00-12:00 uur, A. van der Avoird

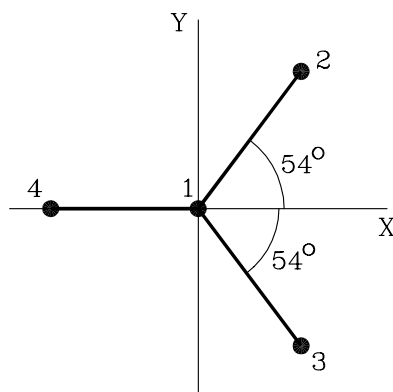
Vraagstuk 1

We bekijken de hybridisatie van de koolstofatomen in het molecuul C_{60} (bucky ball).

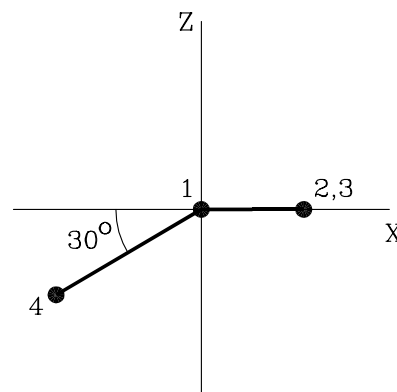


Daarvoor nemen we een atoom C_1 en zijn naaste buren C_2 , C_3 en C_4 en kiezen een coördinatenstelsel met de oorsprong op C_1 . De atomen C_2 en C_3 liggen in het xy -vlak, atoom C_4 ligt in het xz -vlak, 30° onder de negatieve x -as (zie de twee getekende aanzichten).

Bovenaanzicht



Zijaanzicht



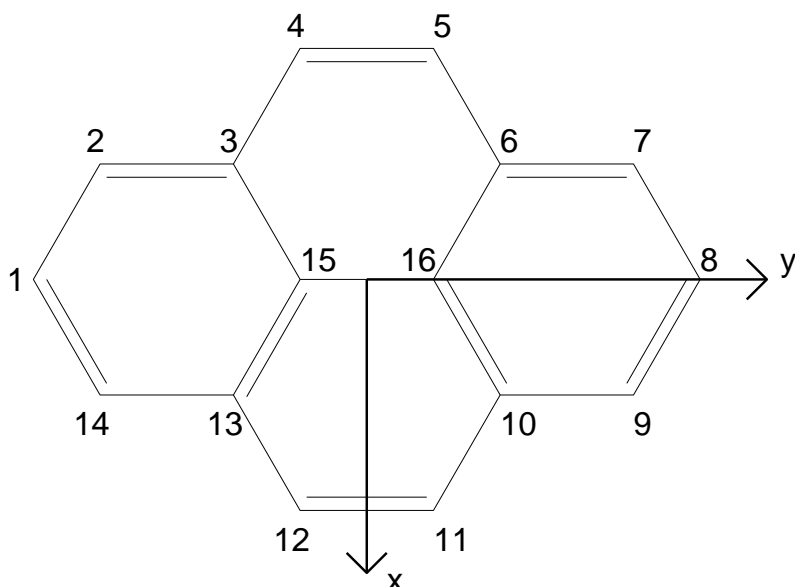
Gebruik de volgende (benaderde) gegevens:

$$\sin 54^\circ = \frac{4}{5} \quad \cos 54^\circ = \frac{3}{5} \quad \sin 30^\circ = \frac{1}{2} \quad \cos 30^\circ = \frac{1}{2}\sqrt{3}.$$

We willen vier hybride-orbitals construeren op C_1 , opgebouwd uit de orbitals s , p_x , p_y en p_z van dit atoom. Deze moeten onderling *orthogonaal* zijn, maar behoeven *niet genormeerd* te worden.

- 1a.** Bereken de golffuncties van de equivalente hybriden h_a en h_b die naar de atomen C_2 en C_3 wijzen.
- 1b.** Bereken de golffunctie van het hybride h_c dat naar C_4 wijst.
- 1c.** Het vierde hybride h_d , dat als basisfunctie moet dienen voor het vervormde π -systeem van C_{60} , wordt geschreven als $h_d = s + c_1p_x + c_2p_y + c_3p_z$. Leidt de (lineaire) vergelijkingen af waaruit de coëfficiënten c_1 , c_2 en c_3 bepaald kunnen worden. (Deze vergelijkingen behoeven niet te worden opgelost.)

Vraagstuk 2



Het molecuul pyreen (zie figuur) bevat een systeem van gedelocaliseerde π -elektronen, dat we willen beschrijven met behulp van de Hückel-methode. Omdat het systeem tamelijk groot is, zullen we hierbij MATLAB gebruiken.

- 2a.** Schrijf de \mathbf{H} matrix op voor dit molecuul in termen van de Hückel parameters α en β . De AO basis is $\{\phi_1, \dots, \phi_{16}\}$, waarin ϕ_i de $2p_z$ orbitaal op koolstofatoom i is. Gebruik hierbij géén symmetrie, en houd de nummering van de atomen aan zoals die in de figuur gegeven is. Hints:
- In MATLAB kun je $\alpha = 0$ invullen en $\beta = -1$.
 - Controleer of de matrix \mathbf{H} symmetrisch is.
 - Gebruik de functie “eig” van MATLAB. Type “help eig” voor aanwijzingen.
- 2b.** Bereken met behulp van MATLAB de MO-energieën en -coëfficiënten, d.w.z. de eigenwaarden en eigenvectoren van \mathbf{H} . De eigenwaarden x_k uit MATLAB geven de MO-energieën $E_k = \alpha - x_k\beta$. Schets een MO-diagram voor het π -systeem, en schrijf de energieën in termen van α en β bij de niveaus.
- 2c.** Geef een schatting voor de delocalisatie-energie van pyreen.
- 2d.** De symmetriegroep van het vlakke pyreen is D_{2h} . Met de keuze van het assenstelsel als in de figuur en de z -as loodrecht op het molekuulvlak,

wordt de bijbehorende karaktertabel gegeven door

| 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 |

waarin E de eenheidsoperatie is, $C_{2\alpha}$ een tweetallige rotatie om de α -as, $\sigma_{\alpha\beta}$ een spiegeling in het $\alpha\beta$ vlak, en i de inversie. Bepaal van elke berekende MO het symmetrie-label.

N.B. Je hebt hier alleen de spiegelvlakken σ_{xy} , σ_{xz} en σ_{yz} bij nodig. Schrijf de symmetrielabels bij de corresponderende niveaus in je MO-diagram. Laat voor de hoogste eigenvector zien hoe je het symmetrielabel bepaald hebt.

- 2e.** Maak genormeerde, symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van atomaire orbitalen (SALC's) van B_{2g} symmetrie. Schrijf deze eerst op en stop dan de coëfficiënten van deze SALC's in een (niet vierkante) transformatiematrix \mathbf{D} in MATLAB. Elke kolom van \mathbf{D} bevat een SALC, de elementen (rijen) corresponderen met de 16 $2p_z$ AO's. De Hückel matrix in een basis van alleen de B_{2g} SALC's wordt

$$\widetilde{\mathbf{H}} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{D}$$

Schrijf \mathbf{D} en $\widetilde{\mathbf{H}}$ op.

- 2f.** Los het eigenwaarde probleem van $\widetilde{\mathbf{H}}$ in de nieuwe basis op. Transformeer de gevonden MO's terug naar de ongesymmetriseerde basis met behulp van de matrix \mathbf{D} en schrijf de coëfficiënten op.