Chemische binding, MOL056, opgaven week 7

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 11-okt-2010

Vraag 1: Tweetallige symmetrie

Gegeven is de operator $\hat{\sigma}_{xy}$, voor spiegelen in het xy-vlak. Deze operator is unitair

$$\hat{\sigma}_{xy}^{\dagger}\hat{\sigma}_{xy} = \hat{\sigma}_{xy}\hat{\sigma}_{xy}^{\dagger} = \hat{1}$$

en tweetallig

$$\hat{\sigma}_{xy}^{2} = \hat{1}.$$

1a. Laat zien dat $\hat{\sigma}_{xy}$ hermitisch is.

1b. Geef de 3×3 matrix representatie $\boldsymbol{\sigma}_{xy}$ van $\hat{\sigma}_{xy}$ in $\mathbb{R}^3$. Hint: de matrix elementen worden gegeven door $(\boldsymbol{\sigma}_{xy})_{i,j} = \langle \boldsymbol{e}_i | \hat{\sigma}_{xy} | \boldsymbol{e}_j \rangle$, waarbij $\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$ de standaardbasis is.

Een (ongenormeerde) $2p_x$ orbitaal in de oorsprong wordt gegeven door

$$2p_x(\boldsymbol{r}) = xe^{-\alpha|\boldsymbol{r}|},$$

waarin $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$ en α een positieve constante. Een $2p_x$ orbitaal op positie $\boldsymbol{R}_X$ wordt gegeven door

$$2p_{x,X}(\boldsymbol{r}) = 2p_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_X).$$

1c. Laat zien dat

$$\hat{\sigma}_{xy} 2p_{x,A}(\boldsymbol{r}) = 2p_{x,B}(\boldsymbol{r})$$

als $\boldsymbol{R}_B = \boldsymbol{\sigma}_{xy}\boldsymbol{R}_A$.

Een π_x orbitaal kan geschreven worden als

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{1} + \hat{\sigma}_{xy})2p_{x,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{P}\, 2p_{x,A}.$$

1d. Laat zien dat de operator $\hat{P} \equiv \hat{1} + \hat{\sigma}_{xy}$ hermitisch en dat $\hat{P}^2 = 2\hat{P}$.

Neem aan dat $[\hat{\sigma}_{xy}, \hat{H}] = 0$.

1e. Laat zien dat $\hat{P}$ commuteert met $\hat{H}$.

1f. Gebruik de eigenschappen van $\hat{P}$ om het matrix element $\langle \pi_x | \hat{H} | \pi_x \rangle$ uit te drukken in AO-integralen.

Vraag 2: Hybride orbitalen

2a. Maak twee *sp* hybride orbitalen die in de richting van de positieve, respectievelijk de negatieve z-as wijzen. Zorg ervoor dat de orbitalen genormeerd en onderling orthogonaal zijn.

2b. Maak drie sp^2 hybride orbitalen waarvan er één langs de positieve x-as ligt en de andere twee in het xy-vlak met onderlinge hoeken van 120°. Maak opnieuw de orbitalen orthonormaal. Leg uit hoe orbitalen orthogonaal kunnen zijn terwijl ze een hoek van 120° maken.

2c. Beschouw een hypothetische (niet-stationaire) toestand van het waterstof atoom waarbij het elektron zich in een sp^2 hybride orbital bevindt dat in de richting $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\sqrt{3}, 0)$ wijst. Bereken de verwachtingwaarden van de drie componenten van de dipool-operator voor deze toestand. Vermeld welke symmetrie operatoren je gebruikt hebt om vast te stellen dat bepaalde integralen nul zijn. Als het goed is komt in je eindantwoord één onbekende integraal voor. Is deze positief of negatief?

Vraag 3: Lone pairs voor water

Veronderstel dat het molecuul H_2O een H–O–H bindingshoek θ heeft van 106°. Gebruik

$$\begin{aligned} \cos\frac{1}{2}\theta &\approx 0.6 \\ \sin\frac{1}{2}\theta &\approx 0.8. \end{aligned}$$

We leggen het molecuul in het xy-vlak met de tweetallige symmetrie-as (de bisectrice van de H–O–H hoek) langs de x-as.

3a. De beide bindingselektronen van het zuurstof atoom bevinden zich in twee *equivalente* hybride orbitalen die onderling orthogonaal zijn. Reken de (ongenormeerde) golffuncties uit van deze hybride orbitalen.

3b. Veronderstel dat beide lone pairs op het zuurstof atoom in twee *equivalente* hybriden zitten (gelegen in het xz-vlak). Deze hybriden zijn orthogonaal op de hybriden uit opgave **3a** en ook onderling orthogonaal. Bereken de (ongenormeerde) hybride orbitalen van de lone pairs.