

Chemische binding, MOL056, uitwerking week 7

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

Vraag 1: Tweekallige symmetrie

1a. Er zijn twee mogelijkheden om dit probleem op te lossen. 1e methode:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{xy} &= \hat{\sigma}_{xy}^{-1} \\ \hat{\sigma}_{xy}^{-1} &= \hat{\sigma}_{xy}^\dagger \\ \Rightarrow \hat{\sigma}_{xy} &= \hat{\sigma}_{xy}^\dagger\end{aligned}$$

2e methode:

Als je $\hat{\sigma}_{xy}^\dagger \hat{\sigma}_{xy} = \hat{\sigma}_{xy} \hat{\sigma}_{xy}^\dagger$ op allebei zijden recht vermenigvuldigt met $\hat{\sigma}_{xy}$ krijg je:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{xy}^\dagger \hat{\sigma}_{xy} \hat{\sigma}_{xy} &= \hat{\sigma}_{xy} \hat{\sigma}_{xy}^\dagger \hat{\sigma}_{xy} \\ \hat{\sigma}_{xy}^\dagger \hat{\sigma}_{xy}^2 &= \hat{\sigma}_{xy} \hat{1} \\ \Rightarrow \hat{\sigma}_{xy}^\dagger &= \hat{\sigma}_{xy}\end{aligned}$$

1b.

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{xy} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \hat{\sigma}_{xy} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

1c. $\hat{\sigma}_{xy}$ werkt alleen maar op elektronen en niet op kernen.

Dus wordt

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{xy} 2p_{x,A}(\mathbf{r}) &= 2p_{x,A}(\sigma_{xy}\mathbf{r}) \\ &= 2p_x(\sigma_{xy}\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = xe^{-\alpha|\sigma_{xy}\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \\ &= x \exp\left(-\alpha \left| \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z_A \end{pmatrix} \right| \right) = x \exp\left(-\alpha \left| \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -z_A \end{pmatrix} \right| \right) \\ &= xe^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} = 2p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ &= 2p_{x,B}(\mathbf{r}) \quad \text{qed}\end{aligned}$$

1d.

$$\begin{aligned}\hat{P}^\dagger &= (\hat{1} + \hat{\sigma}_{xy})^\dagger = \hat{1}^\dagger + \hat{\sigma}_{xy}^\dagger = \hat{1} + \hat{\sigma}_{xy} = \hat{P} \\ \hat{P}^2 &= (\hat{1} + \hat{\sigma}_{xy})^2 = \hat{1} + 2\hat{\sigma}_{xy} + \hat{\sigma}_{xy}^2 = \hat{1} + 2\hat{\sigma}_{xy} + \hat{1} = 2(\hat{1} + \hat{\sigma}_{xy}) = 2\hat{P}\end{aligned}$$

1e.

$$[\hat{1} + \hat{\sigma}_{xy} \hat{H}] = [\hat{1}, \hat{H}] + [\hat{\sigma}_{xy}, \hat{H}] = 0$$

1f.

$$\begin{aligned} \langle \pi_x | \hat{H} | \pi_x \rangle &= \frac{1}{2} \langle \hat{P} 2p_{x,A} | \hat{H} | \hat{P} 2p_{x,A} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 2p_{x,A} | \hat{P}^\dagger \hat{H} \hat{P} | 2p_{x,A} \rangle = \frac{1}{2} \langle 2p_{x,A} | \hat{H} \hat{P}^2 | 2p_{x,A} \rangle \\ &= \langle 2p_{x,A} | \hat{H} \hat{P} | 2p_{x,A} \rangle = \langle 2p_{x,A} | \hat{H} (\hat{1} + \hat{\sigma}_{xy}) | 2p_{x,A} \rangle \\ &= \langle 2p_{x,A} | \hat{H} | 2p_{x,A} \rangle + \langle 2p_{x,A} | \hat{H} | 2p_{x,B} \rangle \end{aligned}$$

Vraag 2: Hybride orbitalen

- 2a. (a) Construeer (genormeerde) p -orbitalen in de richting van de positieve, respectievelijk de negatieve z -as:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= (0, 0, 1) \quad , \quad \vec{v}_2 = (0, 0, -1) \\ \Rightarrow p_1 &= p_z \quad , \quad p_2 = -p_z\end{aligned}$$

- (b) Meng s -karakter bij en orthogonaliseer:

$$h_1 = s + \lambda_1 p_1 = s + \lambda_1 p_z$$

$$h_2 = s + \lambda_2 p_2 = s - \lambda_2 p_z$$

$$\begin{aligned}0 &= \langle h_1 | h_2 \rangle = \langle s + \lambda_1 p_z | s - \lambda_2 p_z \rangle \\ &= \langle s | s \rangle + \lambda_1 \langle p_z | s \rangle - \lambda_2 \langle s | p_z \rangle - \lambda_1 \lambda_2 \langle p_z | p_z \rangle \\ &= 1 + 0 + 0 - \lambda_1 \lambda_2 \cdot 1 \\ \Rightarrow \lambda_1 \lambda_2 &= 1\end{aligned}$$

Omdat de twee hybriden equivalent moeten zijn, geldt $\lambda_1 = \lambda_2$, dus

$$(\lambda_1)^2 = 1 \Rightarrow \lambda_1 = \pm 1$$

We kiezen λ_1 en dus ook λ_2 positief.

- (c) Tenslotte normeren we de orbitalen nog even:

$$\begin{aligned}N^2 \langle h_1 | h_1 \rangle &= N^2 \langle s + \lambda_1 p_z | s + \lambda_1 p_z \rangle = 1 \\ N^2 (\langle s | s \rangle + \langle p_z | s \rangle + \langle s | p_z \rangle + \langle p_z | p_z \rangle) &= 1 \\ 2N^2 &= 1 \Rightarrow N = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

Ook N kiezen we positief. Het moge duidelijk zijn dat de normeringsconstante voor h_1 gelijk is aan die voor h_2 . De twee orthonormale sp -hybriden zijn:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

- 2b. (a) Het construeren van de genormeerde p -orbitalen in de juiste richting is nu iets moeilijker, maar zou geen probleem moeten vormen:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= (1, 0, 0) \quad \Rightarrow \quad p_1 = p_x \\ \vec{v}_2 &= \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\sqrt{3}, 0\right) \quad \Rightarrow \quad p_2 = -\frac{1}{2}p_x + \frac{1}{2}\sqrt{3}p_y \\ \vec{v}_3 &= \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\sqrt{3}, 0\right) \quad \Rightarrow \quad p_3 = -\frac{1}{2}p_x - \frac{1}{2}\sqrt{3}p_y\end{aligned}$$

(b) s -Karakter bijmengen:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + \lambda_1 p_1 \\ h_2 &= s + \lambda_2 p_2 \\ h_3 &= s + \lambda_3 p_3 \end{aligned}$$

Orthogonaliseren en equivalent stellen van de orbitalen:

$$\left. \begin{aligned} \langle h_1 | h_2 \rangle = 0 &\Rightarrow 1 - \frac{1}{2} \lambda_1 \lambda_2 = 0 \\ \langle h_1 | h_3 \rangle = 0 &\Rightarrow 1 - \frac{1}{2} \lambda_1 \lambda_3 = 0 \\ \langle h_2 | h_3 \rangle = 0 &\Rightarrow 1 - \frac{1}{2} \lambda_2 \lambda_3 = 0 \\ \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda & \end{aligned} \right\} \Rightarrow \lambda = \sqrt{2}$$

(c) Normeren:

$$\begin{aligned} N^2 \langle h_1 | h_1 \rangle = N^2 \langle h_2 | h_2 \rangle = N^2 \langle h_3 | h_3 \rangle &= 1 \\ \Rightarrow N &= \frac{1}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

Hiermee worden de orthonormale sp^2 -hybriden:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s + \sqrt{2} p_x \right) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right) \\ h_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right) \end{aligned}$$

Het orthogonaal zijn van orbitalen wil zeggen dat ze geen onderlinge overlap hebben en *niet* dat ze onder een hoek van 90° ten opzichte van elkaar staan.

2c.

$$\hat{\mu} = e \cdot (0, 0, 0) - e \cdot \vec{r}$$

De componenten zijn dus:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_x &= -e \cdot x \\ \hat{\mu}_y &= -e \cdot y \\ \hat{\mu}_z &= -e \cdot z \end{aligned}$$

Gebruikmakend van de genormeerde sp^2 -orbitaal h_2 uit **2b** kunnen we nu de verwachtingswaardes van de drie componenten van de dipooloperator uitrekenen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mu}_x \rangle &= -e \cdot \langle h_2 | x | h_2 \rangle \\ &= -e \cdot \frac{1}{3} \langle s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y | x | s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \rangle \\ &= -e \cdot \frac{1}{3} \left\{ \langle s | x | s \rangle - \sqrt{2} \langle s | x | p_x \rangle + \sqrt{6} \langle s | x | p_y \rangle + \frac{1}{2} \langle p_x | x | p_x \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \langle p_y | x | p_y \rangle - \sqrt{3} \langle p_x | x | p_y \rangle \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

De integranden van de 1^e , 4^e en 5^e term in (1) zijn oneven in x , de integrand van term 6 is oneven in y en de integrand van term 3 is oneven in zowel x als y . Al deze termen zijn dus gelijk aan 0 en alleen de 2^e term blijft over:

$$\langle \hat{\mu}_x \rangle = e \cdot \frac{1}{3} \sqrt{2} \langle s | x | p_x \rangle$$

Voor de verwachtingswaarde van de y -component van de dipooloperator geldt eenzelfde redenatie, zodat we vinden:

$$\langle \hat{\mu}_y \rangle = -e \cdot \frac{1}{3} \sqrt{6} \langle s | y | p_y \rangle$$

En voor de verwachtingswaarde van de z -component geldt dat alle integranden oneven zijn in één of meerdere variabelen, dus:

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = 0$$

Omdat de functies p_x en p_y geschreven kunnen worden als

$$p_x = x f(r) \quad \text{en} \quad p_y = y f(r)$$

met dezelfde radiële functie $f(r)$ en de s functie alleen van r afhangt, $s \equiv s(r)$, zijn de integralen $\langle s | x | p_x \rangle$ en $\langle s | y | p_y \rangle$ aan elkaar gelijk. We vinden dus inderdaad maar één onbekende integraal. Als we deze integraal uitschrijven:

$$\langle s | x | p_x \rangle = \int \phi_{2s,H} x \phi_{2p_x,H} d\vec{r} = \int s(r) x^2 f(r) d\vec{r}$$

zien we dat de integrand bestaat uit een kwadraat, dat altijd positief is, en twee radiële functies. Het radiële deel $f(r)$ van de $2p_x$ -orbitaal is overal positief, maar dat van de $2s$ -orbitaal ($s(r)$) heeft een radieel knoopvlak. De overlap tussen het radiële deel van de $2p_x$ -orbitaal en het buitenste (positieve) deel van de $2s$ -orbitaal is groter dan de overlap met het binnenste (negatieve) deel van de $2s$ -orbitaal. De integraal is dan positief.

Vraag 3: Lone pairs voor water

3a. Voor **3b** is het noodzakelijk de twee waterstofatomen aan weerszijden van de x -as te plaatsen, anders kunnen de lone-pairs op het zuurstof-atoom niet in het xz -vlak liggen. Het zuurstof-atoom plaatsen we in de oorsprong.

De eerste stap voor de constructie van hybride orbitalen is met de twee gegeven vergelijkingen erg simpel. Omdat de twee waterstoffen aan weerszijden van de x -as liggen, is de hoek tussen die as en de respectieve richtingsvectoren van de waterstoffen gelijk aan $\theta/2$. En omdat de vectoren zelf genormeerd (moeten) zijn, zijn hun x - en y -componenten respectievelijk de twee gegeven waarden 0.6 en 0.8 (-0.8 voor de tweede richtingsvector). De twee p -orbitalen zijn dus:

$$\begin{aligned}p_1 &= 0.6p_x + 0.8p_y \\ p_2 &= 0.6p_x - 0.8p_y\end{aligned}$$

Nu kunnen we weer s -karakter bijmengen, orthogonaliseren en equivalent stellen:

$$\begin{aligned}h_1 &= s + \lambda_1 (0.6p_x + 0.8p_y) \\ h_2 &= s + \lambda_2 (0.6p_x - 0.8p_y) \\ \langle h_1 | h_2 \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \langle s + \lambda_1 (0.6p_x + 0.8p_y) | s + \lambda_2 (0.6p_x - 0.8p_y) \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \langle s | s \rangle + \lambda_1 \lambda_2 0.6^2 \langle p_x | p_x \rangle - \lambda_1 \lambda_2 0.8^2 \langle p_y | p_y \rangle &\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \lambda_2 \equiv \lambda \\ \Rightarrow 1 + (0.36 - 0.64) \lambda^2 &= 0 \\ \Rightarrow \lambda &= \frac{5}{\sqrt{7}} \quad \vee \quad \lambda = -\frac{5}{\sqrt{7}} \quad \text{V.N.}\end{aligned}$$

Dus worden de twee ongenormeerde hybrides:

$$\begin{aligned}h_1 &= s + \frac{5}{\sqrt{7}} (0.6p_x + 0.8p_y) \\ h_2 &= s + \frac{5}{\sqrt{7}} (0.6p_x - 0.8p_y)\end{aligned}$$

3b. We schrijven nu meteen de twee equivalente hybrides:

$$\begin{aligned}h_3 &= s + \lambda_3 (a_3 p_x + c_3 p_z) \\ h_4 &= s + \lambda_3 (a_3 p_x - c_3 p_z)\end{aligned}$$

waarbij:

$$a_3^2 + c_3^2 = 1 \tag{2}$$

Nu stellen we de hybriden achtereenvolgens orthogonaal op de hybriden uit **3b** en op elkaar:

$$\langle h_1 | h_3 \rangle = 0$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \langle s + \frac{5}{\sqrt{7}}(0.6p_x + 0.8p_y) \mid s + \lambda_3(a_3p_x + c_3p_z) \rangle = 0 \\
&\quad \Rightarrow \langle s \mid s \rangle + \frac{3\lambda_3 a_3}{\sqrt{7}} \langle p_x \mid p_x \rangle = 0 \\
&\Rightarrow 1 + \frac{3\lambda_3 a_3}{\sqrt{7}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_3 a_3 = -\frac{\sqrt{7}}{3} \quad \Rightarrow \quad a_3 = -\frac{\sqrt{7}}{3\lambda_3} \quad (3) \\
&\quad \langle h_3 \mid h_4 \rangle = 0 \\
&\Rightarrow \langle s + \lambda_3(a_3p_x + c_3p_z) \mid s + \lambda_3(a_3p_x - c_3p_z) \rangle = 0 \\
&\quad \Rightarrow \langle s \mid s \rangle + \lambda_3^2 a_3^2 \langle p_x \mid p_x \rangle - \lambda_3^2 c_3^2 \langle p_z \mid p_z \rangle = 0 \\
&\quad \Rightarrow 1 + \lambda_3^2 (a_3^2 - c_3^2) = 0
\end{aligned}$$

Met gebruikmaking van (3) volgt:

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \frac{16}{9} - \lambda_3^2 c_3^2 = 0 \\
&\Rightarrow \lambda_3 c_3 = \sqrt{\frac{16}{9}} = \frac{4}{3} \quad \vee \quad \lambda_3 c_3 = -\frac{4}{3} \\
&\Rightarrow c_3 = \frac{4}{3\lambda_3} \quad \vee \quad c_3 = -\frac{4}{3\lambda_3} \quad (4)
\end{aligned}$$

Door (3) en (4) in te vullen in (2), kunnen we λ_3 en dus ook a_3 en c_3 berekenen:

$$\begin{aligned}
&\frac{7}{9\lambda_3^2} + \frac{16}{9\lambda_3^2} = 1 \\
&\Rightarrow \lambda_3^2 = \frac{7}{9} + \frac{16}{9} = \frac{23}{9} \\
&\Rightarrow \lambda_3 = \frac{1}{3}\sqrt{23} \quad \vee \quad \lambda_3 = -\frac{1}{3}\sqrt{23}
\end{aligned}$$

Kiezen we λ_3 en c_3 positief¹, dan volgt:

$$\Rightarrow a_3 = -\sqrt{\frac{7}{23}} \quad , \quad c_3 = \frac{4}{\sqrt{23}}$$

De twee hybriden waar de lone pairs in zitten zijn dus:

$$\begin{aligned}
h_3 &= s + \frac{1}{3}\sqrt{23} \left(-\sqrt{\frac{7}{23}}p_x + \frac{4}{\sqrt{23}}p_z \right) = s - \frac{\sqrt{7}}{3}p_x + \frac{4}{3}p_z \\
h_4 &= s + \frac{1}{3}\sqrt{23} \left(-\sqrt{\frac{7}{23}}p_x - \frac{4}{\sqrt{23}}p_z \right) = s - \frac{\sqrt{7}}{3}p_x - \frac{4}{3}p_z
\end{aligned}$$

Dit laatste hadden we ook (eenvoudiger) kunnen krijgen door direct de vergelijkingen (3) en (4) in te vullen. Maar dan hadden we niet gezien dat de lone pairs wat minder p karakter hebben ($\lambda_3^2 = \frac{23}{9}$) dan de hybriden in de OH bindingen ($\lambda_1^2 = \frac{25}{7}$).

¹als we λ_3 negatief kiezen, verandert automatisch ook het teken van a_3 en als we c_3 negatief kiezen, verwisselen we alleen h_3 en h_4