uitgave september 2001

Aantekeningen en Opgaven bij het College

CHEMISCHE BINDING

Gerrit C. Groenenboom

Deze aantekeningen en opgaven zijn bedoeld als aanvulling.

De Born-Oppenheimer benadering: separatie van de electron- en kern-'bewegingen' in een molecuul

(zie Atkins, pagina's 387-388)

Hier wordt een eenvoudige afleiding gegeven van deze benadering. De electronencoördinaten noemen we $\boldsymbol{r}_i$ $(i = 1, \ldots, n)$, de kerncoördinaten $\boldsymbol{R}_\alpha$ $(\alpha = 1, \ldots, m)$. De gezamenlijke electronencoördinaten duiden we schematisch aan met $\boldsymbol{r}$, die van de kernen met $\boldsymbol{R}$. De massa's van de electronen zijn m_i (allemaal $= m$), die van de kernen zijn M_α.

De Born-Oppenheimer benadering berust erop dat de M_α veel groter zijn dan m. We weten dat voor een vrij deeltje of voor een deeltje in een doos de kinetische energie omgekeerd evenredig is met zijn massa. Dit geldt ook algemeen (bij benadering), zodat we de kinetische energie van de kernen kunnen verwaarlozen ten opzichte van die van de electronen. De kinetische energie-operator van de electronen is

$$T_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{n} T(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{i=1}^{n} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i \, , \tag{1}$$

die van de kernen is

$$T_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R}) = \sum_{\alpha=1}^{m} T(\boldsymbol{R}_\alpha) = \sum_{\alpha=1}^{m} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha \, . \tag{2}$$

De (multiplicatieve) potentiële energie-operator is

$$V(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\beta - \boldsymbol{R}_\alpha|} \tag{3}$$

N.B.

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_i &= (x_i, y_i, z_i) \\
\boldsymbol{R}_\alpha &= (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha) \\
|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i| &= \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2} \\
|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_\alpha| &= \sqrt{(x_i - X_\alpha)^2 + (y_i - Y_\alpha)^2 + (z_i - Z_\alpha)^2} \, .
\end{aligned}$$

De tijdsonafhankelijke Schrödinger-vergelijking voor een molecuul bestaande uit n electronen en m kernen luidt

$$H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\ \Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \Big[T_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) + T_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\Big]\ \Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = E\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\ . \tag{4}$$

In de Born-Oppenheimer benadering verwaarloost men in eerste instantie de kinetische energie van de kernen en probeert een oplossing $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ te vinden van de vorm

$$\Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R})\ ,$$

waarbij de eerste functie alleen afhangt van de electronencoördinaten en de tweede functie alleen van de kerncoördinaten. Het verwaarlozen van $T_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R})$ leidt dan tot de vergelijking:

$$\Big[T_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\Big]\ \Phi_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\ \Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R}) = E\,\Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R})\ . \tag{5}$$

N.B. $T_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})$ werkt alleen op de electronencoördinaten $\boldsymbol{r}$.

Deel nu door de kern-golffunctie $\Phi_{\mathrm{kern}}(\boldsymbol{R})$

$$T_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\ \Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) = E\,\Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ . \tag{6}$$

Bij vaste waarden $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}^0$ van alle kerncoördinaten $\boldsymbol{R}_\alpha$ ('clamped nuclei') hangt de potentiaal $V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}^0)$ alleen af van de electronencoördinaten $\boldsymbol{r}_i$. Dat wil zeggen, de electronen 'bewegen' in het veld van de vaste kern-puntladingen. De electronen-golffuncties $\Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})$ moeten dus voldoen aan de Schrödinger-vergelijking voor de electronen alleen

$$H_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) = E_{\mathrm{el}}\ \Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) \tag{7}$$

waarbij

$$H_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) = T_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}^0)\ , \tag{8}$$

bij vaste $\boldsymbol{R}^0$. Als we vergelijking (7) oplossen voor verschillend gekozen $\boldsymbol{R}^0$, dat wil zeggen verschillende posities $\boldsymbol{R}_\alpha$ van de kernen, dan vinden we de electronische golffuncties $\Phi_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$. De electronische energie —de eigenwaarde E_{el} van vergelijking (7)— wordt dan een functie van de kerncoördinaten: $E_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{R})$.

N.B. Deze eigenwaarde is niet gelijk aan de totale energie E, omdat hij niet de kinetische energie van de kernen bevat.

Nu gaan we weer terug naar de oorspronkelijke Schrödinger-vergelijking (4), die ook de kinetische energie van de kernen bevat. De totale Hamilton-operator kunnen we met behulp van vergelijking (8) schrijven als

$$H(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = T_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) + H_{\text{el}}(\boldsymbol{r}) \ .$$

Dan substitueren we voor $\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})$ de benaderde productfunctie $\Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R})$. Dit levert

$$\begin{aligned} T_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) \Big[\Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R})\Big] + \Big[H_{\text{el}}(\boldsymbol{r})\ \Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})\Big]\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) \\ = E\ \Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) \ . \end{aligned} \tag{9}$$

Nu gebruiken we het resultaat dat $\Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})$ een eigenfunctie is van $H_{\text{el}}(\boldsymbol{r})$, voor iedere $\boldsymbol{R}$, met eigenwaarde $E_{\text{el}}(\boldsymbol{R})$, zie vergelijkingen (7) en (8). Bovendien verwaarlozen we het effect van de differentiaal-operator $T_{\text{kern}}(\boldsymbol{R})$ op de electronen-golffunctie $\Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})$. Dit laatste komt overeen met het verwaarlozen van de kinetische energie van de kernen in de electronenvergelijking. Dan krijgen we

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}) \Big[T_{\text{kern}}(\boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R})\Big] + E_{\text{el}}(\boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) \\ = E\ \Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) \ . \end{aligned} \tag{10}$$

Nu kunnen we delen door $\Phi_{\text{el}}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R})$. Het resultaat is de Schrödinger-vergelijking voor de kernbeweging

$$H_{\text{kern}}(\boldsymbol{R})\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) = E\ \Phi_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) \tag{11}$$

met

$$H_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) = T_{\text{kern}}(\boldsymbol{R}) + E_{\text{el}}(\boldsymbol{R}) \ . \tag{12}$$

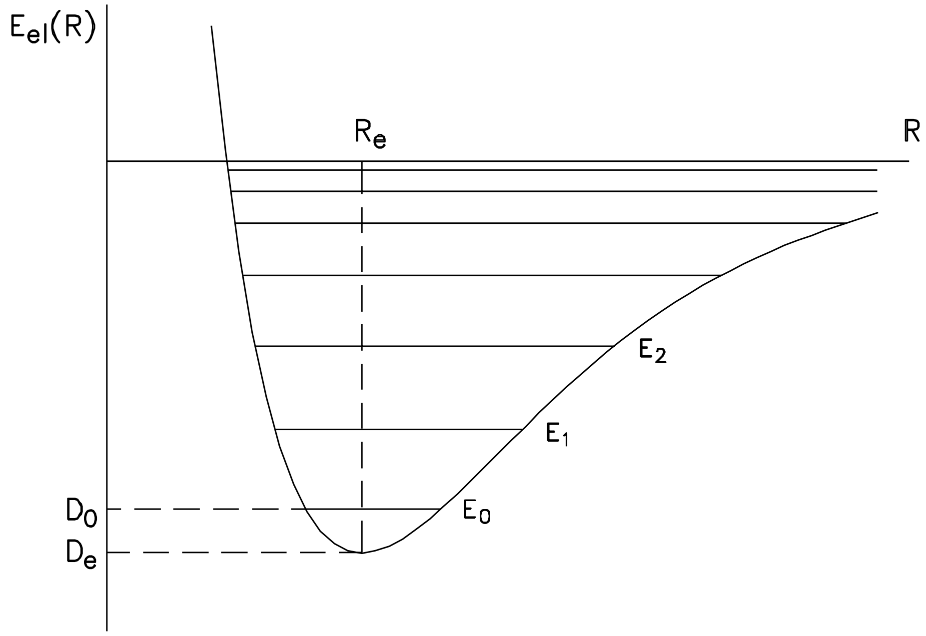
We zien dan dat de electronische energie $E_{\text{el}}(\boldsymbol{R})$ de (effectieve) potentiaal operator is voor de 'beweging' van de kernen.

N.B. Merk weer op dat de totale energie E verschilt van de electronische energie $E_{\text{el}}(\boldsymbol{R})$.

Samengevat: na toepassing van de Born-Oppenheimer benadering krijgen we de electronische Schrödinger-vergelijking (7) en (8) voor vaste kern-posities $\boldsymbol{R}$. Lossen we deze op voor verschillende kernposities, dan krijgen we de functie $E_{\text{el}}(\boldsymbol{R})$ die de potentiaal vormt in de Schrödinger-vergelijking (11) en (12) voor de kern'beweging'. De kern'bewegingen' van een molecuul kunnen we onderscheiden in *translaties* en *rotaties* van het molecuul als geheel (hierbij veranderen niet de relatieve posities van de kernen) en *vibraties* (waarbij de afstanden tussen de kernen veranderen).

Voorbeeld: het H_2 *molecuul*

De electronische energie $E_{\text{el}}(\boldsymbol{R})$ is een functie van de afstand R tussen de H-kernen.



Hierin komt een diep minimum voor tengevolge van de chemische (covalente) binding. De kernen staan niet stil, maar vibreren rond de evenwichtsafstand R_e. De totale energie in de grondtoestand is E_0; de hogere vibratie-niveaus zijn E_1, E_2, etc. (vergelijk de harmonische oscillator). De nulpunts-energie tengevolge van deze vibratie bepaalt het verschil tussen de gemeten dissociatie-energie D_0 en de putdiepte D_e. De overgangen tussen de vibratie-niveaus kan men meten met infrarood- (in dit geval niet omdat in H_2 deze overgangen verboden zijn) of met Raman-spectroscopie.

Het gebruik van symmetrie bij de berekening van integralen

Eén-dimensionaal

Beschouw een functie $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$, waarvoor geldt $f(-x) = -f(x)$, bijvoorbeeld

$$\begin{aligned} f(x) &= x \\ f(x) &= \sin x \\ f(x) &= x \exp(-x^2). \end{aligned}$$

Zo'n functie heet antisymmetrisch of oneven ten opzichte van $x = 0$ en heeft de volgende eigenschap

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 0.$$

Bewijs

Splits de integraal eerst in twee stukken

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx &= \int_{-\infty}^{0} f(x)dx + \int_{0}^{\infty} f(x)dx = \\ &= \int_{-\infty}^{0} -f(-x)dx + \int_{0}^{\infty} f(x)dx. \end{aligned}$$

en ga in de eerste term van het rechter lid over op de nieuwe integratie variabele $x' = -x$. Door verder gebruik te maken van

$$\begin{aligned} dx &= -dx' \\ x = 0 &\quad \longleftrightarrow \quad x' = 0 \\ x = -\infty &\quad \longleftrightarrow \quad x' = \infty \end{aligned}$$

volgt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx &= \int_{+\infty}^{0} f(x')dx' + \int_{0}^{\infty} f(x)dx = \\ &= -\int_{0}^{\infty} f(x')dx' + \int_{0}^{\infty} f(x)dx = 0 \qquad \text{Q.E.D.} \end{aligned}$$

Voor een eindig integratie interval $[-a, a]$ kan op dezelfde manier als boven afgeleid worden dat

$$\int_{-a}^{a} f(x)dx = 0.$$

We merken op dat voor een even functie g, met $g(x) = g(-x)$, geldt

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)dx = \int_{-\infty}^{0} g(x)dx + \int_{0}^{\infty} g(x)dx = 2\int_{0}^{\infty} g(x)dx$$

en dit is in het algemeen ongelijk aan 0.

Produktfuncties

Zijn f en g antisymmetrische functies en w en z symmetrische functies, dan kunnen we van deze functies produkten vormen, die zelf ook symmetrisch of antisymmetrisch zijn. We zetten deze produkten in een zogenaamde symmetrietabel.

	f	g	w	z
f	+	+	−	−
g	+	+	−	−
w	−	−	+	+
z	−	−	+	+

In deze tabel kan bijvoorbeeld worden afgelezen dat de produktfunctie fw antisymmetrisch is

$$f(-x)w(-x) = -f(x)w(x)$$

zodat

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)w(x)dx = 0.$$

Drie-dimensionaal

Zij $F : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ een functie die antisymmetrisch is in één van de variabelen, bijvoorbeeld

$$F(x, y, z) = y \exp[-r] = y \exp[-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}].$$

Deze functie is antisymmetrisch (oneven) in y omdat

$$F(x,-y,z) = -F(x,y,z).$$

Bij integratie van F over de hele ruimte is de integratievolgorde willekeurig, dus

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx\, F(x,y,z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy\, F(x,y,z).$$

Integreer nu eerst over die variabele waarvoor de functie antisymmetrisch is

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(x,y,z)dxdydz &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty} F(x,y,z)dy\right] dxdz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} 0\; dxdz = 0.\end{aligned}$$

Uit het voorgaande blijkt dat de ruimte-integraal over een drie-dimensionale functie nul oplevert wanneer deze functie antisymmetrisch is in tenminste één van de integratie variabelen.

Toepassing

We maken een symmetrietabel voor s en p orbitals (zie tabel 3.1, Karplus & Porter blz. 124 voor de vorm van deze functies). Hierbij worden de volgende definities gebruikt:

$$\begin{aligned} f(r) &= N_1 \exp(-Zr/a_0) \\ g(r) &= N_2(Z/a_0)\exp(-Zr/2a_0). \end{aligned}$$

		$x \to -x$	$y \to -y$	$z \to -z$
$1s$	$f(r)$	$+$	$+$	$+$
$2p_x$	$xg(r)$	$-$	$+$	$+$
$2p_y$	$yg(r)$	$+$	$-$	$+$
$2p_z$	$zg(r)$	$+$	$+$	$-$

Uit deze tabel kan worden afgeleid dat het produkt van twee verschillende orbitals altijd oneven is in tenminste één van de coördinaten x, y of z. De bijbehorende ruimte-integralen zijn daarom gelijk aan nul. Als voorbeeld beschouwen we de produktfunctie $1s2p_z$ die oneven is in z. Door eerst te integreren over z vinden we

$$\langle\, 1s \mid 2p_z \,\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty} 1s(x,y,z)2p_z(x,y,z)dz\right] dydx = 0.$$

We hebben hiermee een gedeelte van de bekende orthogonaliteitsrelatie voor s en p orbitals bewezen met behulp van een symmetriebeschouwing. Het is voorts eenvoudig in te zien dat het kwadraat van een orbital altijd even is in x, y en z. De bijbehorende integraal is daardoor in het algemeen ongelijk aan nul, in overeenstemming met het bekende gegeven dat

$$\langle\, 1s \mid 1s \,\rangle = \langle\, 2p_x \mid 2p_x \,\rangle = \langle\, 2p_y \mid 2p_y \,\rangle = \langle\, 2p_z \mid 2p_z \,\rangle = 1.$$

Symmetrie van de hamiltoniaan en de golffunctie

Spiegeling ten opzichte van het xz-vlak

Fig.1 H_2^+*-molecuul met kernen* A *en* B *en elektron* e*. Alleen het elektron wordt gespiegeld.*

Beschouw een elektron in het veld van twee vastgeprikte kernen A en B met lading $+Z$. Voor $Z = +1$ is dit een H_2^+-molecuul. De één-elektron hamiltoniaan wordt gegeven door

$$h\Big(x, y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\Big) = -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{Z}{\mid \vec{r} - \vec{r}_A \mid} - \frac{Z}{\mid \vec{r} - \vec{r}_B \mid}.$$

Hierbij is $\vec{r} = (x, y, z)$ de plaatsvector van het elektron. De kernen A en B liggen op de y-as, op gelijke afstand van de oorsprong zodat $\vec{r}_A = -\vec{r}_B$.
Spiegel het elektron ten opzichte van het xz-vlak ($y \to -y$, zie Fig. 1) en laat de kernen op hun plaats. We laten zien dat de hamiltoniaan hierdoor niet verandert:

$$\boxed{h\Big(x, -y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial(-y)}, \frac{\partial}{\partial z}\Big) = h\Big(x, y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\Big).}$$

Met andere woorden, de hamiltoniaan is even ten opzichte van de beschreven spiegeling.

Bewijs

Met behulp van

$$h\Big(x, -y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial(-y)}, \frac{\partial}{\partial z}\Big) = -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial(-y)^2} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{Z}{\mid \vec{r}\,' - \vec{r}_A \mid} - \frac{Z}{\mid \vec{r}\,' - \vec{r}_B \mid}$$

en de vergelijkingen

$$\begin{aligned} &\mid \vec{r}\,' - \vec{r}_A \mid = \mid \vec{r} - \vec{r}_B \mid \qquad \big(\vec{r}\,' = (x, -y, z)\big), \\ &\mid \vec{r}\,' - \vec{r}_B \mid = \mid \vec{r} - \vec{r}_A \mid \qquad , \\ &\frac{\partial}{\partial(-y)} = -\frac{\partial}{\partial y} \Longrightarrow \frac{\partial^2}{\partial(-y)^2} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \end{aligned}$$

volgt

$$h\Big(x,-y,z,\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial(-y)},\frac{\partial}{\partial z}\Big) = -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{Z}{\mid \vec{r}-\vec{r}_B \mid} - \frac{Z}{\mid \vec{r}-\vec{r}_A \mid}$$
$$= h\Big(x,y,z,\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\Big) \qquad \text{Q.E.D.}$$

Vanwege deze symmetrie eigenschap is de kans om het elektron op plaats $\vec{r}=(x,y,z)$ aan te treffen even groot als de kans op plaats $\vec{r}'=(x,-y,z)$. De waarschijnlijkheidsverdeling $\mid\psi(x,y,z)\mid^2$ van het elektron moet daarom voldoen aan

$$\mid\psi(x,-y,z)\mid^2 = \mid\psi(x,y,z)\mid^2 \qquad \text{(even in } y\text{)}.$$

Als de golffunctie reëel is, d.w.z. $\psi^*=\psi$, volgt hieruit dat

$$\psi(x,-y,z)^2 = \psi(x,y,z)^2$$

zodat

$$\boxed{\psi(x,-y,z) = +\psi(x,y,z) \quad \text{of} \quad \psi(x,-y,z) = -\psi(x,y,z).}$$

Deze eigenschap blijkt ook te gelden voor complexe golffuncties, waarvoor in het algemeen $\psi^* \neq \psi$. Het bewijs is echter gecompliceerder dan voor reële golffuncties en valt buiten het bestek van dit college. Samengevat geldt dus dat de één-elektron golffunctie $\psi(x,y,z)$ even of oneven in y moet zijn wanneer de hamiltoniaan even is ten opzichte van spiegeling in het xz-vlak
$(y\to -y)$.

Spiegeling ten opzichte van yz-vlak

Het is eenvoudig na te gaan dat de hamiltoniaan uit de voorgaande paragraaf ook even is bij spiegeling ten opzichte van het yz-vlak, dat wil zeggen

$$\boxed{h\Big(-x, y, z, \frac{\partial}{\partial(-x)}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\Big) = h\Big(x, y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\Big)}$$

en dat hieruit volgt dat de golffunctie ψ even of oneven moet zijn in x, dus

$$\boxed{\psi(-x, y, z) = +\psi(x, y, z) \text{ of } \psi(-x, y, z) = -\psi(x, y, z).}$$

Spiegeling ten opzichte van xy-vlak

Bij spiegeling ten opzichte van het xy-vlak vinden we een analoog resultaat:

$$\boxed{h\Big(x, y, -z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial(-z)}\Big) = h\Big(x, y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\Big)}$$

en

$$\boxed{\psi(x, y, -z) = +\psi(x, y, z) \text{ of } \psi(x, y, -z) = -\psi(x, y, z).}$$

Symmetrietypen

Er zijn verschillende typen golffuncties mogelijk, welke zich van elkaar onderscheiden door een verschillend symmetriegedrag bij tenminste één van de drie genoemde spiegelingen ten opzichte van een vlak. Per spiegeling zijn er twee typen golffuncties (even en oneven). Het totaal aantal symmetrietypen bedraag daarom $2 \times 2 \times 2 = 8$. In de volgende symmetrietabel zijn alle mogelijkheden op een rijtje gezet.

Symmetrietype	$x \to -x$	$y \to -y$	$z \to -z$
ψ_a	$+$	$+$	$+$
ψ_b	$+$	$+$	$-$
ψ_c	$+$	$-$	$+$
ψ_d	$+$	$-$	$-$
ψ_e	$-$	$+$	$+$
ψ_f	$-$	$+$	$-$
ψ_g	$-$	$-$	$+$
ψ_h	$-$	$-$	$-$

Uit deze tabel is bijvoorbeeld af te lezen dat type ψ_f de volgende eigenschappen heeft

$$\psi_f(-x, y, z) = -\psi_f(x, y, z) \; ; \; \psi_f(x, -y, z) = +\psi_f(x, y, z) \; ; \; \psi_f(x, y, -z) = -\psi_f(x, y, z).$$

Gebruik van symmetrie bij het kiezen van een proefgolffunctie

Wanneer we de exacte golffunctie $\psi(x,y,z)$ willen benaderen met een proefgolffunctie

$$\widetilde{\psi}(x,y,z) = c_1\phi_1(x,y,z) + c_2\phi_2(x,y,z) + \ldots,$$

dan is het handig om alle functies ϕ_i van hetzelfde symmetrietype te kiezen. Het symmetrietype van de proefgolffunctie ligt dan vast. Een lineaire combinatie van functies met verschillende symmetrie blijkt niet mogelijk te zijn. Anders gezegd, functies van een verschillend symmetrietype mengen niet. We lichten dit toe in het volgende voorbeeld.

Fig.2 Bij spiegeling in het xz-vlak gaat een AO op kern A *over in een AO op kern* B.

Beschouw een $1s$-orbital

$$1s_A(\vec{r}\,) = 1s\,(|\,\vec{r} - \vec{r}_A\,|)$$

op kern A van een H_2^+-molecuul. In Fig. 2 is deze Atomic Orbital (AO) getekend als functie van y voor $x = 0$ en $z = 0$. Na spiegeling ten opzichte van het xz-vlak $(y \rightarrow -y)$ krijgen we een nieuwe gelijksoortige AO op kern B, zoals blijkt uit Fig. 2 en

$$1s_A(x,-y,z) = 1s_A(\vec{r}\,') = 1s(|\,\vec{r}\,' - \vec{r}_A\,|) = 1s(|\,\vec{r} - \vec{r}_B\,|) = 1s_B(\vec{r}\,) = 1s_B(x,y,z).$$

Hieruit volgt dat de functies $1s_A$ en $1s_B$ niet even of oneven zijn in y.

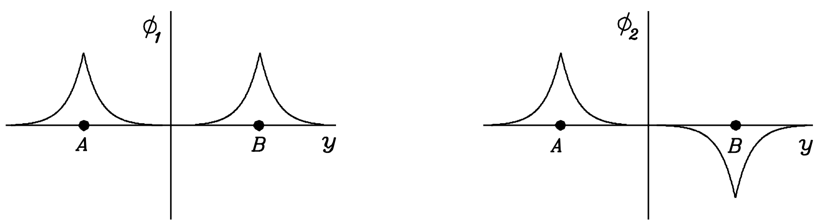


Fig.3 Even en oneven SO als functie van y voor $(x = 0$ *en* $z = 0)$.

Wanneer we plus en min combinaties nemen van $1s_A$ en $1s_B$, krijgen we zogenaamde Symmetry Orbitals (SO's, zie Fig. 3)

$$\phi_1(\vec{r}\,) = 1s_A(\vec{r}\,) + 1s_B(\vec{r}\,)$$

en

$$\phi_2(\vec{r}\,) = 1s_A(\vec{r}\,) - 1s_B(\vec{r}\,).$$

De SO ϕ_1 is even in y:

$$\phi_1(x,-y,z) = 1s_A(x,-y,z) + 1s_B(x,-y,z) = 1s_B(x,y,z) + 1s_A(x,y,z) = +\phi_1(x,y,z).$$

De SO ϕ_2 is oneven in y:

$$\phi_2(x,-y,z) = 1s_A(x,-y,z) - 1s_B(x,-y,z) = 1s_B(x,y,z) - 1s_A(x,y,z) = -\phi_2(x,y,z).$$

Kies als proefgolffunctie

$$\widetilde{\psi}(\vec{r}) = c_1\phi_1(\vec{r}) + c_2\phi_2(\vec{r}).$$

Minimalisatie van de energie levert het seculiere probleem

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

met integralen

$$S_{ij} = \langle\, \phi_i \mid \phi_j \,\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \phi_i(x,y,z)\phi_j(x,y,z)$$

en

$$H_{ij} = \langle\, \phi_i \mid h \mid \phi_j \,\rangle = \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \phi_i(x,y,z) h\left(x,y,z,\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)\ \phi_j(x,y,z).$$

Integranden met ϕ_i en ϕ_j van een verschillend symmetrie type zijn (in dit voorbeeld) oneven in y. De bijbehorende integralen zijn daarom nul (eerst integreren over y). Bijvoorbeeld

$$\phi_1(x,-y,z)\phi_2(x,-y,z) = -\phi_1(x,y,z)\phi_2(x,y,z) \Longrightarrow \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dy\ \phi_1(x,y,z)\phi_2(x,y,z) = 0 \Longrightarrow S_{12} = S_{21} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dz \cdot 0 = 0$$

en

$$\phi_1(x,-y,z)h\left(x,-y,z,\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial(-y)},\frac{\partial}{\partial z}\right)\phi_2(x,-y,z) =$$
$$= -\phi_1(x,y,z)h\left(x,y,z,\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)\phi_2(x,y,z) \Longrightarrow$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy\ \phi_1(x,y,z)h\left(x,y,z,\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)\phi_2(x,y,z) = 0 \Longrightarrow H_{12} = H_{21} = 0.$$

Integralen met ϕ_i en ϕ_j van hetzelfde symmetrietype hebben een even integrand (in x, y en z) en zijn in het algemeen ongelijk aan nul. Het seculiere probleem blokt nu uit

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} - \epsilon S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Nul stellen van de determinant levert de energieën

$$\epsilon_1 = \frac{H_{11}}{S_{11}} \qquad \text{en} \qquad \epsilon_2 = \frac{H_{22}}{S_{22}}.$$

Door ϵ_1 en ϵ_2 te substitueren in de seculiere vergelijkingen vinden we de bijbehorende Molecular Orbitals (MO's)

$$\widetilde{\psi}_1 = c_1\phi_1 \qquad (c_2 = 0) \qquad \text{en} \qquad \widetilde{\psi}_2 = c_2\phi_2 \qquad (c_1 = 0).$$

Een lineaire combinatie van ϕ_1 en ϕ_2 is dus inderdaad niet mogelijk!

Werkcollege Chemische Binding

1. Bekijk een H-atoom in een constant homogeen electrisch veld F in de x-richting. De totale Hamiltoniaan van dit systeem is (in atomaire eenheden).

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} + F \cdot x$$

a. Bereken met behulp van de *lineaire variatiemethode* de energie van de *grondtoestand* van dit systeem, uitgaande van de basisfuncties: $\phi_1 = 1s$ en $\phi_2 = 2p_x$. Deze functies, zijn de eigenfuncties van het *vrije* H-atoom, met eigenwaarden: $E_1 = -\frac{1}{2}$ en $E_2 = -\frac{1}{8}$ (atomaire eenheden).

$$\begin{aligned} 1s(\vec{r}) &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r} \\ 2p_x(\vec{r}) &= \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} x e^{-\frac{1}{2}r}. \end{aligned}$$

Ze zijn genormeerd en orthogonaal.
De benodigde integralen moeten zo sterk mogelijk worden vereenvoudigd o.a. met behulp van symmetrie. Gebruik de radiële integralen

$$\int_0^\infty e^{-\beta r} r^n dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

Bij deze energieberekening kan men aannemen dat de veldsterkte F klein is en dat de kwadratische vergelijking

$$(\varepsilon + a)(\varepsilon + b) = \delta$$

voor kleine δ de volgende benaderde oplossingen heeft:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= -a - \frac{\delta}{a-b} \\ \varepsilon_2 &= -b + \frac{\delta}{a-b} \end{aligned}$$

b. Wat is de energieverlaging t.o.v. het vrije H-atoom in de grondtoestand?

c. Hoe ziet de gepolariseerde grondtoestandsgolffunctie er (kwalitatief) uit?

2. Voor een systeem van 3 elektronen in 3 verschillende ruimte-orbitals, φ_1, φ_2 en φ_3, bekijken we de volgende twee golffuncties:

$$\begin{aligned} \psi_I = 2\,| & \varphi_1\,\alpha\,(1) \quad \varphi_2\,\alpha\,(2) \quad \varphi_3\,\beta\,(3)\,| \\ -\,| & \varphi_1\,\alpha\,(1) \quad \varphi_2\,\beta\,(2) \quad \varphi_3\,\alpha\,(3)\,| \\ -\,| & \varphi_1\,\beta\,(1) \quad \varphi_2\,\alpha\,(2) \quad \varphi_3\,\alpha\,(3)\,| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{II} \;=\; | & \varphi_1\,\alpha\,(1) \quad \varphi_2\,\beta\,(2) \quad \varphi_3\,\alpha\,(3)\,| \\ -\,| & \varphi_1\,\beta\,(1) \quad \varphi_2\,\alpha\,(2) \quad \varphi_3\,\alpha\,(3)\,| \end{aligned}$$

Dit zijn lineaire combinaties van determinant-functies (die tevens spin-eigenfuncties zijn met $S = \frac{1}{2}$). Bewijs dat van ψ_I en ψ_{II} slechts *één enkele determinant-functie* overblijft wanneer de ruimte-orbitals φ_1 en φ_2 identiek zijn: $\varphi_1 \equiv \varphi_2$. Welke determinant-functie is dit en wat wordt de coëfficiënt?

3. Karplus & Porter: 4.3.

4. Een willekeurig molecuul heeft n electronen, lading $-e$, positie $\vec{r}_i$ (t.o.v. een bepaalde oorsprong), N kernen, lading $Z_\alpha e$, positie $\vec{R}_\alpha$ (dezelfde oorsprong). De dipoolmomentoperator wordt gegeven door

$$\vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^{N} Z_\alpha\, e\, \vec{R}_\alpha - \sum_{i=1}^{n} e\, \vec{r}_i.$$

We verplaatsen nu de oorsprong met een constante $\vec{R}$. Dit geeft een dipoolmoment operator $\vec{\mu}'$.

a. Laat zien dat de verwachtingswaarde van het dipoolmoment niet verandert, door de verplaatsing van de oorsprong dan en alleen dan wanneer het molecuul neutraal is. Dus

$$\langle \vec{\mu}' \rangle = \langle \vec{\mu} \rangle \qquad \Longleftrightarrow \qquad \sum_{\alpha=1}^{N} Z_\alpha = n.$$

b. Iemand vertelt je dat de dipool van cyanide CN^- wijst van N naar C; is dit waar?

5. Karplus & Porter: 5.6.

6. a. Laat zien dat de genormeerde VB functie voor H_2 wordt gegeven door vgl. 5.80 (Karplus & Porter), wanneer overlap *niet* wordt verwaarloosd.
   b. Leid de interactie energie, vgl. 5.81, af.
   (Hint: verwisseling van labels van integratie variabelen veranderen de waarde van een integraal niet.)
   c. Bewijs dat de VB functie ψ^+ tot een singlet leidt. Maak gebruik van het feit dat de gehele (ruimte èn spin) functie voor electronen anti-symmetrisch is ten opzichte van verwisseling van electronen (Pauli-principe).
   d. Welke spinfuncties kunnen bij ψ^- horen om aan het Pauli-principe te voldoen? Wat is de multipliciteit?

7. a. Neem aan dat de grondtoestandsfunctie van H_2 geschreven kan worden als produkt van 1-electron functies:

$$\psi(1,2) = \phi(1)\ \phi(2).$$

   Maak aannemelijk dat de effectieve 1-electron Hamiltoniaan $h_e(1)$ van electron 1 in het veld van de nucleï en het gemiddelde veld van het andere electron wordt gegeven door

$$h_e(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \int \phi(2)\frac{1}{r_{12}}\phi(2)\mathrm{d}V_2 \qquad \text{(atomaire eenheden).}$$

   Wat is de uitdrukking voor $h_e(2)$?
   Orbital-energieën worden als volgt gedefiniëerd

$$\varepsilon_\phi = \langle \phi(1) \mid h_e(1) \mid \phi(1) \rangle \qquad \text{(Karplus \& Porter, 5.92).}$$

   Noem de energie van de grondtoestand E. Geldt $E = 2\varepsilon_\phi$?
   b. Neem als trialfunctie $\phi = C_A 1s_A + C_B 1s_B$ met $1s_A$ en $1s_B$ genormeerd.

   Bepaal de optimale ϕ en de verwachtingswaarde van $h_e(1)$ met behulp van de seculiere vergelijkingen. Reken de integralen over atomaire orbitalen niet uit maar gebruik symbolen als h_{AB} en S_{AB}. (Maak gebruik van het gelijksoortig zijn van $1s_A$ en $1s_B$.)

c. Als ϕ wordt gegeven door

$$\phi = (2 + 2S_{AB})^{-\frac{1}{2}} \; [1s_A + 1s_B]$$

geef dan een uitdrukking voor $h_e(1)$ uit onderdeel a in termen van $1s_A$ en $1s_B$.

8. a. In principe zouden we in een MO configuratie interactie berekening ook enkel aangeslagen toestanden moeten meenemen. Geef aan waarom integralen

$$\langle \psi_i \mid H \mid \psi_j \rangle \qquad i = 1, 2 \;\; j = 3, 4 \qquad \text{(Karplus \& Porter 5.99-5.101)}$$

nul opleveren. (Denk aan de symmetrie van MO's (5.90, 5.91) t.o.v. het middelpunt van het H_2 molecuul; merk op dat de hamiltoniaan symmetrisch is.)

b. Een algemene configuratie interactie trialfunctie voor de grondtoestand wordt gegeven door:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4.$$

Geef aan waarom (het ruimtedeel van) deze functie reduceert tot ψ_{MO}, Karplus & Porter, 5.119. Denk aan de seculiere vgl., gebruik het resultaat van a.

9. Karplus & Porter: 5.33.

10. a. Karplus & Porter: 6.1.

b. Karplus & Porter: 6.2.

11. Karplus & Porter: 6.49.

12. In het molecuul LiH bekijken we alleen de 2 valentie-electronen, uitgaande van 1 valentie orbital per atoom (Li: atoomnummer = 3).

a. Schrijf de *bonding* en de *anti-bonding* MO's op in termen van atomaire valentie orbitals. Wat kan men zeggen van het teken en van de relatieve grootte van de verschillende coëfficiënten als men weet dat het dipoolmoment van LiH overeenkomt met $\mathrm{Li}^{\delta+}\mathrm{H}^{\delta-}$? Bereken de verhouding van de coëfficiënten. (Gegevens: R_e = 1.5853 Å, μ = 5.882 D.)

b. Schrijf in het MO-formalisme de golffunctie op voor de *grondtoestand* van LiH in de vorm van een Slater-determinant. Wat is het totale spin quantumgetal behorende bij deze golffunctie?

c. Schrijf ook in het MO-formalisme de golffunctie op voor de laagste *triplet* toestand van LiH (alleen de component met maximale M_s). Schrijf deze golffunctie ook als Slater-determinant.

d. Schrijf de *covalente* VB golffunctie voor de grondtoestand op. Verbeter dit model door toevoeging van ionaire toestand(en). (Welke?) Bereken de verhouding van coëfficiënten (zie bovenstaande gegevens).

e. Schrijf de VB golffunctie op voor de *covalente triplet-toestand* van LiH. Bewijs dat deze functie *identiek* is met de MO-functie onder c.

13. a. Karplus & Porter: 6.12.

    b. Karplus & Porter: 6.13.

    N.B. Neem voor de bindingshoek $\vartheta = 106°$.

14. Veronderstel dat het molecuul H_2O een bindingshoek heeft van $\vartheta = 106°$; dan geldt precies:

$$\cos\frac{1}{2}\vartheta = \frac{3}{5} \qquad \sin\frac{1}{2}\vartheta = \frac{4}{5}.$$

De beide bindingselectronen van zuurstof bevinden zich in *twee equivalente* hybride orbitals, die onderling orthogonaal zijn.

a. Reken de golffuncties van deze hybride-orbitals uit (ongenormeerd).

b. Veronderstel dat beide lone pairs in twee *equivalente* hybriden zitten (gelegen in het xz-vlak). Deze hybriden zijn orthogonaal op de hybriden uit a. en ook onderling orthogonaal.

Bereken deze hybride orbitals (ongenormeerd).

15. Karplus & Porter: 6.14.

16. Karplus & Porter: 6.31.

17. Het methyleen-biradicaal CH_2 heeft in de laagste singlet toestand een bindingshoek HCH = 90°. Bespreek de electronenstructuur en de gelokaliseerde bindingen in dit radicaal. Verklaar waarom de laagste triplet toestand niet dezelfde structuur heeft. Deze is namelijk lineair (HCH = 180°). Bespreek ook van deze triplet toestand de electronenstructuur.

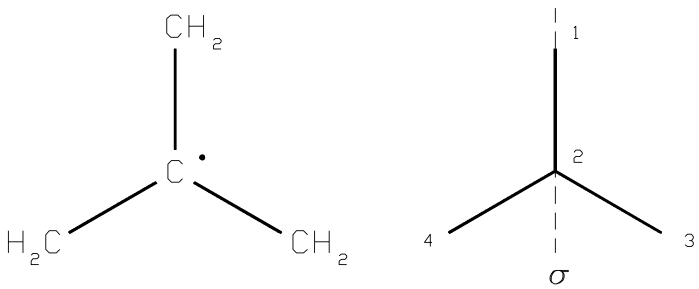
18. a. Beschrijf op grond van het gelokaliseerde bindingsmodel (hybridisatie) de bindingen in BeH_n, BH_m.

    Wat zijn de meest waarschijnlijke n en m? Wat is de geometrie (bindingshoeken).

    b. Karplus & Porter: 6.26.

    c. Beschrijf de binding in BeH_n op grond van het gedelokaliseerde MO-model. Schrijf de symmetrie-orbitals op en geeft een MO schema. Geef de Slater determinant voor de grondtoestand van het molecuul. Wat is de relatie met het gelokaliseerde model. (Hint: een rij/kolom bij een andere rij/kolom optellen verandert de waarde van een determinant niet.)

19. We beschrijven de π-electronen in het molecuul $C(CH_2)_3$ (zie tekening) met behulp van de Hückel methode. Het geconjugeerde systeem in dit molecuul omvat alle 4 de koolstofatomen.



    a. Bereken de energieën voor alle π-MO's in dit molecuul in termen van de Hückel parameters α en β. Maak hierbij gebruik van *het getekende spiegelvlak* σ.

    b. Geef van één van de π-MO's (u mag zelf kiezen welke) de LCAO-coëfficiënten.

    c. Bereken ook van een tweede π-MO (eveneens naar keuze) de LCAO-coëfficiënten.

20. Karplus & Porter: 6.47.

Opgave 1.4

In opgave 1 van het werkcollege hebben we het H-atoom in een electrisch veld behandeld met behulp van de lineaire variatiemethode. Hier behandelen we hetzelfde probleem met behulp van storingsrekening. De ongestoorde operator $H^{(0)}$ is gedefinieerd als

$$H^{(0)} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} ,$$

de storing als

$$H^{(1)} = Fx .$$

Neem aan dat de enige aangeslagen toestand van het H-atoom de toestand met $n = 2$ is, d.w.z. de $2s$, $2p_x$, $2p_y$ en $2p_z$ functies.

a. Bereken de eerste en tweede orde correcties op de energie van de $1s$ grondtoestand. Laat zien met gebruik van de symmetrie dat de eerste orde correctie nul is en dat alleen de $2p_x$ functie een tweede orde bijdrage levert.
b. Geef de resulterende formule voor de polarizeerbaarheid α en werk deze verder uit met behulp van de gegevens uit opgave 1.
c. Bereken ook de eerste orde correctie op de $1s$ golffunctie en vergelijk de resulterende totale golffunctie met die uit opgave 1c.
d. Bereken met behulp van deze golffunctie het dipoolmoment van het gepolarizeerde atoom, als functie van de veldsterkte F.

Opgave 1.5

a. Laat zien dat de dipool-dipool-wisselwerkingsenergie, gegeven door de laatste term in formule (1.26) of door formule (1.28), ook kan worden geschreven als:

$$E_{\text{dip-dip}} = \frac{\mu^A \mu^B}{\kappa_0 R^3} \left[\sin\theta_A \sin\theta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B) - 2\cos\theta_A \cos\theta_B \right]$$

waarbij θ_A en φ_A, respectievelijk θ_B en φ_B, de richtingen van de dipolen $\boldsymbol{\mu}^A$ en $\boldsymbol{\mu}^B$ in bolcoördinaten weergeven (in het assenstelsel van figuur 1, waarbij de z-as langs de verbindingsvector $\boldsymbol{R}$ ligt). $\mu^A = |\boldsymbol{\mu}^A|$ en $\mu^B = |\boldsymbol{\mu}^B|$ zijn de grootten van de dipolen.

b. Ga na dat de resultaten in figuur 2 goed zijn.

Opgave 1.6

Laat zien, met behulp van de formule in opgave 1.5, dat de dipool-dipool-wisselwerkingsenergie uitmiddelt wanneer de moleculen A en B (onafhankelijk van elkaar) vrij roteren.

Aanwijzing: integreer de formule uit opgave 1.5 over de bolcoördinaten θ_A en φ_A en over θ_B en φ_B. Let op: het volume-element in bolcoördinaten is: $\sin\theta d\theta d\varphi$, θ loopt van 0 tot π, φ van 0 tot 2π.

Opgave 1.7 Waterstofbinding

De elektrostatische dipool-dipool-wisselwerking tussen twee HF-moleculen kunnen we schrijven, zoals in opgave 1.5, als functie van de hoeken θ_A en φ_A, respectievelijk θ_B en φ_B, die de richtingen van de HF-moleculen A en B vastleggen ten opzichte van het assenstelsel in figuur 1. Wanneer we nu aannemen dat het molecule A precies langs de z-as ligt, zie figuur 3a, dan geldt dat $\theta_A = 0$, en kunnen we ook $\varphi_A = \varphi_B = 0$ stellen (want zij zijn onbepaald). De dipool-dipool-wisselwerkingsenergie wordt dan eenvoudig:

$$E_{\mathrm{dip-dip}} = \frac{\mu^A \mu^B}{\kappa_0 R^3} \left(-2\cos\theta_B\right) .$$

Onder dezelfde aannamen geldt voor de dipool-quadrupool-wisselwerkingsenergie (zie H. Margenau en N.R. Kestner, *Theory of intermolecular forces*, Pergamon, Oxford, 1969):

$$E_{\mathrm{dip-quad}} = \frac{3}{2\kappa_0 R^4}\left[Q^A\mu^B(-2\cos\theta_B) - \mu^A Q^B(1-3\cos^2\theta_B)\right]$$

en voor de quadrupool-quadrupool-wisselwerkingsenergie:

$$E_{\mathrm{quad-quad}} = \frac{3Q^A Q^B}{\kappa_0 R^5}\left[3\cos^2\theta_B - 1\right]$$

waarbij de quadrupoolmomenten worden aangegeven met Q^A en Q^B.

Als de waarden voor het dipoolmoment van HF ($\mu^A = \mu^B = 0.61 \cdot 10^{-29} C$ m), het quadrupoolmoment van HF ($Q^A = Q^B = 0.79 \cdot 10^{-39} C$ m^2) en de evenwichtsafstand ($R = R_{\mathrm{ev}} = 0.275$ nm) bekend zijn, bereken dan de evenwichtswaarde van de hoek θ_B, dat wil zeggen: de waarde van θ_B waarbij de som van $E_{\mathrm{dip-dip}}$, $E_{\mathrm{dip-quad}}$ en $E_{\mathrm{quad-quad}}$ minimaal is.

Ga na dat deze hoek goed overeenkomt met de gemeten hoek $\theta_B = 65°$. De 'chemische' verklaring van deze structuur voor het HF-dimeer is dat er een waterstofbinding gevormd wordt tussen het H-atoom van molecuul A en een lone pair van molecuul B. We zien hier dat deze structuur kan worden verklaard met behulp van electrostatische interacties.