Aantekeningen bij het college Chemische Binding II van dr. ir. G.C. Groenenboom

G.W.M. Vissers en M.C.G.N. van Vroonhoven

10 december 2001

1 Voorwoord

Deze aantekeningen vormen een kort overzicht van de stof zoals die in het college Chemische Binding II behandeld is. In dit stukje wordt de stof van Chemische Binding I bekend verondersteld, met name begrippen als vector, operator, en direct product. Zoals gezegd is dit geen uitgebreide behandeling van de gehele stof; voor verdere uitdieping van de chemie zie hoofdstuk 14 van Atkins. Een tamelijk goede beschrijving van het gebruik van symmetrie kun je vinden in hoofdstuk 15 in hetzelfde boek. Vragen of opmerkingen over deze aantekeningen zijn altijd welkom, het liefst via email op *vissers@theochem.kun.nl*.

2 De Dirac delta functie

De Dirac delta functie $\delta(x)$ is een generalisatie van de Kronecker delta naar een functie met een continue index. Zoals voor een Kronecker delta δ_{ij} geldt dat

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0 \quad \text{als } i \neq j, \\ \sum_i \delta_{ij} &= 1, \end{aligned}$$

zo geldt voor de Dirac delta functie:

$$\begin{aligned} \delta(x) &\equiv 0 \quad \text{als} \quad x \neq 0 \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \mathrm{d}x &\equiv 1. \end{aligned}$$

De Dirac delta functie is geen "echte", fysische functie. We kunnen hem echter wel voorstellen als een limiet naar een oneindig smalle functie, gecentreerd om $x = 0$, met een oppervlakte 1, bijvoorbeeld de driehoek

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon}(1 + \frac{x}{\epsilon}) & x > -\epsilon \\ \frac{1}{\epsilon}(1 - \frac{x}{\epsilon}) & x < \epsilon \\ 0 & \text{anders} \end{cases}, \tag{1}$$

voor een kleine, positieve ϵ. Als $f(x)$ een functie is die zich een beetje glad gedraagt rond $x = 0$, dan werkt de delta functie als een filter:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) \mathrm{d}x = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x) f(x) \mathrm{d}x = f(0) \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x) \mathrm{d}x = f(0).$$

De eerste stap geldt vanwege de eerste eigenschap van de Dirac delta functie, en de tweede stap is een benadering die willekeurig goed gemaakt kan worden door ϵ klein genoeg te maken. In de limiet voor $\epsilon \to 0$ is dit exact. Merk op dat vgl. (2) geheel analoog is aan het discrete geval waar we een Kronecker delta gebruiken:

$$\sum_i \delta_{ij} c_i = c_j. \tag{2}$$

Aangezien $\delta(x) = 0$ als $x \neq 0$ geldt ook dat $\delta(x - y) = 0$ als $x - y \neq 0$, ofwel als $x \neq y$. Dan kunnen we op dezelfde manier $f(x)$ dus op elk willeurig punt filteren (mits $f(x)$ zich niet al te bont gedraagt rond $x = y$):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y) f(x) \mathrm{d}x &= \int_{y-\epsilon}^{y+\epsilon} \delta(x - y) f(x) \mathrm{d}x \\ &= f(y) \int_{y-\epsilon}^{y+\epsilon} \delta(x - y) \mathrm{d}x \\ &= f(y) \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x') \mathrm{d}x' \\ &= f(y). \end{aligned} \tag{3}$$

Tenslotte merken we nog op dat een Dirac delta functie in 3 dimensies eenvoudig het product van drie één-dimensionale delta functies is:

$$\delta(\mathbf{r}) \equiv \delta(x)\delta(y)\delta(z) \tag{4}$$

3 Eén-elektron operatoren

Stel dat $\hat{A}_{tot}$ een operator is, die we kunnen schrijven als de som van operatoren die op maar één elektron werken:

$$\hat{A}_{tot} = \sum_i \hat{A}(i) = \hat{A} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{A} \otimes \ldots \otimes \hat{1} + \ldots + \hat{1} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{A}. \quad (5)$$

Uitschrijven van de verwachtingswaarde van een dergelijke operator voor een Slater-determinant, zou, als je dit term voor term met de hand zou doen, al snel een onmogelijke opgave worden. Immers, een slater-determinant voor n elektronen is de som van $n!$ produktfuncties, en de operator zelf van n één-elektron operatoren. De verwachtingswaarde (er van uit gaande dat de ϕ_i genormeerd en orthogonaal zijn)

$$\langle \hat{A}_{tot} \rangle = 1/n! \langle |\ \phi_1\ \phi_2\ \ldots\ \phi_n\ || \hat{A}_{tot} |\ \phi_1\ \phi_2\ \ldots\ \phi_n\ | \rangle, \quad (6)$$

bevat dus $N = n! \cdot n \cdot n!$ termen, wat voor twee elektronen nog wel te doen is ($N = 8$), voor drie elektronen al veel werk wordt ($N = 108$), en voor vier elektronen onwerkbaar is ($N = 2304$). Gelukkig is het allemaal niet zo erg als het er op het eerste gezicht uit ziet. Bekijk de verwachtingswaarde van de eerste term van $\hat{A}_{tot}$:

$$\langle \hat{A}(1) \rangle = 1/n! \langle |\ \phi_1\ \phi_2\ \ldots\ \phi_n\ || \hat{A} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{1} |\ \phi_1\ \phi_2\ \ldots\ \phi_n\ | \rangle. \quad (7)$$

Elk van de termen in de Slater-determinant ziet is het directe produkt van de spinorbitalen ϕ_i in een bepaalde volgorde $i_1, i_2 \ldots i_n$, zodat elk van de $(n!)^2$ termen uit vgl. 7 er uit ziet als

$$\begin{aligned} &\langle \phi_{i_1} \otimes \phi_{i_2} \otimes \ldots \otimes \phi_{i_n} | \hat{A} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{1} (\phi_{j_1} \otimes \phi_{j_2} \otimes \ldots \phi_{j_n}) \rangle \\ &= \langle \phi_{i_1} | \hat{A} \phi_{j_1} \rangle \langle \phi_{i_2} | \phi_{j_2} \rangle \ldots \langle \phi_{i_n} | \phi_{j_n} \rangle \\ &= \langle \phi_{i_1} | \hat{A} \phi_{j_1} \rangle \delta_{i_2 j_2} \ldots \delta_{i_n j_n}, \end{aligned} \quad (8)$$

zodat zo'n term alleen iets oplevert als $i_2 = j_2, \ldots, i_n = j_n$, waardoor automatisch ook geldt dat $i_1 = j_1$. Ofwel, de enige termen die bijdragen aan de verwachtingswaarde van $\hat{A}(1)$ zijn die waarbij de orbitaalvolgorde in de bra en in de ket hetzelfde is. Merk op dat hierdoor ook een eventueel minteken dat één zo'n orbitaalprodukt zou hebben wegvalt, omdat als het produkt in de bra een minteken heeft, de term in de ket dat ook heeft. Tenslotte bevat een Slater-determinant alle mogelijke volgordes $i_1, i_2, \ldots, i_n$. Bij elke

i_1 zijn er zijn er $(n-1)!$ combinaties van i_2 tot en met i_n, zodat de totale verwachtingswaarde van $\hat{A}(1)$ wordt:

$$
\begin{aligned}
&\langle \hat{A}(1) \rangle \\
&= 1/n! \sum_{i_1} \sum_{\substack{\text{combinaties} \\ i_2, \ldots i_n}} \langle \phi_{i_1} \otimes \phi_{i_2} \otimes \ldots \otimes \phi_{i_n} | \hat{A} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{1} (\phi_{i_1} \otimes \phi_{i_2} \otimes \ldots \phi_{i_n}) \rangle \\
&= 1/n! \sum_{i_1} \langle \phi_{i_1} | \hat{A} \phi_{i_1} \rangle (n-1)! \\
&= 1/n \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} \phi_i \rangle \qquad (9)
\end{aligned}
$$

Op precies dezelfde manier kunnen we afleiden dat ook $\langle \hat{A}(2) \rangle = \ldots = \langle \hat{A}(n) \rangle = 1/n \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} \phi_i \rangle$, zodat de verwachtingswaarde van $\hat{A}_{tot}$ wordt gegeven door

$$
\langle \hat{A}_{tot} \rangle = \sum_j \langle \hat{A}(j) \rangle = \sum_j 1/n \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} \phi_i \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} \phi_i \rangle, \qquad (10)
$$

wat toch een verrassend simpel resultaat is voor het probleem waarmee we begonnen.

4 Elektronen dichtheid

Voor een systeem met een elektron in een genormeerde orbitaal χ (alleen het baandeel) wordt de elektronendichtheid gegeven door

$$
\rho(\mathbf{r}) = |\chi(\mathbf{r})|^2. \qquad (11)
$$

De ladingsdichtheid is dan het product van de lading van een elektron ($-e = -1$ in atomic units) en de elektronendichtheid. Voor twee elektronen heeft $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ ook een betekenis: het is de kans dat elektron 1 op positie $\mathbf{r}_1$ gevonden wordt, en tegelijk elektron 2 op $\mathbf{r}_2$. De kans om elektron 1 te vinden op $\mathbf{r}$, onafhankelijk van de positie van elektron 2, wordt dan gevonden door te integreren over alle mogelijke posities van elektron 2:

$$
\rho_1(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}_2} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 \mathrm{d}\mathbf{r}_2. \qquad (12)
$$

Analoog vinden we voor de elektron dichtheid van elektron 2, onafhankelijk van de positie van elektron 1:

$$
\rho_2(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}_1} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})|^2 \mathrm{d}\mathbf{r}_1. \qquad (13)
$$

Als we gebruiken dat Ψ moet voldoen aan het Pauli postulaat, en dus symmetrisch of anti-symmetrisch moet zijn onder verwisseling van elektron 1 en 2 (Ψ kan ook symmetrisch zijn, aangezien we alleen naar het baandeel van de totale functie kijken), kunnen we laten zien dat $\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}
\rho_2(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{r}_1} |\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}_1 \\
&= \int_{\mathbf{r}_1} (\pm 1)^2 |\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \\
&= \int_{\mathbf{r}_2} |\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 \\
&= \rho_1(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{14}$$

De totale elektronen dichtheid is de som van de dichtheden per elektron:

$$\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r}) = 2\rho_1(\mathbf{r}). \tag{15}$$

Voorbeelden:

- 2 elektronen, in dezelfde genormeerde MO χ, singlet spinfunctie:

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r}_2) &= \chi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}_2) \\
\rho_1(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{r}_2} |\chi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 = |\chi(\mathbf{r})|^2 \int_{\mathbf{r}_2} |\chi(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 = |\chi(\mathbf{r})|^2 \\
\rho_{tot}(\mathbf{r}) &= \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r}) = 2\rho_1(\mathbf{r}) = 2|\chi(\mathbf{r})|^2.
\end{aligned}$$

- 2 elektronen in twee verschillende (genormeerde, orthogonale) MO's, ook weer met een singlet spinfunctie:

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\mathbf{r})\chi_2(\mathbf{r}_2) + \chi_2(\mathbf{r})\chi_1(\mathbf{r}_2)\right] \\
\rho_1(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_2} \left[\chi_1(\mathbf{r})\chi_2(\mathbf{r}_2) + \chi_2(\mathbf{r})\chi_1(\mathbf{r}_2)\right]^2 d\mathbf{r}_2 \\
&= \frac{1}{2} \left[|\chi_1(\mathbf{r})|^2 \langle\chi_2|\chi_2\rangle + 2\chi_1(\mathbf{r})\chi_2(\mathbf{r})\langle\chi_2|\chi_1\rangle + |\chi_2(\mathbf{r})|^2 \langle\chi_1|\chi_1\rangle\right] \\
&= \frac{1}{2} \left[|\chi_1(\mathbf{r})|^2 + |\chi_2(\mathbf{r})|^2\right] \\
\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) &= |\chi_1(\mathbf{r})|^2 + |\chi_2(\mathbf{r})|^2.
\end{aligned}$$

Elektronen dichtheid is een meetbare grootheid, dus volgens onze lessen in de quantummechanica hoort daar een Hermitische operator bij, maar welke? Bekijk de één-elektron operator $\hat{\rho}_1(\mathbf{r})$, gedefinieerd door

$$[\hat{\rho}_1(\mathbf{r})\phi](\mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})\phi(\mathbf{r}_1), \tag{16}$$

waarbij $\mathbf{r}_1$ de positie vector van het elektron is, en $\mathbf{r}$ de plek waarvoor je de elektronendichtheid wil uitrekenen. Voordeel van het gebruik van deze operator is dat we meteen het spindeel van de golffunctie mee kunnen nemen. Stel dat we de verwachtingswaarde van de dichtheidsoperator voor een elektron in een spinorbitaal $\phi(\mathbf{r}_1) \equiv \chi(\mathbf{r}_1) \otimes s(1),\ s = \alpha, \beta$ uitwillen rekenen. Als we aannemen dat de baanfunctie χ genormeerd is wordt dit simpelweg:

$$\begin{aligned}
\rho_1(\mathbf{r}) &= \langle \phi | \rho_1(\mathbf{r}) \phi \rangle \\
&= \langle \chi \otimes s | \hat{\rho}_1(\mathbf{r}) \chi \otimes s \rangle \\
&= \int_{\mathbf{r}_1} \chi(\mathbf{r}_1)^* \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}_1) \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \langle s | s \rangle \\
&= \int_{\mathbf{r}_1} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) |\chi(\mathbf{r}_1)|^2 \mathrm{d}\mathbf{r}_1 = |\chi(\mathbf{r})|^2. \qquad (17)
\end{aligned}$$

De totale dichtheidsoperator is een som van één-elektron dichtheidsoperatoren:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) &= \hat{\rho}_1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_2(\mathbf{r}) + \ldots + \hat{\rho}_n(\mathbf{r}) \\
&= \hat{\rho}(\mathbf{r}) \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{\rho}(\mathbf{r}) \otimes \ldots \otimes \hat{1} \\
&\quad + \ldots + \hat{1} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{\rho}(\mathbf{r}), \qquad (18)
\end{aligned}$$

een vorm die ons misschien nog bekend voorkomt van hoofdstuk 3. Gebruikmakend van het resultaat dat we daar geboekt hebben, kunnen we hier onmiddellijk de verwachtingswaarde van de totale elektronendichtheid in een Slaterdeterminant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\ \phi_1\ \phi_2\ \ldots\ \phi_n\ |,$$

met orthonormale spinorbitalen ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j}$) opschrijven, namelijk:

$$\langle \Psi | \hat{\rho}_{tot}(\mathbf{r}) \Psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi_i \rangle = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \qquad (19)$$

5 De effectieve operator in MO theorie, de Hartree-Fock methode

In MO-theorie proberen we de totale golffunctie te schrijven in termen van moleculaire orbitalen χ_i, die eigenfuncties zijn van een bepaalde effectieve één-elektron operator $\hat{h}_{eff}$:

$$\hat{h}_{eff} \chi_i = \epsilon_i \chi_i. \qquad (20)$$

De totale n-deeltjes golffunctie $\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)$ kunnen we dan schrijven in de vorm van een Slater-determinant als

$$\Psi(1, \ldots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \ \phi_1 \ \ldots \ \phi_n \ |, \tag{21}$$

waarin de ϕ_i spinorbitalen (direct produkt van een ruimte-functie en een spinfunctie) zijn: $\phi_i = \chi_j \alpha$ of $\phi_i = \chi_j \beta$. De verwachtingswaarde van de totale energie E berekenen we dan met behulp van de totale Hamiltoniaan:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \tag{22}$$

en aangezien we nog weten dat deze verwachtingswaarde altijd hoger is dan de grondtoestandsenergie, is het dus de kunst om een $\hat{h}_{eff}$ te vinden, zodanig dat de resulterende E zo laag mogelijk is.

Stel nu dat $\hat{H}$ te schrijven was als een som van effectieve één-elektron operatoren:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{h}_{eff}(1) + \hat{h}_{eff}(2) + \ldots + \hat{h}_{eff}(n) \\ &= \hat{h}_{eff} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{h}_{eff} \otimes \ldots \otimes \hat{1} \\ &\quad + \ldots + \hat{1} \otimes \hat{1} \otimes \ldots \otimes \hat{h}_{eff}, \end{aligned} \tag{23}$$

waarop we alwéér hoofdsstuk 3 los kunnen laten. De totale energie zou voor orthonormale spinorbitalen dan gegeven worden door

$$E = \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}_{eff} \phi_i \rangle = \sum_i \epsilon_i, \tag{24}$$

ofwel, de totale energie zou simpelweg de som zijn van de orbitaal-energieën.

Helaas valt in de harde werkelijkheid de Hamiltoniaan niet te schrijven als een som van effectieve één-elektron operatoren. We weten immers dat deze (in de Born-Oppenheimer benadering) gegeven wordt door

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{25}$$

waarin Z_α de lading van kern α is, en $\mathbf{R}_\alpha$ en $\mathbf{r}_i$ de postities van respectievelijk kern α en elektron i aanduiden. Aangezien we in de Born-Oppenheimer benadering de kernen hebben vastgezet is de kern-kern repuslie V_{KK}, de derde term in de Hamiltoniaan, gewoon een vast getal. Verder hangt elke term in de eerste twee sommaties in de Hamiltoniaan van maar één elektron af; deze kunnen we dus samenpakken tot één-elektron Hamiltonianen $\hat{h}(i)$. De laatste term, de elektron-elektron interactie V_{ee} verstoort echter onze één-elektron aanpak, omdat elke term daar van twee elektronen tegelijkertijd afhangt. Schrijven we dus

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_\alpha \frac{-Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \tag{26}$$

dan wordt de Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + V_{KK} + V_{ee}. \tag{27}$$

De eerste term wordt ook wel de "*bare nucleus*" Hamiltoniaan genoemd, omdat hierin het effect van afscherming van de kern door andere elektronen niet meegenomen wordt. Als we die gebruiken als effectieve Hamiltoniaan om MO's te construeren:

$$\hat{h}(i)\chi_j(\mathbf{r}_i) = \epsilon_j \chi_j(\mathbf{r}_i), \tag{28}$$

dan wordt de verwachtingswaarde van de totale energie dus gegeven door

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle\Psi|\hat{H}\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \\ &= \frac{\langle\Psi|\sum_i \hat{h}(i)\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \frac{\langle\Psi|V_{KK}\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \frac{\langle\Psi|V_{ee}\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \\ &= \sum_i \epsilon_i + V_{KK} + \langle V_{ee}\rangle, \end{aligned} \tag{29}$$

ofwel de sum van de orbitaal-energieën, de kern-kern repulsie, en een correctieterm $\langle V_{ee}\rangle$. Hieraan zien we dat het Aufbau-principe, dat zegt dat de totale energie minimaal is als we de elektronen in de orbitalen met de laagste orbitaal-energie stoppen, klopt zolang de correctie als gevolg van de elektronen-interactie klein is.

Het negeren van alle interactie met andere elektronen bij het construeren van de moleculaire orbitalen is natuurlijk niet erg fysisch. We willen daarom proberen een betere $\hat{h}_{eff}$ te maken, door een effectieve potentiaal V_{eff} bij de bare nucleus Hamiltoniaan op te tellen die deze interactie zo goed mogelijk beschrijft:

$$\hat{h}_{eff}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + V_{eff}(\mathbf{r}_i). \tag{30}$$

De vraag is nu natuurlijk: hoe maken we V_{eff}? Stel dat we de interactie van elektron i met elektron j willen beschrijven, en dat we de elektronendichtheidsverdeling $\rho_j(\mathbf{r}_j)$ van j weten. De hoeveelheid lading ten gevolge van elektron j in een blokje $\mathrm{d}\mathbf{r}_j$ om de plaats $\mathbf{r}_j$ is dan $-\rho_j(\mathbf{r}_j)\mathrm{d}\mathbf{r}_j$. Stel elektron i zit op plaats $\mathbf{r}_i$, dan kunnen we de totale Coulomb-interactie met elektron j dus uitrekenen door het optellen van de Coulomb interactie met elk van de blokjes apart, ofwel, voor oneindig kleine blokjes

$$V_{eff,j}(\mathbf{r}_i) = \int \frac{[-1][-\rho_j(\mathbf{r}_j)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\mathrm{d}\mathbf{r}_j = \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\mathrm{d}\mathbf{r}_j. \tag{31}$$

De totale V_{eff} krijgen we dan door de interactie met alle elektronen mee te nemen:

$$V_{eff}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} V_{eff,j} = \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\mathrm{d}\mathbf{r}_j. \tag{32}$$

Het enige probleem zit nu nog in ρ_j. Deze is immers gedefinieerd als $\rho_j(\mathbf{r}_j) = |\chi_j(\mathbf{r}_j)|^2$. Dus om de elektronendichtheid van elektron j te weten, hebben we de orbitaal nodig waarin j zit. Maar deze orbitalen proberen we juist uit te rekenen met $\hat{h}_{eff}$. We lossen dit op door middel van een *iteratief proces*: we maken een gok voor de MO's (bijvoorbeeld door eigenfuncties van de bare nucleus Hamiltoniaan te nemen), construeren hieruit een $\hat{h}_{eff}$, berekenen hieruit de nieuwe MO's, vullen deze weer in om een nieuwe $\hat{h}_{eff}$ uit te rekenen, etc. totdat de MO's niet meer veranderen.

In bovenstaande redenering is geen rekening gehouden met de anti-symmetrie van de golffunctie ten opzichte van verwisseling van twee elektronen. Omdat we ieder elektron in één specifieke spinorbitaal gestopt hebben, heeft dit tot gevolg dat de effectieve één-elektron Hamiltoniaan voor ieder elektron anders is. Als we het goed zouden doen, zouden we dus een effectieve operator moeten construeren, uitgaande van een Slater-determinant golffunctie. Dit kan gedaan worden door de totale energie als functie van de MO's te minimaliseren. Aangezien dit tamelijk moeilijk is, zullen we hier alleen enkele opmerkingen over het resultaat maken. Als we de MO's schrijven als een lineaire combinatie van atomaire orbitalen ξ_j:

$$\chi_i = \sum_j \xi_j C_{ji} \tag{33}$$

dan worden de optimale expansiecoëfficiënten verkregen door de matrix vergelijking

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\mathcal{E}} \tag{34}$$

op te lossen. Hierin is $\mathbf{F}$ de *Fock*-matrix, $\mathbf{S}$ de bekende overlap-matrix, en $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ de diagonaalmatrix met orbitaal-energieën. De Fock-matrix is de matrix van de effectieve één-elektron Hamiltoniaan in een basis van atomaire orbitalen, en hangt af van de coëfficiënten $\mathbf{C}$. Voor iedere moleculaire orbitaal (kolom in de $\mathbf{C}$-matrix) hebben we dus

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathbf{S}\mathbf{c}_k. \tag{35}$$

Het enige verschil met een gewoon eigenwaardeprobleem is dat de Fock-matrix afhangt van de MO's. Oplossen van deze vergelijkingen gebeurt dus weer door te itereren todat de MO's geconvergeerd zijn: de *Hartree-Fock* methode.

6 Dichtheidsmatrix

We hebben in hoofdstuk 4 gezien dat de verwactingswaarde voor de totale elektrondichtheid op het punt $\mathbf{r}$ gegeven wordt door

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_i \langle \phi_i | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi_i \rangle, \tag{36}$$

waar de ϕ_i de (moleculaire) spinorbitalen in de Slater-determinant zijn. Als we aannemen dat alle ruimte-orbitalen dubbel bezet zijn, en ons realiseren dat de dichtheidsoperator niet op het spindeel van van de orbitalen werkt, kunnen we dit dus herschrijven tot een som over alle bezette ruimte-MO's:

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = 2\sum_i \langle \chi_i | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \chi_i \rangle, \tag{37}$$

waar de factor 2 voortkomt uit het feit dat alle ruimte-orbitalen dubbel bezet zijn, en dus twee keer in de Slater-determinant voorkomen. Schrijven we de MO's nu weer als lineaire combinatie van AO's, als in vgl. (33), dan kunnen we dit herschrijven tot

$$\begin{aligned}
\rho_{tot}(\mathbf{r}) &= 2\sum_i \langle \sum_j \xi_j C_{ji} | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \sum_k \xi_k C_{ki} \rangle \\
&= \sum_{ijk} 2 C_{ki} C_{ji}^* \langle \xi_j | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \xi_k \rangle \\
&\equiv \sum_{jk} P_{kj} \xi_j(\mathbf{r})^* \xi_k(\mathbf{r}). \qquad (38)
\end{aligned}$$

In vgl. (38) hebben we de zogenaamde *dichtheidsmatrix* $\mathbf{P}$ geïntroduceerd:

$$P_{kj} \equiv \sum_i 2C^*_{ji}C_{ki} \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{P} = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger. \tag{39}$$

De verwachtingswaarde van een operator $\hat{A}$ als uit hoofdstuk 3 kunnen we met behulp van de dichtheidmatrix makkelijk uitrekenen als we de matrix van $\hat{A}$ in de atomaire basis kennen:

$$\begin{aligned} A = \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} \phi_i \rangle &= 2\sum_i \langle \chi_i | \hat{A} \chi_i \rangle \\ &= 2\sum_i \langle \sum_j \xi_j C_{ji} | \hat{A} \sum_k \xi_k C_{ki} \rangle \\ &= \sum_{ijk} 2C_{ki}C^*_{ji} \langle \xi_j | \hat{A} \xi_k \rangle \\ &= \sum_{jk} P_{kj} A_{jk} = \sum_k (PA)_{kk} = \mathrm{Tr}(\mathbf{PA}). \end{aligned} \tag{40}$$

7 Dipoolmoment

Als we eenmaal de golffunctie van een molecuul bepaald hebben, kunnen we ook eigenschappen van dit molecuul uitrekenen. Een van deze eigenschappen is het dipoolmoment. Klassiek wordt het dipoolmoment voor een systeem van n deeltjes met ladingen q_i en posities $\mathbf{r}_i$ gegeven door

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i. \tag{41}$$

Het dipoolmoment is dus een vector met een grootte en een richting. Stel dat we het gehele systeem over een vector $\mathbf{t}$ zouden transleren:

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{t}. \tag{42}$$

Dan wordt het nieuwe dipoolmoment gegeven door

$$\boldsymbol{\mu}' = \sum_i q_i \mathbf{r}'_i = \sum_i q_i(\mathbf{r}_i + \mathbf{t}) = \sum_i q_i \mathbf{r}_i + \mathbf{t}\sum_i q_i = \boldsymbol{\mu} + Q\mathbf{t}, \tag{43}$$

waar $Q = \sum_i q_i$ de totale lading van het systeem is. Alleen als het systeem neutraal is (Q = 0), hangt het dipoolmoment dus niet af van de keuze van de plaats van de oorsprong van het assenstelsel.

De quantummechanische dipoolmoment (vector-)operator verkrijgen we door voor de plaats van een geladen deeltje de bijbehorende operator in te vullen, dus

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \begin{pmatrix} \hat{\mu}_x \\ \hat{\mu}_y \\ \hat{\mu}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i q_i \hat{x}_i \\ \sum_i q_i \hat{y}_i \\ \sum_i q_i \hat{z}_i \end{pmatrix}. \tag{44}$$

Bekijk bevoorbeeld één deeltje met lading q_1 en (genormeerde) golffunctie χ_1. De verwachtingswaarde van de z-component van het dipoolmoment van dit deeltje wordt gegeven door

$$\mu_z = \langle \chi_1 | \hat{\mu}_z \chi_1 \rangle = q_1 \langle \chi_1 | \hat{z} \chi_1 \rangle = q_1 \iiint \chi_1(\mathbf{r})^* [\hat{z}\chi_1](\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{45}$$

en aangezien $[\hat{z}\chi_1](\mathbf{r}) = z\chi_1(\mathbf{r})$, gaat dit over in

$$\mu_z = q_1 \iiint z\chi_1(\mathbf{r})^* \chi_1(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r} = q_1 \iiint z\rho_1(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{46}$$

In de limiet naar een klassiek deeltje met plaats $\mathbf{r}_1$ weten we dat

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = \delta(x - x_1)\delta(y - y_1)\delta(z - z_1), \tag{47}$$

zodat de verwachtingswaarde van het dipoolmoment voor een dergelijk deeltje gegeven wordt door

$$\begin{aligned} \mu_z &= q_1 \iiint z\delta(x - x_1)\delta(y - y_1)\delta(z - z_1) \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \\ &= q_1 \int \delta(x - x_1)\mathrm{d}x \int \delta(y - y_1)\mathrm{d}y \int z\delta(z - z_1)\mathrm{d}z \\ &= q_1 z_1, \end{aligned} \tag{48}$$

wat inderdaad de z-component van het klassieke dipoolmoment van dit deeltje is.

Voor we een systeem met twee deeltjes gaan bekijken, eerst even een stukje over symmetrie en dipoolmoment. Vaak kunnen we namelijk symmetrie gebruiken om een dipoolmoment naar nul te praten. Bekijk bijvoorbeeld de inversie-operator $\hat{\imath}$, gedefinieerd door

$$[\hat{\imath}\chi](\mathbf{r}) = \chi(-\mathbf{r}). \tag{49}$$

Dan geldt dus voor bijvoorbeeld de $\hat{z}$-operator

$$\left[\hat{\imath}[\hat{z}\chi]\right](\mathbf{r}) = [\hat{z}\chi](-\mathbf{r}) = -z\chi(-\mathbf{r}) = -z[\hat{\imath}\chi](\mathbf{r}) = -\left[\hat{z}[\hat{\imath}\chi]\right](\mathbf{r}), \tag{50}$$

en aangezien dit geldt voor willekeurige functie χ krijgen we

$$\hat{\imath}\hat{z} = -\hat{z}\hat{\imath}, \tag{51}$$

ofwel, aangezien $\hat{\imath}^\dagger\hat{\imath} = \hat{\imath}\hat{\imath}^\dagger = \hat{1}$:

$$\hat{\imath}\hat{z}\hat{\imath}^\dagger = -\hat{z}. \tag{52}$$

Maar dan geldt dus voor de z-component van de dipoolmoment-operator

$$\hat{\imath}\hat{\mu}_z\hat{\imath}^\dagger = \hat{\imath}(\sum_i q_i\hat{z}_i)\hat{\imath}^\dagger = \sum_i q_i\hat{\imath}\hat{z}_i\hat{\imath}^\dagger = \sum_i q_i(-\hat{z}_i) = -\hat{\mu}_z, \tag{53}$$

zodat we voor de bijbehorende verwachtingswaarde bij een genormeerde functie χ zien dat

$$\mu_z = \langle\chi|\hat{\mu}_z\chi\rangle = \langle\chi|\hat{\imath}^\dagger\hat{\imath}\hat{\mu}_z\hat{\imath}^\dagger\hat{\imath}\chi\rangle = \langle\hat{\imath}\chi|[\hat{\imath}\hat{\mu}_z\hat{\imath}^\dagger]\hat{\imath}\chi\rangle = -\langle\hat{\imath}\chi|\hat{\mu}_z(\hat{\imath}\chi)\rangle. \tag{54}$$

Voor gerade ($\hat{\imath}\chi_g = \chi_g$) of ungerade ($\hat{\imath}\chi_u = -\chi_u$) functies geldt dus

$$\mu_z = -\langle\pm\chi|\hat{\mu}_z(\pm\chi)\rangle = -\mu_z \qquad \Rightarrow \qquad \mu_z = 0. \tag{55}$$

Als voorbeeld voor het werken met een meer-deeltjes dipoolmoment operator proberen we het dipoolmoment van HF uit te rekenen. We leggen het molecuul langs de z-as, met de waterstofkern op $-R/2$ en de fluorkern op $+R/2$, waarbij R de afstand tussen de twee kernen is. We maken een zeer ruwe valence bond beschrijving, waarbij we 8 elektronen van het fluor atoom vasthouden in de *core* $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$, en we bekijken de overgebleven twee elektronen in een basis bestaande uit $\chi_1 \equiv 1s_{\mathrm{H}}$ en $\chi_2 \equiv 2p_{z,\mathrm{F}}$. We nemen aan dat deze functies genormeerd zijn

$$\langle\chi_1|\chi_1\rangle = \langle\chi_2|\chi_2\rangle = 1, \tag{56}$$

en maken de volgende grove benaderingen:

$$\langle\chi_1|\chi_2\rangle = \langle\chi_1|\hat{z}\chi_2\rangle = 0. \tag{57}$$

De twee structuren die we meenemen zijn de de ionogene structuur ψ_{ion}, waarin de waterstofkern positief geladen is en de fluorkern negatief ($\mathrm{H^+F^-}$), en de covalente structuur ψ_{cov}, waarin beide atomen neutraal zijn (H—F), beide met een singlet spinfunctie:

$$\psi_{ion} = \chi_2\otimes\chi_2\frac{\alpha\otimes\beta-\beta\otimes\alpha}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\ \chi_2\ \overline{\chi_2}\ | \tag{58}$$

$$\begin{aligned} .\psi_{cov} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1\otimes\chi_2+\chi_2\otimes\chi_1]\frac{\alpha\otimes\beta-\beta\otimes\alpha}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}|\ \chi_1\ \overline{\chi_2}\ | - \frac{1}{\sqrt{2}}|\ \overline{\chi_1}\ \chi_2\ |\right] \end{aligned} \tag{59}$$

Door het negeren van de overlap tussen χ_1 en χ_2 zijn deze genormeerd en staan ze loodrecht op elkaar. De totale golffunctie is dus een lineaire combinatie van een covalente en een ionogene structuur:

$$\Psi = c_{ion}\psi_{ion} + c_{cov}\psi_{cov}. \tag{60}$$

De lading van de waterstofkern is $+1$ (in atomaire eenheden), evenals die van de fluorkern met de core-elektronen, zodat de effectieve z-component van de dipoolmoment-operator wordt gegeven door

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_z^{eff} &= (+1)(-R/2) + (+1)(+R/2) + (-1)\hat{z}_1 + (-1)\hat{z}_2 \\ &= -(\hat{z} \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{z}), \end{aligned} \tag{61}$$

wat weer het soort operator uit hoofdstuk 3 is. Dus als we de verwachtingswaarde van $\hat{\mu}_z^{eff}$ opschrijven

$$\mu_z = \frac{\langle \Psi | \hat{\mu}_z^{eff} \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \tag{62}$$

en eerst de noemer uitwerken, dan zien we dat

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle c_{ion}\psi_{ion} + c_{cov}\psi_{cov} | c_{ion}\psi_{ion} + c_{cov}\psi_{cov} \rangle \\ &= c_{ion}^2 \langle \psi_{ion} | \psi_{ion} \rangle + c_{ion}c_{cov} \langle \psi_{ion} | \psi_{cov} \rangle \\ &\quad + c_{cov}c_{ion} \langle \psi_{cov} | \psi_{ion} \rangle + c_{cov}^2 \langle \psi_{cov} | \psi_{cov} \rangle \\ &= c_{ion}^2 + c_{cov}^2. \end{aligned} \tag{63}$$

Op dezelfde manier geeft uitwerken van de teller

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\mu}_z^{eff} \Psi \rangle &= \langle c_{ion}\psi_{ion} + c_{cov}\psi_{cov} | \hat{\mu}_z^{eff} (c_{ion}\psi_{ion} + c_{cov}\psi_{cov}) \rangle \\ &= c_{ion}^2 \langle \psi_{ion} | \hat{\mu}_z^{eff} \psi_{ion} \rangle + c_{ion}c_{cov} \langle \psi_{ion} | \hat{\mu}_z^{eff} \psi_{cov} \rangle \\ &\quad + c_{cov}c_{ion} \langle \psi_{cov} | \hat{\mu}_z^{eff} \psi_{ion} \rangle + c_{cov}^2 \langle \psi_{cov} | \hat{\mu}_z^{eff} \psi_{cov} \rangle. \end{aligned} \tag{64}$$

Uitwerken van de eerste term is makkelijk. Aangezien ψ_{ion} een Slaterdeterminant met orthonormale spinorbitalen is, wordt dit simpelweg

$$\langle \psi_{ion} | \hat{\mu}_z^{eff} \psi_{ion} \rangle = -[\langle \chi_2 | \hat{z} \chi_2 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{z} \chi_2 \rangle] = -2 \langle \chi_2 | \hat{z} \chi_2 \rangle. \tag{65}$$

Verder hebben we in hoofdstuk 3 gezien dat $\hat{\mu}_z^{eff}$ voor orthogonale spinorbitalen alleen iets oplevert als de spinorbitaalvolgorde in bra en ket gelijk is. Maar aangezien in alle termen van de covalente structuur minstens één keer de baanfunctie χ_1 voorkomt, en in de ionogene structuur nergens, en aangezien χ_1 in onze benadering loodrecht staat op χ_2, zijn de kruistermen

$$\langle\psi_{ion}|\hat{\mu}_z^{eff}\psi_{cov}\rangle = \langle\psi_{cov}|\hat{\mu}_z^{eff}\psi_{ion}\rangle = 0. \tag{66}$$

Dan houden we nog de laatste term over, die bestaat uit twee Slaterdeterminanten. Hiervoor geldt dat de spinorbitalen in de eerste determinant loodrecht staan op die in de tweede determinant (hetzij via het spindeel, hetzij via het baandeel), zodat deze term reduceert tot

$$\begin{aligned}
\langle\psi_{cov}|\hat{\mu}_z^{eff}\psi_{cov}\rangle &= \frac{1}{2}\Big[\langle\frac{1}{\sqrt{2}}|\ \chi_1\ \overline{\chi_2}\ ||\hat{\mu}_z^{eff}\frac{1}{\sqrt{2}}|\ \chi_1\ \overline{\chi_2}\ |\rangle \\
&\qquad + \langle\frac{1}{\sqrt{2}}|\ \overline{\chi_1}\ \chi_2\ ||\hat{\mu}_z^{eff}\frac{1}{\sqrt{2}}|\ \overline{\chi_1}\ \chi_2\ |\rangle\Big] \\
&= -\frac{1}{2}[\langle\chi_1|\hat{z}\chi_1\rangle + \langle\chi_2|\hat{z}\chi_2\rangle + \langle\chi_1|\hat{z}\chi_1\rangle + \langle\chi_2|\hat{z}\chi_2\rangle] \\
&= -[\langle\chi_1|\hat{z}\chi_1\rangle + \langle\chi_2|\hat{z}\chi_2\rangle].
\end{aligned} \tag{67}$$

De verwachtingswaarde van $\hat{\mu}_z^{eff}$ hebben we nu dus al teruggebracht tot

$$\mu_z = -\frac{2c_{ion}^2\langle\chi_2|\hat{z}\chi_2\rangle + c_{cov}^2(\langle\chi_1|\hat{z}\chi_1\rangle + \langle\chi_2|\hat{z}\chi_2\rangle)}{c_{ion}^2 + c_{cov}^2}. \tag{68}$$

Uitwerken van de twee overgebleven inprodukten lijkt misschien op het eerste gezicht moeilijk, omdat er niet direct symmetrie in het probleem zit. De functies χ_1 en χ_2 zijn immers op de kernen gecentreerd, terwijl de functie z symmetrie t.o.v. de oorsprong heeft. Met wat trucs kunnen we dit probleem toch oplossen. We beginnen het probleem gewoon uit te schrijven

$$\begin{aligned}
\langle\chi_1|\hat{z}\chi_1\rangle &= \iiint \chi_1(\mathbf{r})^*[\hat{z}\chi_1](\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \\
&= \iiint \chi_1(\mathbf{r})^* z\chi_1(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \\
&= \iiint 1s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mathrm{H})z1s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mathrm{H})\mathrm{d}\mathbf{r},
\end{aligned} \tag{69}$$

waar $\mathbf{R}_\mathrm{H}$ de plaats van de waterstofkern is. We definiëren nu een nieuwe integratie-variabele $\mathbf{r}' \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_\mathrm{H}$. Dan is dus $\mathrm{d}\mathbf{r} = \mathrm{d}\mathbf{r}'$, en $z = z' + z_\mathrm{H} = z' - R/2$. De integratiegrenzen $-\infty$ en ∞ blijven voor alle drie de coördinaten natuurlijk ongewijzigd. Vgl. (69) gaat dan dus over in

$$\begin{aligned}
\langle\chi_1|\hat{z}\chi_1\rangle &= \iiint 1s(\mathbf{r}')(z' - R/2)1s(\mathbf{r}')\mathrm{d}\mathbf{r}' \\
&= \langle 1s|\hat{z}1s\rangle - R/2\langle 1s|1s\rangle
\end{aligned} \tag{70}$$

Analoog aan vgl. (55) is het eerste inprodukt nul (de 1s functie is gerade), en omdat we geeist hadden dat de basisfuncties genormeerd waren is het tweede inprodukt één, zodat we uiteindelijk krijgen

$$\langle \chi_1 | \hat{z} \chi_1 \rangle = -R/2. \tag{71}$$

Op dezelfde manier vinden we dat $\langle \chi_2 | \hat{z} \chi_2 \rangle = +R/2$, zodat we tenslotte op kunnen schrijven

$$\mu_z = -\frac{2c_{ion}^2 R/2 + c_{cov}^2(-R/2 + R/2)}{c_{ion}^2 + c_{cov}^2} = -\frac{c_{ion}^2}{c_{ion}^2 + c_{cov}^2} R. \tag{72}$$

De verhouding tussen de coëfficiënten c_{ion} en c_{cov} zou berekend moeten worden door het 2×2 variationele probleem op te lossen, iets wat we hier niet zullen doen.

8 Hybride orbitalen

Het maken van orthornormale hybride orbitalen kunnen via een simpel recept doen. Als voorbeeld bekijken we de constructie van sp^3-hybriden:

1. Schrijf de richtingsvectoren op waar de hybriden heen moeten wijzen. Voor sp^3 hybriden is dat vanuit het centrum van een tetraeder naar de vier hoekpunten, wat overeenkomt met

$$\mathbf{r}_a = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_b = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_c = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_d = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{73}$$

   De lengte van de vectoren doet er niet zo veel toe, maar aangezien de vier sp^3 hybriden equivalent zijn moeten ze wel allemaal gelijk zijn.

2. Bak lineaire combinaties van p orbitalen die in de gewenste richting wijzen:

$$\begin{aligned} p_a &= p_x + p_y + p_z, \\ p_b &= p_x - p_y - p_z, \\ p_c &= -p_x + py - pz, \\ p_d &= -p_x - py + pz. \end{aligned}$$

3. Meng in ieder van die orbitalen zoveel s-orbitaal in dat ze orthogonaal op elkaar komen staan. Aangezien in ons geval alle orbitalen equivalent zijn (en de lengtes van de p_a tot en met p_d gelijk zijn), moet er bij allemaal evenveel s ingemengd worden. Schrijven we $h_\alpha = p_\alpha + \lambda s$, dan kunnen we bijvoorbeeld door het inprodukt $\langle h_a | h_b \rangle$ nul te stellen λ uitrekenen:

$$\begin{aligned} \langle h_a | h_b \rangle = \langle p_x + p_y + p_z + \lambda s | p_x - p_y - p_z + \lambda s \rangle = 1 - 1 - 1 + \lambda^2 = 0 \\ \Rightarrow \quad \lambda^2 = 1, \end{aligned} \tag{74}$$

ofwel $\lambda = \pm 1$. Maar als we $\lambda = -1$ zouden kiezen, zouden de orbitalen de ander kant opwijzen (wat ook een set sp^3 gehybridiseerde orbitalen oplevert, maar niet in de richting waarin wij dat wilden). Dus zeggen we $\lambda = 1$, en krijgen we $h_\alpha = p_\alpha + s$.

4. Normeer eventueel het resultaat. $\langle h_\alpha | h_\alpha \rangle = 4$, dus als we ze met 1/2 vermenigvuldigen krijgen we vier orthonormale, sp^3 gehybridiseerde orbitalen:

$$\begin{aligned} h_a &= 1/2(p_x + p_y + p_z + s), \\ h_b &= 1/2(p_x - p_y - p_z + s), \\ h_c &= 1/2(-p_x + p_y - p_z + s), \\ h_d &= 1/2(-p_x - p_y + p_z + s). \end{aligned}$$

9 Hückel benadering

Een eenvoudige MO beschrijving van geconjugeerde π-systemen kunnen we verkrijgen met de zgn. *Hückel*-benadering. Deze benadering is erg grof, en levert dus ook niet echt kwantitatief goede resultaten, maar de symmetrie in het systeem komt er meestal goed uit. Stel, we bekijken een geconjugeerd π-systeem op atomen $1, 2, \ldots, n$, met elektronen in de orbitalen $\phi_i \equiv p_{z,i}$. Aangezien we hier MO-theorie gaan doen zijn we geïnteresseerd in de matrixelementen van de effectieve één-elektron Hamiltoniaan $\hat{h}_{eff}$ en de overlap. De Hückel-benadering houdt nu het volgende in:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \tag{75}$$

$$\langle \phi_i | \hat{h}_{eff} \phi_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{als } i = j \\ \beta & \text{als } i \text{ en } j \text{ naaste buren} \\ 0 & \text{anders} \end{cases}, \tag{76}$$

ofwel, alle overlap tussen de atomaire orbitalen ϕ_i wordt verwaarloosd, en alle atomen worden als equivalent behandeld. Voor het simpelst denkbare π-systeem, etheen, krijgen we dan voor de matrix van $\hat{h}_{eff}$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}, \tag{77}$$

en voor de overlap-matrix natuurlijk $\mathbf{S} = \mathbf{1}_{2\times 2}$. Oplossen van de seculiere vergelijkingen hiervoor is simpel:

$$\det(\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}) = \det \begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} = (\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 = 0, \tag{78}$$

ofwel $\alpha - \epsilon = \pm\beta$, zodat $\epsilon = \alpha \pm \beta$. De bijbehorende MO's zijn dan ook snel genoeg gevonden door deze eigenwaarden in te vullen:

$$(\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S})\mathbf{c} = \begin{pmatrix} \mp\beta & \beta \\ \beta & \mp\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \beta \begin{pmatrix} c_2 \mp c_1 \\ c_1 \mp c_2 \end{pmatrix} = \mathbf{0}_{2\times 1}, \tag{79}$$

zodat $c_1 = \pm c_2$, en als we even aannemen dat $\beta < 0$, dan hoort de symmetrische combinatie bij de bindende MO, en de antisymmetrische bij de anti-bindende, zodat we na normering krijgen:

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2), \tag{80}$$

$$\pi^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2). \tag{81}$$

Als we geheel volgens het Aufbau-principe denken, dan krijgen we de meest stabiele toestand als we beide π-elektronen in de bindende MO stoppen. Een schatting (en ook niet meer dan dat, zie ook hoofdstuk 5) voor de energie van die toestand kunnen we dan krijgen door de orbitaalenergieën van deze elektronen op te tellen, wat voor etheen resulteert in $2(\alpha + \beta)$. Stel dat we beide elektronen in hun atomaire orbitalen ϕ_1 en ϕ_2 houden, dan geldt $\beta = 0$, zodat we dan voor de totale energie van het π-systeem 2α overhouden. Het verschil tussen deze twee energieën is de *bindingsenergie* van de π-binding. Definiëren we deze positief voor een bindende toestand, dan geldt dus voor de bindingsenergie van etheen

$$E_{bind} = -2\beta. \tag{82}$$

Doen we hetzelfde voor butadieen, dan vinden we

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}, \tag{83}$$

met eigenwaarden $\alpha + \frac{1\pm\sqrt{5}}{2}\beta$ en $\alpha - \frac{1\pm\sqrt{5}}{2}\beta$. Definiëren we nu de bindingsenergie op dezelfde manier als bij etheen, dan vinden we $E_{bind} = -2\sqrt{5}\beta$. Stel nu dat we de π-bindingen op hun plaats hadden gehouden, ofwel de interactie tussen koolstofatomen 2 en 3 op nul haaden gezet. Dan had de Hamiltoniaan er uit gezien als 2 blokken $\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$. Maar daarvan kennen we de eigenwaarden, dit zijn namelijk de eigenwaarden van het losse etheenmolekuul. We hadden dan dus een bindingsenergie van -4β gevonden. Het verschil tussen de bindingsenergie van de totale, gedelocaliseerde beschrijving, en de bindingsenergie van de gelocaliseerde beschrijving kunnen we beschouwen als een maat voor de *delocalisatie-energie* van de π-binding, in het geval van butadieen dus $(4 - 2\sqrt{5})\beta$. Meer algemeen kunnen we schrijven

$$E_{deloc} = E_{bind} + 2n\beta, \tag{84}$$

waar n het aantal π-bindingen is.

Op precies dezelfde manier kunnen we ook grotere π-systemen beschrijven. Hoewel de Hückel methode simpel genoeg is om met de hand te diagonaliseren, kan dit voor grotere systemen toch een tamelijk tijdrovend proces worden. Maar aangezien we meestal geen getallen voor α en β invullen, kunnen we de diagonalistie dus niet direct met een numeriek pakket (zoals bv. `Matlab`) uitvoeren. Willen we dit toch doen, dan moeten we het probleem eerst even herschrijven, door de $\mathbf{H}$-matrix te schrijven als

$$\mathbf{H} = \alpha\mathbf{1} + \beta\widetilde{\mathbf{H}}. \tag{85}$$

Merk op dat $\widetilde{\mathbf{H}}$ alleen nog maar nullen en enen bevat. Omschrijven van het eigenwaarde-probleem levert ons

$$\mathbf{Hc} = (\alpha\mathbf{1} + \beta\widetilde{\mathbf{H}})\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{c} \quad \Rightarrow \quad \widetilde{\mathbf{H}}\mathbf{c} = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta}\mathbf{c} \equiv \widetilde{\epsilon}\mathbf{c}. \tag{86}$$

Dus, door het eigenwaarde-probleem $\widetilde{\mathbf{H}}\mathbf{c} = \widetilde{\epsilon}\mathbf{c}$ op te lossen (wat we gewoon met `Matlab` kunnen doen), krijgen we de eigenvectoren van $\mathbf{H}$, en de geschaalde eigenwaarden $\widetilde{\epsilon}$, waaruit we de eigenwaarden van $\mathbf{H}$ kunnen reconstrueren door $\epsilon = \alpha + \beta\widetilde{\epsilon}$ uit te rekenen.

10 Symmetrie en groepentheorie

Als we een molekuul hebben waar symmetrie in zit, kunnen een verzameling maken van alle symmetrie-operatoren op dat molekuul.[1] De verzameling van alle symmetrie-operatoren op het molekuul vormt een *groep*. Een verzameling is een groep als als hij aan de volgende eisen voldoet:[2]

1. Er is een vermenigvuldiging $\cdot$ gedefinieerd, die gegeven twee groepselementen weer een element uit de groep oplevert: $g, h \in G \Rightarrow g \cdot h \in G$.
2. Deze vermenigvuldiging is *associatief*: $f \cdot (g \cdot h) = (f \cdot g) \cdot h$.
3. Er zit in de groep een *eenheidselement* e, zodanig dat voor alle $g \in G$ geldt dat $g \cdot e = g$.
4. Voor elk element g in de groep zit er een element g^{-1} in de groep zodanig dat $g \cdot g^{-1} = e$.

Het $\cdot$ symbool voor de vermenigvuldiging wordt meestal weggelaten. Voor de vermenigvuldiging van symmetrie-operatoren nemen we de gewone operator-vermenigvuldiging, d.w.z. het na elkaar uitvoeren van de operatoren:

$$(\hat{g} \cdot \hat{h})\phi = (\hat{g}\hat{h})\phi = \hat{g}(\hat{h}\phi). \tag{87}$$

Dat dit associatief is, zien we onmiddelijk:

$$[\hat{f}(\hat{g}\hat{h})]\phi = \hat{f}[(\hat{g}\hat{h})\phi] = \hat{f}[\hat{g}(\hat{h}\phi)], \text{ en} \tag{88}$$
$$[(\hat{f}\hat{g})\hat{h}]\phi = (\hat{f}\hat{g})(\hat{h}\phi) = \hat{f}[\hat{g}(\hat{h}\phi)], \tag{89}$$

en aangezien dat voor willekeurige ϕ geldt, kunnen we dus zeggen $\hat{f}(\hat{g}\hat{h}) = (\hat{f}\hat{g})\hat{h}$. Dus, voor symmetrie-operaties geldt dat na elkaar uitvoeren van twee symmetrie-operaties zelf ook een symmetrie-operaties is, en dat er voor elke symmetrie-operatie een symmetrie-operatie bestaat die zijn tegengestelde is. De rol van eenheidselement wordt natuurlijk vervuld door de eenheidsoperator $\hat{E}$. Het aantal elementen van een groep G wordt ook wel de *orde* van G, $|G|$, genoemd. Merk op dat we wel geëist hebben dat de vermenigvuldiging associatief is, maar niet dat zij commutatief is. Een groep waarin dat wel het geval is ($\forall_{g,h\in G}\ gh = hg$), noemen we *Abels*.

[1] Als er geen symmetrie in het molekuul zit, kunnen we dat ook doen, maar dan bevat deze verzameling alleen de eenheidsoperatie $\hat{E}$.

[2] Met deze vier eisen kun je al leuke dingen doen, zoals laten zien dat ook $g^{-1} \cdot g = e$, en dat ook $e \cdot g = g$.

Elementen van een groep kunnen we indelen in verschillende *conjugatieklassen*, meestal korter aangeduid met *klassen.* Twee elementen $f, g \in G$ horen tot dezelfde klasse als er een element $h \in G$ bestaat zodanig dat

$$f = hgh^{-1} \quad \Longleftrightarrow \quad fh = hg. \tag{90}$$

Aangezien voor een Abelse groep geldt dat

$$hgh^{-1} = ghh^{-1} = ge = g, \tag{91}$$

vormt elk element van een Abelse groep een eigen klasse.

Eén van de belangrijkste takken van sport uit de groepentheorie is de theorie van *representaties.* Met een representatie zullen we eigenlijk altijd een *matrixrepresentatie* bedoelen, d.w.z. een verzameling van matrices die op dezelfde manier vermenigvuldigen als de groepselementen.[3] Zo'n verzameling zullen we aanduiden met Γ. Dus als we een representatie van een element $g \in G$ aanduiden met $\mathbf{D}(g)$, dan geldt voor alle $g, h \in G$:

$$\mathbf{D}(gh) = \mathbf{D}(g)\mathbf{D}(h). \tag{92}$$

Een manier om een representatie van een groep van symmetrie-operatoren te maken, is te kijken naar het effect van deze operatoren op een basis $\{\phi_1, \ldots, \phi_n\}$. Schrijven we voor alle operatoren $\hat{g}$ uit de symmetriegroep

$$\hat{g}\phi_j = \sum_i \phi_i D(\hat{g})_{ij}, \tag{93}$$

dan vormt de verzameling van matrices $\mathbf{D}(\hat{g})$ een representatie van de symmetriegroep. Immers, voor het produkt van twee symmetrie-operatoren $\hat{g}$ en $\hat{h}$ geldt

$$\begin{aligned}
\hat{g}\hat{h}\phi_j &= \hat{g}\sum_k \phi_k D(\hat{h})_{kj} \\
&= \sum_k (\hat{g}\phi_k) D(\hat{h})_{kj} \\
&= \sum_k \left[\sum_i \phi_i D(\hat{g})_{ik}\right] D(\hat{h})_{kj} \\
&= \sum_i \phi_i \left[\sum_k D(\hat{g})_{ik} D(\hat{h})_{kj}\right] \\
&= \sum_i \phi_i [D(\hat{g})D(\hat{h})]_{ij}.
\end{aligned} \tag{94}$$

[3]Deze verzameling matrices vormat natuurlijk óók een groep, met gewone matrixvermenigvuldiging als groepsvermenigvuldiging.

Maar aangezien $\hat{g}\hat{h}$ zelf ook een symmetrie-operator is, volgt uit vgl. (93)

$$\hat{g}\hat{h}\phi_j = \sum_i \phi_i D(\hat{g}\hat{h})_{ij}, \tag{95}$$

zodat we krijgen $\mathbf{D}(\hat{g})\mathbf{D}(\hat{h}) = \mathbf{D}(\hat{g}\hat{h})$, wat precies een representatie definieert. Veel informatie van een representatie Γ ligt al besloten in zijn *karakter*. Dit is de verzameling van sporen van de representatiematrices:

$$\chi^{(\Gamma)}(g) \equiv \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(g)] = \sum_i D(g)_{ii}. \tag{96}$$

Zo zien we bijvoorbeeld dat elementen uit dezelfde klasse hetzelfde karakter hebben. Immers, als f en g in dezelfde klasse zitten, dan geldt voor elke representatie

$$\chi^{(\Gamma)}(f) = \chi^{(\Gamma)}(hgh^{-1}) = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(hgh^{-1})] = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(h)\mathbf{D}(gh^{-1})]. \tag{97}$$

Maar voor het spoor van het produkt van twee matrices geldt

$$\mathrm{Tr}(\mathbf{AB}) = \sum_i (AB)_{ii} = \sum_{i,j} A_{ij}B_{ji} = \sum_{j,i} B_{ji}A_{ij} = \sum_j (BA)_{jj} = \mathrm{Tr}(\mathbf{BA}), \tag{98}$$

zodat we de volgorde van twee matrices binnen het spoor mogen omwisselen. Maar dan geldt dus

$$\chi^{(\Gamma)}(f) = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(gh^{-1})\mathbf{D}(h)] = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(gh^{-1}h)] = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(g)] = \chi^{(\Gamma)}(g). \tag{99}$$

Als er een inprodukt op de basis $\{\phi_i\}$ gedefinieerd is, kunnen we ook matrix elementen van de symmetrie-operatoren in die basis uitrekenen. Voor de operator $\hat{g}$ krijgen we dan

$$\begin{aligned} G_{ij} &\equiv \langle\phi_i|\hat{g}\phi_j\rangle = \langle\phi_i|\sum_k \phi_k D(\hat{g})_{kj}\rangle = \sum_k \langle\phi_i|\phi_k\rangle D(\hat{g})_{kj} = \sum_k S_{ik}D(\hat{g})_{kj} \\ &= [SD(\hat{g})]_{ij}, \end{aligned} \tag{100}$$

ofwel $\mathbf{G} = \mathbf{SD}(\hat{g})$, waarin $\mathbf{S}$ de overlapmatrix is. In het geval de basis orthonormaal is, geldt dus $\mathbf{G} = \mathbf{D}(\hat{g})$, zodat de matrices $\mathbf{G}$ een representatie van de symmetriegroep vormen. Stel nu dat we overgaan op een nieuwe basis $\{\psi_i\}$, die aan de oude basis gerelateerd is via

$$\phi_j = \sum_i \psi_i C_{ij}. \tag{101}$$

Dan geldt voor de matrix $\mathbf{G}$

$$G_{ij} \equiv \langle\phi_i|\hat{g}\phi_j\rangle = \langle\sum_k \psi_k C_{ki}|\hat{g}\sum_l \psi_l C_{lj}\rangle = \sum_{kl} C^*_{ki}\langle\psi_k|\hat{g}\psi_l\rangle C_{lj} = (C^\dagger \widetilde{G} C)_{ij}, \tag{102}$$

waar $\widetilde{\mathbf{G}}$ de matrix van $\hat{g}$ in de nieuwe basis is. Op dezelfde manier vinden we $\mathbf{S} = \mathbf{C}^\dagger\widetilde{\mathbf{S}}\mathbf{C}$, zodat

$$\mathbf{C}^\dagger\widetilde{\mathbf{G}}\mathbf{C} = \mathbf{C}^\dagger\widetilde{\mathbf{S}}\mathbf{C}\mathbf{D}(\hat{g}) \quad \Rightarrow \quad \widetilde{\mathbf{G}} = \widetilde{\mathbf{S}}\mathbf{C}\mathbf{D}(\hat{g})\mathbf{C}^{-1} \equiv \widetilde{\mathbf{S}}\widetilde{\mathbf{D}}(\hat{g}), \tag{103}$$

en dus zien we, dat bij overgang op een nieuwe basis volgens vgl. (101) we een nieuwe representatie $\widetilde{\Gamma}$ krijgen, met matrices $\widetilde{\mathbf{D}}(\hat{g}) = \mathbf{C}\mathbf{D}(\hat{g})\mathbf{C}^{-1}$. Het karakter van de representatie blijft echter behouden, want voor elke $\hat{g}$ geldt

$$\begin{aligned}\chi^{(\widetilde{\Gamma})}(\hat{g}) &= \mathrm{Tr}[\widetilde{\mathbf{D}}(\hat{g})] = \mathrm{Tr}[\mathbf{C}\mathbf{D}(\hat{g})\mathbf{C}^{-1}] = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(\hat{g})\mathbf{C}^{-1}\mathbf{C}] = \mathrm{Tr}[\mathbf{D}(\hat{g})] \\ &= \chi^{(\Gamma)}(\hat{g}).\end{aligned} \tag{104}$$

Stel nu dat we een basistransformatie $\mathbf{C}$ kunnen vinden, zodanig dat de representatiematrices voor *alle* groepselementen dezelfde blokstructuur krijgen:

$$\widetilde{\mathbf{D}}(g) = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{D}^{(1)}(g) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{D}^{(2)}(g)\end{array}\right) \qquad \forall_{g\in G}. \tag{105}$$

Als we dan twee van deze geblokte matrices met elkaar vermenigvuldigen krijgen we

$$\begin{aligned}&\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{D}^{(1)}(g) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{D}^{(2)}(g)\end{array}\right)\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{D}^{(1)}(h) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{D}^{(2)}(h)\end{array}\right) \\ &\qquad = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{D}^{(1)}(g)\mathbf{D}^{(1)}(h) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{D}^{(2)}(g)\mathbf{D}^{(2)}(h)\end{array}\right).\end{aligned} \tag{106}$$

Maar aangezien de matrices $\widetilde{\mathbf{D}}$ een representatie van de groep vormen, geldt ook $\widetilde{\mathbf{D}}(g)\widetilde{\mathbf{D}}(h) = \widetilde{\mathbf{D}}(gh)$, ofwel

$$\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{D}^{(1)}(g)\mathbf{D}^{(1)}(h) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{D}^{(2)}(g)\mathbf{D}^{(2)}(h)\end{array}\right) = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{D}^{(1)}(gh) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{D}^{(2)}(gh)\end{array}\right). \tag{107}$$

Maar dan vormen dus ook de verzamelingen $\Gamma^{(1)} \equiv \{\mathbf{D}^{(1)}\}$ en $\Gamma^{(2)} \equiv \{\mathbf{D}^{(2)}\}$ elk een representatie van de groep. Dit proces van het opbreken van een representatie in verschillende, kleinere representaties wordt het *reduceren* van een representatie genoemd. Op dezelfde manier kunnen we proberen de kleinere representaties te reduceren. Als dat niet meer lukt, dus als er geen enkele basistransformatie meer bestaat waardoor een gegeven representatie voor alle groepselementen op dezelfde manier uitblokt, dan hebben we te maken met een *irreducibele representatie*, ofwel *irrep*. Aan elk van deze irreps kunnen we natuurlijk ook een karakter toekennen (dit is wat je in een karaktertabel vindt). Het karakter van de originele (grote) representatie is dan natuurlijk de som van de karakters van zijn irreps. De irreps zelf zijn niet uniek: elke basistransformatie levert in het algemeen een verzameling andere matrices. We hebben echter gezien dat het karakter wél behouden blijft. Stel dat twee irreps door een basistransformatie in elkaar overgebracht kunnen worden (hun karakters zijn dus hetzelfde), dan noemen we ze equivalent. Voor elke groep zijn er precies evenveel niet-equivalente irreps als er klassen zijn. Voor Abelse groepen zijn er dus evenveel niet-equivalente irreps als er elementen in de groep zijn. Deze zijn allemaal 1×1 groot, en zijn ± 1.

Stel, we kennen voor een bepaalde irrep $\Gamma^{(i)}$ van de symmetriegroep G het karakter $\chi^{(i)}$. Noemen we de dimensie van de irrep (de grootte van zijn matrices) $d^{(i)}$, dan definiëren we de *projectie-operator* $\hat{\mathcal{P}}^{(i)}$ als

$$\hat{\mathcal{P}}^{(i)} = \frac{d^{(i)}}{|G|} \sum_{\hat{g} \in G} \chi^{(i)}(\hat{g})^* \hat{g}. \tag{108}$$

Aangezien alle symmetrie-operatoren commuteren met de Hamiltoniaan, doet $\hat{\mathcal{P}}^{(i)}$ dat ook. Als we deze projectie-operator loslaten op een functie ϕ, kunnen er twee dingen gebeuren:

- We krijgen 0. De functie ϕ heeft dan geen enkele component van symmetrie $\Gamma^{(i)}$.
- We krijgen een nieuwe functie, van symmetrie $\Gamma^{(i)}$.

Dus zo hebben we een meer formele manier om symmetrie-aangepaste orbitalen te maken, die ook werkt voor niet-Abelse groepen. Daarvoor geldt natuurlijk dat orbitalen van verschillende irreps niet mengen met elkaar in een variationele berkening, zodat we het eigenwaarde probleem per irrep apart op kunnen lossen. Let echter wel op, dat ook als we projectie-operatoren gebruiken om SALCs te maken, we lineaire afhankelijkheden kunnen introduceren.