# Werkcollege Chemische Binding

16 juni 2004

## Opgave 21

Het molecuul $NH_3$ heeft een pyramidale struktuur met $C_{3v}$ symmetrie. De drietallige rotatie-as $C_3$ door het N-atoom kiezen we als $z$-as. Een van de H-atomen ligt in het $xz$-vlak. De klasse van $C_3$ bevat twee elementen, $C_3$ en $C_3^2$, die een rotatie over 120°, resp. 240°, opleveren. Er zijn drie spiegelvlakken $\sigma_v$ door de $z$-as die hoeken van 120° met elkaar maken en elk door een van de H-atomen gaan. Ook deze drie $\sigma_v$ operaties vormen een klasse. De irreducibele representaties (irrep's) van de groep $C_{3v}$ zijn $A_1$, $A_2$ (beide van dimensie 1) en $E$ (dimensie 2).

De karaktertabel van de symmetriegroep $C_{3v}$ is

| | $E$ | $C_3, C_3^2$ | $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ |
|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | 1 | 1 | $-1$ |
| $E$ | 2 | $-1$ | 0 |

Formules die gebruik maken van de karakters staan onder deze opgave.

We kiezen als basis voor een MO berekening de $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ AO's op het N-atoom en de $1s$ orbitals op elk van de H-atomen: $1s_A$, $1s_B$ en $1s_C$.

**Opgave 21.1** Ga van elke AO na met welke andere AO's deze equivalent is, d.w.z. welke AO's ontstaan uit een gegeven AO door het toepassen van alle operaties van de groep $C_{3v}$. We zeggen: de verzamelingen van equivalente AO's spannen deelruimten op die invariant zijn onder $C_{3v}$. Wat zijn de dimensies van deze invariante deelruimten?

**Opgave 21.2** Bepaal de karakters van de matrixrepresentaties die worden opgespannen door de AO basis in elk van de invariante deelruimten. Vergelijk deze met de karaktertabel en laat zien dat de representaties opgespannen door de AO's op het N-atoom irreducibel zijn. Welke irrep hoort bij welke AO of verzameling van equivalente AO's?

**Opgave 21.3** Bewijs met behulp van een karakterrelatie dat de representatie opgespannen door de AO's op de H-atomen reducibel is. Bepaal, eveneens met behulp van karakterrelaties, in welke irreps deze representatie kan worden uitgereduceerd.

**Opgave 21.4** Bepaal de SALC's van de AO's op de H-atomen die de betreffende irrep's opspannen door de karakterprojectoren van deze irrep's te laten werken op een of meer van deze AO's. Voor meer-dimensionale irrep's levert dit een niet-orthogonale basis op; probeer een basistransformatie te vinden die deze orthogonaal maakt.

**Opgave 21.5** Nu alle SALC's behorend bij de irrep's van de groep $C_{3v}$ zijn gevonden, beantwoord de vraag welke SALC's met elkaar mengen tot MO's en bij welke irrep's deze MO's behoren.

**Opgave 21.6** (Als je nog tijd over hebt). De één-elektron dipooloperator is $e\vec{r} = e(x, y, z)$. Welke irrep's worden opgespannen door de componenten van deze operator?

**Opgave 21.7** De hoogst bezette MO (HOMO) in de grondtoestand van $NH_3$ bevat de $2p_z$ orbital van het N-atoom. Een van de laagste onbezette MO's is een tweevoudig ontaarde antibonding MO van $E$ symmetrie. Een elektron kan worden aangeslagen vanuit de HOMO naar deze onbezette antibonding MO. Is deze overgang toegestaan? Zoja, met welke component(en) van de dipool operator?

### Enkele formules

Het karakter van een matrixrepresentatie $\boldsymbol{D}(g)$ is

$$\chi(g) = \mathrm{Sp}\Big(\boldsymbol{D}(g)\Big) = \sum_i D_{ii}(g) \qquad \text{voor alle operaties } g \in G.$$

Bedenk dat alle elementen $g$ in dezelfde klasse hetzelfde karakter $\chi(g)$ hebben.

De representatie $\boldsymbol{D}(g)$ met karakter $\chi(g)$ is irreducibel dan en alleen dan als

$$\frac{1}{o_G} \sum_{g \in G} \chi(g)^* \, \chi(g) = 1$$

waarbij $o_G$ de orde van de groep $G$ is (het aantal elementen van $G$). Als het resultaat aan de rechterkant groter is dan 1, dan is $\boldsymbol{D}(g)$ reducibel. Voor reële matrices $\boldsymbol{D}(g)$ zijn ook de karakters reëel, dus $\chi(g)^* = \chi(g)$.

Het aantal malen dat een irreducibele representatie $\Gamma$ [met karakter $\chi^\Gamma(g)$] voorkomt in $\boldsymbol{D}(g)$ [met karakter $\chi(g)$] is

$$n^\Gamma = \frac{1}{o_G} \sum_{g \in G} \chi^\Gamma(g)\, \chi(g).$$

Na het uitreduceren van $\boldsymbol{D}(g)$ krijgen we

$$\chi(g) = \sum_\Gamma n^\Gamma \chi^\Gamma(g) \qquad \text{voor elke } g \in G.$$

Het product van twee representaties $\boldsymbol{D}_1(g)$ en $\boldsymbol{D}_2(g)$ is het zogenaamde Kronecker product van de matrices $\boldsymbol{D}_1(g) \otimes \boldsymbol{D}_2(g)$. Het karakter $\chi(g)$ van deze productrepresentatie is $\chi(g) = \chi_1(g)\chi_2(g)$ voor alle $g \in G$. Dit is in het algemeen een reducibele representatie die kan worden uitgereduceerd met behulp van de bovenstaande karakter-relaties.

Basisfuncties behorend bij de irrep $\Gamma$ kunnen worden verkregen met behulp van de karakterprojector

$$P^\Gamma = \frac{1}{o_G} \sum_{g \in G} \chi(g)\, g.$$