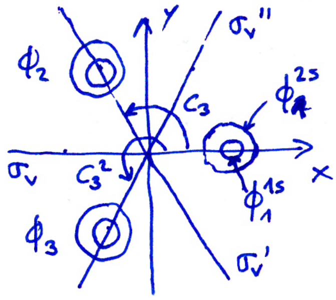
Metoda LCAO-MO pro H_3^{2+}

- jde o zkratku „linear combination of atomic orbitals – molecular orb."
- budeme uvažovat pro jednoduchost pouze 1s a 2s orbitaly v konfiguraci jader (protonů) tvořící rovnostranný trojúhelník



- pokud bychom vzali přímo tuto bázi 6 atomových orbitalů $\phi_{i=1,2,3}^{1s}$ a $\phi_{i=1,2,3}^{2s}$ a označili hodnoty maticových elementů H v této bázi (předpoklad symetrie vůči C_{3v})

zde předpokládáme, že všechny funkce jsou reálné a není tedy třeba psát nikde sdružení

$$\langle \phi_i^{ks} | H | \phi_j^{ks} \rangle = \begin{cases} \alpha_k & \text{pro } i=j \\ \beta_k & \text{pro } i \neq j \end{cases}$$

a

$$\langle \phi_i^{ks} | H | \phi_j^{\ell s} \rangle = \begin{cases} \gamma & \text{pro } i=j,\ k\neq \ell \\ \delta & \text{pro } i\neq j,\ k\neq \ell \end{cases}$$

dostali bychom plnou matici reprezentující hamiltonián v této bázi a také překryvovou matici

$$H = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 & \gamma & \delta & \delta \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 & \delta & \gamma & \delta \\ \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 & \delta & \delta & \gamma \\ \gamma & \delta & \delta & \alpha_2 & \beta_2 & \beta_2 \\ \delta & \gamma & \delta & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_2 \\ \delta & \delta & \gamma & \beta_2 & \beta_2 & \alpha_2 \end{pmatrix} \qquad S = \begin{pmatrix} 1 & s_1 & s_1 & 0 & t & t \\ s_1 & 1 & s_1 & t & 0 & t \\ s_1 & s_1 & 1 & t & t & 0 \\ 0 & t & t & 1 & s_2 & s_2 \\ t & 0 & t & s_2 & 1 & s_2 \\ t & t & 0 & s_2 & s_2 & 1 \end{pmatrix}$$

neboť atomové orbitaly na různých jádrech nejsou obecně ortogonální (ovšem předpokládáme, že jsou normalizované a ortogonální, pokud jsou na stejném jádře)

- vlastní stavy a energie jsou určeny řešením časově-nezávislé Schrödingerovy rovnice $H\psi_i = E_i\psi_i$, ovšem vyjádříme-li ψ_i v neortogonální bázi $\psi_i = \sum_n c_{in}\phi_n$, $\phi_1 = \phi_1^{1s}, \ldots, \phi_6 = \phi_3^{2s}$ a zprojektujeme-li tuto rovnici postupně na bázové funkce ϕ_m, dostaneme zobecněný problém na vlastní čísla a vlastní vektory

$$\sum_n (H_{mn} - E_i S_{mn})\, c_{in} = 0$$

který má netriviální řešení pro energie dané rovnicí

$$\det(H - ES) = 0$$

- místo abychom diagonalizovali matici 6×6, je výhodné využít symetrie systému (grupa $C_{3v} \subset D_{3h}$, neboť 1s orbitaly nemění při σ_h znaménko a není tedy potřeba uvažovat celou grupu symetrie D_{3h}, což by bylo nutné např. pro p_z orbitaly)
- vlastní stavy hamiltoniánu totiž budou příslušet určitým ired. repr. grupy symetrie systému (viz pozn. o symetrii v kvantové mechanice) a lze je jednodušeji určit v symetrizované bázi
- při působení grupy C_{3v} se 1s orbitaly mixují mezi sebou a 2s orbitaly také (nezávisle), uvažujme tedy obecně jistou trojici bázových funkcí ϕ_1, ϕ_2 a ϕ_3, pro něž platí

$$T(g)\,\phi_i = \sum_{j=1}^{3} \phi_j D^s_{ji}(g) \qquad \text{pro } \forall g \in C_{3v}$$

kde $D^s(g)$ je matice vyjadřující, jak se s-orbitaly transformují mezi sebou pro prvek g z C_{3v}, konkrétně sloupec „i" této matice určuje, na co se ztransformuje orbital ϕ_i a dostaneme tak matice

$$D^s(E) = \begin{pmatrix} 1&0&0\\0&1&0\\0&0&1 \end{pmatrix}, \quad D^s(C_3) = \begin{pmatrix} 0&0&1\\1&0&0\\0&1&0 \end{pmatrix}, \quad D^s(C_3^2) = \begin{pmatrix} 0&1&0\\0&0&1\\1&0&0 \end{pmatrix}$$

např. ϕ_1 přejde při C_3 na ϕ_2 atd.

$$D^s(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1&0&0\\0&0&1\\0&1&0 \end{pmatrix}, \quad D^s(\sigma_v') = \begin{pmatrix} 0&0&1\\0&1&0\\1&0&0 \end{pmatrix}, \quad D^s(\sigma_v'') = \begin{pmatrix} 0&1&0\\1&0&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$$

- snadno lze ověřit, že všechny tyto matice komutují s podmaticí hamiltoniánu $\begin{pmatrix} \alpha&\beta&\beta\\\beta&\alpha&\beta\\\beta&\beta&\alpha \end{pmatrix}$, při jehož konstrukci jsme předpokládali invarianci vůči C_{3v}

a celá matice 6×6 komutuje s maticemi typu (také 6×6)

$$D^{1s,2s}(C_3) = \begin{pmatrix} D^s(C_3) & 0 \\ 0 & D^s(C_3) \end{pmatrix}$$

vyjadřující, že se 1s a 2s orbitaly nemixují mezi sebou

- trojice ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 (buď pro 1s, nebo 2s orbitaly) tedy tvoří nezávislé bázi reducibilní repr. grupy C_{3v} a pomocí charakteru ji můžeme rozložit na IR grupy C_{3v}, z matic dostaneme

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ^s	3	0	1

ovšem k určení tohoto charakteru nebylo nutné konstruovat celé matice, uvědomíme-li si, že

1) pokud se atom při operaci symetrie přemístí (např. při C_{3v} se posunou všechny), pak orbital tohoto atomu do charakteru nepřispěje (na diagonále bude nula),
2) pokud zůstane na místě, pak 1s orbital přispěje vždy 1 (u orbitalů p, d atd. je situace složitější, ale v zásadě stejná, jakoby byl orbital umístěn v počátku souřadnic)

- pomocí tabulky charakterů grupy C_{3v} snadno určíme

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ^s	3	0	1

rozklad $\Gamma^s = A_1 \oplus E$

ovšem obecně lze použít vzorec

$$\alpha_\mu = \frac{1}{\#G} \sum_{k=1}^{N_c} n_k \chi^\mu(C_k)^* \chi(C_k)$$

pro určení, kolikrát se IR Γ^μ nachází v reduc. repr. s charakterem $\chi(C_k)$, kde C_k jsou nyní třídy sdružených prvků

neboli

$$\alpha^s_{A_1} = \frac{1}{6}(1\cdot 1\cdot 3 + 2\cdot 1\cdot 0 + 3\cdot 1\cdot 1) = 1$$

$$\alpha^s_{A_2} = \frac{1}{6}(1\cdot 1\cdot 3 + 2\cdot 1\cdot 0 + 3(-1)\cdot 1) = 0$$

$$\alpha^s_{E} = \frac{1}{6}(1\cdot 2\cdot 3 + 2\cdot(-1)\cdot 0 + 3\cdot 0\cdot 1) = 1$$

- celá repr. $\Gamma^{1s,2s}$ tvořená transformací všech 1s a 2s orbitalů by pak měla rozklad $\Gamma^{1s,2s} = 2A_1 \oplus 2E$

neboť 1s i 2s orbitaly se transformují obdobně

- symetrizovanou bázi zkonstruujeme pomocí symetrizačních operátorů, v případě jednorozměrných IR stačí použít přímo neúplný projekční operátor $P^\mu = \frac{d_\mu}{\#G} \sum_{g\in G} \chi^\mu(g)^* T(g)$

a tedy pro IR A_1 dostaneme

$$P^{A_1}\phi_1 = \frac{1}{6}\left(\overset{E}{1\cdot\phi_1} + \overset{C_3}{1\cdot\phi_2} + \overset{C_3^2}{1\cdot\phi_3} + \overset{\sigma_v}{1\cdot\phi_1} + \overset{\sigma_v'}{1\cdot\phi_3} + \overset{\sigma_v''}{1\cdot\phi_2}\right) = \frac{1}{3}(\phi_1+\phi_2+\phi_3)$$

tedy úplně symetrickou kombinaci 1s, nebo 2s orbitalů

- abychom dostali rovnou ortogonalizovanou bázi pro IR E, museli bychom znát matice reprezentující prvky grupy C_{3v} v této reprezentaci, např. matice při působení C_{3v} v rovině (x,y)

$$D^E(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D^E(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad D^E(C_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$D^E(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad D^E(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad D^E(\sigma_v'') = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

a použít symetrizační operátory ve tvaru

$$P^\mu_{jk}\, v = \frac{d_\mu}{\#G} \sum_{g\in G} D^\mu_{jk}(g)^* T(g)\, v,$$

pomocí nichž bychom pro $k=1$ a $v=\phi_1$ dostali

$$P^E_{11}\phi_1 = \frac{2}{6}\left(\overset{E}{\phi_1} \overset{C_3}{-\frac{1}{2}\phi_2} \overset{C_3^2}{-\frac{1}{2}\phi_3} + \overset{\sigma_v}{\phi_1} \overset{\sigma_v'}{-\frac{1}{2}\phi_3} \overset{\sigma_v''}{-\frac{1}{2}\phi_2}\right) = \frac{1}{3}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3)$$

$$P^E_{21}\phi_1 = \frac{2}{6}\left(\overset{E}{0\cdot\phi_1} \overset{C_3}{+\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2} \overset{C_3^2}{-\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3} \overset{\sigma_v}{+0\phi_1} \overset{\sigma_v'}{-\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3} \overset{\sigma_v''}{+\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2-\phi_3)$$

- pokud máme k dispozici pouze charaktery IR, pak lze použít neúplný projekční operátor na více prvků báze a pak ortogonalizovat:

$$P^E\phi_1 = \frac{2}{6}\left(\overset{E}{2\phi_1} \overset{C_3}{-1\cdot\phi_2} \overset{C_3^2}{-1\cdot\phi_3} \overset{\sigma}{+0}\right) = \frac{1}{3}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3)$$

$$P^E\phi_2 = \frac{1}{3}(2\phi_2-\phi_3-\phi_1), \quad P^E\phi_3 = \frac{1}{3}(2\phi_3-\phi_1-\phi_2)$$

tyto funkce jsou všechny ortogonální na $P^{A_1}\phi_1$,
(za předpokladu, že $\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1$ a $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = s$ pro $\forall i\neq j$)
ale jsou lineárně závislé, např. $P^E\phi_3 = -P^E\phi_1 - P^E\phi_2$,
a nejsou navzájem ortogonální, ovšem lze je ortogonalizovat pomocí Gramova-Schmidtova postupu

– normalizací nakonec dostaneme symetrizovanou bázi

$$\psi_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_1^{1s} + \phi_2^{1s} + \phi_3^{1s}\right) \qquad \psi_4^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_1^{2s} + \phi_2^{2s} + \phi_3^{2s}\right)$$

$$\psi_2^{E} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\phi_1^{1s} - \phi_2^{1s} - \phi_3^{1s}\right) \qquad \psi_5^{E} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\phi_1^{2s} - \phi_2^{2s} - \phi_3^{2s}\right)$$

$$\psi_3^{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_2^{1s} - \phi_3^{1s}\right) \qquad \psi_6^{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_2^{2s} - \phi_3^{2s}\right)$$

- lze snadno ověřit, že funkce patřící do různých IR jsou navzájem ortogonální a totéž platí i pro ψ_2^E a ψ_3^E či ψ_5^E a ψ_6^E, které se transformují podle různých sloupců maticové repr. E (viz později: výběrová pravidla pro maticové elementy invariantního operátoru, kde vezmeme $\Omega = 1$)

- ovšem např. (pokud $\langle \phi_i^{1s} | \phi_j^{1s} \rangle = s_1$ pro $i \neq j$, $\langle \phi_i^{2s} | \phi_j^{2s} \rangle = s_2$ pro $i \neq j$, $\langle \phi_i^{1s} | \phi_j^{2s} \rangle = t$ pro $i \neq j$ a $\langle \phi_i^{ks} | \phi_i^{ks} \rangle = 1$, $\langle \phi_i^{1s} | \phi_i^{2s} \rangle = 0$)

$$\langle \psi_1^{A_1} | \psi_4^{A_1} \rangle = \frac{1}{3}\Big(\overset{0}{\langle \phi_1^{1s} | \phi_1^{2s} \rangle} + \overset{t}{\langle \phi_1^{1s} | \phi_2^{2s} \rangle} + \overset{t}{\langle \phi_1^{1s} | \phi_3^{2s} \rangle} +$$
$$+ \overset{t}{\langle \phi_2^{1s} | \phi_1^{2s} \rangle} + \overset{0}{\langle \phi_2^{1s} | \phi_2^{2s} \rangle} + \overset{t}{\langle \phi_2^{1s} | \phi_3^{2s} \rangle} +$$
$$+ \overset{t}{\langle \phi_3^{1s} | \phi_1^{2s} \rangle} + \overset{t}{\langle \phi_3^{1s} | \phi_2^{2s} \rangle} + \overset{0}{\langle \phi_3^{1s} | \phi_3^{2s} \rangle} \Big) = \frac{6t}{3} = 2t$$

a analogicky

$$\langle \psi_2^E | \psi_5^E \rangle = \langle \psi_3^E | \psi_6^E \rangle = -t$$

$$\langle \psi_1^{A_1} | \psi_1^{A_1} \rangle = 1 + 2s_1 \,, \quad \langle \psi_2^E | \psi_2^E \rangle = \langle \psi_3^E | \psi_3^E \rangle = 1 - s_1$$

$$\langle \psi_4^{A_1} | \psi_4^{A_1} \rangle = 1 + 2s_2 \,, \quad \langle \psi_5^E | \psi_5^E \rangle = \langle \psi_6^E | \psi_6^E \rangle = 1 - s_2$$

- obdobně pro maticové elementy hamiltoniánu v této bázi dostaneme např.

$$\langle \psi_1^{A_1} | H | \psi_2^E \rangle = \frac{1}{\sqrt{18}}\left(2\alpha_1 - \alpha_1 - \alpha_1 - \beta_1 - \beta_1 + 2\beta_1 + 2\beta_1 - \beta_1 - \beta_1\right) = 0$$

nebo $\langle \psi_1^{A_1} | H | \psi_1^{A_1} \rangle = \frac{1}{3}\left(3\alpha_1 + 6\beta_1\right) = \alpha_1 + 2\beta_1$ atd.

- vlastní energie tedy budou určeny pomocí determinantu matice

$$H^{\psi} - ES^{\psi} = \begin{pmatrix}
\alpha_1 + 2\beta_1 - E(1+2s_1) & 0 & 0 & \gamma + 2\delta - E\,2t & 0 & 0 \\
0 & \alpha_1 - \beta_1 - E(1-s_1) & 0 & 0 & \gamma - \delta - E(-t) & 0 \\
0 & 0 & \alpha_1 - \beta_1 - E(1-s_1) & 0 & 0 & \gamma - \delta - E(-t) \\
\gamma + 2\delta - E2t & 0 & 0 & \alpha_2 + 2\beta_2 - E(1+2s_2) & 0 & 0 \\
0 & \gamma - \delta - E(-t) & 0 & 0 & \alpha_2 - \beta_2 - E(1-s_2) & 0 \\
0 & 0 & \gamma - \delta - E(-t) & 0 & 0 & \alpha_2 - \beta_2 - E(1-s_2)
\end{pmatrix}$$

který se ovšem rozpadne na tři nezávislé členy pro matice 2×2 odpovídající křížovým dvojicím $\psi_1^{A_1}$ a $\psi_4^{A_1}$, ψ_2^E a ψ_5^E a nakonec ψ_3^E a ψ_6^E

- místo matice 6×6 tak stačí diagonalizovat dvě matice 2×2, neboť pro funkce patřící do IR E budou matice stejné
- pokud bychom uvažovali pouze 1s orbitaly, dostali bychom v symetrizované bázi hamiltonián přímo v diagonálním tvaru (opět jde o důsledek výběrových pravidel pro invariantní operátor, kterým je nyní hamiltonián, viz později) a pokud by bylo $\beta_1 < 0$, byl by nejnižším stavem úplně symetrický stav popsaný $\psi_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1^{1s} + \phi_2^{1s} + \phi_3^{1s})$ s energií $\frac{\alpha_1 + 2\beta_1}{1+2s_1}$ příslušející A_1 ired. repr. grupy C_{3v}