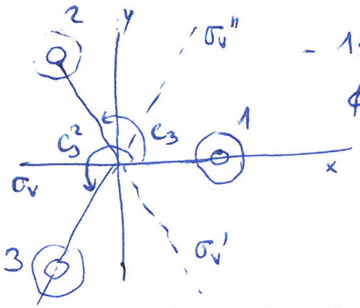
LCAO-MO pro H_3^+



- 1s a 2s orbitaly - 6 bázových fcí
  $\phi_1^{1s}, \phi_2^{1s}, \phi_3^{1s}, \phi_j^{2s}$
  - pro jednoduchost se omezíme na C_{3v} symetrii (6 prvků, 3 třídy) i když skutečná grupa symetrie je D_{3h} (12 prvků, 6 tříd)

Rozklad reduc. repr. na ireducibilní

- 1s a 2s orbitaly tvoří bázi 6-rozměrné reducibilní repr., avšak 1s a 2s se navzájem nemísují při operacích symetrie
  → lze odděleně rozkládat repr. s bází z 1s orbitalů a 2s orbitalů
- obě jsou však stejné

C_{3v}	D_{3h}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2S_3$	$3C_2$
A_1	A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2	A_2'	1	1	−1	1	1	−1
E	E'	2	−1	0	2	−1	0
	A_1''	1	1	−1	−1	−1	1
	A_2''	1	1	1	−1	−1	−1
	E''	2	−1	0	−2	1	0

↑ znaménko určuje zda jde o ' či ''

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \chi(E) = 3 \qquad D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(\sigma_v) = 1$$

$$D(C_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(C_3) = 0 \qquad D(\sigma_v') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(\sigma_v') = 1$$

$$D(C_3^2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(C_3^2) = 0 \qquad D(\sigma_v'') = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \chi(\sigma_v'') = 1$$

⇒ pomocí vzorečku ~~[illegible]~~, který říká kolikrát je jistá IR přítomna v rozkladu red. repr.

$$n_\mu = \frac{1}{|G|} \sum_g \chi^\mu(g)^* \chi(g)$$ dostaneme $$\Gamma^{1s} = \Gamma^{2s} = \underbrace{A_1 \oplus E}_{v\ C_{3v}} \left(= \underbrace{A_1' \oplus E'}_{v\ D_{3h}} \right)$$

např. $n_E = \frac{1}{6}(2 \cdot 3 + 2(-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 1$

Hledání molekulových orbitalů v bázi 1s a 2s orbitalů

- uvažujeme velice zjednodušený model (pro účely ilustrace metod využívajících symetrie)
  - pohyb jednoho elektronu v efektivním poli se symetrií molekuly v rovnovážném stavu (pevná jádra) - popsán efektivním hamiltoniánem H^{ef} s maticovými elementy v bázi 1s a 2s orbitalů (vše reálné)

$$\langle \phi_i^{ks} | H^{eff} | \phi_j^{ks} \rangle = \begin{cases} \alpha_k & \text{pro } i = j \\ \beta_k & \text{pro } i \neq j \end{cases} \qquad \langle \phi_i^{ks} | H_{eff} | \phi_j^{ls} \rangle = \begin{cases} \gamma & \text{pro } i = j,\ k \neq l \\ \delta & \text{pro } i \neq j,\ k \neq l \end{cases}$$

neboli maticově

$$H^{ef}_{mn} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 & \gamma & \delta & \delta \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 & \delta & \gamma & \delta \\ \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 & \delta & \delta & \gamma \\ \gamma & \delta & \delta & \alpha_2 & \beta_2 & \beta_2 \\ \delta & \gamma & \delta & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_2 \\ \delta & \delta & \gamma & \beta_2 & \beta_2 & \alpha_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} \left.\vphantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right\} 1s \\ \left.\vphantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right\} 2s \end{matrix}$$

$$\underbrace{\qquad}_{1s} \quad \underbrace{\qquad}_{2s}$$

$$\begin{matrix} S_{mn} \\ \shortparallel \\ \langle \phi_m | \phi_n \rangle \end{matrix} = \begin{pmatrix} 1 & s_1 & s_1 & 0 & t & t \\ s_1^* & 1 & s_1 & t & 0 & t \\ s_1^* & s_1^* & 1 & t & t & 0 \\ 0 & t^* & t^* & 1 & s_2 & s_2 \\ t^* & 0 & t^* & s_2 & 1 & s_2 \\ t^* & t^* & 0 & s_2 & s_2 & 1 \end{pmatrix}$$

- protože orbitaly nejsou ortogonální (pro různé atomy) je nutno použít tzv. matici překryvu S s prvky a počítat vlastní energie a stavy pomocí zobecněného problému na vlastní čísla, rozkladu $\psi_i = \sum_n c_{in} \phi_n$, $\phi_1 = \phi_1^{1s}, \dots \phi_6 = \phi_3^{2s}$ odpovídá problém

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

který má netriviální řešení pokud $\det (H_{mn} - E_i S_{mn}) = 0$

⇒ dostali bychom ... něco strašného :-)

Tentýž problém pomocí symetrie

- má-li H^{ef} grupu symetrie $C_{3v} (D_{3h})$, pak jeho vlastní stavy odpovídající určité vlastní energii tvoří bázi ireducibilní repr., pomocí projekčních operátorů můžeme přejít k nové bázi (LCAO), jejíž prvky již budou příslušet jednotlivým IR a podle výběrových pravidel pro maticové elementy inv. operátorů (což H^{eff} je) se značně zjednoduší matice H_{mn} a S_{mn} (1 je též inv. operátor) a tedy i problém na vlastní energie
- nová báze pomocí projekčních operátorů - zvlášť pro 1s $(\psi_1, \psi_2 \psi_3)$ a 2s (ψ_4, ψ_5, ψ_6) orbitaly
  - pro IR A_1: $D_{11}^{A_1}(g) = 1$

$$\Rightarrow P^{A_1} \phi_1^{1s} = \frac{1}{6} (\phi_1^{1s} + \phi_2^{1s} + \phi_3^{1s} + \phi_1^{1s} + \phi_3^{1s} + \phi_2^{1s}) = \frac{1}{3} (\phi_1^{1s} + \phi_2^{1s} + \phi_3^{1s}) = \psi_1$$

a zcela stejně pro 2s orbitaly ⇒ $\psi_4 = \frac{1}{3} (\phi_1^{2s} + \phi_2^{2s} + \phi_3^{2s})$

  - pro IR E vezmeme

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

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

plyne z působení C_{3v} na E^2

např.

$T(C_3)\vec{e}_1 = -\frac{1}{2}\vec{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e}_2$

$T(C_3)\vec{e}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e}_1 - \frac{1}{2}\vec{e}_2$

$(T(C_3)\vec{e}_3 = \vec{e}_3)$

⇒ pro index $k=1$ a $v = \phi_1^{1s}$ máme $\left(v_{jk}^{\mu} = P_{jk}^{\mu} v = \frac{d_\mu}{\#G} \sum_g D_{jk}^{\mu}(g)^* T(g) v\right)$

$$\psi_2 = P_{11}^E \phi_1^{1s} = \frac{2}{6} \left(\phi_1^{1s} - \frac{1}{2}\phi_2^{1s} - \frac{1}{2}\phi_3^{1s} + \phi_1^{1s} - \frac{1}{2}\phi_3^{1s} - \frac{1}{2}\phi_2^{1s}\right) = \frac{1}{3} (2\phi_1^{1s} - \phi_2^{1s} - \phi_3^{1s})$$

$$\psi_3 = P_{21}^E \phi_1^{1s} = \frac{2}{6} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2^{1s} - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3^{1s} - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3^{1s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2^{1s}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2^{1s} - \phi_3^{1s})$$

a analogicky pro $v = \phi_1^{2s}$

$$\psi_5 = \frac{1}{3} (2\phi_1^{2s} - \phi_2^{2s} - \phi_3^{2s}), \quad \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2^{2s} - \phi_3^{2s})$$

vše až na normu

⇒ pro index $k=2$ bychom dostali „nulovou" bázi $(P_{j2}^E \phi_1^{2s} = 0)$

→ normovaná báze:

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

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

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

- víme, že se ψ_1 a ψ_4 transformují podle ired. repr. A_1 a ψ_2 a ψ_5 (resp ψ_3 a ψ_6) patří k prvnímu (resp. druhému) sloupci ireducibilní repr. E

⇒ podle výběrových pravidel $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_3\rangle = \langle\psi_2|\psi_3\rangle = 0$
a analogicky pro ψ_4, ψ_5 a ψ_6

dále $\langle\psi_1|\psi_5\rangle = \langle\psi_1|\psi_6\rangle = \langle\psi_2|\psi_4\rangle = \langle\psi_2|\psi_6\rangle = \dots = 0$

avšak $\langle\psi_1|\psi_4\rangle \neq 0$ neboť $\langle\psi_1|\psi_4\rangle = \frac{1}{3}(0 + 6t) = 2t$

$\langle\psi_2|\psi_5\rangle = \frac{1}{6}(0 - 6t) = -t$

$\langle\psi_3|\psi_6\rangle = \frac{1}{2}(0 - 2t) = -t$

$)(= h^E)$

a dále pro hamiltonián např. $\langle\psi_1|H^{ef}|\psi_2\rangle = 0 = \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{6}}\left(2\alpha_1 - \alpha_1 - \alpha_1 - \beta_1 - \beta_1 + 2\beta_1 + 2\beta_1 - \beta_1 - \beta_1\right)$

ale $\langle\psi_1|H^{ef}|\psi_4\rangle = \gamma + 2\delta$ a pod.

maticově

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

⇒ rozpad na 3 matice 2×2 z toho dvě (pro ψ_2, ψ_5 a ψ_3, ψ_6) stejné