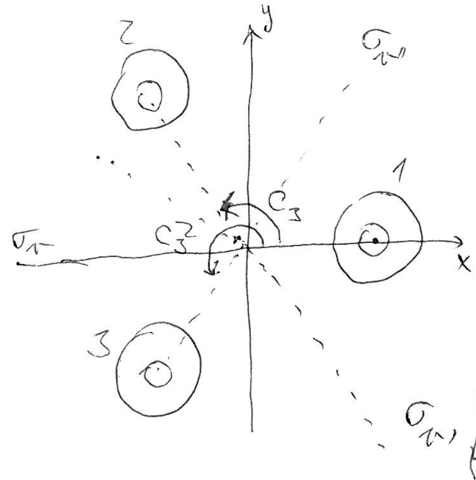
MO-LCAO pro H_3^{2+}

- uvažovaná symetrie C_{3v} jako podgrupa ~~plné~~ skutečné grupy D_{3h}



$\boxed{C_{3v}: \text{6 prvků, 3 třídy}}$

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

σ_h, S_3 a C_2 transformují bázi s-orb. triviálně ⇒ netřeba uvažovat
• neplatí pro p, d… orb.

→ nebo jako S_3 resp. σ_v

- Báze 1s a 2s atomových orbitalů tvoří bázi 6-dim reducibilní repre
- 1s a 2s se operacemi symetrie nemíchají ← platí!
  $(\langle 1s_i | 2s_i \rangle = 0$, naopak $\langle 1s_i | 2s_j \rangle \neq 0$ obecně$)$
  ⇒ lze rozkládat odděleně repre v bázi 1s & 2s (které jsou nicméně stejné…)

Místo kompl. matic lze charaktery určit pomocí "+1" za každý atom, který zůstane na místě…

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

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

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

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

$$D(\sigma_{v'}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \chi(\sigma_{v'}) = 1$$

$$D(\sigma_{v''}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \chi(\sigma_{v''}) = 1$$

- rozklad do IR: (NB: už z tab. vidím, že $\Gamma^{1s} = A_1 \oplus E$)

$$n_\mu = \frac{1}{\#G} \sum_k n_k \, \chi^\mu(C_k)^* \chi(C_k)$$

$$n(A_1) = \frac{1}{6}\left(1.1.3 + 2.1.0 + 3.1.1\right) = 1$$

$$n(E) = \frac{1}{6}\left(1.3.2 + 2.0.(-1) + 3.1.0\right) = 1$$

$$n(A_2) = \frac{1}{6}\left(1.3.1 + 2.0.(1) + 3.1.(-1)\right) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\Gamma^s = A_1 \oplus E}$$

• hledáme molekulové orbitaly v bázi $\{\phi_k^{1s}, \phi_\ell^{2s}\}$ (2)

• platí $\langle \phi_k^{1s} | \phi_\ell^{2s} \rangle = 0$ ale $\langle \phi_k^{1s} | \phi_\ell^{2s} \rangle \neq 0$ ⇒ báze není ON

⇒ netriviální překryvová matice $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ $_{= (ns, k)}$

⇒ zobecněný problém vl. hodnot:

$$\Psi_\lambda = \sum_j C_j^\lambda \phi_i \quad \Rightarrow \quad \sum_j \left(H_{ij} - E_\lambda S_{ij} \right) C_j^\lambda = 0$$

• netriviální řešení ⇔ $\det\left(H - E_\lambda S\right) = 0$

• vl. funkce tvoří báze ired. reprezentací ⇒ očekáváme 2 nedegenerované a 2 2x degenerované hladiny

⇒ Hamiltonián se výrazně zjednoduší (bude blokově diagonální) v bázi odpovídající invariantním podprostorům

<u>Symetrizační operátory</u>

$\boxed{A_1}$ ⇒ $D_{11}^{A_1}(g) = 1 \quad \forall g \qquad G = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$

$$\Rightarrow P_{11}^{A_1} \phi_1^{1s} = \frac{1}{6}\left(\phi_1^{1s} + \phi_2^{1s} + \phi_3^{1s} + \phi_1^{1s} + \phi_3^{1s} + \phi_2^{1s}\right) \Rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_1^{1s} + \phi_2^{1s} + \phi_3^{1s}\right)$$

$$\Rightarrow \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_1^{2s} + \phi_2^{2s} + \phi_3^{2s}\right)$$

$\boxed{E}$ • potřebuji matice nějaké 2D $\mathbb{R} \sim E$, například působení C_{3v} na $\mathbb{R}^2 = \langle xy \rangle$ ... vím, že kolo je invar. podprostor

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

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

$$\boxed{D(g) = \left(\vec{x}' \ \vec{y}'\right)} \Leftarrow \vec{X}' = D(g)\vec{X} \qquad \vec{x}' = D(g)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ldots$$

• $v_{jk}^E = P_{jk}^E v = \frac{1}{3}\sum_g D_{jk}^E(g)\, T(g)\, v$ <u>volím $k = 1$ a $v = \phi_1^{1s}$</u>

$$\tilde{\Psi}_2 = P_{11}^E \phi_1^{1s} = \frac{1}{3}\left(\phi_1^{1s} - \frac{1}{2}\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_3 + \phi_1 - \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_2\right)$$

$$\Rightarrow \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3\right)$$

$$\tilde{\psi}_3 = P_{21}^{E}\phi_1^{1s} = \frac{1}{3}\left(\cancel{\phi_1} + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2\right)$$

NOTE: • could I orthog. ϕ_1^{1s} to ψ_1 to get basis of E? strictly speaking no, $\langle\phi_1^{1s}|\phi_2^{1s}\rangle \neq 0$

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

a analogicky

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\phi_1^{2s} - \phi_2^{2s} - \phi_3^{2s}\right) \qquad \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_2^{2s} - \phi_3^{2s}\right)$$

- ψ_1, ψ_4 se transf. podle A_1; $\psi_2, \psi_3, \psi_5, \psi_6$ podle E
- ψ_2, ψ_5 resp. ψ_3, ψ_6 patří k prvnímu resp. druhému sloupci E
- Jak bude vypadat hamiltonián? – <u>výběrová pravidla pro maticové elementy invariantních operátorů</u>

(teorie)

<u>MODELOVÝ HAMILTONIÁN:</u> pohyb e^- v ef. poli jader a druhého e^-

- $\langle\phi_i^{ks}|H|\phi_j^{ks}\rangle = \begin{cases} \alpha_k & i=j \\ \beta_k & i\neq j \end{cases}$ $\qquad \langle\phi_i^{1s}|H|\phi_j^{2s}\rangle = \begin{cases} \gamma & i=j \\ \delta & i\neq j \end{cases}$

$$\Rightarrow H = \underbrace{}_{1s}\underbrace{}_{2s}\begin{array}{c} \\ \end{array} \left(\begin{array}{cccccc} \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 & \gamma & \delta & \delta \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 & \delta & \gamma & \delta \\ \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 & \delta & \delta & \gamma \\ \gamma & \delta & \delta & \alpha_2 & \beta_2 & \beta_2 \\ \delta & \gamma & \delta & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_2 \\ \delta & \delta & \gamma & \beta_2 & \beta_2 & \alpha_2 \end{array}\right) \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}\right\} 1s \\ \left.\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}\right\} 2s \end{array}$$

- překryv. matice:

$$\langle\phi_i^{ks}|\phi_j^{ls}\rangle = S_{ij}^{kl} = \begin{pmatrix} 1 & s_1 & s_1 & 0 & t & t \\ s_1 & 1 & s_1 & t & 0 & t \\ s_1 & s_1 & 1 & t & t & 0 \\ 0 & t & t & 1 & s_2 & s_2 \\ t & 0 & t & s_2 & 1 & s_2 \\ t & t & 0 & s_2 & s_2 & 1 \end{pmatrix}$$

$t = \langle\phi_i^{1s}|\phi_j^{2s}\rangle \quad i\neq j$

$s_1 = \langle\phi_i^{1s}|\phi_j^{1s}\rangle \quad i\neq j$

$s_2 = \langle\phi_i^{2s}|\phi_j^{2s}\rangle \quad i\neq j$

- <u>výběrová pravidla</u> pro S i M

→ 3 2×2 bloky (ψ_1, ψ_4), (ψ_2, ψ_5) a (ψ_3, ψ_6), přičemž bloky (2,5) a (3,6) budou stejné ⇒ 2 2× degenerované hladiny

$$\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \frac{1}{3}(3\alpha_1 + 6\beta_1) = \alpha_1 + 2\beta_1 \qquad \langle \psi_1 | S | \psi_1 \rangle = 1 + 2s_1$$

$$\langle \psi_4 | H | \psi_4 \rangle = \alpha_2 + 2\beta_2 \qquad \langle \psi_4 | S | \psi_4 \rangle = 1 + 2s_2$$

$$\langle \psi_1 | H | \psi_4 \rangle = \gamma + 2\delta \qquad \langle \psi_1 | S | \psi_4 \rangle = 2t$$

$$\rightarrow \overset{A_1}{(H - ES)} = \begin{pmatrix} \alpha_1 + 2\beta_1 - E(1+2s_1) & \gamma + 2\delta - 2Et \\ \gamma + 2\delta - 2Et & \alpha_2 + 2\beta_2 - E(1+2s_2) \end{pmatrix}$$

- E první resp. druhý sloupec analogicky ...