

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ МОЛЕКУЛ ЦИС- И ТРАНС- ДИХЛОРЕТИЛЕНА

М.Р.ВАГАБОВА

Бакинский Государственный Университет

nigar_v@mail.ru

В представленной работе рассчитаны матричные элементы приводящих матриц приводимых представлений точечных групп симметрии молекул хлорпроизводных этилена: цис-дихлорэтилена (точечная группа C_{2v}), транс-дихлорэтилена (точечная группа C_{2h}). Согласно известному методу теории групп матричные элементы приводящих матриц использованы при построении симметризованных молекулярных орбиталей для этих молекул.

Свойства симметрии физической системы являются очень существенными ее характеристиками. Под симметрией системы понимается инвариантность ее уравнений движения относительно некоторой совокупности преобразований. Например, известно, что если молекула обладает какой – либо симметрией, то ее оператор Гамильтона инвариантен относительно преобразований симметрии данной точечной группы. Это имеет важное значение при построении молекулярных волновых функций.

В данной работе с использованием аппарата теории групп [1,2,3] нами найдены симметризованные молекулярные орбитали молекул цис- и транс- $C_2H_2Cl_2$. На рисунках 1 и 2 представлены структурные схемы рассматриваемых молекул. При расчетах предполагалось, что начало координат для обеих молекул находится в центре масс молекул.

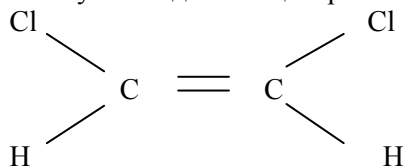


Рис.1

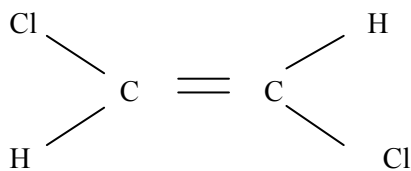


Рис.2

Молекула цис-дихлорэтилена относится к точечной группе симметрии C_{2v} , элементы симметрии: $I, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$. В системе координат XYZ плоскость молекулы совпадает с плоскостью YOZ, ось C_2 – с осью Z. Транс - дихлорэтилен относится к точечной группе симметрии C_{2h} , элементы симметрии: I, C_2, i, σ_h . Плоскость молекулы совпадает с плоскостью XOY, ось вращения C_2 – с осью Z (повороты осуществляются против часовой стрелки [2]).

В качестве исходных базисных функций мы использовали слейтеровские атомные орбитали: 1s АО водорода, 2s, 2p АО углерода, 3s, 3p АО хлора.

Нами были рассмотрены правила преобразования базисных функций χ_q при операциях симметрии точечных групп C_{2v} и C_{2h} и построены соответствующие приводимые представления $\Gamma(g)$ рассматриваемых молекул. Приводимые представления состоят из четырех матриц для каждой группы. Размерности этих матриц равны 18. Данные представления являются приводимыми, их характеры $\chi(\Gamma/g)$ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1					Таблица 2				
	I	C_2	σ_v	σ'_v		I	C_2	i	σ_h
$\chi(\Gamma/g)$	18	0	0	10	$\chi(\Gamma/g)$	18	0	0	10

Используя известную формулу [1] :

$$m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi^+(\Gamma_i | g) \chi(\Gamma | g), \quad (1)$$

определили, сколько раз неприводимые представления Γ_i содержатся в рассматриваемых приводимых представлениях. Здесь $\chi^+(\Gamma_i | g)$ - характеры неприводимых представлений. Для групп C_{2v} и C_{2h} , таблицы характеров неприводимых представлений даны в [1,2]. И для цис- и для транс- $C_2H_2Cl_2$ число неприводимых представлений одинаково, поэтому для обеих молекул прямая сумма имеет вид:

$$\Gamma = 7A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 7B_2 \quad (2)$$

Как известно, симметризация исходных волновых функций рассматриваемой молекулы заключается в возможности разложения приводимых представлений на неприводимые, каждому из которых соответствует определенный уровень энергии. Этот процесс осуществляется с помощью преобразования подобия $C^{-1}HC$, где матрица C является одной и той же для всех матриц исходного приводимого представления и называется приводящей матрицей. Элементы матрицы C могут быть определены из соотношения [1] :

$$\sum_{\alpha} \langle \gamma | C | \alpha \Gamma_i a \rangle \langle \gamma' | C | \alpha \Gamma_i a' \rangle^* =$$

$$= \frac{f(\Gamma_i)}{N} \sum_g \langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle \langle a | \Gamma_i(g) | a' \rangle^* . \quad (3)$$

Здесь $f(\Gamma_i)$ – размерность неприводимого представления, α – номер неприводимого представления среди совокупности повторяющихся неприводимых представлений, $\langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle$, $\langle a | \Gamma_i(g) | a' \rangle$ и $\langle \gamma | C | \alpha \Gamma_i a \rangle$ – матричные элементы матриц приводимого и неприводимого представлений, а также приводящей матрицы, соответственно.

Заметим, что знание явного вида приводящей матрицы имеет большое значение при квантовомеханических исследованиях молекулярных систем с помощью аппарата теории групп. Например, одно из важных свойств приводящей матрицы состоит в том, что коэффициенты c_{qi} молекулярных орбиталей того или иного типа симметрии совпадают с элементами соответствующих столбцов этой матрицы.

Используя формулу (3) и таблицы 1-4 и проведя необходимые вычисления, мы находим приводящие матрицы C для приводимых представлений точечных групп C_{2v} и C_{2h} молекул цис- $C_2H_2Cl_2$ и транс- $C_2H_2Cl_2$. Симметризованные молекулярные орбитали строим согласно методу молекулярных орбиталей MO LCAO [4] в виде:

$$U_i = \sum_q c_{qi} \chi_q . \quad (4)$$

Для молекулы цис-дихлорэтилена симметризованные молекулярные орбитали получены в следующем виде:

$$\begin{array}{lll} U_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{C1} + \chi_{3s}^{C2}) & U_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1s}^{H2} + \chi_{1s}^{H1}) & U_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} + \chi_{3py}^{C2}) \\ U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} + \chi_{3py}^{C2}) & U_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} - \chi_{3px}^{C2}) & U_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3pz}^{C1} - \chi_{3pz}^{C2}) \\ U_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3pz}^{C1} + \chi_{3pz}^{C2}) & U_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2px}^{C1} + \chi_{2px}^{C2}) & U_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2s}^{C1} - \chi_{2s}^{C2}) \\ U_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2s}^{C1} + \chi_{2s}^{C2}) & U_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} + \chi_{3px}^{C2}) & U_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2pz}^{C1} - \chi_{2pz}^{C2}) \\ U_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2py}^{C1} - \chi_{2py}^{C2}) & U_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2px}^{C1} + \chi_{2px}^{C2}) & U_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2py}^{C1} + \chi_{2py}^{C2}) \\ U_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2pz}^{C1} + \chi_{2pz}^{C2}) & U_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{C1} - \chi_{3s}^{C2}) & U_{18} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1s}^{H2} - \chi_{1s}^{H1}) \end{array}$$

Для молекулы транс-дихлорэтилена молекулярные орбитали получены в следующем виде:

$$\begin{array}{lll}
U_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{C1} + \chi_{3s}^{C2}) & U_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{H1} + \chi_{3s}^{H2}) & U_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} + \chi_{3px}^{C2}) \\
U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} - \chi_{3px}^{C2}) & U_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3pz}^{C1} + \chi_{3pz}^{C2}) & U_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} + \chi_{3py}^{C2}) \\
U_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} - \chi_{3py}^{C2}) & U_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2pz}^{C1} + \chi_{2pz}^{C2}) & U_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2px}^{C1} + \chi_{2px}^{C2}) \\
U_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2s}^{C1} + \chi_{2s}^{C2}) & U_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3pz}^{C1} - \chi_{3pz}^{C2}) & U_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2py}^{C1} + \chi_{2py}^{C2}) \\
U_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2px}^{C1} - \chi_{2px}^{C2}) & U_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2pz}^{C1} - \chi_{2pz}^{C2}) & U_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2s}^{C1} - \chi_{2s}^{C2}) \\
U_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2py}^{C1} - \chi_{2py}^{C2}) & U_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{C1} + \chi_{3s}^{C2}) & U_{18} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{H1} - \chi_{3s}^{H2})
\end{array}$$

В качестве атомных орбиталей χ_q используются функции Слейтера [4]:

$$\chi_q \equiv \chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} r^{n-1} \cdot S_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Здесь n, l, m_l - квантовые числа, ξ - экспоненциальный множитель.

Найденные, описанным выше методом, симметризованные молекулярные орбитали могут быть использованы при квантовомеханических исследованиях различных физико-химических свойств рассматриваемых молекул в наиболее приемлемом с физической точки зрения базисе слейтеровских функций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотин А.Б., Степанов Н.Ф. Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул. М.: МГУ, 1973, 227 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1967, 800 с.
3. Вагабова М.Р., Мурсалов Т.М. Вестник Бакинского Университета, сер. физ.мат. наук, 2003, 32, с. 116-121.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов на Дону: Феникс, 1997, 502 с.

SIS - VƏ TRANS - DİXLÖRETELİN MOLEKULLARI ÜÇÜN MOLEKULAR ORBİTALLARIN TAPILMASI

M.R.VAHABOVA

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə etilən molekulunun xlortörəmələri olan sis - dixloretillen (C_{2v} - nöqtəvi qrupu) və trans - dixloretillen (C_{2h} - nöqtəvi qrupu) molekullarının simmetriya qruplarının gətirilə bilən təsvirlərinin gətirən matrislərinin elementləri hesablanmışdır.

Baxılan molekulların mənsub olduğu nöqtəvi qrupların gətirilə bilən və gətirilə bilməyən təsvirləri təyin edilmişdir. Hesablamalar Sleyter atom orbitalları bazisində aparılmışdır. Qrup nəzəriyyəsi metoduna əsasən gətirən matrislərin elementlərindən istifadə etməklə baxılan molekulların simmetrikləşdirilmiş molekulyar orbitalları qurulmuşdur.

**THE DETERMINATION OF MOLECULAR ORBITALS
OF THE MOLECULES OF CYS- AND TRANS- DICHLORETHYLENE**

M.R.VAHABOVA

SUMMARY

In the submitted work the matrix elements of a reducing matrix of the resulted representation of dot symmetry groups of the molecules of chlorine derivatives of the Ethylene, i.e., a cys-dichlorethylene (C_{2v} dot group), a trance-dichlorethylene (C_{2h} dot group) are designed with the use of the group theory. Calculations are carried out on the basis of Slater atom orbitals. The matrixes of the reducible representations of the considered dot groups, and the irreducible representations of C_{2v} and C_{2h} dot groups for molecules of cys- and trance- $C_2H_2Cl_2$ are determined. According to the known method of the group theory the matrix elements of the resulting matrixes for molecules of cys- and trance- $C_2H_2Cl_2$ are calculated and the symmetrized molecular orbitals are constructed for these molecules as well.