

УДК 530.1:51-72; 539.18/.19

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИЗОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОРБИТАЛЕЙ И УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЫ
1,2-3,4 ДИБЕНЗАНТРАЦЕНА**

М.Р.ВАГАБОВА, Ф.В.МИРАЛАМОВА
Бакинский Государственный Университет
nigar_v@mail.ru

В представленной работе рассмотрены преобразования симметрии точечной группы C_{2v} одноэлектронных волновых функций атомов углерода π -орбиталей молекулы 1,2-3,4 дибензантрацена и построено приводимое представление. В π -электронном приближении рассчитаны матричные элементы приводящей матрицы S приводимого представления точечной группы симметрии C_{2v} рассматриваемой молекулы. При построении симметризованных молекулярных орбиталей, согласно известному методу теории групп, использованы матричные элементы приводящей матрицы. Преобразованием подобия $C^{-1}HC$ матрица оператора Гамильтона приведена к диагональному виду и получены значения уровней энергии, соответствующие неприводимым представлениям точечной группы рассматриваемой молекулы.

Ключевые слова: дибензантрацен, группа, приводимое представление, неприводимое представление, матрица.

Известно, что применение теории групп в значительной степени упрощает задачи многоатомных молекул. В данной работе для получения симметризованных молекулярных орбиталей молекулы 1,2-3,4-дибензантрацена использован метод теории групп [1,4]. Известно, что симметризация исходных волновых функций рассматриваемой молекулы заключается в возможности разложения приводимых представлений на неприводимые, каждому из которых соответствует определенный уровень энергии.

Расчеты проведены в π – электронном приближении на основе метода Хюккеля, являющегося упрощенным вариантом метода молекулярных орбиталей. Структурная схема молекулы 1,2-3,4-дибензантрацена представлена на рис.1 [2]. При расчетах предполагалось, что начало координат находится в центре масс молекулы.

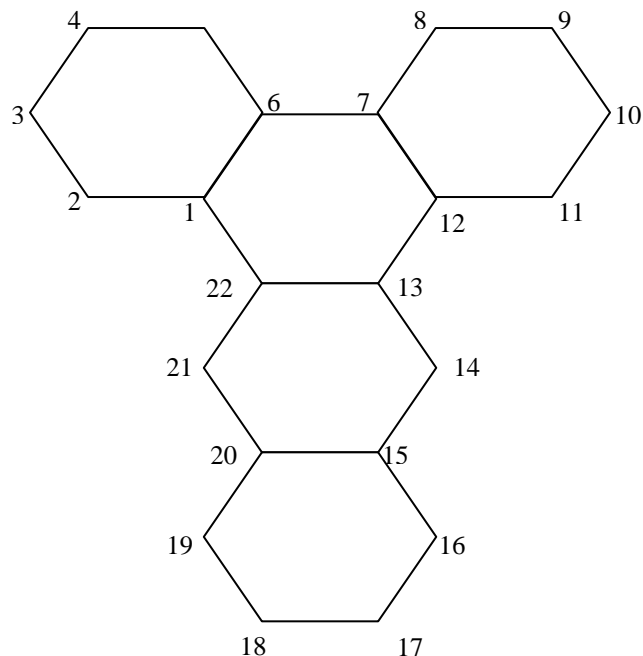


Рис.1.

Молекула 1,2-3,4 дибензантрацена относится к точечной группе симметрии C_{2v} , элементы симметрии: $I, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$ [3]. В системе координат XYZ плоскость молекулы совпадает с плоскостью YOZ , ось C_2 – с осью Z (повороты осуществляются против часовой стрелки). В качестве исходных базисных функций мы использовали π - орбитали атомов углерода.

Нами были рассмотрены правила преобразования базисных функций χ_q при операциях симметрии точечной группы C_{2v} и построено приводимое представление $\Gamma(g)$ рассматриваемой молекулы. Приводимое представление состоит из четырех матриц, размерность этих матриц равна двадцати двум. Характеры $\chi(\Gamma/g)$ матриц приведены в таблице 1.

Таблица 1

	I	C_2	σ_v	σ'_v
$\chi(\Gamma/g)$	22	0	0	-22

Для группы C_{2v} таблица характеров неприводимых представлений дана в [3]. В результате расчетов определили, что для молекулы 1,2-3,4 дибензантрацена прямая сумма имеет вид:

$$(1) \quad \Gamma = 11A_2 + 11B_1$$

Для определения матричных элементов приводящей матрицы C использовалось известное соотношение [1]:

$$(2) \quad \begin{aligned} & \sum_{\alpha} \langle \gamma | C | \alpha \Gamma_i a \rangle \langle \gamma' | C | \alpha \Gamma_i a' \rangle^* = \\ & = \frac{f(\Gamma_i)}{N} \sum_g \langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle \langle a | \Gamma_i(g) | a' \rangle^* \end{aligned}$$

Здесь $f(\Gamma_i)$ – размерность неприводимого представления, α – номер неприводимого представления среди совокупности повторяющихся неприводимых представлений, $\langle \gamma | \Gamma(g) | \gamma' \rangle$, $\langle a | \Gamma_i(g) | a' \rangle$, $\langle \gamma | C | \alpha \Gamma_i a \rangle$ – матричные элементы матриц приводимого и неприводимого представлений, а также приводящей матрицы, соответственно. Симметризованные молекулярные орбитали построены согласно методу молекулярных орбиталей MO LCAO [5] в виде:

$$(3) \quad U_i = \sum_q c_{qi} \chi_q$$

Коэффициенты c_{qi} молекулярных орбиталей того или иного типа симметрии совпадают с элементами соответствующих столбцов матрицы C . Для молекулы 1,2-3,4 дибензантрацена симметризованные молекулярные орбитали получены в следующем виде:

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{c1} - \chi_{15}^{c15}) & U_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_2^{c2} + \chi_{14}^{c14}) \\ U_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_2^{c2} - \chi_{14}^{c14}) & U_{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3^{c3} + \chi_{13}^{c13}) \\ U_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3^{c3} - \chi_{13}^{c13}) & U_{14} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_4^{c4} + \chi_{13}^{c13}) \\ U_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_4^{c4} - \chi_{12}^{c12}) & U_{15} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_5^{c5} + \chi_{13}^{c13}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_5^{c5} - \chi_{11}^{c11}) & U_{16} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_6^{c6} + \chi_{13}^{c13}) \\
U_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_6^{c6} - \chi_{10}^{c10}) & U_{17} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_7^{c7} + \chi_9^{c9}) \\
U_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_7^{c7} - \chi_9^{c9}) & U_{18} &= \chi_8^{c8} \\
U_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{16}^{c16} - \chi_{22}^{c22}) & U_{19} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{16}^{c16} - \chi_{22}^{c22}) \\
U_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{17}^{c17} - \chi_{21}^{c21}) & U_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{17}^{c17} - \chi_{21}^{c21}) \\
U_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{18}^{c18} - \chi_{20}^{c20}) & U_{21} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{18}^{c18} - \chi_{20}^{c20}) \\
U_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^{c1} + \chi_{15}^{c15}) & U_{22} &= \chi_{19}^{c19}
\end{aligned} \tag{4}$$

В качестве π - орбиталей χ_q ($2p$ – орбитали атомов углерода) используются функции Слейтера [4]:

$$\chi_q \equiv \chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} e^{-\xi r} r^{n-1} \cdot S_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{5}$$

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

Задача определения энергетических уровней, соответствующих найденным молекулярным орбиталям, т.е. собственных значений оператора Гамильтона, сводится к приведению матрицы оператора к диагональному виду. Этот процесс осуществляется с помощью преобразования подобия $C^{-1}HC$, где матрица C является одной и той же для всех матриц исходного приводимого представления. При построении матрицы оператора Гамильтона рассматриваемых молекул в π -приближении параметры α и β – это, соответственно, кулоновский и резонансный интегралы для атомов углерода.

Матрица оператора Гамильтона для 1,2-3,4 дибензантрацена в π -приближении имеет вид:

1,2- 3,4 MOLEKULU ÜÇÜN SİMMETRİKLƏŞDİRİLMİŞ MOLEKULAR ORBITALLARIN VƏ ENERJİ SƏVİYYƏLƏRİNİN TAPILMASI

M.R.VAHABOVA, F.V.MİRƏLƏMOVA

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə 1,2-3,4 dibenzantrasen molekulunun karbon atomlarındakı π -orbitalların C_{2v} - nöqtəvi qrupuna daxil olan simmetriya çevrilmələrinə baxılmışdır. Qrupun gətirilə bilən və gətirilə bilməyən təsvirləri təyin edilmişdir. Hesablamalar Sleyter atom orbitalları bazisində aparılmışdır. Qrup nəzəriyyəsi metoduna əsasən C gətirən matrisin elementləri hesablanmışdır. Gətirən matrisin elementlərindən istifadə etməklə baxılan molekulun simmetrikləşdirilmiş molekulyar orbitalları qurulmuşdur.

C^1HC oxşarlıq çevirməsi vasitəsilə Hamilton operatorunun matrisi diaqonal şəklə gətirilmiş və baxılan molekulun nöqtəvi qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinə uyğun enerji səviyyələrinin qiymətləri tapılmışdır.

Açar sözlər: nöqtəvi qrup, gətirilə bilən təsvir, gətirilə bilməyən təsvir, gətirən matris.

DETERMINATION OF SYMMETRIZED MOLECULAR ORBITALES AND ENERGY OF 1,2 – 3,4 DIBENZANTRASEN MOLECULE

M.R.VAHABOVA, F.V.MIRALAMOVA

SUMMARY

In the submitted work, the matrix elements of a reducing matrix of the resulted representation of dot symmetry groups of the molecule of 1.2 – 3,4 dibenzantrasen (C_{2v} dot group) are designed with the use of the group theory. Calculations are carried out on the basis of Slater atom orbitals. The matrices of the reducible representations of the considered dot groups, and also the irreducible representations of C_{2v} dot groups for molecule of 1.2 –3,4 dibenzantrasen are determined. According to a known method of the group theory, the matrix elements of resulting matrices for 1.2 -3,4 dibenzantrasen molecule are calculated and the symmetrized molecular orbitals are constructed for this molecule. The matrix of the operator of Hamilton is led by transformation of similarity to a diagonal kind, and the values of the levels of the energy, corresponding to un resulted representation of dot group of the considered molecule are received.

Key words: dot symmetry group, reducible representations, irreducible representations, resulting matrix.

Поступила в редакцию: 24.12.2013 г.

Подписано к печати: 27.12.2013 г.