

УДК 539.18/19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИЗОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ ЦИС- И ТРАНС - ДИХЛОРБУТАДИЕНА

М.Р.ВАГАБОВА, С.В.ГАРАЕВА
 Бакинский Государственный Университет
 nigar_v@mail.ru

В представленной работе в π -электронном приближении рассчитаны матричные элементы приводящих матриц приводимых представлений точечных групп симметрии молекул хлорпроизводных бутадиена. Рассмотрены гипотетические модели молекул цис-дихлорбутадиена (точечная группа C_{2v}) и транс-дихлорбутадиена (точечная группа C_{2h}) $C_4H_4Cl_2$. При построении симметризованных молекулярных орбиталей для этих молекул, согласно известному методу теории групп, использованы матричные элементы приводящих матриц. Преобразованием подобия матрица оператора Гамильтона приведена к диагональному виду и получены значения уровней энергии, соответствующие неприводимым представлениям точечных групп рассматриваемых молекул.

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

Известно, что применение теории групп в значительной степени упрощает задачи многоатомных молекул. В данной работе рассмотрена гипотетическая молекула 1,4-дихлорбутадиен-2 в двух структурных модификациях: цис- и транс- $C_4H_4Cl_2$., соответственно. Структурные схемы молекул. цис- и транс- $C_4H_4Cl_2$ представлены на рис.1 и 2. При расчетах предполагалось, что начало координат для обеих молекул находится в центре масс молекул.

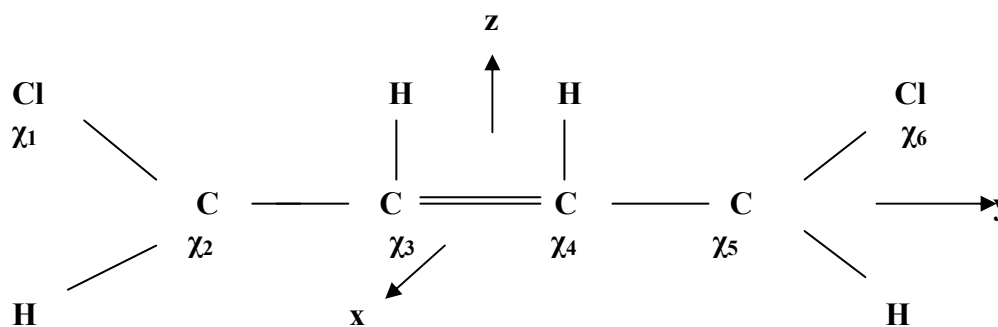


Рис.1

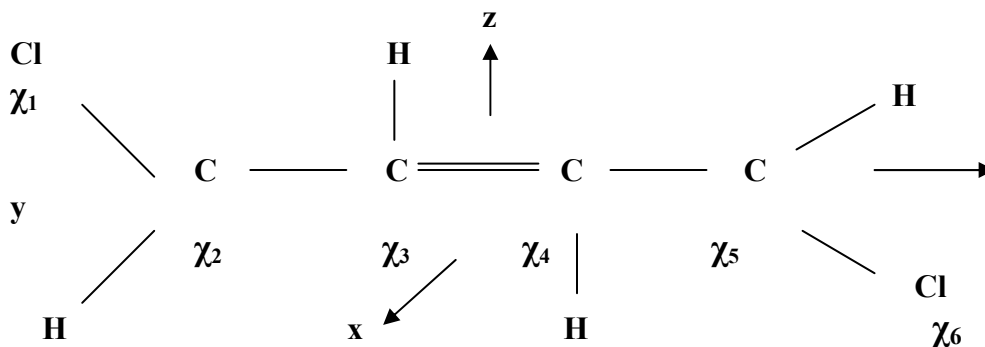


Рис.2

Молекула цис-дихлорбутадиена 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 - дихлорбутадиен 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]. Расчеты проведены в π – электронном приближении. В качестве исходных базисных функций мы использовали π - орбитали атомов углерода и 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 шести. Характеры $\chi(\Gamma/g)$ матриц приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1					Таблица 2				
	I	C_2	σ_v	σ'_v		I	C_2	i	σ_h
$\chi(\Gamma/g)$	6	0	0	-6	$\chi(\Gamma/g)$	6	0	0	-6

Для групп C_{2v} и C_{2h} , таблицы характеров неприводимых представлений даны в [1,2]. В результате расчетов определили, что для цис- и для транс- $C_4H_4Cl_2$ число неприводимых представлений одинаково, поэтому для обеих молекул прямая сумма имеет вид:

$$\Gamma = 3A_2 + 3B_1 \quad (1)$$

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

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

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. Приводящие матрицы C для приводимых представлений точечных групп C_{2v} и C_{2h} молекул цис- $C_4H_4Cl_2$ и транс- $C_4H_4Cl_2$ представлены в таблицах 3 и 4:

Таблица 3

$$C = \begin{pmatrix} 1A_2 & 2A_2 & 3A_2 & 1B_1 & 2B_1 & 3B_1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Таблица 4

$$C = \begin{pmatrix} 1A_2 & 2A_2 & 3A_2 & 1B_1 & 2B_1 & 3B_1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Симметризованные молекулярные орбитали построены согласно методу молекулярных орбиталей MO LCAO [4] в виде:

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

Коэффициенты c_{qi} молекулярных орбиталей того или иного типа симметрии совпадают с элементами соответствующих столбцов матрицы C . Для молекулы цис-дихлорбутадиена симметризованные молекулярные орбитали получены в следующем виде:

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3s}^{C1} + \chi_{3s}^{C2}) & U_{27} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{4s}^{H2} + \chi_{4s}^{H1}) & U_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} + \chi_{3py}^{C2}) \\ U_{42} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} + \chi_{3py}^{C2}) & U_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} - \chi_{3px}^{C2}) & U_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3pz}^{C1} - \chi_{3pz}^{C2}) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2pz}^{C1} + \chi_{2pz}^{C2}) & U_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{4s}^{H1} + \chi_{4s}^{H2}) & U_{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} + \chi_{3px}^{C2}) \\ U_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3px}^{C1} - \chi_{3px}^{C2}) & U_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3pz}^{C1} + \chi_{3pz}^{C2}) & U_{14} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{3py}^{C1} + \chi_{3py}^{C2}) \end{aligned}$$

В качестве π - орбиталей χ_q (p_z – орбитали атомов углерода и хлора) используются функции Слейтера [4]:

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

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.

Задача определения энергетических уровней, соответствующих найденным молекулярным орбиталам, 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 значения кулоновского (α_{Cl}) и резонансного (β_{C-Cl}) интегралов для атомов хлора выбраны в виде $\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$, $\beta_{C-Cl} = 0,4\beta$ [5]. Здесь параметры α и β , соответственно, кулоновский и резонансный интегралы для атомов уг-

лерода.

Матрица оператора Гамильтона и для цис- $C_4H_4Cl_2$ и для транс- $C_4H_4Cl_2$ в π -приближении имеет вид:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & 0,4\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,4\beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & 0,4\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,4\beta & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}$$

После приведения матрицы H к диагональному виду собственные значения оператора Гамильтона - уровни энергии ϵ_i - получены в следующем виде:

для цис- $C_4H_4Cl_2$

$$\epsilon_{1A2} = \alpha + 2\beta$$

$$\epsilon_{2A2} = \alpha$$

$$\epsilon_{3A2} = \alpha - \beta$$

$$\epsilon_{1B1} = \alpha + 2\beta$$

$$\epsilon_{2B1} = \alpha$$

$$\epsilon_{3B1} = \alpha + \beta$$

для транс- $C_4H_4Cl_2$.

$$\epsilon_{1A2} = \alpha + 2\beta$$

$$\epsilon_{2A2} = \alpha$$

$$\epsilon_{3A2} = \alpha + \beta$$

$$\epsilon_{1B1} = \alpha + 2\beta$$

$$\epsilon_{2B1} = \alpha$$

$$\epsilon_{3B1} = \alpha - \beta$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотин А.Б., Степанов Н.Ф. Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул. М., 1973, 227с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2004, 752с.
3. Вагабова М.Р., Мурсалов Т.М. Вестник Бакинского Университета, сер. физ.-мат. наук, 2003, №2, с.116-121.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Р-на-Д.: Феникс, 1997, 407с.
5. Mürsəlov T.M., Qəhrəmanov N.F. Molekul fizikası. Sumqayıt: SDU-nun mətbəəsi, 2006, 346 s.

SİS - VƏ TRANS - DİKLORBUTADİEN MOLEKULLARI ÜÇÜN SİMMETRİKLƏŞDİRİLMİŞ MOLEKULAR ORBİTALLARIN VƏ ENERJİ SƏVİYYƏLƏRİNİN TAPILMASI

M. R. VAHABOVA, S.V. QARAYEVA

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə butadien molekulunun xlortürəmələri olan sis – dichlorbutadien (C_{2v} - nöqtəvi qrupu) və trans – dichlorbutadien (C_{2h} - nöqtəvi qrupu) molekullarının simmetriya qruplarının gətirilə bilən təsvirlərin 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.

Oxşarlıq çevirməsi vasitəsilə Hamilton operatorunun matrisi diaqonal şəkə gətirilmiş və baxılan molekulların nöqtəvi qruplarının gətirilə bilməyən təsvirlərinə uyğun enerji səviyyələrinin qiymətləri tapılmışdır.

Açar sözlər: simmetriya qrupu, gətirilə bilən təsvir, gətirilə bilməyən təsvir, matris.

THE DETERMINATION OF SYMMETRIZED MOLECULAR ORBITALES AND ENERGY OF THE MOLECULES OF CYS- AND TRANS- DICHLORBUTADIENE

M.R.VAHABOVA, S.V.GARAYEVA

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 butadiene, i.e., cys-dichlorbutadiene (C_{2v} dot group), trans-dichlorbutadiene (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 considered dot groups, and also the irreducible representations of C_{2v} and C_{2h} dot groups for molecules of cys- and trans- $C_4H_4Cl_2$ are determined. According to the known method of the group theory, the matrix elements of resulting matrixes for molecules of cys- and trans- $C_4H_4Cl_2$ are calculated and the symmetrized molecular orbitals are constructed for these molecules. The matrix of the operator of Hamilton is led by transformation of similarity to a diagonal kind, and values of levels of the energy, corresponding to irreducible representations of dot groups of the considered molecules have been received.

Key words: group, reducible representations, irreducible representations, the matrix.

Поступила в редакцию: 15.09.2011 г.

Подписано к печати: 19.12.2011 г.