

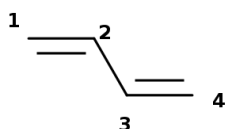
Тестовый вариант контрольной работы #2.

1. Определите возможные спиновые состояния предложенной частицы: H_2O .

Выбрав состояние с наименьшей мультиплетностью,

- запишите электронную энергию в однодетерминантном приближении;
- запишите операторы Фока и Кона-Шэма;
- определите число занятых и вакантных молекулярных орбиталей, которые будут найдены при использовании минимального базисного набора.

2. Определите точечную группу симметрии предложенной модельной системы:



Изобразите граф ее π -электронной системы. Составьте матрицу эффективного гамильтониана $\mathbb{H}$ этой системы в приближении Хюккеля (без учета симметрии).

- оцените энергию делокализации;
- оцените жесткость системы и охарактеризуйте ее реакционную способность;
- оцените заряды на атомах и порядки связей;
- предскажите предпочтительные направления присоединения нуклеофила и электрофила (если это возможно); обоснуйте предсказания;
- используя таблицу характеров неприводимых представлений данной точечной группы, определите симметрию молекулярных орбиталей.

Молекулярные орбитали и их энергии $\varepsilon = a \cdot \alpha + b \cdot \beta$ для данной системы приведены в таблице:

# орбитали	c_1	c_2	c_3	c_4	a	b
0	0.37	0.60	0.60	0.37	1.00	1.62
1	-0.60	-0.37	0.37	0.60	1.00	0.62
2	-0.60	0.37	0.37	-0.60	1.00	-0.62
3	0.37	-0.60	0.60	-0.37	1.00	-1.62

Пример решения.

Внимание! объяснения в данном решении – избыточные, в контрольной надо отвечать только на то, что спрашивается.

1. Наша частица – молекула воды (H_2O). В ней

$$\underbrace{1}_{\text{от водорода \#1}} + \underbrace{1}_{\text{от водорода \#2}} + \underbrace{8}_{\text{от кислорода}} = 10 \text{ электронов.}$$

Чтобы найти все спиновые состояния, необходимо воспользоваться теоремой сложения моментов [2, с. 73]: если объединяются две системы со значениями момента импульса J_1 и J_2 и его проекциями на ось “ z ” M_1 и M_2 , то в результирующей системе проекция момента импульса на ось “ z ” будет равна

$$M = M_1 + M_2 ,$$

а возможные значения момента будут принимать значения

$$J = |J_1 - J_2|, |J_1 - J_2| + 1, \dots, J_1 + J_2 - 1, J_1 + J_2 .$$

Собственный момент импульса каждого электрона (его спин) равен $s = \frac{1}{2}$, поэтому, когда мы их последовательно сложим, то получим следующие возможные спиновые состояния:

$$S = \underbrace{|\dots| s_1 - s_2| - s_3| - \dots s_{10}|}_{10}, \dots, \underbrace{(s_1 + s_2 + \dots + s_{10})}_{10} .$$

Состояние с максимально возможным спином ($S_{\max} = 10$), очевидно, отвечает тому, что проекции спина всех электронов одинаковы ($\underbrace{\uparrow\uparrow \dots \uparrow}_{10}$), а с минимальным

($S_{\min} = 0$) – тому, что половина проекций положительна, а половина – отрицательна ($\underbrace{\uparrow\uparrow \dots \uparrow}_5 \underbrace{\downarrow\downarrow \dots \downarrow}_5$). Это решение можно также найти графически, при помощи т.н. диаграммы ветвления (см. рис. 1). Выбрав решение с минимальной мультиплетностью,

$S_{\min} = 0$, можно записать определитель Слейтера для системы:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(10) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{10}(1) & \psi_{10}(2) & \dots & \psi_{10}(10) \end{pmatrix} ,$$

где $\psi_i(j) = \varphi_i(\mathbf{r}_j)\gamma(j)$ – спин-орбитали, $\mathbf{r}_j$ и $\gamma(j) = \begin{cases} \alpha(j) \\ \beta(j) \end{cases}$ – пространственная координата и спиновая функция j -го электрона. К сожалению, состояние с нулевым спином для *одного* определителя можно сделать, только если он записан в ограниченном варианте (т.е. на каждой пространственной орбитали “сидят” 2 электрона с

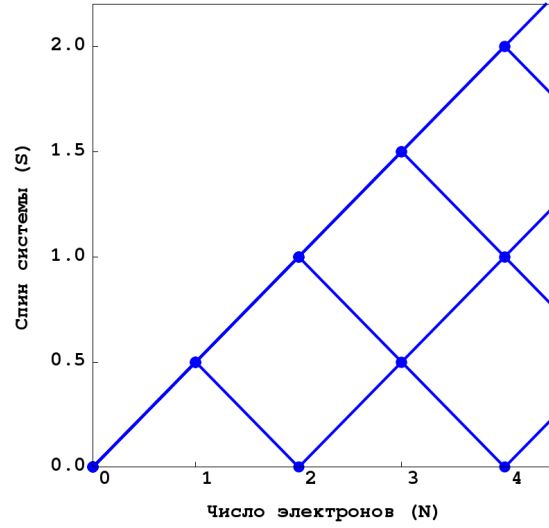
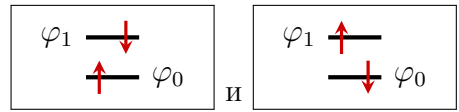


Рис. 1 Диаграмма ветвления.

противоположными спинами). В качестве подтверждения можно вспомнить семинары, в которых решалась задача о молекуле H_2 в приближении CISD (KB1+2): там для построения чистого состояния с $S = 0$, когда электроны находились на разных орбиталях, приходилось брать разность 2-х определителей Слейтера:



Т.о. искомая волновая функция имеет вид:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_{10})\alpha(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_5(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \varphi_5(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \dots & \varphi_5(\mathbf{r}_{10})\beta(10) \end{pmatrix},$$

Электронный гамильтониан для воды имеет вид:

$$\hat{H}_e^{(H_2O)} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\left(- \sum_{i=1}^{10} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} \right)}_{V_{en}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1, \beta \neq \alpha}^3 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}}_{V_{nn}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1, j \neq i}^{10} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}},$$

где $Z_1 = Z_2 = 1$ (водороды), $Z_3 = 8$ (кислород), поэтому энергия в однодетерминантном приближении имеет вид:

$$E_e = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e^{(H_2O)} | \Phi_0 \rangle,$$

и её необходимо далее расписать по правилам Слейтера [1, с. 21]. Оператор Фока в задаче о спин-орбиталях имеет вид:

$$\hat{F}_{\text{HF}} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{10} (\hat{J}_i - \hat{K}_i) ,$$

и его далее необходимо дать в приближении RHF (ОХФ), которое можно найти в [1]. Оператор Кона-Шэма выглядит аналогично оператору Фока:

$$\hat{F}_{\text{KS}} = \hat{h} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1) .$$

Каждую компоненту этих операторов надо будет назвать.

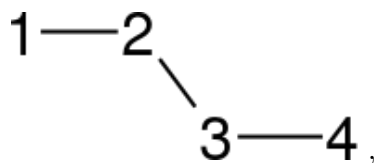
Чтобы найти минимальный базисный набор, надо посмотреть на самый верхний заселённый электронный подуровень в атомах.

- Для Н – это $1s \Rightarrow$ по 1-й $1s$ -орбитали.
- Для О – это $2p \Rightarrow$ следующий набор АО: $\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$.

Т.е., всего в минимальном базисе $2 + 5 = 7$ АО, столько же у нас будет и МО. Поскольку в молекуле воды 10 электронов, а в рассматриваемом нами состоянии они “сидят” на МО в виде 5-ти пар, то

- занятых МО будет 5 штук,
- а вакантных МО: $7 - 5 = 2$ штуки.

- Дана молекула 1,3-бутадиена в транс-конформации. Она имеет симметрию C_{2h} (см. рис. 2). Молекулярный граф π -системы имеет вид:



поэтому матрица гамильтониана запишется как:

$$\mathbb{H} = \alpha \cdot \overbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}^1 + \beta \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} .$$

Решение задачи на собственные значения – собственные вектора данной матрицы ($\mathbb{H}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{1c}$) дано в условии задания (таблица с коэффициентами для АО и энергиями). Это решение необходимо использовать при ответе на последующие вопросы.

- Первые задания разбирались на семинарах и лекциях.

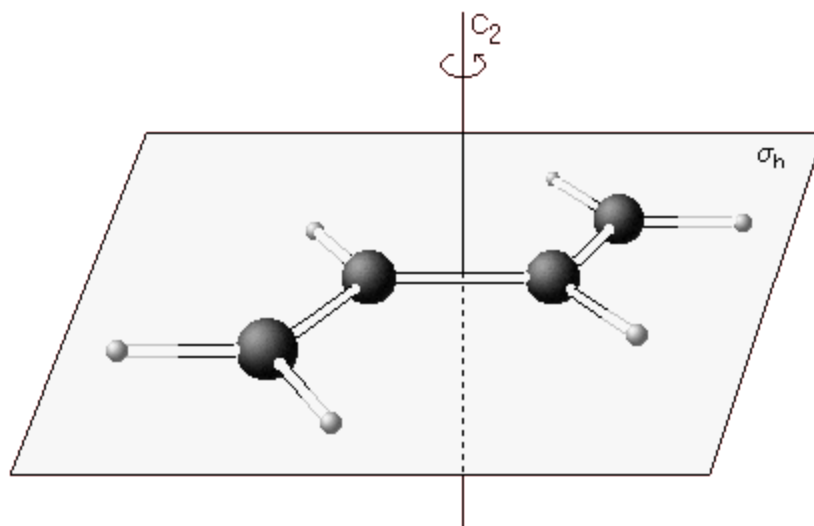


Рис. 2 Элементы симметрии транс-1,3-бутадиена. На пересечении C_2 и σ_h ещё возникает центр инверсии i . Изображение взято с сайта http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_IV/Klassifizieren.html.

- ...
- На контрольной всем будут доступны таблицы характеров неприводимых представлений групп симметрии. Для C_{2h} она имеет вид (см. <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-c2h.html>):

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

Поскольку в методе Хюккеля рассматривается только π -система, а она является антисимметричной относительно плоскости σ_h (из-за того, что p_z антисимметричны), наши МО могут преобразовываться только по неприводимым представлениям A_u и B_g (т.е. для экономии сил A_g и B_u можно не рассматривать). Чтобы узнать, по какому неприводимому представлению преобразуется МО, достаточно подействовать на неё проектором [2, с. 48]:

$$\hat{P}_\Gamma = \frac{\dim \Gamma}{|G|} \sum_{g \in G} \chi^*(g) \hat{\Gamma}(g) .$$

Для начала, удобно выписать, какие орбитали p_z переходят в какие, под действием элементов симметрии (т.е. какие атомы углерода переходят в какие):

- $\hat{E}$ ничего не меняет.
- $\hat{C}_2$:
 - * $p_{z1} \rightarrow p_{z4}$,

$$\begin{aligned}
& * p_{z2} \rightarrow p_{z3}, \\
& * p_{z3} \rightarrow p_{z2}, \\
& * p_{z4} \rightarrow p_{z1}, \\
- \hat{i}: \\
& * p_{z1} \rightarrow -p_{z4}, \\
& * p_{z2} \rightarrow -p_{z3}, \\
& * p_{z3} \rightarrow -p_{z2}, \\
& * p_{z4} \rightarrow -p_{z1}, \\
- \hat{\sigma}_h: \\
& * p_{z1} \rightarrow -p_{z1}, \\
& * p_{z2} \rightarrow -p_{z2}, \\
& * p_{z3} \rightarrow -p_{z3}, \\
& * p_{z4} \rightarrow -p_{z4},
\end{aligned}$$

Теперь можно действовать проекторами:

$$- \text{MO} \#0 (\psi_0 = 0.37p_{z1} + 0.60p_{z2} + 0.60p_{z3} + 0.37p_{z4}):$$

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{A_u} \psi_0 = \frac{1}{4} & \left(\underbrace{\chi^*(E)}_1 \cdot \overbrace{(0.37p_{z1} + 0.60p_{z2} + 0.60p_{z3} + 0.37p_{z4})}^{\hat{E}\psi_0=\psi_0} + \right. \\
& + \underbrace{\chi^*(C_2)}_1 \cdot \overbrace{(0.37p_{z4} + 0.60p_{z3} + 0.60p_{z2} + 0.37p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_0=\psi_0} + \\
& + \underbrace{\chi^*(i)}_{-1} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z4} - 0.60p_{z3} - 0.60p_{z2} - 0.37p_{z1})}^{\hat{i}\psi_0=-\psi_0} + \\
& \left. + \underbrace{\chi^*(\sigma_h)}_{-1} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z1} - 0.60p_{z2} - 0.60p_{z3} - 0.37p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_0=-\psi_0} \right) = \psi_0 .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{B_g} \psi_0 = \frac{1}{4} & \left(\underbrace{\chi^*(E)}_1 \cdot \overbrace{(0.37p_{z1} + 0.60p_{z2} + 0.60p_{z3} + 0.37p_{z4})}^{\hat{E}\psi_0=\psi_0} + \right. \\
& + \underbrace{\chi^*(C_2)}_{-1} \cdot \overbrace{(0.37p_{z4} + 0.60p_{z3} + 0.60p_{z2} + 0.37p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_0=\psi_0} + \\
& + \underbrace{\chi^*(i)}_1 \cdot \overbrace{(-0.37p_{z4} - 0.60p_{z3} - 0.60p_{z2} - 0.37p_{z1})}^{\hat{i}\psi_0=-\psi_0} + \\
& \left. + \underbrace{\chi^*(\sigma_h)}_{-1} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z1} - 0.60p_{z2} - 0.60p_{z3} - 0.37p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_0=-\psi_0} \right) = 0 .
\end{aligned}$$

t.e. $\psi_0 \in A_u$.

– MO #1 ($\psi_1 = -0.60p_{z1} - 0.37p_{z2} + 0.37p_{z3} + 0.60p_{z4}$):

$$\begin{aligned}\hat{P}_{A_u}\psi_1 = \frac{1}{4} & \left(\underbrace{\chi^*(E)}_1 \cdot \overbrace{(-0.60p_{z1} - 0.37p_{z2} + 0.37p_{z3} + 0.60p_{z4})}^{\hat{E}\psi_1=\psi_1} + \right. \\ & + \underbrace{\chi^*(C_2)}_1 \cdot \overbrace{(-0.60p_{z4} - 0.37p_{z3} + 0.37p_{z2} + 0.60p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_1=-\psi_1} + \\ & + \underbrace{\chi^*(i)}_{-1} \cdot \overbrace{(0.60p_{z4} + 0.37p_{z3} - 0.37p_{z2} - 0.60p_{z1})}^{\hat{i}\psi_1=\psi_1} + \\ & \left. + \underbrace{\chi^*(\sigma_h)}_{-1} \cdot \overbrace{(0.60p_{z1} + 0.37p_{z2} - 0.37p_{z3} - 0.60p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_1=-\psi_1} \right) = 0 .\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_{B_g}\psi_1 = \frac{1}{4} & \left(\underbrace{\chi^*(E)}_1 \cdot \overbrace{(-0.60p_{z1} - 0.37p_{z2} + 0.37p_{z3} + 0.60p_{z4})}^{\hat{E}\psi_1=\psi_1} + \right. \\ & + \underbrace{\chi^*(C_2)}_{-1} \cdot \overbrace{(-0.60p_{z4} - 0.37p_{z3} + 0.37p_{z2} + 0.60p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_1=-\psi_1} + \\ & + \underbrace{\chi^*(i)}_1 \cdot \overbrace{(0.60p_{z4} + 0.37p_{z3} - 0.37p_{z2} - 0.60p_{z1})}^{\hat{i}\psi_1=\psi_1} + \\ & \left. + \underbrace{\chi^*(\sigma_h)}_{-1} \cdot \overbrace{(0.60p_{z1} + 0.37p_{z2} - 0.37p_{z3} - 0.60p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_1=-\psi_1} \right) = \psi_1 .\end{aligned}$$

t.e. $\psi_1 \in B_g$.

– MO #2 ($\psi_2 = -0.60p_{z1} + 0.37p_{z2} + 0.37p_{z3} - 0.60p_{z4}$):

$$\begin{aligned}\hat{P}_{A_u}\psi_2 = \frac{1}{4} & \left(\underbrace{\chi^*(E)}_1 \cdot \overbrace{(-0.60p_{z1} + 0.37p_{z2} + 0.37p_{z3} - 0.60p_{z4})}^{\hat{E}\psi_2=\psi_2} + \right. \\ & + \underbrace{\chi^*(C_2)}_1 \cdot \overbrace{(-0.60p_{z4} + 0.37p_{z3} + 0.37p_{z2} - 0.60p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_2=-\psi_2} + \\ & + \underbrace{\chi^*(i)}_{-1} \cdot \overbrace{(0.60p_{z4} - 0.37p_{z3} - 0.37p_{z2} + 0.60p_{z1})}^{\hat{i}\psi_2=-\psi_2} + \\ & \left. + \underbrace{\chi^*(\sigma_h)}_{-1} \cdot \overbrace{(0.60p_{z1} - 0.37p_{z2} - 0.37p_{z3} + 0.60p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_2=-\psi_2} \right) = \psi_2 .\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_{B_g}\psi_2 = \frac{1}{4} & \left(\overbrace{1}^{\chi^*(E)} \cdot \overbrace{(-0.60p_{z1} + 0.37p_{z2} + 0.37p_{z3} - 0.60p_{z4})}^{\hat{E}\psi_2=\psi_2} + \right. \\ & + \overbrace{-1}^{\chi^*(C_2)} \cdot \overbrace{(-0.60p_{z4} + 0.37p_{z3} + 0.37p_{z2} - 0.60p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_2=\psi_2} + \\ & + \overbrace{1}^{\chi^*(i)} \cdot \overbrace{(0.60p_{z4} - 0.37p_{z3} - 0.37p_{z2} + 0.60p_{z1})}^{\hat{i}\psi_2=-\psi_2} + \\ & \left. + \overbrace{-1}^{\chi^*(\sigma_h)} \cdot \overbrace{(0.60p_{z1} - 0.37p_{z2} - 0.37p_{z3} + 0.60p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_2=-\psi_2} \right) = 0 .\end{aligned}$$

т.е. $\psi_2 \in A_u$.

– МО #3 ($\psi_3 = 0.37p_{z1} - 0.60p_{z2} + 0.60p_{z3} - 0.37p_{z4}$):

$$\begin{aligned}\hat{P}_{A_u}\psi_2 = \frac{1}{4} & \left(\overbrace{1}^{\chi^*(E)} \cdot \overbrace{(0.37p_{z1} - 0.60p_{z2} + 0.60p_{z3} - 0.37p_{z4})}^{\hat{E}\psi_3=\psi_3} + \right. \\ & + \overbrace{1}^{\chi^*(C_2)} \cdot \overbrace{(0.37p_{z4} - 0.60p_{z3} + 0.60p_{z2} - 0.37p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_3=-\psi_3} + \\ & + \overbrace{-1}^{\chi^*(i)} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z4} + 0.60p_{z3} - 0.60p_{z2} + 0.37p_{z1})}^{\hat{i}\psi_3=\psi_3} + \\ & \left. + \overbrace{-1}^{\chi^*(\sigma_h)} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z1} + 0.60p_{z2} - 0.60p_{z3} + 0.37p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_3=-\psi_3} \right) = 0 .\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_{B_g}\psi_2 = \frac{1}{4} & \left(\overbrace{1}^{\chi^*(E)} \cdot \overbrace{(0.37p_{z1} - 0.60p_{z2} + 0.60p_{z3} - 0.37p_{z4})}^{\hat{E}\psi_3=\psi_3} + \right. \\ & + \overbrace{-1}^{\chi^*(C_2)} \cdot \overbrace{(0.37p_{z4} - 0.60p_{z3} + 0.60p_{z2} - 0.37p_{z1})}^{\hat{C}_2\psi_3=-\psi_3} + \\ & + \overbrace{1}^{\chi^*(i)} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z4} + 0.60p_{z3} - 0.60p_{z2} + 0.37p_{z1})}^{\hat{i}\psi_3=\psi_3} + \\ & \left. + \overbrace{-1}^{\chi^*(\sigma_h)} \cdot \overbrace{(-0.37p_{z1} + 0.60p_{z2} - 0.60p_{z3} + 0.37p_{z4})}^{\hat{\sigma}_h\psi_3=-\psi_3} \right) = \psi_3 .\end{aligned}$$

т.е. $\psi_3 \in B_g$.

Список литературы

- [1] НОВАКОВСКАЯ, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул.* М.: Едиториал УРСС, 2004.

- [2] НОВАКОВСКАЯ, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии.* М.: Едиториал УРСС, 2004.