

Структура молекул: Приклади тетраедрично координованих молекул

Andriy Zhugayevych
azh@uninet.kiev.ua

4 жовтня 2004 р.

1 Підготовчі обчислення

Систему координат виберемо як на рис. 1.

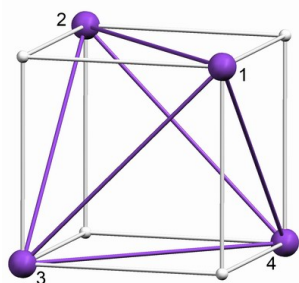


Рис. 1: Тетраедр в кубі

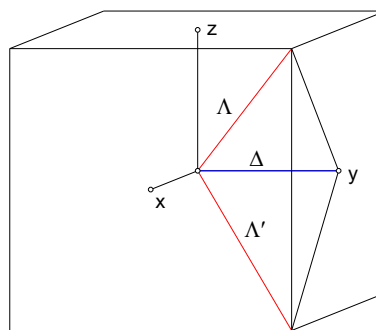


Рис. 2: Орбіти

Представлення групи, розклад представлень групи обертань та симетрія базисних функцій підсумовані в таблиці:

	e	$8c_3$	$3c_2$	$6c_{4i}$	$6\sigma_v$	0	1	2	3	4	5	6	0	1	2	3	
A_1	1	1	1	1	1	1	.	.	1	1	.	1	S				F_{xyz}
A_2	1	1	1	-1	-1	1					
E	2	-1	2	0	0	.	.	1	.	1	1	1			$D_{z^2}, D_{x^2-y^2}$		
F_1	3	0	-1	1	-1	.	.	.	1	1	1	1					$F_{xy^2}, F_{yz^2}, F_{zx^2}$
F_2	3	0	-1	-1	1	.	1	1	1	1	2	2		P_x, P_y, P_z	D_{yz}, D_{zx}, D_{xy}		$F_{x^3}, F_{y^3}, F_{z^3}$

Орбіти (напрямки підвищеної симетрії) зображені на рис. 2 і разом з регулярними представленнями групи T_d на них та їх стабілізаторами наведені в наступній таблиці:

	e	$8c_3$	$3c_2$	$6c_{4i}$	$6\sigma_v$		
Λ, Λ'	4	1	0	0	2	$A_1 + F_2$	C_{3v}
Δ	6	0	2	0	2	$A_1 + E + F_2$	C_{2v}
$\Lambda\Lambda', \Lambda\Delta, \Lambda'\Delta$	12	0	0	0	2	$A_1 + E + F_1 + 2F_2$	C_{1v}

Розклад групи T_d на незвідні представлення стабілізаторів такий:

		e	c_3	c_2	σ_v	σ'_v		A_1	A_2	E	F_1	F_2
C_{3v}	A_1	1	1		1		$S; P_z$	1	.	.	.	1
	A_2	1	1		-1		D_{xy}	.	1	.	1	.
	E	2	-1		0		P_x, P_y	.	.	1	1	1
C_{2v}	A_1	1		1	1	1	$S; P_z$	1	.	1	.	1
	A_2	1		1	-1	-1	D_{xy}	.	1	1	1	.
	B_1	1		-1	1	-1	P_y	.	.	.	1	1
	B_2	1		-1	-1	1	P_x	.	.	.	1	1
C_{1v}	A'	1			1		$S; P_y, P_z$	1	.	1	1	2
	A''	1			-1		P_x	.	1	1	2	1

Таблиця множення групи має вигляд:

	A_2	E	F_1	F_2
A_2	A_1	E	F_2	F_1
E	$A_1 + A_2 + E$		$F_1 + F_2$	$F_1 + F_2$
F_1			$A_1 + E + F_1 + F_2$	$A_2 + E + F_1 + F_2$
F_2				$A_1 + E + F_1 + F_2$

2 Молекула метану CH_4

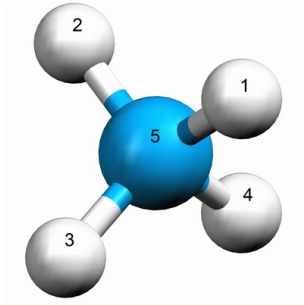


Рис. 3: Молекула метану CH_4

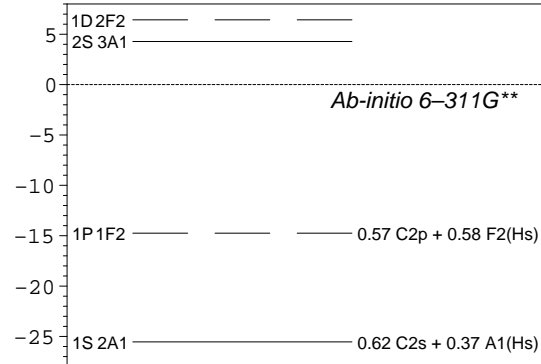


Рис. 4: Молекулярні орбіталі

Координати атомів

1	H	a	a	a
2	H	$-a$	$-a$	a
3	H	a	$-a$	$-a$
4	H	$-a$	a	$-a$
5	C	0	0	0

де $a = r_{\text{CH}}/\sqrt{3}$, $r_{\text{CH}} = 1.10$ А, кут HCH дорівнює $\arccos(-1/3)$. Твірні елементи симетрії: $4c_3[\text{CH}]$, $6\sigma_v(\text{HCH})$. Тому група симетрії T_d ($\bar{4}3m$). Елементарним фрагментом молекули є пара атомів CH .

2.1 Тензори фізичних величин

Мультипольний розклад електричного поля дивимося по розкладу групи обертань. Тотожне представлення A_1 вперше зустрічається для $l = 0$, проте оскільки молекула нейтральна, то $Q^0 = 0$. Найнижчий ненульовий момент октупольний, $l = 3$, в кубічних осях його тензор має лише одну ненульову компоненту: Q_{xyz} . Для прикладу, потенціал електростатичного поля молекули метану має вигляд

$$\varphi(\vec{r}) = \sqrt{15}Q_{xyz}\frac{xyz}{r^7}, \quad Q_{xyz} = \sqrt{15} \int xyz\rho(\vec{r})dV = \frac{4\sqrt{5}}{3}r_{\text{CH}}^3e_{\text{H}}$$

де ρ – густина заряду, а e_{H} – ефективний заряд атомів водню.

Нескладно бачити, що розклад представлень D_u^l такий же як і для D_g^l , якщо поміняти A_1 і A_2 та F_1 і F_2 місцями. Тому формально найнижчий порядок магнітного моменту $l = 6$, реально ж це означає, що магнітний момент молекули метану визначається спіном.

Момент інерції перетворюється через представлення $[V^2] = D^0 + D^2 = A_1 + E + F_2$, тобто має лише один інваріант (слід матриці). Очевидно, в кубічних осях він діагональний з однаковими елементами на діагоналі. Таким чином, обертальний спектр молекули метану складається з $(2J+1)^2$ -кратно вироджених рівнів

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I_{xx}}J(J+1), \quad J \geq 0.$$

2.2 Електронна структура

Тип зв'язку полярний парний ковалентний насичений $C^- sp^3 + H^+ s$.

Шукаємо молекулярні орбіталі в наближенні валентних електронів. Перший спосіб:

Cs	Г	$A_1 = D^0 \times A_1$
Cp	Г	$F_2 = D^1 \times A_1$
Hs	Λ	$A_1 + F_2 = D^0 \times (A_1 + F_2)$

Отже, маємо дві орбіталі A_1 складу $Cs + Hs$ і дві трикратно вироджені орбіталі F_2 складу $Cp + HP$, де Hs і HP – базисні функції представлень A_1 і F_2 , побудованих на атомних орбіталах Hs чотирьох атомів водню (див. наступний розділ, де вони обчислюються явно). З розкладу групи обертань бачимо, що орбіталі A_1 реально можуть відповідати лише рівням з квантовими псевдочислами $1S$ і $2S$, оскільки мінімальне наступне значення псевдоорбітального числа $L = 3$. Орбіталі ж F_2 можуть бути якої завгодно симетрії, починаючи з $L = 1$. Тому обов'язково буде рівень $1P$, наступний же буде типу $2P$ або $1D$ або змішаним. Враховуючи, що система має вісім валентних електронів, єдиний можливий спосіб розташування рівнів такий: $1S A_1, 1P F_2$. Незайняті рівні будуть розташовуватися як $2S A_1, 2P1D F_2$ (чисельний розрахунок вказує на симетрію $1D$, зате наступний п'ятий рівень $2P$ типу).

Другий спосіб: беремо чотири гібридизовані орбіталі $Csp^3 \pm Hs$, верхній знак відповідає зв'язуючій орбіталі, нижній – розрихляючій. З точністю до нормування ці орбіталі мають лише один невизначений коефіцієнт пропорції між атомами вуглецю і водню – він близький до $1 : 1$, з незначною перевагою для зв'язуючої орбіталі в бік більш електронегативного вуглецю (тому ефективний заряд вуглецю в молекулі метану негативний, чисельний розрахунок дає величину порядку $-e/2$). Гібридизовані орбіталі, очевидно, перетворюються під дією групи T_d точнісінько як орбіталі Hs . Тому й розклад на незвідні такий же: $A_1 + F_2$. Отже, приходимо до результату, одержаного першим способом, але з більш осмисленим значенням коефіцієнтів. Результат чисельного розрахунку вказаний на рис. 4.

2.3 Розщеплення рівнів в електричному полі

З наявних молекулярних орбіталей нас цікавить рівень F_2 . Виберемо вісь z вздовж напрямку поля (таблиця представлень стабілізаторів побудована саме в такій системі координат). В залежності від напрямку поля одержуємо наступні варіанти розщеплення рівнів. В полі, направленому вздовж осі третього порядку, симетрія понижується до групи C_{3v} , тоді вниз відщеплюється рівень A_1 цієї групи з хвильовою функцією P_z , оскільки вона направлена вздовж поля і тому поляризується найбільше (два ж інші рівні залишаються виродженими). В інших випадках виродження знімається повністю. Зокрема, в полі, направленому вздовж осей координат, по вище згаданій причині вниз відщеплюється рівень A_1 групи C_{2v} також з хвильовою функцією P_z . Розщеплення двох інших рівнів з хвильовими функціями P_x і P_y на B_2 і B_1 , відповідно, дуже незначне, оскільки визначається виключно наведеною асиметрією верхньої і нижньої трійок НСН. І, нарешті, в полі орієнтованому в площині відбиття найнижчим буде рівень A' з функцією P_z . Взаємне ж розташування рівнів A' і A'' , яким відповідають функції P_y і P_x , орієнтовані відповідно в площині відбиття і перпендикулярно до неї, треба знаходити квантовомеханічними розрахунками.

2.4 Правила відбору

Для знаходження правил відбору випромінювання і поглинання між наявними рівнями A_1 і F_2 скористаємося таблицею множення представлень.

Для переходів $A_1 \leftrightarrow A_1$ одержимо $A_1 \times D^l \times A_1 \equiv D^l \supset A_1$ лише починаючи з $l = 3$ для електричного моменту і ще вище для магнітного, тому такі переходи практично не будуть спостерігатися.

Переходи $A_1 \leftrightarrow F_2$ дозволені в електричному дипольному, але заборонені в магнітному дипольному наближеннях, оскільки

$$A_1 \times F_2 = F_2 \equiv D^1, \quad A_1 \times F_2 \equiv F_2 \perp D_u^1 \equiv F_1.$$

Стосовно електричного квадрупольного моменту ненульові матричні елементи будуть лише для компонент Q_{yz}, Q_{zx}, Q_{xy} , оскільки компоненти $Q_{x^2-y^2}, Q_{z^2}$ перетворюються по представленню E , яке ортогональне до F_2 .

І нарешті, між рівнями $F_2 \leftrightarrow F_2$ дозволені будь-які переходи крім тих, які визначаються представленням A_2 (зокрема, всі дипольні і квадрупольні), оскільки $F_2 \times F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2$.

Для діагональних по енергії матричних елементів у вищенаведених розрахунках зміниться лише останній пункт: магнітний дипольний момент має нульові матричні елементи $F_2 \leftrightarrow F_2$, оскільки $\{F_2 \times F_2\} = A_1 + E + F_2 \perp F_1$.

Для знаходження правил відбору комбінаційного розсіяння врахуємо, що

$$[V^2] = A_1 + E + F_2,$$

а отже дозволені будь-які переходи між рівнями типів A_1 і F_2 .

2.5 Малі коливання

Класифікацію малих коливань проводимо на основі таблиці

С	Г	$F_2 = V \times A_1$
Н	Λ	$A_1 + E + F_1 + 2F_2 = V \times (A_1 + F_2)$

Поступальний і обертальний рух описуються відповідно векторним F_2 і аксіальним F_1 представленнями. Віднімаючи їх, одержимо три коливних моди $A_1 + E$ з участю лише атомів водню – для них нормальні координати співпадають з хвильовими функціями на базі H_p , а також шість коливних мод $2F_2$ змішаного типу, нормальні координати яких можна знайти лише розв'язувати відповідне секулярне рівняння. Чисельні розрахунки вказують на такий порядок коливних мод: F_2, E, A_1, F_2 .

Кількість незалежних компонент матриці силових постійних визначається представленням $[(V^{3N})^2]$, яке розкладається як $9A_1 + \dots$, тобто маємо 9 інваріантів з врахуванням лише симетрійних міркувань.

Відшукання симетризованих координат буде продемонстровано нижче на прикладі молекули N_4 .

2.6 Хвильові функції

Безпосереднє обчислення хвильових функцій першим способом проводиться наступним чином. Атомні орбіталі Cs і Cp атому вуглецю самі по собі вже є базисними функціями представлень A_1 і F_2 , відповідно. Для атомних орбіталей Ns будуюмо спочатку регулярне представлення групи T_d на орбіті точки $[111]$ (атом номер 1 на рис. 1 чи 3). Вибравши $c_{4i}[100]$ і $\sigma_v[101]$ за твірні елементи групи, побудуємо їх представлення:

$$c_{4i}[001] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_v[101] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

В результаті розкладу на незвідні одержимо:

$$\begin{pmatrix} S \\ P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \end{pmatrix},$$

причому функції ненормовані, оскільки не враховане їх перекриття. В даній задачі можна й це зробити, оскільки матриця перекриття ¹

$$G = \begin{pmatrix} 1 & q & q & q \\ q & 1 & q & q \\ q & q & 1 & q \\ q & q & q & 1 \end{pmatrix},$$

де $q = \langle s_1 | s_2 \rangle$ і $1 = \langle s_1 | s_1 \rangle$, дуже проста, а тому $\langle S | S \rangle = 1 + 3q$, $\langle P_x | P_x \rangle = 1 - q$.

В даному випадку є й простіші способи одержання хвильової функції. Наприклад, знаючи, що Ns перетворюються так же як Csp^3 , а шукані функції мають бути S - і P -типів, робимо обернене перетворення від sp^3 до $s + p^3$.

¹Матриця перекриття має елементи $G_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. Умовою нормування функції $\psi = \sum_i c_i \phi_i$ буде $c^+ G c = 1$.

Підсумовуючи, хвильова функція основного стану молекули метану в наближенні валентних електронів з точністю до нормування має дві невідомі константи. Хвильові функції молекулярних орбіталей можна виписати явно:

$$\psi_{A_1} = c_1 R_{20}^C(r) + c'_1 \sum_{i=1}^4 R_{10}^H(|\vec{r} - \vec{r}_i|), \quad \psi_{F_2x} = c_2 \frac{x}{r} R_{21}^C(r) + c'_2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i R_{10}^H(|\vec{r} - \vec{r}_i|), \dots$$

причому незалежними константами варіювання є лише константи c_1 і c_2 .

3 Молекула N_4

Слід зауважити, що молекула N_4 не є тетраедрично координованою, точніше взагалі не є координованою.

3.1 Малі коливання

Аналогічно молекулі метану одержимо коливні моди $A_1 + E + F_2$. Про розташування частот важко щось сказати напевне крім загального принципу: чим більше нормальні координати направлені вздовж хімічних зв'язків, тим вища частота. В даному випадку найвищу частоту матиме "дихальна" повносиметрична мода A_1 . Чисельні розрахунки дають такий порядок: E, F_2, A_1 .

3.2 Електронна структура

Тип зв'язку колективний ковалентний ненасичений. Колективний, бо не існує гібридизації трьох орбіталей під кутом $\pi/3$. Тому структура молекули визначається найбільш компактним симетричним розташуванням ядер.

Зауважимо, що молекула N_4 метастабільна по відношенню до молекули N_2 з парним ковалентним зв'язком, для фосфора ж навпаки. Це відображає загальну тенденцію в таблиці Менделєєва: легкі атоми мають чітко окреслені по енергії, з жорсткою взаємною орієнтацією в просторі, сильно зв'язані з ядром чотири валентні орбіталі, для яких симетрія і направленість (фактично, парних) зв'язків відіграє визначальну роль. Важкі атоми мають рихлі слабше зв'язані з ядром орбіталі, але їх більше як за рахунок появи d - і f -орбіталей (основний ефект), так і за рахунок домішування привалентних орбіталей (це знову ж таки переважно поляризаційні d - і f -орбіталі), які енергетично менше розділені від валентних, порівняно з легкими атомами. Тому для важків атомів симетрійні принципи втрачають актуальність, оскільки велика кількість слабо локалізованих у просторі електронів "розтікається" між позитивно зарядженими ядрами, утворюючи колективний ненаправлений зв'язок.

Перший спосіб:

Ns	Λ	$A_1 + F_2 = D^0 \times (A_1 + F_2)$
Np	Λ	$A_1 + E + F_1 + 2F_2 = D^1 \times (A_1 + F_2)$

Отже, маємо $2A_1 + 3F_2$ орбіталі змішаного складу і $E + F_1$ орбіталі з p -електронів. Оскільки є F_1 орбіталь, то буде й рівень $1F$, а це тягне за собою нижчі рівні. Оскільки рівні $1D$ і $1F$ можуть бути не до кінця заповнені, то теоретично залишається мінімум 0, максимум $A_1 + 2F_2$ орбіталі. З них можна утворити лише $2S$ і $2P$ рівні. Підсумовуючи маємо

$1S$	A_1
$1P$	F_2
$1D$	$E + F_2$
$1F$	$A_1(?) + F_1 + F_2(??)$
$2S$	$A_1(?)$
$2P$	$F_2(??)$

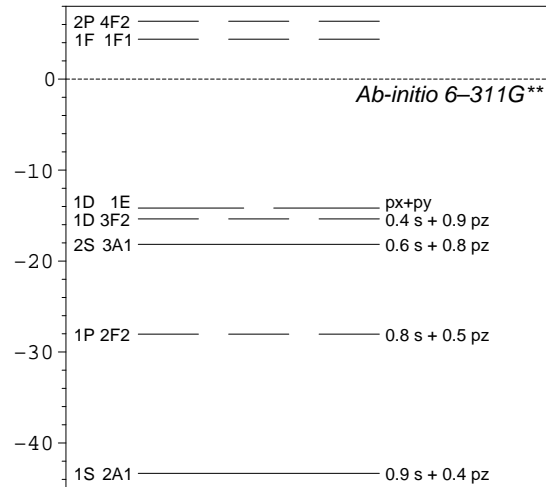


Рис. 5: Молекулярні орбіталі

Вибір орбіталі A_1 на користь рівня $2S A_1$ однозначний, вибір орбіталі F_2 можна зробити лише описаним нижче другим способом (або чисельними розрахунками), який дає $2P F_2$. Порядок нижніх орбіталей: $1S, 1P, 2S, 1D$, також однозначний, порядок верхніх орбіталей $1F F_1$ і $2P$ може залежати від методу чисельних розрахунків. Власне, це малоістотно, оскільки 10 наявних електронів якраз заповнюють нижній ряд орбіталей. Залишається невизначеним лише порядок $1D E$ і $1D F_2$, є два аргументи на користь нижньої трикратно виродженої орбіталі (чисельний розрахунок підтверджує це): по-перше, симетрія тетраедра більше відповідає орбіталі F_2 , і по-друге, чим більше електронів, тим оптимальніше їх можна розташувати, особливо для колективного зв'язку.

Другий спосіб. Беремо гібридизовані орбіталі $N(s + p_z)$, де p_z направлені вздовж головних діагоналей кубу (про коефіцієнти ми нічого не можемо сказати, бо зв'язок колективний), і заповнюємо таблицю:

Nsp_z	Λ	$2(A_1 + F_2)$	$1S A_1, 1P F_2, 2S A_1, 2P F_2$
$Np_x p_y$	Λ	$E + F_1 + F_2$	$1D F_2, 1D E, 1F F_1$

Таким чином ми одержали склад орбіталей. Результат чисельного розрахунку вказаний на рис. 5.

3.3 Хвильові функції і симетризовані зміщення

Хвильові функції на базі атомних s -орбіталей ми вже розглядали для молекули метану. Тут обмежимося p -орбіталами і симетризованими координатами коливань, які перетворюються за представленням $A_1 + E + F_1 + 2F_2$ (різниця між хвильовими функціями і симетризованими зміщеннями буде лише для кратного F_2). Шукаємо генератори індукованого представлення за формулою $T = R \times D^1$, де матриці регулярного представлення R будуть такі ж як для молекули метану. Представлення D^1 в декартових координатах має вигляд:

$$D^1[c_{4i}] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad D^1[\sigma_v] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

що означає, наприклад, що атомна хвильова функція $p_x \equiv (1 \ 0 \ 0)^T$ перетворенням c_{4i} переводиться в $-p_y$, а відбиттям σ_v в $-p_z$ (тут p_x означає хвильову функцію, а не базис). Для зміщень атомів таблиця та ж сама, але замість значка p слід поставити значок u . Розклад на незвідні можна робити або за формулою проектування, або з евристичних міркувань. Виберемо останній спосіб.

Паралельно з декартовим зручно використовувати вже згадуваний вище симетричніший базис $\{p_+ = Y'_{11}, p_- = Y'_{1-1}, p_{z'} = Y'_{10}\}$, орієнтований в кожному атомі так, щоб вісь z' співпадала з віссю третього порядку, яка проходить через даний атом, і була напрямлена назовні. В компактній формі це можна записати так:

$$\begin{pmatrix} p_{1+} & p_{2+} & p_{3+} & p_{4+} \\ p_{1-} & p_{2-} & p_{3-} & p_{4-} \\ p_{1z'} & p_{2z'} & p_{3z'} & p_{4z'} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} e^{-i\pi/3} & e^{i\pi/3} & -1 \\ e^{-i2\pi/3} & e^{i2\pi/3} & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_{1x} & p_{2x} & p_{3x} & p_{4x} \\ p_{1y} & p_{2y} & p_{3y} & p_{4y} \\ p_{1z} & p_{2z} & p_{3z} & p_{4z} \end{pmatrix} \right],$$

де крапка означає поелементне множення матриць, фактично, матриця 3×4 "підправляє" декартовий базис кожного атому.

В такому базисі функції $p_{z'}$ ведуть себе як s -орбіталі при застосуванні елементів симетрії групи, тому безпосередньо за формулами для s -орбіталей одержимо власні функції представлень A_1 і $1F_2$ (останнє представлення кратне, тому спереду треба ставити номер). Можна також очікувати, що функції

$$\frac{1}{2} (p_{1\pm} + p_{2\pm} + p_{3\pm} + p_{4\pm})$$

будуть базисом представлення E , прямою перевіркою переконуємося, що це так. Можна вибрати і дійсний базис, якщо замінити

$$\begin{pmatrix} e^{-i\pi/3} & e^{i\pi/3} & -1 \\ e^{-i2\pi/3} & e^{i2\pi/3} & 1 \\ & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ на } \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

(він ортогональний, але ненормований). Відповідно до записаного порядку він дає хвильові функції $D_{x^2-y^2}$, D_{z^2} і S .

Для знаходження базису рівнів F_1 і $2F_2$ врахуємо, що представлення F_2 і F_1 описують відповідно зміщення і поворот молекули як цілого. Їх ненормовані базиси очевидні:

$$\vec{U}^{\text{tr}} = \sum_i \vec{u}_i, \quad \vec{U}^{\text{rot}} = \sum_i [\vec{r}_i \times \vec{u}_i].$$

Залишається лише вибрати правильні базиси у кратному представленні F_2 . Для нормальних координат малих коливань правильні функції коливної моди F_2 одержуються ортогоналізацією одержаних вище функцій $1F_2$ по відношенню до \vec{U}^{tr} . В підсумку одержимо

$$\begin{pmatrix} 2\sqrt{3}q_{A_1} \\ 2\sqrt{2}q_{1E} \\ 4\sqrt{3}q_{2E} \\ 2\sqrt{2}q_{1F_2} \\ 2\sqrt{2}q_{2F_2} \\ 2\sqrt{2}q_{3F_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 1 & 1 & 2 & -1 & 1 & -2 & 1 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \\ u_{1z} \\ u_{2x} \\ \dots \\ u_{4z} \end{pmatrix}.$$

Графічно нормальні моди зображені на рис. 6.

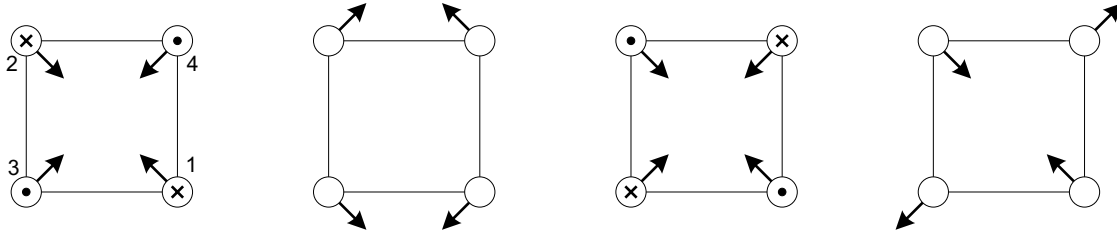


Рис. 6: Нормальні коливання A_1 , $E(1)$, $E(2)$ і $F_2(3)$. Всюди один і той же вид зверху. Кругок з крапкою, хрестиком і білий означає відповідно $u_z < 0$, $u_z > 0$ і $u_z = 0$.

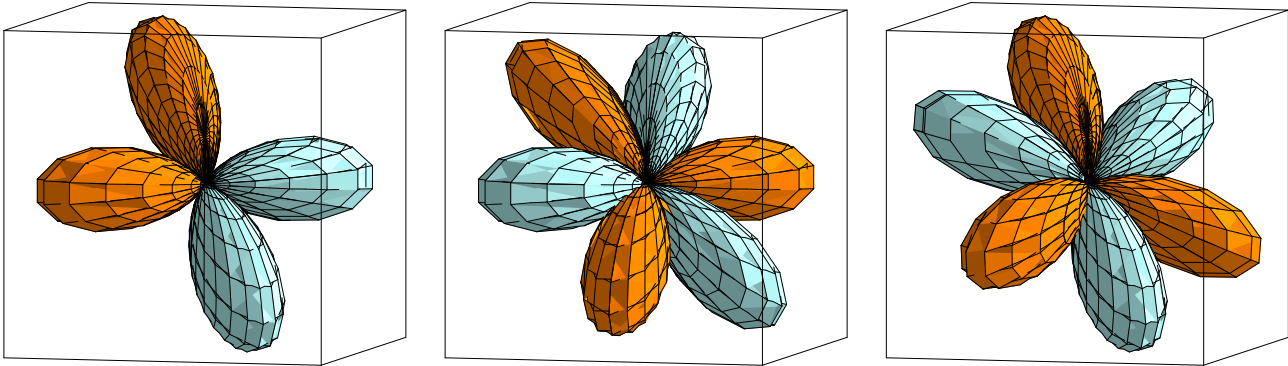


Рис. 7: Проекція базисних функцій представлень $1E$, $1F_1$ і $2F_2$ на атомні орбіталі першого атому

Для хвильових функцій базис представлення $2F_2$ одержується ортогоналізацією функцій \vec{U}^{tr} по відношенню до функцій $1F_2$. В підсумку одержимо

$$\begin{pmatrix} 2\sqrt{3}S \\ 2\sqrt{2}D_{x^2-y^2} \\ 4\sqrt{3}D_{z^2} \\ 2\sqrt{2}D_{yz} \\ 2\sqrt{2}D_{zx} \\ 2\sqrt{2}D_{xy} \\ 2\sqrt{3}P_x \\ 2\sqrt{3}P_y \\ 2\sqrt{3}P_z \\ 4\sqrt{3}F_{x^3} \\ 4\sqrt{3}F_{y^3} \\ 4\sqrt{3}F_{x^3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 1 & 1 & 2 & -1 & 1 & -2 & 1 & -1 & -2 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 & 2 & -1 & 1 & 2 & 1 & 1 & 2 & 1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & -1 & 2 & 1 & 1 & 2 & -1 & 1 & 2 & 1 \\ -1 & -1 & 2 & 1 & 1 & 2 & 1 & -1 & 2 & -1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{1x} \\ p_{1y} \\ p_{1z} \\ p_{2x} \\ p_{2y} \\ p_{2z} \\ p_{3x} \\ p_{3y} \\ p_{3z} \\ p_{4x} \\ p_{4y} \\ p_{4z} \end{pmatrix}$$

Атомні орбіталі, що формують бази $1E$, $1F_1$ і $2F_2$ показані на рис. 7. Базисні функції представлень $1F_1$ і $2F_2$ майже однакові, але перші орієнтовані пелюстками до сусідніх атомів, а другі чергуються з першими.

4 Молекула $C(CH_3)_4$

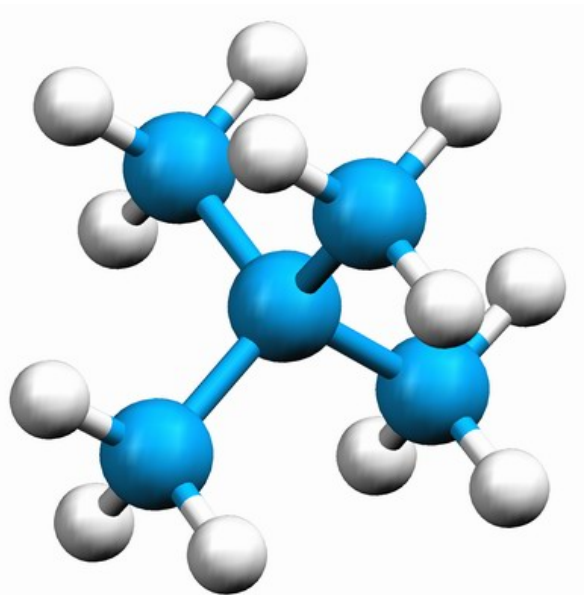


Рис. 8: Молекула $C(CH_3)_4$

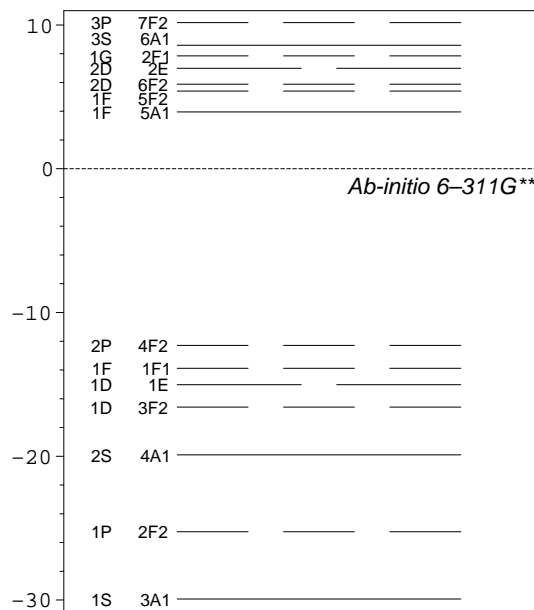


Рис. 9: Молекулярні орбіталі

Координати атомів елементарного фрагменту молекули такі:

$$C' = (0 \ 0 \ 0), \quad C = \frac{a}{\sqrt{3}}(1 \ 1 \ 1),$$

$$H = \frac{a}{\sqrt{3}}(1 \ 1 \ 1) + \frac{b}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta - \cos\beta, \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta - \cos\beta, -\sqrt{2}\sin\beta - \cos\beta\right),$$

де $a = CC = 1.54$ А, $b = CH = 1.09$ А, $\beta = HCH = 111.2^\circ$. Атоми водню лежать на орбітах $\Lambda\Lambda'$. Група симетрії T_d .

4.1 Електронна структура

Оскільки молекула складна, треба комбінувати різні підходи. Насамперед, прямолінійний розклад дає:

$C's$	Γ	$A_1 = D^0 \times A_1$
$C'p$	Γ	$F_2 = D^1 \times A_1$
Cs	Λ	$A_1 + F_2 = D^0 \times (A_1 + F_2)$
Cp	Λ	$A_1 + E + F_1 + 2F_2 = D^1 \times (A_1 + F_2)$
HS	$\Lambda\Lambda'$	$A_1 + E + F_1 + 2F_2 = D^0 \times (A_1 + E + F_1 + 2F_2)$

Первинний аналіз симетрії одержаних орбіталей такий:

$1S$	$2S$	$3S$	$4S$		A_1	E	F_1	$2F_2$
$1P$	$2P$	$3P$		$4S$?			?
$1D$	$2D$			$3P$?
$1F$	$2F$			$2D$?		?!
$1G$				$1F$?		+	+
				$2F$	-		?	??
				$1G$	-	??	?	?

Для аналізу складу орбіталей шукаємо молекулярні орбіталі радикала CH_3 :

C_{3v}	e	$2c_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$S; P_z$
A_2	1	1	-1	D_{xy}
E	2	-1	0	P_x, P_y
C	1	1	1	A_1
H	3	0	1	$A_1 + E$

 \Rightarrow

Cs	A_1
Cp	$A_1 + E$
$Нs$	$A_1 + E$

Отже маємо $3A_1(Csp_z + Hs) + 2E(Cp_xp_y + Hs)$. Домножуючи на регулярне представлення $A_1 + F_2$ і складаючи з орбіталями центрального атому $A_1(C's) + F_2(C'p)$, одержимо

4	A_1	$C's + Csp_z + Hs$
4	F_2	$C'p + Csp_z + Hs$
2	$E + F_1 + F_2$	$Cp_xp_y + Hs$

Все це разом з результатами чисельного розрахунку дає рис. 9.