

Díss. B 981

AZ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ÉS AZ $[\text{Fe}(\text{phen}-(\text{OH})_2)_3]^{2+}$
ELEKTRONSZERKEZETI VIZSGÁLATA

Doktori disszertáció

Papp György

Szegedi József Attila Tudományegyetem Természettudományi
Kar Elméleti Fizikai Tanszék

Szeged

1973

BEVEZETÉS

Az élő természetben és az ipari gyakorlatban egyaránt a bonyolultabb összetételű, kisebb szimmetriájú komplexképződmények a gyakoribbak, így az ilyen rendszerek megismerése és gyakorlati felhasználása szempontjából ezek a fontosabbak. Ugyanakkor ezek mind elméleti, mind kísérleti vizsgálata lényegesen nehezebben valósítható meg, mint a nagy szimmetriájú komplexeké. Elméleti anyagszerkezeti vizsgálatoknál bár megbízható, az anyag fizikai, kémiai tulajdonságait jól tükröző közelítő számításokat biztosít a kvantummechanikai többtestproblémából kinőtt kvantumkémia, és a nyert eredményekből levont következtetések jelentős lépést jelentenek a gyakorlati alkalmazhatóság, a természet jobb megismerése szempontjából, mégis az ilyen jellegű vizsgálatok, különösen bonyolultabb rendszerek esetén csak az elektronikus számítógépek megjelenésével vált lehetségessé. A dolgozatban az $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ és az $[\text{Fe}(\text{phen}-(\text{OH})_2)_3]^{2+}$ komplexionok stacionárius elektronenergiáit és az egyes atomokon kialakult töltéssűrűséget határozzuk meg az LCAO-MO módszer alapgondolatára épülő, az irodalomban Extended Hückel Method /vagy Wolsberg-Helmholtz/ néven ismert módszerrel. A módszer a molekula hullámfüggvényével -- mely atomi pályák lineárkombinációjából alkotott molekulapályák szorzatából áll -- képzett integrálok kiszámítása helyett különböző variációs paraméterek segítségével számított empirikus adatokkal tárgyalja a molekulák elektronszerkezeti tulajdonságait.

A sajátérték probléma megoldását számítógép végezte. Mivel a helyi számítógépen a szükséges programok nem álltak rendelkezésre, így elkészítettük azokat. Mivel a programok ALGOL-60 nyelven készültek a számítások elég hosszú időt vettek igénybe. A mátrix egyenlet felírásánál figyelembe vettük a komplexek szimmetria tulajdonságait, amely -- csoportelméleti megfontolások segítségével -- a megoldandó mátrix sajátérték feladat rendjét jelentősen csökkenti. Az ettől való eltekintés, ha tudjuk, hogy a gépidő a rendszám köbének megfelelő arányban nő, luxus lenne. Ezt csak az igen nagyteljesítményű számítógépeknél lehet megtenni.

A dolgozat témája szorosan kapcsolódik a komplex vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságát vizsgáló kutatásokhoz. A modern anyagszerkezeti vizsgálati módszerek alkalmazása a komplex kémiában sok új, még nyitott kérdést vet fel éppen az $[Fe(phen)_3]^{2+}$ és annak származékaira. A dolgozat egy kezdeti lépés ezen vizsgálatokban.

I. LCAO-MO módszer

Molekulák tulajdonsága, elektron strukturája, lehetséges stacionárius állapotai elvben a stacionárius Schrödinger egyenlet megoldásából nyerhetők. A molekulát alkotó magok terében mozgó N -elektron rendszer Schrödinger egyenlete

$$H \Psi(x_1, \dots, x_N) = E \Psi(x_1, \dots, x_N), \quad (\text{I.1.})$$

ahol H a rendszer Hamilton operátora:

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j). \quad (\text{I.2.})$$

H kifejezésében

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(i) - \sum_n \frac{Z_n e}{r_{ni}} \quad (\text{I.3.})$$

az i -edik elektronra ható egyelektron operátor és

$$g(i, j) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.4.})$$

az elektronok közti elektrosztatikus kölcsönhatást kifejező tag. $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ a molekula elektronjainak állapotát leíró hullámfüggvény.

Ha csak az (I.3.) operátor sajátérték egyenletét oldjuk meg, vagyis első közelítésben eltekintünk az elektronok közti kölcsönhatástól, akkor a hullámfüggvényt

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N)$$

alakban nyerjük; $\varphi_i(x_i)$ az (I.3.) operátor ε_i sajátértékéhez tartozó sajátfüggvénye az ugynevezett molekulapálya, a közelítés pedig a molekulapálya (MO) módszer. Mivel nemhogy az (I.2.), de még az (I.3.) sajátérték egyenlete sem oldható meg egzaktul /kivétel H_2^+ / így érthetővé válik az első mondatban szereplő "elvben" kitétele. További közelítésként keressük az MO-kat k számú atomi pálya lineárkombinációjaként /LCAO-MO módszer/:

$$\varphi = \sum_{j=1}^k c_j \chi_j$$

A k ε sajátértékéhez tartozó molekulapályát legjobban közelítő lineárkombinációt -- mint ismeretes -- a variációsszámítás segítségével nyerhetjük a

$$\sum_j c_j [h_{ij} - \varepsilon S_{ij}] = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (\text{I.5.})$$

egyenletrendszerből, ahol bevezettük a

$$h_{ij} = (\chi_i, h \chi_j) \text{ és } S_{ij} = (\chi_i, \chi_j)$$

jelöléseket. Az (I.5.) egyenlet mátrix alakban

$$hc = \varepsilon sc \quad (\text{I.6.})$$

Ez a mátrix egyenlet a megoldandó feladat, amely a sajátértékeket és sajátvektorokat is tartalmazza.

II. Ortonormálás

1. Sajátérték egyenlet.

Jelölje $\Phi = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$ az n dimenziós lineáris vektortér /ill. függvénytér/ egy bázis rendszerét. Ezen bázisrendszer segítségével a tér bármely A eleme egyértelműen előállítható az

$$A = \Phi a$$

alakban, melyben az a oszlopvektor:

$$a = \Delta^{-1}(\Phi, A)$$

kifejezéssel nyerhető, ahol Δ az ugynevezett metrika mátrix:

$$\Delta = (\Phi, \Phi)$$

Legyen \hat{T} ezen a téren értelmezett lineáris operátor olyan, hogy hatása nem vezet ki a térből. Ekkor $\hat{T}A$ is egy vektortérbeli elem, amely kifejezhető Φ szerint:

$$\hat{T}A = \hat{T}\Phi a = \Phi T_\Phi a; \quad \hat{T}\Phi = \Phi T_\Phi$$

melyben bevezettük a \hat{T} -nek a Φ -re vonatkozó mátrix reprezentációjával kapcsolatos T_Φ szimbolumot

$$T_\Phi = \Delta^{-1}(\Phi, \hat{T}\Phi)$$

II.1.1.

Írjuk fel \hat{T} sajátérték egyenletét;

$$\hat{T}\mathbf{B} = \lambda\mathbf{B}$$

\mathbf{B} is kifejezhető Φ szerint:

$$\mathbf{B} = \Phi\mathbf{b}$$

Tehát a sajátérték egyenlet

$$(\hat{T} - \lambda\hat{I})\mathbf{B} = (\hat{T} - \lambda\hat{I})\Phi\mathbf{b} = \Phi(\mathbf{T}_\Phi - \lambda\mathbf{1})\mathbf{b} = \mathbf{0}$$

A Φ elemeinek teljességéből következik, hogy

$$(\mathbf{T}_\Phi - \lambda\mathbf{1})\mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (\text{II.1.2})$$

Jelöljük Γ -vel a $(\Phi, \hat{T}\Phi)$ mátrixot, ekkor (II.1.1) figyelembevételével (II.1.2)-ből a

$$(\Gamma - \lambda\Delta)\mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (\text{II.1.3})$$

egyenletet nyerjük, amely teljesen analóg az (I.6) egyenlettel.

Ezen mátrix sajátértékegyenlet megoldását visszavezetjük ortonormált bázisra vonatkozó mátrix sajátérték egyenletének megoldására a következő módon.

Vezessük be ortonormált bázisrendszert: az az egy \mathbf{A} nem szinguláris lineáris transzformációval bevezetett

$$\Psi = \Phi\mathbf{A}$$

új bázisokkal, melyek elégítsék ki a

$$(\varphi, \varphi) = 1$$

összefüggést. Részletesen

$$(\varphi, \varphi) = (\Phi A, \Phi A) = A^+ (\Phi, \Phi) A = A^+ \Delta A = 1 \quad (\text{II.1.4})$$

Keressük a (II.1.4) egyenlet megoldását

$$A = \Delta^{-1/2} B, \quad A^+ = B^+ \Delta^{-1/2}$$

alakban. Behelyettesítve:

$$A^+ \Delta A = B^+ \Delta^{-1/2} \Delta \Delta^{-1/2} B = B^+ B = 1,$$

azaz egy tetszőleges unitér mátrix-szal és $\Delta^{-1/2}$ -el képezve A -t az ortonormált bázisrendszert

$$\varphi = \Phi \Delta^{-1/2} B$$

alakban nyerjük. Válasszuk B -t 1 -nek, akkor kapjuk az ugynevezett "szimmetrikus ortonormalizálás"-t.

$$\varphi = \Phi \Delta^{-1/2}$$

Tekintsük ennek ismeretében a

$$Tb = \lambda \Delta b$$

egyenletet.

Szorozzuk be $\Delta^{-1/2}$ balról és írjunk T és b közé

$$1 = \Delta^{-1/2} \Delta^{1/2}$$

mátrixot. Ily módon kapjuk, hogy

$$\Delta^{-1/2} T \Delta^{-1/2} \Delta^{1/2} b = \lambda \Delta^{-1/2} \Delta b = \lambda \Delta^{1/2} b$$

Bevezetve a

$$\Delta^{1/2} \mathbf{b} = \mathbf{c} \text{ és } \Delta^{-1/2} \Gamma \Delta^{-1/2} = \tilde{\Gamma}$$

jelöléseket látjuk, hogy (II.1.3) a

$$\tilde{\Gamma} \mathbf{c} = \lambda \mathbf{c}$$

alakú sajátérték egyenletté írható át. A \mathbf{c} sajátvektorok ismeretében a \mathbf{b} vektorok a

$$\mathbf{b} = \Delta^{-1/2} \mathbf{c}$$

egyenlet alapján számíthatók.

II.2. $\Delta^{-1/2}$ meghatározása

Mivel Δ szimmetrikus így létezik olyan ortogonális transzformáció, amely Δ -t diagonális alakra hozza

$$\mathbf{U}^T \Delta \mathbf{U} = \mathbf{D} \tag{II.2.1}$$

ahol \mathbf{D} diagonális mátrix. A (II.2.1) -ből és mert

$$\mathbf{U}^T = \mathbf{U}^{-1} \quad :$$

$$\Delta \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{D}$$

tételünk egyben azt is kimondja, hogy az \mathbf{U} oszlopai Δ sajátvektorai lesznek. A feladat megkeresni azt az \mathbf{U} transzformációt, amely Δ -t diagonalizálja és programozható. Konstruálunk egy olyan $\{\mathbf{Q}_k\}$ mátrix sorozatot,

amelyre

$$\lim_{k \rightarrow \infty} Q_1 Q_2 \dots Q_k = W$$

Vezessük be a következő jelölést

$$V_k = Q_k^T Q_{k-1}^T \dots Q_1^T \Delta Q_1 Q_2 \dots Q_k ; V = \Delta$$

A V_k mátrix elemeit $v_{ij}^{(k)}$ -val, a Q_k mátrix elemeit pedig $q_{ij}^{(k)}$ -val jelöljük. Legyen t_k a V_k nem diagonális elemeinek négyzetösszege:

$$t_k = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n [v_{ij}^{(k)}]^2, \quad (k=0, 1, \dots)$$

és w_k a V_k összes elemének négyzetösszege:

$$w_k = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [v_{ij}^{(k)}]^2 \quad (k=0, 1, \dots)$$

Olyan Q_k -k szükségesek, amelyekkel

$$t_{k+1} < t_k \quad \text{és} \quad w_{k+1} = w_k \quad \text{minden } k \text{ -ra,} \quad (\text{II.2.2.})$$

és amelyre

$$\lim_{k \rightarrow \infty} t_k = 0$$

amiből adódik, hogy

$$\lim_{k \rightarrow \infty} V_k = D$$

Legyen $w_{xy}^{(k-1)}$ a V_{k-1} -nek egy zérustól különböző fődiagonálison kívüli eleme. Q_k -t úgy választjuk, hogy $w_{xy}^{(k)} = 0$ teljesüljön.

Legyen

$$\left. \begin{aligned} q_{xx}^{(k)} = q_{yy}^{(k)} = \cos \vartheta_k \\ q_{xy}^{(k)} = -q_{yx}^{(k)} = \sin \vartheta_k \end{aligned} \right\} \begin{aligned} q_{ii}^{(k)} = 1 & \quad \text{ha } i \neq x \text{ és } i \neq y \\ q_{ij}^{(k)} = 0 & \quad \text{egyébként} \end{aligned}$$

Ha ϑ_k -t úgy választjuk, hogy

$$\operatorname{tg} 2\vartheta_k = -\frac{v_{xy}^{(k-1)}}{\frac{1}{2}[v_{xx}^{(k-1)} - v_{yy}^{(k-1)}]}$$

akkor $v_{xy}^{(k)} = 0$

Mivel a transzformációs mátrixban csak a $\sin \vartheta_k$ és $\cos \vartheta_k$ szerepel, így elegendő azokat meghatározni.

Legyen

$$\lambda = -v_{xy}^{(k-1)} \quad \text{és} \quad \mu = \frac{1}{2} [v_{xx}^{(k-1)} - v_{yy}^{(k-1)}]$$

ekkor

$$\cos \vartheta_k = \left(\frac{\nu + |\mu|}{2\nu} \right)^{1/2}; \quad \sin \vartheta_k = \frac{\operatorname{sgn}(\mu) \lambda}{2\nu \cos \vartheta_k}$$

ahol

$$\nu = (\lambda^2 + \mu^2)^{1/2}$$

A Q_k mátrix elemeit ilyen módon választva [1] könnyű belátni, hogy (II.2.2) feltétel teljesül.

A Q_k -k segítségével konstruált U -val a Δ -t diagonális alakra hozzuk és abból gyököt vonunk úgy, hogy a diagonális elemek négyzetgyökeivel mint elemekkel képezünk egy $D^{1/2}$ -nel jelölt mátrixot. Erre teljesül, hogy $D^{1/2} D^{1/2} = D$. Hasonlóan képezhető a $D^{-1/2}$ mátrix is. Ebből

$$\Delta^{-1/2} = U D^{-1/2} U^T$$

Ez az eljárás egyben tartalmazza \tilde{T} sajátérték egyenletének megoldási módját is és a kettő együtt -- $\Delta^{-1/2}$ meghatározása illetve \tilde{T} sajátérték egyenletének megoldása -- az (I.6) egyenlet megoldását. Az (I.6.) egyenlet rendje azonban jelentősen csökkenthető csoportelméleti megfontolások segítségével. Ehhez áttekintjük az alkalmazáshoz szükséges összefüggéseket, tételeket.

III. Ábrázolások, kiredukálás

Mátrix csoport alatt mátrixok olyan rendszerét értjük, amelyben a csoport művelet a mátrixok szorzása.

A $\mathcal{D} = \{D^1, \dots, D^g\}$ négyzetes mátrixokból álló mátrix csoportot egy tetszőleges $\mathcal{G} = \{a_1, \dots, a_g\}$ absztrakt csoport ábrázolásának nevezzük, ha \mathcal{G} homomorf képe \mathcal{D} . A mátrixok dimenzióját az ábrázolás dimenziójának nevezzük.

Egy csoport két, D^1 és D^2 ábrázolását ekvivalensnek nevezzük /jele \sim / ha csak egy hasonlósági transzformációban különböznek egymástól, azaz tetszőleges $D_i^1 \in \mathcal{D}^1$ és $D_i^2 \in \mathcal{D}^2$ -re van olyan S ($\det(S) \neq 0$), hogy

$$D_i^2 = S^{-1} D_i^1 S \quad i=1, \dots, g$$

A \mathcal{G} csoport \mathcal{D} ábrázolását reducibilisnek nevezzük, ha felbontható ábrázolások direkt összegére ill. ilyennel ekvivalens:

$$\mathcal{D} \sim D_1^1 \oplus D_1^1 \oplus \dots \oplus D_2^2 \oplus D_2^2 \oplus \dots = \sum_p n_p D^p \quad (\text{III.1})$$

Az előállítás ellenkező esetben irreducibilis.

Ha a (III.1) -ben szereplő D^p -k irreducibilisek akkor a \mathcal{D} ábrázolást teljesen kiredukált ábrázolásnak nevezzük.

Valamely a csoportelem \mathcal{D} irreducibilis ábrázolásbeli karaktere alatt a

$$\chi(a) = \text{Spur } D(a)$$

kifejezést értjük.

Legyen D^r és D^s két irreducibilis ábrázolása. Ekkor fennáll az

$$\sum_{a \in G} D_{ij}^{(r)}(a) D_{lk}^{(s)*}(a) = \frac{g}{m_r} \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{rs} \quad (\text{III.2.})$$

ugynevezett ortogonalitási reláció, amelyben m_r a D^r előállítás dimenzióját jelenti és

$$\delta_{rs} = \begin{cases} 0 & \text{ha } D^r \not\sim D^s \\ 1 & \text{ha } D^r \sim D^s \end{cases}$$

Két irreducibilis előállítás karaktereire vonatkozó ortogonalitási reláció is fennáll:

$$\sum_{a \in G} \chi^{(r)}(a) \chi^{(s)*}(a) = g \delta_{rs} \quad (\text{III.3.})$$

Érvényes még a következő tétel: minden véges csoport nem ekvivalens irreducibilis ábrázolásainak száma megegyezik a csoport \uparrow osztályainak számával. A bizonyítások és a csoport elméleti részre bővebb anyag [2]-ben található.

Tegyük fel, hogy a D teljesen kiredukált ábrázolás a D^p ábrázolást n_p -szer tartalmazza. Legyen a D ábrázolás spurja $\chi(a)$, akkor

$$\chi(a) = \sum_{p=1}^{\uparrow} n_p \chi^{(p)}(a)$$

Ezt az egyenletet $\chi^{(p)*}(a)$ -val beszorozva és G elemeire való összegzéssel, valamint a karakterekre vonatkozó ortogonalitási reláció figyelembevételével nyerjük a következőt:

$$n_p = \frac{1}{g} \sum_{a \in G} \chi(a) \chi^{(p)*}(a) \quad (\text{III.4.})$$

Ezen formulával az u.n. karakter táblázat segítségével megkapjuk, hogy a p -edik irreducibilis ábrázolás hányszor szerepel a direkt összegben. A továbbiakban G ábrázolásainak a Hilbert-térbeli előállításaival foglalkozunk.

Legyen G egy véges csoport melynek a elemei izomorfak a H tér P_a lineáris, unitér operátoraival úgy, hogy

$$P_a P_b = P_{ab}$$

Legyen továbbá D egy irreducibilis unitér ábrázolása G -nek: akkor a H tér m számú f_λ függvénye ($\lambda=1, \dots, m$) a D ábrázolás függvényeit alkotják, ha a

$$P_a f_\lambda = \sum_{\eta=1}^m D_{\eta\lambda}(a) f_\eta \quad (\text{III.5.})$$

egyenlőség az összes $a \in G$ -re és $\lambda=1, \dots, m$ -re teljesül. / f_λ -t a D ábrázolás λ -adik sorához tartozónak nevezzük./

A D ábrázolás függvényei ortogonális függvényrendszer alkotnak és normálhatók, ugyanis:

$$\begin{aligned}
 (f_\lambda, f_\mu) &= (P_a f_\lambda, P_a f_\mu) = \frac{1}{g} \sum_{a \in G} (P_a f_\lambda, P_a f_\mu) = \\
 &= \frac{1}{g} \sum_{\lambda', \mu'} \sum_{a \in G} D_{\lambda\lambda'}^*(a) D_{\mu'\mu}(a) (f_{\lambda'}, f_{\mu'}) = \\
 &= \frac{1}{m} \sum_{\lambda', \mu'} \delta_{\lambda'\mu'} \delta_{\lambda\mu} (f_{\lambda'}, f_{\mu'}) = \\
 &= \frac{1}{m} \delta_{\lambda\mu} \sum_{\lambda'} (f_{\lambda'}, f_{\lambda'}).
 \end{aligned}$$

Igy tehát az

$$\left[\frac{1}{m} \sum_{\lambda'} (f_{\lambda'}, f_{\lambda'}) \right] f_\lambda$$

függvények ortonormált rendszert alkotnak. Ezek egy m dimenziós H_m alteret feszítenek ki H -ban. Ezt a \mathcal{D} irreducibilis előállítástérnek nevezzük. Az előállítástér fogalma kiterjeszthető nem irreducibilis előállításra is. Nevezetesen, ha a $g_1, \dots, g_{m'}$ m' darab lineárisan független eleme H -nak a \mathcal{D}' előállításra vonatkozóan a

$$P_a g_\lambda = \sum_{\lambda'=1}^{m'} D_{\lambda'\lambda}(a) g_{\lambda'}$$

tulajdonsággal bír, akkor a $g_1, \dots, g_{m'}$ elemek által kifeszített m' dimenziós teret a G -nek a \mathcal{D}' /reducibilis/ előállításához tartozónak nevezzük.

(III.5) -ből következik, hogy bármely előállítástér a H tér invariáns altere P_a -kkal szemben, továbbá bármely, P_a -kkal szemben invariáns H_m alter a G csoport valamely ábrázolásának előállítástere.

Valóban, ha H_m előállítástér, akkor minden $f \in H_m$ az f_λ -k egy lineáris kombinációjaként írható fel. A

P_a -k miután lineárisak az f -t ugyancsak az f_λ -k lineáris kombinációjába viszik át, tehát $P_a f \in H_m$; vagyis H_m valóban invariáns altér.

Továbbá legyen H'_m a P_a -kkal szemben invariáns, és ezt a g_λ -k / $\lambda=1, \dots, m'$ / feszítsék ki. Ez azt jelenti, hogy az összes $P_a g_\lambda \in H'_m$, tehát a g_λ -k lineáris kombinációjaként előáll. Amíg λ végigfut az értékészletén fellép $m' \times m'$ darab szám, amelyeket

$c_{\lambda\lambda}(a)$ -val jelöljük:

$$P_a g_\lambda = \sum_{\lambda'=1}^{m'} c_{\lambda\lambda'}(a) g_{\lambda'}, \quad (a \in G, \lambda=1, \dots, m').$$

Képezzük a $G = (g_1, \dots, g_{m'})$ sorkifejezést. Ezzel ez az egyenlet a

$$P_a G = G C(a)$$

alakba írható. Mostmár csak azt kell belátni, hogy a $C(a)$ -k G -nek előállítását képezik. Valóban

$$P_a P_b G = P_b G C(b) = G C(a) C(b) = P_{ab} G = G C(ab)$$

tehát valahányszor $P_a P_b = P_{ab}$, a $C(a) C(b) = C(ab)$ is fennáll. A $C(a)$ -k G -nek előállítását képezik.

A fizikai problémával kapcsolatban általában egy a P_a -kkal szemben invariáns H_m altér adott, amelynek bázisai többnyire nem előállításfüggvények. Tehát, hogy a csoportelmélet adta előnyöket kihasználhassuk, olyan eljárásra van szükségünk, amellyel a H_m -be be tudunk

vezetni előállításához tartozó függvényeket mint bázisokat. Ezért további tételeket használunk fel.

Az $f_\eta^{(p)}$ akkor és csak akkor tartozik a G csoport \mathcal{D}^p irreducibilis előállításának η -adik sorához ha rá teljesül a

$$\sum_{a \in G} D_{\eta\eta}^{(p)*}(a) P_a f_\eta^{(p)} = \frac{g}{m_p} f_\eta^{(p)} \quad (\text{III.6.})$$

egyenlőség.

Bizonyítás: Ha $f_\eta^{(p)}$ az η -adik sorhoz tartozó függvény akkor

$$P_a f_\eta^{(p)} = \sum_{\lambda} D_{\lambda\eta}^{(p)} f_\lambda^{(p)}$$

Szorozva ezt a kifejezést $D_{\eta\eta}^{(p)*}$ -al és összegezve $a \in$

G -re, valamint felhasználva a (III.2.) ortogonalitási relációt kapjuk, hogy

$$\sum_{a \in G} D_{\eta\eta}^{(p)*}(a) P_a f_\eta^{(p)} = \sum_{\lambda} \sum_{a \in G} D_{\lambda\eta}^{(p)}(a) D_{\eta\eta}^{(p)*}(a) f_\lambda^{(p)} = \frac{g}{m_p} f_\eta^{(p)}$$

Fordítva, ha $f_\eta^{(p)}$ teljesíti (III.6.)-ot, akkor bevezethető $m_p - 1$ számú további függvény a

$$f_\lambda^{(p)} = \frac{m_p}{g} \sum_{a \in G} D_{\lambda\eta}^{(p)*}(a) P_a f_\eta^{(p)} \quad (\text{III.7.})$$

formulával. Az így nyert függvények \mathcal{D}^p bázisrendszerét alkotják, ugyanis

$$P_a f_\lambda^{(p)} = \frac{m_p}{g} \sum_{b \in G} D_{\lambda\eta}^{(p)*}(b) P_a P_b f_\eta^{(p)} = \frac{m_p}{g} \sum_{b \in G} D_{\lambda\eta}^{(p)*}(a^{-1}b) P_b f_\eta^{(p)} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{m_p}{g} \sum_{b \in G} \sum_{\lambda} D_{\lambda}^{(p)*}(a^{-1}) D_{\lambda}^{(p)*}(b) P_b f_{\lambda}^{(p)} = \\
 &= \frac{m_p}{g} \sum_{\lambda} D_{\lambda}^{(p)}(a) \sum_{b \in G} D_{\lambda}^{(p)*}(b) P_b f_{\lambda}^{(p)} = \sum_{\lambda} D_{\lambda}^{(p)}(a) f_{\lambda}^{(p)}
 \end{aligned}$$

Egyben észrevehető, hogy a (III.7.) egyenletből egyetlen bázis ismerete esetén az összes bázis meghatározható.

Ha $f_{\kappa}^{(p)}$ a \mathcal{D}^p irreducibilis előállítás κ -adik sorának és $g_{\kappa'}^{(p')}$ a $\mathcal{D}^{(p')}$ irreducibilis előállítás κ' -adik sorának bázisfüggvénye, akkor

$$(f_{\kappa}^{(p)}, g_{\kappa'}^{(p')}) = \delta_{pp'}^{-1} \delta_{\kappa\kappa'} (f_{\lambda}^{(p)}, g_{\lambda}^{(p)})$$

ahol λ tetszőleges. Szavakban: a nemekvivalens irreducibilis ábrázolások bázisfüggvényei ortogonálisak egymásra; az azonos irreducibilis előállítások különböző sorainak bázisfüggvényei szintén ortogonálisak; az ugyanazon irreducibilis előállítás ugyanahhoz a sorához tartozó bázisfüggvényei skalárszorzata nem függ a sorindextől, azaz a

$$(f_{\kappa}^{(p)}, g_{\kappa}^{(p)})$$

nem függ κ -tól

Bizonyítás:

$$\begin{aligned}
 (f_{\kappa}^{(p)}, g_{\kappa'}^{(p')}) &= (P_a f_{\kappa}^{(p)}, P_a g_{\kappa'}^{(p')}) = \frac{1}{g} \sum_{a \in G} (P_a f_{\kappa}^{(p)}, P_a g_{\kappa'}^{(p')}) = \\
 &= \frac{1}{g} \sum_{\lambda, \lambda'} \sum_{a \in G} D_{\lambda}^{(p)*}(a) D_{\lambda'}^{(p')}(a) (f_{\lambda}^{(p)}, g_{\lambda'}^{(p')}) = \\
 &= \frac{1}{m_p} \delta_{pp'}^{-1} \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{\lambda=1}^{m_p} (f_{\lambda}^{(p)}, g_{\lambda}^{(p)})
 \end{aligned}$$

/A bizonyításnál felhasználtuk a (III.2.) ortogonalitási relációt és P_a unitér voltát/ Ha $f_x^{(p)}$ és $g_x^{(p)}$ a D^p irreducibilis ábrázolás κ -adik sorában fekszik akkor

$$(f_x^{(p)}, g_x^{(p)}) = \frac{1}{m_p} \sum_{\lambda=1}^{m_p} (f_\lambda^{(p)}, g_\lambda^{(p)}),$$

és ennek megfelelően a belső szorzat nem függ κ -tól.

Bázisfüggvények felkeresése projekciós operátorokkal.

Bizonyítható, hogy [2] bármely függvény előáll a G csoport irreducibilis ábrázolásainak bázisfüggvényei lineárkombinációjaként. Vezessünk be olyan projekciós operátorokat, amelyek az előállítás egy sorának felelnek meg, azaz olyan projektorokat amelyek bármely függvényből azt a részt választják ki, amely egy adott előállítás adott sorának felel meg.

Legyen

$$Q_{\eta\zeta}^p = \frac{m_p}{g} \sum_{a \in G} D_{\eta\zeta}^{(p)*}(a) P_a$$

Ekkor fennállnak a

$$(Q_{\eta\zeta}^p)^+ = Q_{\zeta\eta}^p \quad (a)$$

és

$$Q_{\eta\zeta}^p Q_{\eta'\zeta'}^{p'} = \delta_{pp'} \delta_{\eta\eta'} Q_{\eta'\zeta'}^{p'} \quad (b)$$

egyenlőségek, azaz $Q_{\eta\eta}^p$ önadjungált és idempotens.

ad. (a)

$$(Q_{\eta\zeta}^p)^+ = \frac{m_p}{g} \sum_{a \in G} D_{\eta\zeta}^{(p)}(a) P_a^+ = \frac{m_p}{g} \sum_{a \in G} D_{\zeta\eta}^{(p)*}(a^{-1}) P_{a^{-1}} = Q_{\zeta\eta}^p$$

ad.(b)

$$\begin{aligned}
 Q_{\eta\zeta}^p Q_{\eta'\zeta'}^{p'} &= \frac{m_p m_{p'}}{g^2} \sum_{a, a' \in G} D_{\eta\zeta}^{(p)*}(a) D_{\eta'\zeta'}^{(p')*}(a') P_a a' = \\
 &= \frac{m_p m_{p'}}{g^2} \sum_{a, b \in G} D_{\eta\zeta}^{(p)*}(a) D_{\eta'\zeta'}^{(p')*}(a^{-1}b) P_b = \\
 &= \frac{m_p m_{p'}}{g^2} \sum_{\lambda} \sum_{a \in G} D_{\eta\zeta}^{(p)*}(a) D_{\lambda\zeta'}^{(p)}(a) \sum_{b \in G} D_{\lambda\zeta'}^{(p')*}(b) P_b = \\
 &= \frac{m_{p'}}{g} \sum_{\lambda} \delta_{\eta\lambda} \delta_{\zeta'\eta'} \delta_{pp'} \sum_{b \in G} D_{\lambda\zeta'}^{(p')*}(b) P_b = \delta_{\eta\zeta'} \delta_{pp'} Q_{\eta'\zeta'}^{p'}
 \end{aligned}$$

Most megmutatjuk, hogy a $Q_{\eta\eta}^p$ a H tér bármely ψ függvényéből kiválasztja azt a részt, amely a \mathcal{D}^p ábrázolás η -adik sorának bázisfüggvénye, és a $Q_{\eta\eta}^{(p)}$ operátorok hatása rögzített η -nál megadja \mathcal{D}^p összes bázisfüggvényét, ha $\zeta = 1, \dots, m_p$

Mivel

$$\psi = \sum_{p=1}^r \sum_{\kappa=1}^{m_p} C_{\kappa}^{(p)} f_{\kappa}^{(p)},$$

/ahol $f_{\kappa}^{(p)}$ a \mathcal{D}^p irreducibilis ábrázolás κ -adik sorának ismeretlen bázisfüggvénye/ ezért

$$\begin{aligned}
 Q_{\eta\eta}^p \psi &= \frac{m_p}{g} \sum_{p\kappa} C_{\kappa}^{(p)} \sum_{a \in G} D_{\eta\eta}^{(p)*}(a) P_a f_{\kappa}^{(p)} = \\
 &= \frac{m_p}{g} \sum_{p\kappa} C_{\kappa}^{(p)} \sum_{\lambda} \sum_{a \in G} D_{\eta\eta}^{(p)*}(a) D_{\lambda\kappa}^{(p)}(a) f_{\lambda}^{(p)} = \\
 &= C_{\eta}^{(p)} f_{\eta}^{(p)}
 \end{aligned}$$

igy $\eta = \zeta$ -re $f_{\eta}^{(p)}$ -t, $\eta \neq \zeta$ -re $f_{\eta}^{(p)}$ partnercit kapjuk, egy szorzótól eltekintve. Természetesen előfordulhat, hogy ψ -nek nincs olyan összetevője, amely a p -edik irreducibilis előállítás η -adik sorához tartozik. Ilyenkor

$Q_{12}^p \varphi = 0$. A $Q_{12}^{(p)}$ operátorok, ahogy a definícióból látszik, csak akkor használhatók, ha az előállítás $D_{12}^{(p)}(\alpha)$ elemei valamint P_a hatása ismertek. Az első problémát megoldják a táblázatok, hiszen minden véges pontcsoport irreducibilis ábrázolását tartalmazzák.

P_a hatását egy $f=f(x)$ függvényre definiáljuk a következő módon:

$$P_a f(x) = f(a^{-1}x),$$

azaz

$$f'(x) = f(a^{-1}x)$$

vagy

$$f'(x') = f(x)$$

ahol $x' = ax$. Tehát f az x pontban egyenlő az $f' = P_a f$ függvényvel az $x' = ax$ transzformált pontban. Belátható, hogy az így definiált P_a operátorok lineárisak, uniterek és G -t ábrázolják H -ban. [3]

Az itt elmondottak a következők miatt használhatók. Legyen \hat{H} valamely fizikai rendszer Hamilton operátora, E_m a sajátértéke, és H_m az E_m -hez tartozó sajáttér, azaz tartalmazza \hat{H} -nak összes E_m -hez tartozó sajátfüggvényeit. Ha ψ_m a H_m tér egy E_m -hez tartozó függvénye, akkor

$$\hat{H} \psi_m = E_m \psi_m$$

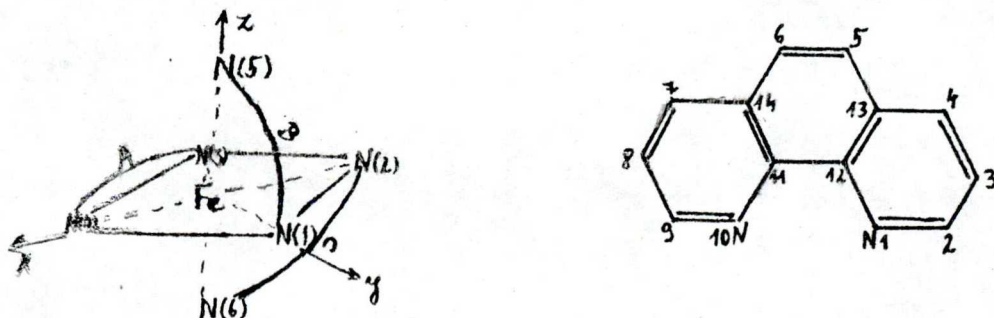
Legyen $P_a \hat{H}$ szimmetria operátora, azaz P_a felcserélhető \hat{H} -val, akkor

$$\hat{H}P_a \psi_m = E_m P_a \psi_m$$

tehát $P_a \psi_m$ szintén az E_m sajátértékhez tartozó sajátfüggvény, vagyis H_m invariáns altér a Hamilton operátor tetszőleges szimmetria operációjával szemben. Így benne olyan új bázisok vezethetők be, amelyek egy-egy irreducibilis ábrázolás egy-egy sorához tartoznak. Ezáltal az elért ábrázolás szétesik irreducibilis ábrázolások direkt összegére.

IV.1. A molekulák geometriai modellje

A vizsgálódás tárgyát képező ionok közül az $[Fe(phen)_3]^{2+}$ komplex ion egy központi Fe^{2+} ionból, valamint három fenantrolin molekulából áll /ábra/. A fenantrolin molekulák (A, B, C) 1 és 10 helyzetű nitrogénjei a központi ion körüli oktaéder csúcspontjain helyezkednek el.



1. ábra

A másik ion, az $[\text{Fe}(\text{phen}-(\text{OH})_2)_3]^{2+}$ komplex ion az előbbitől abban különbözik, hogy a fenantrolin molekulák 4 és 7 helyzetű szénatomjain levő hidrogénjei helyett OH gyökök helyezkednek el.

A molekulák elektronjainak függvényeit azok molekulapályáiból építjük fel. A molekulapályákat pedig a központi fémion és a fenantrolin, valamint szubsztituált származéka atomi pályáiból képezzük.

A központi ion elektronjaiból a $3d$ állapotban levőket vesszük figyelembe, a többit az atomtörzshöz csatoljuk. A számításoknál felhasználjuk még a fémion öt $3d$ egy $4s$ és három $4p$ atomi pályáit is. A fenantrolinból, a N -ek pályái közül figyelembe veszünk egy $2s$ és három $2p$ pályát, továbbá a C atomok $2p\pi$ pályáit. A második komplexben ezekhez járul még az O atomokból egy-egy $2p\pi$ pályára.

Igy tehát első esetben összesen $9+24+36=69$ atomi pályát a másodikban $9+24+36+6=75$ atomi pályát veszünk figyelembe. Ezen 69 illetve 75 atomi pályából az LCAO módszerrel 69 illetve 75 molekulapályát készítünk és ezekre a Pauli elv figyelembe vételével elhelyezünk 84 illetve 90 elektront.

A tárgyalásnál olyan koordinátarendszert használunk, amelynek origója a központi ion magjában van. A N atomok amint azt röntgensugár reflexiós vizsgálatok mutatták [4] $1,97 \text{ \AA}$ távolságra helyezkednek el a központi atomtól. Két N atom távolsága $2,67 \text{ \AA}$. Így a N atomok nem pontosan oktaéder

szimmetrikusan helyezkednek el, de ettől modellünkben eltekintünk a könnyebb számolás végett. Az Fe ion öt pályáját az irodalomban használatos módon jelöljük. A

$4s$ -et s -sel, a három $4p$ pályát p_x, p_y, p_z -vel.

A N atomok $2s$ pályáit σ_j -vel, a $2p$ pályák közül azokat, amelyek az $Fe-N$ kötéstengelybe esnek σ_{2j} -vel

($j=1,2,\dots,6$) . A további $2p$ pályákat π_{ij} -vel jelöljük,

ahol az első index a N atom sorszámát adja ($i=1,2,\dots,6$)

a második index az ugyanazon atomhoz tartozó két π pályát

különbözteti meg ($j=1,2$) . A C atomok π pályáit $\pi_{X_i}^C$ -vel

jelöljük, ahol X jelöli azt a lebenyt, amelyikhez a C

atom tartozik ($X=A,B,C$) és i jelenti, hogy az adott lebenyen

belül hányadik C atom p pályájáról van szó ($i=2,3,\dots,9,11,\dots,14$).

Az O atomok p pályáinak jelölése hasonló a C atomoké-

hoz, csak ott i értékkészlete 2 illetve 7 és a felső index 0.

IV.2. Szimmetria tulajdonságok

Amint azt a -- már idézett -- krisztallográfiai vizsgálatok mutatták a dolgozatban szereplő komplexek szimmetria csoportja D_3 , melynek $g=6$ eleme van. Ezen csoport karakterrendszere a következő [5]

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Az egyes operációk hatását a komplexekre a lebenyek segítségével definiáljuk.

E az identikus operáció mely minden objektumot a helyén hagy.

E	$A \rightarrow A$	$B \rightarrow B$	$C \rightarrow C$
	$N(4) \rightarrow N(4)$	$N(5) \rightarrow N(5)$	$N(2) \rightarrow N(2)$
	$N(3) \rightarrow N(3)$	$N(1) \rightarrow N(1)$	$N(6) \rightarrow N(6)$
$C_3^{(1)}$	$A \rightarrow C$	$B \rightarrow A$	$C \rightarrow B$
	$N(4) \rightarrow N(6)$	$N(5) \rightarrow N(3)$	$N(2) \rightarrow N(5)$
	$N(3) \rightarrow N(2)$	$N(1) \rightarrow N(4)$	$N(6) \rightarrow N(1)$
$C_3^{(2)}$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow C$	$C \rightarrow A$
	$N(4) \rightarrow N(1)$	$N(5) \rightarrow N(2)$	$N(2) \rightarrow N(3)$
	$N(3) \rightarrow N(5)$	$N(1) \rightarrow N(6)$	$N(6) \rightarrow N(4)$
$C_2^{(1)}$	$A \rightarrow A$	$B \rightarrow C$	$C \rightarrow B$
	$N(4) \rightarrow N(3)$	$N(5) \rightarrow N(6)$	$N(2) \rightarrow N(1)$
	$N(3) \rightarrow N(4)$	$N(1) \rightarrow N(2)$	$N(6) \rightarrow N(5)$
$C_2^{(2)}$	$A \rightarrow C$	$B \rightarrow B$	$C \rightarrow A$
	$N(4) \rightarrow N(2)$	$N(5) \rightarrow N(1)$	$N(2) \rightarrow N(4)$
	$N(3) \rightarrow N(6)$	$N(1) \rightarrow N(5)$	$N(6) \rightarrow N(3)$
$C_2^{(3)}$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow A$	$C \rightarrow C$
	$N(4) \rightarrow N(5)$	$N(5) \rightarrow N(4)$	$N(2) \rightarrow N(6)$
	$N(3) \rightarrow N(1)$	$N(1) \rightarrow N(3)$	$N(6) \rightarrow N(2)$

2. táblázat

Az egy dimenziós ábrázolások a karaktertábláról közvetlenül leolvashatók; a kétdimenziós irreducibilis ábrázolás mátrixai pedig a következők:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad C_3^{(1)} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}, \quad C_3^{(2)} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^{(1)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad C_2^{(2)} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}, \quad C_2^{(3)} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}.$$

Mivel a D_3 szimmetriát mutató molekulák Hamilton operátora szimmetrikus a D_3 -ban szereplő operációkkal szemben, így a molekula Hamilton operátorának minden sajáttere invariáns altér ezen operációkra nézve, és így azon új bázisok bevezetésével felbontható irreducibilis altérrek direkt összegére. A D_3 -nak három irreducibilis előállítása van. Tehát a D_3 operációi segítségével bevezethető projekciós operátorok szétbontják \hat{H} minden sajátterét legfeljebb 3 megengedett altérre. A kiindulásul választott 69 illetve 75 atomi pályát tekintjük a H tér egy 69 illetve 75 dimenziós alterének. Az előző fejezetben bevezetett unitér operátorok hatását az atomi pályákra a 3. táblázat tartalmazza. A táblázatban csak az atomi pályák indexeit írtuk ki. A központi ion d_{1s} és p függvényeiből álló 9 dimenziós tér kiredukálása az irodalomban is [pl.6] megtalálható. Így a 69 dimenziós tér kölcsönhatásmentes esetben négy részre esik szét, amelyekben elért reducibilis előállítások a következőképpen esnek szét:

$$D^{F_2} = 2A_1 + A_2 + 3E$$

$$D^{D^N} = 2A_1 + 2A_2 + 4E$$

$$D^{T^N} = 2A_1 + 2A_2 + 4E$$

$$D^{T^C} = 6A_1 + 6A_2 + 12E$$

azaz együtt:

$$D = 12A_1 + 11A_2 + 23E$$

A 75 dimenziós tér pedig:

$$D' = 13A_1 + 12A_2 + 25E$$

A reducibilis térben a projekciós operátorok segítségével bevezetett új bázisok segítségével /4. táblázat/ fogunk variációszámítást végezni.

Első esetben 12 az A_1 -hez, 11 az A_2 -höz és 46 az E -hez tartozó függvényből, másodikban 13 az A_1 -hez, 12 az A_2 -höz és 50 az E -hez tartozó függvényből kell kiindulni. Ezek egymással nem keverednek. Ezenkívül az ugyanazon előállítás különböző sorához tartozó függvények sem kombinálnak egymással. Miután az E ábrázolás kétdimenziós, az első esetben 23, a másodikban pedig 25 függvénnyel kell számolni, a belőlük kapott energia értékek kétszeresek lesznek.

Ezen bázisfüggvények segítségével már felírható az (I.6.) mátrix egyenlet, ha a benne szereplő mátrix elemek ismertek.

3. táblázat

	φ	P_0	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	
G^N	11		41	41	51	21	51	31	
	12		12	42	62	22	52	32	
	21		21	51	31	11	41	61	
	22		22	52	32	12	42	62	
	31		31	21	51	41	61	11	
	32		32	22	52	42	62	12	
	41		41	61	11	31	21	51	
	42		42	62	12	32	22	52	
	51		51	31	32	21	11	41	
	52		52	32	22	22	12	42	
	61		61	11	41	51	31	21	
	62		62	12	42	52	32	22	
	Π^N	11		11	-41	62	-21	-52	31
		12		12	-42	-61	-22	51	32
21			21	52	-31	-11	41	-62	
22			22	-51	-32	-12	42	61	
31			31	-21	-52	-41	62	11	
32			32	-22	51	42	-61	12	
41			41	-62	-11	-31	21	52	
42			42	61	-12	-32	22	-51	
51			51	32	-22	-61	12	-42	
52			52	-31	21	-62	-11	41	
61			61	-12	42	-51	-32	22	
62			62	11	-41	-52	31	-21	
Π^C		A2		A2	C2	B2	-A3	-C3	-B3
		A3		A3	C3	B3	-A4	-C4	-B4
	A4		A4	C4	B4	-A7	-C7	-B7	
	A5		A5	C5	B5	-A6	-C6	-B6	
	A6		A6	C6	B6	-A5	-C5	-B5	
	A7		A7	C7	B7	-A4	-C4	-B4	
	A8		A8	C8	B8	-A3	-C3	-B3	
	A9		A9	C9	B9	-A2	-C2	-B2	
	A11		A11	C11	B11	-A12	-C12	-B12	
	A12		A12	C12	B12	-A11	-C11	-B11	
	A13		A13	C13	B13	-A14	-C14	-B14	
	A14		A14	C14	B14	-A13	-C13	-B13	
	B2		B2	A2	C2	-C9	-B9	-A9	
	B3		B3	A3	C3	-C8	-B8	-A8	
	B4		B4	A4	C4	-C7	-B7	-A7	
	B5		B5	A5	C5	-C6	-B6	-A6	
	B6		B6	A6	C6	-C5	-B5	-A5	
	B7		B7	A7	C7	-C4	-B4	-A4	
	B8		B8	A8	C8	-C3	-B3	-A3	
	B9		B9	A9	C9	-C2	-B2	-A2	
	B11		B11	A11	C11	-C12	-B12	-A12	
	B12		B12	A12	C12	-C11	-B11	-A11	
	B13		B13	A13	C13	-C14	-B14	-A14	
	B14		B14	A14	C14	-C13	-B13	-A13	
	C2		C2	B2	A2	-B9	-A9	-C9	
	C3		C3	B3	A3	-B8	-A8	-C8	
	C4		C4	B4	A4	-B7	-A7	-C7	
	C5		C5	B5	A5	-B6	-A6	-C6	
C6		C6	B6	A6	-B5	-A5	-C5		
C7		C7	B7	A7	-B4	-A4	-C4		
C8		C8	B8	A8	-B3	-A3	-C3		
C9		C9	B9	A9	-B2	-A2	-C2		
C11		C11	B11	A11	-B12	-A12	-C12		
C12		C12	B12	A12	-B11	-A11	-C11		
C13		C13	B13	A13	-B14	-A14	-C14		
C14		C14	B14	A14	-B13	-A13	-C13		
Π^0	A4		A4	C4	B4	-A6	-C6	-B6	
	A7		A7	C7	B7	-A4	-C4	-B4	
	B4		B4	A4	C4	-C7	-B7	-A7	
	B7		B7	A7	C7	-C4	-B4	-A4	
χ			66	0	0	0	0	0	

4. táblázat

	A ₁	A ₂	E
Fe	4s 3d _{z²}	4p _z	4p _x 4p _y 3d _{x²-y²} 3d _{xy} 3d _{xz} 3d _{yz}
N	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\sigma_{11} + \sigma_{21} + \sigma_{31} + \sigma_{41} + \sigma_{51} + \sigma_{61}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\sigma_{11} + \sigma_{41} + \sigma_{61} - \sigma_{21} - \sigma_{31} - \sigma_{51}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\sigma_{11} + \sigma_{31} + \sigma_{51} - 2\sigma_{21} - \sigma_{41} - \sigma_{61}]$ $\frac{1}{2} [\sigma_{31} + \sigma_{41} - \sigma_{51} - \sigma_{61}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\sigma_{12} + \sigma_{22} + \sigma_{32} + \sigma_{42} + \sigma_{52} + \sigma_{62}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\sigma_{12} + \sigma_{42} + \sigma_{62} - \sigma_{22} - \sigma_{32} - \sigma_{52}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\sigma_{12} + 2\sigma_{22} - \sigma_{32} - \sigma_{42} - \sigma_{52} - \sigma_{62}]$ $\frac{1}{2} [\sigma_{32} + \sigma_{62} - \sigma_{42} - \sigma_{52}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{11} + \pi_{31} + \pi_{61} - \pi_{21} - \pi_{41} - \pi_{51}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{11} + \pi_{21} + \pi_{52} + \pi_{62} - \pi_{31} - \pi_{41}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\sigma_{12} - 2\sigma_{22} + \sigma_{32} + \sigma_{52} - \sigma_{42} - \sigma_{62}]$ $\frac{1}{2} [\sigma_{32} + \sigma_{42} - \sigma_{52} - \sigma_{62}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{12} + \pi_{32} + \pi_{52} - \pi_{22} - \pi_{42} - \pi_{62}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{12} + \pi_{22} - \pi_{32} - \pi_{42} - \pi_{52} - \pi_{62}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\sigma_{12} + 2\sigma_{22} - \sigma_{32} - \sigma_{42} - \sigma_{52} - \sigma_{62}]$ $\frac{1}{2} [\sigma_{32} + \sigma_{62} - \sigma_{42} - \sigma_{52}]$
C	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A2} + \pi_{B2} + \pi_{C2} - \pi_{A5} - \pi_{B5} - \pi_{C5}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A2} + \pi_{B2} + \pi_{C2} + \pi_{A3} + \pi_{B3} + \pi_{C3}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A2} + 2\pi_{B2} - \pi_{C2} - \pi_{C5} - \pi_{C9}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C2} + \pi_{C3} - \pi_{B2} - \pi_{B5}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A3} + \pi_{B3} + \pi_{C3} - \pi_{A8} - \pi_{B8} - \pi_{C8}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A3} + \pi_{B3} + \pi_{C3} + \pi_{A8} + \pi_{B8} + \pi_{C8}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A3} + 2\pi_{B3} - \pi_{C3} - \pi_{C8} - \pi_{C9}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C3} + \pi_{C8} - \pi_{B3} - \pi_{B8}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A4} + \pi_{B4} + \pi_{C4} - \pi_{A7} - \pi_{B7} - \pi_{C7}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A4} + \pi_{B4} + \pi_{C4} + \pi_{A7} + \pi_{B7} + \pi_{C7}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A4} + 2\pi_{B4} - \pi_{C4} - \pi_{C7} - \pi_{C9}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C4} + \pi_{C7} - \pi_{B4} - \pi_{B7}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A5} + \pi_{B5} + \pi_{C5} - \pi_{A6} - \pi_{B6} - \pi_{C6}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A5} + \pi_{B5} + \pi_{C5} + \pi_{A6} + \pi_{B6} + \pi_{C6}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A5} + 2\pi_{B5} - \pi_{C5} - \pi_{C6} - \pi_{C9}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C5} + \pi_{C6} - \pi_{B5} - \pi_{B6}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A11} + \pi_{B11} + \pi_{C11} - \pi_{A12} - \pi_{B12} - \pi_{C12}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A11} + \pi_{B11} + \pi_{C11} + \pi_{A12} + \pi_{B12} + \pi_{C12}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A11} + 2\pi_{B11} - \pi_{C11} - \pi_{C12} - \pi_{C14}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C11} + \pi_{C12} - \pi_{B11} - \pi_{B12}]$
	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A13} + \pi_{B13} + \pi_{C13} - \pi_{A14} - \pi_{B14} - \pi_{C14}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A13} + \pi_{B13} + \pi_{C13} + \pi_{A14} + \pi_{B14} + \pi_{C14}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A13} + 2\pi_{B13} - \pi_{C13} - \pi_{C14} - \pi_{C14}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C13} + \pi_{C14} - \pi_{B13} - \pi_{B14}]$
			$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A2} - 2\pi_{A9} - \pi_{B2} - \pi_{C2} + \pi_{B9} + \pi_{C9}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{B2} - \pi_{B9} - \pi_{C2} + \pi_{C9}]$
			$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A3} + 2\pi_{A8} - \pi_{B3} - \pi_{C3} + \pi_{B8} + \pi_{C8}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{B3} - \pi_{B8} - \pi_{C3} + \pi_{C8}]$
			$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A4} - 2\pi_{A7} - \pi_{B4} - \pi_{C4} + \pi_{B7} + \pi_{C7}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{B4} - \pi_{B7} - \pi_{C4} + \pi_{C7}]$
			$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A5} - 2\pi_{A6} - \pi_{B5} - \pi_{C5} + \pi_{B6} + \pi_{C6}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{B5} - \pi_{B6} - \pi_{C5} + \pi_{C6}]$
O	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A4} + \pi_{B4} + \pi_{C4} - \pi_{A7} - \pi_{B7} - \pi_{C7}]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [\pi_{A4} + \pi_{B4} + \pi_{C4} + \pi_{A7} + \pi_{B7} + \pi_{C7}]$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A4} + 2\pi_{A7} - \pi_{B4} - \pi_{C4} - \pi_{B7} - \pi_{C7}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{C4} + \pi_{C7} - \pi_{B4} - \pi_{B7}]$
			$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\pi_{A4} - 2\pi_{A7} - \pi_{B4} - \pi_{C4} + \pi_{B7} + \pi_{C7}]$ $\frac{1}{2} [\pi_{B4} - \pi_{B7} - \pi_{C4} + \pi_{C7}]$

IV.3. Mátrix elemek meghatározása

Átfedési integrálok

Számításunkhoz az ugynevezett Slater típusu atomi pályákat:

$$\chi(n, l, m) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

vettük figyelembe. Az ebben szereplő N normálási állandó, n az effektív főkvantumszám, amely Slater receptje szerint $2p$ típusu atomi pályára $n=2$, $3d$ -re $n=3$, $4s$ és $4p$ -re $n=3,7$, és ζ az effektív főkvantumszámtól és a magtöltéstől függő paraméter.

A legjobban közelítő energia-értékeket szolgáltatató pályák a Hartree-Fock egyenletekből határozhatók meg. A Hartree-Fock energia értékeket legjobban közelítő energiákat a ζ következő választásával nyerhetjük.

	s	p	d
Fe	1,3208	1,3208	3,5094
N	1,9237	1,9170	
C		1,5679	
O		2,226	

5. táblázat

Az Fe $4p$ pályák szabad ion állapotban betöltetlenek. A pályák ζ paramétereit egyenlőnek választottuk a $4s$ pályákéval, ugyanis Ransil [7] számításokat végzett a

$\text{Be}_2, \text{Li}_2, \text{LiH}$ stb. molekulákra: ezeknél a $2p$ pályák betöltetlenek és azt találta, hogy a "legjobban közelítő LCAO" akkor ad optimális eredményt, ha a $2s$ és $2p$ pályák paramétereit megegyeznek. A táblázatban szereplő paraméterekkel kiszámítottuk a szükséges átfedési integrálértékeket. Ezek a következők

$$(2s, 4s) = 0,38808, (2p_{\sigma}, 4s) = 0,25276, (2s, 3d_{x^2-y^2}) = 0,04903$$

$$(2p_{\sigma}, 3d_{x^2-y^2}) = 0,06743, (2s, 3d_{z^2}) = 0,02567, (2p_z, 3d_{xz}) = 0,02682$$

$$(2p_{\sigma}, 3d_{z^2}) = 0,03882, (2p_{\pi}^C, 2p_{\pi}^N) = 0,224901, (2p_{\pi}^C, 2p_{\pi}^C) = 0,25102$$

$$(2p_{\pi}^C, 2p_{\pi}^{\circ}) = 0,2409$$

A molekulákon belüli atomok közötti távolságokra C-C és C-N esetén $1,39 \text{ \AA}$, C-O esetén $1,08 \text{ \AA}$ -el számoltunk.

h_{ii-k} meghatározása

h_{ii-k} az egyelektronos közelítés Hamilton operátorának várható értékei az atomi függvényekkel képezett bázis rendszerben, a variációs probléma szekuláris egyenletének fődiagonálisában álló tagjai. A Wolsberg-Helmholtz közelítésben ezekre a valencia elektronok ionizációs potenciálját javasolják. Az értéküket lehetne pontosítani, ha figyelembe vennénk az egyes atomokon levő töltéssűrűséget, de az a számolási időt jelentős mértékben megnövelné. A következő ionizációs potenciálokat tekintjük

	s	p	d
Fe	$d_{3z^2}^6 \rightarrow d_{3z^2}^6$ -7,90 eV	$d_{3p}^6 \rightarrow d_{3z^2}^6$ -4,55 eV	$d_{3z^2}^6 \rightarrow d_{5z^2}^6$ -10,82 eV
N	$s^2xyz \rightarrow sxyz$ -25,157 eV	$s^2xyz \rightarrow s^2xy(p)$ -14,158 eV	
C		$sxyz \rightarrow sxy(p)$ -11,316 eV	
O		$s^2x^2yz \rightarrow s^2xyz(p)$ -15,863 eV	

6. táblázat

A táblázatban szereplő adatokat [8]-ből vettük.

A h_{ij} -k kiszámítására a

$$h_{ij} = K \frac{h_{ii} + h_{jj}}{2} S_{ij}$$

formulát használjuk, amelyben újabb paraméter (**K**) található. Ennek értékét π elektron rendszerekre Hoffmann [9] 1,75-re javasolta, mert úgy találta, hogy **K** ilyen választása jól tükrözi ezen rendszerek fizikai tulajdonságát.

π - π kötésre ezt fogadjuk el mi is. A központi ion nitrogén közti h_{ij} értékeket **K** = 1,89-el számoltuk.

/Hasonló rendszerekre végzett számítások azt mutatták, hogy ez az érték adja vissza legjobban a betöltött és az üres pályák közötti átmeneti energiát [10] /

A további feladat az itt nyert adatokkal megoldani a $hc = \epsilon Sc$ mátrix egyenletet.

V. A mátrix egyenletet megoldó ALGOL-60

nyelvi program

```
00 00 BEGIN INTEGER M; STANDARD ('1', M);
10 BEGIN INTEGER I, J; REAL HAT;
20 REAL ARRAY AT[1:M, 1:M], H[1:M, 1:M], SEG[1:M, 1:M],
30 B[1:M, 1:M], SOK[1:M, 1:M];
40 PROCEDURE MSE(A, S, ST, N, L);
50 INTEGER N; ARRAY A, S, ST; REAL L;
60 BEGIN INTEGER I, J, P, Q, K; REAL V, G, LAMBDA,
70 MUE, NUE, KOS, TETAC, TETAS;
80 BEGIN
90 ELSE V := 0; FOR I := 1 STEP 1 UNTIL N DO BEGIN
01 00 FOR K := 1 STEP 1 UNTIL N DO V := V + A[I, K]2;
10 V := V - A[I, I]2 END; H := SQRT(V);
20 IF H < L THEN GOTO KI;
30 G := 0; FOR I := 1 STEP 1 UNTIL N-1 DO
40 FOR J := I+1 STEP 1 UNTIL N DO IF ABS(G) > ABS(A[I, J])
50 THEN G := G ELSE BEGIN G := A[I, J]; P := I; Q := J END;
60 LAMBDA := -G; MUE := (A[P, P] - A[Q, Q])/2;
70 NUE := SQRT(LAMBDA2 + MUE2); KOS := ABS(MUE);
80 TETAC := SQRT((NUE + KOS)/2 / NUE);
90 TETAS := IF MUE = 0 THEN LAMBDA/2 / NUE / TETAC ELSE
```

```
02 00  SIGN (MUE) x LAMBDA / 2 / NUE / TETAC ;
10  FOR I := 1 STEP 1 UNTIL N DO FOR J := 1 STEP 1
20  UNTIL N DO IF I ≠ P ∧ J ≠ Q ∧ I ≠ Q ∧ J ≠ P THEN
30  ST[I, J] := A[I, J] ELSE IF I = P ∧ J ≠ P ∧ J ≠ Q THEN
40  ST[P, J] := A[P, J] x TETAC - A[Q, J] x TETAS ELSE
50  IF I = Q ∧ J ≠ P ∧ J ≠ Q THEN
60  ST[Q, J] := A[P, J] x TETAS + A[Q, J] x TETAC ELSE
70  IF J = P ∧ I ≠ P ∧ I ≠ Q THEN
80  ST[I, P] := A[I, P] x TETAC - A[I, Q] x TETAS ELSE
90  IF J = Q ∧ I ≠ P ∧ I ≠ Q THEN

03 00  ST[I, Q] := A[I, P] x TETAS + A[I, Q] x TETAC ELSE
10  IF I = P ∧ J = P THEN
20  ST[P, P] := A[P, P] x TETAC ↑ 2 + A[Q, Q] x TETAS ↑ 2 - 2 x A[P, Q]
30  x TETAS x TETAC
40  ELSE IF I = Q ∧ J = Q THEN ST[Q, Q] := A[P, P] x TETAS ↑ 2
50  + A[Q, Q] x TETAC
60  ↑ 2 + 2 x A[P, Q] x TETAC x TETAS
70  ELSE IF I = P ∧ J = Q THEN
80  ST[P, Q] := (A[P, P] - A[Q, Q]) x TETAS x TETAC + A[P, Q] x
90  (TETAC ↑ 2 - TETAS ↑ 2)

04 00  ELSE IF I = Q ∧ J = P THEN
10  ST[Q, P] := (A[P, P] - A[Q, Q]) x TETAS x TETAC + A[P, Q] x
20  (TETAC ↑ 2 - TETAS ↑ 2);
30  FOR I := 1 STEP 1 UNTIL N DO FOR J := 1 STEP 1 UNTIL
40  N DO A[I, J] := ST[I, J];
```

```
50 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL N DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL N  
60 DO ST[I,J]:=0;  
70 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL N DO FOR J:=1 STEP 1  
80 UNTIL N DO IF J=P THEN  
90 ST[I,P]:=S[I,P]*TETAC-S[I,Q]*TETAS ELSE
```

```
15 00 IF J=Q THEN  
10 ST[I,Q]:=S[I,P]*TETAS+S[I,Q]*TETAC ELSE  
20 ST[I,J]:=S[I,J];  
30 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL N DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL N  
40 DO S[I,J]:=ST[I,J];  
50 GOTO ELEJE ;  
60 END; KI : END;  
70 PROCEDURE MPRODUCT(MAT,LAT,VAT,R);  
80 INTEGER R; ARRAY MAT,LAT,VAT;  
90 BEGIN INTEGER I, J, K; REAL S;
```

```
16 00 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL R DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL R  
10 DO BEGIN S:=0; FOR K:=1 STEP 1 UNTIL R DO  
20 S:=S+MAT[I,K]*LAT[K,J]; VAT[I,J]:=S END END;  
30 BEGIN STANDARD ('A', AT); STANDARD ('A', H); STANDARD ('A', HAT);  
40 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL M DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL M DO  
50 IF I=J THEN B[I,J]:=1 ELSE B[I,J]:=0;  
60 MSE(AT,B,SEQ,M,HAT);  
70 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL M DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL M  
80 DO IF I=J THEN AT[I,J]:=1/SQRT(AT[I,J]) ELSE AT[I,J]:=0;  
90 FOR I:=1 STEP 1 UNTIL M DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL M DO
```

```
07 00  SEG[I,J] := B[J,I];
10  MPRODUCT(AT, SEG, SOK, M); MPRODUCT(B, SOK, AT, M);
20  MPRODUCT(AT, H, B, M); MPRODUCT(B, AT, H, M);
30  FOR I := 1 STEP 1 UNTIL M DO FOR J := 1 STEP 1 UNTIL M DO
40  IF I = J THEN B[I,J] := 1 ELSE B[I,J] := 0 ;
50  MSE(H, B, SEG, M, HAT); STANDARD('18', '0', '8', H);
60  MPRODUCT(AT, B, SEG, M); STANDARD('18', '0', '8', SEG);
70  END END END ;
```

VI.4. A nyert molekula-pálya energiák a következők
 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$

A_1	A_2	E	
-0,38606	-2,725838	+0,63011	-7,8781
-10,6681	-25,16218	-10,8183	-12,8571
-25,3341	-14,3211	-10,8986	-15,2817
-14,1521	-14,158	-25,1613	-15,9928
-14,158	-15,9441	-25,2342	-4,5182
-15,1388	-13,3619	-14,1611	-9,7981
-11,1087	-7,4593	-14,2339	-13,6096
-7,5032	-1,7348	-14,162	-4,2295
-13,3673	-14,858	-14,162	-7,6562
-2,4386	-9,4342	-10,6337	-6,2707
-8,8528	-10,4607	-15,0711	-12,1058
-12,4468		-13,7598	

7. táblázat

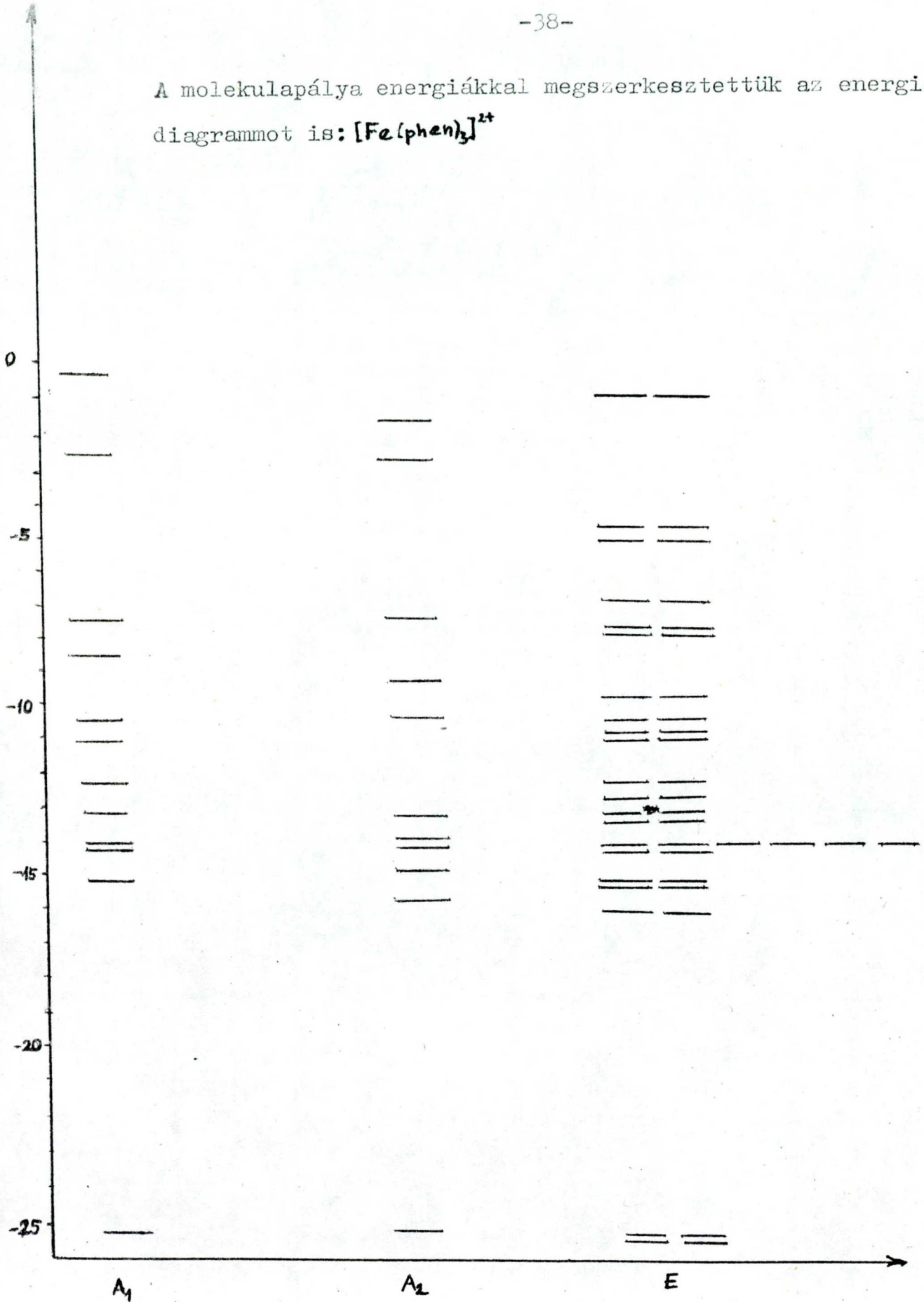
$[\text{Fe}(\text{phen}(\text{OH})_2)_3]^{2+}$

A_1	A_2	E	
-0,38606	-2,725838	+0,410599	-3,0532
-10,6681	-25,16218	-10,61078	-15,2458
-25,3341	-14,3211	-10,732907	-13,6141
-14,1521	-14,158	-25,16377	-10,5605
-14,158	-15,8484	-25,44913	-9,2405
-15,1349	-7,4574	-14,1613	-12,9563
-8,1227	-13,0487	-14,25335	-2,9192
-12,8428	-0,53839	-14,16	-7,4691
-12,6964	-14,61663	-14,16	-6,2054
-12,4212	-8,56505	-15,9927	-12,0464
-7,4796	-11,21483	-15,0678	-16,7668
-10,6767	-16,8557	-7,62636	-16,7652
-16,7625		-12,2662	

8. táblázat

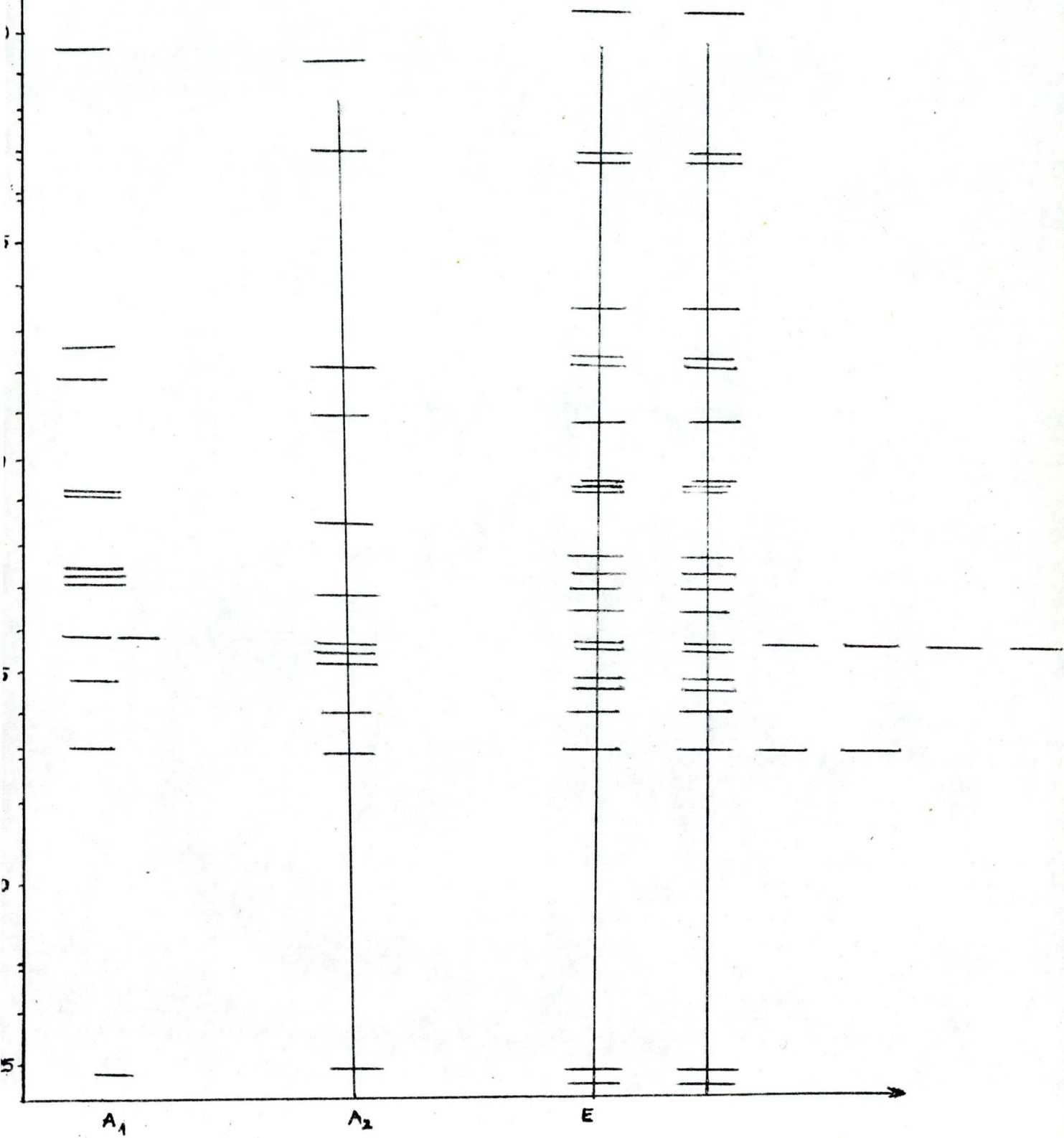
Az a atok eV -ban értendők

A molekulapálya energiákkal megszerkesztettük az energia-
diagrammot is: $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$



2. ábra

$[\text{Fe}(\text{phen}-(\text{OH})_2)_3]^{2+}$ energia diagramja



3. ábra

A fém-fenantrolin kötés létrejötte, amint az a számításokból látszik, elsősorban a fenantrolinban levő N atomoktól függ. Ha összehasonlítjuk a nyert pályenergia értékeket, akkor azt tapasztaljuk, hogy az OH gyök beépülését csak az N pályák "érik".

Az átmeneti fémek komplexeiben általában négyféle átmenetet szokás megkülönböztetni. Ezek a következők:

- a központi fémion termjei közötti $d \rightarrow d$ átmenetek /Laporte-tiltott átmenetek/;
- a központi fémion spin tiltott átmenetei;
- fémion \rightarrow ligandum, ligandum \rightarrow fémion átmenetek;
- a ligandumon belüli $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek.

Az utóbbi csak π elektronrendszert tartalmazó komplexek spektrumában fordulhat elő.

A molekuláink szimmetria tulajdonságaiból következően az alábbi átmenetek lehetségesek.

z irányban: mivel a **z** koordináta az A_2 irreducibilis előállításához tartozik, el kell készíteni a többi irreducibilis ábrázolásnak az

$$A_2 \text{ -vel alkotott direkt szorzatát [3]} \\ A_2 \otimes A_1 = A_2, \quad A_2 \otimes A_2 = A_1, \quad A_2 \otimes E = E.$$

Tehát **z** irányban polarizált fénnnyel: $A_2 \leftrightarrow A_1$ és $E \rightarrow E$ átmenetek lehetségesek.

x és **y** irányban: **x** és **y** az E irreducibilis előállításához tartozik;

$$E \otimes A_1 = E; \quad E \otimes A_2 = E, \quad E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E.$$

Tehát $E \leftrightarrow A_1, E \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E$ átmenetek lehetségesek.

A számolásból kitűnik, hogy mind a négy átmenet lehetséges. Ahhoz, hogy a megengedett átmeneteket azonosítani tudjuk, szükség lenne kísérleti adatokra, de ez nem áll rendelkezésünkre.

VI. 2. Populációs analízis

A mátrix egyenletből nyert sajátvektorok, mint lineáris kombinációk együtthatók segítségével a molekulapályák

$$\Phi_i = \sum_{\tau_k} c_{i\tau_k} \chi_{\tau_k}$$

alakban írhatók fel. Az együtthatók segítségével elvégezhethetjük az ugynevezett "populációs analízis"-t a következő mennyiségek definiálásával [11]

$$N(i; \tau_k) = N(i) c_{i\tau_k} \left(c_{i\tau_k} + \sum_{l \neq k} c_{il} S_{\tau_k s_l} \right)$$

Az

$$N(k) = \sum_{i, \tau} N(i; \tau_k)$$

jelenti a teljes elektron populációt a k -adik atomon Φ_i molekulapályán. Az

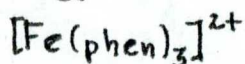
$$N(\tau_k) = \sum_i (N(i; \tau_k))$$

a teljes populáció a χ_{τ_k} atomi pályán.

Ha figyelembe vesszük a fenti definíciókat, akkor kiszámíthatjuk a

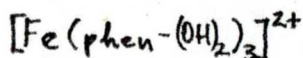
$$Q(\tau_k) = N_o(\tau_k) - N(\tau_k); \quad Q(k) = N_o(k) - N(k)$$

menyiségeket, ahol $Q(\tau_k)$ -t a k -edik atom τ -edik pályájának, és $Q(k)$ -t a k -edik atom "brutto töltésének" nevezik. $N_0(\tau_k)$ a λ_{τ_k} atomi pálya, $N_0(k)$ a k -edik atom vagy ion összes elektronjainak száma szabad állapotban.



N(τ, k)							N(k)	$N_0(k)$	Q(k)
Fe	4s	3d _{z²}	4p _z	4p _x 4p _y	3d _{xy} 3d _{x²-y²}	3d _{xz} 3d _{yz}			
	0,45	0,0015	0,0288	0,0605	1,9197	3,8862	6,3467	6	+0,3467
N	2s	2p _x	2p _y	2p _z					
	11,192	11,353	11,9048	7,9412			42,3910	42	+0,391
C	$\pi_{2,9}$	$\pi_{3,8}$	$\pi_{4,7}$	$\pi_{5,6}$	$\pi_{11,12}$	$\pi_{13,14}$			
	6,0935	5,7398	5,9444	5,8759	6,1118	5,8288	35,5942	36	-0,4058

9. táblázat



N(τ, k)							N(k)	$N_0(k)$	Q(k)
Fe	4s	3d _{z²}	4p _z	4p _x 4p _y	3d _{xy} 3d _{x²-y²}	3d _{xz} 2d _{yz}			
	0,45	0,0015	0,0288	0,028	2,0738	3,6684	6,259	6	+0,259
N	2s	2p _x	2p _y	2p _z					
	10,8286	11,2314	11,9048	8,4488			42,4136	42	+0,4136
C	$\pi_{2,9}$	$\pi_{3,8}$	$\pi_{4,7}$	$\pi_{5,6}$	$\pi_{11,12}$	$\pi_{13,14}$			
	5,9666	6,4272	4,3008	6,109	6,579	5,7806	35,1632	36	-0,8368

10. táblázat

Egy N -atom π elektron töltéssűrűsége az első molekulára 1,3225, a másodikra pedig 1,4061.

A C atomok π elektron töltéssűrűsége

	$\pi_{2,9}$	$\pi_{3,8}$	$\pi_{4,7}$	$\pi_{5,6}$	$\pi_{4,12}$	$\pi_{4,14}$
I.	1,0156	0,9566	0,9907	0,9793	1,0186	0,9713
II.	0,9944	1,0712	0,7164	1,0181	0,9634	0,9634

11. táblázat

Az O -atom π elektron töltéssűrűsége 1,7815.

Amint a táblázatból látszik a N töltéssűrűsége áttolódik a kötésekben "intenzívebben" résztvevő π pályákra. A

Fe -atom $4s$ pályái jelentős töltéssűrűséggel rendelkeznek mindkét esetben. Az OH gyökök beépülését elsősorban a környező C atomok töltéssűrűségének változása jelzi, de jelentkezik az Fe -atom $3d$ illetve $4p$ pályáinak eloszlásában is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Feladatul tüztük ki az $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ és az $[\text{Fe}(\text{phen}-(\text{OH})_2)_3]^{2+}$ komplexek elektronszerkezeti vizsgálatát. Ehhez az úgynevezett Wolsberg-Helmholtz közelítést használtuk. A számításokat számítógép végezte, melyhez szükséges ALGOL-60 nyelvű programot elkészítettük. A számítási idő lecsökkentésére figyelembe vettük a molekulák szimmetria tulajdonságait is. A molekulák szimmetria csoportja D_3 . A számításokhoz figyelembe vettük a központi ion öt $3d$ egy $4s$ és három $4p$ atomi pályáit, a fenantrolinban levő nitrogén atomok egy $2s$ és három $2p$ pályáit, valamint a C atomok, illetve az O atomok π pályáit. A csoportelméleti megfontolások elvégzése után az első molekulára egy 11-ed, egy 12-ed és egy 23-ad rendű, szubsztimált származékára /második molekula/ egy 12-ed, egy 13-ad és egy 25-öd rendű sajátértékegyenletet nyertünk. A számításokból és a molekula szimmetria tulajdonságából a komplexek elméletében ismeretes négy átmenet mindegyike megvalósulhat, de ezeket nem tudtuk azonosítani, mivel spektroszkópiai kísérleti eredmények nem álltak rendelkezésünkre. A lineárkombinációs együtthatók segítségével kiszámítottuk a molekulákban levő atomok töltéssűrűségeit. Ezek azt mutatják, hogy az OH gyök beépülését elsősorban a környezetében levő C atomok töltéssűrűségének változása jelzi, de kismértékben módosul a központi ion töltéssűrűsége is.

IRODALOM

- 1 Ralpston: Bevezetés a numerikus analízisbe
- 2 E.P. Wigner: Group Theory, New York, 1959.
- 3 F.J. Gilde: Disszertáció
- 4 D.H. Templeton, A. Zalkin, T. Ueki: Acta Crystallographica
21, 1966.
- 5 H. Hartmann: Theorie der Chemischen Bindung
- 6 F.A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory
- 7 B.J. Ransil: Rev. Mod. Physics 32, 239, 1960.
- 8 G. Pilcher, H.A. Skinner: J. Inorg. Nucl. Chem.
24, 937, 1962.
- 9 R. Hoffmann: J. Chem. Phys. 39, 1937, 1963.;
- 10 M. Zerner, M. Góterman, H. Kobayashi: Theoret. Chim.
Acta 6, 363, 1966.
- 11 R.S. Mulliken: J. Chem. Phys. 23, 1833, 1955.

TARTALOM

Bevezetés	1
I. LCAO-MO módszer	3
II. Ortonormálás	
1. Sajátérték egyenlet	5
2. $\Delta^{-1/2}$ meghatározása	8
III. Ábrázolások, kiredukálás	12
IV. 1. A molekulák geometriai modellje	22
2. Szimmetria tulajdonságok	24
3. Mátrix elemek meghatározása. átfedési integrálok	30
V. A mátrix egyenletet megoldó ALGOL-60 nyelvű program	33
VI. 1. Energia értékek	37
2. Populációs analízis	41
Összefoglalás	44
Irodalomjegyzék	45

Végezetül szeretnék köszönetet mondani dr. Gilde Ferenc tanszékvezető egyetemi docensnek, aki lehetővé tette számomra a témával való foglalkozást és aki munkám során értékes tanácsokkal látott el.

