AZ LCAO-MO MÓDSZER ALKALMAZÁSA KÉTMAGU Co-KOMPLEXEK ELEKTRONENERGIÁINAK MEGHATÁROZÁSÁRA

Doktori disszertáció

Maráz Vilmos

Készült a József Attila Tudományegyetem Elméleti Fizikai Intézetében

1965.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS

Az anyagszerkezeti kutatás egyik legfontosabb feladata a molekulák szerkezetének, fizikai és kémiai tulajdonságainak, s ezen belül is a molekulákat összetartó erők természetének felderitése. E feladat megoldásában a különféle kisérleti módszerek mellett jelentős helyet foglal el a kvantummechanika, ill. a kémiai kötésekre vonatkoztatva, a kvantumkémia. Bár a kvantummechanikai többtestprobléma a legtöbb esetben egzaktul nem oldható meg, a sajátértékproblémák megoldására kidolgozott közelitő módszerek segitségével - bonyolultabb esetekben is - kielégitő pontosságu eredményekhez lehet jutni. Molekuláris problémák tárgyalására kidolgozott ilyen közelitő módszer az u.n. LCAO-MO módszer, amelynél a molekula hullámfüggvényét atomi pályák lineárkombinációjából felépitett molekulapályák szorzata alakjában tételezzük fel.

A disszertáció az $[(NH_3)_4\ Co(OH)_2\ Co(NH_3)_4]^{4+}$ (a továbbiakban K_1) és az $[(NH_3)_3\ Co(OH)_3\ Co(NH_3)_3]^{3+}$ (a továbbiakban K_2) kétmagu Co-komplexionok stacionárius állapotaihoz tartozó elektronenergiák meghatározását tartalmazza az LCAO-MO módszer alapján. A sajátértékproblémák megoldásánál figyelembe vettük a komplexionok szimmetriatulajdonságait, amely - csoportelméleti eredmények felhasználásával - a problémák megoldását lényegesen egyszerübbé tette. Az az egyszerüsödés abból adódott, hogy a szimmetriatulajdonságok figyelembevételével olyan molekulapályák megszerkesztésére nyilott lehetőség,

amelyekből képezett szekuláris determinánsok alacsonyabbrendü determinánsok szorzatai alakjában álltak elő, igy az elektronenergiák meghatározását lényegesen kevesebb numerikus számitással lehetett nyerni, mint amelyet az LCAO-MO módszer közvetlen alkalmazásánál kellett volna elvégezni.

A disszertáció témája szorosan kapcsolódik a komplex vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságaival foglalkozó vizsgálatokhoz, amelyek - főként a több centrális iont tartalmazó komplexek vonatkozásában - az utóbbi időben kerültek az érdeklődés középpontjába. Az egy centrális iont tartalmazó komplexek nagy részére már eléggé megbizható kisérleti és elméleti eredmények állnak rendelkezésre, de a több centrális iont tartalmazó komplex vegyületek legnagyobb része még részletes vizsgálatra szorul. A K_1 és K_2 kétmagu komplexionokra nyert eredmények ezekben a vizsgálatokban jelentenek egy kezdeti lépést.

1.§. AZ LCAO-MO MÓDSZER

1.1. A molekulapálya-módszer

Egy több elektronból és atommagból álló rendszer (molekula) stacionárius állapotaihoz tartozó energiaértékeket az

$$H\Psi = E\Psi$$

időtől független Schrödinger-egyenlet megoldásából nyerjük, amelyben H a rendszer Hamilton-operátora. Ha a nagyobb tömegü atommagok mozgásától eltekintünk, továbbá az elektro-

nok és atommagok között csak elektrosztatikus kölcsönhatásokat tételezünk fel, akkor a Hamilton-operátor

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>k}\frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}$$

alaku, ahol r_{ik} az i-edik és k-adik elektron, $r_{i\alpha}$ az i-edik elektron és α-adik atommag távolsága, Z_α az α-adik mag rendszáma, m az elektron tömege, e pedig az elemi töltés. Ha az elektronok száma n, akkor a H Hamilton-operátor egy 3n változós függvényre ható differenciáloperátor, minek következtében már kis elektronszám esetén is a molekulasajátértékprobléma megoldásánál közelitő eljárást kell alkalmaznunk.

Egy ilyen közelitő módszerhez juthatunk el akkor, ha nulladik közelitésben az elektronok közötti kölcsönhatástól eltekintünk. Ebben az esetben a molekulaproblémát egy olyan - több elektronból álló - problémával helyettesithetjük, amelynél az elektronok az atommagok által létrehozott potenciáltérben mozognak. A Hamilton-operátor ekkor

$$H = \sum_i H_i$$

alakba irható, ahol:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\nabla_i^2 + \sum_\alpha V_{i\alpha} \qquad \left(V_{i\alpha} = -\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}\right) \qquad (1.1.1.)$$

egyetlen elektron Hamilton-operátora. Minthogy az elektronokból álló rendszer most független részekből áll, a teljes molekula sajátértékproblémájának megoldása

$$\Psi = \psi_1(\vec{r}_1)\,\psi_2(\vec{r}_2)\cdots\psi_m(\vec{r}_m)$$

alakban irható fel, ahol

$$H_i\psi_i = E_i\psi_i \qquad (i = 1,2,\cdots,m)\ .$$

Az igy kapott molekulasajátfüggvényben szereplő, egyetlen elektron koordinátáitól függő $\psi_i(r_i)$ függvényeket egyelektron-molekulafüggvényeknek, vagy **molekulapályáknak** (MO-k) szokás nevezni. Ebben a közelitésben tehát a molekulasajátfüggvény molekulapályák szorzata alakjában áll elő, ezért ezt a közelitő módszert **molekulapályamódszernek**, vagy MO-módszernek nevezzük.

A molekulapálya-módszer tehát a térben rögzitettnek képzelt atommagok elrendeződését ismertnek tételezi fel, s az ezek, valamint a számitásba nem vett elektronok által alkotott molekulatörzsben, mint potenciáltérben, egyelektronproblémát vizsgál, amelynek megoldásából molekulapályák (egyetelektron-molekulasajátfüggvények), egyuttal energiasajátértékek sorozata adódik. Az elektronok közötti kölcsönhatás fennállása miatt azonban ez a módszer csak nulladik közelitésnek tekinthető, ezért a második lépésben az MO-módszerrel nyert MO-kat és energiaértékeket nulladik közelitésnek tekintve az egyes MO-kon lévő elektronok kölcsönhatását - mint perturbációt - szokás figyelembe venni.

A sajátértékprobléma megoldását molekulapálya-módszer-közelitésben tehát a

$$H_i\psi = E\psi \qquad (i = 1,2,\ldots,m)$$

Schrödinger-egyenlet megoldásaként nyerjük, ahol H_i az (1.1.1.) Hamilton-operátor. Ilyen egyelektronprobléma egzakt megoldása azonban csak a hidrogén molekulaion esetében sikerült, igy bonyolultabb esetekben már az MO-k meghatározásánál is közelitő megoldásra vagyunk utalva. Leginkább elter-

jedt közelitès az u.n. atomi pályák lineárkombinációjának (LCAO) módszere, amelynél a molekulapályákat atomi pályák lineárkombinációjának tételezzük fel. A legjobban közelitő MO-kat akkor nyerhetjük, ha az atomi pályák (AO-k) Hartree-Fock-féle függvények, de könnyü kezelhetőségük miatt gyakran alkalmazzák az u.n. Slater-féle függvényeket is. Ez utóbbi függvényeket fogjuk mi is a tárgyalandó komplexek molekulapályáinak megalkotásánál alapul választani. Az alábbiakban a lineárkombinációs együtthatók meghatározásának a problémájával foglalkozunk.

1.2. Az LCAO-módszer

Állitsuk elő a ψ molekulapályát k számu φ_i (i=1,...,k) lineárisan független atomi pálya

$$\psi = \sum_{i=1}^{k} c_i \varphi_i \qquad (1.2.1.)$$

alaku lineárkombinációjaként, és a c_i együtthatókat variációs paraméterekként kezelve, határozzuk meg azt a lineárkombinációt, amely a sajátértékprobléma megoldását a legjobban közeliti. A variációs módszer szerint az (1.2.1.) lineárkombináció akkor a legjobb közelitès, ha a ψ -vel számitott

$$\varepsilon = \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)}$$

energia minimális. Ez az összefüggés a lineárkombinációs előállitás behelyettesitésével az alábbi alakba irható:

$$\left(\sum_i c_i\varphi_i, H\sum_j c_j\varphi_j\right) - \varepsilon\left(\sum_i c_i\varphi_i, \sum_j c_j\varphi_j\right) = \sum_{i,j} c_i^* c_j \cdot [(\varphi_i, H\varphi_j) - \varepsilon(\varphi_i, \varphi_j)] = 0 .$$

Ha még bevezetjük a

$$(\varphi_i, H\varphi_j) \equiv H_{ij} \quad , \quad (\varphi_i, \varphi_j) \equiv S_{ij}$$

jelöléseket, akkor az egyenlet:

$$\sum_{i,j} c_i^* c_j \cdot [\, H_{ij} - \varepsilon S_{ij} \,] = 0 \; .$$

Ha ezt az egyenletet differenciáljuk c_ℓ^* szerint és figyelembe vesszük a

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_\ell^*} = 0 \qquad (\ell = 1,2, \ldots, k)$$

minimumfeltételt, akkor a következő lineáris, homogén egyenletrendszerhez jutunk:

$$\sum_j c_j \cdot [\, H_{ij} - \varepsilon S_{ij} \,] = 0 \qquad (i = 1,2, \ldots, k) \; . \qquad (1.2.2.)$$

Ez az egyenletrendszer a C_j együtthatókra - egy triviális megoldástól eltekintve - csak akkor oldható meg, ha a rendszer determinánsa eltünik, vagyis ha:

$$| H_{ij} - \varepsilon S_{ij} | = 0 \qquad (i,j = 1,2, \ldots, k) \qquad (1.2.3.)$$

Ebből a **szekuláris egyenletből** legfeljebb k számu energiaérték nyerhető, amelyeket az (1.2.2.) egyenletrendszerbe helyettesitve a lineárkombinációs együtthatók egy állandó faktor erejéig rendre kiszámithatók. Ezt az állandó faktort a molekulapályák normálásával lehet rögziteni.

Az elmondottak alapján egy molekuláris probléma LCAO-MO módszerrel történő tárgyalásánál alkalmasan kiválasztott atomi pályákból lineárkombinációval MO-kat szerkesztünk, s a probléma stacionárius állapotaihoz tartozó energiaértékeket a probléma szekuláris egyenletéből, számithatjuk. A szekuláris egyenlet megoldása azonban általában hosszadalmas nume-

rikus feladat, ezért a numerikus munka leegyszerüsitése érdekében az MO-k megszerkesztésénél a csoportelmélet ide vonatkozó eredményeit célszerü felhasználni.

2.§. VÉGES CSOPORTOK ÁBRÁZOLÁSAI

2.1. Ábrázolás mátrixokkal

Ha egy $G = \{g\}$ véges vagy végtelenedrendü multiplikativ csoport minden g eleméhez homomorf módon egy $D(g)$ mátrixot rendelünk, akkor a négyzetes mátrixokból álló

$$D = \{ D(g), D(g'), \dots \}$$

csoportot a $G = \{g\}$ absztrakt csoport mátrixelőállitásának, vagy á b r á z o l á sának, az előállitó $D(g)$ mátrix sorainak (vagy oszlopainak) a számát pedig az ábrázolás d i m e n z i ó j ának nevezzük. Ha a $g \longrightarrow D(g)$ hozzárendelés egy-egyértelmü (tehát izomorf), akkor az előállitást h ü nek nevezzük, ellenkező esetben n e m h üábrázolásról beszélünk.

A homomorfia, vagy müvelettartóság azt jelenti, hogy ha $g \cdot g' = g''$, és az előállitó mátrixok rendre $D(g)$, $D(g')$, $D(g'')$, akkor:

$$D(g) \cdot D(g') = D(g'') = D(gg') . \qquad (2.1.1.)$$

Speciálisan, ha ε a G csoport egységeleme, akkor $g' = \varepsilon$ választással:

$$D(g) \cdot D(\varepsilon) = D(g\varepsilon) = D(\varepsilon g) = D(\varepsilon) \cdot D(g) = D(g) ,$$

amiből látjuk, hogy az ε egységelemet a

$$D(\varepsilon) \equiv E$$

egységmátrix állitja elő. Legyen továbbá g^{-1} a g elem inverze, akkor a

$$D(g)\cdot D(g^{-1}) = D(gg^{-1}) = D(g^{-1}g) = D(g^{-1})\cdot D(g) = D(\varepsilon) = E$$

fennállásából látjuk, hogy

$$D(g^{-1}) = D^{-1}(g)$$

azaz a g elem g^{-1} inverzét a g-t ábrázoló mátrix inverze állitja elő.

Könnyen belátható az is, hogy ha $D = \{D(g)\}$ egy G csoport ábrázolása, akkor bármely - ugyanolyan dimenziójú - nem zérus determinánsu S mátrixszal nyert

$$D' = SDS^{-1} \qquad (2.1.2.)$$

mátrixhalmaz is előállitás. Ha ugyanis D ábrázolja G-t és

$$D'(g) = SD(g)S^{-1}\ ,\quad D'(g') = SD(g')S^{-1}\ ,\quad D'(g'') = SD(g'')S^{-1}\ ,$$

akkor (2.1.1.) fennállása miatt:

$$D'(g)\cdot D'(g') = SD(g)S^{-1}\cdot SD(g')S^{-1} = SD(g)D(g')S^{-1} = SD(g'')S^{-1} = D'(g'')\ ,$$

vagyis a $D' = \{D'(g)\}$ G-nek valóban ábrázolása. Eszerint ha G-nek ismeretes egy D ábrázolása, akkor belőle (2.1.2.) tipusu mátrixtranszformációkkal végtelen sok további ábrázolás származtatható. Célszerü ezért a mátrixelőállitásokat az alábbi módon osztályozni.

Egy G absztrakt csoport két - D ill. D' mátrixrendszerekkel elért - ugyanolyan dimenziós mátrixelőállitását

e k v i v a l e n snek nevezzük, ha van olyan S - nem zérus determinánsu - mátrix, hogy a

$$D'(g) = SD(g)S^{-1}$$

egyenlőség fennáll minden g elemet reprezentáló D(g) ill. D'(g) mátrixra. Ellenkező esetben a két előállitást **i n e k v i v a l e n s e l ő á l l i t á s**nak nevezzük. A definicióból következően két különböző dimenzióju előállitás mindig inekvivalens, mig két ugyanolyan dimenzióju előállitás lehet ekvivalens és inekvivalens is.

Legyen a komplex számok teste felett értelmezett n-dimenziós $R_m = \{\varkappa_m\}$ **ortogonális lineáris** vektortér [1] a G csoportot ábrázoló n-dimenziós D(g) mátrixok értelmezési tartománya, vagy más szóval **e l ő á l l i t á s t e r e**. Ebben a térben a D(g) mátrixok minden $\varkappa_m$ elemhez, egy ugyancsak R_n-beli

$$\varkappa'_m = D(g)\varkappa_m \qquad (2.1.3.)$$

elemet rendelnek. Ha az R_n vektortérnek a D(g) operációkkal (tehát lényegében G-vel) szemben van nem triviális megengedett altere, akkor R_n-t G-re nézve **r e d u c i b i l i s**, ellenkező esetben **i r r e d u c i b i l i s v e k t o r t é r**nek nevezzük. Ha az R_n vektortér megengedett alterei G-re nézve irreducibilisek és direkt összegük kiadja R_n-t, akkor R_n-t G-re nézve **t e l j e s e n r e d u c i b i l i s** vektortérnek nevezzük. Ez utóbbi esetben R_n-t szokás teljesen szétesö vektortérnek is nevezni, mig (csak) szétesőnek akkor nevezzük, ha azok az alterek, amelyek direkt összegeként R_n

előáll, G-re nézve nem irreducibilisek. Nyilvánvaló, hogy általában a reducibilitás még nem jelent szétesést, ugyanigy a szétesés teljes reducibilitást. Ha azonban D(g)-k R_n-ben uniter leképezést hoznak létre, akkor a mátrixalgebra azon tételét felhasználva [2], mely szerint uniter operációkkal szemben megengedett altérre merőleges altér is megengedett, következik, hogy ekkor R_n G-vel szembeni reducibilitása teljes. Ilyen teljesen szétesö vektortér esetén az eredeti bázisok mellett, amelyekre vonatkoztatva D(g) az $\mathcal{H}_m$ elemhez a (2.1.3.) elemet rendeli, az irreducibilis megengedett altereket kifeszitő bázisok összessége is kifeszíti R_n-t, s egyben létezik egy olyan nem zérus determinánsu S mátrix, amelylyel megadott hasonlósági transzformáció a két bázisrendszert egymásba átviszi. Az a transzformáció pedig, amely az uj bázisokra vonatkoztatva az $\mathcal{H}_m$ elemhez ugyancsak $\mathcal{H}'_m$-t rendeli a [3]

$$D'(g) = S D(g) S^{-1}$$

mátrix által van meghatározva; s ekkor D'(g) alakja:

$$D'(g) = \begin{pmatrix} D^{(1)} & & & 0 \\ & D^{(2)} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & D^{(\varrho)} \end{pmatrix} , \qquad (2.1.4.)$$

ahol ϱ az R_n tér direkt alkatrészeinek a száma, $D^{(i)}(g)$ pedig a G csoport g elemét az i-edik irreducibilis megengedett altérben ábrázoló mátrix. Látjuk, hogy egy teljesen reducibilis térben elért D(g) ábrázolásból hasonlósági transzformációval G-nek olyan uj, D(g)-vel ekvivalens mát-

rixelőállitása nyerhető, amely az irreducibilis alterekben elért $D^{(i)}(g)$ mátrixelőállitások direkt összegéből tevődik össze. Az elmondottak alapján egy G csoport ábrázolásait tovább osztályozhatjuk.

Egy G csoport valamely n-dimenziós D(g) mátrixelőállitását irreducibilisnek, reducibilisnek ill. teljesen reducibilisnek nevezzük aszerint, hogy D(g) n-dimenziós R_n előállitástere irreducibilis, reducibilis ill. teljesen reducibilis. Ha egy D(g) mátrixelőállitás irreducibilis mátrixelőállitások direkt összege, akkor ezt a mátrixelőállitást **kiredukált ábrázolás**nak nevezzük. Az elmondottakból következik, hogy egy teljesen reducibilis mátrixelőállitás alkalmas hasonlósági transzformációval kiredukált alakra hozható, vagy más szóval kiredukálható. Minthogy ezek szerint bármely teljesen reducibilis előállitás irreducibilis előállitások direkt összegének tekinthető, ezért egy G csoportra nyilvánvalóan az irreducibilis inekvivalens előállitások lesznek jellemzők, ezért a továbbiakban ezek vizsgálatára szoritkozunk. Véges csoportok esetén az irreducibilis inekvivalens előállitások, valamint a csoport jellemző adatai (nevezetesen a csoport rendje és a csoport egymáshoz konjugált elemeiből álló osztályainak száma) között fontos összefüggések állnak fenn. Ezek a következők:

Ha $D^{\alpha}(g)$ és $D^{\beta}(g)$ egy h-adrendü véges G csoport két- n_{α} ill. n_{β} dimenziós - irreducibilis inekvivalens mátrixelőállitása, akkor a Schur-lemma [3] segitségével bebizonyitható a

$$\sum_g D^{\alpha}_{ij}(g) \cdot D^{\beta}_{kl}(g^{-1}) = \frac{h}{m_\alpha} \cdot \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\alpha\beta} \qquad (2.1.5.)$$

u.n. ortogonalitási reláció, amelyben az összegezés G elemeire terjesztendő ki. Ebből az összefüggésből viszont az irreducibilis inekvivalens $D^{\alpha}(g)$ ábrázolások

$$\chi^{\alpha}(g) = Sp\{D^{\alpha}(g)\} = \sum_k D^{\alpha}_{kk}(g)$$

karaktereire közvetlenül nyerhetjük a

$$\sum_g \chi^{\alpha}(g)\chi^{\beta}(g^{-1}) = h\delta_{\alpha\beta} \qquad (2.1.6.)$$

relációt is, amelyet a karakterek ortogonalitási relációjának szokás nevezni. A (2.1.6.) ortogonalitási relációt uniter irreducibilis ábrázolásokra alkalmazva egy G csoport irreducibilis inekvivalens előállításainak σ száma és G egymáshoz konjugált elemeiből álló osztályainak s száma között a

$$\sigma = s \quad , \qquad (2.1.7.)$$

mig a (2.1.5.) összefüggésből az irreducibilis előállítások n_i dimenziója és a csoport h rendje között a

$$\sum_{i=1}^{s} n_i^2 = h \qquad (2.1.8.)$$

összefüggés adódik.

Ezek az eredmények egy G csoport valamely teljesen reducibilis D(g) mátrixelőállitására vonatkozóan fontos további felvilágositást adnak. Már megállapitottuk, hogy egy teljesen reducibilis előállitás mindig olyan alakra hozható, amely bizonyos számu irreducibilis inekvivalens előállitás direkt összege. Az utóbbi eredményeink szerint viszont egy G csoportnak véges számu, pontosan az egymáshoz konjugált elemekből álló osztályok számával megegyező irreducibilis inekvivalens

ábrázolása van. Ily módon egy teljesen reducibilis, kireducált mátrixelőállitás az irreducibilis előállitásokat direkt alkatrészként többszörösen tartalmazhatja. Ezt a számot azonban a reducibilis előállitás spurja, valamint a csoport irreducibilis inekvivalens ábrázolásainak karakterei már egyértelmüen meghatározzák.

Tegyük fel ugyanis, hogy egy teljesen reducibilis $D(g)$ ábrázolás a j-edik $D^{(j)}(g)$ irreducibilis inekvivalens ábrázolást a_j-szer tartalmazza direkt alkatrészként. Legyen a $D(g)$ ábrázolás spurja $\chi(g)$, akkor nyilvánvalóan

$$\chi(g) = \sum_{j=1}^{s} a_j \chi^{(j)}(g) \quad ,$$

ahol s az egymáshoz konjugált elemekből álló osztályok száma. Ezt az egyenletet $\chi^{(i)}(g^{-1})$ -gyel beszorozva és G elemeire összegezve (2.1.6.) figyelembevételével nyerjük a következőt:

$$\sum_g \chi(g)\chi^{(i)}(g^{-1}) = \sum_j a_j \cdot \sum_g \chi^{(j)}(g)\chi^{(i)}(g^{-1}) = \sum_j a_j h \delta_{ji} = a_i h \quad ,$$

amiből:

$$a_i = \frac{1}{h} \cdot \sum_g \chi(g)\chi^{(i)}(g^{-1}) \qquad (i = 1, 2, \ldots, s) \, . \qquad (2.1.9.)$$

Miután az irreducibilis inekvivalens előállitásokat a $\chi^{(i)}(g^{-1})$ $(i = 1,\ldots,s)$ karakterek egy hasonlósági transzformáció erejéig egyértelmüen meghatározzák, ezért a_i-k is egyértelmüen meghatározottak. Eszerint bármely teljesen reducibilis előállitás egyértelmü módon bontható fel irreducibilis inekvivalens előállitások direkt összegére.

2.2. Indukált operációk és Hamilton-operátor

Egy G csoport valamely $D(g)$ mátrixelőállitásából

könnyen megadhatunk egy további ábrázolást, ha az R előállítástér felett értelmezett négyzetesen integrálható függvényeket is figyelembe vesszük. Mielőtt azonban ezzel az előállítással foglalkoznánk - a formulák áttekinthetősége érdekében - célszerü bevezetni a $D(g) = g$ jelölést, amellyel (2.1.3.)

$$\mathfrak{r}' = g\mathfrak{r}$$

alakba irható. Tekintsük ezek után az n-dimenziós R komplex vektortér felett értelmezett négyzetesen integrálható komplex függvények $L^2(R)$ terét és jelöljük $P(g)$-vel azt az operációt, amely $L^2(R)$ $\varphi(\mathfrak{r})$ eleméhez a

$$P(g)\varphi(\mathfrak{r}) = \varphi(g^{-1}\mathfrak{r}) \qquad (2.2.1.)$$

elemet rendeli. Ezeket az $L^2(R)$-ben értelmezett $P(g)$ operátorokat - a $D(g)$ mátrixok által - i n d u k á l t o p e r á c i ó knak nevezzük. Könnyen belátható [2], hogy ezek az operációk G egy $L^2(R)$-beli ábrázolását adják, mig a $P(g)$ operációk lineáris és uniter tulajdonságának bizonyitása sem jelent különösebb nehézséget.

Az indukált operációk uniter tulajdonságának fontos következménye van. Tekintsünk ugyanis egy olyan S lineáris, önadjungált operátort, amely $P(g)$-vel felcserélhető, azaz:

$$P(g)S = SP(g) \quad . \qquad (2.2.2.)$$

Tegyük fel továbbá, hogy S diszkrét spektrumu operátor, és s_r sajátértékéhez p számu lineárisan független sajátfüggvény tartozik, azaz s_r p-szeresen degenerált. Jelöljük a sajátfüggvényeket $\varphi_r^{(i)}$-rel $(i = 1,\ldots,p)$, amelyekre tehát:

$$S\varphi_r^{(i)} = s_r\varphi_r^{(i)} \qquad (i = 1,2,\cdots,p) \qquad (2.2.3.)$$

Az S lineáris volta miatt a $\varphi_r^{(i)}$ függvények mellett bármely

$$\varphi_r = \sum_{i=1}^{p} c_i\varphi_r^{(i)} \qquad (2.2.4.)$$

alaku lineárkombináció is kielégiti a (2.2.3.) sajátérték-egyenletet, vagyis minden (2.2.4.) alaku függvény az s_r-hez tartozó sajátfüggvény. Ezek a függvények a négyzetesen integrálható függvények terében egy p-dimenziós S-sel szemben megengedett lineáris alteret képeznek, amelyet a $\varphi_r^{(i)}$ $(i = 1,\ldots,p)$ bázisok feszitenek ki. Ezt az alteret a továbbiakban az S operátor s_r sajátértékéhez tartozó s a j á t - t é r nek fogjuk nevezni.

Alkalmazzunk a (2.2.3.) sajátértékproblémára egy P(g) indukált operációt:

$$P(g)S\varphi_r^{(i)} = SP(g)\varphi_r^{(i)} = s_r \cdot P(g)\varphi_r^{(i)} \qquad (i = 1,2,\cdots,p).$$

Ebből az összefüggésből leolvasható, hogy minden $\varphi_r^{(i)}$ függvény esetén a $P(g)\varphi_r^{(i)} = \varphi_r^{(i)}(g^{-1}x)$ is az s_r sajátértékhez tartozik, következésképpen előállitható a sajátteret kifeszitő bázisok

$$P(g)\varphi_r^{(i)} = \sum_{k=1}^{p} c_{ki}(g)\varphi_r^{(k)} \qquad (i = 1,2,\cdots,p)$$

alaku lineárkombinációjaként. Egyben látjuk azt is, hogy a $c_{ki}(g)$ elemekből álló $C = (c_{ki})$ mátrix mind a P(g), mind pedig g egy uniter mátrixelőállitását adja. Ha a sajáttér a P(g) operációkkal szemben reducibilis, akkor P(g)-k uniter volta miatt teljesen reducibilis, igy a 2.1. pontban mondottak szerint a sajáttérbe az eredeti $\varphi_r^{(i)}$ bázisok helyett hasonlósági transzformációval olyan uj bázisokat lehet be-

vezetni, amelyekre vonatkoztatva a sajáttér irreducibilis alterek direkt összege, a P(g)-ket ábrázoló mátrixok pedig (2.1.4.) alakuak.

Az eddigi eredmények egy teljesen reducibilis előállitás kiredukálásának a módját lényegében már magukba foglalják, de eddigi formuláink még explicite nem adnak felvilágositást arra, hogy egy reducibilis térbe hogyan lehet azokat a bázisokat bevezetni, amelyek az irreducibilis altereket feszitik ki. Erre vonatkoznak az alábbi összefüggések:

Jelöljük az n_i-dimenziós i-edik irreducibilis alteret kifeszitő - egyelőre ismeretlen - bázisfüggvényeket $\psi_1^{(i)}, \ldots, \psi_{m_i}^{(i)}$-vel és legyen ebben az altérben $D^{(i)}(g)$ a P(g) operáció mátrixelőállitása. Ha valamelyik $\psi_k^{(i)}$ bázisra P(g)-t alkalmazzuk, akkor a következő függvényt kapjuk eredményül:

$$P(g)\psi_k^{(i)} = \sum_{\ell=1}^{m_i} D^{(i)}(g)_{\ell k}\psi_\ell^{(i)} \quad . \qquad (2.2.5.)$$

Azokat a $\psi_k^{(i)}$ függvényeket, amelyekre ez az összefüggés teljesül, az i-dik irreducibilis előállitás k-adik sorához tartozónak nevezzük.

Bebizonyitható [2] továbbá, hogy bármely $F(\in L^2(R))$ függvényből származtatott

$$\phi_k^{(i)} = \frac{m_i}{h} \cdot \sum_g D^{(i)*}(g)_{kk} P(g)F \qquad (2.2.6.)$$

függvény kielégiti a (2.2.5.) összefüggést, vagyis az ily módon nyert nem zérus $\phi_k^{(i)}$ függvény az i-edik irreducibilis előállitás k-adik sorához tartozik, más szóval ennek a térnek egy bázisa. A (2.2.6.) összefüggés tehát a bázisok felkeresésére alkalmas formula, amelynek alkalmazásához lényeges

kihangsulyozni, hogy minden F esetén létezik olyan i és k, amellyel (2.2.6.) nem zérus eredményre vezet. Bár a (2.2.6.) formula az összes bázis felkeresésére alkalmas, abban az esetben, ha (2.2.6.) segitségével egy bázist már meghatároztunk, célszerübb a (2.2.5.)-ből kis átalakitással nyerhető, gyorsabban eredményre vezető

$$\psi_\ell^{(i)} = \frac{n_i}{h} \cdot \sum_g D^{(i)*}(g)_{\ell k} P(g) \psi_k^{(i)} \qquad (2.2.7.)$$

összefüggés segitségével a többi bázist meghatározni.

Bebizonyitható [2], hogy azok a bázisok, amelyek különböző irreducibilis előállitáshoz, vagy ugyanazon irreducibilis előállitás különböző sorához tartoznak, ortogonálisak egymásra. Lényegében ez a tétel teszi célszerüvé az előzőkben tárgyalt eredmények alkalmazását kvantumkémiai számitásoknál. Vegyük ugyanis figyelembe, hogy egy molekuláris probléma Hamilton-operátora a molekula konfigurációjához tartozó szimmetriacsoportra nézve (2.2.2.) értelemben szimmetrikus. Ennek következtében a Hamilton-operátorra, ill. a szimmetriacsoportra alkalmazhatók előző eredményeink, amelynek jelentősége akkor látszik teljes mértékben, ha ezt a molekulapályák megszerkesztésének problémájával összekapcsoljuk. Az MO-k felépitésénél abból indulunk ki, hogy bizonyos számu atomi pályát bizonyos fizikai meggondolások alapján kiválasztunk, s belőlük lineárkombinációval MO-kat készitünk. Az energiasajátértékeket akkor (1.2.3.) tipusu szekuláris egyenletből nyerjük. Az elvégezendő számolási munka azonban lényegesen egyszerüsithető akkor, ha az $L^2(R)$ φ_i-k által kifeszitett

alterében a konfiguráció szimmetriacsoportja által indukált operációk mátrixelőállitását megadjuk és ezt a korábbiakban részletezett eljárással kiredukáljuk. A kiredukálással az eredeti φ_i-kből olyan uj függvények nyerhetők, amelyek egy-egy irreducibilis előállitás egy-egy sorához tartoznak. Amennyiben az MO-kat ezekből az uj bázisokból épitjük fel, az ortogonalitás miatt több H_{ij} ill. S_{ij} integrál eltünik, s könnyen látható, hogy akkor a szekuláris determináns alacsonyabbrendü determinánsok szorzatára esik szét, amelyből az energiasajátértékek meghatározása egyszerübben végezhető el.

3.§. A SAJÁTÉRTÉKPROBLÉMÁK FELIRÁSA

3.1. A koordinációs kötés

A kémia fejlődésének már meglehetősen kezdeti szakaszában észrevették, hogy bizonyos, egyébként önállóan is létező vegyületek egymással kapcsolódhatnak és uj vegyületet, u.n. molekulavegyületet alkothatnak. Az ilyen molekulavegyületek körébe tartoznak a komplex vegyületek is, amelyek két vagy több kémiai értelemben telitett vegyület egymásrahatásakor jönnek létre, miközben az alkotórészek eredeti tulajdonságai (pl. vezetőképesség, oldhatóság stb.) különböző mértékü változáson mennek át. A kémiában a komplex vegyületeket más összetett ionoktól stabilitásuk ill. disszociációjuk alapján határolják el [4], emellett számos gyakorlati módszer alkalmas a komplexképződés felismerésére.

A komplex vegyületek Werner-féle elmélete [4] alapján a komplex vegyületeket felépitő atomokat két csoportra, u.n. övezetre szokás felosztani. Az egyik övezetbe soroljuk azokat az atomokat, amelyek egy - középponti helyet elfoglaló, s a komplex vegyület jellegét és legfőbb tulajdonságait meghatározó - u.n. centrális ion, vagy mag körül helyezkednek el meghatározott geometriai alakzatban, mig a másik övezetbe az előbbi övezeten kivül elhelyezkedő atomokat soroljuk. A központi atom körül kialakuló első övezetet kötési szférának, vagy koordinációs övnek, a második kötési övezetet pedig ionogén szférának szokás nevezni. Ez utóbbi elnevezéssel arra utalunk, hogy az ebben a szférában helyet foglaló ionok a koordinációs övtől könnyen leválaszthatók.

Természetesen egy centrális ion körül nemcsak atomok, hanem atomcsoportok, esetleg ionok is elhelyezkedhetnek. Az első kötési övezetbe, vagy koordinációs övbe tartozó atomokat, atomcsoportokat, esetleg ionokat ligandoknak vagy ligandumoknak, ezek számát pedig koordinációs számnak nevezzük. A koordinációs szám nagysága elsősorban a centrális atom kémiai sajátságaitól és geometriai méreteitől, másodsorban a ligandok sajátságaitól függ. Ha a koordinációs övben a centrális atom körül helyet foglaló ligandok száma megegyezik az illető kapcsolatra nézve megállapitott koordinációs számmal, akkor koordinátive telitett vegyületről beszélünk.

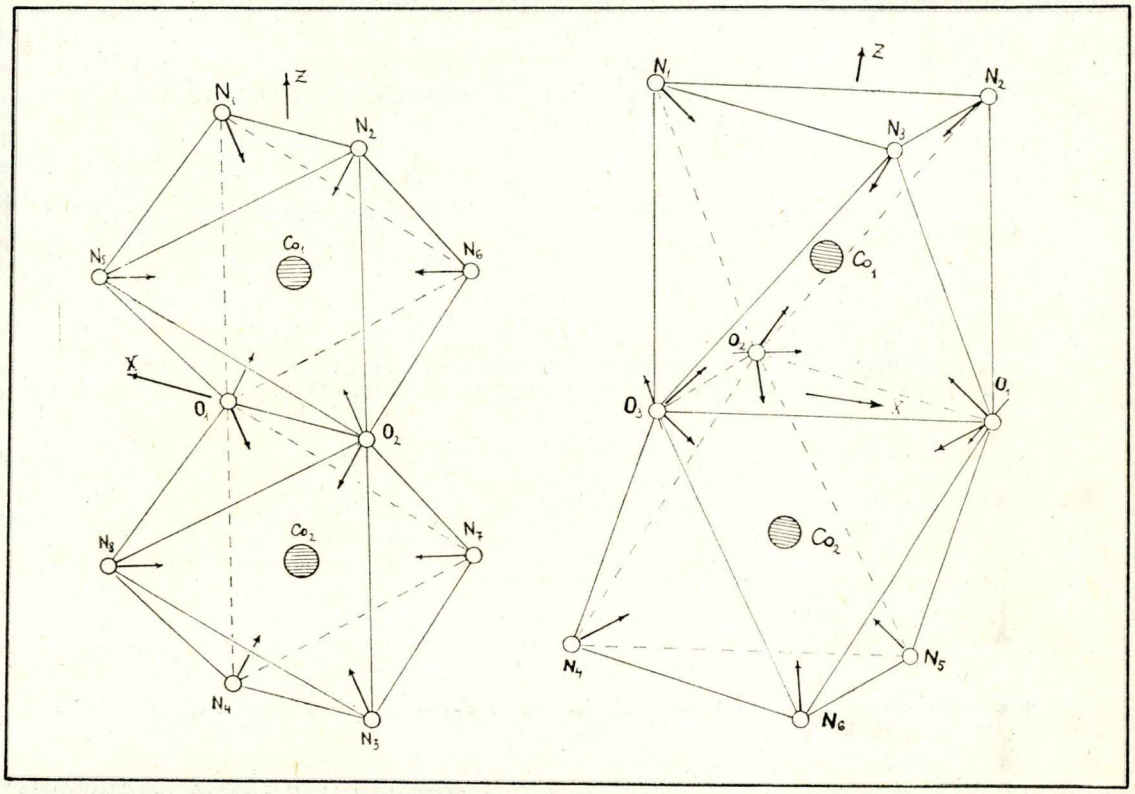
A koordinációs övön belül a ligandok középponti atomhoz való kapcsolódása különböző természetü és erősségü kémiai kötésekkel jöhet létre, amelyek jellege ill. erős-

sége fokozatos átmenetet mutathat az ionos és kovalens kötésjelleg ill. viszonylag gyengébb vagy erősebb atomkapcsolódások között. A komplex vegyületek nagyobb része a kovalens kötésü vegyületek csoportjába tartozik. A koordinációs kötés elmélete szerint [4] egy komplex vegyület kovalens kötéssel akkor jöhet létre, ha a ligandokon vannak kötésben részt nem vevő elektronpárok s a centrális atom rendelkezik be nem töltött atomi pályákkal. Ebben az esetben a kötés oly módon jön létre, hogy a ligandok ezeket a még nem kötő elektronokat leadják, s kovalens módon stabilis kötést alakitanak ki. A pályák és az elektronszámok vizsgálata azt mutatja, hogy akkor képződnek különösen stabilis komplexek, ha a ligandoktól származó elektronokkal a centrális atom körül nemesgáz-konfigurációnak megfelelő számu elektron foglal helyet . A koordinációs kötés röviden vázolt Sidgwick-Pauling-féle elméletének jelentősége -avele szemben felvethető hiányosságok mellett - abban van, hogy ezáltal a kémiai kötés fogalma egységes képet nyer, minek következtében a korábban bevezetett különböző tipusu fő- és mellékvegyértékek feltételezése szükségtelenné válik.

3.2. Modellalkotás

A vizsgálandó K_1 és K_2 komplexionokban szereplő háromszorosan ionizált, hatos koordinációju Co (III) ionok - mint centrum - körül az ammónia molekulák és a hidat alkotó hidroxilionok oktaéderszimmetrikusan helyezkednek el, s az oktaéderek K_1-nél egy él, K_2-nél pedig egy lap mentén

kapcsolódnak egymáshoz. A közös él ill. laphoz tartozó csucsokon hidroxilionok helyezkednek el (1. ábra).



1. ábra

A továbbiakban ezt az elrendeződést kettős-oktaéderszimmetrikusnak fogjuk nevezni. Ha feltételezzük, hogy a ligandok a középponti Co-ionokat valamennyien érintik, akkor az ionsugarakra vonatkozó irodalmi adatokat [5] felhasználva azt kapjuk, hogy az NH_3 molekulák N-atomjának magja a Co-ionoktól 1,92 Å, az OH gyökök O-atomjának magja pedig 1,88 Å távolságra helyezkednek el. A ligand-centrális ion távolságokban adódó ezen kis eltérés (0,04 Å) miatt a komplexek konfigurációja kis mértékben eltér a kettős-oktaéderszimmetriától. Ez azonban a további számitásokra nincs különösebb kihatással, mert az utóbbi geometriai alakzat szimmetriatulajdonságai

teljesen megegyeznek a kettős-oktaéder szimmetriatulajdonságaival.

A komplexionok kötéseire vonatkozóan feltételezzük, hogy a kötést a centrális ionok és ligandok azon - nulladik közelitésben kölcsönhatásban nem lévőnek tekinthető - valenciaelektronjai hozzák létre, amelyek a komplexek kialakulása előtt kötésben nem vettek részt. Ennek megfelelően a kötés létrehozását a centrális Co (III) - $3d^6$ külső elektronszerkezettel biró - ionok hat 3d, az NH_3 molekulák kettő, valamint az OH-gyökök négy kötésben részt nem vevő elektronjainak tulajdonitjuk. Hogy a ligandok valóban ennyi elektronnal vesznek részt a kötés kialakitásában, azt nagymértékben plauzibilissé teszi az is, hogy ilyen körülmények között a mélyebb, betöltött Co-héjak fölött $d^{10}s^2p^6$ tipusu konfiguráció alakul ki, amely éppen egy nemesgázkonfigurációnak felel meg. Ha a kötésben résztvevő elektronok számát az előző feltevések alapján számoljuk össze, akkor mindkét komplex esetén 36 elektront kapunk eredményül.

Ezek a kölcsönhatásban nem lévőnek tekintett elektronok az 1.1. pontban mondottaknak megfelelően a komplexek kialakulása után a Pauli-elvet követve egy-egy molekulapályán helyezkednek el, s ha az atommagokat a többi elektronnal együtt rögzitettnek tekintjük, akkor ezen elektronok összenergiája a komplexek energiáit adják. Ha a ligandok esetén eltekintünk attól, hogy ezek mint molekulák vesznek részt a komplexek kialakitásában, s a ligandok molekulapályái helyett közelitően N ill. O atomi pályákat használunk

a komplexek molekulapályáinak felépitésére, akkor az elektronok rendelkezésére álló molekulapályák megszerkesztésénél elsősorban a Co (III.) öt 3d, egy 4s, három 4p; az OH-gyök O-atomjának három 2p, végül az NH_3 molekula N-atomjának egy 2p atomi pályáját kell figyelembe vennünk. A továbbiakban ezeket az atomi pályákat fogjuk alapul választani a molekulapályák megszerkesztésénél, megjegyezve, hogy több atomi pálya figyelembevétele esetén a tapasztalattal jobban egyező eredményekhez lehet jutni, viszont az elvégzendő számitások jelentősen megnövekednek. Felhasználva a számitások során nyert azon eredményt, miszerint K_1-nél az O-atom Co-O kötéstengelyre merőleges atomi pálya a kötésben nem vesz részt, K_1-nél elegendő két oxigén-pályát figyelembevenni, igy a molekulapályákat K_1-nél 30, K_2-nél pedig 33 Slater-tipusu atomi pálya lineárkombinációiból fogjuk felépiteni.

A komplexionokban kialakuló kötéseknek megfelelően a ligandok atomi pályáit az 1. ábrán vektorokkal ábrázoltuk, amelyek egyben egy-egy ligandhoz tartozó koordinátarendszer tengelyeit is jelentik. A ligandok és a centrális ionok atomi pályáit egymástól az ábrán feltüntetett sorszámok segitségével fogjuk megkülönböztetni oly módon, hogy a megfelelő sorszámot az atomi pálya argumentumába, s ha szükséges, akkor az atom jelét is indexként az atomi pálya mellé irjuk. Igy pl. az egyes sorszámu Co ion $4p_x$ atomi pályáját $p_x^{Co}(1)$, a hármas sorszámu N atom $2p_x$ atomi pályáját $p_x^N(3)$ jellel fogjuk jelölni, ha azonban az atomi pálya hovatartozása nyilvánvaló, akkor az atom jelét nem fogjuk feltüntetni.

3.3. A komplexek szimmetriacsoportjai

Vegyünk fel az 1. ábrán látható módon egy-egy jobbsodrású koordinátarendszert, és vizsgáljuk meg azon szimmetriaoperációk összességét, amelyek a konfigurációkat önmagukba viszik át. Közvetlenül belátható, hogy ezek az operációk a müveletek egymás után történő végrehajtására - mint szorzásra - nézve csoportot alkotnak, amelyet az illető konfiguráció s z i m m e t r i a c s o p o r t jának szokás nevezni.

A K_1 konfigurációt önmagába átvivő szimmetriamüveletek a következők:

E : identikus operáció
C_2^x : x tengely körüli 180°-os forgatás
C_2^y : y tengely körüli 180°-os forgatás
C_2^z : z tengely körüli 180°-os forgatás
i : a koordinátarendszer origóján át való tükrözés
σ_{xy}: (x,y) sikra való tükrözés
σ_{xz}: (x,z) sikra való tükrözés
σ_{yz}: (y,z) sikra való tükrözés

A fenti szimmetriamüveletekből álló szimmetriacsoportot D_{2h}-val szokás jelölni [6]. Könnyen ellenőrizhető, hogy D_{2h} Abel-féle csoport, következésképpen az egymáshoz konjugált elemekből álló osztályok s száma megegyezik a csoport (h = 8) rendjével. Ekkor azonban a (2.1.7.) összefüggésből következik, hogy D_{2h}-nak nyolc irreducibilis

mátrixelőállitása van, amelyek mindegyike (2.1.8.) miatt egydimenziós. Ezeket az egydimenziós előállitásokat D_{2h}-nak az 1. táblázatban megadott karakterrendszeréből [6] közvetlenül leolvashatjuk.

1. táblázat

D_{2h}	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{3u}	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1

A K_2 konfigurációt önmagába átvivő szimmetriaműveletek a következők:

E : identikus operáció

C_3^1 : z tengely körüli, x → y irányu 120°-os forgatás

C_3^2 : z tengely körüli, x → -y irányu 120°-os forgatás

C_2^1 : O_1-et tartalmazó, $\overline{O_2O_3}$-ra merőleges tengely körüli 180°-os forgatás

C_2^2 : O_2-t tartalmazó, $\overline{O_1O_3}$-ra merőleges tengely körüli 180°-os forgatás

C_2^3 : O_3-t tartalmazó, $\overline{O_1O_2}$-re merőleges tengely körüli 180°-os forgatás

σ_h : az (x,y) sikra való tükrözés

S_3^1 : az (x,y) sikra való tükrözés, majd a z tengely körül x → y irányba történő 120°-os forgatás

S_3^2 : az (x,y) sikra való tükrözés, majd a z tengely körül x → -y irányba történő 120°-os forgatás

σ_v^1 : O_1-et tartalmazó, $\overline{O_2O_3}$-ra merőleges sikon való tükrözés

σ_v^2 : O_2-t tartalmazó, $\overline{O_1O_3}$-ra merőleges sikon való tükrözés

σ_v^3 : O_3-t tartalmazó, $\overline{O_1O_2}$-re merőleges sikon való tükrözés

A fenti szimmetriaműveletekből álló szimmetriacsoportot D_{3h}-val szokás jelölni [7]. Ez a csoport a szorzásra nézve már nem kommutatív - tehát D_{3h} nem Abel-féle -, s könnyen belátható, hogy D_{3h}-nak hat konjugált osztálya van. Ennek megfelelően a (2.1.7.), (2.1.8.) összefüggésekből következik, hogy D_{3h}-nak négy egydimenziós és két kétdimenziós irreducibilis mátrixelőállítása létezik. D_{3h} karakterrendszerét a 2. táblázat tartalmazza [7].

2. táblázat

D_{3h}	E	$2C_3^z$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1
E'	2	-1	0	2	-1	0
E''	2	-1	0	-2	1	0

Ebből a táblázatból az egydimenziós irreducibilis mátrixelőállítások közvetlenül leolvashatók. A kétdimenziós irreducibilis mátrixelőállításokat el kellett készíteni. Egy ilyen előállítás a következő:

$$E = \sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_3^1 = S_3^1 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad C_3^2 = S_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$C_2^1 = \sigma_v^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad C_2^2 = \sigma_v^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad C_2^3 = \sigma_v^3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Közvetlenül látható, hogy ez az előállítás az E'-nek felel meg. Az E" karakterekkel rendelkező mátrixelőállítást az E'-höz tartozó előállításból oly módon nyerhetjük, hogy a csoport első hat eleméhez az előbbi mátrixokat, a további hat elemhez pedig rendre ezek -1-szeresét rendeljük.

3.4. A sajátterek kiredukálása

Tekintsük a 3.2. pontban kiválasztott 30 ill. 33 atomi pályát az $L^2(R)$-tér egy 30 ill. 33 dimenziós altere bázisainak, ahol az R jelentse a háromdimenziós Euklidesi teret. Jelöljük ezeket az altereket L_{30} ill. L_{33}-mal. Ezekben az alterekben a D_{2h} ill. D_{3h} szimmetriacsoportok - a 3.3.-ban megadott szimmetriaműveleteknek az R-ben való értelmezésén keresztül - meghatározott indukált operációkat definiálnak, amelyeknek megfelelő mátrixok a szimmetriacsoportok egy teljesen reducibilis ábrázolását adják. Ezen mátrixok alakja a P(g) indukált operációk hatását tartalmazó 3. ill. 4. táblázatokból leolvashatók.

Minthogy ezen P(g) indukált operációkkal szemben K_1 és K_2 Hamilton-operátora nyilvánvalóan (2.2.2.) értelemben

3. táblázat (K_1)

P(g)-k hatása		E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	G_{xy}	G_{xz}	G_{yz}
Co	s(1)	s(1)	s(2)	s(2)	s(1)	s(2)	s(2)	s(1)	s(1)
	s(2)	s(2)	s(1)	s(1)	s(2)	s(1)	s(1)	s(2)	s(2)
	$p_x(1)$	$p_x(1)$	$p_x(2)$	$-p_x(2)$	$-p_x(1)$	$-p_x(2)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$-p_x(1)$
	$p_x(2)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$-p_x(1)$	$-p_x(2)$	$-p_x(1)$	$p_x(1)$	$p_x(2)$	$-p_x(2)$
	$p_y(1)$	$p_y(1)$	$p_y(2)$	$-p_y(2)$	$-p_y(1)$	$p_y(2)$	$-p_y(2)$	$-p_y(1)$	$p_y(1)$
	$p_y(2)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$-p_y(1)$	$-p_y(2)$	$p_y(1)$	$-p_y(1)$	$-p_y(2)$	$p_y(2)$
	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$
	$d_{xy}(1)$	$d_{xy}(1)$	$d_{xy}(2)$	$d_{xy}(2)$	$d_{xy}(1)$	$-d_{xy}(2)$	$-d_{xy}(2)$	$-d_{xy}(1)$	$-d_{xy}(1)$
	$d_{xy}(2)$	$d_{xy}(2)$	$d_{xy}(1)$	$d_{xy}(1)$	$d_{xy}(2)$	$-d_{xy}(1)$	$-d_{xy}(1)$	$-d_{xy}(2)$	$-d_{xy}(2)$
	$d_{xz}(1)$	$d_{xz}(1)$	$d_{xz}(2)$	$-d_{xz}(2)$	$-d_{xz}(1)$	$-d_{xz}(2)$	$d_{xz}(2)$	$d_{xz}(1)$	$-d_{xz}(1)$
	$d_{xz}(2)$	$d_{xz}(2)$	$d_{xz}(1)$	$-d_{xz}(1)$	$-d_{xz}(2)$	$-d_{xz}(1)$	$d_{xz}(1)$	$d_{xz}(2)$	$-d_{xz}(2)$
	$d_{yz}(1)$	$d_{yz}(1)$	$d_{yz}(2)$	$-d_{yz}(2)$	$-d_{yz}(1)$	$d_{yz}(2)$	$-d_{yz}(2)$	$-d_{yz}(1)$	$d_{yz}(1)$
	$d_{yz}(2)$	$d_{yz}(2)$	$d_{yz}(1)$	$-d_{yz}(1)$	$-d_{yz}(2)$	$d_{yz}(1)$	$-d_{yz}(1)$	$-d_{yz}(2)$	$d_{yz}(2)$
	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(1)$
	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(2)$
	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$
	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$
N	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(4)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(4)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(4)$	$p_z(1)$	$p_z(4)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$
	$p_z(3)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(4)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(4)$
	$p_z(4)$	$p_z(4)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(4)$	$p_z(3)$
	$p_z(5)$	$p_z(5)$	$p_z(7)$	$p_z(8)$	$p_z(6)$	$p_z(7)$	$p_z(8)$	$p_z(6)$	$p_z(5)$
	$p_z(6)$	$p_z(6)$	$p_z(8)$	$p_z(7)$	$p_z(5)$	$p_z(8)$	$p_z(7)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$
	$p_z(7)$	$p_z(7)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(8)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(8)$	$p_z(7)$
	$p_z(8)$	$p_z(8)$	$p_z(6)$	$p_z(5)$	$p_z(7)$	$p_z(6)$	$p_z(5)$	$p_z(7)$	$p_z(8)$
O	$p_x(1)$	$p_x(1)$	$p_z(1)$	$p_x(2)$	$p_z(2)$	$p_x(2)$	$p_z(1)$	$p_x(1)$	$p_z(2)$
	$p_x(2)$	$p_x(2)$	$p_z(2)$	$p_x(1)$	$p_z(1)$	$p_x(1)$	$p_z(2)$	$p_x(2)$	$p_z(1)$
	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_x(1)$	$p_z(2)$	$p_x(2)$	$p_z(2)$	$p_x(1)$	$p_z(1)$	$p_x(2)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_x(2)$	$p_z(1)$	$p_x(1)$	$p_z(1)$	$p_x(2)$	$p_z(2)$	$p_x(1)$
spurok		30	0	0	2	0	0	14	10

4. táblázat (K_2)

P(g)-k hatása		E	C_3^1	C_3^2	C_2^1	C_2^2	C_2^3
Co	s(1)	s(1)	s(1)	s(1)	s(2)	s(2)	s(2)
	s(2)	s(2)	s(2)	s(2)	s(1)	s(1)	s(1)
	$p_x(1)$	$p_x(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$	$p_x(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$
	$p_x(2)$	$p_x(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$	$p_x(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$
	$p_y(1)$	$p_y(1)$	$-\frac{1}{2}p_y(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$	$-\frac{1}{2}p_y(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$	$p_y(2)$	$-\frac{1}{2}p_y(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$	$-\frac{1}{2}p_y(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$
	$p_y(2)$	$p_y(2)$	$-\frac{1}{2}p_y(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$	$-\frac{1}{2}p_y(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$	$p_y(1)$	$-\frac{1}{2}p_y(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$	$-\frac{1}{2}p_y(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$
	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$
	$d_{xy}(1)$	$d_{xy}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{xy}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$
	$d_{xy}(2)$	$d_{xy}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{xy}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xy}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$
	$d_{xz}(1)$	$d_{xz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$	$d_{xz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$
	$d_{xz}(2)$	$d_{xz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$	$d_{xz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$
	$d_{yz}(1)$	$d_{yz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$	$d_{yz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$
	$d_{yz}(2)$	$d_{yz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$	$d_{yz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{yz}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$
	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$
	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1) - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1) + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$
	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$
	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$
N	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$
	$p_z(3)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$
	$p_z(4)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$
	$p_z(5)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$
	$p_z(6)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$
O	$p_x(1)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$
	$p_x(2)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$
	$p_x(3)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$
	$p_y(1)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$
	$p_y(2)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$
	$p_y(3)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$
	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$-p_z(1)$	$-p_z(3)$	$-p_z(2)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(3)$	$-p_z(3)$	$-p_z(2)$	$-p_z(1)$
	$p_z(3)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$-p_z(2)$	$-p_z(1)$	$-p_z(3)$
spurok		33	0	0	−1	−1	−1

4. táblázat (K_2)

P(q)-k hatása		σ_h	S_3^1	S_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3
Co	$s(1)$	$s(2)$	$s(2)$	$s(2)$	$s(1)$	$s(1)$	$s(1)$
	$s(2)$	$s(1)$	$s(1)$	$s(1)$	$s(2)$	$s(2)$	$s(2)$
	$p_x(1)$	$p_x(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$	$p_x(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$
	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$	$-\frac{1}{2}p_x(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(1)$	$p_x(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$	$-\frac{1}{2}p_x(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_y(2)$
	$p_y(1)$	$-p_y(2)$	$\frac{1}{2}p_y(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$	$\frac{1}{2}p_y(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$	$-p_y(1)$	$\frac{1}{2}p_y(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$	$\frac{1}{2}p_y(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$
	$p_y(2)$	$-p_y(1)$	$\frac{1}{2}p_y(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$	$\frac{1}{2}p_y(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(1)$	$-p_y(2)$	$\frac{1}{2}p_y(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$	$\frac{1}{2}p_y(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}p_x(2)$
	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$
	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(2)$
	$d_{xy}(1)$	$-d_{xy}(2)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$	$-d_{xy}(1)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$
	$d_{xy}(2)$	$-d_{xy}(1)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(1)$	$-d_{xy}(2)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$	$\frac{1}{2}d_{xy}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2}(2)$
	$d_{xz}(1)$	$d_{xz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$	$d_{xz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$
	$d_{xz}(2)$	$d_{xz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(1)$	$d_{xz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{xz}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{yz}(2)$
	$d_{yz}(1)$	$-d_{yz}(2)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$	$-d_{yz}(1)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$
	$d_{yz}(2)$	$-d_{yz}(1)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(1)$	$-d_{yz}(2)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$	$\frac{1}{2}d_{yz}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xz}(2)$
	$d_{x^2-y^2}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$
	$d_{x^2-y^2}(2)$	$d_{x^2-y^2}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(1)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(1)$	$d_{x^2-y^2}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2)+\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}(2)-\frac{\sqrt{3}}{2}d_{xy}(2)$
	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$
	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(1)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$	$d_{z^2}(2)$
N	$p_z(1)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$
	$p_z(2)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$
	$p_z(3)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$
	$p_z(4)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$
	$p_z(5)$	$p_z(2)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$	$p_z(5)$
	$p_z(6)$	$p_z(3)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$p_z(5)$	$p_z(6)$	$p_z(4)$
O	$p_x(1)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$
	$p_x(2)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$
	$p_x(3)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$
	$p_y(1)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$
	$p_y(2)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$p_x(3)$	$p_y(3)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$
	$p_y(3)$	$p_x(3)$	$p_x(2)$	$p_x(1)$	$p_y(2)$	$p_y(1)$	$p_y(3)$
	$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$-p_z(1)$	$-p_z(3)$	$-p_z(2)$
	$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$p_z(3)$	$-p_z(3)$	$-p_z(2)$	$-p_z(1)$
	$p_z(3)$	$p_z(3)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$-p_z(2)$	$-p_z(1)$	$-p_z(3)$
spurok		3	0	0	9	9	9

szimmetrikus, H-ra és a megfelelő szimmetriacsoportra alkalmazhatók 2.2.-ben megismert általános eredményeink. Mint láttuk, a kiredukálás első lépését a teljesen reducibilis mátrixelőállitás kiredukálása képezi, amelyet a (2.1.9.) formula alapján kezdhetünk el. Ha a mátrixelőállitásokat is L-lel ill. a karaktertáblázatokban használt jelekkel jelöljük, akkor az alterekben elért L_{30} ill. L_{33} teljesen reducibilis előállitások kiredukálásából a következő eredmények nyerhetők:

$$L_{30} = 7A_{1g}+7B_{1u}+4B_{2g}+4B_{3u}+3B_{2u}+3B_{3g}+B_{1g}+A_{1u}\,, \qquad (3.4.1.)$$

$$L_{33} = 6E' + 5E'' + 5A_1' + 5A_2' + A_2' \qquad (3.4.2.)$$

Az irreducibilis altereket kifeszitő bázisokat (2.2.6.) és (2.2.7.) formulák alkalmazásával lehet meghatározni, ezeket az 5. ill. 6. táblázatok tartalmazzák. A továbbiakban ezen uj bázisfüggvények lineárkombinációjával fogjuk a komplexek molekulapályáit előállitani.

4.§. A SAJÁTÉRTÉKPROBLÉMÁK MEGOLDÁSA

Ha a kiredukálással nyert 5. ill. 6. táblázatokban szereplő függvényekből alkotjuk meg a komplexek molekulapályáit, akkor az (1.2.3.) szekuláris determináns a 2.2.-ben mondottaknak megfelelően alacsonyabbrendü determinánsok szorzatára esik szét. Részletesebben, a K_1-hez tartozó szekuláris determináns a (3.4.1.) felbontásnak megfelelően két heted-, két negyed-, két harmad- és két elsőrendü, a K_2-höz tartozó szekuláris determináns pedig a (3.4.2.) felbontásnak megfelelően egy

5. táblázat (K_1)

	Co	O	N
A_{1g}	$d_{z^2}(1)+d_{z^2}(2)$ $d_{x^2-y^2}(1)+d_{x^2-y^2}(2)$ $s(1)+s(2)$ $p_z(1)+p_z(2)$	$p_x(1)+p_x(2)+p_z(1)+p_z(2)$	$p_z(1)+p_z(2)+p_z(3)+p_z(4)$ $p_z(5)+p_z(6)+p_z(7)+p_z(8)$
A_{1u}	$d_{xy}(1)+d_{xy}(2)$		
B_{1g}	$d_{xy}(1)-d_{xy}(2)$		
B_{1u}	$d_{z^2}(1)-d_{z^2}(2)$ $d_{x^2-y^2}(1)-d_{x^2-y^2}(2)$ $s(1)-s(2)$ $p_z(1)-p_z(2)$	$p_x(1)-p_x(2)-p_z(1)+p_z(2)$	$p_z(1)+p_z(2)-p_z(3)-p_z(4)$ $p_z(5)+p_z(6)-p_z(7)-p_z(8)$
B_{2g}	$d_{xz}(1)-d_{xz}(2)$ $p_x(1)-p_x(2)$	$p_x(1)+p_x(2)-p_z(1)-p_z(2)$	$p_z(1)-p_z(2)+p_z(3)-p_z(4)$
B_{2u}	$d_{yz}(1)-d_{yz}(2)$ $p_y(1)-p_y(2)$		$p_z(5)-p_z(6)-p_z(7)+p_z(8)$
B_{3g}	$d_{yz}(1)+d_{yz}(2)$ $p_y(1)+p_y(2)$		$p_z(5)-p_z(6)+p_z(7)-p_z(8)$
B_{3u}	$d_{xz}(1)+d_{xz}(2)$ $p_x(1)+p_x(2)$	$p_x(1)-p_x(2)+p_z(1)-p_z(2)$	$p_z(1)-p_z(2)-p_z(3)+p_z(4)$

6. táblázat (K_2)

	Co	O	N
A_1'	$d_{z^2}(1)+d_{z^2}(2)$ $s(1)+s(2)$ $p_z(1)+p_z(2)$	$p_x(1)+p_y(1)+p_x(2)+$ $+p_y(2)+p_x(3)+p_y(3)$	$p_z(1)+p_z(2)+p_z(3)+$ $+p_z(4)+p_z(5)+p_z(6)$
A_2'		$p_z(1)+p_z(2)+p_z(3)$	
A_2''	$d_{z^2}(1)-d_{z^2}(2)$ $s(1)-s(2)$ $p_z(1)-p_z(2)$	$p_x(1)+p_x(2)+p_x(3)-$ $-p_y(1)-p_y(2)-p_y(3)$	$p_z(1)+p_z(2)+p_z(3)-$ $-p_z(4)-p_z(5)-p_z(6)$
E'	$d_{x^2-y^2}(1)+d_{x^2-y^2}(2)$ $d_{xz}(1)+d_{xz}(2)$ $p_x(1)+p_x(2)$	$2p_x(1)+2p_y(1)-p_x(2)-$ $-p_y(2)-p_x(3)-p_y(3)$ $p_z(2)-p_z(3)$	$2p_z(1)+2p_z(4)-p_z(2)-$ $-p_z(3)-p_z(5)-p_z(6)$
	$d_{xy}(1)-d_{xy}(2)$ $d_{yz}(2)-d_{yz}(1)$ $p_y(2)-p_y(1)$	$p_x(2)+p_y(2)-p_x(3)-p_y(3)$ $p_z(2)+p_z(3)-2p_z(1)$	$p_z(3)+p_z(6)-p_z(2)-p_z(5)$
E''	$d_{xy}(1)+d_{xy}(2)$ $d_{yz}(1)+d_{yz}(2)$ $p_y(1)+p_y(2)$	$p_x(2)+p_y(3)-p_y(2)-p_x(3)$	$p_z(2)+p_z(6)-p_z(3)-p_z(5)$
	$d_{x^2-y^2}(2)-d_{x^2-y^2}(1)$ $d_{xz}(1)-d_{xz}(2)$ $p_x(1)-p_x(2)$	$2p_y(1)-2p_x(1)+p_x(2)+$ $+p_x(3)-p_y(2)-p_y(3)$	$2p_z(1)-2p_z(4)+p_z(5)+$ $+p_z(6)-p_z(2)-p_z(3)$

hatod-, három ötöd- és egy elsőrendü determinánsszorzataként áll elő. A további feladatot a bennük szereplő integrálok kiszámitása képezi.

4.1. Az átfedési integrálok kiszámitása

A 3.2. pontban mondottaknak megfelelően a molekulapályákat Slater-tipusu atomi pályákból épitjük fel. A Slater-függvények [8]

$$R(r) = r^{n-1} \cdot e^{-\frac{Z-\sigma}{n a_0} \cdot r} \qquad (4.1.1.)$$

radiális eloszlásában Z az illető atom rendszámát, σ a zárt héjakon lévő elektronoknak a mag potenciálterét leárnyékoló hatását jellemző árnyékolási tényezőt, n az u.n. effektiv főkvantumszámot, a_0 pedig az atomi hosszegységet jelenti. A $Z_e \equiv Z - \sigma$ mennyiség, az u.n. effektiv magtöltés értéke [9] a Co (III) ion 3d pályájára 7,25, a 4s,4p pályákra 5,10; az N-atom 2p pályájára 3,90; az O-atom 2p pályájára pedig 4,55. Az n effektiv főkvantumszám értéke 1,2,3,4,5 főkvantumszám mellett rendre 1, 2, 3, 3,7 , 4. A 3.2. pontban mondottak alapján könnyen belátható, hogy mindkét komplexben a Co-ionok középpontjainak távolsága 2,6587 Å. A ligand-ligand kölcsönhatásokat azok kicsinysége miatt figyelmen kivül hagyjuk. A fenti adatok ismeretében a szekuláris determinánsok felirhatók, amelyekben 5. ill. 6. táblázatbeli függvényekből képezett S_{ij} és H_{ij} tipusu integrálok lépnek fel. Tekintettel arra, hogy az 5. ill. 6. táblázatban szereplő függvények Slater-függvények

lineárkombinációi, az S_{ij} átfedési integrálok kiszámitása Slater-függvényekből alkotott átfedések kiszámitására vezetődik vissza. Ez utóbbi integrálok kiszámitása, ha az integrálban szereplő mindkét Slater-függvény effektiv főkvantumszáma egész, elliptikus koordinákban, ha azonban az egyik függvény effektiv főkvantumszáma tört (n=3,7), de a másik egész effektiv főkvantumszámu, akkor kétcentrumu koordinátákban lehetséges. Ezek az integrálok lényegében tabellázva vannak [10].

Az előbbi integrálok mellett mindkét komplexnél fellépnek olyan integrálok is, amelyekben mindkét Slater-függvény effektiv főkvantumszáma tört. Ez az eset a centrális ionok (4s, 4s), (4p, 4p), (4s, 4p) átfedéseiben fordul elő. Az ilyen tipusu átfedések kiszámitása az előző módszerrel nem lehetséges, ezért ezeknek az átfedéseknek a kiszámitására közelitő módszert kellett megadni. Evégből a 3,7 effektiv főkvantumszámu 4s, 4p atomi pályákat egész effektiv főkvantumszámu Slater-függvények lineárkombinációja alakjában állitottuk elő, s a lineárkombinációs együtthatókat abból a feltételből határoztuk meg, hogy a közelitő függvény és a 4s, 4p Slater-függvény különbségének négyzetintegrálja minimális legyen. Ha a 4s, 4p atomi pályák radiális részét az

$$R_k(r) = (a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4) \cdot e^{-\alpha r}$$

függvénnyel közelitjük, (ahol $\alpha \equiv {}^{Ze}/_{na_0}$) akkor az

$$\int_0^\infty [r^{2,7} - (a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4)]^2 \cdot e^{-2\alpha r} r^2 \, dr = \min.$$

feltételből a lineárkombinációs együtthatók értékére a következőket lehet nyerni:

a_1 = -0,047 530

a_2 = 0,360 146

a_3 = 0,728 295

a_4 = -0,041 617

A közelités mértékére következtetni lehet pl. oly módon, hogy ezzel a közelitő függvénnyel egzaktul is kiszámitható átfedést határozunk meg. Ilyen vizsgálatokból az adódott, hogy a közelités a komplexekben előforduló kötéstávolságok értékeinél négy értékes jegynél nem rosszabb, sőt (4s, $2p^6$) tipusu átfedés esetén - α = 2,6 és R = 1,9231 Å mellett - a közelitő függvénnyel nyert (0,398 686) érték a közvetlenül számitott (0,398 685) értékkel még jobban megegyezett.

Az 5. ill. 6. táblázatbeli függvényekből képezett átfedési integrálok értékei a következők:

K_1	A_{1g}	B_{1u}
S_{13}	0,045 31	-0,070 81
S_{14}	-0,070 36	0,114 71
S_{15}	0,120 28	0,025 24
S_{16}	0,052 40	0,054 66
S_{17}	-0,104 81	-0,109 33
S_{25}	0,042 31	-0,127 67
S_{26}	0,092 55	0,092 77
S_{27}	-0,185 11	-0,185 55
S_{34}	-0,298 13	0,698 08
S_{35}	0,155 75	-0,233 33
S_{36}	0,205 56	0,307 96
S_{37}	0,205 56	0,307 96
S_{45}	-0,251 66	0,078 78
S_{46}	0,185 65	0,290 17

K_1	B_{2g}	B_{3u}
S_{12}	0,062 96	-0,048 75
S_{13}	0,171 52	-0,168 30
S_{14}	0,187 10	0,183 60
S_{23}	-0,342 22	0,054 09
S_{24}	0,252 46	0,199 20
	B_{2u}	B_{3g}
S_{12}	-0,048 75	0,062 96
S_{23}	0,281 71	0,357 03

K_2	A'_1	A''_2
S_{12}	0,045 31	-0,070 81
S_{13}	-0,070 36	0,114 71
S_{14}	0,147 31	-0,030 92
S_{15}	0,064 18	0,066 95
S_{23}	-0,298 13	0,698 08
S_{24}	0,190 75	0,285 77
S_{25}	0,251 76	0,377 18
S_{34}	-0,308 22	-0,096 49
S_{35}	0,227 38	0,355 38
	E'	E''
S_{14}	-0,018 32	-0,055 28
S_{15}	0,036 83	0,040 17
S_{16}	-0,040 08	-
S_{23}	-0,048 75	0,062 96
S_{24}	0,145 75	-0,148 54
S_{25}	0,073 06	0,162 04
S_{26}	0,159 00	-
S_{34}	-0,046 84	0,296 37
S_{35}	-0,187 01	0,218 64
S_{36}	0,172 51	-

A táblázatban nem szereplő integrálok közül minden i-re $S_{ii} = 1$, a többi integrál pedig zérus.

4.2. H_{ij} tipusu integrálok kiszámitása

Az uj bázisfüggvényekből képezett H_{ij} tipusu integrálok kiszámitására Wolfsberg és Helmholtz atomi pályák átfedéseire vonatkozó

$$h_{ij} = 0,5 \cdot F_x s_{ij} (h_{ii} + h_{jj}) \qquad (4.2.1.)$$

félempirikus közelitő formuláját [11] használjuk fel, amelyben s_{ij} a megfelelő Slater-féle atomi pályákból alkotott átfedési integrál, F_x variációs paraméter, h_{ii} ill. h_{jj} pedig a megfelelő atomi pályához tartozó ionizációs energia. A számitásokban az ionizációs energiára a Co 4s pályája esetén -7,84 eV, 4p pályája esetén -4,08 eV, 3d pályája esetén -9,38 eV [12]; az N 2p pályája esetén -13,81 eV; végül az O $2p_\sigma$ tipusu pályája esetén -11,24 eV, $2p_\pi$ pályája esetén pedig -10,54 eV [13] értéket veszünk figyelembe. Az F_x variációs paraméter értéke σ tipusu kötésekre 2,20, π tipusu kötésekre pedig 2,65 [9]. Ezeket figyelembevéve a H_{ij} tipusu integrálok értékeire az alábbiak nyerhetők:

K_1	A_{1g}	B_{1u}
H_{11}	- 9,836	- 8,884
H_{22}	- 9,417	- 9,343
H_{33}	-10,448	- 1,986
H_{44}	- 5,526	- 0,548
H_{55}	-11,24	-11,24
H_{66}	-13,81	-13,81
H_{77}	-13,81	-13,81

K_1	A_{1g}	B_{1u}
H_{13}	- 0,858 3	1,341 4
H_{14}	1,041 7	- 1,698
H_{15}	- 2,996	- 0,852 3
H_{16}	- 1,336 8	- 1,394 5
H_{17}	2,673 6	2,789
H_{25}	- 0,801 9	3,054
H_{26}	- 2,361	- 2,367
H_{27}	4,722	4,733
H_{34}	3,909	- 9,153
H_{35}	- 3,269	4,897
H_{36}	- 4,985	- 7,334
H_{37}	- 4,895	- 7,334
H_{45}	4,494	- 0,931 4
H_{46}	- 3,653	- 5,710

	B_{2g}	B_{3u}
H_{11}	- 9,082	- 9,667
H_{22}	- 2,040	- 5,350
H_{33}	-11,24	-11,24
H_{44}	-13,81	-13,81
H_{12}	- 1,123	0,869 4
H_{13}	- 3,890	3,817
H_{14}	- 4,773	- 4,683
H_{23}	6,112	- 0,639 4
H_{24}	- 4,968	- 3,920

	B_{2u}	B_{3g}
H_{11}	- 9,667	- 9,082
H_{22}	- 5,350	- 2,040
H_{33}	-13,81	-13,81
H_{12}	0,869 4	- 1,123
H_{23}	- 5,544	- 7,026

K_1	B_{1g}	A_{1u}
H_{11}	- 9,417	- 9,343

K_2	A'_1	A''_2
H_{11}	- 9,836	- 8,884
H_{22}	-10,448	- 1,986
H_{33}	- 5,526	- 0,548
H_{44}	-11,24	-11,24
H_{55}	-13,81	-13,81
H_{12}	- 0,858 3	1,341 4
H_{13}	1,041 7	- 1,698
H_{14}	- 3,670	1,043 9
H_{15}	- 1,637	- 1,708
H_{23}	3,909	- 9,153
H_{24}	- 4,003	- 5,998
H_{25}	- 5,996	- 8,982
H_{34}	55,505	1,140 7
H_{35}	- 4,474	- 6,993

	E'	E''
H_{11}	- 9,417	- 9,343
H_{22}	- 9,667	- 9,082
H_{33}	- 5,350	- 2,040
H_{44}	-11,24	-11,24
H_{55}	-10,54	-13,81
H_{66}	-13,81	-
H_{14}	0,347 2	+ 1,322 5
H_{15}	- 0,972 1	- 1,024 8
H_{16}	1,022 3	-
H_{23}	0,869 4	- 1,122 9
H_{24}	- 3,306	3,369
H_{25}	- 1,928	- 4,133

K_1	E'	E''
H_{26}	- 4,056	-
H_{34}	0,553 7	- 5,293
H_{35}	3,623	- 4,302
H_{36}	- 3,395	-
	A_2^1	
H_{11}	-10,54	

A táblázatban nem szereplő integrálok zérusok.

4.3. Elektronenergiák

A 4.1. és 4.2. pontban megadott S_{ij} és H_{ij} integrálokkal felirt szekuláris determinánsokból az elektronenergiák meghatározására K_1-nél két heted-, két negyed-, két harmad- és két elsőfoku, a K_2 komplexnél pedig egy hatod-, három ötöd- és egy elsőfoku algebrai egyenlet nyerhető, amelyek gyökei közvetlenül a molekulapályákhoz tartozó energiákat adják. Ezek a következők:

K_1

A_{1g}	B_{1u}
- 0,259	+59,168
- 6,004	- 1,417
- 6,766	- 5,905
- 9,275	- 8,328
-12,622	-12,160
-14,883	-14,794
-15,331	-15,207

B_{1g}	A_{1u}
- 9,417	- 9,343

B_{2g}	B_{3u}
+ 3,94	- 3,24
- 6,02	- 6,84
-12,26	-12,65
-14,72	-15,25

B_{2u}	B_{3g}
- 3,25	+ 1,881
- 9,70	- 9,11
-14,09	-14,14

K_2

A_1' . A_2''	E' . E''
1,158 . +49,096	- 3,091 . + 2,310
- 5,772 . - 0,3149	- 6,724 . - 6,523
- 9,470 . - 8,472	- 9,193 . - 9,297
-12,881 . -11,920	-11,156 . -12,165
-15,199 . -14,923	-12,076 . -14,568
A_2'	-14,603 .
-10,54	

Az adatok eV-ban értendők.

4.4. Elektronátmenetek

A 3.2. pontban figyelembevett 36-36 elektron a 4.3. pontban megadott energianivókat a Pauli-elvnek megfelelően töltik be. Az E'-höz és E''-höz tartozó - kétszeresen degenerált - energiaállapotokban ennek megfelelően négy-négy, a többi energiaállapotban pedig két-két ellentétes spinü elektron foglal helyet. Ennek ismeretében a komplexionok spektrumait oly módon származtathatjuk, hogy az elektronok megengedett kvantumátmeneteihez tartozó frekvenciákat, vagy hullámszámokat a Bohr-féle frekvenciafeltétel alapján kiszámitjuk. A kvantumátmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályok a következők [14]:

K_1

$A_{1g} \longleftrightarrow B_{1u}$	$A_{1u} \longleftrightarrow B_{2g}$	$B_{1g} \longleftrightarrow B_{2u}$
$A_{1g} \longleftrightarrow B_{2u}$	$A_{1u} \longleftrightarrow B_{3g}$	$B_{2u} \longleftrightarrow B_{3g}$
$A_{1g} \longleftrightarrow B_{3u}$	$B_{2g} \longleftrightarrow B_{3u}$	$B_{1u} \longleftrightarrow B_{3g}$
$A_{1u} \longleftrightarrow B_{1g}$	$B_{1g} \longleftrightarrow B_{3u}$	$B_{1u} \longleftrightarrow B_{2g}$

K_2		
$A_1' \leftrightarrow A_2''$	$A_2' \leftrightarrow E'$	$E' \leftrightarrow E'$
	$A_2'' \leftrightarrow E''$	
$A_1' \leftrightarrow E'$	$E'' \leftrightarrow E''$	$E' \leftrightarrow E''$

A kiválasztási szabályokat figyelembevéve a megengedett elektronátmenetekhez tartozó hullámszámok cm^{-1}-ben a következők:

K_1			
12 603	29 820	49 669	63 400
18 622	43 520	49 781	63 578
18 751	43 730	49 862	64 772
19 646	46 651	51 274	64 893
20 816	47 280	53 493	65 103
23 672	47 474	53 622	65 240
25 859	48 611	54 195	66 442
26 787	48 692	59 092	68 104
27 190	49 539	62 069	68 451

K_2			
839	23 979	43 545	50 863
2 235	29 756	43 650	51 468
6 656	29 796	43 900	54 275
8 052	30 789	44 803	60 101
10 868	35 573	45 521	63 288
15 838	35 759	48 458	63 570
20 760	37 380	49 184	64 909
22 155	43 181	49 604	65 071
22 381	43 367	49 676	65 192
23 261	43 440	50 072	67 774

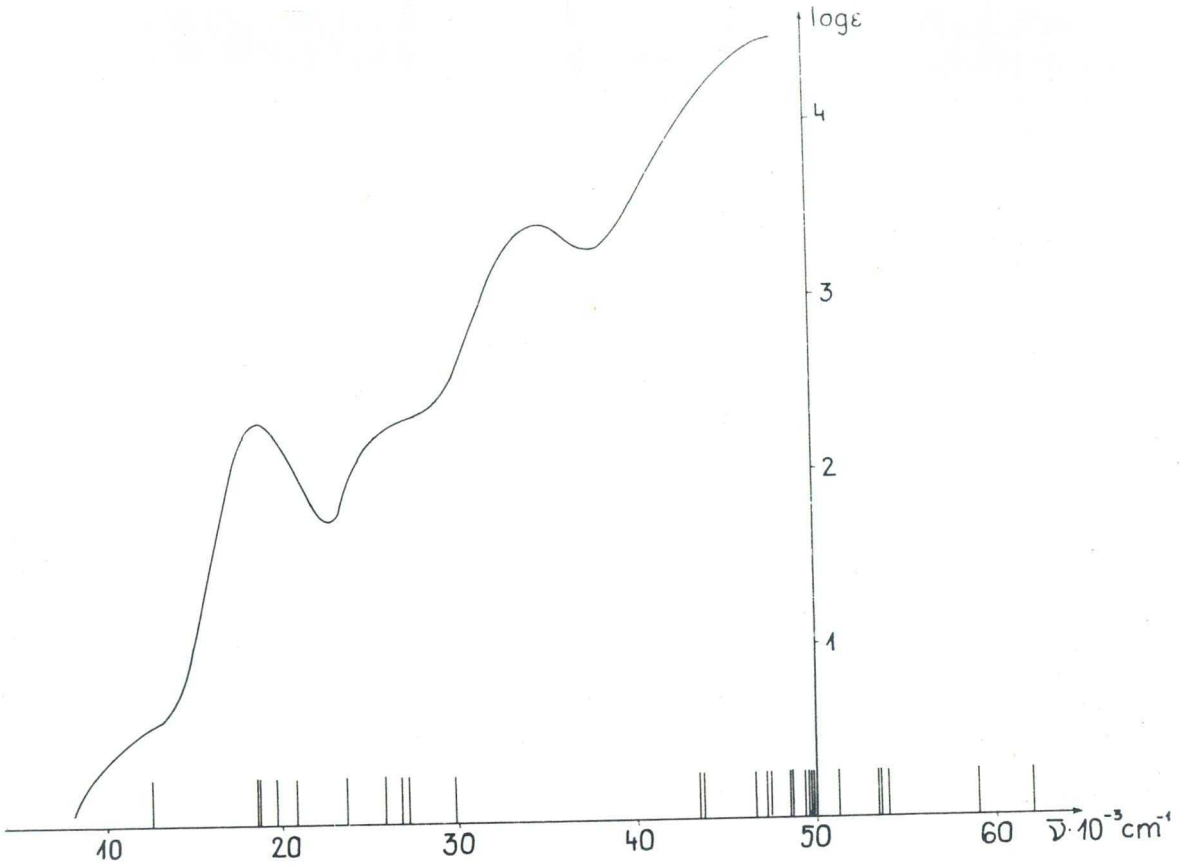
A táblázatokban csak a 70 000 cm^{-1}-nél kisebb hullámszámokat tüntettük fel.

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

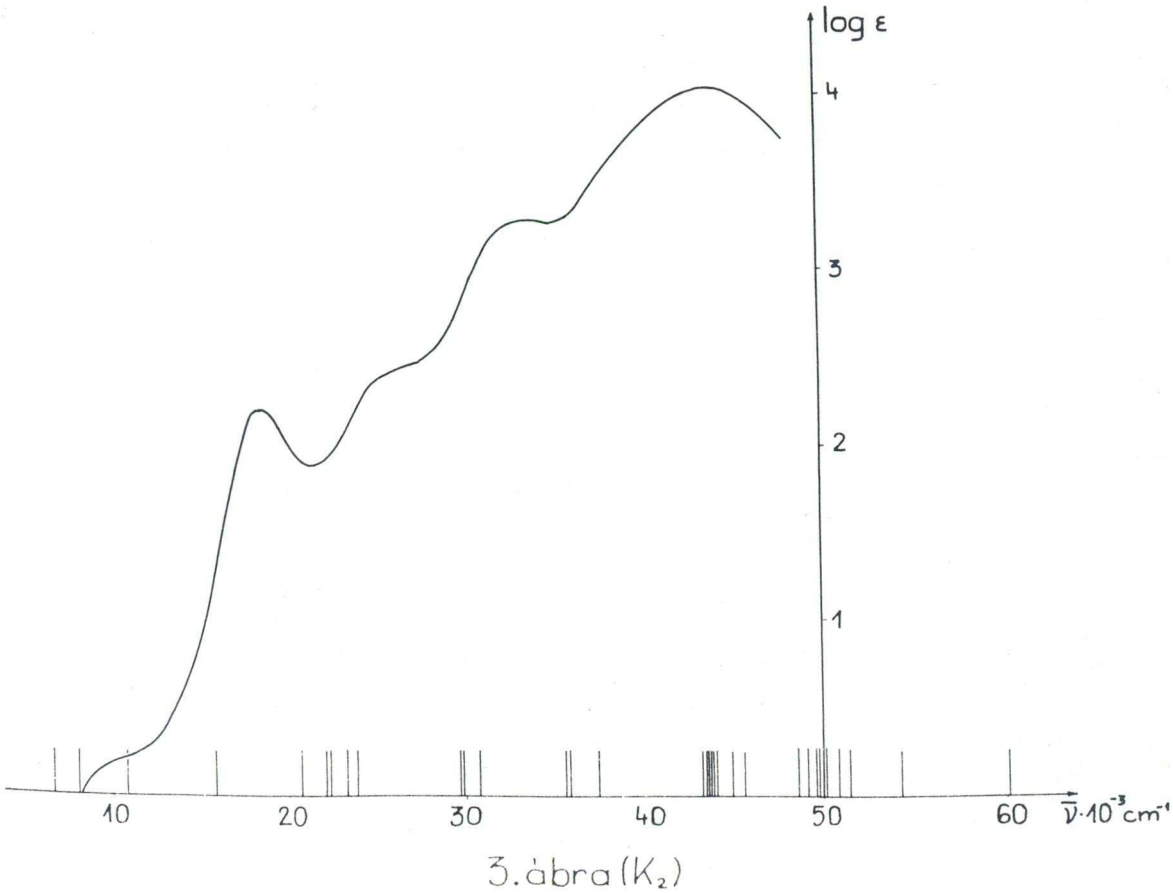
A hullámszámokra kapott eredmények alkalmasak arra, hogy számitásainkat a tapasztalattal összehasonlitsuk. A komplexionok kloridjainak vizes oldataira nyert abszorpciós görbéivel (2. ill. 3. ábra, itt ε a moláris dekadikus extinkciókoefficiens) [15] való összehasonlitás azt mutatja, hogy a számitott eredmények a tapasztalati eredményekkel lényegében összhangban vannak. Mind a kisérleti, mind az elméleti eredmények szerint mindkét komplex vegyület a 10-50 000 cm^{-1} hullámszámintervallumba eső fényt gyakorlatilag teljesen abszorbeálja.

Az eredmények tapasztalattal való egyezése azonban K_1-nél nem tekinthető kielégitőnek. Itt egyrészről a számitott spektrumvonalak a kisérletileg meghatározott vonalakhoz viszonyitva igen erősen eltolódnak a nagyobb hullámszámok felé, másrészről a maximum és minimum helyek egyezése sem megfelelő. Az egyezés különösen az elméletileg nyert 30-43 000 cm^{-1} hullámszámtartományban rossz. A K_2-re kapott eredmények kielégitőnek tekinthetők. Itt a spektrumvonalak eltolódása (kb. 2-4 000 cm^{-1}) nem tulságosan nagy, továbbá a maximum és minimumhelyek azonositása is elég jó közelitésben lehetséges. Ezektől az eltérésektől eltekintve azt lehet mondani, hogy az alkalmazott módszer alapján a komplexekre lényegében elfogadható eredmények nyerhetők.

A kisérleti eredményektől való eltérésnek számos oka van. Egyrészt az alkalmazott LCAO-MO módszer sem egzakt,



2. ábra (K_1)



3. ábra (K_2)

másrészt a komplexekre vonatkozó - 3.2. pontban tett - feltevések, továbbá az ionizációs energiák - 4.2. pontbeli - értékei sem tekinthetők a valóságos viszonyok jó közelitéseinek. Hogy az elméletileg nyert eredmények tapasztalattal való egyezése nem lehet a legjobb, arra már a 4.3. pontban kapott eredményekből is következtetni lehet, ugyanis az ott kapott pozitiv - de főként a B_{1u}-hoz tartozó +59,168 eV és az A''_2-höz tartozó +49,096 eV - energiák már eleve erre mutatnak. Ezekből a tulságosan nagy energiaeltolódásokból viszont arra lehet következtetni, hogy egyrészt az S_{ij} átfedési integrálok - következésképpen a kiszámitásuknál felhasznált, s elsősorban is az ionsugarakra vonatkozó adatok - nem elég pontosak, másrészt a H_{ij} integrálok kiszámitására alkalmazott (4.2.1.) Wolfsberg-Helmholtz-féle formula - legalább is az F_x paraméter felhasznált értékei mellett - rossz közelités. Ez utóbbi következtetést indokolja az is, hogy az energiaértékek az F_x paramétertől elég erősen függenek, mégpedig a vizsgálatok szerint F_x növekedésével egyre magasabb, ill. nagyobb számu pozitiv energiaérték adódik. A kisérleti és elméleti eredmények közötti eltérést azonban - bár elsősorban az előbbiek következménye - a számitásoknál alkalmazott közelitő módszer egészének kell tulajdonitanunk.

Az elmondottak egyuttal több lehetőséget adnak a kisérleti és elméleti eredmények egyezésének a megjavitására. Az egyik - legközelfekvőbb - lehetőség az, hogy - a sajátértékproblémákat továbbra is a komplexionok 3.2.-ben

megadott modelljei alapján tárgyalva - a H_{ij} integrálokat a (4.2.1.) Wolfsberg-Helmholtz-formula alkalmazása helyett egzaktul kiszámitjuk. Egy másik lehetőség az alkalmazott modellek módositásában van, amelyhez azonban a komplexionok szerkezetére vonatkozó pontosabb kisérleti adatokra van szükség. Ezek a kisérleti adatok a dolgozat témájának kiválasztásánál nem álltak rendelkezésünkre. Végül az eredmények javulását várhatjuk további atomi pályák, valamint az elektronok közötti kölcsönhatások figyelembevételétől is. Tekintettel azonban arra, hogy a H_{ij} integrálok egzakt kiszámitása, valamint további atomi pályák, és az elektronok közötti kölcsönhatások figyelembevétele az elvégzendő számitásokat - a dolgozatban alkalmazott közelitéshez viszonyitva - jelentős mértékben megnövelik (amellyel számos esetben nem jár együtt az eredmények kivánt mértékü javulása), molekuláris problémák tárgyalásánál többnyire megelégszünk a dolgozatban alkalmazott közelités alapján nyerhető eredményekkel.

Ezen a helyen mondok őszinte köszönetet dr. H o r v á t h J á n o s tanszékvezető docensnek, akinek ösztönzése és munkám iránti állandó érdeklődése, továbbá a szekuláris egyenletek gyökeinek meghatározásához, és a disszertáció összeállitásához nyujtott segitsége nagy erőforrást jelentett e dolgozat elkészülése során.

Hálás köszönettel tartozom dr. G i l d e F e r e n c docensnek, aki a disszertáció témájának kiválasztásától a számitások befejezéséig értékes tanácsaival, a felvetődött problémák megoldásához nyujtott állandó segitségével, továbbá a disszertáció összeállitása során tett észrevételeivel munkám közvetlen irányitója és segitője volt.

Köszönetet mondok dr. T ó t h I m r énak, a KFKI Matematikai Osztály osztályvezető helyettesének, aki a szekuláris egyenletek programozását elvégezte, és dr. J á n o s s y L a j o s akadémikusnak, a KFKI igazgatójának, aki engedélyezte, hogy a Matematikai Osztály a programot a KFKI elektronikus számológépén lefuttassa.

IRODALOM

[1] Rédei L.: Algebra I. (Akadémiai Kiadó, Bp. 1954)

[2] Wigner, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung (Vieweg, Braunschweig, 1931)

[3] Van der Waerden, B.L.: Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik (Springer, Berlin, 1932)

[4] Szabó Z.: Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából (Tankönyvkiadó, Bp. 1959)

[5] Pauling,L.: The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, New York, 1939)

[6] Eyring,H., J. Walter, G.E. Kimball: Quantum Chemistry (Wiley, London, 1944)

[7] Herzberg, G.: Molekula-szinképek és molekula-szerkezet II. (Akadémiai Kiadó, Bp. 1959)

[8] Hartmann, H.: Theorie der Chemischen Bindung (Springer, Berlin, 1954)

[9] Gilde, F.: Disszertáció, Szeged, 1958

[10] Pearson, K.: Tables of the Incomplete Γ-Function (London, 1922)

[11] Wolfsberg, H., L. Helmholtz: J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)

[12] Landolt, Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Atom und Molekularphysik I. (Springer, Berlin,1954)

[13] Mulliken, R.S.: J. Chem. Phys. 2, 792 (1934)

[14] Maráz V.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 8, 3 (1962)

[15] Császár J.: Magánközlemény