**Mariusz Radoń**

# Zastosowanie symetrii, metody PPP i mieszania konfiguracji (CI 1) do obliczania widm elektronowych wybranych połączeń organicznych o sprzężonym układzie wiązań $\pi$

Praca wykonana w ramach Studiów Matematyczno Przyrodniczych
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
pod kierunkiem prof. dr hab. Ewy Brocławik

Kraków 2003

## Streszczenie

W pracy przedstawiono konstrukcję pojęciową i numeryczną prowadzącą do programu komputerowego obliczającego widmo elektronowe połączeń organicznych, do których można zastosować przybliżenie π-elektronowe, w ramach metody SCF LCAO MO PPP z końcowym CI 1. Wykorzystano w tym celu znane rezultaty z teorii grup. Obliczanie widma składa się z trzech etapów: analizy symetrii i znalezienia orbitali symetrii badanej cząsteczki, wyznaczenia orbitali molekularnych przez iteracyjne rozwiązywanie równań metody LCAO MO (w ramach metody Parisera, Parra i Pople'a) w bazie orbitali symetrii i wreszcie obliczenia energii stanów jednokrotnie wzbudzonych (singletów i trypletów) względem stanu podstawowego. Porównano wartości obliczone z rzeczywistym widmem szeregu połączeń uzyskując zadowalające wyniki.

Implementacja symetrii cząsteczek i generowania orbitali symetrii jest dostosowana do geometrycznych konsekwencji płaskiej budowy rozważanych cząsteczek oraz specyficznych własności występującej w tym przybliżeniu bazy orbitali atomowych. Natomiast stosowany sposób otrzymywania termów symetrii z obliczonych orbitali molekularnych może mieć charakter ogólny (w ramach przybliżenia Hartree-Focka).

Uzupełnieniem pracy jest kod źródłowy omawianego programu (w języku FORTRAN 90).

# 0. Wstęp

## *0.1. Cel i obiekt obliczeń*

Celem obliczeń jest teoretyczna interpretacja widma elektronowego płaskich cząsteczek organicznych o sprzężonym układzie wiązań π. Do molekuł tego typu można z powodzeniem stosować przybliżenie π-elektronowe, w szczególności metodę Parisera, Parra i Pople'a. Metoda ta ma dziś znaczenie już wyłącznie historyczne i została zupełnie wyparta przez doskonalsze metody półempiryczne, jak i obliczenia *ab initio*. Mimo to w odniesieniu do rozważanej klasy połączeń jest do przyjęcia, jeśli chodzi o wyniki, a bezkonkurencyjna, jeśli idzie o szybkość obliczeń. Jej największą wadą, która jednak nie zaprzepaściła przynajmniej części obliczeń, jest konieczność znajomości geometrii molekuł, co jest szczególnie trudne w przypadku związków heterocyklicznych. W metodzie PPP nie ma dostępu do całkowitej energii układu i ewentualną optymalizację geometrii można by prowadzić wyłącznie w oparciu o rzędy wiązań.

Stosunkowo duża prostota samej metody PPP umożliwia poświęcenie większej uwagi sprawą ogólnym związanym z zastosowaniem symetrii (orbitale symetrii, termy symetrii) oraz z mieszaniem konfiguracji.

Drogą do rozwiązania postawionego zagadnienia było napisanie od podstaw programu realizującego konieczne obliczenia, a przed nimi – analizę symetrii cząsteczki. Jego kod źródłowy (w języku FORTRAN 90) znajduje się na dyskietce dołączonej do niniejszej pracy.

## *0.2. Struktura programu*

Program składa się z wielu modułów. Ich podział przedstawiono poniżej (wytłuszczono moduły „wysokopoziomowe", odwołujące się do procedur zdefiniowanych w pozostałych modułach):

- UTIL – różne procedury pomocnicze, głównie wejścia i wyjścia.
- MATH - operacje matematyczne (diagonalizacja macierzy, wyznacznik itd.)
- MOLECULE – definiuje typ implementujący cząsteczkę
- MOLSYM – implementuje symetrię molekuły
- ORBSYM – generowanie orbitali symetrii
- **SYMMETRY – pełna analiza symetrii**
- ORBITALS – ogólne operacje przybliżenia Hartree-Focka (obliczanie macierzy ładunków i rzędów wiązań, diagonalizacja operatora Hartree-Focka).
- HUCKEL, PPP – moduły realizujące przybliżenie Hückla i PPP
- **SCFLCAO – wyznaczanie orbitali molekularnych**
- TERMS – procedury znajdowania termów symetrii oraz używane w metodzie CI 1.
- **CI1 – wyznaczanie termów molekularnych**
- ***MAIN – program główny.***

# 1. Analiza symetrii

## 1.1. Definicje

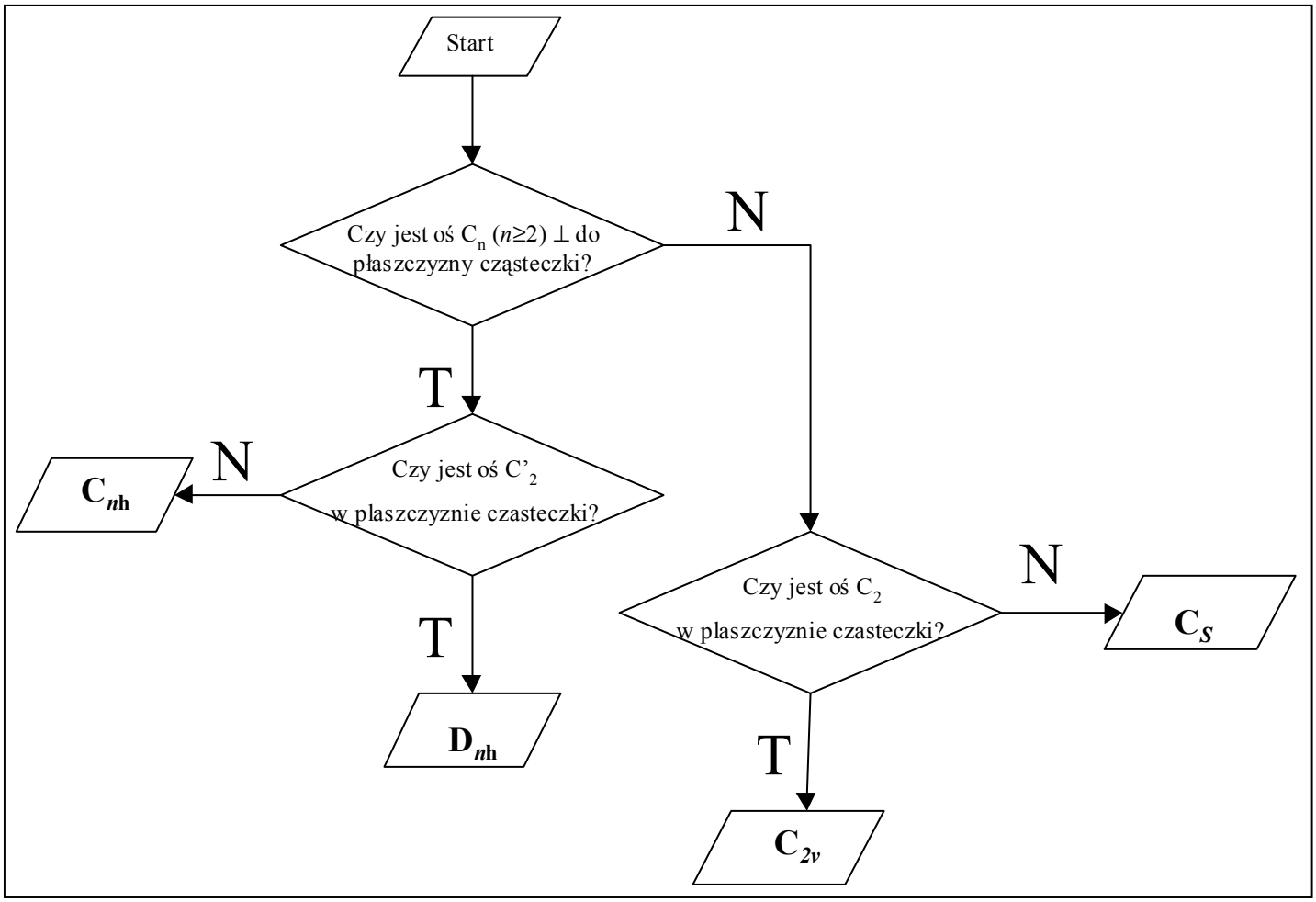
Dla zwięzłości dalszej części podamy tu definicje podstawowych terminów w znaczeniu, w jakim będą dalej używane. Niech grupę symetrii $G$ tworzą operacje liniowe na przestrzeni wektorowej $V$ wymiaru $n$. Z operacjami takimi wiążemy w sposób jednoznaczny macierze nieosobliwe kwadratowe $n \times n$ o współczynnikach zespolonych, a składanie operatorów identyfikujemy z mnożeniem macierzy. **Reprezentacją Γ** grupy $G$ będziemy nazywać homomorfizm grupy $G$ na zbiór tychże macierzy. Przestrzeń $V$ nazywać będziemy **przestrzenią reprezentacji Γ**. W przypadku, gdy przestrzeń $V$ udaje się podzielić na sumę prostą $W_1 \oplus \ldots \oplus W_s$ podprzestrzeni wektorowych ***G*-niezmienniczych** (tzn. $\forall R \in G \ \forall x \in W_i : Rx \in W_i$), to reprezentację taką nazywamy **redukowalną**. W przeciwnym wypadku reprezentacja jest **nieredukowalna**. Z punktu widzenia zastosowań w fizyce przestrzenią $V$ jest przestrzeń kwantowomechanicznych wektorów stanu lub funkcji falowych, czyli ich reprezentacji położeniowej. W naszym przypadku będą to orbitale molekularne bądź termy molekularne.

Przez **funkcje symetrii** danej reprezentacji nieredukowalnej $\Gamma^{\mu}$ grupy $G$ rozumieć będziemy bazę sumy prostej wszystkich podprzestrzeni reprezentacji $\Gamma^{\mu}$. Definicja ta wymaga komentarza. Otóż jeśli w zbiorze wszystkich funkcji falowych $V$ (orbitali bądź termów molekularnych) występuje $a_{\mu}$ różnych przestrzeni reprezentacji $\Gamma^{\mu}$ (inaczej mówi się też, że reprezentacja $\Gamma^{\mu}$ „występuje $a_{\mu}$ razy" lub „ma krotność $a_{\mu}$") oznaczonych $W_i$, to zbiorem funkcji symetrii jest <u>pełna</u> baza sumy prostej $W_1 \oplus \ldots \oplus W_{a_{\mu}}$, nie zaś każdej z podprzestrzeni $W_i$ z osobna. Znalezienie funkcji symetrii nie jest zatem równoznaczne z rozłożeniem przestrzeni $V$ na najmniejsza podprzestrzenie $G$-niezmiennicze, którymi są właśnie $W_i$ brane z osobna. Jednak dokonanie nawet tak ograniczonego podziału wyjściowej przestrzeni jest opłacalne. Funkcji własnych hamiltonianu występującego w danym zagadnieniu fizycznym, szukamy bowiem jako kombinacji liniowych funkcji symetrii każdej z nieredukowalnych reprezentacji z osobna.

## 1.2. Grupy symetrii rozważanych cząsteczek

Przedmiotem dalszych rozważań będą układy, które – przynajmniej w ramach zakładanego przybliżenia π-elektronowego – uważać będziemy za płaskie. Narzuca to silne ograniczenia na punktową grupę symetrii cząsteczki. Wystarczy ograniczyć analizę do następujących grup symetrii: $C_S$, $C_{2v}$, $C_{nh}$, $D_{nh}$; $n$=2,3,4,5,6.

Ustalenia, do jakiej grupy symetrii należy badana cząsteczka, dokonujemy za pomocą fragmentu standardowego algorytmu, który można dodatkowo uprościć ponieważ położenie jednej z płaszczyzn symetrii jest z góry znane – jest to mianowicie płaszczyzna cząsteczki. Dla dalszej analizy przyjmiemy, że układ współrzędnych został tak dobrany, że płaszczyzną cząsteczki jest XY (a zatem położenie atomów opisują tylko 2 zmienne), a początek układu leży w centrum masy. Gwarantuje to, że wszystkie elementy symetrii mają jako punkt stały początek układu.




**Rysunek 1.** Schemat blokowy zastosowanego algorytmu ustalania grupy symetrii.

Na etapie ustalania, czy dane przekształcenie jest operacją z grupy punktowej cząsteczki posługujemy się reprezentacją macierzową takiej operacji. Postać takich macierzy przedstawiono poniżej.

- Obrót o $\phi = 2\pi/n$ wokół osi prostopadła do płaszczyzny XY:

$$C_n \leftrightarrow \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$$

- Obrót o π wokół osi leżącej w płaszczyźnie XY, danej wektorem jednostkowym $\vec{n} = (p,q)$; $p^2 + q^2 = 1$:

$$C_2' \leftrightarrow \begin{pmatrix} 2p^2 - 1 & 2pq \\ 2pq & 2q^2 - 1 \end{pmatrix}$$

Wektorów $\vec{n}$ należy szukać tylko i wyłącznie wzdłuż kierunków wyznaczonych przez punkt (0,0) i połowy odcinków łączących 2 atomy tego samego rodzaju.

Aby stwierdzić numerycznie, czy macierze tego typu opisują przekształcenie z grupy symetrii cząsteczki należy po prostu sprawdzić, czy współrzędne każdego z atomów przechodzą (z dokładnością do zadanej, stosunkowo małej stałej) we współrzędne innego atomu tego samego typu.

Następnym, znacznie ważniejszym zadaniem jest znalezienie wszystkich operacji symetrii grupy punktowej potrzebnych w dalszej analizie, konkretnie przy konstruowaniu orbitali symetrii.

### *1.3. Struktura algebraiczna badanych grup symetrii*

Nim zajmiemy się tym problemem warto zauważyć, że każda z rozważanych grup symetrii daje się zapisać w postaci iloczynu prostego swoich podgrup: $G = X \otimes C_S$ gdzie $X$ jest grupą złożoną wyłącznie z obrotów właściwych, co więcej z tylko z obrotów dwóch wyżej rozważanych typów, natomiast $C_S = \{E, \sigma_{mol}\}$, gdzie $\sigma_{mol}$ jest płaszczyzną cząsteczki. Konkretnie $C_S = C_1 \otimes C_S$, $C_{2v} = C_2 \otimes C_S$, $C_{nh} = C_n \otimes C_S$, $D_{nh} = D_n \otimes C_S$. W przypadku grup $C_{nh}$ i $D_{nh}$ kierunkiem $C_n$ jest kierunek prostopadły do płaszczyzny cząsteczki, natomiast w przypadku $C_{2v}$ oś $C_2$ leży w płaszczyźnie cząsteczki. Innymi słowy, każdy element grupy jest złożeniem obrotu właściwego i odbicia w $\sigma_{mol}$. Ponieważ rozważamy cząsteczki płaskie następująca własność jest oczywista:

*Jeżeli operacja symetrii R działając na cząsteczkę przypisuje k-temu atomowi atom r(k), to w ten sam sposób działa również operacja* $\sigma_{mol} R$.

Wskazuje to na użyteczność wprowadzenia do rozważań numerycznych reprezentacji permutacyjnej operacji symetrii. Przez **permutacyjną reprezentację** operacji *R* rozumieć będziemy permutację *r* zbioru $\{1,...,N\}$ gdy obrazem *k*-tego atomu pod działaniem *R* jest atom $r(k)$-ty. Mnożenie (składanie) operatorów zamienia się przez ten homomorfizm w mnożenie permutacji. Jest to operacja zużywająca prawdopodobnie mniej czasu maszynowego niż mnożenie macierzy, poza tym pozwala łatwo opisać działanie operatorów symetrii na orbitale atomowe (patrz dalej).

Jądro rozważanego homomorfizmu grupy symetrii płaskich cząsteczek na grupę permutacji jest dwupunktowe: $\{E, \sigma_{mol}\}$; podobnie każda permutacja atomów jest obrazem dokładnie dwóch operacji: $R, \sigma_{mol} R$. Operacje z takiej pary różnią się – z naszego punktu widzenia – jedynie sposobem przekształcania wektora biegunowego $D_z$, a więc np. orbitali

$p_z$ które tworzą rozważaną bazę AO. Wystarczy zatem zapamiętać w programie jedynie połowę operacji symetrii danej grupy – wszystkie obroty właściwe (alternatywnie: wszystkie obroty niewłaściwe). Pamiętając, że druga połowa grupy powstaje ze złożenia z odbiciem w płaszczyźnie $\sigma_{mol}$ można łatwo odtworzyć całą grupę.

Reprezentacje permutacyjne obrotów (bo zgodnie z powyższym tylko one są potrzebne) zostają znalezione już na etapie poszukiwania elementów symetrii. O ile jednak do ustalenia grupy punktowej wystarczyło stwierdzenie istnienia jednej operacji związanej z danym elementem (np. jednego z obrotów wokół osi głównej lub obrotu wokół jednej z osi pobocznych $C_2'$), to teraz potrzebne są (z myślą o przyszłej konstrukcji operatorów rzutowych) wszystkie operacje związane z danym elementem. Tak więc w programie wykonujemy:

- w przypadku obrotu wokół osi głównej: ($n$-1)-krotne potęgowanie wyjściowej permutacji
- w przypadku osi $C_2'$ w grupach $D_{nh}$: ($n$-1)-krotne mnożenie danej permutacji przez permutację reprezentującą jeden z obrotów wokół osi głównej.

Dla uproszczenia dalszego algorytmu dodajemy jeszcze jawnie operację $E$ (permutacja identycznościowa).

Operacje symetrii (tabele typu INTEGER) są przechowywane w tabeli `se(:)` typu `t_sgrp`. Podział na klasy jest zapewniany użyciem tabeli `ix(:,:)`: Mianowicie wyrażenie `ix(i,k)` zwraca indeks (w tabeli `se`) $k$-tego operatora $i$-tej klasy. Rzędy klas zostają zapisane w `g(:)`. Kolejność klas jest typowa:

1. $E$,
2. Klasy obroty wokół osi głównej, wg malejącej krotności $n$,
3. Klasy obrotów wokół osi pobocznych $C_2'$.

Przykładowo: $C_{2v} \to \{E \mid C_2\}$, $D_{6h} \to \{E \mid 2C_6 \mid 2C_3 \mid C_2 \mid 3C_2' \mid 3C_2''\}$.

W celu rozróżnienia osi $C_2'$, $C_2''$, a co za tym idzie także niektórych oznaczeń reprezentacji przyjęto, że – jeśli tylko jest to możliwe – osie primowane przechodzą przez atomy. Choć prawdopodobnie nie jest to kryterium absolutne, to z uwagi na stosunkowo małe znaczenie tego rozróżnienia w dalszych zastosowaniach[1] zostało przyjęte w programie.

### 1.4. Reprezentacje nieredukowalne

Przechodząc do interesujących nas grup symetrii, dla których mamy przedstawienie $G = X \otimes C_S$ zauważamy, że każda reprezentacja nieredukowalna grupy $G$ daje się zapisać jako $\Gamma^{\mu}{}_X \otimes \Gamma^{\nu}{}_{C_S} \equiv \Gamma^{\mu\otimes\nu}{}_G$ (gdzie $\Gamma^{\mu}{}_X, \Gamma^{\nu}{}_{C_S}$ są nieredukowalnymi reprezentacjami grup X i $C_S$) i równocześnie każdy tego typu iloczyn stanowi nieredukowalną reprezentację grupy $G$. Dzięki temu wystarczy pamiętać tabelę charakterów grupy $X$, aby łatwo stąd odtworzyć tabelę charakterów grupy $G = X \otimes C_S$. W grupie $C_S$ są bowiem tylko dwie reprezentacje nieredukowalne i tabela charakterów wygląda następująco:

| | $E$ | $\sigma$ |
|---|---|---|
| $A'$ | 1 | 1 |
| $A''$ | 1 | -1 |

[1] W grupie $D_{2h}$ mogą zostać wymienione oznaczenia $B_{2u} \leftrightarrow B_{3u}, B_{2g} \leftrightarrow B_{3g}$, co sprowadza się do zamiany momentów przejść skierowanych wzdłuż osi $x$ i $y$. Przyjęto, że oś $y$ oznacza oś primowaną (przechodzącą przez atomy), natomiast $x$ oś bisowaną. W przypadku rozważanych dalej poliacenów liniowych (naftalen, antracen, itd.) o tej symetrii kryterium przechodzenia lub nie przez atomy okazało się wystarczające. W przypadku tego szeregu związków $x$ oznacza oś długą, a $y$ – oś krótką cząsteczki.

Pamiętając, że $\chi^{\mu\otimes\nu}(R\sigma_{mol}) = \chi^{\mu}(R)\chi^{\nu}(\sigma_{mol})$ dostajemy, że tabele charakterów interesujących nas grup mają wszystkie następującą strukturę:

| | $X$ | $\sigma_{mol}X$ |
|---|---|---|
| Γ | + | + |
| Γ′ | + | - |

gdzie $X$ oznacza zbiór wszystkich operacji podgrupy $X$, $\sigma_{mol}X$ - zbiór złożeń tych operacji z odbiciem w płaszczyźnie cząsteczki, Γ i Γ' równoliczne podzbiory reprezentacji, przy czym Γ jest zbiorem wszystkich reprezentacji nieredukowalnych grupy $X$. Bloki „+" zawierają tabelę charakterów grupy $X$, natomiast blok „-" - tę tabelę, ale z przeciwnymi znakami. W dalszym tekście będziemy nazywać Γ „pierwszą połową" a Γ' – „druga połową" reprezentacji nieredukowalnych.

Wyjaśnienia wymagają oznaczenia reprezentacji przy takim sposobie przedstawiania. Wszystkie mianowicie reprezentacje ze zbioru Γ mają $\chi(\sigma_{mol}) > 0$ natomiast ze zbioru Γ' - $\chi(\sigma_{mol}) < 0$. Wynika stąd różnica w kolejności, w jakiej pojawiają się poszczególne reprezentacje nieredukowalne, w stosunku do zestawień literaturowych w grupach $D_{nh}$ dla $n = 2k$. W takim wypadku jako operacja symetrii występuje inwersja i zazwyczaj stosuje się przedstawienie $D_{2k\mathrm{h}} = D_{2k} \otimes C_i$, zaś kryterium przynależności reprezentacji do zbioru Γ bądź Γ' jest znak $\chi(i)$ (reprezentacje parzyste $g$ i nieparzyste $u$). W przypadku naszego - równoważnego - przedstawienia $D_{2k\mathrm{h}} = D_{2k} \otimes C_S$ inwersja również się pojawia ($i = C_2\sigma_h$; $\sigma_h \equiv \sigma_{mol}$), ale jako kryterium podziału reprezentacji przyjęto znak $\chi(\sigma_h)$, dlatego – aby z danym oznaczeniem wiązać tę samą reprezentację (ten sam zestaw charakterów) – wiersze tabeli a tym samym symbole teoriogrupowe ulegają permutacji. Ilustruje to poniższe zestawienie dla grupy $D_{6h}$.

**Tabela 1.** Zestawienie oznaczeń reprezentacji nieredukowalnych dla grupy $D_{6h}$ występujących w literaturze i wprowadzonych na użytek programu.

| | | |
|---|---|---|
| **Typowo w literaturze** | $\chi(i) > 0$: | $\chi(i) < 0$: |
| | $A_{1g}$ $A_{2g}$ $B_{1g}$ $B_{2g}$ $E_{1g}$ $E_{2g}$ | $A_{1u}$ $A_{2u}$ $B_{1u}$ $B_{2u}$ $E_{1u}$ $E_{2u}$ |
| **Na użytek programu** | $\chi(\sigma_h) > 0$: | $\chi(\sigma_h) < 0$: |
| | $A_{1g}$ $A_{2g}$ $B_{1u}$ $B_{2u}$ $E_{1u}$ $E_{2u}$ | $A_{1u}$ $A_{2u}$ $B_{1g}$ $B_{2g}$ $E_{1g}$ $E_{2g}$ |

Tabele charakterów dla rozpoznawanych w programie grup symetrii (a raczej tylko ich podgrup $X$) są wczytywane po rozpoznaniu grupy symetrii. Podobnie wczytywane są oznaczenia reprezentacji.

### *1.5. Orbitale symetrii*

Nim przystąpimy do konstrukcji orbitali molekularnych metodą Parrisera, Parra i Pople'a otrzymujemy z bazy orbitali atomowych (AO), czyli orbitali $2p_z$ wybranych atomów, bazę orbitali symetrii (w ogólnym znaczeniu „funkcji symetrii" podanym na początku).

*Ponieważ orbitale atomowe są antysymetryczne względem $\sigma_{mol}$, w bazie orbitali symetrii pojawią się tylko orbitale z przestrzeni drugiej połowy reprezentacji (tj. $\chi(\sigma_{mol}) < 0$).*

Jeżeli więc chodzi o określanie krotności reprezentacji nieredukowalnej w redukowalnej reprezentacji opartej o pełen zbiór AO oraz o znalezienie składowych bazy AO w sumie podprzestrzeni danej reprezentacji, wystarczy tu ograniczyć się do drugiej połowy reprezentacji nieredukowalnych. Niech $g$ będzie rzędem, $c$ - liczbą klas, $g_k$ - rzędem $k$-tej klasy, $n_\mu$ natomiast wymiarem $\mu$-tej reprezentacji w <u>podgrupie $X$</u>. Krotność danej reprezentacji nieredukowalnej <u>pełnej grupy $G$</u> w dowolnej reprezentacji redukowalnej określonej przez charaktery $\chi(R)$ wynosi:

$$a_\mu = 0$$

$$a_{\mu+c} = \frac{1}{g}\sum_{R\in X}\chi^\mu(R)\chi(R) \equiv \frac{1}{g}\sum_{k=1}^{c} g_k \chi^\mu(k)\chi(k)$$

gdzie $\mu = 1,...,c$.

Podobnie operator rzutowania na sumę podprzestrzeni reprezentacji nieprzywiedlnej $\Gamma^\mu$ grupy $G$:

$$P_\mu = 0$$

$$P_{\mu+c} = \frac{n_\mu}{g}\sum_{R\in X}\chi^\mu(R)R$$

($\mu = 1,...,c$). [2]

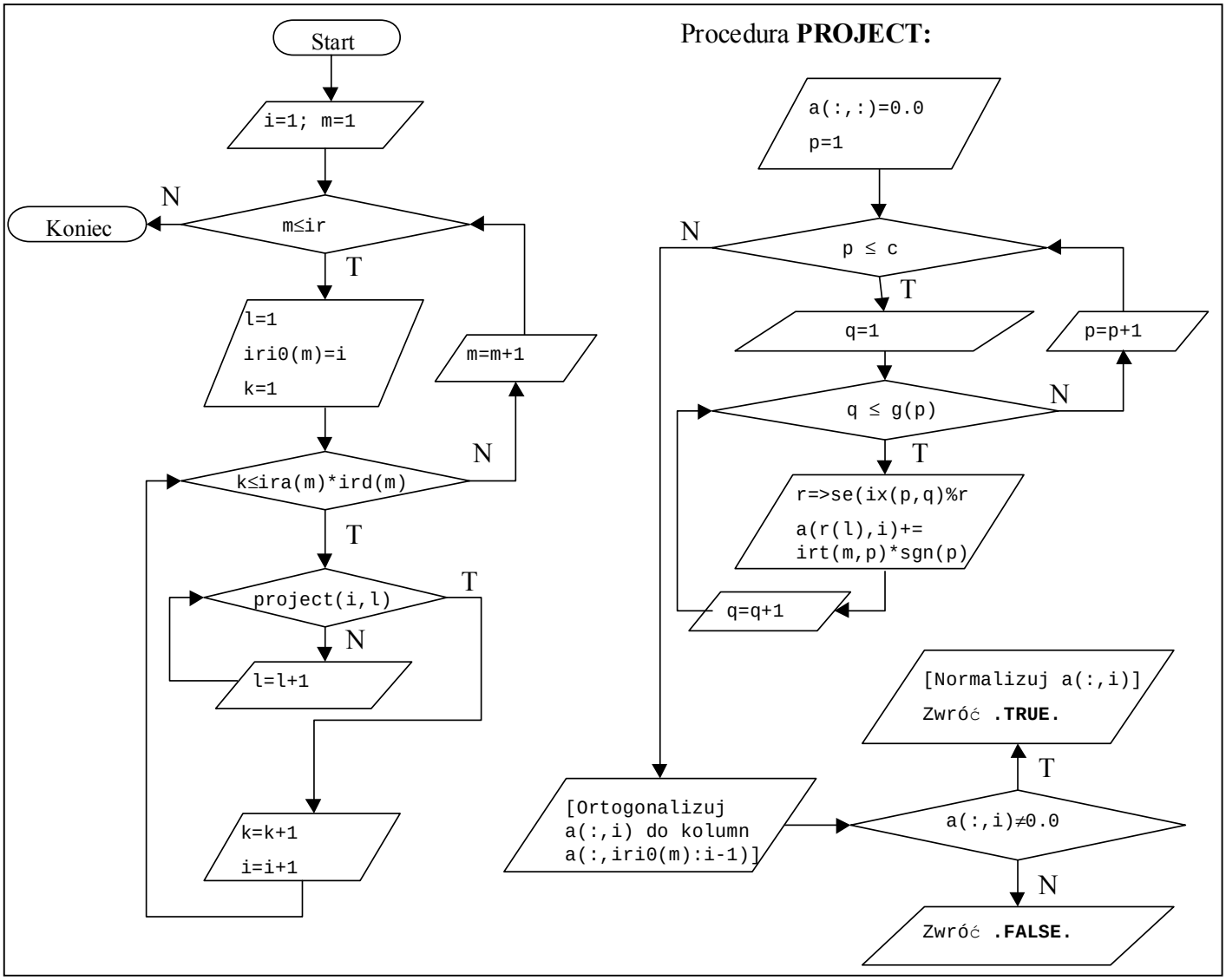
Jeśli chodzi o działanie operatorów symetrii na orbitale atomowe z których startujemy przy konstrukcji orbitali symetrii, to wynik daje się szczególnie prosto przedstawić dzięki reprezentacji permutacyjnej operatora, $r(k)$. Jeśli mianowicie $\zeta_k$ jest orbitalem $p_z$ $k$-tego atomu, to:

$$R\zeta_k = \pm\zeta_{r(k)}$$

gdzie znak jest wspólny dla operatorów jednej klasy i zostaje zapamiętany w tabeli `sgn(:)` typu `t_sgrp` jeszcze na etapie kompletowania potrzebnych operacji grupowych.

Zastosowany algorytm wyznaczania orbitali symetrii przedstawiono na rys. 2.

[2] Raz jeszcze należy podkreślić, że przez zastosowanie powyższych operatorów rzutowych nie uzyskujemy baz poszczególnych przestrzeni danej reprezentacji z osobna. Przykładowo, jeśli krotność dwuwymiarowej reprezentacji wynosi 3, to działaniem operatorów rzutowych uzyskać możemy 6(=2·3) niezależnych liniowo funkcji symetrii, które (prawdopodobnie) mieszają się wszystkie ze sobą pod działaniem kolejnych operacji grupowych, nie stanowią zatem baz 3 $G$-niezmienniczych przestrzeni dwuwymiarowych, a jedynie bazę ich sumy prostej. Istnieje natomiast pewność, że znalezione w ten sposób funkcje nie mieszają się z żadnymi innymi funkcjami symetrii.




**Rysunek 2.** Algorytm wyznaczania orbitali symetrii. Macierz ‘a(:,:)’ jest macierzą przejścia z bazy AO do bazy orbitali symetrii.

### 1.6. Modyfikacja w przypadku grup o charakterach zespolonych

Pojawiające się w powyższych wzorach charaktery reprezentacji nieredukowalnych nie muszą być oczywiście liczbami rzeczywistymi. W szczególności w grupach $C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, C_{6h}$ mamy charaktery zespolone. Wszystko co zostało powyżej powiedziane można, rzecz jasna, stosować także w odniesieniu do tych grup. Jednakże ze względu na niepotrzebne komplikacje związane z wprowadzaniem do programu liczb zespolonych, warto poszukać innego rozwiązania.

Zauważmy, że baza funkcji z której startujemy jest rzeczywista. Tymczasem we wspomnianych wyżej grupach operatory rzutowe na bazy reprezentacji, w których pojawiają się charaktery zespolone zawsze mają sprzężonego partnera (w sensie zwykłego sprzężenia zespolonego). Np. w przypadku grupy $C_{3h}$, czyli *de facto* $C_3$, interesują nas następujące operatory:

$$P_1 = E + C_3 + C_3^{\,2}$$
$$P_2 = E + e^{2\pi i/3} C_3 + e^{-2\pi i/3} C_3^{\,2}$$
$$P_3 = E + e^{-2\pi i/3} C_3 + e^{2\pi i/3} C_3^{\,2}$$

przy czym $P_2 = P_3^*$ w sensie sprzężenia zespolonego.

Działając na dostępne AO operatorem $P_2$ otrzymujemy układ funkcji symetrii reprezentacji „2” $\{\phi_i\}$.. Działając w ten sam sposób operatorem $P_3$ dostajemy układ funkcji symetrii reprezentacji 3 $\{\phi_i^*\}$, układ sprzężony do poprzedniego. Zarówno ze zbioru pierwszego jak i drugiego dostaniemy jako kombinacje liniowe orbitale molekularne, czyli funkcje własne operatora Hartree-Focka: $F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$, gdzie[3] $\psi_i = c^k{}_i \phi_k$. Jeśliby $\psi_i^*$ było również funkcją własną o tej samej wartości własnej $\varepsilon_i$, to można by rozważać zamiast zespolonych $\phi_i, \phi_i^*$ rzeczywiste funkcje $\overline{\phi}_i = (\phi_i + \phi_i^*)/2$, $\overline{\overline{\phi}}_i = (\phi_i - \phi_i^*)/2i$. W takim razie co prawda nie znaleźlibyśmy „prawdziwych” orbitali symetrii (bo funkcje $\overline{\phi}_i, \overline{\overline{\phi}}_i$ przestałyby być funkcjami symetrii którejkolwiek z dwóch powyższych reprezentacji jednowymiarowych - byłyby funkcjami symetrii redukowalnej reprezentacji dwuwymiarowej), ale można by wprowadzić rzeczywiste operatory rzutowe. O tym, że można tak zrobić w istocie, mówi poniższe twierdzenie[4]:

*Dla operatora hermitowskiego i rzeczywistego, tzn. $F^*=F$, jeśli $F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ to także $F\psi_i^* = \varepsilon_i \psi_i^*$.*

**Dowód**: $F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ gdzie $\varepsilon_i$ są rzeczywiste (z hermitowskości). Sprzęgając obustronnie i korzystając z założenia otrzymujemy tezę

W przypadku operatora Hartree-Focka metody LCAO MO, a także hamiltonianu metody CI 1 (zob. dalej) założenia twierdzenia są spełnione.

---

[3] Stosujemy tu i w podobnych sytuacjach (rozkład na wektory bazowe) konwencję Einsteina o sumowaniu.

[4] Oczywiście nie jest prawdą, że dla dowolnego operatora hermitowskiego: $F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \Rightarrow F\psi_i^* = \varepsilon_i \psi_i^*$. Na przykład dla operatora pędu $F = -i\partial_x$ i jego funkcji własnej $\psi_i = e^{ipx}$ mamy $F\psi_i = p\psi_i$, ale $F\psi_i^* \equiv -i\partial_x\left(e^{-ipx}\right) = -p\,e^{ipx} \equiv -p\psi_i$. Podobnie nie każdy operator rzeczywisty jest hermitowski (np. $\partial_x$)

Zatem wolno, rozważać w przypadku grup $C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, C_{6h}$ zamiast orbitali symetrii reprezentacji nieredukowalnych, orbitale z sumy prostej przestrzeni dwóch takich reprezentacji, tych mianowicie, których wiersze w tabeli charakterów są wzajemnie sprzężone. Rozważane reprezentacje nieredukowalne są w przypadku tych grup jednowymiarowe, tworzymy z nich dwuwymiarowe reprezentacje redukowalne, złożone jednak dalej – na mocy powyższego twierdzenia – z orbitali zdegenerowanych dla operatora *F*. Dla uproszczenia również o tego typu orbitalach będziemy mówić: „orbitale symetrii".

Operator rzutowy na taką sumę prostą reprezentacji (zwaną dalej roboczo reprezentacją *quasi*-nieredukowalną) jest sumą operatorów rzutowych na każdą reprezentację z osobna:

$$P_{\mu\oplus\nu} = \frac{n_\mu + n_\nu}{g} \sum_{R\in R} \left(\chi^\mu(R) + \chi^\nu(R)\right) R$$

Poszczególne wiersze tabeli charakterów, uważane za wektory, pozostają ortogonalne także w przypadku reprezentacji *quasi*-nieredukowalnych. Jednakże zmienia się kwadrat normy tych wektorów, wynosi mianowicie nie *g* lecz 2*g*. W związku z tym wzór na krotność rozważanej reprezentacji *quasi*-nieredukowalnej w danej reprezentacji redukowalnej ma postać:

$$a_{\mu\oplus\nu} = \frac{1}{2g} \sum_{R\in G} \left(\chi^\mu(R) + \chi^\nu(R)\right) \chi(R).$$

Ponieważ wygodnie jest posługiwać się sumą charakterów $\chi^\mu, \chi^\nu$ (rzeczywistą), tę właśnie wartość umieszczono w tabelach charakterów używanych w programie. Poniżej przedstawiono tabelę charakterów dla grupy $C_3$ oraz modyfikację tej tabeli występującą w programie.

**Tabela 2.** Tabele charakterów dla grupy $C_3$: a) zawierająca trzy reprezentacje nieredukowalne, b) zawierająca jedną reprezentację nieredukowalną i jedną reprezentację *quasi*-nieredukowalną.

a).

| | $E$ | $C_3$ | $C_3^2$ |
|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 |
| $E$ | 1 | $e^{2\pi i/3}$ | $e^{-2\pi i/3}$ |
| | 1 | $e^{-2\pi i/3}$ | $e^{2\pi i/3}$ |

b).

| | $E$ | $C_3$ | $C_3^2$ |
|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 |
| $E$ | 2 | -1 | -1 |

Warto jeszcze dodać, że liczba reprezentacji quasi-nieredukowalnych nie jest równa liczbie klas, dlatego w strukturze t_sgrp liczba klas (c) i liczba reprezentacji nieredukowalnych, czy raczej ściślej: *quasi*-nieredukowalnych (ir) są to dwa osobne pola.

### *1.7. Realizacja w programie*

Znaczenie pól typu `t_sgrp` implementującej grupę symetrii molekuły wraz z tabelą charakterów przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Opis typu `t_sgrp`.

| Nazwa pola | Typ | Znaczenie |
|---|---|---|
| `name` | `CHARACTER(LEN=3)` | Nazwa grupy punktowej (wg Schoenfliesa) |
| `se` | `TYPE(t_selm), DIMENSION(:),POINTER` | Wektor zawierający reprezentacje permutacyjne kolejnych operacji symetrii (pole `%r` typu `t_selm`) |
| `r` | `INTEGER` | Rząd grupy |
| `c` | `INTEGER` | Liczba klas |
| `g(:)` | `INTEGER, DIMENSION(:),POINTER` | Rzędy poszczególnych klas |
| `sgn(:)` | `INTEGER, DIMENSION(:),POINTER` | Znak operatorów poszczególnych klas, tj. sposób działania na wektor biegunowy $\mathbf{D_z}$ (w ten sam sposób operatory działają też na orbitale typu $p_z$). |
| `ix(:,:)` | `INTEGER, DIMENSION(:),POINTER` | Element *p*, *q* zawiera indeks w tabeli `se` pod którym znajduje się reprezentacja permutacyjna *q*-tego operatora *p*-tej klasy. |
| `Ir` | `INTEGER` | Liczba reprezentacji nieredukowalnych w podgrupie *X*. |
| `ird(:)` | `INTEGER, DIMENSION(:),POINTER` | Wymiary reprezentacji nieredukowalnych |
| `irn(:)` | `CHARACTER(LEN=4), DIMENSION(:), POINTER` | Oznaczenia poszczególnych reprezentacji nieredukowalnych grupy *G* (nie *X*); wymiar tego wektora jest `2*ir`. |
| `irt(:,:)` | `REAL,DIMENSION(:,:), POINTER` | Charaktery reprezentacji nieredukowalnych; 1. indeks – numer reprezentacji (z zakresu `1:ir`), 2. indeks – numer klasy (z zakresu `1:c`). |
| `dx,dy,dz` | `INTEGER` | Numery reprezentacji nieredukowalnych podgrupy *X* wedle których przekształcają się składowe wektora biegunowego. Składowe *x*, *y* przekształcają się zawsze wg reprezentacji z pierwszej połowy (symetryczne względem $\sigma_{mol}$) a składowa *z* – wg reprezentacji z drugiej połowy (antysymetryczna względem $\sigma_{mol}$). |

Krótki opis głównych procedur dotyczących symetrii (moduły: `molsym`, `orbsym` i `symmetry`) zestawiono w tabeli 4. Moduły `molsym` i `orbsym` obejmują operacje niskopoziomowe, moduł `symmetry` – wysokopoziomowe.

**Tabela 4.** Opis procedur dotyczących symetrii cząsteczki i symetrii orbitali molekularnych.

| Moduł | Procedura | Opis |
|---|---|---|
| `molsym` | `irredrepr` | Wczytuje parametry reprezentacji nieredukowalnych |
| | `findsym` | Rozpoznaje grupę symetrii cząsteczki, zapamiętuje permutacyjne reprezentacje wymaganych operatorów i wczytuje tabelę charakterów. |
| `orbsym` | `redtr` | Oblicza charaktery w redukowalnej reprezentacji opartej o orbitale atomowe $p_z$. |
| | `multpl` | Oblicza krotności poszczególnych reprezentacji nieredukowalnych w reprezentacji opartej o orbitale atomowe $p_z$. |
| | `orbprj` | Dokonuje projekcji bazy orbitali atomowych na |

| | | |
|---|---|---|
| | | przestrzenie poszczególnych reprezentacji nieredukowalnych, czyli wyznacza orbitale symetrii. |
| | `symmetry_orbitals` | Wywołuje kolejno: `redtr`, `multpl` i `orbprj`. |
| **`symmetry`** | **`sym`** | **Znajduje orbitale symetrii. W `a(:,:)` zostaje zapisana macierz przejścia z bazy AO do bazy orbitali symetrii, `iri0(:)` zawiera numery kolumn, od których zaczynają się w macierzy przejścia orbitale symetrii danej reprezentacji, zaś `ira(:)` – krotności poszczególnych reprezentacji nieredukowalnych.** |

# 2. Konstrukcja orbitali molekularnych metodą Parrisera, Parra i Pople'a (PPP)

## 2.1. Macierz operatora Hartree-Focka przybliżenia PPP w bazie orbitali symetrii

Równania metody PPP na $F_{ij}$ są szczególnym przypadkiem równań Hartree-Focka-Roothaana dla stanów zamkniętopowłokowych dostosowanym do założeń przybliżenia π-elektronowego i dodatkowych założeń upraszczających tej metody. Pomijamy wyprowadzenie tych równań, które można znaleźć w wielu pracach[5]. Równania mają postać:

$$F_{ii} = \omega_i + \tfrac{1}{2} p_{ii} g_{ii} + \sum_{k \neq i} (p_{kk} - n_k) g_{ki}$$

$$F_{ij} = \beta_{ij} - \tfrac{1}{2} p_{ij} g_{ij}; \quad (i \neq j)$$

gdzie $\omega_i$ jest energią jonizacji *i*-tego atomu (ew. poprawioną o sumę całek penetracyjnych), $\beta_{ij}$ jest pozadiagonalnym elementem operatora rdzenia, $h$, $g_{ij}$ jest natomiast skróconym zapisem dla całki $(ii, jj)$, ponieważ dzięki zakładanemu w metodzie PPP przybliżeniu ZDO w całka dwuelektronowa może mieć co najwyżej dwa indeksy różne. Wielkości te są oceniane, w stopniu w mniej lub bardziej zależnym od parametryzacji z danych doświadczalnych. $n_i$ jest liczbą elektronów π dostarczanych przez *i*-ty atom.

Równania te są zapisane w bazie orbitali atomowych $p_z$ oznaczanej $\{\zeta_i\}$. Chcemy z nimi przejść do bazy orbitali symetrii: $\tilde{\zeta}_m = \zeta_i A^i{}_m$, powiązanej z bazą AO macierzą przejścia *A* (rzeczywistą):

$$\tilde{F}_{mn} = \left\langle \tilde{\zeta}_m \middle| F \middle| \tilde{\zeta}_n \right\rangle = \left\langle \zeta_i A^i{}_m \middle| F \middle| \zeta_j A^j{}_n \right\rangle = \left\langle \zeta_i \middle| F \middle| \zeta_j \right\rangle A^i{}_m A^j{}_n = F_{ij} A^i{}_m A^j{}_n$$

Rezygnując na chwilę z konwencji sumacyjnej:

$$\tilde{F}_{mn} = \sum_i \sum_j F_{ij} A^i{}_m A^j{}_n = \sum_i \left( \sum_{j \neq i} F_{ij} A^i{}_m A^j{}_n + F_{ii} A^i{}_m A^i{}_n \right) =$$

$$= \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{ij} A^i{}_m A^j{}_n - \tfrac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} p_{ij} g_{ij} A^i{}_m A^j{}_n + \sum_i \omega_i A^i{}_m A^j{}_n +$$

$$+ \tfrac{1}{2} \sum_i p_{ii} g_{ii} A^i{}_m A^i{}_n + \sum_i \sum_{k \neq i} p_{kk} g_{ki} A^i{}_m A^i{}_n - \sum_i \sum_{k \neq i} n_k g_{ki} A^i{}_m A^i{}_n$$

Wprowadźmy oznaczenia:

$B_{mn} = \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{ij} A^i{}_m A^j{}_n$ - symetryczny w $(m, n)$

$\Omega_{mn} = \sum_i \omega_i A^i{}_m A^i{}_n$ - symetryczny w $(m, n)$

$G^0{}_{mn} = \sum_i \sum_{j \neq i} n_j g_{ji} A^i{}_m A^j{}_n$ symetryczny w $(m, n)$

Do pozostałych wyrazów, zawierających elementy macierzy ładunków i rzędów wiązań w bazie AO wprowadzamy wyrazy analogicznie zdefiniowanej macierzy $\tilde{p}_{ij}$ w bazie orbitali symetrii:

---

[5] [1], str. 230-240, a także [6].

$$p_{ij} = 2\sum_{w(zaj)} c^i{}_w c^j{}_w = 2\sum_{w(zaj)}\sum_{s,t} A^i{}_s \tilde{c}^s{}_w A^j{}_t \tilde{c}^t{}_w = \sum_{s,t} A^i{}_s A^j{}_t \tilde{p}_{st}$$

gdzie wielkości z tyldami dotyczą bazy orbitali symetrii. Pozwala to zapisać:

$$\tilde{F}_{mn} = B_{mn} + \Omega_{mn} - G^0{}_{mn} - \tfrac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\sum_{s,t} \tilde{p}_{st} A^i{}_s A^j{}_t g_{ij} A^i{}_m A^j{}_n + \tfrac{1}{2}\sum_i\sum_{s,t} \tilde{p}_{st} A^i{}_s A^i{}_t g_{ii} A^i{}_m A^i{}_n +$$

$$+\sum_i\sum_{k\neq i}\sum_{s,t} \tilde{p}_{st} A^k{}_s A^k{}_t g_{ki} A^i{}_m A^i{}_n$$

Elementy macierzy $\tilde{p}_{st}$ będą obliczane na nowo w każdej iteracji (aż do samouzgodnienia); wobec dużej ilości sumowań celowe jest więc wydzielenie z powyższych wzorów wyrażeń niezależnych od $\tilde{p}_{st}$, tak aby w każdej iteracji należało wykonać jak najmniej sumowań. Wprowadzamy zatem symbole czterowskaźnikowe:

$$G^1{}_{ms,nt} = \sum_i\sum_{j\neq i} A^i{}_m A^i{}_s g_{ij} A^j{}_n A^j{}_t$$

$$G^2{}_{ms,nt} = \sum_i A^i{}_m A^i{}_s g_{ii} A^i{}_n A^i{}_t$$

Ostatecznie wyrażenie na element macierzowy operatora Hartree-Focka w nowej bazie przybiera postać:

$$\tilde{F}_{mn} = B_{mn} + \Omega_{mn} - G^0{}_{mn} + \sum_s\sum_t \tilde{p}_{st}\left(\tfrac{1}{2}G^2{}_{ms,nt} - \tfrac{1}{2}G^1{}_{ms,nt} + G^1{}_{mn,st}\right)$$

Lub, jeśli $G_{ms,nt} = \sum_i\sum_j A^i{}_m A^i{}_s g_{ij} A^j{}_n A^j{}_t$ (symbol symetryczny w obu parach wskaźników oraz przy zamianie par miejscami):

$$\boxed{\tilde{F}_{mn} = \Omega_{mn} + B_{mn} - G^0{}_{mn} + \sum_s\sum_t \tilde{p}_{st}\left(G_{mn,st} - \tfrac{1}{2}G_{ms,nt}\right)}$$

Z postaci ostatniego wzoru widać, że otrzymaliśmy to, czego należało się spodziewać – równania Hartree-Focka-Roothaana zapisane w bazie orbitali symetrii.

### *2.2. Parametryzacje metody PPP*

W programie można wybrać jedną z trzech wiodących parametryzacji metody PPP: Billingsleya i Bloora (BB), Kwiatkowskiego (KW) i Kupriewicza (KR). Przyjęte dla każdej z nich wartości parametrów zestawiono w tabelach 5, 6, 7.

**Tabela 8.** Parametryzacja PPP wg Billinsleya i Bloora[6]

| Symbol | Dodatkowa specyfikacja | Znaczenie | $\omega_X$ [eV] | $\beta_{XC}$ [eV] | $g_{XX}$ [eV] | $A_{XX}$ [$10^{-10}$m] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | - | - | -11.16 | -2.3194 | 11.13 | 1.294 |
| N | 1 | W gr. $-NH_2$ | -26.40 | -2.30 | 16.76 | 0.859 |
| N | 2 | W gr. $-NHCH_3$ | -24.80 | -2.30 | 16.76 | 0.859 |
| N | 3 | W gr. $-N(CH_3)_2$ | -24.30 | -2.30 | 16.76 | 0.859 |
| N | l | Typu pirolowego | -24.80 | -1.80 | 16.76 | 0.859 |
| O | m | W gr. $-OCH_3$ | -33.0 | -2.11 | 21.53 | 0.669 |
| O | f | W furanie | -33.0 | -1.80 | 21.53 | 0.669 |
| S | m | W gr. $-SCH_3$ | -22.2 | -1.0 | 13.05 | 1.103 |
| S | t | W tiofenie (typ 1) | -22.2 | -1.0 | 13.05 | 1.103 |
| S | t | W tiofenie (typ 2) | -22.2 | -1.5 | 13.05 | 1.103 |

**Tabela 9.** Parametryzacja PPP wg Kurpriewicza [7]

| Symbol | Dodatkowa specyfikacja | Znaczenie | $\omega_X$ [eV] | $\beta_{XC}$ [eV] | $g_{XX}$ [eV] | $A_{XX}$ [$10^{-10}$m] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | - | - | -11.16 | -2518 | 11.13 | 1.294 |
| N | d | t. pirydynowego | -14.12 | -2335 | 12.34 | 1.167 |
| N | 1 | W gr. $-NH_2$ | -28.71 | -1927 | 16.75 | 0.826 |
| O | c | W gr. C=O | -17.70 | -1349 | 15.23 | 0.945 |

**Tabela 10.** Parametryzacja PPP wg Kwiatkowskiego[8].

| Symbol | Dodatkowa specyfikacja | Znaczenie | $\omega_X$ [eV] | $\beta_{XC}$ [eV] | $g_{XX}$ [eV] | $A_{XX}$ [$10^{-10}$m] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | - | - | -11.16 | -17.238 | 11.13 | 1.294 |
| C | x | C sąsiadujący z elektroujemnym heteroatomem | -11.76 | -17.238 | 11.13 | 1.294 |
| N | d | Typu pirydynowego | -14.12 | -14.913 | 12.34 | 1.167 |
| N | l | Typu pirolowego | -24.65 | -15.195 | 14.5 | 0.826 |
| N | 1 | W gr. $-NH_2$ | -24.65 | -11.579 | 14.5 | 0.826 |
| O | h | W gr. -OH | -27.09 | -8.573 | 14.5 | 0.669 |

**Uwagi dot. znaczenia symboli i implementacji w programie:**

- W przypadku innej od „-” zawartości kolumny „Dodatkowa specyfikacja” zawarty w niej jednoliterowy symbol musi zostać dodatkowo wpisany w danych wejściowych (macierz Z w standardzie Mopaca).
- Atomy uważa się za „sąsiadujące ze sobą”, jeśli ich odległość jest mniejsza niż (umownie) 1.4 ×(suma promieni atomowych).

[6] na podstawie [3] i [1], str. 244
[7] na podstawie: V.A.Kupryevich, *Intern. J. Quant. Chem.*, 1, 561 (1967), cytowane za: [1], str. 244
[8] na podstawie [4] i [1], str. 244

- W przypadku stosowania parametryzacji Billingsleya i Bloora całka rezonansowa $\beta_{ik}$ jest przyjmowana za równa 0 dla atomów nie sąsiadujących lub równa podanej wartości, jeśli atomy X i C sąsiadują ze sobą.
- W przypadku stosowania parametryzacji Kupriewicza całka rezonansowa $\beta_{ik}$ jest oceniana ze wzoru wykładniczego:

$$\beta_{ik} = \beta^0{}_{XC} e^{-5.007r}$$

gdzie $\beta^0{}_{XC}$ jest wartością dla pary X,C podaną w tabeli, *r* zaś odległością.
- W przypadku stosowania parametryzacji Kwiatkowskiego całka rezonansowa $\beta_{ik}$ jest oceniana ze wzoru Kohna:

$$\beta_{ik} = \beta^0{}_{XC} / r^6$$

gdzie $\beta^0{}_{XC}$ jest wartością dla pary X,C podaną w tabeli, *r* zaś odległością.
- W przypadku gdy żaden z pierwiastków *i*,*k* nie jest atomem węgla, a atomy te nie sąsiadują ze sobą, przyjmuje się $\beta_{ik} = 0$ (we wszystkich trzech parametryzacjach). Gdy natomiast atomy *i*,*k* sąsiadują ze sobą, to taka sytuacja jest niedopuszczalna z punktu widzenia wszystkich trzech parametryzacji i dochodzi do zgłoszenia wyjątku.
- We wszystkich trzech parametryzacjach całki dwuelektronowe $g_{ik}$ $(i \neq k)$ są oceniane ze wzoru Matagi-Nishimoto:

$$g_{ik} = \frac{14.3994}{A_{ik} + R_{ik}} \text{ [eV]}$$

gdzie parametr $A_{ik}$ jest albo dany przez parametryzację, gdy *i*,*k* są atomami tego samego pierwiastka X ($g_{ik} = g_{XX}$), albo – jeśli *i* jest atomem pierwiastka X, a *k* jest atomem pierwiastka Y - $g_{ik} = (g_{XX} + g_{YY})/2$.

### 2.3. „Pierwsze przybliżenie" orbitali molekularnych

We wszystkich metodach SCF znajdowania orbitali proces ten odbywa się iteracyjnie, przy czym punktem wyjścia są przybliżone, „rozsądne fizycznie" (tzn. dające rozsądny fizycznie rozkład gęstości elektronowej) orbitale. Zastosowano w tym celu orbitale otrzymane z przybliżenia Hückla. Niżej podano wzór na element macierzowy operatora Hartree-Focka w przybliżeniu Hückla, w bazie orbitali symetrii:

$$\widetilde{F}_{mn} = \sum_i \left( \sum_{j \neq i} A^i{}_m A^j{}_n \beta_{ij} + A^i{}_m A^i{}_n \alpha_i \right)$$

gdzie $\alpha_i, \beta_{ij}$ są elementami macierzy tego operatora (diagonalnym i pozadiagonalnym) w bazie orbitali atomowych $p_z$. Są to parametry empiryczne, których przyjęte wartości podano w tabeli 11.

**Tabela 12.** Zestawienie parametrów empirycznych metody Hückla.

| Symbol | *n* | Ugrupowania | $\alpha_X$ [eV] | $\beta_{XC}$ [eV] |
|---|---|---|---|---|
| C | 1 | C=C, C≈C$_{(del)}$ | -10.7 | -5.99 |
| N | 1 | t. pirydynowego | -13.7 | -5.99 |
| N | 2 | t. pirolowego, gr. aminowe. | -16.7 | -4.79 |
| O | 1 | C=O | -16.7 | -5.99 |
| O | 2 | t. furanowego, gr. –OH, -OR | -22.7 | -4.79 |

**Uwagi.**

- $n$ oznacza liczbę elektronów π dostarczonych przez atom pierwiastka.
- Wartości podane w tabeli są orientacyjne, gdyż spotyka się wiele różniących się między sobą parametryzacji dla metody Hückla. Dokładność nie jest tutaj szczególnie ważna, gdyż rezultat metody Hückla jest tylko punktem wyjścia do dalszego otrzymywania orbitali molekularnych metodą SCF PPP.
- Element $\beta_{ij}$ jest przyjmowany za równy zero dla atomów nie sąsiadujących ze sobą, lub – jeśli jeden z atomów jest atomem węgla, a atomy sąsiadują ze sobą – za wartość $\beta_{XC}$ z powyższej tabeli. W innym wypadku (sąsiadują ze sobą dwa heteroatomy) brak jest właściwej parametryzacji (jak w przypadku PPP) i następuje zgłoszenie wyjątku.
- W dostępnej literaturze brak danych nt. parametrów dla siarki. Jako grube przybliżenie na etapie metody Hückla bierze się w tym przypadku parametry dla odpowiedniego (pod względem liczby $n$) typu tlenu.

### *2.4. Diagonalizacja macierzy operatora Hartree-Focka w bazie orbitali symetrii*

W bazie orbitali symetrii operator Hartree-Focka ma postać blokową. Diagonalizacja może dotyczyć macierzy mniejszego wymiaru, mianowicie bloków odpowiadających orbitalom symetrii danej reprezentacji nieredukowalnej.

### *2.5. Realizacja w programie*

Procedury dotyczące obliczania orbitali molekularnych zawarte są w modułach `huckel`, `ppp` (procedury niskopoziomowe) i `scflcao` (procedury wysokopoziomowe). Parametryzacje metody PPP są zdefiniowane w module `paramtrs`. Krotkie omówienie tych procedur przedstawiono w tabeli 9.

**Tabela 13.** Opis procedur dotyczących wyznaczania orbitali molekularnych.

| **Moduł** | **Procedura** | **Opis** |
|---|---|---|
| `huckel` | `huckl_hf` | Oblicza (blokowo) macierz operatora Hartree-Focka w przybliżeniu Hückla. |
| `ppp` | `ppp_matrices` | Oblicza macierze metody PPP w bazie orbitali symetrii. |
| | `ppp_hf` | Oblicza (blokowo) macierz operatora Hartree-Focka w bazie orbitali symetrii. |
| **`scflcao`** | **`init_lcao`** | **Inicjuje dalsze obliczenia metodą SCF LCAO MO** |
| | **`huckl_lcao`** | **Wyznacza orbitale molekularne metodą Hückla.** |
| | **`ppp_lcao`** | **Wyznacza (iteracyjnie) orbitale molekularne metodą PPP.** |
| | **`to_ao_base`** | **Transformuje macierze `v` i `p` do bazy AO (wymagane dla części późniejszych operacji).** |

# 3. Wyznaczanie energii stanów jednokrotnie wzbudzonych metodą mieszania konfiguracji (CI 1) dla stanów zamkniętopowłokowych

## *3.1. Mieszanie konfiguracji jednokrotnie wzbudzonych*

Dla rozważanych cząsteczek znaleźliśmy metodą SCF orbitale molekularne wraz z ich energiami. Wiemy, które z nich są obsadzone w stanie podstawowym (orbitale zajęte), a które pozostają puste (orbitale wirtualne). Orbitale symetrii danej reprezentacji nieredukowalnej $\Gamma^{\mu}$ o równych energiach tworzą bazy podprzestrzeni tej reprezentacji[9]. Każdy zatem ze zbiorów orbitali symetrii został podzielony na sumę prostą przestrzeni odpowiedniej reprezentacji nieredukowalnej, z których każda zawiera orbitale mieszające się co najwyżej ze sobą pod działaniem dowolnej operacji symetrii $R \in G$. Taka przestrzeń nosi nazwę **powłoki**. Zakładamy, że w grę wchodzą tylko stany zamkniętopowłokowe, tzn. że wszystkie orbitale danej powłoki są albo zajęte albo wirtualne.

Przybliżoną postacią funkcji wieloelektronowej (termu) stanu podstawowego jest wyznacznik Slatera:

$$V_0 = \left| \overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_n \overset{-}{\psi}_n \right|$$

gdzie $\{\psi_1, \dots, \psi_n\}$ jest zbiorem orbitali zajętych. Jest to funkcja własna operatora kwadratu spinu ($S^2$) do wartości własnej zero (stan singletowy). Jeśli $\{\phi_1, \dots, \phi_m\}$ jest zbiorem orbitali wirtualnych, to możemy rozważać szereg stanów jednokrotnie wzbudzonych typu

$$\Psi(a/b) = \left| \overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_{a-1} \overset{-}{\psi}_{a-1} \quad \overset{+}{\phi}_b \overset{-}{\psi}_a \quad \overset{+}{\psi}_{a+1} \overset{-}{\psi}_{a+1} \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_n \overset{-}{\psi}_n \right|$$

lub

$$\Psi(\bar{a}/\bar{b}) = \left| \overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_{a-1} \overset{-}{\psi}_{a-1} \quad \overset{+}{\psi}_a \overset{-}{\phi}_b \quad \overset{+}{\psi}_{a+1} \overset{-}{\psi}_{a+1} \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_n \overset{-}{\psi}_n \right|$$

odpowiadających (w przybliżeniu orbitali molekularnych) przeniesieniu 1 elektronu z *a*-tego orbitalu zajętego na *b*-ty orbital wirtualny. Te liniowo niezależne funkcje nie są funkcjami własnymi operatora $S^2$. Rozwiązaniami zagadnienia własnego tego operatora są ich następujące kombinacje:

$$V_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi(a/b) + \Psi(\bar{a}/\bar{b})\right); \qquad S^2 V_{ab} = 0$$

$$T_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi(a/b) - \Psi(\bar{a}/\bar{b})\right); \qquad S^2 T_{ab} = 1(1+1)T_{ab}$$

(kręt wyrażony w jednostkach $\hbar$), nazywane dalej **funkcjami wzbudzeń**. Funkcja $V_{ab}$ opisuje zatem stan singletowy, a $T_{ab}$ - stan trypletowy. W metodzie CI 1 (ang. *Configuration Interaction*) traktuje się funkcje $\{V_0, V_{ab}\}$; $(a = 1, \dots, m;\ b = 1,, \dots, n)$ jako bazę w przestrzeni termów singletowych, a funkcje $\{T_{ab}\}$; $(a = 1, \dots, m;\ b = 1,, \dots, n)$ jako bazę w przestrzeni termów trypletowych. Funkcje wzbudzeń nie są jednak zazwyczaj funkcjami symetrii. W celu ich uzyskania należy działać na $V_{ab}, T_{ab}$ operatorami rzutowymi. Potrzeba zatem wiedzieć, jak operatory symetrii działają na wyznaczniki Slatera.

---

[9] Wykluczamy przypadkową (nie wynikającą z symetrii) degenerację energetyczną orbitali.

### 3.2. *Działanie operatorów symetrii na wyznaczniki Slatera*

Ustalmy uwagę na pewnym $R \in G$. Niech $\{\psi_1,...,\psi_n\}$ stanowią orbitale pewnej powłoki zamkniętej, $\{\phi_1,...,\phi_m\}$ - orbitale pewnej powłoki wirtualnej. Żaden z operatorów symetrii nie miesza orbitali z różnych powłok, zatem:

$$R\psi_i = A^k{}_i \psi_k$$
$$R\phi_j = B^l{}_j \phi_l$$

Wprowadźmy **cząstkowy wyznacznik Slatera**, dotyczący mianowicie tylko dwóch rozważanych powłok, odpowiadający wzbudzeniu elektronu z pewnego orbitalu $\psi_a$ na $\phi_b$:

$$\Theta(a/b) = \begin{vmatrix} \overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 & \dots & \overset{+}{\psi}_{a-1} \overset{-}{\psi}_{a-1} & \overset{+}{\phi}_b \overset{-}{\psi}_a & \overset{+}{\psi}_{a+1} \overset{-}{\psi}_{a+1} & \dots & \overset{+}{\psi}_n \overset{-}{\psi}_n \end{vmatrix}$$

i analogicznie

$$\Theta(\bar{a}/\bar{b}) = \begin{vmatrix} \overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 & \dots & \overset{+}{\psi}_{a-1} \overset{-}{\psi}_{a-1} & \overset{+}{\psi}_a \overset{-}{\phi}_b & \overset{+}{\psi}_{a+1} \overset{-}{\psi}_{a+1} & \dots & \overset{+}{\psi}_n \overset{-}{\psi}_n \end{vmatrix}$$

Zbadajmy, jak operator symetrii działa na taki wyznacznik:

$$R\Theta(a/b) = R\begin{vmatrix} \overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 & \dots & \overset{+}{\psi}_{a-1} \overset{-}{\psi}_{a-1} & \overset{+}{\phi}_b \overset{-}{\psi}_a & \overset{+}{\psi}_{a+1} \overset{-}{\psi}_{a+1} & \dots & \overset{+}{\psi}_n \overset{-}{\psi}_n \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} R\overset{+}{\psi}_1 R\overset{-}{\psi}_1 & \dots & R\overset{+}{\psi}_{a-1} R\overset{-}{\psi}_{a-1} & R\overset{+}{\phi}_b R\overset{-}{\psi}_a & R\overset{+}{\psi}_{a+1} R\overset{-}{\psi}_{a+1} & \dots & R\overset{+}{\psi}_n R\overset{-}{\psi}_n \end{vmatrix}$$

Wstawiając tutaj:

$$R\overset{+}{\psi}_l = A^{i_l}{}_l \overset{+}{\psi}_{i_l}, \; R\overset{-}{\psi}_l = A^{j_l}{}_l \overset{-}{\psi}_{j_l}, \; R\overset{+}{\phi}_b = B^k{}_b \overset{+}{\phi}_k$$

dostajemy, że:

$$R\Theta(a/b) = A^{i_1}{}_1 A^{j_2}{}_1 \dots A^{i_{a-1}}{}_{a-1} A^{j_{a-1}}{}_{a-1} \; B^k{}_b A^{j_a}{}_a \; A^{i_{a+1}}{}_{a+1} A^{j_{a+1}}{}_{a+1} \dots A^{i_n}{}_n A^{j_n}{}_n \times$$
$$\times \begin{vmatrix} \overset{+}{\psi}_{i_1} \overset{-}{\psi}_{j_1} & \dots & \overset{+}{\psi}_{i_{a-1}} \overset{-}{\psi}_{j_{a-1}} & \overset{+}{\phi}_k \overset{-}{\psi}_{j_a} & \overset{+}{\psi}_{i_{a+1}} \overset{-}{\psi}_{j_{a+1}} & \dots & \overset{+}{\psi}_{i_n} \overset{-}{\psi}_{j_n} \end{vmatrix}$$

Przestawiając kolumny o spinie „-”, tak aby ich numery, $j_l$, były uporządkowane rosnąco:

$$R\Theta(a/b) = A^{i_1}{}_1 A^{j_2}{}_1 \dots A^{i_{a-1}}{}_{a-1} A^{j_{a-1}}{}_{a-1} \; B^k{}_b A^{j_a}{}_a \; A^{i_{a+1}}{}_{a+1} A^{j_{a+1}}{}_{a+1} \dots A^{i_n}{}_n A^{j_n}{}_n \times$$
$$\times \varepsilon_{j_1 \dots j_n} \begin{vmatrix} \overset{+}{\psi}_{i_1} \overset{-}{\psi}_1 & \dots & \overset{+}{\psi}_{i_{a-1}} \overset{-}{\psi}_{a-1} & \overset{+}{\phi}_k \overset{-}{\psi}_{a_a} & \overset{+}{\psi}_{i_{a+1}} \overset{-}{\psi}_{a+1} & \dots & \overset{+}{\psi}_{i_n} \overset{-}{\psi}_n \end{vmatrix}$$

Zauważamy tutaj wyznacznik macierzy $A$:

$$|A| = \varepsilon_{j_1 \dots j_n} A^{j_1}{}_1 \dots A^{j_n}{}_n,$$

co daje:

$$R\Theta(a/b) = |A| \; A^{i_1}{}_1 \dots A^{i_{a-1}}{}_{a-1} \; B^k{}_b \; A^{i_{a+1}}{}_{a+1} \dots A^{i_n}{}_n \times$$
$$\times \begin{vmatrix} \overset{+}{\psi}_{i_1} \overset{-}{\psi}_1 & \dots & \overset{+}{\psi}_{i_{a-1}} \overset{-}{\psi}_{a-1} & \overset{+}{\phi}_k \overset{-}{\psi}_a & \overset{+}{\psi}_{i_{a+1}} \overset{-}{\psi}_{a+1} & \dots & \overset{+}{\psi}_{i_n} \overset{-}{\psi}_n \end{vmatrix}$$

Ciąg $\{i_1,\dots,i_{a-1},i_{a+1},\dots,i_n\}$ to wybór $n$-1 spośród $n$ liczb. Można ograniczyć się do ciągów różnowartościowych, bo w przeciwnym razie wyznacznik w danym wyrazie sumy tożsamościowo znika. Brakująca liczba $i_a$ jest zatem wyznaczona jednoznacznie. Dokonując teraz przestawienia kolumn o spinie „+” tak, żeby $l$-ta kolumna była na miejscy $i_l$-tym ($l = 1,...,a-1,a+1,...n$) natomiast kolumna $\overset{+}{\phi}_k$ - na miejscu $i_a$ dostaje się:

$$R\Theta(a/b) = |A| \sum_{k=1}^{m} \sum_{i_a=1}^{n} A^{i_1}{}_1 \ldots A^{i_{a-1}}{}_{a-1} \; B^k{}_b \; A^{i_{a+1}}{}_{a+1} \ldots A^{i_n}{}_n \; \varepsilon_{i_1 \ldots i_n} \Theta(i_a/k)$$

gdzie zauważono w przekształconym wyznaczniku funkcję $\Theta(i_a/k)$. Dalszy rachunek przebiega następująco:

$$R\Theta(a/b) = |A| \sum_{k=1}^{m} B^k{}_b \left( \sum_{i_a=1}^{n} \varepsilon_{i_1 \ldots i_n} A^{i_1}{}_1 \ldots A^{i_{a-1}}{}_{a-1} \; \Theta(i_a/k) \; A^{i_{a+1}}{}_{a+1} \ldots A^{i_n}{}_n \right) =$$

$$= |A| \sum_{k=1}^{m} B^k{}_b \begin{vmatrix} A^1{}_1 & \ldots & A^1{}_{a-1} & \Theta(1/k) & A^1{}_{a+1} & \ldots & A^1{}_n \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ A^n{}_1 & \ldots & A^n{}_{a-1} & \Theta(n/k) & A^n{}_{a+1} & \ldots & A^n{}_n \end{vmatrix}$$

Dokonując rozwinięcia Laplace'a względem *a*-tej kolumny:

$$R\Theta(a/b) = |A| \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{m} (-1)^{i+a} |A|^i{}_a \; B^k{}_b \; \Theta(i/k)$$

gdzie przez $|A|^i{}_a$ oznaczono minor powstały z przekreślenia w macierzy *A* wiersza *i*-tego i kolumny *a*-tej.
Daje to następujący rezultat:

*Operatory symetrii działają na cząstkowe wyznaczniki Slatera odpowiadające wzbudzeniom jednokrotnym wg wzorów*

$$R\Theta(a/b) = |A| \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{m} (-1)^{i+a} |A|^i{}_a \; B^k{}_b \; \Theta(i/k)$$

$$R\Theta(\bar{a}/\bar{b}) = |A| \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{m} (-1)^{i+a} |A|^i{}_a \; B^k{}_b \; \Theta(\bar{i}/\bar{k}).$$

Potrzebne są jeszcze wzory dla powłok zamkniętych. Niech $\{\chi_1, \ldots, \chi_p\}$ będzie powłoką zamkniętą. Zatem: $R\chi_i = C^k{}_i \chi_k$. Jej cząstkowy wyznacznik Slatera:

$$\Theta_0 = \left| \overset{+}{\chi}_1 \overset{-}{\chi}_1 \quad \ldots \quad \overset{+}{\chi}_p \overset{-}{\chi}_p \right|$$

Wynik działania operatora *R* wygląda następująco:

$$R\Theta_0 = R \left| \overset{+}{\chi}_1 \overset{-}{\chi}_1 \quad \ldots \quad \overset{+}{\chi}_p \overset{-}{\chi}_p \right| = \left| R\overset{+}{\chi}_1 \; R\overset{-}{\chi}_1 \quad \ldots \quad R\overset{+}{\chi}_p \; R\overset{-}{\chi}_p \right| =$$

$$= \left| C^{i_1}{}_1 \overset{+}{\chi}_{i_1} \; C^{j_1}{}_1 \overset{-}{\chi}_{j_1} \quad \ldots \quad C^{i_p}{}_p \overset{+}{\chi}_{i_p} \; C^{j_p}{}_p \overset{-}{\chi}_{j_p} \right| =$$

$$= C^{i_1}{}_1 C^{j_1}{}_1 \ldots C^{i_p}{}_p C^{j_p}{}_p \left| \overset{+}{\chi}_{i_1} \overset{-}{\chi}_{j_1} \quad \ldots \quad \overset{+}{\chi}_{i_p} \overset{-}{\chi}_{j_p} \right| =$$

$$= \varepsilon_{i_1 \ldots i_p} C^{i_1}{}_1 \ldots C^{i_p}{}_p \cdot \varepsilon_{j_1 \ldots j_p} C^{j_1}{}_1 \ldots C^{j_p}{}_p \left| \overset{+}{\chi}_1 \overset{-}{\chi}_1 \quad \ldots \quad \overset{+}{\chi}_p \overset{-}{\chi}_p \right| = |C|^2 \Theta_0$$

Z izometryczności operatora *R* w bazie ortonormalnej wynika, że wyznacznik jego macierzy *C* jest liczbą o module 1. Ponieważ rozważamy funkcje i operatory rzeczywiste, $|C| = \pm 1$.
Zatem:

*Operatory symetrii działają na cząstkowe wyznaczniki Slatera powłok zamkniętych wg wzoru*

$$R\Theta_0 = \Theta_0 .$$

*Innymi słowy,* $\Theta_0$ *jest zawsze funkcją symetrii reprezentacji pełnosymetrycznej.*

Z dotychczasowych rozważań wynikają wzory transformacyjne dla pełnych wyznaczników Slatera. Mając cząstkowe wyznaczniki Slatera dla rozłącznych zespołów orbitalnych utworzyć wyznacznik opisujący oba zespoły równocześnie przez wprowadzenie mnożenia wyznaczników wg formuły:

$$\left|\overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_p \overset{-}{\psi}_p\right| \otimes \left|\overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\phi}_q \overset{-}{\phi}_q\right| = \left|\overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_p \overset{-}{\psi}_p \quad \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\phi}_q \overset{-}{\phi}_q\right|$$

(ostatni wyznacznik ma wymiar $2(p+q)\times 2(p+q)$ i opisuje łączny stan $2(p+q)$ elektronów). Działanie operatora $R$ na taki iloczyn wygląda następująco:

$$R\left(\left|\overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_p \overset{-}{\psi}_p\right| \otimes \left|\overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\phi}_q \overset{-}{\phi}_q\right|\right) = R\left|\overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_p \overset{-}{\psi}_p \quad \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\phi}_q \overset{-}{\phi}_q\right| =$$

$$= \left|R\overset{+}{\psi}_1 R\overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad R\overset{+}{\psi}_p R\overset{-}{\psi}_p \quad R\overset{+}{\phi}_1 R\overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad R\overset{+}{\phi}_q R\overset{-}{\phi}_q\right| =$$

$$= \left|R\overset{+}{\psi}_1 R\overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad R\overset{+}{\psi}_p R\overset{-}{\psi}_p\right| \otimes \left|R\overset{+}{\phi}_1 R\overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad R\overset{+}{\phi}_q R\overset{-}{\phi}_q\right| =$$

$$= R\left|\overset{+}{\psi}_1 \overset{-}{\psi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\psi}_p \overset{-}{\psi}_p\right| \otimes R\left|\overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \quad \dots \quad \overset{+}{\phi}_q \overset{-}{\phi}_q\right|$$

Stąd, ponieważ pełny wyznacznik $\Psi(a/b)$ bądź $\Psi(\bar{a}/\bar{b})$ przedstawia się jako iloczyn wyznaczników odpowiadających powłokom zamkniętym oraz parze powłok w obrębie których odbywa się wzbudzenie, mamy poniższe wzory:

$$R\Psi(a/b) = |A|\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{m}(-1)^{i+a}|A|^{i}{}_{a}\,B^{k}{}_{b}\,\Psi(i/k)$$

$$R\Psi(\bar{a}/\bar{b}) = |A|\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{m}(-1)^{i+a}|A|^{i}{}_{a}\,B^{k}{}_{b}\,\Psi(\bar{i}/\bar{k})$$

gdzie $A, B$ są macierzami odpowiedniego operatora w bazie orbitali powłoki zajętej i wirtualnej.

Stąd już tylko krok do wzorów dla funkcji wzbudzeń:

*Operatory symetrii działają na funkcje wzbudzeń w CI 1 wg formuł:*

$$\boxed{\begin{aligned} RV_{ab} &= |A|\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{m}(-1)^{i+a}|A|^{i}{}_{a}\,B^{k}{}_{b}\,V_{ik} \\ RT_{ab} &= |A|\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{m}(-1)^{i+a}|A|^{i}{}_{a}\,B^{k}{}_{b}\,T_{ik} \end{aligned}}$$

### 3.3. Konstrukcja termów symetrii

Dzięki powyższym wzorom można wykonać rzutowanie funkcji wzbudzeń na przestrzenie termów symetrii. Wynikiem działania operatora rzutowego na funkcję wzbudzeń (singletową lub trypletową) jest:

$$P^{\mu}\begin{Bmatrix} V_{ab} \\ T_{ab} \end{Bmatrix} = \frac{n_{\mu}}{g}\sum_{R\in G}\chi^{\mu}(R)\left|A(R)\right|\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{m}(-1)^{i+a}\left|A(R)\right|^{i}{}_{a}\,B(R)^{k}{}_{b}\begin{Bmatrix} V_{ik} \\ T_{ik} \end{Bmatrix}$$

Operatory symetrii, a w konsekwencji także operatory rzutowe, nie różnicują ze względu na wypadkowy spin i otrzymane termy symetrii będą identyczne w obu przypadkach (za wyjątkiem singletowej funkcji stanu podstawowego $V_0$ z reprezentacji pełnosymetrycznej).

Zastosowano rzutowanie wszystkich funkcji wzbudzeń jednokrotnych, jakie można otrzymać z orbitali molekularnych, niezależnie od różnicy energii orbitalnych (pełne CI 1). Algorytm przypomina ten zastosowany do orbitali symetrii z pewnymi różnicami:

- Nie znamy przed rozpoczęciem rzutowania krotności poszczególnych reprezentacji nieredukowalnych
- Rzutujemy na daną $\sigma$-tą reprezentację funkcje wzbudzeń wynikające z przejść w obrębie powłok stanowiących przestrzenie reprezentacji $\mu$ i $\nu$ tylko wtedy gdy $\Gamma^{\sigma} \subset \Gamma^{\mu} \otimes \Gamma^{\nu}$, do momentu uzyskania $k \dim \Gamma^{\sigma}$ liniowo niezależnych termów symetrii, gdzie $k$ jest krotnością reprezentacji $\sigma$-tej w iloczynie prostym $\Gamma^{\mu} \otimes \Gamma^{\nu}$.
- Trójwskaźnikowa macierz `t(:,:,:)` jest macierzą przejścia z bazy funkcji wzbudzeń do bazy termów symetrii. Dwa pierwsze wskaźniki numerują funkcję wzbudzeń, trzeci zaś term symetrii.

### 3.4. Wyznaczenie termów molekularnych

Skorzystano z następujących wzorów na elementy macierzowe hamiltonianu w bazie singletowych i trypletowych funkcji wzbudzeń[10]:

$$\begin{aligned}
{}^{1}H_{0,0} &= E_0 \\
{}^{1}H_{0,ax} &= 0 \\
{}^{1}H_{ax,by} &= (E_0 + \varepsilon_x - \varepsilon_a)\delta_{ab}\delta_{xy} + 2Q_{xa,by} - Q_{xy,ba} \\
{}^{3}H_{ax,by} &= (E_0 + \varepsilon_x - \varepsilon_a)\delta_{ab}\delta_{xy} - Q_{xy,ba}
\end{aligned}$$

gdzie:

$$Q_{uv,wz} = \sum_{s=1}^{N_0}\sum_{t=1}^{N_0} c^{s}{}_{u}{}^{*} c^{s}{}_{v}\, g_{st}\, c^{t}{}_{w}{}^{*} c^{t}{}_{z}$$

$E_0$ zaś jest energią stanu podstawowego wg metody SCF LCAO MO.

Hamiltonian singletowy ma postać blokową, ile uporządkujemy jego 4 wskaźniki w 2 pary w porządku leksykonograficznym:

$${}^{1}H = \left(\begin{array}{c|c} E_0 & 0 \\ \hline 0 & \left({}^{1}H'\right) \end{array}\right)$$

Tego typu postać jest cechą charakterystyczną metody CI 1 i powoduje, że w wyniku mieszania konfiguracji jednokrotnie wzbudzonych nie zmienia się oszacowanie energii dla stanu podstawowego (twierdzenie Brillouina).

Zatem zagadnienie wyznaczenia wartości własnych ${}^{1}H$ sprowadza się do diagonalizacji macierzy ${}^{1}H'$. Ponieważ celem jest interpretacja widma elektronowego, interesują nas energie poszczególnych termów w odniesieniu do energii stanu podstawowego. Odpowiada to pominięciu $E_0$ we wzorach na ${}^{1}H_{ax,by}$, ${}^{3}H_{ax,by}$ (ponieważ energia stanu podstawowego występuje tylko na diagonali jej rola sprowadza się do zmiany poziomu odniesienia wartości własnych energii).

---

[10] [1], str. 241n

Dalsze uproszczenia wprowadza fakt rzeczywistości współczynników $c^k{}_i$: macierz $Q$ jest symetryczna względem zamiany wskaźników w pierwszej i w drugiej parze, oraz względem zamiany par.

Wyznaczone macierze ${}^1H$, ${}^3H$ transformuje się następnie do bazy termów symetrii ($\widetilde{V}_i = t^{ab}{}_i V_{ab}$) zgodnie ze wzorem:

$$\widetilde{H}_{xy} = \left\langle \widetilde{V}_x \middle| H \middle| \widetilde{V}_y \right\rangle = t^{ij}{}_x{}^* \left\langle V_{ij} \middle| H \middle| V_{kl} \right\rangle t^{kl}{}_y = t^{ij}{}_x t^{kl}{}_y H_{ij,kl}$$

(wykorzystano fakt rzeczywistości $t^{ij}{}_x$ dla rozważanych zagadnień). Dzięki wyborowi bazy (termy symetrii) udało się sfaktoryzować macierz hamiltonianu i jej diagonalizację można prowadzić blokowo.

### *3.5. Realizacja w programie*

Procedury dotyczące mieszania konfiguracji zawarte są w dwóch modułach: `terms` (procedury niskopoziomowe) oraz `ci1` (procedury wysokopoziomowe). Krótki opis działania zestawiono w tabeli 14.

**Tabela 15.** Opis procedur implementujących mieszanie konfiguracji.

| **Moduł** | **Nazwa procedury** | **Opis** |
|---|---|---|
| `terms` | `transf_mo` | Generuje macierze wszystkich operacji symetrii w bazie orbitali molekularnych; wynik dla *i*-tego operatora zostaje zapisany w `d(i,:,:)` |
| | `termprj` | Wykonuje projekcje na przestrzenie termów symetrii poszczególnych reprezentacji nieredukowalnych. |
| | `q_matrix` | Generuje macierz $Q_{uv,wz}$ [zob. tekst]. |
| | `ppp_sh/ppp_th` | Oblicza macierz hamiltonianu w bazie singletowych/trypletowych termów symetrii (`sh(:,:)`/`th(:,:)`). |
| | `h_diag` | Diagonalizuje sfaktoryzowaną macierz hamiltonianu. |
| **`ci1`** | **`init_ci1`** | **Inicjuje dalsze obliczenia metodą CI 1, w szczególności:**<br>• **Zmienia porządek kolumn w macierzach: `v(:,:)`, `v1(:,:)` i `e(:)` wedle rosnącej energii orbitalnej**<br>• **Wywołuje procedurę `transf_mo`.** |
| | **`sym_terms`** | **Generuje macierz przejścia z bazy funkcji wzbudzeń do bazy termów symetrii `t(:,:,:)`. Pozycje, od których zaczynają się termy symetrii kolejnych reprezentacji nieredukowalnych zostają zapisane w `tiri0(:)`, a krotności poszczególnych reprezentacji w `tira(:)`.** |
| | **`ppp_ci1`** | **Rachunek CI 1 dla metody PPP zarówno dla singletów, jak i trypletów.** |

# 4. Zastosowania

## *4.1. Użycie załączonego programu komputerowego*

Po skompilowaniu programu (`make ppp-main`) zyskujemy plik wykonywalny `ppp-main`, stanowiący podstawowe narzędzie obliczeniowe. Jego uruchomienie ułatwia program pomocniczy, `runppp`, który uruchamia się wraz z nazwą pliku z danymi wejściowymi, np.

```
./runppp benzene.inp
```

Uwaga. Program „ppp-main" musi znajdować się w katalogu zapisanym w zmiennej PATH. W przeciwnym razie należy zmienić odpowiednią instrukcję (`system("ppp-main");`) w pliku `runppp.c` i ponownie skompilować program uruchomieniowy (`make runppp`).

Podany plik z danymi wejściowymi zawiera przypisania wartości zmiennym sterującym obliczeniami i drukowaniem wyników. Przypisuje się im wartości logiczne („T", „F") lub nazwy plików. Poniżej podano przykład dla benzenu.

**Tabela 16.** Znaczenie zmiennych występujących w pliku wejściowym.

| **Przypisanie** | **Znaczenie zmiennej** |
|---|---|
| `MolFile=benzene.mpc` | Plik zawiera macierz Z w standardzie Mopaca z dodatkowymi modyfikacjami |
| `LogFile=benzene.log` | Plik raportu z obliczeń |
| `OutputFile=benzene.out` | Plik na dane wyjściowe |
| `Spectum?=T` | Czy utworzyć osobny plik z widmem teoretycznym? |
| `SpectrumFile=benzene.spc` | Nazwa pliku z widmem teoretycznym (nie jest wymagana, jeśli w poprzednim polu wpisano „F") |
| `Parametrisation=BB` | Wybór parametryzacji (BB,KW,KR) |
| `CI1ForSinglets?=T`<br>`CI1ForTriplets?=F` | Które rodzaje obliczeń CI 1 wykonać? |
| `PrintSymmetry?=T` | Drukuje wynik analizy symetrii |
| `PrintHuckel?=F` | Drukuje MO oraz macierz ładunków i rzędów wiązań z przybliżenia Hückla |
| `PrintPPP?=T` | Drukuje MO oraz macierz ładunków i rzędów wiązań z metody PPP. |

Wspomniany plik z macierzą Z w standardzie Mopaca (podawany w zmiennej MolFile) musi dodatkowo zawierać:

- W pierwszej lini: liczbę wszystkich atomów, liczbę atomów dających AO do bazy oraz liczbę elektronów π oddzielone dowolną liczbą białych znaków
- W przypadku gdy dany element wymaga specyfikatora (zob. dyskusja parametryzacji), tenże specyfikator musi się pojawić na końcu danej linii <u>w odstępie 1 spacji</u> od ostatniego znaku tejże linii wynikającego ze standardu Mopaca.
- W przypadku gdy chcemy danemu atomowi przypisać niestandardową (np. ułamkową liczbę dostarczanych elektronów) należy ją wpisać (jako liczbę rzeczywistą f.fff) w odstępie 1 spacji od specyfikatora lub 3 spacji od ostatniego znaku linii wynikającego ze standardu Mopaca. Niestandardowe wartości $n_i$ są wykorzystywane tylko przy obliczaniu

elementów operatora *F*, nie wpływają natomiast na całkowitą liczbę elektronów π, którą trzeba podać jawnie (zob. wyżej).

Przykłady poprawnych linii (kreski „-” oznaczają odstępy):

```
-N----0.000000-0--  0.000000-0--  0.000000-0----   0-   0-   0-l-1.500
-C----1.380000-1--  0.000000-0--180.000000-0----   1-   0-   0
```

### *4.2. Widma UV-Vis węglowodorów*

Założono strukturę idealną (kąty w pierścieniach sześcioczłonowych $120^0$, w pięcioczłonowych $108^0$, długości wiązań 1.397 Å). Wyniki obliczeń energii stanów wzbudzonych (względem stanu podstawowego) przeliczone na nm zestawiono w tabeli 1. Z wyników obliczeń wybrano wszystkie przejścia dozwolone przez symetrię w pobliżu zakresu, w jakim wykonano widmo doświadczalne oraz te zakazane, które były widoczne w widmie. Nie wszystkie przejścia dozwolone przez symetrię są obserwowane. Ponieważ nie obliczano mocy oscylatorów nie ma jednoznacznego kryterium, które linie widma teoretycznego powinny być rzeczywiście obserwowane, a które są zbyt słabe. Dodatkową komplikacją jest poszerzenie i zlewanie pasm w widmie oraz ich struktura oscylacyjna. O ile struktura danego pasma na to pozwalała wybrano linię o największej intensywności, względnie dwie takie linie, jeśli intensywności były zbliżone.

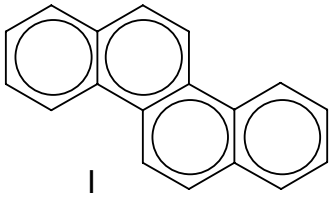
**Tabela 17.** Porównanie obliczonego widma (długości fal w nm) z doświadczalnym dla wybranych węglowodorów o sprzężonym układzie wiązań π.

| **Węglowodór** | **Stan wzbudzony** | **Wynik obliczeń teoretycznych w oparciu o parametryzację:** | | | **Widmo doświadczalne** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **BB** | **KW** | **KR** | **Cyt. za** | **Pasma** |
| 1,3-Butadien ($C_{2h}$) | $^1B_u$ | 236 | — | — | [1] (354) | 217 |
| Benzen ($D_{6h}$) | $^1B_{2g}$ (zak.)<br>$^1B_{1g}$ (zak.)<br>$^1E_{1u}$ | 260<br>204<br>180 | 264<br>207<br>182 | 262<br>205<br>181 | [7] | 254<br>204<br>184 |
| Naftalen ($D_{2h}$) | $^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$ | 310<br>283<br>219 | 347<br>296<br>224<br>218 | 346<br>294<br>223<br>218 | [7] | ~310<br>275<br>221 |
| Antracen ($D_{2h}$) | $^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{1g}$ (zak.)<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$ | 364<br>344<br>269<br>249<br>228 | 369<br>352<br>274<br>252<br>232 | 365<br>346<br>270<br>250<br>229 | [7] | 356, 374<br>339<br>? 292 (sł.)<br>252<br>221 |
| Fenantren ($C_{2v}$) | $^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1B_1$<br>?<br>?<br>$^1A_1$<br>$^1A_1$<br>? | 333<br>294<br>258<br>245 ($^1A_1$)<br>244 ($^1B_1$)<br>231<br>215<br>207 ($^1B_1$) | 328<br>282<br>262<br>249 ($^1B_1$)<br>242 ($^1A_1$)<br>227<br>216<br>209 ($^1A_1$) | 321<br>277<br>258<br>246 ($^1B_1$)<br>239 ($^1A_1$)<br>224<br>213<br>207 ($^1A_1$) | [7] | 330<br>292<br>274<br>251<br>244<br>220<br>211 |

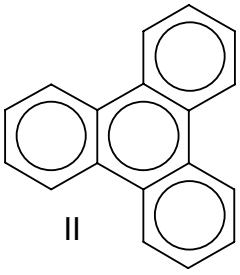
| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tetracen<br>($D_{2h}$) | $^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1A_g$ (zak.)<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$<br>$^1B_{2u}$<br>$^1B_{1g}$ (zak.)<br>$^1B_{3u}$<br>$^1A_g$ (zak.)<br>$^1B_{2u}$ | 442<br>369<br>283<br>274<br>260<br>255<br>236<br>226<br>217<br>214 | 450<br>379<br>287<br>278<br>266<br>255<br>240<br>229<br>222<br>217 | 444<br>371<br>284<br>275<br>261<br>256<br>237<br>227<br>218<br>215 | [7] | 471, 442<br>~380[11]<br>294<br>275<br>265<br>[12]<br>239 (sł.)<br>228<br>220<br>215 |
| Pentacen<br>($D_{2h}$) | $^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{1g}$ (zak.)<br>$^1B_{1g}$ (zak.)<br>$^1A_g$ (zak.)<br>$^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$ | 513<br>386<br>379<br>374<br>309<br>298<br>295<br>294 | 524<br>397<br>386<br>379<br>315<br>304<br>299<br>296 | 515<br>389<br>380<br>376<br>311<br>299<br>296<br>296 | [7] | 585, 540, 505<br>429, 404<br><br>350<br>330<br>302<br>290 |
| Azulen<br>($C_{2v}$) | $^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$ | 669<br>364<br>288<br>266<br>223 | 689<br>370<br>291<br>266<br>224 | 678<br>367<br>290<br>267<br>224 | [1] (354) | 633<br>339<br>276<br>274<br>237 |
| Chryzen<br>(związek I)<br>($C_{2h}$) | $^1B_u$<br>$^1B_u$<br>$^1B_u$<br>$^1B_u$<br>$^1B_u$<br>$^1B_u$<br>$^1B_u$<br>$^1B_u$ | 349<br>327<br>259<br>240<br>231<br>220<br>213<br>196 | 350<br>320<br>276<br>240<br>236<br>224<br>214<br>193 | 344<br>316<br>264<br>237<br>234<br>220<br>214<br>191 | [7] | 361<br>305, 318<br>267<br>242<br><br>222<br><br>193 |
| Trifenylen<br>(związek II)<br>($D_{3h}$) | ? (zak.)<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$ | 293 ($^1A_2'$)<br>274<br>253<br>231<br>211<br>198<br>194<br>197 | 341 ($^1A_1'$)<br>280<br>258<br>236<br>215<br>201<br>196<br>188 | 314 ($^1A_1'$)<br>276<br>254<br>232<br>212<br>199<br>194<br>188 | [7] | 319, 335 (sł)<br>273, 284<br>258, 249<br><br><br>198<br><br>189 |
| Związek III<br>($D_{3h}$) | $^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$ | 335<br>314<br>297<br>260<br>241<br>239 | — | — | — | — |
| Związek IV<br>($C_{3h}$) | $^1E'$<br>$^1E'$ | 313<br>309 | — | — | — | — |

[11] Skomplikowane nakładanie się dobrze rozwiniętej struktury oscylacyjnej pasm
[12] Ginie w cieniu pasm 275 i 265 nm?

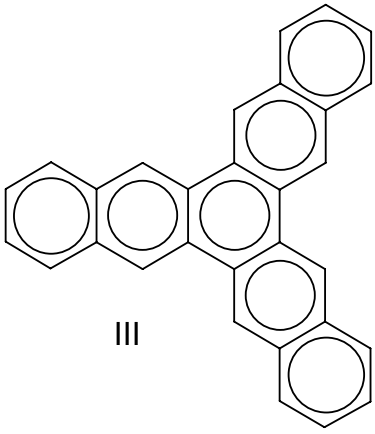
| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$<br>$^1E'$ | 277<br>258<br>249<br>239 | | | | |



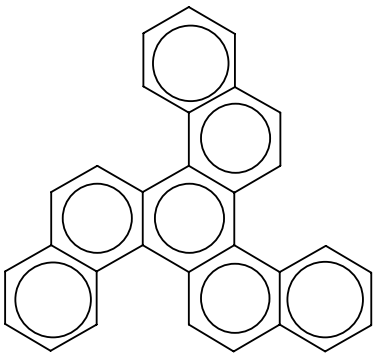
I



II



III



IV

### *4.3. Związki heterocykliczne*

Wobec braku danych nt. geometrii konkretnych połączeń przyjęto *idealną geometrię z ograniczonym wpływem heteroatomu*. Wyznaczono w tym celu geometrię pierścieni: pirydynowego, pirymidynowego, pirolowego, furanowego, tiofenowego. W tym celu założono jako stałe długości wiązań C-X podane w tabeli 2 oraz idealne kąty wiązań C-C-C: w pierścieniach sześcioczłonowych ($120^0$) i pięcioczłonowych ($108^0$). Kąty wiązań C-C-X obliczono z prostych rozważań geometrycznych, jako konieczne do utrzymania podanych postulatów oraz założonej symetrii osi dwukrotnej przechodzącej przez heteroatom. Wyniki tych rozważań zestawiono w tabeli 2. W przypadku związków heterocyklicznych o pierścieniach skondensowanych przyjęto, że poszczególne pierścienie zachowują swoją postulowaną w tym przybliżeniu strukturę.

Oczywiście powyższe rozważania mają charakter spekulacji i nie zostały skonfrontowane z rzeczywistą geometrią rozważanych cząsteczek (poza przyjętymi długościami wiązań C-X). Chodziło w nich jedynie o podanie jakiejkolwiek rozsądnej fizycznie i prawdopodobnej geometrii, która uwzględniłaby fakt zmiany długości wiązań C-X oraz zachowanie charakterystycznej symetrii. W rzeczywistości wyniki doświadczeń, jak i obliczeń z optymalizacją geometrii wskazują, że w związku heterocyklicznym ulegają zmianie długości wszystkich wiązań, także pomiędzy atomami węgli nie sąsiadujących z heteroatomem, a odkształcenia doznają wszystkie kąty.

Należy zwrócić uwagę, że powyższe rozważania prowadzą do geometrii mocno oddalonej (pirydyna, tiofen) od przyjmowanych w często jakościowych rozważaniach figur sześciokąta i pięciokąta foremnego.

**Tabela 18.** Założone długości wiązań C-X[13] i obliczone z przyjętych postulatów kąty wiązań C-C-X.

| **Atom** | $r_{C-X}$ **[Å]** | $\alpha_{C-C-X}$ **[$^0$]** |
|---|---|---|
| C | 1.397 | ≡120 (zał.) |
| N (pirolowy) | 1.380 | 107.0169 |
| N (pirydynowy) | 1.334 | 114.9162 |
| N (pirymidyna) | — | Kąt N-C-N: 109.8323 |
| O (furanowy) | 1.370 | 106.4154 |
| S (tiofenowa) | 1.720 | 120.9216 |

Wyniki obliczeń dla wybranych związków zestawiono w tabeli 3.

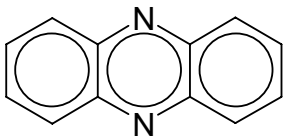
**Tabela 19.** Porównanie obliczonego widma (długości fal w nm) z doświadczalnym dla wybranych związków heterocyklicznych o sprzężonym układzie wiązań π.

| **Związek** | **Stan wzbudzony** | **Wyniki obliczeń teoretycznych w oparciu o parametryzację** | | | **Widmo doświadczalne** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **BB** | **KW** | **KR** | **Cyt. za** | **Pasma** |
| Pirol ($C_{2v}$) | $^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1B_1$ | 219<br>217<br>167 | 218<br>211<br>170 | — | [3] | 211<br><br>171 |
| Indol ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | 287<br>271<br>221<br>206<br>199<br>193 | 294<br>280<br>221<br>208<br>202<br>194 | — | [3] | 290<br>263<br>214<br><br><br>192 |
| Furan ($C_{2v}$) | $^1B_1$<br>$^1A_1$ | 224<br>212 | — | — | [3] | 215 |
| Tiofen ($C_{2v}$) | $^1A_1$<br>$^1B_1$ | 229<br>228 | — | — | [3] | 231 |
| Benzotiofen ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | 288<br>264<br>225<br>216 | — | — | [3] | 291<br>257<br>228 |
| Dibenzotiofen ($C_{2v}$) | $^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1B_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$ | 306<br>270<br>264<br>240<br>232 | — | — | [3] | 325<br>289<br>260<br>235 |
| Pirydyna ($C_{2v}$) | $^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$ | — | 254<br>203<br>177<br>176 | 245<br>198<br>172<br>170 | [3] | 258<br>200<br>177 |

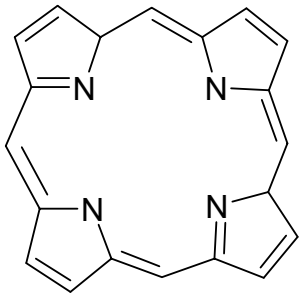
[13] Cyt. za: [3]

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,10-Fenantrolina ($C_{2v}$) | $^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$ | — | 328<br>298<br>261<br>249<br>229<br>226 | 317<br>291<br>252<br>242<br>221<br>220 | [7] | 324<br>309<br>263<br><br>231<br>226 |
| Fenazyna (związek V) ($D_{2h}$) | $^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$ | — | 371<br>344<br>249<br>212 | 348<br>336<br>237<br>206 | [7] | 362<br><br>248<br>211 |
| Chinolina ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | — | 309<br>286<br>224<br>213<br>210<br>199<br>196 | 302<br>275<br>219<br>208<br>203<br>195<br>193 | [7] | 308<br>276, 281<br>226<br><br>203 |
| Chinazolina (związek VI) ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | — | 307<br>287<br>224<br>213 | 293<br>268<br>214<br>205 | [7] | 305<br>271<br>222 |
| Rdzeń porfiryny[14] (struktura VI, $D_{4h}$) $n_N$=2 | $^1E_u$<br>$^1E_u$<br>$^1E_u$<br>$^1E_u$ | 698<br>355<br>302<br>272 | 667<br>348<br>315<br>280 | — | [5] | 563, 526<br>400 |
| Rdzeń porfiryny (struktura VI, $D_{4h}$) $n_N$=2 | $^1E_u$<br>$^1E_u$<br>$^1E_u$<br>$^1E_u$ | 679<br>361<br>343<br>311 | 652<br>376<br>329<br>318 | — | | |

[14] Przyjęto, sytuację gdy wszystkie azoty (pirolowe) są równocenne, tak jak w kompleksach z porfiryn z $Me^{2+}$. Całkowita liczba elektronów π wynosi 26. Możliwe są dwie interpretacje: każdy azot daje po dwa elektrony ($n_N$=2), a 2 z dostarczonych do układu 28 elektronów π, zastają „zabrane" na zobojętnienie ładunku jonu $Me^{2+}$, albo każdy z azotów daje (formalnie) 1½ ($n_N$=1.5) elektronu, co daje w sumie 26 elektronów π. Wartości parametrów $n_N$ są o tyle istotne, że wpływają na ocenę elementów macierzowych operatora $F$. Próba obliczeń dla 28 elektronów π prowadzi do niepowodzenia, ponieważ okazuje się to być stan otwartopowłokowy.




V




VI

### *4.4. Widma UV-Vis podstawionych pierścieni*

W metodę PPP jest niejako w sposób naturalny wbudowane oddziaływanie niektórych podstawników, jak np. -OH, $-OCH_3$, $-SCH_3$, $-NH_2$, -NHR, -NRR' z układem aromatycznym. Przyjmuje się, że w każdym z tych przypadków atom O, S lub N daje do układu 2 elektrony $\pi$. Wyniki obliczeń dla założonych[15] długości wiązań (tabela 4) zestawiono w tabeli 5.

**Tabela 20.** Założone długości wiązań przy opisie układów z podstawnikami.

| **Ugrupowanie** | $r_{C-X}$ **[Å]** |
|---|---|
| $-NH_2$ | 1.360 |
| $-OCH_3$ | 1.360 |
| $-SCH_3$ | 1.720 |

**Tabela 21.** Porównanie teoretycznie obliczonego widma z widmem doświadczalnych dla wybranych podstawionych pierścieni.

| **Związek** | **Stan wzbudzony** | **Wyniki obliczeń teoretycznych (parametryzacja BB)** | **Widmo doświadczalne** | |
|---|---|---|---|---|
| | | | **Cyt. za** | **Pasma** |
| Anilina ($C_{2v}$) | $^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$ | 283<br>231<br>195<br>190<br>164<br>163 | [3] | 282<br>230<br>194<br>180 |
| *o*-Fenylenodiamina ($C_{2v}$) | $^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$ | 299<br>253<br>208<br>206 | [3] | 294<br>239<br>218 |
| *m*-Fenylenodiamina ($C_{2v}$) | $^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$ | 292<br>237<br>215<br>213 | [3] | 294<br>239<br>220 |

[15] Cyt. za: [3]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *p*-Fenylenodiamina ($D_{2h}$) | $^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$<br>$^1B_{3u}$<br>$^1B_{2u}$ | 311<br>247<br>192<br>190 | [3] | 306<br>244<br>202 |
| Metoksybenzen ($C_{2v}$) | $^1B_1$<br>$^1A_1$<br>$^1B_1$<br>$^1A_1$ | 270<br>217<br>187<br>187 | [3] | 275<br>219 |
| 1-Metoksynaftalen ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | 316<br>298<br>228<br>223<br>216<br>213 | [3] | 306<br>293<br>231<br><br>216 |
| 2-Metoksynaftalen ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | 320<br>287<br>228<br>223<br>217<br>204<br>202 | [3] | 313<br>272<br>227 |
| 1-(Metylotio)-naftalen ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | 320<br>315<br>264<br>240<br>226<br>217<br>207<br>201 | [3] | <br>315<br>275 |
| 2-(Metyltio)-naftalen ($C_S$) | $^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$<br>$^1A'$ | 325<br>294<br>266<br>243<br>220<br>215<br>214<br>201 | [3] | 318<br>290<br>270 |

## 5. Literatura


1. Alojzy Gołębiewski, *Chemia kwantowa związków organicznych*, PWN, Warszawa 1973
2. F. Albert Cotton, *Teoria grup – Zastosowania w chemii*, PWN, Warszawa 1973
3. F.P.Billingsley, J.E.Bloor, *Theor. Chim. Acta*, **11**, 325 (1968)
4. J.S.Kwiatkowski, *Theor. Chim. Acta*, **10**, 47 (1968)
5. M. Pawlikowski, *Teoretyczna fizyka molekularna* [w przygotowaniu]
6. M. Radoń, *Wybrane półempiryczne metody chemii kwantowej i oparte na nich modele polienów liniowych*, praca roczna SMP (2001/2) [nie publikowane].
7. Praca zbiorowa, *UV Atlas of Organic Compounds*, Butterworths, Verlag Chemie, London 1966.