Advanced Inorganic Chemistry

About the Template

SAL:

SALC

Symmetry Adapted Linear Combination

ترکیب خطی منطبق بر تقارن

linear combinations of atomic orbitals

(LCAOs)

PROJECTION OPERATOR

Algorithm of creating an object forming a basis for an irreducible representation from an arbitrary function.

Or

A projection operator is a function that maps a vector space onto a subspace

$$\hat{P}_j = \frac{l_j}{h} \sum_j \chi_j(R)\hat{R}$$

Where the projection operator sums the results of using the symmetry operations multiplied by characters of the irreducible rep. j indicates the desired symmetry.

l_j : dimension of the irreducible rep.

h : the order of the group.

برای تعیین اپراتور تصویر شرایط زیر لازم است

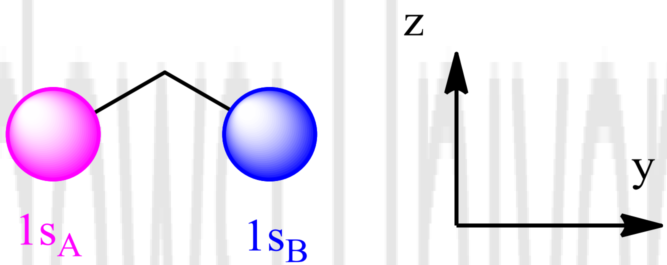
۱- تعیین گروه نقطه ای

۲- تعیین Γ_σ Γ_π

۳- ایجاد نمایش کاهش ناپذیر

مولکول H_2O را در نظر گرفته و اپراتور تصویر را برای هیدروژن ها تعیین نمایید.

	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

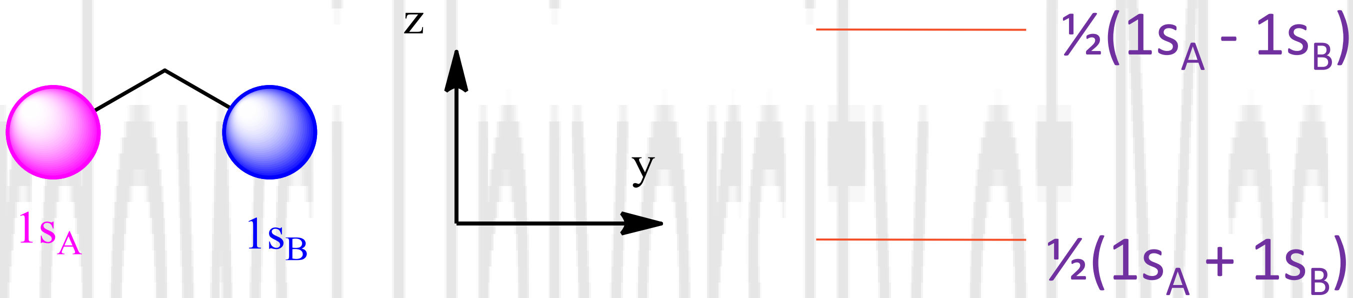


$$\hat{P}_j = \frac{l_j}{h} \sum_j \chi_j(R)\hat{R}$$

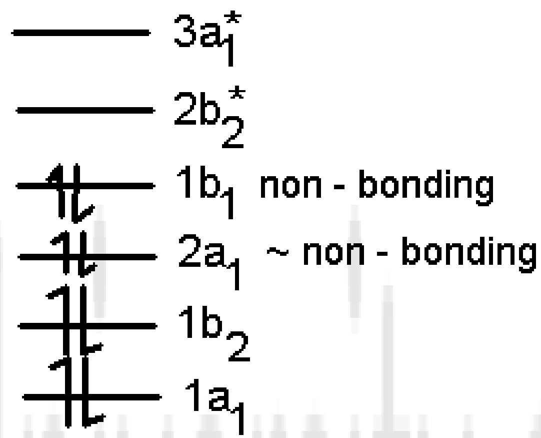
برای $1s_A$ اپراتور تصویر را ایجاد می نماییم

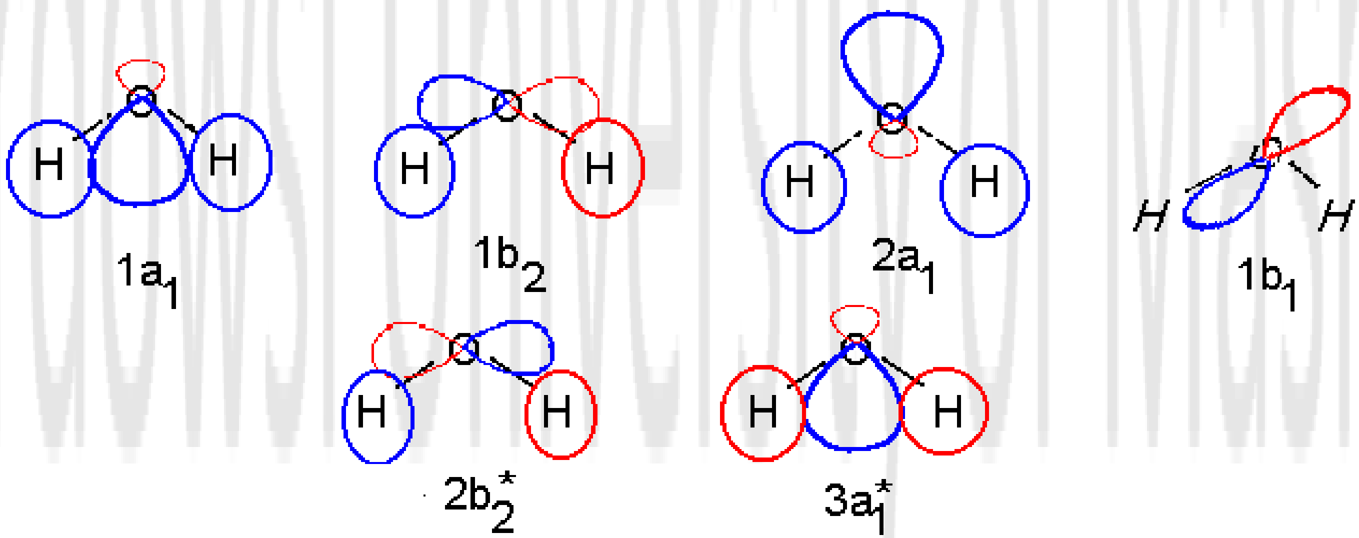
A_1	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_2 1s_A + \sigma_v 1s_A + \sigma_v' 1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A + 1s_B + 1s_B + 1s_A) =$ $= \frac{1}{2}(1s_A + 1s_B)$
A_2	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_2 1s_A + \sigma_v 1s_A + \sigma_v' 1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A + 1s_B - 1s_B - 1s_A) = 0$
B_1	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_2 1s_A + \sigma_v 1s_A + \sigma_v' 1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A - 1s_B + 1s_B - 1s_A) = 0$
B_2	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_2 1s_A + \sigma_v 1s_A + \sigma_v' 1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A - 1s_B - 1s_B + 1s_A) =$ $= \frac{1}{2}(1s_A - 1s_B)$

به دلیل وجود تقارن دیگر برای $1S_b$ محاسبه تکرار نمی گردد



A_1	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_21s_A + \sigma_v1s_A + \sigma_v'1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A + 1s_B + 1s_B + 1s_A) =$ $= \frac{1}{2}(1s_A + 1s_B)$
A_2	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_21s_A + \sigma_v1s_A + \sigma_v'1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A + 1s_B - 1s_B - 1s_A) = 0$
B_1	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_21s_A + \sigma_v1s_A + \sigma_v'1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A - 1s_B + 1s_B - 1s_A) = 0$
B_2	$\frac{1}{4}(E1s_A + C_21s_A + \sigma_v1s_A + \sigma_v'1s_A) = \frac{1}{4}(1s_A - 1s_B - 1s_B + 1s_A) =$ $= \frac{1}{2}(1s_A - 1s_B)$

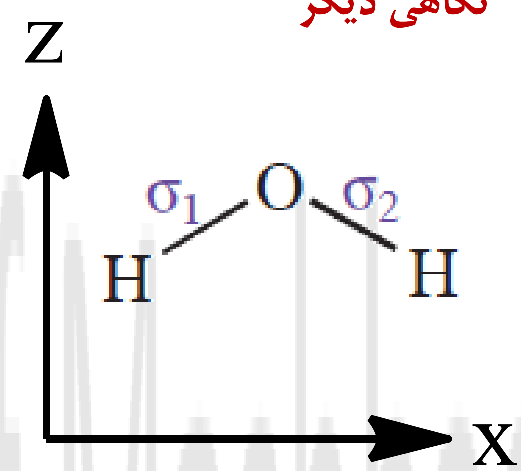

3a1*
2b2*
1b1 non - bonding
2a1 ~ non - bonding
1b2
1a1


H
H
1a1
H
H
1b2
H
H
2a1
H
H
1b1
H
H
2b2*
H
H
3a1*

نگاهی دیگر

Using Projection Operators to Construct SALCs

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	2	0	2	0



A_1: ¼[(1)(1)(2) + (1)(1)(0) + (1)(1)(2) + (1)(1)(0)] = 1

A_2: ¼[(1)(1)(2) + (1)(1)(0) + (1)(-1)(2) + (1)(-1)(0)] = 0

B_1: ¼[(1)(1)(2) + (1)(-1)(0) + (1)(1)(2) + (1)(-1)(0)] = 1

B_2: ¼[(1)(1)(2) + (1)(-1)(0) + (1)(-1)(2) + (1)(1)(0)] = 0

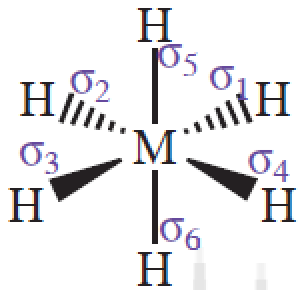
$A_1 + B_1$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$				
$\hat{P}^{A_1}(\sigma_1)$	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	$\rightarrow$	$2\sigma_1 + 2\sigma_2$	$\propto$	$\sigma_1 + \sigma_2$
$\hat{P}^{B_1}(\sigma 1)$	σ_1	$-\sigma_2$	σ_1	$-\sigma_2$	$\rightarrow$	$2\sigma_1 - 2\sigma_2$	$\propto$	$\sigma_1 - \sigma_2$

normalized functions $\frac{1}{\sqrt{\sum i^2}}$ $\quad \frac{1}{\sqrt{1^2+1^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad \text{and} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2)$$

مثالی دیگر



O_h MH_6

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

A_{1g}: $\frac{1}{48}((1)(1)(6) + (8)(1)(0) + (6)(1)(0) + (6)(1)(2) + (3)(1)(2) + (1)(1)(0) + (6)(1)(0)$

$+ (8)(1)(0) + (3)(1)(4) + (6)(1)(2)] = 1$

E_g: $\frac{1}{48}((1)(2)(6) + (8)(-1)(0) + (6)(0)(0) + (6)(0)(2) + (3)(2)(2) + (1)(2)(0) + (6)(0)(0)$

$+ (8)(-1)(0) + (3)(2)(4) + (6)(0)(2)] = 1$

T_{1u}: $\frac{1}{48}((1)(3)(6) + (8)(0)(0) + (6)(-1)(0) + (6)(1)(2) + (3)(-1)(2) + (1)(-3)(0) + (6)(-1)(0)$

$+ (8)(0)(0) + (3)(1)(4) + (6)(1)(2)] = 1$

$$\hat{P}^{A_{1g}}(\sigma_1) = E(\sigma_1) + (4C_3(\sigma_1) + 4C_3^{\,2}(\sigma_1)) + 6C_2(\sigma_1) + (3C_4(\sigma_1) + 3C_4^{\,2}(\sigma_1)) + 3C_2(\sigma_1) + i(\sigma_1) +$$

$$(3S_4(\sigma_1) + 3S_4^{\,3}(\sigma_1)) + (4S_6(\sigma_1) + 4S_6^{\,5}(\sigma_1)) + 3\sigma_h(\sigma_1) + 6\sigma_d(\sigma_1)$$

$$= \sigma_1 + [2\sigma_3 + 2\sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6] + [2\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6] + [2\sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 +$$

$$\sigma_6] + [\sigma_1 + 2\sigma_2] + \sigma_2 + [2\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6] + [2\sigma_3 + 2\sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6]$$

$$+ [2\sigma_1 + \sigma_2] + [2\sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6]$$

$$= 8\sigma_1 + 8\sigma_2 + 8\sigma_3 + 8\sigma_4 + 8\sigma_5 + 8\sigma_6$$

$$\propto \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$

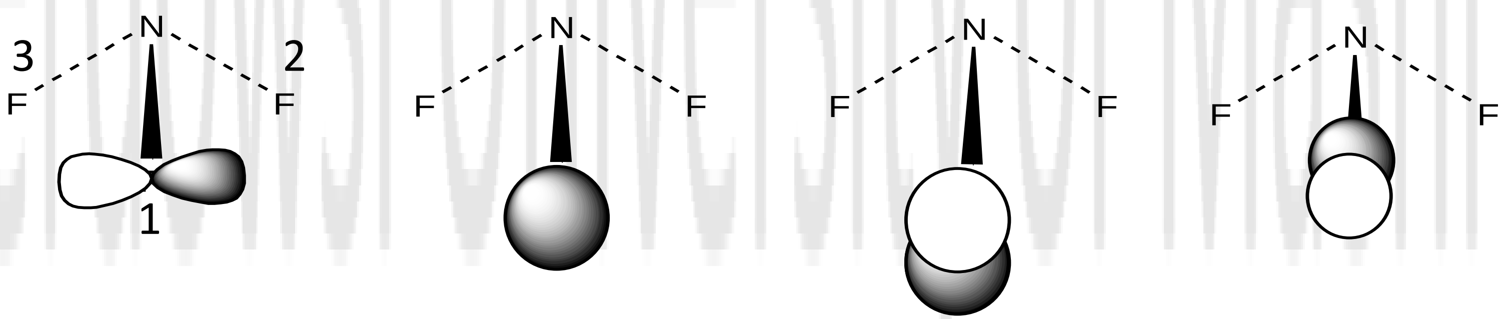
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

E_g و T_{1u} را از همین روش تعیین نمایید

مولکول NF_3

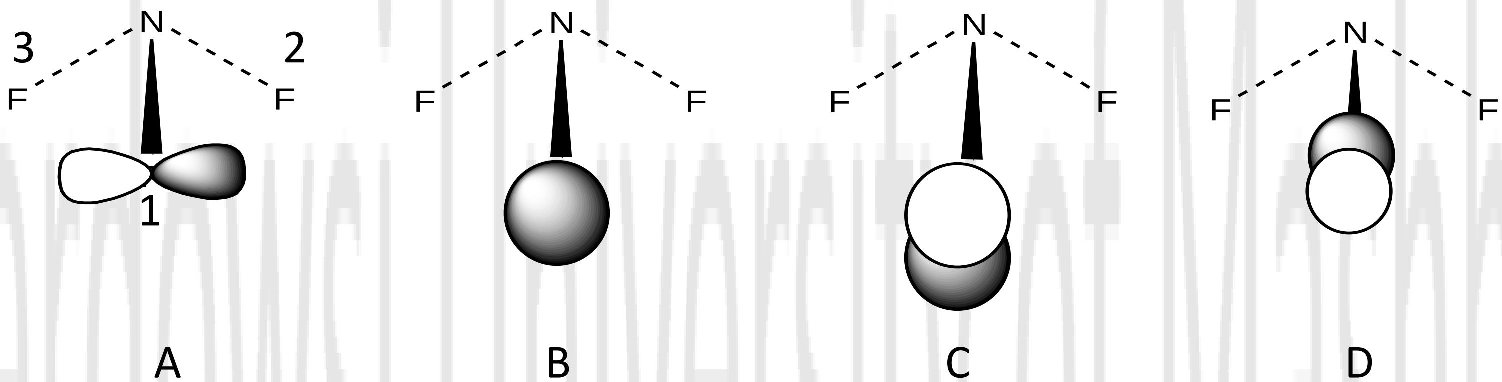
	E	$2C_3$ (z)	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A_1	۱	۱	۱	z	x^2+y^2, z^2
A_2	۱	۱	-۱	R_z	
E	۲	-۱	۰	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)

اوربیتال P قرار است به عنوان سیگما و پی نسبت به به محور بین هسته ای عمل نمایند.
یکی از اربتال ها ی p را برای اتم F در نظر گرفته و اپراتور تصویر آن را ایجاد می نماییم.



A B C D

	E	$2C_3$ (z)	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A_1	۱	۱	۱	z	x^2+y^2, z^2
A_2	۱	۱	-۱	R_z	
E	۲	-۱	۰	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)



تعیین نمایش های کاهش ناپذیر

Γ_A	3	0	-1
Γ_B	3	0	1
Γ_C	3	0	1
Γ_D	3	0	1

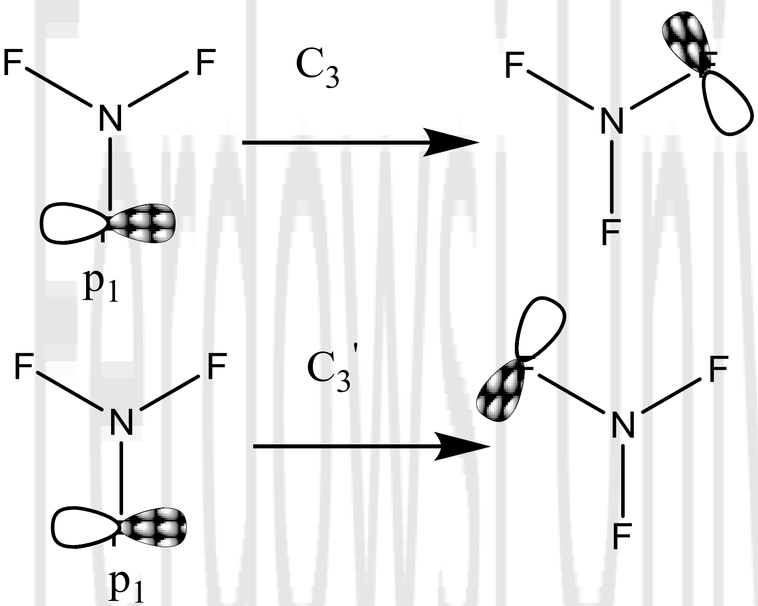
$$\Gamma_A = A_2 + E$$

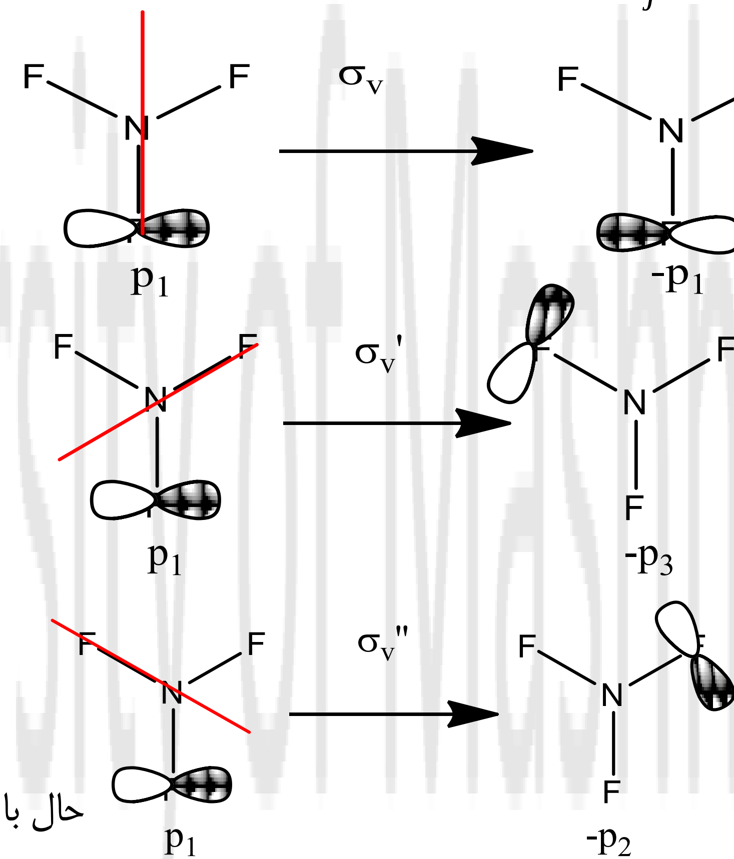
$$\Gamma_B = \Gamma_C = \Gamma_D = A_1 + E$$

حال از اپراتور تصویر برای نمایش های کاهش ناپذیر حاصل استفاده می نماییم.

$$\Gamma_A = A_2 + E$$

$$\hat{P}_j = \frac{l_j}{h}\sum_j \chi_j(R)\hat{R}$$





حال با توجه به شکل بالا برای A_2 اپراتور تصویر را تشکیل می دهیم

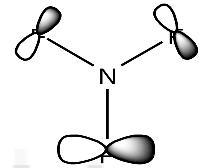
$$P_{A2}(p_1) = 1/6\,(p_1 + p_2 + p_3 + (-1)(-p)_1 + (-1)(-1p_3) + (-1)(-p_2))$$

اربیتال اتمی بر روی ازت با تقارن A_2 وجود ندارد

Now get the SALC of **E symmetry**. Note that **E** is doubly degenerate.

Apply projection operator to p_1

$P_E(p_1) = (2p_1 - p_2 - p_3) = E_1$



But since it is two dimensional, E, there should be another SALC. Apply P_E to p_2.

$P_E(p_2) = (2p_2 - p_3 - p_1) = E'$

But E_1 and E' should be <u>orthogonal</u>. We want sum of products of coefficients to be zero.

Create a linear combination of

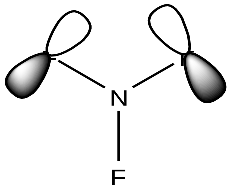
$E_2 = E' + k\ E_1 = (-1 + k*2)\ p_1 + (2 + k(-1))\ p_2 + (-1 + k(-1))p_3$

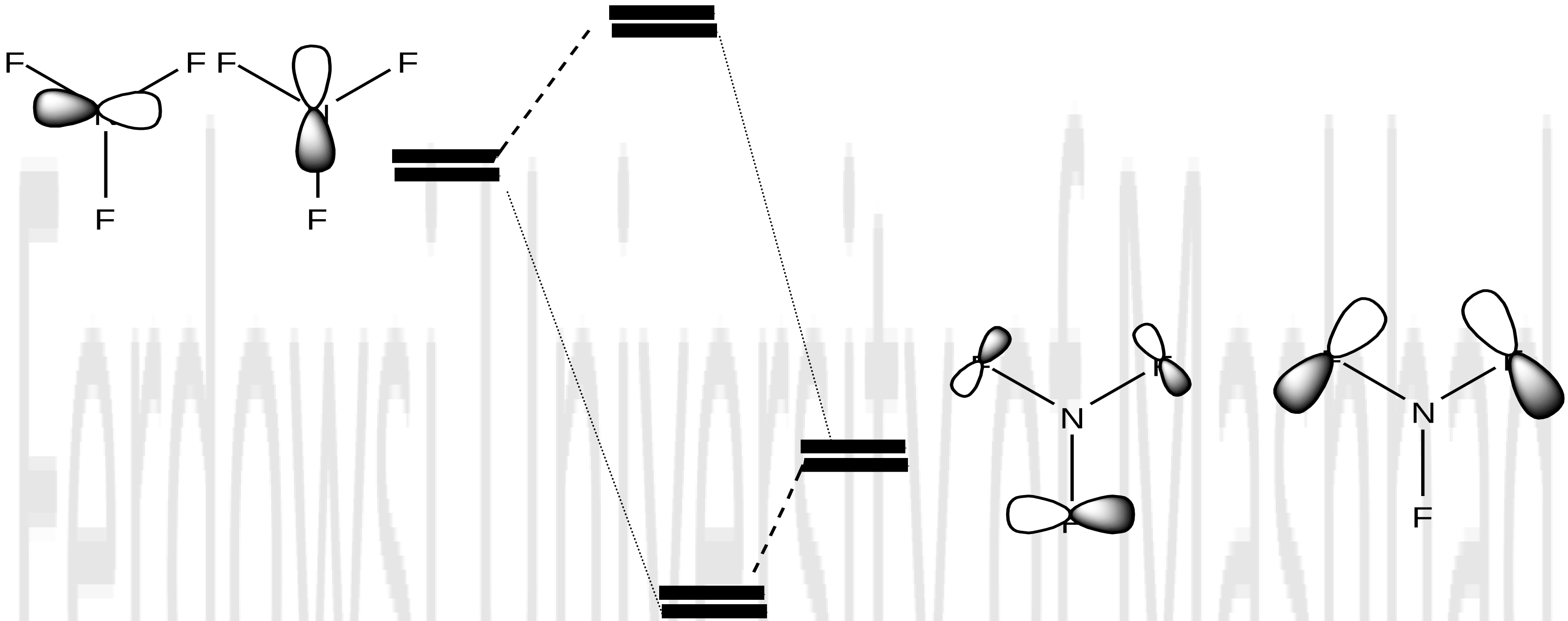
Have to choose k such that they are orthogonal.

$0 = (2(-1 + k*2)\ -1\ (2 + k(-1))\ -1\ (-1 + k(-1))$

$k = ½$

$E_2 = (3/2\ p_2 - 3/2\ p_3) = p_2 – p_3$

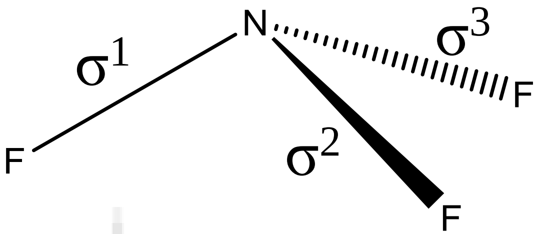




We will return to C_{3v} molecules later on….

NF_3

برای مولکول نمایش کاهش ناپذیر را تعیین می نماییم



C_{3v}	E	C_3	$C_3^{\,2}$	σ_v	σ_v'	σ_v''
A_1	1	1	1	1	1	1
E	2	-1	-1	0	0	0

$$\mathbf{P}_{A_1} = \sigma^1 + \sigma^2 + \sigma^3$$

با توجه به یک بعدی بودن σ^1 نتیجه برای تمام پیوند های یکسان، مشابه است.

برای E داریم

$$\mathbf{P}_{E1} = 2\sigma^1 - \sigma^2 - \sigma^3$$

با توجه به اینکه doubly degenerate است پس باید بیش از یک تابع برای آن تعریف گردد

به طور مشابه خواهیم داشت.

$$\mathbf{P}_{E2} = 2\sigma^2 - \sigma^1 - \sigma^3$$

$$\mathbf{P}_{E3} = 2\sigma^3 - \sigma^2 - \sigma^1$$

$$P_{E1} = 2\sigma^1 - \sigma^2 - \sigma^3$$

$$P_{E2} = 2\sigma^2 - \sigma^1 - \sigma^3$$

$$P_{E3} = 2\sigma^3 - \sigma^2 - \sigma^1$$

حال برای داشتن یک تابع دو بعدی باید از قاعده orthogonal استفاده نماییم داریم

$$P_{E2-E3} = 3\sigma^2 - 3\sigma^3$$

این همان ارتعاش دوم E می باشد

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
θ_1	θ_1	θ_2	θ_3	θ_2	θ_1	θ_3

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
A_1	1	1	1	1	1	1
E	2	-1	-1	0	0	0

A_1 $\theta_1+\theta_2+\theta_3+\theta_2+\theta_1+\theta_3=2\theta_1+2\theta_2+2\theta_3$

E $2\theta_1-\theta_2-\theta_3$

مطالب تکمیلی در تمرینات ارایه خواهد شد