

# Молекулы

## Определения

**Молекулы** образуются при объединении двух или более атомов.

Возникающее устойчивое взаимодействие называется **химической связью**.

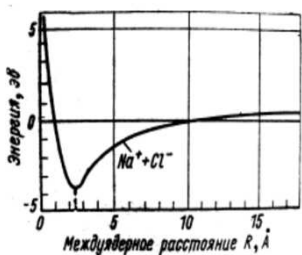
**Валентность** (*valentia* — сила) — способность атома образовывать определенное число химических связей.

## Типы связей

- **Ковалентная** (неполярная, гомеополарная) — обобществление электронов
- **Ионная** (полярная, гетерополярная) — в пределе переход электрона от одного к другому атому.

## Ионная связь

### Энергия связи молекулы NaCl



На бесконечности —  
 $\text{Na} + 5.1 \text{ эВ} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$   
 $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3.6 \text{ эВ}$

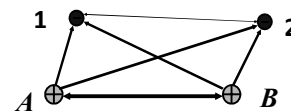
$(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) |_{\infty} =$   
 $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) |_{4 \text{ \AA}} + 3.6 \text{ эВ}$   
 — выигрыш  
 $3.6 - 5.1 + 3.6 = 2,1 \text{ эВ}$

$W = 4,2 \text{ эВ}$        $R = 2,4 \text{ \AA}$

## Ковалентная связь

### Метод валентной связи

(метод локализованных электронных пар)



Электроны принадлежат своим атомам

$$\psi_s = N_s (\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1))$$

$$\psi_a = N_a (\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1))$$

## Энергия электронов в молекуле H<sub>2</sub>

$$\text{ВФ} \quad \begin{aligned} \psi_s &= N_s (\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)) \\ \psi_a &= N_a (\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)) \end{aligned}$$

Нормировка —  $\int |\psi_s|^2 d\tau = 1$  и  $\int |\psi_a|^2 d\tau = 1$

$$N_s^2 = \frac{1}{2(1+Q^2)} \quad N_a^2 = \frac{1}{2(1-Q^2)}$$

Квадрат интеграла перекрытия

$$Q^2 = \int \psi_A^*(1)\psi_B^*(2)\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau$$

Гамильтониан —

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - e^2 \left( \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

$$W_{s,a} = \int \psi_{s,a}^* \hat{H} \psi_{s,a} d\tau$$

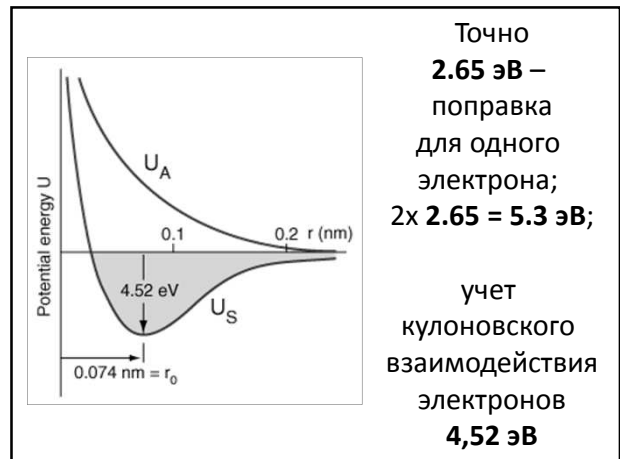
$$W_{s,a} = -2Ry + \frac{C \pm A}{1 + Q^2}$$

Кулоновский интеграл

$$C = e^2 \int \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) |\psi_A(1)|^2 |\psi_B(2)|^2 d\tau$$

Обменный интеграл

$$A = e^2 \int \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \psi_A(2) \psi_B(1) d\tau$$



Для молекулы  $H_2$

$$W_{s,a} = -2Ry + \frac{C \pm A}{1 + Q^2} \quad A < 0$$

$S = 0$

$m_s = 0$  :  $\psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \times [S^\uparrow(1)S^\uparrow(2) - S^\downarrow(1)S^\downarrow(2)]$

$S = 1$

$m_s = 1$  :  $\psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times S^\uparrow(1)S^\uparrow(2)$

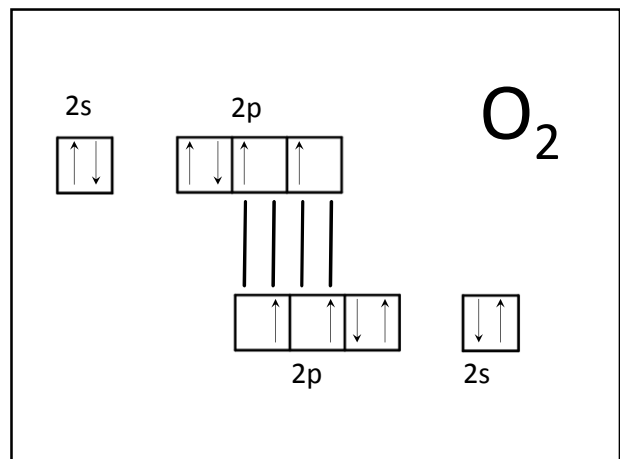
$m_s = 0$  :  $\psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times [S^\uparrow(1)S^\downarrow(2) + S^\downarrow(1)S^\uparrow(2)]$

$m_s = -1$  :  $\psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times S^\downarrow(1)S^\downarrow(2)$

- Метод валентной связи (метод локализованных электронных пар)
- Связь (отдельная, единичная) между атомами образуется при взаимодействии только двух электронов с противоположными спинами, принадлежащих различным атомам.
  - Валентность атома - это число неспаренных электронов, которые способны создать подобную связь.

Валентность элементов главных групп Периодической системы

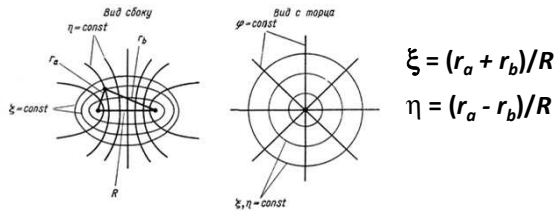
Группа	Элементы	Электронные состояния	Спин	Валентность
1	H Li	$1s$ $1s^2 2s$	$1/2$ $1/2$	1 1
2	Be	$1s^2 2s^2$ $1s^2 2s^2 2p^1*$	0 1	0 2
3	B	$1s^2 2s^2 2p$ $1s^2 2s^2 2p^2*$	$1/2$ $3/2$	1 3
4	C	$1s^2 2s^2 2p^2$ $1s^2 2s^2 2p^3*$	1 2	2 4
5	N	$1s^2 2s^2 2p^3$ ( $NH_3$ ) $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1*$ ( $HNO_2$ )	$3/2$ $5/2$	3 5
6	O	$1s^2 2s^2 2p^4$ ( $O_2$ ) $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1*$ ( $SO_2$ ) $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1* 3p^1*$ ( $SO_3$ )	1 2 3	2 4 6
7	Cl	$3s^2 3p^5$ (HCl) $3s^2 3p^4 4s^1*$ ( $HClO_2$ ) $3s^2 3p^3 4s^1* 4p^1*$ ( $HClO_3$ ) $3s^2 3p^3 4s^1* 4p^2*$ ( $HClO_4$ )	$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$	1 3 5 7
8	He	$1s^2$	0	0



### Ковалентная связь

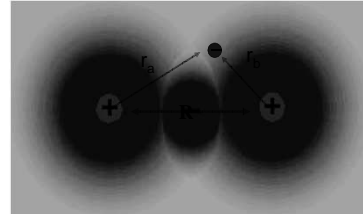
#### Молекулярный ион водорода $H_2^+$

- Аналитическое решение



### Метод молекулярных орбиталей

**Орбиталь** – координатная часть ВФ  
 Например, атомная орбиталь –  $n, l, m_l$   
 Молекулярная орбиталь –  
 общая для нескольких атомов



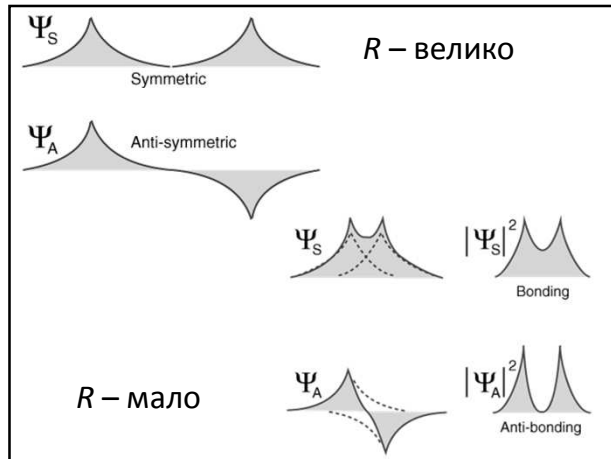
Молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей (метод МО ЛКАО)

Симметричная ЛК

$$\psi_s = N_s (\psi_A + \psi_B)$$

Антисимметричная ЛК

$$\psi_a = N_a (\psi_A - \psi_B)$$



Для  $1s$ -орбиталей

ВФ – 
$$\psi_s = N_s (\psi_A + \psi_B)$$
  

$$\psi_a = N_a (\psi_A - \psi_B)$$

Нормировка – 
$$\int |\psi_s|^2 d\tau = 1 \text{ и } \int |\psi_a|^2 d\tau = 1$$

$$N_s^2 = \frac{1}{2(1+Q)} \quad N_a^2 = \frac{1}{2(1-Q)}$$

$$Q = \int \psi_A \psi_B d\tau$$
 – Интеграл перекрытия

Интеграл перекрытия

$$Q = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) \exp(-R/a_0)$$

Энергия электрона

$$W' = \int \psi^* \left( \hat{T} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi d\tau$$

$$\begin{aligned} W' &= N_{a,z}^2 \int (\psi_A \pm \psi_B) \left[ \left( \hat{T} - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A - \frac{e^2}{r_B} \psi_A \pm \left( \hat{T} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B \mp \frac{e^2}{r_A} \psi_B \right] d\tau = \\ &= N_{a,z}^2 \int (\psi_A \pm \psi_B) \left[ -Ry \psi_A - \frac{e^2}{r_B} \psi_A \mp Ry \psi_B \mp \frac{e^2}{r_A} \psi_B \right] d\tau = \\ &= \frac{2}{2(1 \pm Q)} \left( -Ry \mp Q Ry - \int \psi_A^2 \frac{e^2}{r_B} d\tau \mp \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A \psi_B d\tau \right) \end{aligned}$$

$$W'_s = \left(-1 + \frac{C+A}{1+Q}\right) Ry \quad W'_A = \left(-1 + \frac{C-A}{1-Q}\right) Ry$$

Кулоновский интеграл

$$C = -2 \int \frac{a_0}{r_B} (\psi_a)^2 d\tau = -2 \left[ -\frac{a_0}{R} + \left(\frac{a_0}{R} + 1\right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right]$$

Обменный интеграл

$$A = -2 \int \frac{a_0}{r_B} \psi_a \psi_b d\tau = -2 \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}$$

$$W_{s,a} = \left(-1 + \frac{2a_0}{R} + \frac{C \pm A}{1 \pm Q}\right) Ry$$

МО ЛКАО  
0.13 Ry (1.8 эВ)  
при  
 $R^* = 2.5 a_0$

Точно  
0.195 Ry (2.65 эВ)  
при  
 $R^* = 2 a_0$

### Состояние отдельного электрона в двухатомной молекуле

- $m_l$  (обозначается  $\lambda$ ) – проекция орбитального момента электрона на ось молекулы

$\lambda$	0	1	2
Символ	$\sigma$	$\pi$	$\delta$

- $m_s = \pm 1/2$  – проекция спина электрона на ось молекулы

### Состояние отдельного электрона в двухатомной молекуле

- $n$  – главное квантовое число электрона (оболочка)
- $l$  – орбитальное квантовое число (подоболочка)
  - «разъединенный» атом –  $R \rightarrow \infty$   
Обозначаются  $npl$  (напр.:  $2s$ )
  - «объединенный» атом –  $R \rightarrow 0$   
Обозначаются  $nlm_l$  (напр.:  $1s\sigma$ )

### Гомоядерные молекулы

Инверсия в центре симметрии молекулы

$g$  – четные состояния (напр.  $\sigma_g$ )

$u$  – нечетные состояния (напр.  $\pi_u$ )

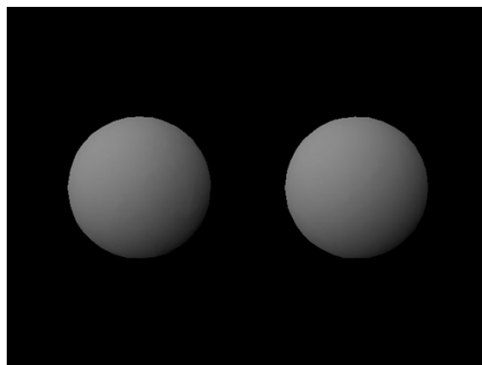
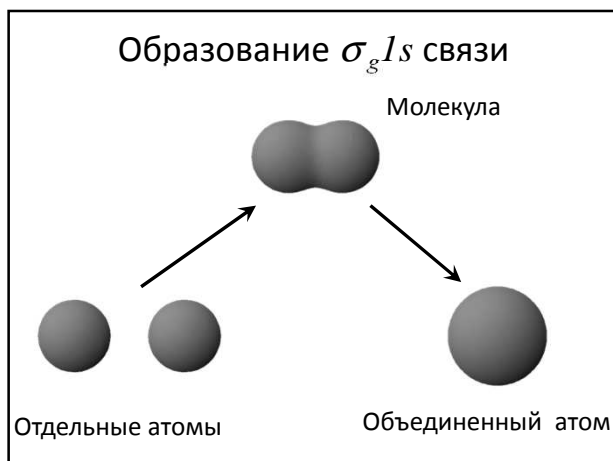
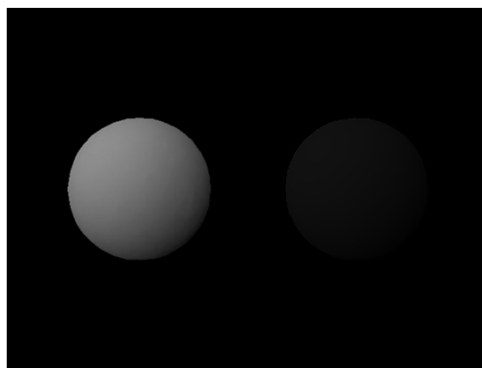
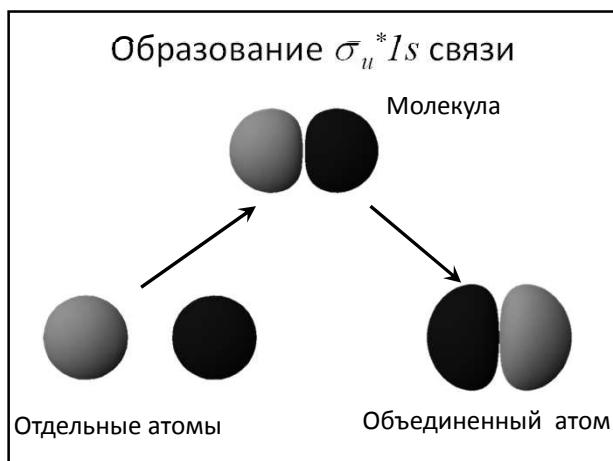
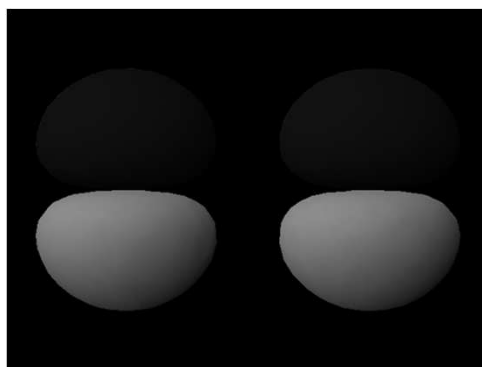
Четность определяется  $l$  в объединенном атоме  
 $s \sigma_g, p \sigma_u, d \sigma_g, d \pi_g, p \pi_u$

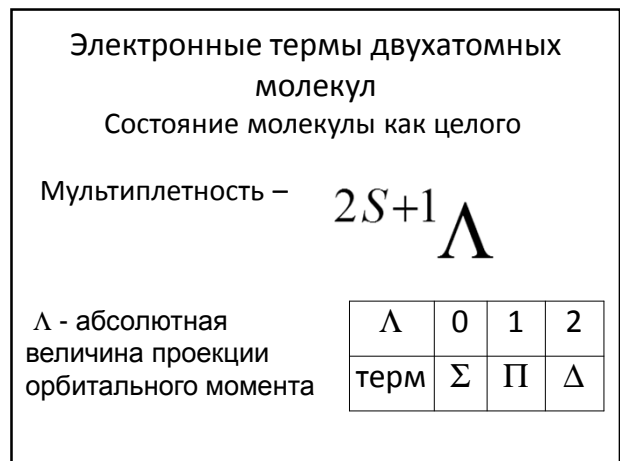
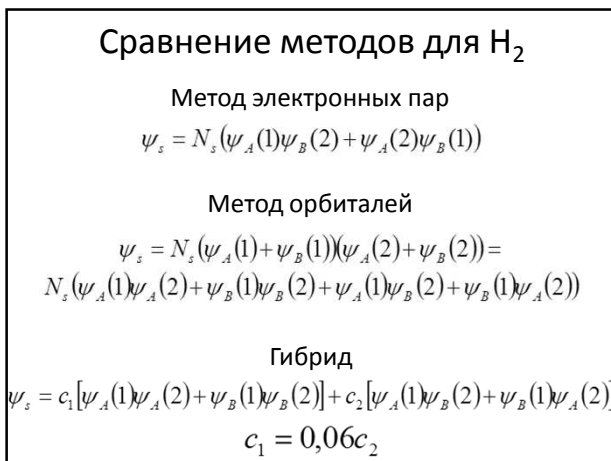
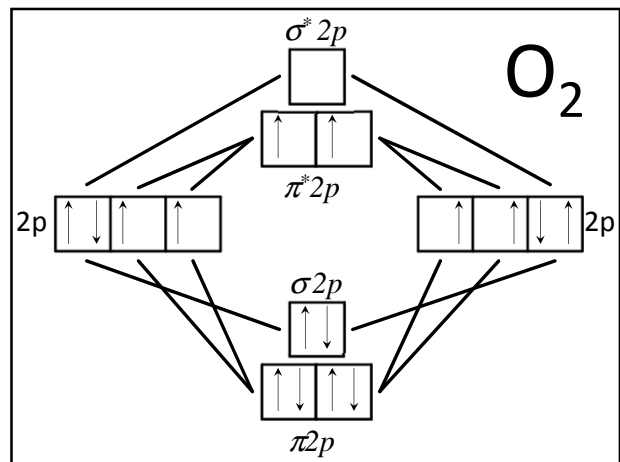
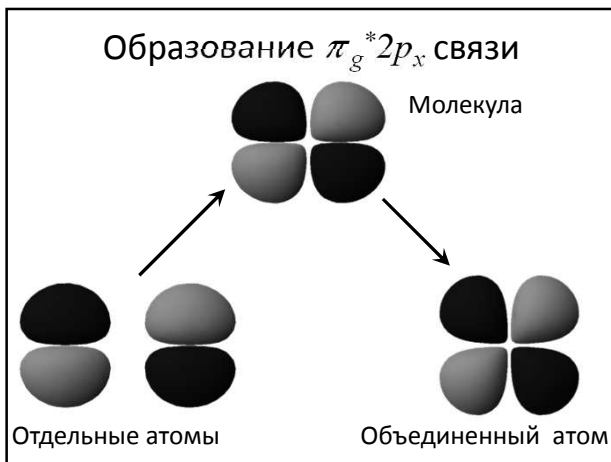
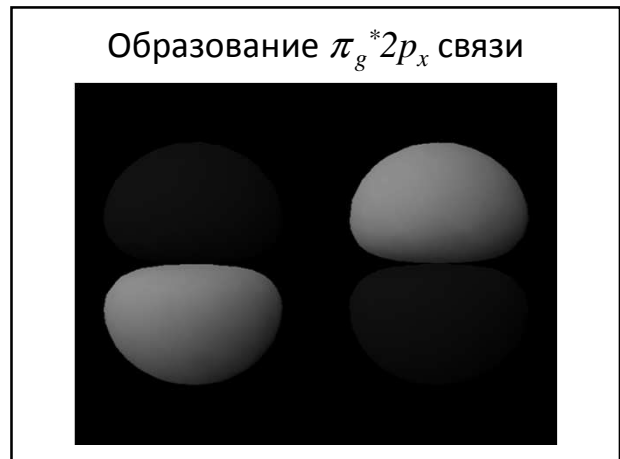
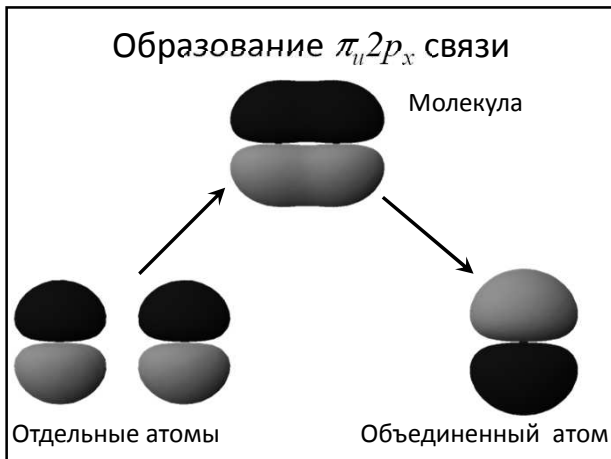
### Корреляционные диаграммы

Связывающие (left side) / Разрыхляющие (right side)

Энергия (y-axis) / Межъядерное расстояние (x-axis)

мол	терм	электронная конфигурация	продукты дисс.
$H_2^+$	$X \ ^2\Sigma_g^+$	$1s \sigma$	$H(^2S) + H$
$H_2$	$X \ ^1\Sigma_g^+$	$(1s \sigma)^2$	$^2S + ^2S$
	$B \ ^1\Sigma_u^+$	$(1s \sigma)(2p \sigma)$	$^2S + ^2S$
	$c \ ^3\Pi_u$	$(1s \sigma)(2p \pi)$	$^2S + ^2P$
	$a \ ^3\Sigma_g^+$	$(1s \sigma)(2s \sigma)$	$^2S + ^2P$
	$C \ ^1\Pi_u$	$(1s \sigma)(2p \pi)$	$^2S + ^2P$

Образование  $\sigma_g 1s$  связиОбразование  $\sigma_g 1s$  связиОбразование  $\sigma_u^* 1s$  связиОбразование  $\sigma_u^* 1s$  связиОбразование  $\pi_u 2p_x$  связи



### Симметрия состояний

- Отражение
  - Все термы ( кроме  $\Lambda = 0$ ) двукратно вырождены, отличаясь направлением проекции момента на ось.
  - Для  $\Sigma$  термов существуют два состояния -  $\Sigma^+$  и  $\Sigma^-$  (волновые функции отличаются знаком).
- Инверсия
 

Для гомоядерных молекул – четные ( $g$ ) состояния  
нечетные ( $u$ ) состояния



### Возбужденные состояния

Состояние обозначается буквой перед символом терма

- Нормальное состояние – буквой  $X$
- Возбужденные состояния с мультиплетностью равной мультиплетности основного состояния – буквами  $A, B, C, \dots$ ;
- Возбужденные состояния другой мультиплетности – буквами  $a, b, c$ .

### Связь молекулярных и атомных термов

Орбитальные моменты атомов:  $L_1 > L_2$

Спиновые моменты атомов:  $S_1, S_2$ .

$$\Lambda = M_1 + M_2$$

### Разные атомы

- 1 терм с  $\Lambda = L_1 + L_2$
- 2 терма с  $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$
- .....
- $2L_2 + 1$  термов с  $\Lambda = L_1 - L_2$
- .....
- $2L_2 + 1$  термов с  $\Lambda = 0$

Итого  $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$  термов  
(учтено двукратное вырождение термов с  $\Lambda > 0$ )

$$S = S_2 + S_1; S_2 + S_1 - 1, \dots, |S_2 - S_1|$$

### Количество $\Sigma$ -термов и их знак

$$\Lambda = 0 \Rightarrow \begin{cases} M_1 = -M_2 \\ \text{или} \\ M_1 = M_2 = 0 \end{cases}$$

### Случай $M_1 \neq 0$ и $M_2 \neq 0$

$$\Psi^+ = \Psi_A(M)\Psi_B(-M) + \Psi_A(-M)\Psi_B(M)$$

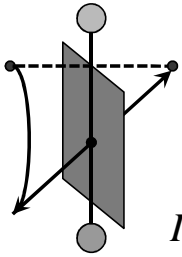
$$\Psi^- = \Psi_A(M)\Psi_B(-M) - \Psi_A(-M)\Psi_B(M)$$

При отражении  $M \rightarrow -M$

$$\Psi^+ \rightarrow \Psi^+ \quad \Psi^- \rightarrow -\Psi^-$$

Итого  $L_2$   $\Sigma^+$  термов и  $L_2$   $\Sigma^-$  термов

Случай  $M_1 = M_2 = 0$



$$(-1)^{L_1+L_2} I_1 I_2 = 1 \Rightarrow \Sigma^+$$

$$(-1)^{L_1+L_2} I_1 I_2 = -1 \Rightarrow \Sigma^-$$

$I_1, I_2$  – четности атомов

$$I = (-1)^{l_1+l_2+\dots}$$

Одинаковые атомы

$$L_1 = L_2 \equiv L$$

Правило:

если $\Lambda$ нечетно,	то $N_g = N_u$
если $\Lambda$ четно и $S$ четно,	то $N_g = N_u + 1$
если $\Lambda$ четно и $S$ нечетно,	то $N_u = N_g + 1$

Для  $\Sigma$  термов:

если  $S$  четно, то  $N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1$

если  $S$  нечетно, то  $N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1$

Пространственная ориентация  
волновой функции (орбитали)

В одноэлектронном приближении

$$\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \Theta_{\ell,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell\varphi}, \text{ где } m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

Линейные комбинации – тоже решение

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_m + \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m_\ell \varphi$$

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_m - \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m_\ell \varphi$$

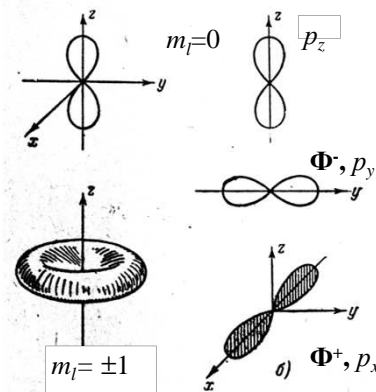
Пример  $n = 2, l = 0, 1$

$$\Psi_{200} = R_{20} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{210} = R_{21} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

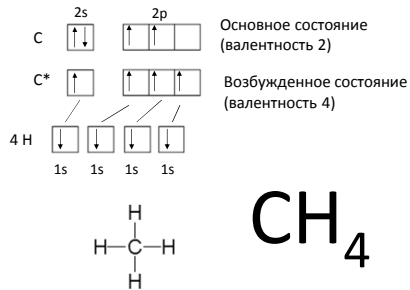
$$\Psi_{21\pm} = R_{21} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases}$$

Распределение электронной плотности





### Гибридизация (на примере углерода в молекуле метана)



Представим состояние электрона в виде линейной комбинации собственных ВФ

$$\Psi_i = a_i \Psi_s + b_i \Psi_{P_x} + d_i \Psi_{P_z} + c_i \Psi_{P_y}$$

Где  $i = 1, 2, 3, 4$

Нормировка и ортогональность:  $\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$

$$a_i^2 + b_i^2 + d_i^2 + c_i^2 = 1$$

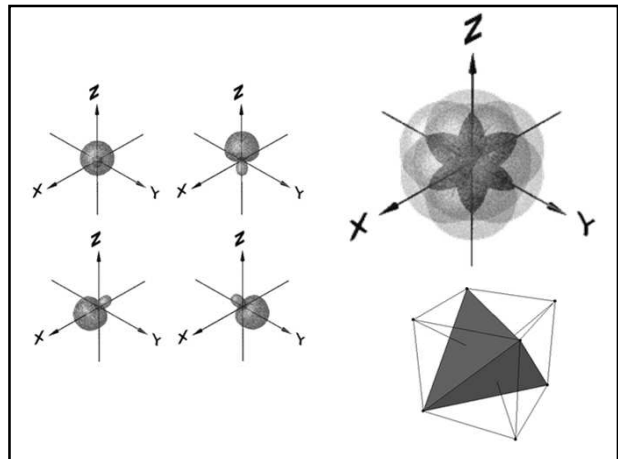
$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$



Рассмотрим угловые множители ВФ

$$\Psi_s = 1$$

$$\Psi_{P_x} = \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\Psi_{P_y} = \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi$$

$$\Psi_{P_z} = \sqrt{3} \cos \theta$$

Пусть 1-я связь направлена по  $X$   
( $\theta = \frac{1}{2}\pi$ ,  $\varphi = 0$ )

$$\Psi_{P_y}(\frac{\pi}{2}, 0) = \Psi_{P_z}(\frac{\pi}{2}, 0) = 0$$

$$\Psi_1 = a_1 \Psi_s + b_1 \Psi_{P_x}$$

Нормировка:  $a_1^2 + b_1^2 = 1$

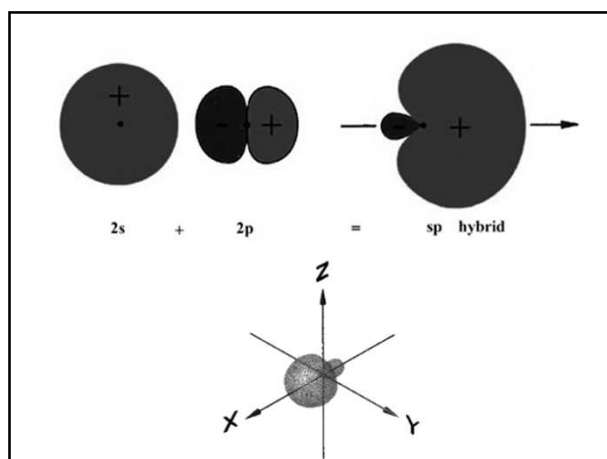
$$\Psi_1 = a_1 \Psi_s + \sqrt{1 - a_1^2} \Psi_{P_x}$$

$$\Psi_1(\pi/2, 0) = a_1 + \sqrt{3(1-a_1^2)}$$

Условие максимальной связи

$$\frac{d\Psi_1}{da_1} = 0 \Rightarrow a_1 = 1/2; b_1 = \sqrt{3}/2$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\Psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_{P_x}$$



Пусть 2-я связь лежит в пл-ти  $xz$   
( $\theta = ?$ ,  $\varphi = \pi$ )

$$a_2 = -b_2\sqrt{3}, \quad d_2 = \sqrt{1-4b_2^2}$$

$$\Psi_2(\theta, \pi) = -b_2\sqrt{3}(1 + \sin\theta) + \sqrt{3(1-4b_2^2)}\cos\theta$$

Условие максимальной связи

$$\frac{d\Psi_2}{db_2} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\Psi_2}{d\theta} = 0$$

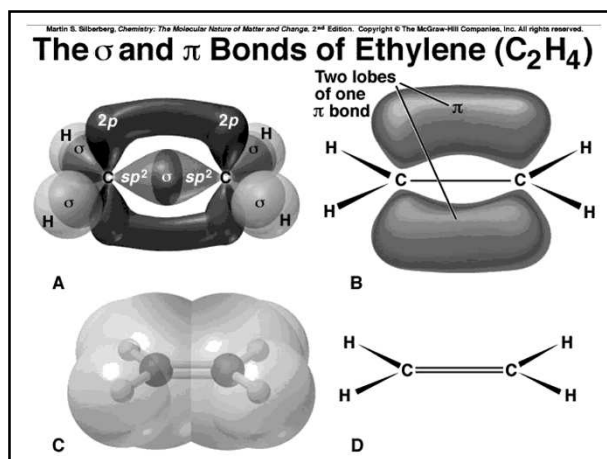
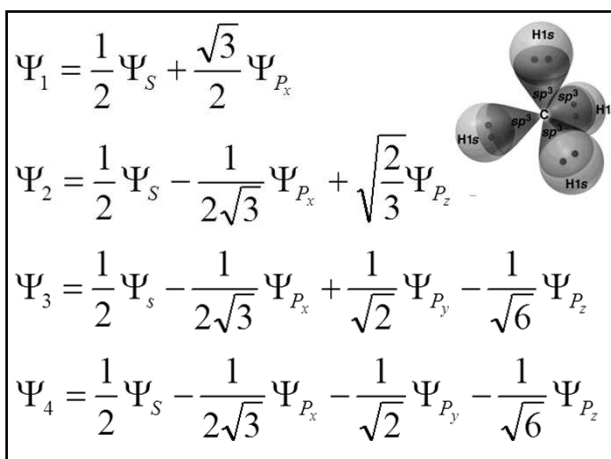
$$a_2 = \frac{1}{2}; b_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}; d_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}; \theta = 19^\circ 28'$$

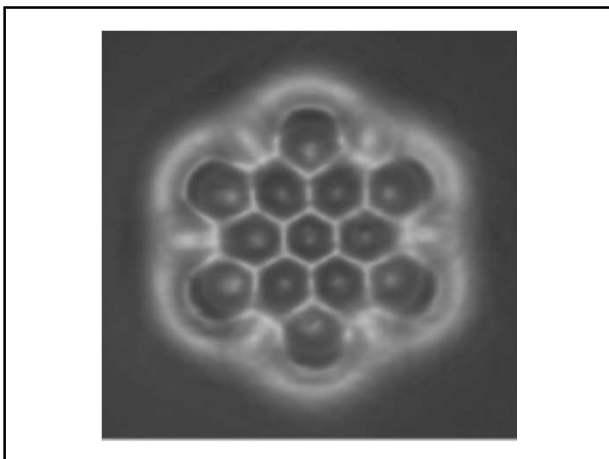
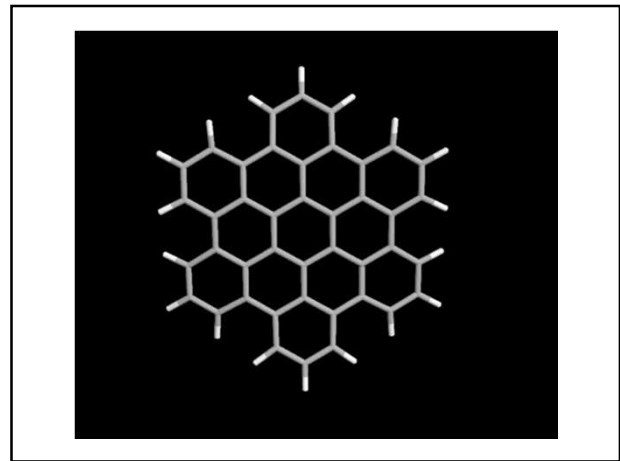
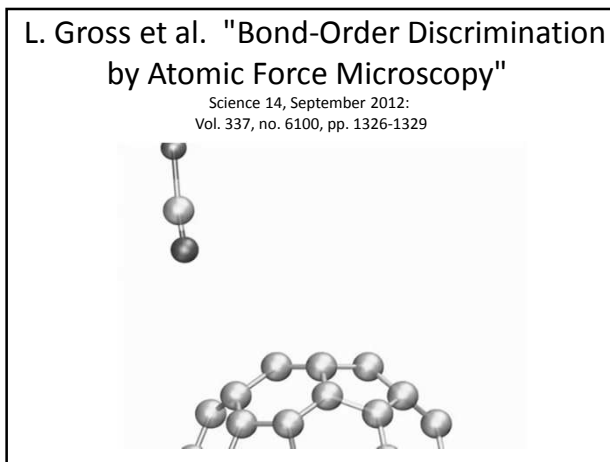
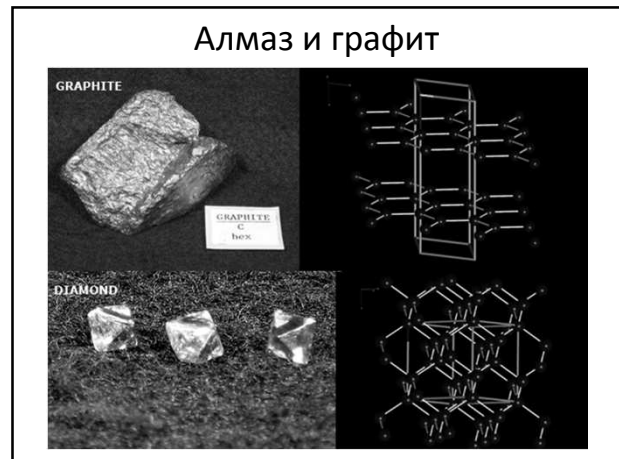
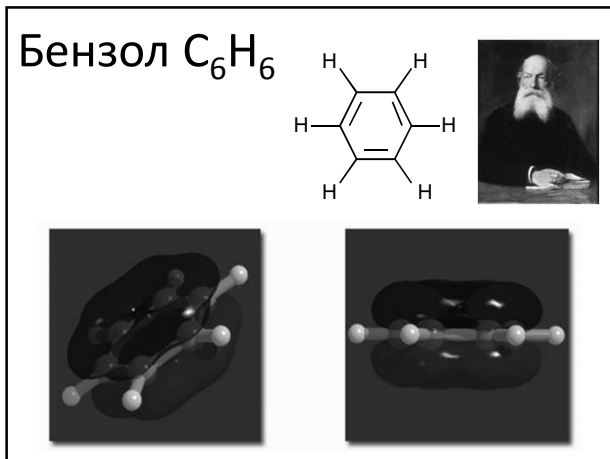
$$\Psi_2 = \frac{1}{2}\Psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\Psi_{P_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{P_z}$$

Угол между первой и второй гибридной связью

$$\Delta\theta_{12} = 90^\circ + 19^\circ 28' = 109^\circ 28'$$

Равен тетраэдрическому углу





### Колебательная и вращательная энергии двухатомных молекул

Приближение Борна-Оппенгеймера

- $M_{\text{яд}} \gg m_e \rightarrow$  можно сначала определить энергию системы электронов,  $U_e(\mathbf{R})$  (терм), при неподвижных ядрах
- Найти *вращательную* и *колебательную* энергии движения ядер в найденном поле  $U_e(\mathbf{R})$ 
  - Движение двух ядер, сводится к задаче движения одной частицы с приведенной массой  $M$  в центрально-симметричном поле  $U_e(\mathbf{R})$ .
  - Затем, задача сводится к задаче одномерного движения частицы в эффективном поле  $U_k(\mathbf{R})$ , равном

$$U_k(\mathbf{R}) = U_e(\mathbf{R}) + \text{центробежная энергия}$$

**Центробежный потенциал и эффективное поле**

молекула

**Моменты двухатомной молекулы,  $S=0$**

$L$  - орбитальный момент электронов  
 $\Lambda$  - проекция орбитального момента электронов  
 $N$  - момент вращения ядер  
 $K$  - полный момент молекулы

Оператор центробежной энергии ядер

$$\frac{\hbar}{2MR^2} \hat{N}^2 = \frac{\hbar}{2MR^2} (\hat{K} - \hat{L})^2 = B(R) (\hat{K} - \hat{L})^2$$

Эффективная потенциальная энергия

$$U_k(R) = U(R) + B(R) \vec{K}^2 + B(R) \left( \vec{L}^2 - 2\vec{L} \cdot \vec{K} \right)$$

молекула

$\vec{K}^2 = K(K+1)$

$\vec{L} = n \Lambda \quad \vec{K} \cdot n = \Lambda$

$\vec{L} \cdot \vec{K} = (\Lambda n) \cdot \vec{K} = \Lambda^2$

$$U_k(R) = U(R) + B(R)K(K+1) + B(R) \left( \vec{L}^2 - 2\Lambda^2 \right)$$

$$U_k(R) = U(R) + B(R)K(K+1)$$

**Собственные значения энергии**

Разложим  $U(R)$  в ряд по степеням  $\Delta R$

$$U_k(R) = U_e(R_0) + \frac{M\omega_0^2}{2} \Delta R^2 + B(R_0)K(K+1)$$

$\omega_0$  - частота колебаний молекулы

$I = MR_0^2$  - момент инерции

$B(R_0) = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} = \frac{\hbar^2}{2I}$  - ротационная постоянная

**Решение УШ:**

$$W = U_e + B_e K(K+1) + \hbar\omega_0(v + \frac{1}{2})$$

где  $v = 0, 1, 2, \dots$

$W = W_e + W_K + W_u$ 

энергия связи

энергия ротатора

колебательная энергия

$$\omega_0 \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad B_e \propto \frac{1}{M}$$

$$W_e : W_u : W_k \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}$$

### Молекулярные термы с отличным от нуля спином S

Энергия спин-орбитального взаимодействия велика по сравнению с разностью между двумя вращательными уровнями

$J$  – полный момент молекулы  
 $\Omega$  – его проекция  
 $K$  – не сохраняется

$$W = U_e + A\Omega + \hbar\omega_0(v + \frac{1}{2}) + B_e[J(J+1) - 2\Omega^2]$$

### Молекулярные термы с отличным от нуля спином S

Энергия спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с разностью между двумя вращательными уровнями (взаимодействие спин-ось)

$J$  – полный момент молекулы

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$$

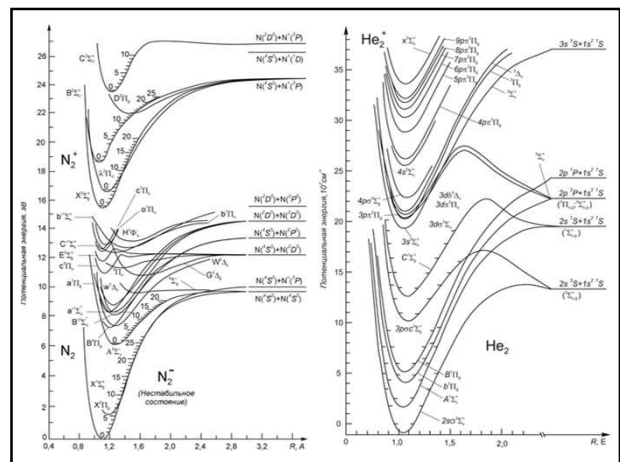
$$W = U_e + B_e K(K+1) + \hbar\omega_0(v + \frac{1}{2}) + A_e \Lambda \frac{(J+S)(J+S+1)}{2K(K+1)}$$

### Порядок величин колебательной и вращательной энергии. Молекула CO.

$M = 1.14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$        $R_0 = 0.113 \text{ нм}$   
 $I = 1.46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$

Минимальная энергия вращения ( $J=1$ ) –  $\frac{\hbar}{I} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$

Колебательная энергия –  $W_v \approx \hbar\omega_0 \approx 8.4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$

$$\omega_{ep} = \left( \frac{2W_k}{I} \right) \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1} \quad \omega_0 \approx 1.3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$$


### Многоатомные молекулы.

- Здесь – основные положения
- Теория групп (симметрии молекул при преобразованиях координат)
  - классификация **термов** многоатомных молекул
  - определение степени **вырождения** состояний
  - **расщепление** состояний под влиянием возмущений
  - установление **правил отбора**
  - классификация **собственных колебаний**
  - и т.д.
- Приближение Борна–Оппенгеймера

### Основные положения

$n$  электронов и  $N$  ядер с зарядами  $+Z_\alpha e$

$$\hat{H} = \hat{T}_{эл} + \hat{T}_{яд} + \hat{U}$$

$$\hat{T}_{эл} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

$$\hat{T}_{яд} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \right)$$

$$\hat{U} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha < \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + \hat{W}$$

### Переход в систему центра масс

$$\xi_i, \eta_i, \zeta_i, x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha \rightarrow \xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i, x'_\alpha, y'_\alpha, z'_\alpha$$

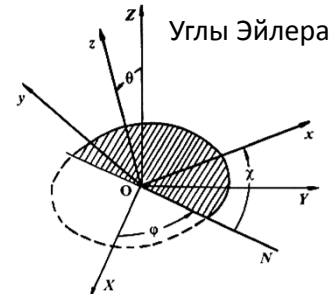
- Появился оператор и ВФ **полного импульса системы частиц**
- Число координат **уменьшилось** на 3

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha x'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha y'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha z'_\alpha = 0$$

$$\hat{H} = \hat{T}'_{эл} + \hat{T}'_{яд} + \hat{U}$$

### Переход к подвижной системе координат

$$\xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i, x'_\alpha, y'_\alpha, z'_\alpha \rightarrow x_i, y_i, z_i, x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$$



### Итого 3N координат

- Для нелинейной молекулы
  - 3 координаты центра масс
  - 3 угла ориентации молекулы
  - 3N – 6 координат ядер в подвижной системе
- Для линейной молекулы
  - 3 координаты центра масс
  - 2 угла ориентации молекулы
  - 3N – 5 координат ядер в подвижной системе

### Двухатомная молекула (разделение точное)

$$\hat{T}_{яд} = \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{вр} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$\rho$  – межъядерное расстояние

### Многоатомная молекула (разделение приближенное)

$$\hat{T}_{яд} = \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{вр}$$

$\hat{T}_{кол}$  зависит от 3N – 6 (или 3N – 5) координат ядер

$$\hat{T}_{вр} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} B_{\lambda, \mu}(\rho) \hat{M}_{p\lambda} \hat{M}_{p\mu}$$

$$\hat{T}_{вр} = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\hat{M}_{px}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{py}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{pz}^2}{I_z} \right)$$

### Гамильтониан в подвижной системе координат

$$\hat{H} = \hat{T}_э(x) + \hat{U}(x, \rho) + \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{вр}(\rho, \theta)$$

$$\Psi(x, \rho, \theta) = \Psi_э(x, \rho) \Psi_{кол}(\rho) \Psi_{вр}(\theta)$$

- $x$  – 3n координат электронов;
- $\rho$  – 3N – 6 (3N – 5) относительных координат ядер;
- $\theta$  – 3 угловые координаты (2 – для линейной молекулы).

### Энергия электронов

$$\hat{H}_{эл} = \hat{T}_{эл}(x) + \hat{U}(x, \rho)$$

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2)\dots\Psi_m(n)$$

$a, b, \dots, m$  - набор квантовых чисел электрона в атоме  
1, 2, ...,  $n$  - номера электронов

### Детерминант Слейтора

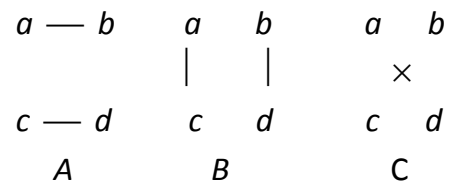
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \dots & \Psi_m(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_a(n) & \dots & \Psi_m(m) \end{vmatrix}$$

Так как проекция спина  $m_s$  имеет два значения  $\pm 1/2$ , можно построить  $2^n$  подобных определителей

### Пример: $n = 4$

- Полное число начальных антисимметричных функций  $2^n = 16$
- Считаем, что в образовании устойчивых химических связей участвуют два электрона с противоположными спинами
- Максимальное число связей по два электрона равно 2

### Возможные конфигурации, образующие связи



### Способы размещения проекции спина $m_s = \pm 1/2$

	a	b	c	d	Конфигур
$\Psi_1$	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	A C
$\Psi_2$	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2	B C
$\Psi_3$	+1/2	-1/2	-1/2	+1/2	A B
$\Psi_4$	-1/2	+1/2	+1/2	-1/2	A B
$\Psi_5$	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	A C
$\Psi_6$	-1/2	-1/2	+1/2	+1/2	B C

Устойчивая связь



Орбитальная функция симметрична



Полная функция антисимметрична



Спиновая функция антисимметрична

## Структуры Румера

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{4}}(\Psi_1 - \Psi_3 - \Psi_4 + \Psi_5)$$

$$\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{4}}(\Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4 + \Psi_6)$$

$$\Psi_C = \frac{1}{\sqrt{4}}(\Psi_1 - \Psi_2 + \Psi_5 - \Psi_6)$$

## Энергия электронов

$$\int \Psi^* \hat{H}_{эл} \Psi d\tau = W_{эл}$$

$$\int \Psi_3^*(x, \rho) \hat{H} \Psi_3(x, \rho) d\tau_x \cong W_3(\rho) + \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{сп}$$

## Энергия колебаний

$$W_{эл}(s) = W_{эл}(\rho_o) + \Delta W(\Delta\rho)$$

$$q = \Delta\rho = \rho - \rho_o$$

Для малых смещений

$$\hat{H}_{\hat{e}i\hat{e}} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} (m_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k + k_{ik} q_i q_k)$$

## Переход к нормальным координатам

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2 \right)$$

$$\text{Здесь } Q_{\alpha i} = \sqrt{m_{\alpha}} q_{\alpha i}$$

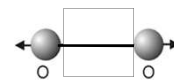
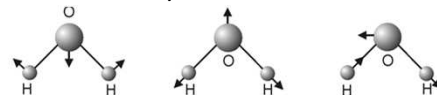
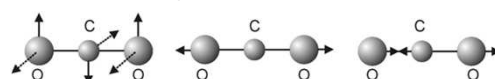
$$\dot{Q} \rightarrow \hat{P}_{\alpha i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha i}}$$

Гамильтониан распадается на сумму  
3N независимых слагаемых

$$\hat{H}_{кол} = \sum_{\alpha,i} \frac{1}{2} \left( \hat{P}_{\alpha i}^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha i}^2 \right)$$



$$W(\nu) = \hbar \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \sum_i (\nu_{\alpha i} + 1/2)$$

Двухатомная молекула –  $2 \cdot 3 - 5 = 1$  степень свободыТрёхатомная молекула –  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  степени свободыЛинейная молекула –  $3 \cdot 3 - 5 = 4$  степени свободы



## Молекулярные группы

Группа	Частота
ОН	$1,1 \cdot 10^{14}$ Гц
$\text{NH}_4$	$1,0 \cdot 10^{14}$ Гц
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$	$3,3 \cdot 10^{13}$ Гц
$= \text{C} = \text{C} =$	$5,0 \cdot 10^{13}$ Гц
$-\text{C} \equiv \text{C}-$	$6,7 \cdot 10^{13}$ Гц

## Вращательная энергия

$$\hat{T}_{\text{вп}} = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\hat{M}_{px}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{py}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{pz}^2}{I_z} \right)$$

Шаровой волчок  $I_x = I_y = I_z \equiv I$ 

$$\hat{H}_{\text{ш}} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{J}^2$$

$$W_{\text{вп}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \text{ - вырождена } 2J+1 \text{ раз}$$

Симметричный волчок  $I_x = I_y \neq I_z$ 

$$\hat{H}_{\text{сп}} = \frac{\hbar^2}{2I_x} \hat{J}^2 + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) \hat{J}_z^2$$

$$W_{\text{вп}} = \frac{\hbar^2}{2I_x} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) M_z^2$$

- двукратное вырождение

Асимметричный волчок  $I_x \neq I_y \neq I_z$ 

$$J = 1 \left\{ \begin{array}{l} W_1 = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \\ W_2 = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z} \right) \\ W_3 = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z} \right) \end{array} \right.$$

Асимметричный волчок  $I_x \neq I_y \neq I_z$ 

$$J = 2 \left\{ \begin{array}{l} W_{1,2,3} = \frac{2\hbar^2}{I_{x,y,z}} + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_{y,z,x}} + \frac{1}{I_{z,x,y}} \right) \\ W_{4,5} = \hbar^2 \left( \frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z} \right) \pm \\ \pm \hbar^2 \sqrt{\left( \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_z} \right)^2 - 3 \left( \frac{1}{I_x I_z} + \frac{1}{I_x I_y} + \frac{1}{I_y I_z} \right)} \end{array} \right.$$

## Электронные спектры

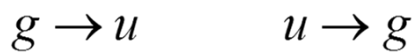
### Двухатомные молекулы

Правила отбора

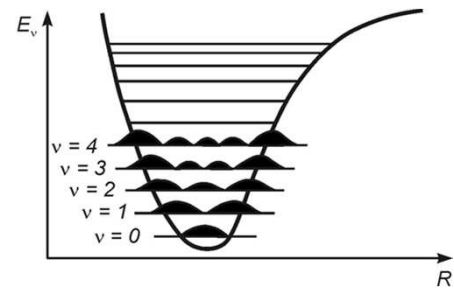
$$\Delta S = 0 \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1$$



Для гомоядерных

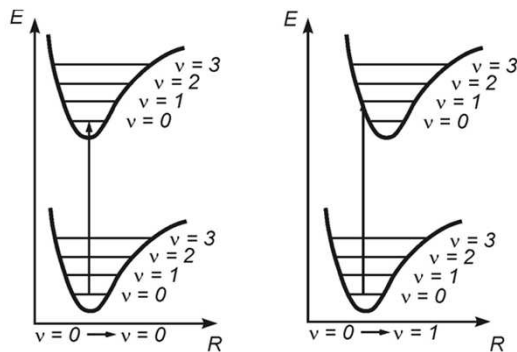


## Принцип Франка - Кондона

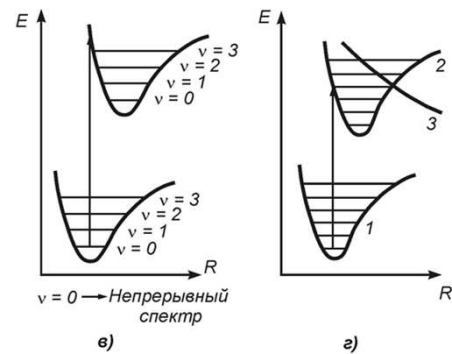


Электронно-колебательная энергия. Колебательные уровни. Плотность вероятности для различных колебательных состояний

### Схемы реализации отбора переходов по принципу Франка-Кондона



### Схемы реализации отбора переходов по принципу Франка-Кондона и преддиссоциации



## Колебательные и вращательные спектры

### Переходы между колебательными состояниями

В гармоническом приближении правило отбора

$$\Delta \nu = \pm 1$$

## Переходы между вращательными уровнями

Для молекул с дипольным электрическим моментом

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M_J = 0$$

$$W_{ep} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$\omega = W_{ep, J+1} - W_{ep, J} = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

$$\Delta \omega = \omega_{J+1, J} - \omega_{J, J-1} = \frac{\hbar^2}{I}$$

### Колебательно-вращательные спектры

Переход из состояния  $\nu = 1$  в  $\nu = 0$

$P$  - ветвь,  $\Delta J = -1$        $R$  - ветвь,  $\Delta J = 1$

$$\omega_P = \frac{W_{1,J-1} - W_{0,J}}{\hbar} = \omega_0 - \frac{J\hbar}{I}; \quad (J = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\omega_R = \frac{W_{1,J+1} - W_{0,J}}{\hbar} = \omega_0 + \frac{(J+1)\hbar}{I}; \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$$

$\Delta J = 0$  -  $Q$  - ветвь (бывает запрещена)

### Нижние колебательные уровни основного электронного состояния $\text{CO}_2$

