



**Добро пожаловать!**

## **Тема 9 Характеристики электронных состояний двухатомных молекул**

- 1. Классификация электронных состояний двухатомных молекул**
- 2. Определение характеристик электронного состояния двухатомной молекулы**
- 3. Квантовомеханическое описание электронных состояний молекулы водорода**

# 1 Классификация электронных состояний двухатомных молекул

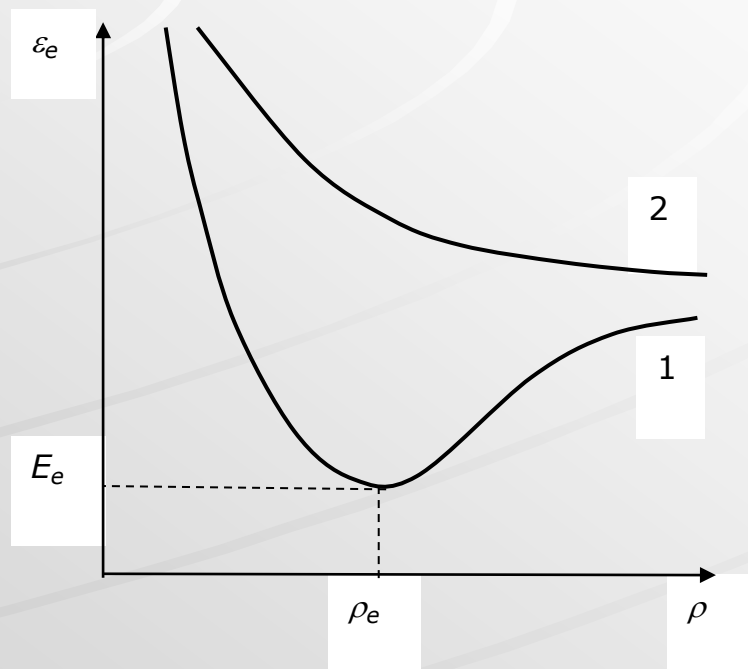
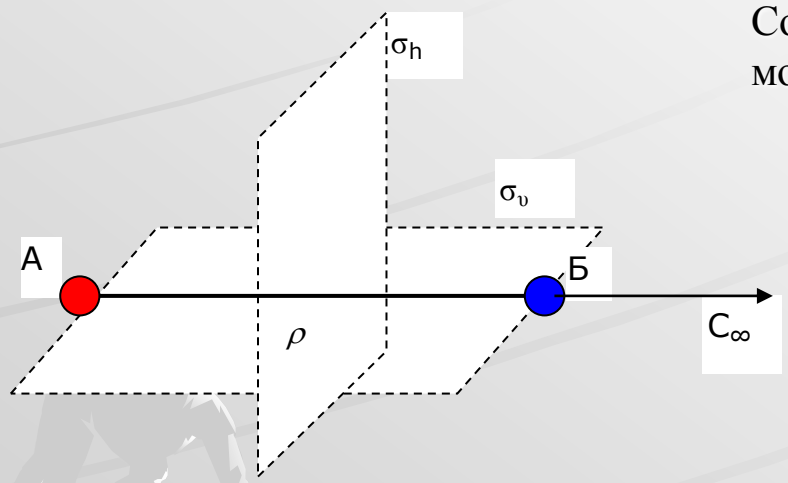


Рисунок 9.1 – Принципиальный вид зависимости электронной энергии двухатомной молекулы от межъядерного расстояния: 1-устойчивое электронное состояние 2-неустойчивое электронное состояние

# Классификация электронных состояний двухатомной молекулы как целого определяется:

1) наличием аксиальной симметрии – оси симметрии  $C_\infty$ , проходящей через ядра молекулы



Состояние характеризуется проекцией момента импульса на ось  $C_\infty$ , обозначенную  $z$ :

$$M_z = m_M \hbar \quad (9.1)$$

$m_M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  – квантовое число

Рисунок 9.2 – Модель строения двухатомной молекулы

Энергия молекулы в электронном состоянии зависит от величины  $|m_M| = \Lambda$

$\Lambda$	0	1	2	3	4	...
	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$	...

## 2) спиновым моментом импульса

При заданном значении  $S$  полный спиновый момент молекулы может ориентироваться  $\infty = 2S+1$  способами ( $\infty$  – мультиплетность)

при  $S=0$        $\infty = 1$  – синглетные состояния       $^1\Sigma, ^1\Pi, ^1\Delta, \dots$ ,  
при  $S=1/2$      $\infty = 2$  – дублетные состояния       $^2\Sigma, ^2\Pi, ^2\Delta, \dots$ ,  
при  $S=1$ ,       $\infty = 3$  – триплетные состояния  $^3\Sigma, ^3\Pi, ^3\Delta, \dots$  и т.д.

## 3) симметрией функции состояния

А) Относительно плоскости симметрии  $\sigma_v$

функция состояния симметрична +

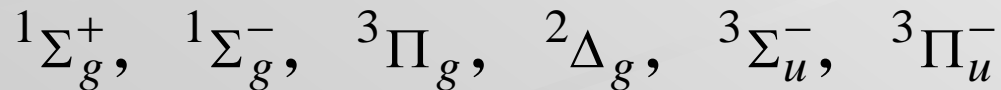
функция состояния антисимметрична -

Б) Для гомоядерных молекул

функция состояния чётная g

(при наличии центра инверсии  $i$  и  $\sigma_h$ )

функция состояния нечётная u



## 2 Определение характеристик электронного состояния двухатомной молекулы

1) определяются возможные значения квантового числа

$\Lambda$  из известных значений орбитальных квантовых чисел  $L_1$  и  $L_2$ :

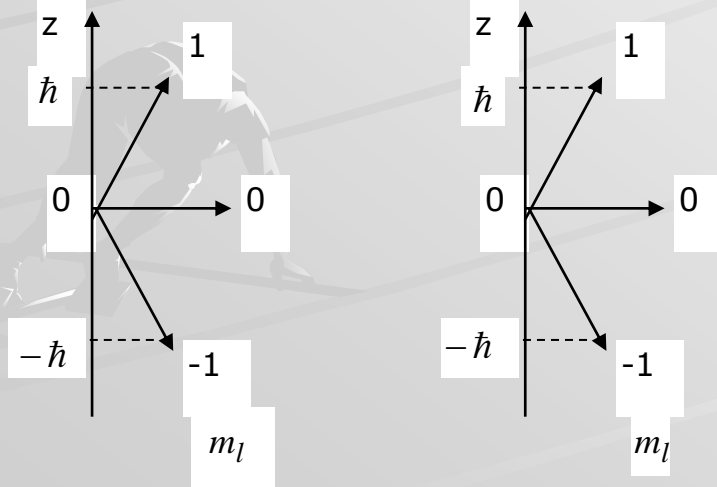
$$m_{L_1} = L_1, L_1 - 1, \dots, -L_1; \quad m_{L_2} = L_2, L_2 - 1, \dots, -L_2$$

$$|m_{L_1} + m_{L_2}| = \Lambda \quad \Lambda \text{ принимает значения от } 0 \text{ до } L_1 + L_2.$$

число состояний молекулы  $\Sigma$  равно числу значений  $m_{L_1} + m_{L_2} = 0$

число состояний  $\Pi$  равно числу значений  $m_{L_1} + m_{L_2} = \pm 1$  и так далее

Пример:  $L_1 = L_2 = 1$



$\Lambda=0$  трижды  $\rightarrow$  три  $\Sigma$  -состояния  
(0+0, 1-1, -1+1)

$\Lambda=1$  дважды  $\rightarrow$  два  $\Pi$  состояния  
(0+1, 0-1), (1+0, -1+0),

$\Lambda=2$  один раз  $\rightarrow$  одно  $\Delta$  -состояние  
(1+1, -1-1)

2) Определяется спиновое квантовое число  $S$  и мультиплетность  $\varkappa$

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

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 - 1; \varkappa_1 + \varkappa_2 - 3, \dots, |\varkappa_1 - \varkappa_2| + 1$$

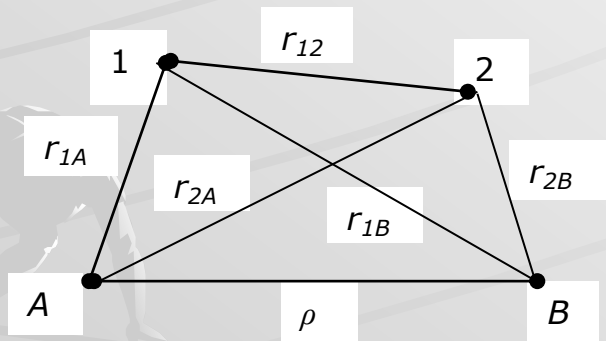
Рисунок 9.3 – Взаимное расположение орбитальных моментов исходных атомов, находящихся в  $p$  - состояниях

### 3 Квантовомеханическое описание электронных состояний молекулы водорода

В квантовой механике возможны **два подхода** (приближенных метода) к решению задачи об электронных состояниях:

- 1) метод валентных связей (**ВС**) основан на рассмотрении взаимодействий двух электронов, осуществляющих данную химическую связь,
- 2) метод молекулярных орбиталей (**МО ЛКАО**).

**Рассмотрим решение квантовомеханической задачи для молекулы водорода  $H_2$  в соответствии с методом ВС**



уравнение Шрёдингера для электронного движения

**Рисунок 9.4 – К вопросу о решении квантовомеханической задачи для электронных состояний молекулы водорода методом ВС**

$$\hat{H}\Psi(1,2) = E(\rho)\Psi(1,2) \quad (9.2)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} \quad (9.3)$$

нулевое приближение:

$\rho \rightarrow \infty$   $r_{1B} \rightarrow \infty$ ,  $r_{2A} \rightarrow \infty$ ,  $r_{12} \rightarrow \infty$ ,

электрон (1) находится у ядра А, электрон (2) – у ядра В.

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} \quad (9.4)$$

$$(9.2) \rightarrow \left\{ \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \right) \right\} \Psi^0(1,2) = E(\infty)\Psi^0(1,2) \quad (9.5)$$

**Решение** уравнения (9.5) ищем в виде

$$\Psi^0(1,2) = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \quad (9.6)$$

$$(9.6) \text{ в } (9.5) \rightarrow \left[ T_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} \right] \psi_A(1) = E^0 \cdot \psi_A(1) \quad (9.7)$$

$$\left[ T_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \right] \psi_B(2) = E^0 \cdot \psi_B(2) \quad (9.8)$$

$$\rightarrow E(\infty) = 2E^0 \quad (9.9)$$

$$\Psi_0(1,2) = \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \quad (9.10)$$

$$\Psi_s = c[\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)]$$

$$\Psi_a = c[\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)]$$

(9.11)

Решение в нулевом приближении



## Первое приближение

$$E^I = \int \Psi^0(1,2) \hat{H} \Psi^0(1,2) d\tau =$$

$$= c^2 \int [\psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1)] \cdot \hat{H} [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)] d\tau \quad (9.12)$$

нормировочный множитель  $c$  определяется из условий нормировки

$$\int |\Psi^0(1,2)|^2 d\tau = 1 \quad \int \psi_A^2(1) d\tau_1 = \int \psi_B^2(2) d\tau_2 = \int \psi_A^2(2) d\tau_2 = \int \psi_B^2(1) d\tau_1 = 1$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} \quad (9.14)$$

$$S = \int \psi_A(1)\psi_B(1) d\tau_1 = \int \psi_A(2)\psi_B(2) d\tau_2$$

интеграл наложения  
(перекрывания)

(9.13)

В (9.12) подставим (9.4), (9.11), (9.14), учтём (9.7), (9.8), получим

$$E_s^I = 2E^0 + \frac{K}{1+S^2} + \frac{A}{1+S^2};$$

$$E_{as}^I = 2E^0 + \frac{K}{1-S^2} - \frac{A}{1-S^2}$$

первое приближение

(9.17)

$$\int \psi_A(1)\psi_B(2) \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_A(1)\psi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 = K \quad (9.15)$$

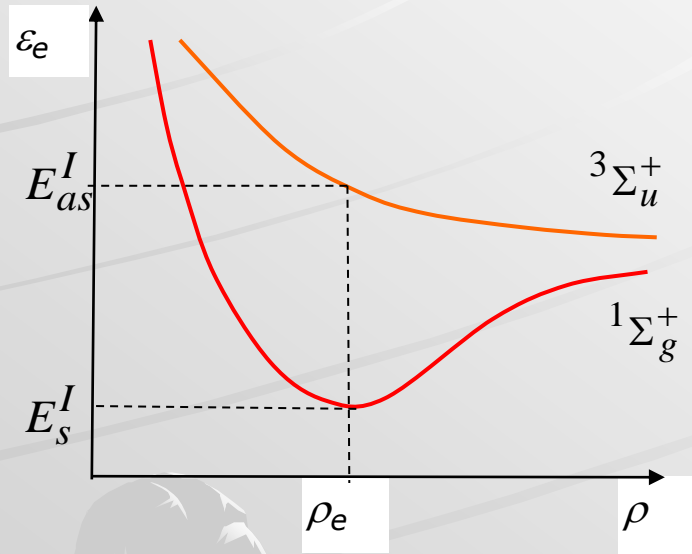
кулоновский интеграл

$$\int \psi_A(2)\psi_B(1) \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_A(1)\psi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 = A \quad (9.16)$$

Обменный интеграл

С учётом условий  $s^2 < 1$  и  $A < 0$  из формул (9.17) следует

$$E_s^I < E_{as}^I$$



$$\Phi_{as}^{(1)} = \Psi_s \cdot \sigma_{as}$$

$$\Phi_{as}^{(2)} = \Psi_{as} \cdot \sigma_s$$

электронная плотность  
в межъядерной области молекулы

$$\begin{aligned} \omega &\cong [\psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1)]^2 = \\ &= \psi_A^2(1)\psi_B^2(2) + \psi_A^2(2)\psi_B^2(1) \pm 2\psi_A(1)\psi_B(2)\psi_A(2)\psi_B(1) \end{aligned}$$

Характеристики электронных состояний молекулы водорода

Энергия	$\Lambda$	$\Psi$	$\sigma$	$i$	$C_v$	$\varkappa$	Обозначение
$E_s^I$	0	$\Psi_s$	$\sigma_{as}$	$g$	+	1	$1\Sigma_g^+$
$E_{as}^I$	0	$\Psi_{as}$	$\sigma_s$	$u$	+	3	$3\Sigma_u^+$

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves and several small, five-petaled pink flowers. The flowers have a white center and a delicate pink hue. The background is a soft-focus green, suggesting a dense garden or field. The overall scene is bright and fresh, with natural lighting.

Желаю успехов!