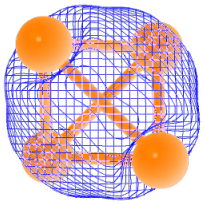
Тестовый вариант контрольной работы #2.

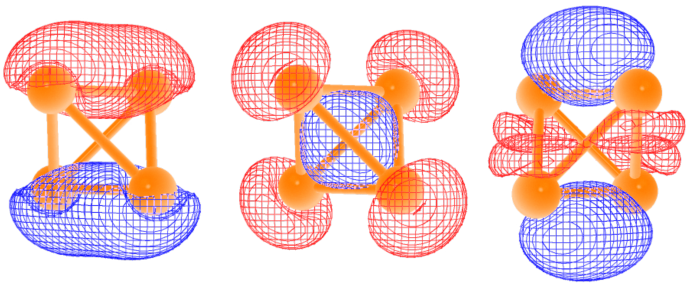
1. Определите число линий в ИК- спектрах поглощения и комбинационного рассеяния молекулы PF_5.

2. Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) теоретической частицы X_4^{2+} им вид:



.

Формально однократно возбужденные конфигурации могут возникать при переходе электрона с этой орбитали на виртуальные орбитали, изображенные ниже:



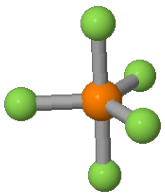
Считая однодетерминантное приближение применимым для описания всех интересующих состояний молекулы и полагая изменение остальных орбиталей при таком возбуждении пренебрежимо малым, укажите, какие возбуждения с наибольшей вероятностью должны реализоваться при поглощении частицей X_4^{2+} энергии излучения с подходящей частотой, а какие наименее вероятны. Почему?

3. Согласно анализу ЭПР-спектра радикала $(NH_3^{\bullet})^{\oplus}$ были определены следующие константы сверхтонкого взаимодействия: $a(\mathrm{N}) = a_{\mathrm{N}}$ и $a(3\mathrm{H}) = a_{\mathrm{H}} \ll a_{\mathrm{N}}$. На основании этих данных определите характер локализации орбитали неспаренного электрона и представьте качественный вид зарегистрированного ЭПР-спектра.

Пример решения.

Внимание! объяснения в данном решении – избыточные, в контрольной надо отвечать только на то, что спрашивается.

1. Молекулу PF_5:



,

которая имеет симметрию D_{3h}, мы рассматривали в примере контрольной #1. Поэтому воспользуемся сразу результатом полученным там: колебательное представление для этой молекулы имеет вид $\Gamma_{\text{vib}}(PF_5) = 2A_1' \oplus 3E' \oplus 2A_2'' \oplus E''$, т.е. в молекуле PF_5 имеется $3\overbrace{K}^{6} - 6 = 12$ колебаний следующего вида:

- 2 колебания симметрии A_1',
- 3 пары дважды вырожденных колебаний симметрии E',
- 2 колебания симметрии A_1'',
- 1 пара дважды вырожденных колебаний симметрии E''.

На контрольной #2, естественно, надо будет найти это колебательное представление самостоятельно. Как это делается, см. в примере решения предыдущей контрольной.

Для ответа на вопрос задания нам вновь понадобится таблица характеров неприводимых представлений группы D_{3h}, но уже с дополнительной информацией из 2х последних столбцов таблицы, которые мы не использовали (см., например, http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html):

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0		$(xz,\ yz)$

Правила отбора для спектров поглощения в дипольном приближении даются следующим условием:

$$\langle \text{начальное состояние} | \mathbf{d}^{(\text{мск})} | \text{конечное состояние} \rangle \neq 0 \ , \qquad (1)$$

а для рамановских спектров (комбинационного рассеяния):

$$\langle \text{начальное состояние} | \boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})} | \text{конечное состояние} \rangle \neq 0 \ , \tag{2}$$

где $\mathbf{d}^{(\text{мск})}$ и $\boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}$ – операторы дипольного момента и поляризуемости молекулы, записанные в молекулярной системе координат (мск). Первый из этих операторов является вектором, и его компоненты преобразуются как орты системы координат (т.е. x, y и z). Чтобы узнать, как какие именно неприводимые представления выглядят эти преобразования, смотрим в правый столбик таблицы характеров группы D_{3h} и ищем эти волшебные буковки (x, y и z). Т.е. в случае симметрии D_{3h} x и y компоненты дипольного момента преобразуются по неприводимому представлению E', а z-компонента – по A_2''.

С тензором поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}$ аналогичная история. Поскольку, он является тензором, его компоненты преобразуются как величины вида x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz. Поэтому, для того, чтобы узнать, по каким неприводимым представлениям преобразуется $\boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}$, надо найти эти компоненты в правом столбце, и соотнести их с обозначениями в первом столбце. В случае симметрии D_{3h} получается:

- $x^2 + y^2$ и $z^2 \in A_1'$,
- $(x^2 - y^2,\, xy) \in E'$,
- $(xz,\, yz) \in E''$.

Поскольку, мы предполагаем, что молекула – полужёсткая (т.е. колебания малые), то можно упростить себе вычисления, разложив операторы $\mathbf{d}^{(\text{мск})}$ и $\boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}$ в ряды Тейлора вдоль смещения по нормальным координатам $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \ldots, \underbrace{Q_{3K-6}}_{3\cdot 6-6=12})^{\dagger}$:

$$\mathbf{d}^{(\text{мск})}(\mathbf{Q}) \approx \mathbf{d}_{eq}^{(\text{мск})} + \sum_{i=1}^{3K-6=12} \left.\frac{\partial \mathbf{d}_{eq}^{(\text{мск})}}{\partial Q_i}\right|_{eq} \cdot Q_i + \ldots \ , \tag{3}$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}(\mathbf{Q}) \approx \boldsymbol{\alpha}_{eq}^{(\text{мск})} + \sum_{i=1}^{3K-6=12} \left.\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}}{\partial Q_i}\right|_{eq} \cdot Q_i + \ldots \ , \tag{4}$$

где eq обозначает, что данная величина получена в равновесной (equilibrium) геометрии молекулы. Мы полагаем, что решение колебательной задачи – это $3K - 6$ независимых гармонических осцилляторов, т.е. колебательная волновая функция имеет вид $\psi_{1,v_1}(Q_1) \cdot \psi_{1,v_2}(Q_2) \cdot \ldots \cdot \psi_{3K-6,v_{3K-6}}(Q_{3K-6})$, и нам известны следующие правила отбора для интегралов гармонического осциллятора:

$$\langle v | Q^n | v' \rangle = \delta_{(v \pm n) v'} \Rightarrow v' = v \pm n,$$

где $n = 0, 1, 2, \ldots$, а $|v\rangle$ и $|v'\rangle$ – v-й и v'-й колебательные уровни. Подстановка разложений 3 и 4 в условия 1 и 2, соответственно, даёт следующие правила отбора для колебательных ИК спектров:

$$\begin{cases} \Delta v_i = \pm 1 \\ \left.\frac{\partial \mathbf{d}_{eq}^{(\text{мск})}}{\partial Q_i}\right|_{eq} \neq 0 \end{cases}$$

и КР спектров:

$$\begin{cases} \Delta v_i = \pm 1 \\ \left.\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}^{(\text{мск})}}{\partial Q_i}\right|_{eq} \neq 0 \end{cases} .$$

Для производных $\frac{dX}{dY}$ также существует правило обращения в ноль: если неприводимые представления, по которым преобразуются X и Y не совпадают, то $\frac{dX}{dY} = 0$.

Т.е. для определения числа линий, необходимо посмотреть на колебательное представление молекулы PF_5 и выделить те, что соответствуют компонентам оператора дипольного момента (для ИК) и тензора поляризуемости (для КР):

Активность в ИК	Колебательное представление PF_5	Активность в КР
✗	$2A_1'$	✓
✓	$3E'$	✓
✓	$2A_2''$	✗
✗	E''	✓

Т.е. в спектрах ИК будет видно 5 полос:

- 3 полосы, каждая из которых отвечает двум вырожденным колебаниям симметрии E',
- 2 полосы, отвечающим колебаниям симметрии A_1''.

А в спектрах КР можно наблюдать:

- 2 полосы от колебаний симметрии A_1',
- 3 полосы, каждая из которых отвечает двум вырожденным колебаниям симметрии E',
- 1 полоса от пары дважды вырожденных колебаний симметрии E''.

2. В задании сказано принять следующую модель. Имеется общий набор молекулярных орбиталей (МО): $\{\varphi_1(\mathrm{r}), \varphi_2(\mathrm{r}), \ldots \varphi_i, \ldots\}$, на котором электронные волновые функции имеют вид определителей Слейтера:

$$\Phi_q(\mathrm{r}_1, \ldots, \mathrm{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{q_1}(1) & \ldots & \psi_{q_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{q_N}(1) & \ldots & \psi_{q_N}(N) \end{pmatrix} ,$$

где $\psi_{q_k}(1) = \varphi_{q_k}(\mathrm{r})\gamma$ – спин-орбитали. Поскольку мы не выходим за рамки дипольного приближения, то правила отбора получаются из выражения 1, в данном случае принимающего вид:

$$\langle \Phi_{\text{ini}}, \overbrace{\sum_{i=1}^{N} e\mathbf{r}_i}^{\mathbf{d}_{\text{el}}} \Phi_{\text{fin}} \rangle \neq 0 .$$

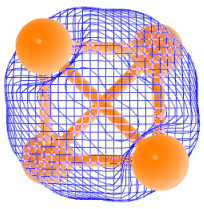
Ну а поскольку начальные и конечные функции – это определители Слейтера, а оператор электронного дипольного момента – это одноэлектронный оператор, то тут неплохо бы и вспомнить правила Слейтера из курса “Квантовая химия”:

$$\begin{cases} \langle \Phi, \mathbf{d}_{\text{el}} \Phi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \varphi_i, e\mathbf{r}\varphi_i \rangle, \\ \langle \Phi, \mathbf{d}_{\text{el}} \Phi_n^m \rangle = \langle \varphi_n, e\mathbf{r}\varphi_m \rangle, \\ \langle \Phi, \mathbf{d}_{\text{el}} \Phi_{n_1 n_2 \ldots}^{m_1 m_2} \rangle = 0 \ . \end{cases}$$

Первый случай (начальная и конечная волновые функции одинаковы) не описывает электронный переход. Второй случай говорит, что если начальная и конечная функция отличаются только на одну орбиталь, то вероятность перехода даётся интегралом $\langle \varphi_{\text{ini}}, e\mathbf{r}\varphi_{\text{fin}} \rangle$, где φ_{ini} и φ_{fin} – начальная и конечная МО для возбуждаемого электрона. Ну а из 3-го следует, что если происходит изменение состояний более одного электрона, то такой переход в дипольном приближении запрещён.

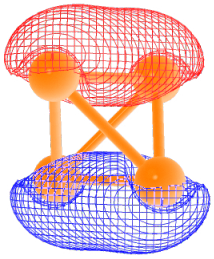
Чтобы понять, переход на которую из МО возможен, можно действовать следующим образом. Можно представить себе, что $e\mathbf{r}\varphi_{\text{ini}} = \phi$ – это некая новая орбиталь. Тогда интеграл $\langle \varphi_{\text{ini}}, e\mathbf{r}\varphi_{\text{fin}} \rangle = \langle \phi, \varphi_{\text{fin}} \rangle$ – это скалярное произведение конечного состояния и некоего состояния с волновой функцией ϕ, и чем больше этом смешанном состоянии вклад φ_{fin} (т.е. чем больше похожи φ_{fin} и ϕ), тем больше этот интеграл. А если функции φ_{fin} и ϕ совсем непохожи, то перехода между ними и нет. Поэтому можно представить себе, как на начальную орбиталь действует одна из компонент оператора дипольного момента, но в упрощённом виде. По-сути, это домножение начальной орбитали на $\alpha = x$, y или z. Значит, в плоскости, перпендикулярной направлению α при $\alpha = 0$, произведение $\alpha\varphi_{\text{ini}} = 0$. При $\alpha > 0$ знак ϕ совпадает со знаком φ_{ini}, а при $\alpha < 0$ знаки этих функций противоположны. Следовательно у конечной орбитали φ_{fin} тоже должны наблюдаться такие особенности.

Если теперь посмотреть на начальную орбиталь частицы X_4^{2+}:



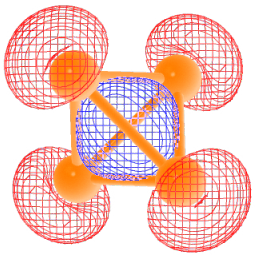
.

и мысленно домножить её на координату, которая идёт вертикально в плоскости рисунка, то получится и орбиталь МО#1:

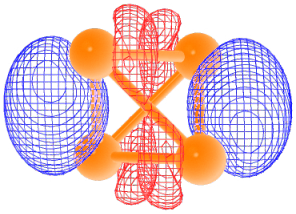


.

В то же самое время, орбитали MO#2:



и MO#3:



симметричны относительно центра молекулы, следовательно переход на них в дипольном приближении маловероятен.

На самом деле, это действительно так. Частица X_4^{2+} имеет симметрию T_d, а приведённые орбитали преобразуется по следующим неприводимым представлениям:

- ВЗМО – по A_1,
- MO#1 – по T_2,

- MO#2 – по A_1,
- MO#3 – по E_2.

Компоненты же дипольного момента (т.е. x, y и z) преобразуются по представлению T_2. Из правила обращения интеграла в ноль, мы знаем, что чтобы интеграл $\langle\varphi_{\text{ini}}, \mathbf{d}\varphi_{\text{fin}}$ имел возможность быть ненулевым, произведение представлений $\Gamma(\varphi_{\text{ini}})$, $\Gamma(\mathbf{d})$ и $\Gamma(\varphi_{\text{fin}})$, по которым преобразуются, соответственно, φ_{ini}, $\mathbf{d}$ и φ_{fin}, должно включать в себя полносимметричное представление (в случае группы T_d – это A_1). Т.е.:

$$\Gamma(\varphi_{\text{ini}}) \otimes \Gamma(\mathbf{d}) \otimes \Gamma(\varphi_{\text{fin}}) \ni A_1 \ .$$

Т.к. $\Gamma(\varphi_{\text{ini}}) = A_1$, а $\Gamma(\mathbf{d}) = T_2$, то $\Gamma(\varphi_{\text{ini}}) \otimes \Gamma(\mathbf{d}) = A_1 \otimes T_2 = T_2$. Значит, чтобы переход был разрешён, конечная орбиталь должна иметь симметрию T_2, а это в нашем случае только MO#1.

3. Поскольку в радикале $(\text{NH}_3^{\bullet})^{\oplus}$ не был указан изотопный состав, то полагаем, что она состоит из наиболее распространённых изотопов: ^{14}N и ^{1}H. Для решения задачи, нам необходимо знать спин (I) этих видов ядер. Табличку подобного типа можно найти, например, в Википедии (https://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_magnetic_moment).

Изотоп	Спиновое квантовое число (I)
^{1}H	1/2
^{2}H (D)	1
^{12}C	0
^{13}C	1/2
^{14}N	1
^{19}F	1/2

Из неё мы узнаём, что спин протона равен 1/2, а спин ^{14}N равен 1.

Далее дело расчёта нехитрое. Гамильтониан ЭПР для радикала с одним неспаренным электроном имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{ESR}} = \mu_B g_e B_z \hat{S}_z + \sum_{\alpha=1}^{K} a_\alpha \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}_\alpha \ ,$$

где $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ – магнетон Бора, g_e – g-фактор электрона, B_z – напряжённость магнитного поля вдоль оси z (по остальным направлениям считаем, что напряжённости нет), $\hat{\mathbf{S}}$ – оператор проекции спина электрона, $\hat{S}_z$ – его проекция на ось z, $\hat{\mathbf{I}}_\alpha$ – оператор спина для ядра номер α, a_α – соответствующая константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ), суммирование происходит по всем K ядрам с ненулевым спином (от остальных вклад нулевой). Будем считать, что полная волновая функция системы – это произведение волновых функций для каждого компонента системы (неспаренного электрона и ядер):

$$|m_s, m_1, m_2, \ldots, m_K\rangle_{en} = |m_s\rangle_e \cdot |m_1\rangle_{n_1} \cdot \ldots \cdot |m_K\rangle_{n_K} \ ,$$

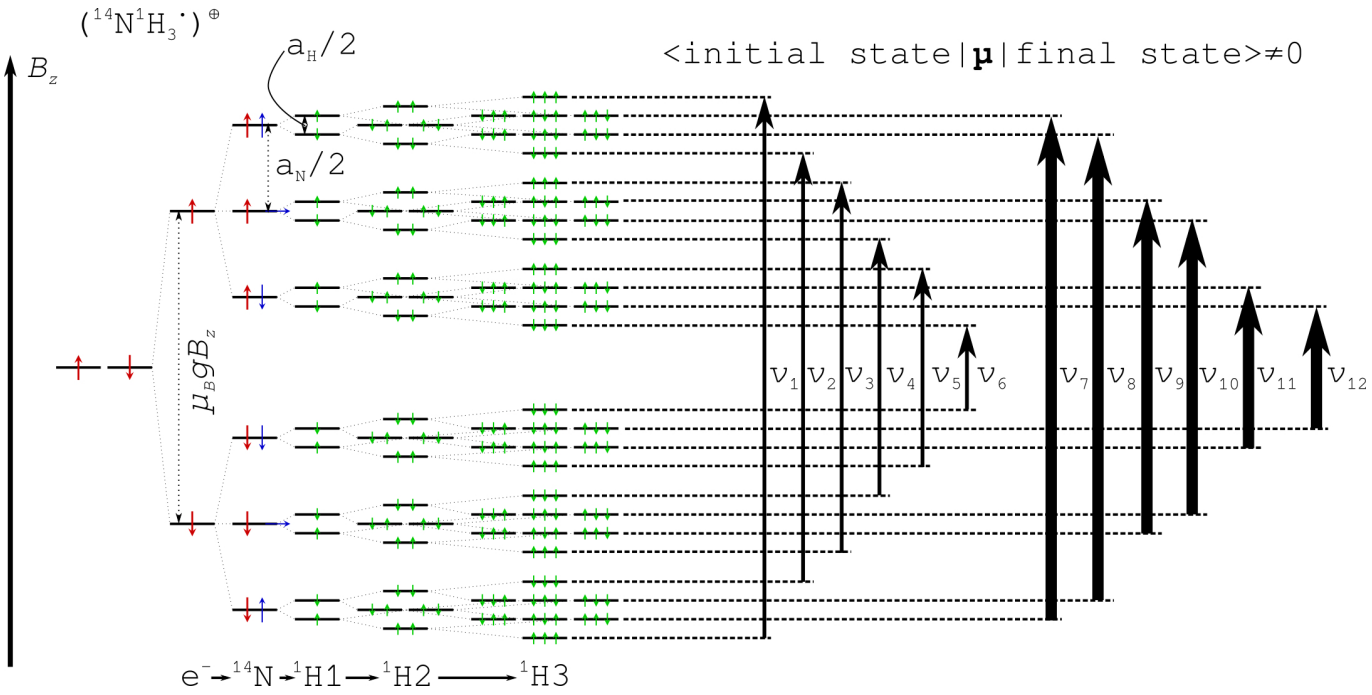


Рис. 1 *Энергетическая диаграмма спиновых уровней в магнитном поле для* $(NH_3^{\bullet})^{\oplus}$. *Стрелочки обозначают проекцию спина электрона/ядра на ось z (красные – электрона, синие –* ^{14}N, *а зелёные – протонов). Стрелка вниз/вверх в случае электрона/протонов обозначает* $m = -1/2$ *и* $m = +1/2$, *соответственно. Стрелка вниз/вбок/вверх в случае ядра азота-14 обозначает* $m_N = -1$, $m_N = 0$ $m_N = +1$, *соответственно.*

где $m_s = \pm 1/2$ – проекция спина электрона на ось z, $m_\alpha = -I_\alpha, -I_\alpha + 1, \ldots, I_\alpha - 1, I_\alpha$ – проекция спина ядра номер α на ось z, $|m_s\rangle_e$ – волновая функция спина электрона, а $|m_\alpha\rangle_{n_\alpha}$ – волновая функция спина ядра номер α.

Энергии этой системы получаем при помощи теории возмущений (в отсутствии магнитного поля состояние вырождено). Для каждого уровня эта энергия вычисляется как:

$$E_{m_s,m_1,m_2,\ldots,m_K} = \langle m_s, m_1, m_2, \ldots, m_K | \hat{H}_{\text{ESR}} | m_s, m_1, m_2, \ldots, m_K \rangle_{en} = \\ = \mu_B g_e B_z m_s + \sum_{\alpha=1}^{K} a_\alpha m_s \cdot m_\alpha \ . \quad (5)$$

Поскольку это выражение представляет из себя сумму, его вычисление можно представить как итерационный процесс, начиная с самого крупного вклада ($\mu_B g_e B_z m_s$) и по убывающей (по убыванию констант СТВ).

В случае катион-радикала $(NH_3^{\bullet})^{\oplus}$ результирующие энергии будут иметь вид, показанный на рис. 1. Проведём расчёт для самого низшего по энергии уровня и самого высокого в качестве иллюстрации. Для минимального уровня:

- Сначала учитываем расщепление уровней электрона магнитным полем:

$$E^{(0)}_{\min} = \mu_B g_e B_z \overbrace{m_s}^{-1/2} = -\frac{\mu_B g_e B_z}{2} \ ,$$

т.е. в ответ на появившееся магнитное поле, электрону выгоднее всего ориентировать свой спин против поля.

- После учитываем влияние спина ядра с наибольшей константой СТВ, т.е. ^{14}N. Ядерным спинам наиболее выгодно быть направленными по полю, при этом же происходит компенсация магнитного поля, создаваемого электроном, т.е.

$$E^{(1)}_{\min} = E^{(0)}_{\min} + a_N \overbrace{m_s}^{-1/2} \cdot \overbrace{m_N}^{+1} = -\frac{\mu_B g_e B_z}{2} - \frac{a_N}{2} \ .$$

- Поскольку все протоны равнозначны, будем их учитывать по очереди в произвольном порядке. Для первого из них:

$$E^{(2)}_{\min} = E^{(1)}_{\min} + a_H \overbrace{m_s}^{-1/2} \cdot \overbrace{m_{H1}}^{+1/2} = -\frac{\mu_B g_e B_z}{2} - \frac{a_N}{2} - \frac{a_H}{4} \ .$$

Для второго:

$$E^{(3)}_{\min} = E^{(2)}_{\min} + a_H \overbrace{m_s}^{-1/2} \cdot \overbrace{m_{H2}}^{+1/2} = -\frac{\mu_B g_e B_z}{2} - \frac{a_N}{2} - 2\frac{a_H}{4} \ .$$

И для третьего:

$$E_{\min} = E^{(4)}_{\min} = E^{(3)}_{\min} + a_H \overbrace{m_s}^{-1/2} \cdot \overbrace{m_{H3}}^{+1/2} = -\frac{\mu_B g_e B_z}{2} - \frac{a_N}{2} - 3\frac{a_H}{4} \ .$$

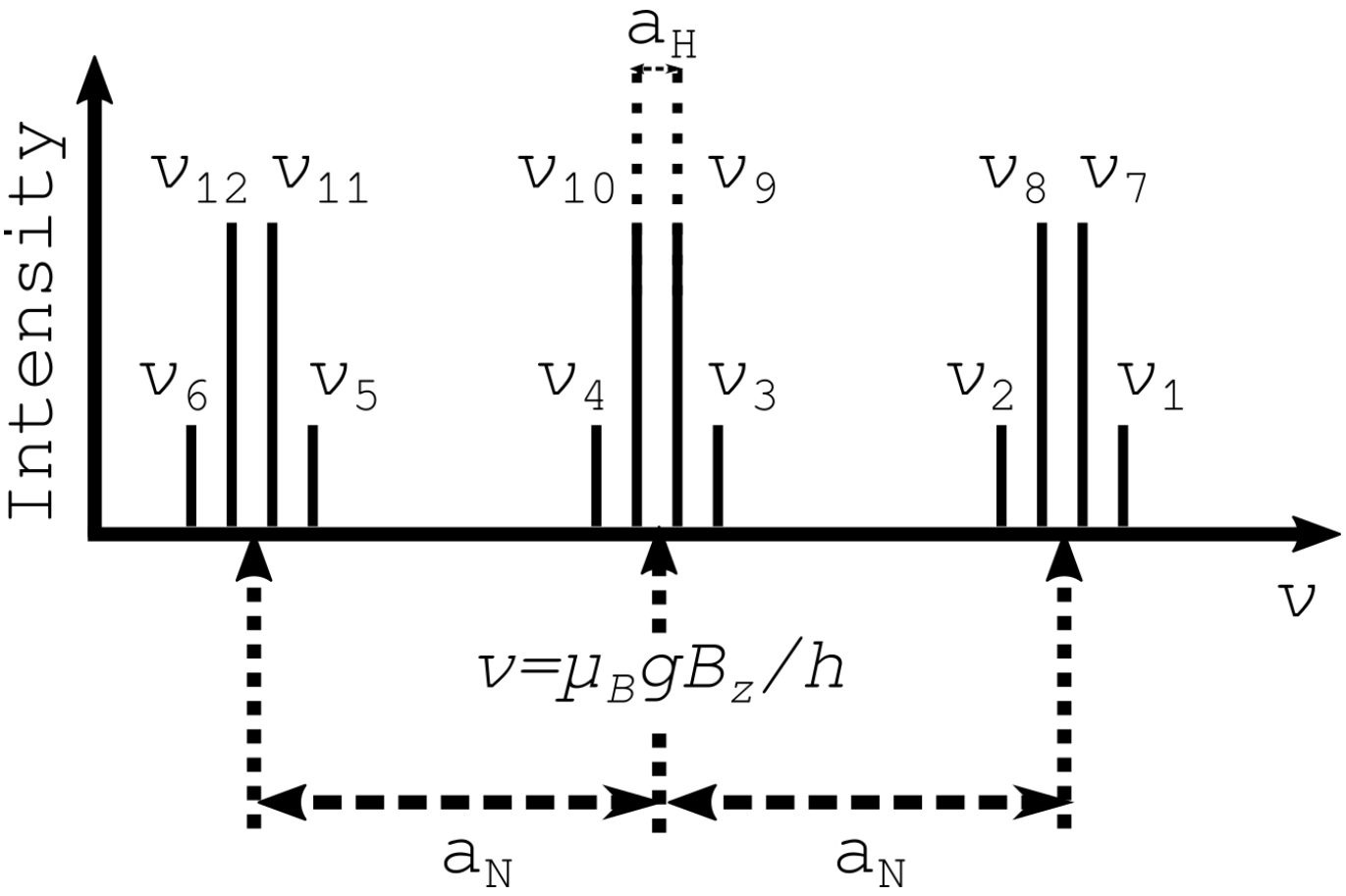
Для расчёта самого высокого уровня энергии достаточно заметить, что выражение 5 меняет свой знак при замене m_s с -1/2 на $+1/2$, т.е. при той же ориентации спинов ядер, но противоположной ориентации спина электрона, уровень будет “отражён” относительно нуля (т.е. энергии системы без магнитного поля). Следовательно:

$$E_{\max} = E^{(4)}_{\max} = \frac{\mu_B g_e B_z}{2} + \frac{a_N}{2} + 3\frac{a_H}{4} \ .$$

Из этих соображений, для построения всех уровней энергии достаточно построить только нижнюю половину, т.к. верхняя (отвечающая $m_s = +1/2$) будет являться её отражением относительно $E = 0$.

После того, как получены все уровни, необходимо предсказать форму спектра ЭПР. Правила отбора для этих спектров в магнитно-дипольном приближении следующие:

$$\begin{cases} \Delta m_s = \pm 1 \ , \\ \Delta m_\alpha = 0 \qquad \forall \alpha \ . \end{cases}$$



.

Рис. 2 *Схематичное изображение спектра ЭПР катион-радикала* $(NH_3^{\bullet})^{\oplus}$. *Отнесение частот см. на рис. 1.*

Т.е. спин электрона должен "перевернуться" ($m_s \to -m_s$), а для всех ядер спин не должен поменяться. Используя наше предыдущее наблюдение об уровнях энергии (их симметрию относительно $E = 0$), получается, что переходы возможны только между "симметричными" уровнями. Если некоторые уровни оказываются вырожденными (как, например, у нас), то переходы всё равно оказываются возможны только между полностью соответсвтенными по ядерным спинам уровням. Но, поскольку, энергия перехода между вырожденными уровнями одинакова, то интенсивность соответствующей полосы будет увеличена в число раз, равное кратности вырождения (т.е. в нашем случае в 3). В результате, получается структура спектра, показанная на рис. 2 (NB! ЭПР-щики обычно смотрят на **производную** этого спектра по частоте!!!).

И последняя часть задачи связана с установлением преимущественной локализации электрона. Но тут всё просто. Константа СТВ (т.е. сила взаимодействия спинов электронов и ядер) пропорциональна вероятности нахождения электрона в ближайшей окрестности соответствующего ядра. Ведь, чем ближе они находятся друг к другу, тем больше магнитное поле одного влияет на магнитное поле другого. Поэтому в случае $(NH_3^{\bullet})^{\oplus}$ электрон преимущественно локализован на ядре азота.

Где что почитать?

Повторить симметрию можно в методичке Ю.В. Новаковской, часть 1-я [3], всё про колебательные представления, и немного про внутреннее вращение можно найти в методичке Ю.В. Новаковской, часть 2-я [1], взаимодействие с полем (правила отбора и т.п. и т.д.) даётся в методичке Ю.В. Новаковской, часть 3-я [2].

Список литературы

[1] Новаковская, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул.* М.: Едиториал УРСС, 2004.

[2] Новаковская, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.III: Полуклассическая теория взаимодействия молекул с излучением.* М.: Едиториал УРСС, 2005.

[3] Новаковская, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии.* М.: Едиториал УРСС, 2004.