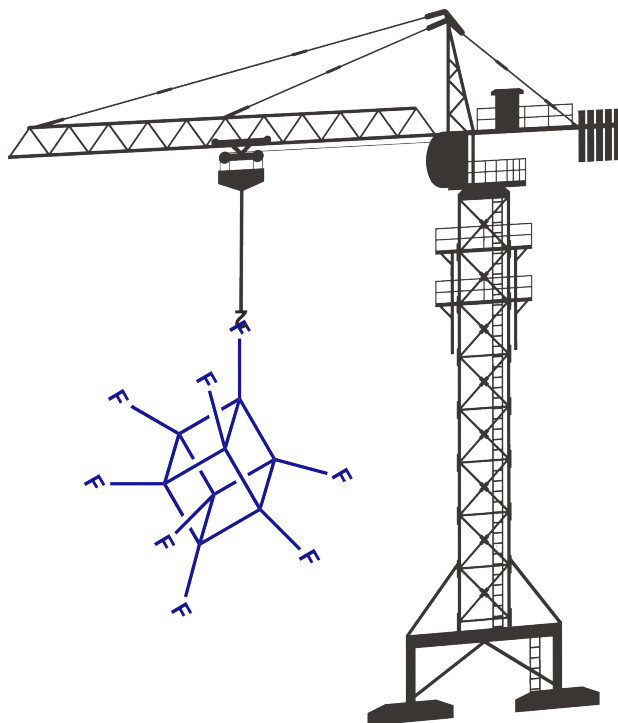


НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА

Мельников А.Р., Матвеева А.Г., Афимченко Н.А., Бакаев И.В.,
Кравец Н.В., Михейлис А.В.



Предисловие

Настоящий сборник задач представляет собой учебное пособие к годовому курсу "Строение вещества", преподаваемого на химическом отделении факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Сборник разбит на два блока, соответствующих осеннему и весеннему семестру. Каждый блок в свою очередь разбит на 9 тем, соответствующих программе курса. Всего в сборнике приведено 232 задачи. Задачи, рекомендованные для рассмотрения на семинарских занятиях, отмечены буквой **С**. Задачи, предлагаемые на контрольных работах или экзаменах после 2022 года, отмечены буквой **К**. Задачи, предлагаемые в качестве теоретических вопросов на экзаменах после 2022 года, отмечены буквой **Т**. В сборник также включен список теоретических вопросов, предлагаемых на экзамене. Вопросы для переэкзаменовки отмечены буквой **П**. Все задачи снабжены краткими ответами или указаниями о подходах к решению.

О возможных ошибках в ответе, опечатках в условии задачи или в справочных данных просьба сообщать по электронной почте: anatoly.melnikov@tomo.nsc.ru

Содержание

1	Описание электронного строения атомов и молекул	1
1.1	Угловой момент, сложение моментов	1
1.2	Термы многоэлектронного атома	3
1.3	Дипольные переходы между термами	5
1.4	Многоэлектронный атом во внешних полях	6
1.5	Правила Вигнера—Витмера	8
1.6	Электронное строение двухатомных молекул	9
1.7	Электронное строение многоатомных молекул	10
1.8	Специальные хюккелевские системы	12
1.9	Применение теории возмущений	14
2	Электронное строение координационных соединений.	
	Спектроскопические методы исследования вещества	17
2.1	Правила Вудворда—Хоффмана	17
2.2	Теория кристаллического поля	19
2.3	Электронная спектроскопия	21
2.4	ИК- и КР-спектроскопии	24
2.5	Эффект Яна—Теллера	25
2.6	Вращательная спектроскопия и ее производные	26
2.7	ЭПР-спектроскопия	29
2.8	Химический обмен в магнитном резонансе	31
2.9	ЯМР-спектроскопия	32
3	Список теоретических вопросов	35
3.1	Описание электронного строения атомов и молекул	36
3.2	Электронное строение координационных соединений.	
	Спектроскопические методы исследования вещества	39

4	Справочные данные	43
4.1	Вид некоторых сферических гармоник	44
4.2	Действительный вид некоторых сферических гармоник	45
4.3	Некоторые таблицы характеров	46
4.4	Эквивалентные операторы для интегралов с Y_{2m}	49
4.5	Эквивалентные операторы для интегралов с Y_{1m}	50
4.6	Симметрия нормальных колебаний	50
4.7	Симметрия сферических гармоник	51
4.8	Некоторые ядерные спины	51
4.9	Суммы некоторых рядов	51
4.10	Тригонометрические формулы	52
4.11	Вид некоторых радиальных функций	52
4.12	Энергии, молекулярные орбитали некоторых систем	53
4.13	Общие решения некоторых специальных систем	54
4.13.1	Циклические системы	54
4.13.2	Линейные системы	55
4.13.3	Альтернантные системы	55
5	Ответы и указания	57
5.1	Описание электронного строения атомов и молекул	58
5.1.1	Угловой момент. Сложение моментов	58
5.1.2	Термы многоэлектронных атомов	62
5.1.3	Дипольные переходы между термами	65
5.1.4	Многоэлектронный атом во внешних полях	66
5.1.5	Правила Вигнера—Витмера	71
5.1.6	Электронное строение двухатомных молекул	72
5.1.7	Электронное строение многоатомных молекул	75
5.1.8	Специальные хюккелевские системы	80
5.1.9	Применение теории возмущений	83
5.2	Спектроскопические методы исследования вещества	88
5.2.1	Правила Вудворда—Хоффмана	88
5.2.2	Теория кристаллического поля	92
5.2.3	Электронная спектроскопия	99
5.2.4	ИК- и КР-спектроскопии	103
5.2.5	Эффект Яна—Теллера	106
5.2.6	Вращательная спектроскопия и ее производные	109
5.2.7	ЭПР-спектроскопия	113
5.2.8	Химический обмен в магнитном резонансе	118
5.2.9	ЯМР-спектроскопия	121
6	Список литературы	125

Описание электронного строения атомов и молекул

1.1 Угловой момент, сложение моментов

1. Найти среднее значение потенциальной энергии в $1s$ состоянии атома водорода. Как полученная величина соотносится с полной и кинетической энергией?
 2. Определите разницу в энергиях $1s$ орбиталей атома водорода и дейтерия.
 3. Сверхтонкое взаимодействие между спином электрона и спином ядра задается гамильтонианом $\hat{H} = a(\vec{S}, \vec{I})$, где a – константа сверхтонкого взаимодействия, $\vec{S}$ и $\vec{I}$ – векторы, составленные из операторов электронного и ядерного спина. Определите, на сколько уровней расщепится основное состояние атома водорода при учете этого взаимодействия, а также в явном виде выпишите полные волновые функции получившихся состояний.
 4. К атому водорода внезапно прилетает протон и прилипает к ядру. Определите, чему равна вероятность остаться в основном состоянии.
- 5С. Постройте полярные диаграммы вещественных сферических гармоник Y_{00} , Y_{1m} , Y_{2m} . Объясните физический смысл полученных картинок.
- 6С. Постройте связь волновых функций мультипликативного базиса и базиса полного момента для системы двух моментов $L_1 = L_2 = 1$. Какова вероятность

обнаружить каждое из значений полного момента, если система находится в состоянии $\psi = |10\rangle |10\rangle$.

7С. Определить число спиновых функций симметричных и антисимметричных относительно перестановок для системы, состоящей из двух слабозаимодействующих частиц со спином S . Рассмотрите случаи целого и полуцелого S .

8С. Сколько различных полных моментов существует в системе двух слабозаимодействующих моментов $L_1 > L_2$?

9С. Система из N электронов, где N – четное число, имеет K возможных значений полного спина. Установите связь между N и K . Сколько раз в данной системе встретится $K = 0$? Что изменится, если N будет нечетным числом?

10. Постройте матрицу оператора понижения $\hat{S}_-$ для частицы со спином $5/2$.

11. Записать оператор скалярного произведения спинов двух слабозаимодействующих частиц со спинами S_1 и S_2 . Чему равно среднее значение этого оператора в триплетном и синглетном состояниях системы из двух спинов $1/2$?

12С. Определите кратность вырождения электронных уровней в атоме водорода в состоянии $|n l m\rangle$.

13К. Система из двух слабозаимодействующих моментов S_1, S_2 находится в состоянии с волновой функцией $|S_1 S_1 - 1\rangle |S_2 S_2\rangle$. Определите вероятности обнаружения различных значений полного момента S , а также среднее значение квадрата полного момента $\langle S^2 \rangle$.

14С. Для системы из трех слабозаимодействующих частиц со спинами $S + n$, S и $S - n$ определите общее число возможных значений полного спина. Считайте для определенности, что $n > 0$, а $S \geq n$.

15С. Система из $2N$ электронов находится в состоянии, описываемой волновой функцией: $\alpha_1 \beta_2 \beta_3 \dots \beta_{2N}$. Определите вероятность различных значений полного спина S в этом состоянии.

16. Постройте связь волновых функций мультипликативного базиса и базиса полного момента для системы трех электронов.

17С. Определите количество состояний с определенными проекциями полного момента для системы из N электронов. Как изменится ответ, если рассмотреть систему частиц с моментом 1.

18K. Запишите полные волновые функции системы, состоящей из двух слабо-взаимодействующих частиц с координатными функциями ϕ_1 и ϕ_2 , для случаев: (1) неразличимых частиц со спином $1/2$, (2) различимых частиц со спином $1/2$, (3) неразличимых частиц со спином 1 . В какой ситуации в реальной системе возможна реализация случая (2)?

19. Определите, чему равны следующие матричные элементы: $\langle Y_{22} | \hat{L}_+^4 | Y_{2-2} \rangle$, $\langle Y_{21} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | Y_{21} \rangle$, $\langle Y_{21} Y_{20} | 3\hat{L}_{z_1}^2 - \hat{L}_1^2 + 3\hat{L}_{z_2}^2 - \hat{L}_2^2 | Y_{21} Y_{20} \rangle$.

20C. Система из N электронов находится в состоянии, описываемой волновой функцией $\psi = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n \beta_{n+1} \beta_{n+2} \dots \beta_N$. Определите среднее значение квадрата суммарного спина системы.

1.2 Термы многоэлектронного атома

1C. Определите все термы и мультиплеты электронной конфигурации p^3 в пределе слабого по сравнению с межэлектронным отталкиванием взаимодействия между спиновым и орбитальным моментом.

2C. Определите основной терм и основной мультиплет для электронной конфигурации $6s^2 4f^3$ в пределе слабого по сравнению с межэлектронным отталкиванием спин-орбитального взаимодействия.

3C. Определите все термы и мультиплеты электронной конфигурации $2p^2 3p^3$ в пределе слабого по сравнению с межэлектронным отталкиванием спин-орбитального взаимодействия.

4C. Определите основной терм электронной конфигурации l^n в пределе слабого по сравнению с межэлектронным отталкиванием спин-орбитального взаимодействия. Укажите его кратность вырождения.

5C. Для электронной конфигурации l^{4l} в предельном случае слабого по сравнению с межэлектронным отталкиванием спин-орбитального взаимодействия определите основной терм, общее число термов, а также число термов определенной мультиплетности.

6C. Постройте корреляционную диаграмму между предельными случаями слабого и сильного спин-орбитального взаимодействия для электронной конфигурации $p^5 s^1$.

7C. Определите, какому терму и какой электронной конфигурации атома при-

надлежит волновая функция, имеющая вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}[\sqrt{2}(Y_{21}Y_{11} - Y_{11}Y_{21}) + (Y_{22}Y_{10} - Y_{10}Y_{22})] \cdot \zeta_S,$$

где ζ_S представляет собой некоторую спиновую часть волновой функции.

8С. Определите все термы электронной конфигурации p^3 в пределе сильного, по сравнению с межэлектронным отталкиванием, спин-орбитального взаимодействия. Укажите основной терм.

9С. В пределе LS -связи определите все термы электронной конфигурации h^2 .

10К. Пять первых уровней основного терма атома железа $[Ar]3d^64s^2$ имеют следующие значения относительной энергии (см^{-1}): 0; 415,9; 704,0; 888,1; 978,1. Определите величину константы спин-орбитального взаимодействия.

11. В пределе LS -связи определите все функции основного терма электронной конфигурации p^3 .

12. Определите возможную электронную конфигурацию атома, если известно, что без учета спин-орбитального взаимодействия ее основной терм 9G .

13. Определите, чему равен параметр m , соответствующий максимальному вырождению основного терма электронной конфигурации l^m .

14. В пределе LS -связи определите количество термов с максимальным спином для электронной конфигурации l^3 .

15К. Определите основной терм конфигурации s^1l^n в случае слабого спин-орбитального взаимодействия.

16С. Сколько различных состояний с определенным значением J будет возникать из электронной конфигурации l^2 в случае слабого и сильного спин-орбитального взаимодействия.

17К. Покажите, что средняя энергия всех мультиплетов, возникающих из терма ${}^{2S+1}L$, равна энергии этого терма. Для определенности считайте, что $L \geq S$.

Дополнительные справочные данные:

$$\sum_{i=0}^n i = \frac{1}{2}n(n+1); \quad \sum_{i=0}^n i^2 = \frac{1}{6}n(n+1)(2n+1); \quad \sum_{i=0}^n i^3 = \frac{1}{4}n^2(n+1)^2;$$

$$\sum_{i=k}^{n+k} i = \frac{1}{2}(2k+n)(n+1); \quad \sum_{i=k}^{n+k} i^2 = \frac{1}{6}(n+1)(6k^2+n+6kn+2n^2);$$

$$\sum_{i=k}^{n+k} i^3 = \frac{1}{4}(n+1)(2k+n)(2k^2+n+2kn+n^2).$$

18К. Между предельными случаями LS - и jj -связей возможны различные промежуточные случаи, которые реализуются в основном для электронных конфигураций, возникающих при возбуждении одного электрона из замкнутой электронной оболочки. Одним из таких примеров является JK связь. В этом случае обозначение термов имеет вид: $^{2s_2+1}[K]_J$, где $\vec{l}_1 + \vec{s}_1 = \vec{j}_1$, $\vec{j}_1 + \vec{l}_2 = \vec{K}$, $\vec{K} + \vec{s}_2 = \vec{J}$, а $\vec{s}_2$, $\vec{l}_2$ – моменты внешнего электрона, возбуждаемого из замкнутой оболочки. Определите все термы иона Kr^{+26} в первом возбужденном состоянии с электронной конфигурацией $[\text{Be}]2p^5 3d^1$.

19. Найти нормировочный множитель A для радиальных слейтеровских функций $R_n(r) = A (r/a_0)^{n^*-1} \exp[-\zeta r/a_0]$, где n^* – эффективное главное квантовое число, $\zeta = (Z-s)/n^*$, Z – заряд ядра, s – константа экранирования, a_0 – радиус Бора. Найти радиус, при котором плотность вероятности будет максимальна. Пользуясь полученным выражением, оценить размер атома железа.

1.3 Дипольные переходы между термами

1К. Рассчитайте величину электрического дипольного момента перехода между атомными орбиталями $2s$ и $2p_z$ в атоме водорода.

2К. Возбужденное состояние атома кальция имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4f^1$. Определите все мультиплеты этой конфигурации. Укажите, какой из мультиплетов является основным. Атом кальция находится в состоянии 3F_2 , порождаемом некоторой другой возбужденной конфигурацией. В какие мультиплеты из найденных разрешены электрические дипольные переходы? Определите, какой четностью должна обладать данная возбужденная конфигурация.

3К. Для электронной конфигурации $6s^2 4f^4$ определите: (1) полное количество термов, (2) основной терм, считая спин-орбитальное взаимодействие слабым,

(3) одну возбужденную конфигурацию, в которую возможен электрический дипольный переход из исходной электронной конфигурации.

4К. В атоме углерода исследуют электрические дипольные переходы между следующими электронными конфигурациями:

$$[\text{He}]2s^22p^2 \rightarrow \{[\text{He}]2s^12p^23s^1, [\text{He}]2s^12p^23p^1, [\text{He}]2s^22p^13p^1\}.$$

Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, определите, сколько всего возможно переходов между данными конфигурациями. При учете спин-орбитального взаимодействия тонкая структура одного из переходов между триплетными термами состоит из 5 линий. Определите, каким именно термам соответствует этот переход. Эффективная константа спин-орбитального взаимодействия одинакова во всех термах.

5К. В спектре поглощения атома кальция среди прочих наблюдаются три серии линий, обозначенных А, В, С и соответствующих длинам волн (нм): А: {428,30; 428,94; 429,90; 430,25; 430,77; 431,87}, В: {394,89; 395,71; 397,37}, С: {585,74; 551,30}. Какие из указанных серий относятся к переходам между мультиплетами электронных конфигураций (1): $[\text{Ar}]4s^14p^1 \rightarrow [\text{Ar}]4p^2$, а какие к переходам между мультиплетами электронных конфигураций (2): $[\text{Ar}]4s^14p^1 \rightarrow [\text{Ar}]4s^16s^1$.

6К. С помощью атомной спектроскопии исследовался переход $[\text{Ar}]3d^24s^1 \rightarrow [\text{Ar}]3d^24p^1$ в однократно ионизованном атоме титана. В пределе слабого спин-орбитального взаимодействия определите все термы данных электронных конфигураций. Для перехода $^4P \rightarrow ^4D$ определите полное количество линий в спектре при учете спин-орбитального взаимодействия. Эффективные константы спин-орбитального взаимодействия в этих двух термах считайте одинаковыми. Для линии, соответствующей переходу между основными мультиплетами данных термов, определите расщепление в слабом магнитном поле и нарисуйте спектр.

1.4 Многоэлектронный атом во внешних полях

1С. Определите расщепление самой длинноволновой линии поглощения иона Ti^{3+} в слабом магнитном поле. Рассмотрите случаи комнатной температуры и температуры, близкой к абсолютному нулю.

2С. Найти один мультиплет, g -фактор которого равен -10 .

3. Определить, на сколько линий расщепляется спектральная линия, соответ-

ствующая переходу $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S+1}[L-1]_{J-1}$, в слабом магнитном поле при использовании неполяризованного света.

4К. Тонкая структура линии, соответствующей в некотором атоме электронному переходу между термами $^3P \rightarrow ^3D$, в сильном магнитном поле имеет вид (см^{-1}): 21977,9; 21978,02; 21978,14; 21978,96; 21979,78; 21979,9; 21980,02. Определите эффективную константу спин-орбитального взаимодействия, считая, что она в указанных термах одинакова. Чему равна индукция магнитного поля, в котором был зарегистрирован описанный спектр? Магнетон Бора равен $14 \text{ Гц} \cdot \text{Тл}^{-1}$, скорость света равна $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

5С. Найти расщепление самой длинноволновой линии поглощения атома бора в сильном магнитном поле.

6С. На сколько уровней с различной энергией расщепляется основной терм атома с электронной конфигурацией l^1 в сильном магнитном поле? Какое максимальное вырождение соответствует этим уровням и сколько будет уровней с найденным максимальным вырождением?

7. Для возбужденного состояния атома водорода с $n = 2$ реализуются мультиплеты $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$. Первые два мультиплета имеют одинаковую энергию. Каким образом расщепятся мультиплеты $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ при включении постоянного электрического поля напряженностью E ?

8. Спиновая мультиплетность основного терма электронной конфигурации, заполненной более чем наполовину, равна S . В этом состоянии имеется k пар спаренных электронов. Определите g -фактор наименьшего по энергии мультиплета, возникающего из этого терма.

9. Определить число линий и расстояние между ними при расщеплении в слабом магнитном поле второй линии серии Бальмера атома водорода при поляризации, совпадающей с направлением внешнего магнитного поля.

10. Определить количество уровней с различной энергией, на которое расщепится уровень атома водорода с главным квантовым числом $n = 100$ в постоянном электрическом поле напряженностью E .

11С. Определить расщепление электронной конфигурации p^2 в очень сильном магнитном поле, энергия взаимодействия с которым больше, чем энергия межэлектронного отталкивания, но меньше, чем энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядром.

12. Определите g -фактор основного терма электронной конфигурации $2s^1 2p^1$ в случае jj -связи.

13С. Качественно нарисовать спектр поглощения атома водорода, помещенного во внешнее электрическое поле напряженностью E , в районе второй линии Лаймана. Указать поляризацию компонент спектра.

14К. Основной терм электронной конфигурации l^4 вырожден 65 раз. Определите, что это за терм и чему равен l , считая спин-орбитальное взаимодействие слабым. На сколько уровней и с каким расстоянием между ними расщепится основной мультиплет найденного терма в слабом, по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, магнитном поле?

15К. Рассчитайте g -факторы мультиплетов с наименьшей и наибольшей энергией, возникающих из основного терма электронной конфигурации $[2k]^{4k}$, где $k > 0$ в пределе слабого по сравнению с межэлектронным отталкиванием взаимодействия между спиновым и орбитальным моментом.

16К. Один из пяти мультиплетов, возникающих из некоторого терма при учете спин-орбитального взаимодействия, содержит 10 состояний. Расстояние между соседними энергетическими уровнями этого мультиплета в слабом магнитном поле равно $14\beta B/9$. Определите L , S и J этого мультиплета.

1.5 Правила Вигнера—Витмера

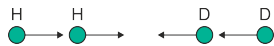
1С. Чему равно число независимых волновых функций, которые соответствуют молекулярным термам $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^6\Delta$?

2С. Какие молекулярные термы возникают при сближении атомов углерода в состоянии 3P_g и азота в состоянии 4S_u ?

3С. Определите термы молекулы фтора, которые могут возникнуть при ее образовании в результате сведения: (1) двух атомов фтора в основном состоянии, (2) двух атомов фтора, один из которых имеет однократно возбужденную ($s \rightarrow p$) электронную конфигурацию, (3) ионов F^+ и F^- в основных состояниях.

4С. Определите полное количество термов, которые могут возникнуть при образовании гетероядерной молекулы из двух атомов, находящихся в состояниях $^{2S_1+1}L_1$ и $^{2S_2+1}L_2$. Для определенности считайте, что $L_1 \geq L_2$ и $S_1 \geq S_2$.

5. Определите электронные термы, которые могут возникнуть при сближении двух атомов водорода и двух атомов дейтерия, как это показано на рисунке, с образованием линейной молекулы H_2D_2 .



6К. Определите термы молекулы, образующейся при сведении атомов бериллия и кислорода в основных состояниях. Может ли при этом получиться основное состояние молекулы BeO ? Если нет, то предложите возможное возбужденное состояние одного из атомов в паре (соответствующий терм атома и электронная конфигурация), при котором возможно образование молекулы в основном состоянии.

7К. В газовой фазе при низких температурах исследовался распад молекулы BF , находящейся в электронном состоянии $^1\Sigma^-$. Можно ли однозначно сказать по гетеролитическому (B^+ , F^-) или гомолитическому (B , F) механизму идет данная реакция, если в результате проведенных экспериментов были зарегистрированы продукты распада молекулы BF только в своих основных электронных состояниях?

8. Может ли при сведении атомов C ($2s^2 2p^2$) и O ($2s^2 2p^4$) в основных состояниях получиться молекула CO в основном состоянии?

9. Определить молекулярные термы, которые могут возникнуть при сближении двух атомов гелия, находящихся в нижнем по энергии возбужденном электронном состоянии, полученном из основного состояния под действием электромагнитного излучения.

10. Определите полное количество четных термов, которые могут возникнуть при образовании гомоядерной молекулы из двух атомов, находящихся в одинаковых состояниях ^{2S+1}L .

1.6 Электронное строение двухатомных молекул

1С. С помощью теории МО ЛКАО рассмотреть электронное строение молекулы фтора. Определите основной терм, а также термы катион-, анион-радикала молекулы фтора и термы первого возбужденного состояния. Укажите также несколько разрешенных электрических дипольных переходов в этой молекуле.

2. Проверьте, что дипольный момент молекулы водорода в основном и возбужденном состоянии равен нулю, в то время как дипольный момент одноэлектронного перехода отличен от нуля.

3С. Молекула угарного газа является хорошим лигандом в координационной химии. Используя теорию МО ЛКАО, объясните, с чем это связано. Каким атомом координируется угарный газ в комплексах? Как это можно объяснить исходя из его электронного строения? Энергия атомных орбиталей углерода равна $E_{2s} = -19,4$ эВ, $E_{2p} = -10,7$ эВ. Энергия атомных орбиталей кислорода равна $E_{2s} = -32,4$ эВ, $E_{2p} = -15,9$ эВ. Точный расчет (RHF/3-21G*) показывает, что вклад различных атомных орбиталей в третью по энергии σ молекулярную орбиталь равен, соответственно, $C_{2p_z} \approx 32\%$, $C_{2s} \approx 56\%$, $O_{2p_z} \approx 11\%$.

4С. С помощью теории МО ЛКАО показать, что He_2 является неустойчивой молекулой, а He_2^+ – устойчивой. Определите электронное строение и порядок связи указанных двух молекул.

5. Определите основной терм OH^- и OH .

6К. Определите основной терм молекулы NO . В результате значительного спин-орбитального взаимодействия NO при низкой температуре практически не проявляет магнитных свойств. Объясните этот факт, считая, что при учете спин-орбитального взаимодействия состояния молекулы $^{2S+1}\Lambda$ расщепляются по величине полной проекции на ось молекулы $\Omega = \Lambda + M_s$, которая пробегает ряд значений от $\Lambda + S$ до $\Lambda - S$ через единицу. Почему магнитные свойства появляются при повышении температуры?

7. Найти основной терм молекулы MoC . Можно ли получить основное электронное состояние MoC при сведении атомов Mo и C в основных состояниях? Энергия атомных орбиталей углерода равна $E_{2s} = -19,4$ эВ, $E_{2p} = -10,7$ эВ. Энергия атомных орбиталей молибдена равна $E_{5s} = -7,4$ эВ, $E_{5d} = -9,1$ эВ.

8. Найти основной терм линейной молекулы C_3 . Что изменится при замене одного или двух атомов углерода на азот? Рассмотреть все возможные варианты замены атомов углерода.

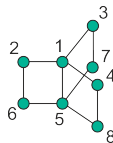
1.7 Электронное строение многоатомных молекул

1С. В базисе $1s$ орбиталей определите электронное строение хюккелевской системы, строение которой приведено на рисунке справа. Определите основной терм, а также количество разрешенных электрических дипольных переходов.

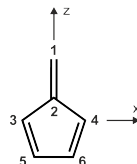
2К. Определите поляризацию самой длинноволновой линии поглощения линейного катион-радикала BeH_2^+ . Потенциал ионизации $1s$ электрона водорода

равен 13,6 эВ, $2s$ электрона атома бериллия 9,3 эВ. Разница между $2s$ и $2p$ подуровнями в атоме бериллия равна 3,4 эВ.

3С. С помощью теории МО ЛКАО рассмотрите электронное строение молекулы озона, считая ее линейной. Определите основной терм.

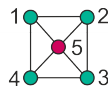


4К. Определите энергетические уровни π -системы изомера бензола – фульвена, структурная формула которого приведена на рисунке. Чем может быть вызвано наличие большого дипольного момента у данной молекулы?



5К. Используя теорию МО ЛКАО, качественно определите электронное строение молекулы метана. Определите терм основного состояния нейтральной молекулы и ее катион- и анион-радикалов. Какой из указанных ионов/молекулы обладает наибольшей устойчивостью?

6С. Определите спиновую плотность хюккелевской системы, строение которой приведено на рисунке справа, в базе $2p_z$ орбиталей. Как изменится полная электронная энергия данной системы при замене центрального атома, с кулоновским интегралом равным α , на другой атом, с кулоновским интегралом равным $1,1\alpha$? Считайте, что резонансные интегралы при этом не изменились.

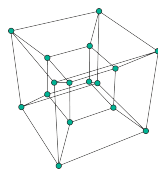


7К. Постройте корреляционную диаграмму трех первых синглетных термов молекулы воды при изменении угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ от 110° до 180° . Относительные энергии термов равны, соответственно, 1A_1 , 1B_1 , 1A_2 : 0,0 эВ, 7,2 эВ, 8,0 эВ и $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$, $^1\Pi_g$: 2,0 эВ, 6,4 эВ, 11,2 эВ. Каким электронным конфигурациям соответствуют указанные термы? Энергии атомных орбиталей кислорода и водорода равны: $E(2s, \text{O}) = -32,4$ эВ, $E(2p, \text{O}) = -15,9$ эВ, $E(1s, \text{H}) = -13,6$ эВ. При рассмотрении нелинейной молекулы воды считайте, что ось x перпендикулярна плоскости молекулы.

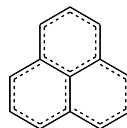
8К. Определите энергетические уровни и полную электронную энергию π -системы аллильного радикала, учитывая перекрывание p_z орбиталей, которое задается интегралом перекрывания S . Считайте, что S равен 0,25 для p_z орбиталей соседних центров и равен 0 в ином случае. Сравните результат со стандартным методом Хюккеля.

9. Определите электронное строение ферроцена.

10К. В базисе $1s$ атомных орбиталей определите электронное строение (энергии и кратности вырождения всех молекулярных орбиталей) произвольной хюккелевской системы с 2^n центрами, где $n = 0, 1, 2, \dots$, относящейся к ряду гиперкубов: 0-куб ($n = 0$, изолированный центр), 1-куб ($n = 1$, линейная система из 2 центров), 2-куб ($n = 2$, квадрат), 3-куб ($n = 3$, куб), 4-куб ($n = 4$, тессеракт) и т.д. Двухмерная проекция тессеракта приведена на рисунке справа. Определите также полную электронную энергию описанной в задаче системы для произвольного значения n . Полученный ответ не должен содержать символ суммирования.

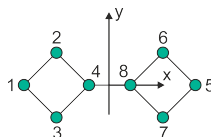


11. Определите электронное строение π -системы феналенила, структура которого приведена на рисунке. Сравните результат с теорией возмущений.



12К. Определите поляризацию самой коротковолновой линии в спектре поглощения π -системы пентадиенильного радикала.

13К. Определите энергетические уровни и основной терм хюккелевской системы, изображенной на рисунке, в базисе $2p_z$ орбиталей. Все резонансные интегралы считайте одинаковыми.



14К. Для молекул аммиака NH_3 и фосфина PH_3 характерна зонтичная инверсия, в результате которой молекула выворачивается подобно зонтику на ветру. Процесс происходит через плоское промежуточное состояние с симметрией D_{3h} . С помощью теории МО ЛКАО качественно определите электронное строение аммиака и фосфина в группах симметрии C_{3v} и D_{3h} . Сравните относительную эффективность протекания зонтичной инверсии в аммиаке и фосфине, считая, что она определяется в основном изменением энергии ВЗМО. Оцените энергетический барьер. Считайте, что энергии атомных орбиталей равны: $E(2s, \text{N}) = -25,6$ эВ, $E(2p, \text{N}) = -13,2$ эВ, $E(3s, \text{P}) = -18,9$ эВ, $E(3p, \text{P}) = -9,7$ эВ, $E(1s, \text{H}) = -13,6$ эВ.

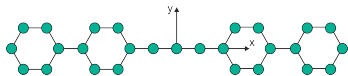
1.8 Специальные хюккелевские системы

1С. Определите основной терм π -системы циклопентадиенильного радикала.

2. Определите число разрешенных электрических дипольных переходов в линейном радикале с n центрами. Сколько из них имеют различную энергию?

3С. Определите энергию высшей занятой молекулярной орбитали циклической системы с n центрами ($n = 4k$, $n = 4k + 2$) при введении одного индуктивного заместителя $-\text{CH}_3$ группы.

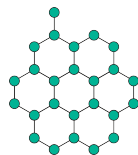
4С. Определите поляризацию электрического дипольного перехода между молекулярной орбиталью неспаренного электрона



и разрыхляющей молекулярной орбиталью с самой большой энергией для хюккелевской системы, изображенной на рисунке, в базисе $2p_z$ орбиталей.

5. Используя метод Хюккеля, качественно опишите электронное строение бесконечной линейной π -системы. Чему равно расстояние между энергетическими уровнями с максимальной и минимальной энергией?

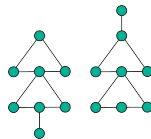
6С. Определите распределение спиновой плотности для π -системы, изображенной на рисунке справа.



7. Определите порядок π -связи между соседними центрами в циклической системе с $n = 4k + 2$ центрами.

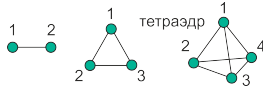
8. Можно ли с помощью спектра поглощения определить, квадратную или прямоугольную геометрию имеет π -система циклобутадиена? Все резонансные интегралы считать одинаковыми.

9. Определить распределение спиновой плотности в хюккелевской системе, которая имеет строение елочки. Рассмотрите два случая, изображенные на рисунке справа: (1) елочка с ножкой, считая при этом, что резонансный интеграл с самым нижним центром елочки равен $\sqrt{2}\beta$, (2) елочка со звездочкой.



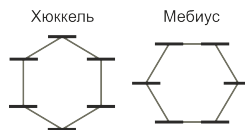
10. Определить, какая из трех структур: (1) линейная, (2) угловая, (3) циклическая более устойчива для частиц H_3 , H_3^+ , H_3^- . В каждом случае определить распределение спиновой плотности и порядок связи.

11К. Помимо циклических и альтернантных, к системам специального типа относятся также полностью связанные хюккелевские системы, в которых каждый центр связан с каждым. Три простейших примера таких систем изображены на рисунке. Используя приведенные примеры, экстраполируйте полученный для них ответ и изобразите схему энергетиче-



ских уровней для полностью связанной системы с n центрами. Определите также полную электронную энергию ее π -системы.

12К. В рамках метода Хюккеля энергетические уровни циклической системы из n центров (цикл Хюккеля) располагаются как вершины правильного n -угольника, вписанного в окружность и поставленного на одну из вершин. Однако для больших циклических π -систем возможно замыкание в цикл Мебиуса с поворотом каждой p -орбитали. Энергетические уровни цикла Мебиуса располагаются как вершины такого же n -угольника, но поставленного на одну из его сторон. Схематически обе ситуации на примере бензола приведены на рисунке. Определите изменение полной электронной энергии циклической системы при трансформации из цикла Хюккеля в цикл Мебиуса для $n = 4k$ и $n = 4k + 2$ на примере [8]аннулена и [10]аннулена. Укажите, какая форма для них предпочтительнее. При решении учтите, что резонансный интеграл β_M для циклов Мебиуса пропорционален повороту p -орбиталей: $\beta_M = \beta \cos \frac{\pi}{n}$, где β – резонансный интеграл для циклов Хюккеля.



1.9 Применение теории возмущений

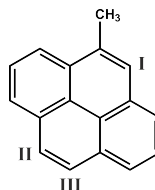
1. Определите изменение порядка π -связи в молекуле этилена при введении в его π -систему метильной группы.

2С. Используя теорию возмущений, определите вид нижней по энергии молекулярной орбитали в молекуле нафталина.

3С. Определите изменение полной электронной энергии π -системы циклобутадиена при изменении геометрии молекулы с плоской квадратной на прямоугольную. Считать, что при таком искажении длины соответствующих связей изменились на 0,1 относительно неискаженной геометрии. Построить также корреляционную диаграмму первых трех термов при такой трансформации.

4. Используя теорию возмущений, определите распределение спиновой плотности в анион-радикале п-терфенила.

5К. В первом порядке теории возмущений определите преимущественное направление (центры I, II или III, см. рисунок) электрофильного ароматического замещения в 4-метилпирене, $\xi = -0,1$.

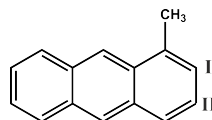


6. Рассчитать распределение спиновой плотности в анион- и катион-радикале дуrola (1,2,4,5-тетрамeтилбензола). Как изменится энергия и поляризация самого длинноволнового электрического дипольного перехода при переходе от бензола к дуrolу?

7. Используя теорию возмущений, сравнить относительную устойчивость изомерных π -систем антрацена и фенантрена.

8C. Определить направление преимущественного нуклеофильного ароматического замещения в 1-метил-2-трифторметил-циклобутадиене.

9K. В первом порядке теории возмущений определите преимущественное направление (центры I или II, см. рисунок) нуклеофильного ароматического замещения (R^-) в 1-метилантрацене, $\zeta = -0,1$.



10. В первом порядке теории возмущений определите преимущественное направление нуклеофильного и электрофильного ароматического замещения в молекуле 4-трифторметилтолуола, $\zeta_{CH_3} = -0,1$, $\zeta_{CF_3} = +0,3$.

11T. Опишите подходы к описанию электронного строения π -сопряженных соединений, имеющих в своей структуре один или несколько гетероатомов. В качестве примера рассчитайте изменение спиновой плотности в катион-радикале пиримидина, строение которого приведено на рисунке.

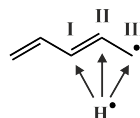


12. Определите направление преимущественного электрофильного замещения для молекулы резорцина (1,3-дигидроксибензол). Считайте, что кулоновский интеграл для $2p_z$ атомной орбитали кислорода равен $\alpha_O = \alpha_C + 1,2\beta$, резонансные интегралы для связи C–O равны $1,1\beta$.

13. Определить преимущественный продукт одновременного радикального замещения водорода в бензоле двумя одинаковыми радикалами.

14. Можно ли различить изомеры дважды дейтерированного бензола по энергии самой коротковолновой полосы поглощения π -системы?

15K. Определите направление преимущественного присоединения (центры I, II или III, см. рисунок) атома водорода к π -системе пентадиенильного радикала.

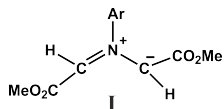


Электронное строение координационных соединений. Спектроскопические методы исследования вещества

2.1 Правила Вудворда—Хоффмана

1С. Постройте корреляционную диаграмму образования хюккелевской системы, имеющей строение треугольной призмы, из двух одинаковых треугольных хюккелевских систем. Определите, чему равно изменение полной электронной энергии в ходе данной реакции. Используйте базис $1s$ атомных орбиталей.

2К. Определите, по какому механизму (кон- или дисротаторный) протекает реакция термической циклизации транс-азометинового илида I, изображенного на рисунке. Укажите стереохимию продукта реакции и постройте корреляционную диаграмму. Соединение I изоэлектронно аллил-аниону, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$.

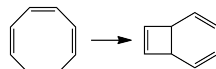


3. Постройте корреляционную диаграмму цис-транс-изомеризации производных этилена.

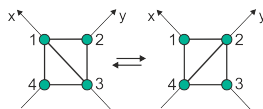
4С. Постройте корреляционную диаграмму реакции термического циклоприсоединения бутадиена и этилена в $4\pi_s + 2\pi_s$ топологии. Используя правила Вудворда—Хоффмана, рассмотрите протекание реакции в других топологиях. Можно ли в этих случаях построить корреляционную диаграмму?

5Т. Каким образом протекает реакция $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$: термически или фотохимически? Постройте корреляционную диаграмму.

6С. Постройте корреляционную диаграмму изомеризации циклооктатетраена по дисротаторному механизму согласно реакции, приведенной на рисунке. Может ли данная реакция протекать термически?



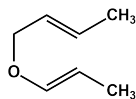
7. Постройте корреляционную диаграмму реакции изомеризации, изображенной на рисунке справа. Разрешена или запрещена данная реакция при термическом протекании? Чему равно изменение полной электронной энергии в ходе данной реакции?



8Т. Сформулируйте правила Вудворда—Хоффмана для реакции циклоприсоединения Дильса—Альдера в общем случае.

9. Определить, термически или фотохимически разрешена реакция присоединения атома водорода к молекуле водорода. Предполагается образование циклической молекулы при сближении H и H_2 перпендикулярно направлению связи $\text{H}-\text{H}$. Определите симметрию молекулярных орбиталей продуктов и реагентов реакции в терминах неприводимых представлений сохраняющейся группы симметрии. В случае фотохимического механизма предварительно определить, разрешен ли электрический дипольный переход в предполагаемое возбужденное состояние.

10С. Исходя из правил Вудворда—Хоффмана, опишите механизм протекания [3,3]-сигматропного сдвига (перегруппировка Клайзена) в производном 2,6-октадиена, который изображен на рисунке, в случае ее термического протекания. Укажите стереохимию продукта реакции.



11. Определите, разрешена ли реакция присоединения $\text{N}-\text{H}$ к $\text{H}-\text{N}$ с образованием NH_3 ? Сближение происходит так, что связи $\text{N}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{N}$ перпендикулярны друг другу. Для атома азота учитывайте только $2p$ атомные орбитали.

12. Реакция циклоприсоединения двух молекул этилена в супра-/супра- топологии запрещена термически. Может ли металл в конфигурации d^n снять этот запрет? Чему равно минимальное и максимальное значение n ?

13К. Постройте корреляционную диаграмму термического превращения циклооктатетраена в кубан в супра-/ супра- топологии.

2.2 Теория кристаллического поля

1С. Определите расщепление электронных уровней основного терма иона Ti^{3+} ($3d^1$) в октаэдрическом комплексе, в котором расстояния до всех лигандов одинаковые, а заряд одного из лигандов в два раза меньше, чем заряд остальных пяти.

2С. Определите расщепление электронных уровней основного терма центрального атома металла с электронной конфигурацией $3d^1$ в поле лиганда, представляющего собой окружность радиуса a , по которой равномерно распределен заряд Q .

3С. Определите расщепление электронных уровней основного терма центрального атома металла с электронной конфигурацией p^2 в координационном соединении, имеющем квадратное строение.

4. Определите изменение энергии $3d_{z^2}$ орбитали при удалении двух аксиальных лигандов из комплекса иона Ti^{3+} ($3d^1$), имеющего строение правильной треугольной бипирамиды.

5. Определите расщепление электронных уровней основного терма Ti^{2+} ($3d^2$) в октаэдрическом комплексе.

6С. Используя теорию поля лигандов, качественно опишите электронное строение тетраэдрического аминоккомплекса металла с конфигурацией $3d^n$.

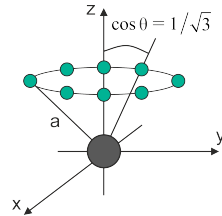
7С. Объясните, почему коэффициент экстинкции комплекса цис- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ заметно больше, чем соответствующего транс-изомера.

8. Сравнить относительную возможность протекания реакций замещения в октаэдрических комплексах по механизму S_N1 (переходное состояние – квадратная пирамида) и S_N2 (переходное состояние – пентагональная бипирамида) для электронных конфигураций центрального металла d^4 , d^5 , d^6 . Рассмотреть случаи сильного и слабого поля.

9С. Как расщепляются термы 4G_g и 4G_u в поле тетраэдра?

10. Как будут расщепляться p орбитали в поле двух точечных зарядов q_1 и q_2 , расположенных на оси x на расстоянии $\pm a$ от начала системы координат?

11К. В структуре цеолитов можно встретить каналы различного размера. Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, определите энергию f_{z^3} орбитали иона Ce^{3+} ($4f^1$), расположенного над восьмиугольным кольцом цеолита, как изображено на рисунке. Лигандные атомы кислорода расположены в вершинах правильного плоского восьмиугольника.



Расстояния от центрального атома до атомов кислорода равны a , угол θ такой, что $\cos \theta = \sqrt{3}/3$. Дополнительные справочные данные приведены ниже.

Некоторые эквивалентные операторы для угловых интегралов с Y_{3m} :

$$\hat{L}_{60} = -\frac{1}{2376} \sqrt{\frac{1}{13\pi}} \left(231\hat{L}_z^6 - 315\hat{L}_z^2 \hat{L}_z^4 + 735\hat{L}_z^4 + 105(\hat{L}^2)^2 \hat{L}_z^2 - \right. \\ \left. - 525\hat{L}^2 \hat{L}_z^2 + 294\hat{L}_z^2 - 5(\hat{L}^2)^3 + 40(\hat{L}^2)^2 - 60\hat{L}^2 \right);$$

$$\hat{L}_{64} = -\frac{1}{1584} \sqrt{\frac{7}{26\pi}} \left((11\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 - 38)(\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4) + (\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4)(11\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 - 38) \right);$$

$$\hat{L}_{66} = -\frac{1}{144} \sqrt{\frac{7}{429\pi}} \left(\hat{L}_+^6 + \hat{L}_-^6 \right); \quad \hat{L}_{44} = \frac{1}{264} \sqrt{\frac{7}{10\pi}} \left(\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4 \right);$$

$$\hat{L}_{40} = \frac{1}{1320} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(35\hat{L}_z^4 - 30\hat{L}_z^2 \hat{L}^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6\hat{L}^2 + 3(\hat{L}^2)^2 \right);$$

$$\hat{L}_{20} = -\frac{1}{18} \sqrt{\frac{1}{5\pi}} \left(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \right).$$

Вид некоторых сферических гармоник Y_{6m} :

$$Y_{60} = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} \left(231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5 \right);$$

$$Y_{6\pm 4} = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} \left(11 \cos^2 \theta - 1 \right) \sin^4 \theta e^{\pm 4i\phi}; \quad Y_{6\pm 6} = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} \sin^6 \theta e^{\pm 6i\phi}.$$

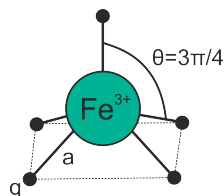
12. Какого типа полосы переноса заряда следует ожидать для координационных соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} с органическими лигандами?

13. Качественно и количественно определить, как изменится расщепление d орбиталей в поле лигандов квадратной конфигурации, если (1) одну из сторон квадрата повернуть на 90° , (2) каждый лиганд поделить пополам и два получившихся квадрата сдвинуть вверх и вниз, то есть превратить квадрат в куб. Для обоих случаев нарисовать корреляционные диаграммы.

14. Определить основной терм для случая электронной конфигурации центрального атома p^2 в среднем и сильном поле лигандов, которые расположены в вершинах правильного треугольника.

15K. Качественно изобразите корреляционную диаграмму слабое кристаллическое поле $\leftrightarrow$ сильное кристаллическое поле для триплетных термов иона металла с электронной конфигурацией $3d^2$ в тетраэдрическом окружении.

16K. Комплексы железа(III) могут существовать в различных спиновых состояниях (высоко- и низкоспиновом) в зависимости от величины расщепления d -оболочки в кристаллическом поле лигандов, энергии спаривания электронов и величины обменного взаимодействия. Обменное взаимодействие J , возникающее между каждой парой сонаправленных спинов, приводит к понижению энергии всей системы, а энергия спаривания электронов P , наоборот, к увеличению. Определите расщепление d -оболочки Fe^{3+} ($3d^5$), симметрии и энергии d -орбиталей, в приближении сильного кристаллического поля для $[\text{FeL}_5]^{2-}$, имеющего строение квадратной пирамиды (см. рисунок). Какое спиновое состояние будет предпочтительно? Считайте, что $\langle r^2 \rangle = 5a^2$, $\langle r^4 \rangle = 16a^4$, $eq/a = 0,3$ эВ, $J = 0,5$ эВ, $P = 0,7$ эВ. Расстояние до всех лигандов и их заряды одинаковы и равны a и q , соответственно, $\theta = 3\pi/4$.



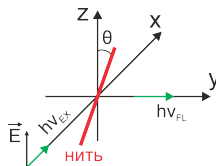
2.3 Электронная спектроскопия

1. Студенту ФЕН НГУ вручили нитку из молекул полистирола и предложили построить такую геометрию эксперимента по исследованию анизотропии люминесценции, чтобы установить расположение бензольных колец в молекуле друг относительно друга. Каким образом необходимо провести данный эксперимент? Считать, что плоскости бензольных колец перпендикулярны направлению цепи, а цепь ориентирована строго вдоль нитки.

2С. Известны квантовые выходы и времена флуоресценции (ϕ_F^0 , τ_F^0) и фосфоресценции (ϕ_P^0 , τ_P^0) некоторого люминофора. Молекула Q тушит возбужденные

синглетные и триплетные состояния люминофора с одинаковой константой скорости k . Получите выражение, аналогичное уравнению Штерна—Фольмера, для зависимости квантового выхода фосфоресценции ϕ_P от концентрации тушителя Q .

3С. Определить степень поляризации люминесценции для геометрии опыта, показанной на рисунке. Образцом является тонкая нить, в которой дипольные моменты всех молекул направлены вдоль оси нити. Нить лежит в плоскости xz под углом θ к оси z .



4К. Определите число разрешенных электрических дипольных переходов в молекуле аммиака. Между какими электронными состояниями они протекают?

5С. Определите степень поляризации люминесценции при ее регистрации вдоль оси x для твердого образца, в котором нет диффузии, если лазерное возбуждающее излучение распространяется по оси y , а электрическое поле лазерного излучения отклонено на угол θ от оси z .

6К. Молекулярный кислород обладает значительной растворимостью во многих органических растворителях и воде, а также является тушителем люминесценции. Считая, что точность измерения времени жизни возбужденного состояния τ составляет 3%, определите, начиная с какого τ растворенный кислород начинает оказывать влияние на экспериментально определенное время жизни возбужденного состояния некоего люминофора в воде. Растворимость кислорода в воде равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ М, диффузионная константа скорости равна $10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

7Т. В какой из молекул (бензол, нафталин, антрацен) расщепление между уровнями S_1 и T_1 больше?

8. Переход $S_0 \rightarrow S_1$ в пиридине поляризован вдоль оси, перпендикулярной плоскости молекулы. Определить поляризацию перехода $S_0 \rightarrow T_1$.

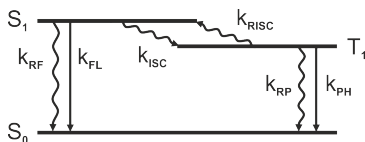
9С. Каждая молекула донора D жестко связана с акцептором А так, что расстояние между ними равно R_0 , где R_0 – радиус Ферстера. Время жизни возбужденного состояния D в отсутствие тушителя равно 1 мкс. В раствор добавлен еще один тушитель В с концентрацией 1 мМ. Определите константу бимолекулярного тушения донора D молекулой В, если квантовый выход флуоресценции донора уменьшился в 3 раза по сравнению со случаем отсутствия обоих тушителей.

10С. Определите степень поляризации люминесценции растянутой пленки, в которой дипольные моменты люминесцирующих молекул могут находиться только в плоскости этой пленки. Возбуждающее лазерное излучение распространяется по оси y и имеет π -поляризацию, пленка расположена под углом ϕ к оси z , детектирование люминесценции происходит по оси y .

11С. Квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции некоторого красителя равны по 0,5, а его время жизни флуоресценции составляет 10 нс. Определите константу скорости интеркомбинационной конверсии.

12С. Определите степень поляризации люминесценции образца, в котором люминесцирующие молекулы находятся в жесткой молекулярной матрице, при его облучении двумя световыми потоками: (1) вдоль оси z с поляризацией вдоль оси y , (2) вдоль оси y с поляризацией вдоль оси z . Регистрация люминесценции производится вдоль оси x .

13К. Одним из способов повышения эффективности органических светодиодов является использование процесса термически активируемой задержанной флуоресценции (TADF). В простейшей трехуровневой TADF-системе E-типа протекают процессы, изображенные на рисунке. Получите выражение для квантового выхода задержанной флуоресценции. Покажите, что его величина растет при увеличении k_{RISC} . Как вы считаете, с чем связано название процесса TADF?



14Т. Относительный квантовый выход фосфоресценции нафталина при температуре 77 К зависит от концентрации бензофенона, выступающего в роли тушителя, в соответствии с таблицей, приведенной ниже. Выведите уравнение, описывающее ϕ/ϕ_0 для данных экспериментальных условий, а также определите радиус тушения.

$C, \text{ M}$	0	0,08	0,16	0,24	0,32	0,40
ϕ/ϕ_0	1	0,65	0,45	0,23	0,19	0,13

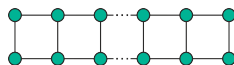
15К. Тушение кумарина C120 урацилом происходит по динамическому и статическому механизму. Определите динамическую константу тушения k_Q и статическую константу равновесия K_S реакции $\text{C120} + \text{Q} \rightleftharpoons [\text{C120} \cdots \text{Q}]$, где Q – тушитель, если интенсивность флуоресценции падает в 1,26 раза при использовании 9,5 мМ концентрации тушителя. Время флуоресценции C120 без тушителя

равно 5 нс. При концентрации тушителя 20 мМ время флуоресценции укорачивается и оказывается равным 3,85 нс.

2.4 ИК- и КР-спектроскопии

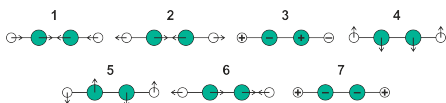
1С. Определите полное количество частот $C - C$ колебаний для 1,2,3,4-тетраметилциклобутана. Укажите, сколько из них можно зарегистрировать с помощью ИК-спектроскопии, а сколько с помощью КР-спектроскопии. Сколько из этих колебаний являются плоскими? Сколько деформационными? Укажите симметрию всех колебаний.

2С. Определите, насколько отличается количество частот колебаний, разрешенных в ИК-спектре, от количества частот колебаний, разрешенных в КР-спектре, для плоской молекулы из N одинаковых атомов, структура которой схематично изображена на рисунке.



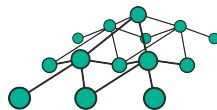
3С. Спектр комбинационного рассеяния карбонат-иона содержит 3 частоты. Используя данный спектр, можно ли однозначно установить, имеет ли карбонат-ион плоскую или объемную структуру?

4К. Какие из изображенных на рисунке справа колебаний 1–7 молекулы ацетилена можно зарегистрировать с помощью инфракрасной спектроскопии? Сколько им соответствует частот?



5К. Определите симметрию колебаний цис-изомера плоской нелинейной молекулы N_2F_2 . Какие колебания из найденных проявятся в спектре комбинационного рассеяния?

6С. Определите процент частот, наблюдаемых в ИК-спектре, от общего числа частот для молекулы, имеющей строение четырехгранной пирамиды и состоящей из одинаковых атомов, уложенных плотноупакованными слоями как показано на рисунке.



В молекуле всего N слоев, где N – четное число.

7. Какие изменения в количестве частот и их симметрии произойдут в ИК-спектре SO_4^{2-} при его координации к атому металла через атом кислорода?

8С. Можно ли с помощью ИК-спектроскопии установить, в какой конформации, заслоненной или заторможенной, находится молекула этана?

9К. Определите число и симметрию валентных и деформационных колебаний в молекуле метана.

10К. Можно ли с помощью ИК-спектроскопии различить цис- и транс-изомеры октаэдрического комплекса $[\text{FeCl}_4\text{Br}_2]^{3-}$?

11К. При исследовании методом инфракрасной спектроскопии некоторой пробы газообразного углекислого газа был получен спектр, в котором наблюдаются 4 частоты с волновыми числами: 667 и 649 см^{-1} , 2349 и 2283 см^{-1} . Соотношение интенсивностей в каждой из двух групп линий равно 100 к 1 . Определите количество частот, которые должны наблюдаться в ИК-спектре углекислого газа, а также их симметрию. Объясните природу описанного выше экспериментального спектра, в частности природу указанных двух групп линий и относительного положения линий внутри каждой группы. Как будет выглядеть спектр комбинационного рассеяния данной пробы?

12К. С помощью ИК-спектроскопии исследовалась димеризация оксида азота (IV) в кювете длиной $0,1\text{ см}$. Определите, какие изменения (количество частот и их симметрия) произойдут с ИК-спектром в результате димеризации. Визуализируйте все колебательные моды оксида азота (IV), а также нечетные валентные моды его димера. Определите также константу равновесия данной реакции, если измерения проводили при температуре 300 К и общем давлении оксидов азота 1 атм , а оптическая плотность на 1617 см^{-1} (полоса поглощения оксида азота (IV)) оказалась равна 1 . Коэффициент экстинкции этой полосы равен $500\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

2.5 Эффект Яна—Теллера

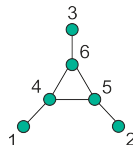
1С. Используя теорию поля лигандов, определите, в каких из тетрахлорных комплексов $[\text{MeCl}_4]^{2-}$ кобальта, никеля и меди проявляется эффект Яна—Теллера. Для ян-теллеровских комплексов определите симметрию колебания, которое приводит к понижению симметрии.

2С. В каких циклических системах возможен линейный эффект Яна—Теллера? Для случая циклопропенильного радикала установите симметрию колебания, которое приводит к искажению геометрии. Определите также изменение полной электронной энергии данного радикала при понижении симметрии

с D_{3h} до C_{2v} . Считайте, что резонансные интегралы соответствующих связей изменились на 10%.

3. Определите, проявляется ли эффект Яна—Теллера в молекулах BeH_2 , CO .

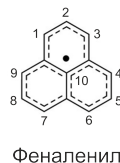
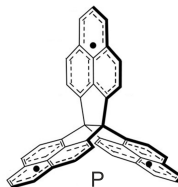
4С. Для какой формы (нейтральная молекула, катион-, анион-радикал) хюккелевской системы, изображенной на рисунке справа, может быть характерен линейный эффект Яна—Теллера?



5. Какова геометрия иона CH_4^+ ?

6. Рассмотреть стабильность октаэдрических комплексов металлов с электронной конфигурацией $d^1 - d^{10}$ в высокоспиновом состоянии по отношению к эффекту Яна—Теллера.

7К. В 2022 году японскими химиками был синтезирован пропеллероподобный трирадикал **P** на основе трех молекул феналенила. Структурные формулы **P** и феналенила приведены на рисунке справа. Используя однократно занятые молекулярные орбитали феналенила, определите вид и симметрию граничных молекулярных орбиталей трирадикала **P**, а также его основной терм. Подвержен ли **P** эффекту Яна—Теллера?



8. Определите типы колебаний молекулы бензола, ответственные за такое перераспределение интенсивностей в его спектре поглощения, при котором за счет разрешенного электронного перехода $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ возникают спектральные переходы $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$.

9. Показать, что для псевдоэффекта Яна—Теллера существенны только такие колебания, симметрия которых совпадает с симметрией нижнего электронно-возбужденного состояния.

2.6 Вращательная спектроскопия и ее производные

1С. Для двухатомной молекулы XY в состоянии с колебательным квантовым числом $\nu = 1$ межъядерное расстояние увеличено на 1% по сравнению с расстоянием для $\nu = 0$. Какая линия R-ветви в колебательно-вращательном спектре будет соответствовать максимальной энергии (предел канта)?

2С. Вращательные переходы $J + 1 \leftarrow J$ в двух линейных изотопологах $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ соответствуют частотам, приведенным в единицах ГГц для некоторых J в таблице ниже.

J	1	2	3	4
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	24,32592	36,48882	48,65164	60,81408
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	23,73223	—	47,4620	—

Определите величину вращательной постоянной и момент инерции для изотополога $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, а также длины связей $\text{O} - \text{C}$ и $\text{S} - \text{C}$, считая, что для данных изотопологов они одинаковые.

3С. Вращательная постоянная молекулы $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ равна $10,4400 \text{ см}^{-1}$ для основного колебательного состояния и $10,1366 \text{ см}^{-1}$ для первого возбужденного. Нарисуйте вращательно-колебательный спектр данной молекулы в окрестности фундаментальной частоты $2990,95 \text{ см}^{-1}$.

4С. Покажите, что вращательные уровни плоской квадратной молекулы XY_4 могут быть выражены, используя только вращательную постоянную B .

5. Трехатомная молекула имеет строение X_2Y . Ее вращательный спектр имеет линии поглощения с частотой 20 ГГц, 40 ГГц, 60 ГГц и т. д. Какая из следующих структур соответствует данной молекуле: $\text{X}-\text{X}-\text{Y}$ (линейная), $\text{X}-\text{Y}-\text{X}$ (линейная), $\text{X}-\text{Y}-\text{X}$ (изогнутая), $\text{X}-\text{X}-\text{Y}$ (изогнутая)?

6С. Классифицируйте ядерные спиновые изомеры линейной молекулы BeH_2 . Ядерный спин единственного природного изотопа равен $I(^9\text{Be}) = 3/2$.

7С. Постройте вращательно-колебательный спектр молекулы углекислого газа.

8С. Постройте вращательно-колебательный спектр молекулы ацетилена, считая, что ее основной терм $^1\Sigma_g^+$. Какие изменения произойдут в спектре, если все углеродные атомы ^{12}C заменить на ^{13}C ?

9С. Определите процент линейных молекул $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$, имеющих только четные вращательные уровни. $I(^{35}\text{Cl}) = I(^{37}\text{Cl}) = 3/2$. Считайте, что природное содержание изотопа ^{35}Cl в три раза больше, чем содержание изотопа ^{37}Cl .

10. При каком ядерном спине в чисто вращательном спектре комбинационного рассеяния двухатомной гомоядерной молекулы интенсивность первой и второй линии будет одинакова?

11К. В лаборатории физиологии фантастических тварей проводились исследования источника топлива огненного дыхания Змея Горыныча. Физико-химический анализ негоряемых остатков показал, что топливо представляет собой двухатомную молекулу Т с приведенной массой $1,615 \cdot 10^{-27}$ кг. Микроволновый спектр соединения Т содержит набор эквидистантных линий с расстоянием между линиями $22,04 \text{ см}^{-1}$. Используя приближение жесткого ротора, определите длину связи в молекуле Т. Что это может быть за молекула? Примечание: $1 \text{ а. е. м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$.

12К. Из термодинамических соображений следует, что моногалогениды меди CuX должны существовать в газовой фазе в основном в виде полимеров, что подтверждается экспериментально. Эта проблема может быть решена путем пропускания газообразного галогена над медью, нагретой до 1100 К . Так, в газообразном $^{63}\text{Cu}^{81}\text{Br}$ были зарегистрированы переходы между вращательными уровнями с квантовыми числами $13 \rightarrow 14$; $14 \rightarrow 15$ и $15 \rightarrow 16$ на частотах $84421,34$; $90449,25$ и $96476,72 \text{ МГц}$, соответственно. Определите вращательную постоянную и длину связи для $^{63}\text{Cu}^{81}\text{Br}$. Примечание: $1 \text{ а. е. м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$.

13К. Квадрат электрического дипольного момента перехода между двумя вращательными уровнями зависит от вращательного квантового числа J следующим образом: $|d_{J+1,J}|^2 \sim (J+1)/(2J+1)$. Предскажите вид чисто вращательного спектра молекулы $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ при температуре 300 К без учета и с учетом приведенного фактора. В частности, в каждом случае определите значение J , соответствующее линии поглощения с наибольшей относительной интенсивностью. Вращательная постоянная $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ равна $10,6 \text{ см}^{-1}$.

14К. Студент Е. в рамках дипломной работы занимался исследованием смесей водорода и дейтерия методом вращательной спектроскопии комбинационного рассеяния при комнатной температуре. Для одной из проб в стоксовой области спектра ему удалось зарегистрировать следующие линии:

Номер линии	1	2	3	4	5	6
$\omega, \text{ см}^{-1}$	179,4	299,0	355,8	418,6	593,0	830,0
$I, \text{ отн. ед.}$	8	12	1	40	9	5

Предполагая, что интенсивность линий определяется только ядерной спиновой статистикой и кратностью вырождения уровней, определите процентное содержание водорода и дейтерия в пробе, считая ее бинарной смесью чистых газов H_2 и D_2 .

2.7 ЭПР-спектроскопия

1С. Постройте спектр ЭПР катион-радикала дурола.

2С. Постройте спектр ЭПР радикала, структура которого изображена на рисунке. Константа СТВ с β -протонами в данном радикале равна 4,5 мТл.



3К. Определите процентное содержание изотопа ^{13}C в метильном радикале, если соотношение интенсивностей трех высокопольных линий в спектре ЭПР данного радикала равно 1 : 3 : 3, начиная с самой высокопольной. Константа СТВ с ядром ^{13}C равна 40 Гс.

4С. Постройте спектр ЭПР для радикала $\cdot\text{NH}_2$. Константы сверхтонкого взаимодействия равны: $a_{\text{N}} = 10$ Гс, $a_{\text{H}} = 24$ Гс. Как изменится спектр, если один атом водорода заменить на дейтерий?

5С. Какая температура необходима, чтобы ориентировать 75% спинов некоторого радикала в магнитном поле 1 Тл?

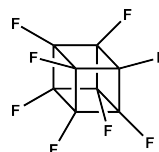
6С. Нарисуйте спектр ЭПР во втором порядке теории возмущений для следующих радикалов: H , $\text{H}_2^{+\cdot}$, D , $\cdot\text{CH}_3$.

7С. Нарисуйте спектр ЭПР $\text{D}_2^{+\cdot}$ при $T \rightarrow 0$ К.

8. В рамках теории возмущений второго порядка рассчитайте, как будет выглядеть спектр ЭПР иона ванадила, если $a = 100$ Гс, $g = 2$, $I = 7/2$, $\nu = 9000$ МГц.

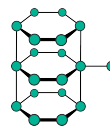
9К. Метильный радикал стабилизировали в некоторой дейтерированной матрице. С течением времени произошел обмен атомов водорода радикала и дейтерия матрицы. Постройте ЭПР-спектр эквимольной смеси $\cdot\text{CHD}_2$ и $\cdot\text{CH}_2\text{D}$ радикалов. Укажите, сравнивая относительные интенсивности каких линий, возможно определить содержание данных радикалов в смеси.

10К. Фторированные аналоги полиэдрических углеводородов локализуют электрон внутри полости своего каркаса при их восстановлении. В 2022 году японским химикам удалось синтезировать перфторкубан и стабилизировать его анион-радикал, полученный в результате γ -облучения, в матрице гексаметилэтана при 77 К. Нарисуйте спектр ЭПР данного анион-радикала с учетом второго порядка теории возмущений. Считайте, что



неспаренный электрон локализован в каркасе перфторкубана, а константа СТВ на ядрах фтора равна 196,2 Гс.

11С. Для хюккелевской системы, структура которой изображена на рисунке справа, постройте спектр ЭПР. Определите количество линий в этом спектре и их относительную интенсивность.

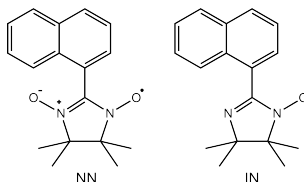


12С. Электромагнитное излучение какой длины волны будет поглощаться ион-радикалом $\text{H}_2^{+\cdot}$ в нулевом внешнем магнитном поле и $T \rightarrow 0 \text{ K}$?

13С. Построить спектры ЭПР радикала $\cdot\text{CF}_3$ с константой СТВ $a_F = 142 \text{ Гс}$ и радикала $^{13}\text{CF}_3$ с константами СТВ $a_F = 142 \text{ Гс}$, $a_{^{13}\text{C}} = 272 \text{ Гс}$ с учетом второго порядка теории возмущений.

14К. Известно, что добавление к диметилсульфоксиду $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ раствора щелочи на воздухе приводит к образованию высокореакционноспособного супероксид-анион-радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$. Студент Ф. решил зарегистрировать этот радикал, и ему удалось записать спектр ЭПР, состоящий из восьми линий с расщеплением 0,24 Гс и соотношением интенсивностей 1 : 3 : 5 : 7 : 7 : 5 : 3 : 1, причем g -фактор этой частицы незначительно превышает g -фактор свободного электрона. К сожалению, при повторной регистрации через несколько минут сигнал исчез. Объясните наблюдения студента и укажите, какую частицу ему удалось зарегистрировать.

15К. На рисунке изображены структурные формулы нафтализамещенных нитронилнитроксильного (NN) и иминитроксильного (IN) стабильных радикалов. Спектры ЭПР этих соединений имеют следующую сверхтонкую структуру: (1) 1 : 2 : 3 : 2 : 1, (2) 1 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1 : 1. Определите, какой радикал какому спектру соответствует. Ответ аргументируйте. Взаимодействием с какими ядрами обусловлена сверхтонкая структура спектров данных радикалов?

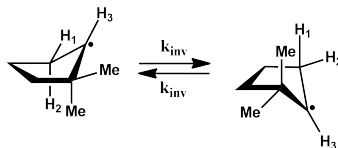


Укажите, как из приведенных спектров можно определить величину СТВ. Что, исходя из этих данных, можно сказать о пространственном строении молекул и степени сопряжения π -системы нафталина с радикальными фрагментами?

2.8 Химический обмен в магнитном резонансе

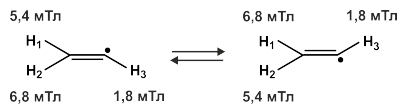
1С. Изобразите трансформацию спектра ЭПР при увеличении скорости химической реакции: $\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3$ (циклическая система).

2К. 2,2-диметилциклопентильный радикал имеет две инверсные конформации, приведенные на рисунке. Константа СТВ протона в третьем положении равна 15 Гс, а протонов CH_2 -фрагмента — 20 Гс в экваториальном и аксиальном положениях, соответственно. Постройте спектр ЭПР данного радикала для случаев:



(1) отсутствия обмена экваториальных и аксиальных протонов $\text{H}_1 \rightleftharpoons \text{H}_2$, (2) медленного обмена при $k_{\text{inv}} \ll \text{СТВ}$, (3) быстрого обмена при $k_{\text{inv}} \gg \text{СТВ}$.

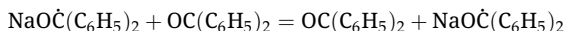
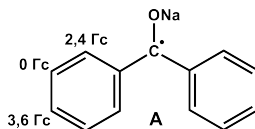
3К. Опишите изменения в спектре ЭПР винильного радикала, происходящие при увеличении скорости превращения его таутомеров. Константы СТВ приведены на рисунке справа. В частности, нарисуйте ЭПР-спектр, наблюдаемый при низкой температуре в жесткой матрице, спектр, наблюдаемый при промежуточной температуре, а также ЭПР-спектр, регистрируемый в невязкой жидкости.



4С. В кристаллах алмаза наблюдаются дефекты с одним неспаренным электроном, содержащие азот следующего типа: $\text{N}_1 - \text{C} - \text{N}_2$. Неспаренный электрон взаимодействует с ядрами азота, имеющими константу $a_1 = 30$ Гс и $a_2 = 5$ Гс, соответственно. Причем a_1 и a_2 могут иметь одинаковые знаки и различные знаки, могут быть как положительными, так и отрицательными. При повышении температуры происходит обмен ядрами азота: $\text{N}_1 - \text{C} - \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 - \text{C} - \text{N}_1$. Опишите картину процесса в двух случаях, различающихся знаками одной из констант СТВ: (1) $a_1 = 30$ Гс и $a_2 = +5$ Гс, (2) $a_1 = 30$ Гс и $a_2 = -5$ Гс.

5С. Определите изменение спектров ЯМР, полученных на ядрах ^{19}F и ^{31}P , для молекулы PF_5 при увеличении скорости: (1) внутримолекулярного обмена всех атомов фтора, (2) межмолекулярного обмена аксиальных атомов фтора. Константы спин-спинового взаимодействия уменьшаются в следующем порядке: $J(\text{P} - \text{F}_a) > J(\text{P} - \text{F}_3) > J(\text{F}_3 - \text{F}_a)$.

6К. ЭПР-спектр разбавленного раствора кетила бензофенона натрия, соединение А, в 1,2-диметоксиэтаноле содержит 52 линии. Константы СТВ в анион-радикале бензофенона приведены на рисунке. Объясните, чем может быть вызвано такое количество линий в спектре ЭПР данного кетила. В присутствии избытка бензофенона в растворе также протекает реакция:



С помощью ЭПР-спектроскопии возможно установить, протекает ли данная реакция (1) в результате переноса атома натрия или (2) в результате некоррелированного переноса электронов и катионов натрия Na^+ . Как будет выглядеть спектр ЭПР смеси при достаточно высокой для протекания быстрого обмена концентрации бензофенона в указанных двух случаях? Кетилами называют анион-радикалы общей формулы $\text{R}_2\dot{\text{C}} - \text{O}^-$ и их соли, то есть продукты одно-электронного восстановления кетонов.

2.9 ЯМР-спектроскопия

1С. Нарисуйте спектры ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР следующих соединений: (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (2) CH_3CHO , (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$, (4) CF_3H .

2С. В спектре ^1H ЯМР соединения $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ присутствует одна линия с химическим сдвигом 10,2 м. д. В спектре ^{13}C ЯМР присутствуют две линии. Определите структуру молекулы.

3С. Определите структуры соединений по приведенным ниже ^1H ЯМР-спектрам и брутто-формулам: (1) $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, (2) $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4\text{O}$.

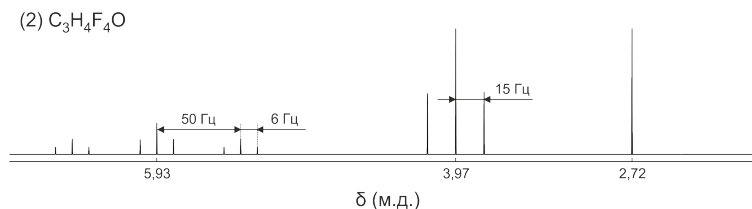
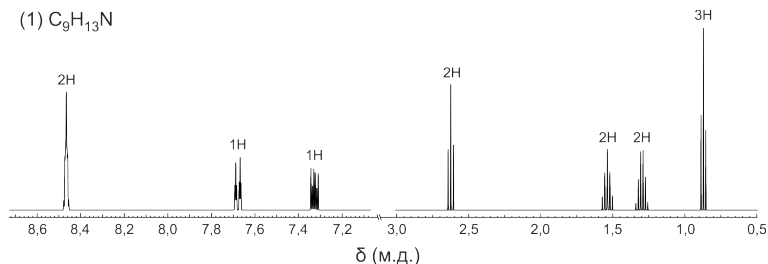
4С. Для АВ системы в ЯМР-спектроскопии в отсутствие J -взаимодействия расстояние между линиями равно δ . При учете спин-спинового взаимодействия крайние линии стали в n раз менее интенсивны центральных. Во сколько раз увеличилась протяженность спектра от крайней линии до крайней по сравнению со случаем отсутствия J -взаимодействия?

5С. Определите структуры соединений по приведенным описаниям ^1H ЯМР-спектров и брутто-формулам:

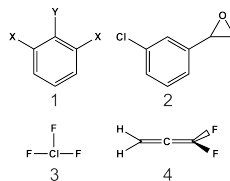
(1) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: ^1H ЯМР (400 МГц) δ (м. д.): 5,0 (т, 4Н); 2,0 (квint, 2Н);

(2) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$: ^1H ЯМР (400 МГц) δ (м. д.): 3,57 (т, 2Н, $J = 6,8$ Гц); 1,72 (дт, 2Н, $J = 7,2$; 6,8 Гц); 1,46 (м, 1Н, $J = 6,6$; 7,2 Гц); 0,88 (д, 6Н, $J = 6,6$ Гц);

(3) $C_6H_9BrO_3$: 1H ЯМР (400 МГц) δ (м.д.): 3,66 (с, 3H); 2,53 (с, 3H); 1,86 (с, 3H).



6К. Нарисуйте спектры ядерного магнитного резонанса (1) A_2X_2 системы, (2) AMX системы. Какие качественные изменения можно ожидать в спектре AMX системы при ее переходе в ABX систему? Из приведенных на рисунке справа молекул 1–4 выберите те, которые могут соответствовать случаям (1) и (2). Ответ аргументируйте и укажите соответствующие ядра в выбранных молекулах. Заместители X, Y не содержат магнитных ядер.

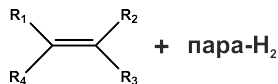


7Т. Изобразите протонный и дейтронный спектры ЯМР HD. Определите константу спин-спинового взаимодействия в H_2 , считая, что она пропорциональна произведению констант СТВ рассматриваемых ядер, а линии в протонном спектре ЯМР HD разнесены на 43,5 Гц.

8Т. Спектр 1H ЯМР некой молекулы, зарегистрированный в спектрометре с частотой 500 МГц, состоит из двух линий с химическими сдвигами 0 и 10 м.д. Чему равна протяженность спектра 1H в герцах? Для чего может быть полезным увеличить частоту ЯМР-спектрометра? Чему равна протяженность спектра ^{13}C ЯМР в герцах, если в нем зарегистрированы линии с таким же химическим сдвигом, а ядерные g-факторы 1H и ^{13}C равны 5,586 и 1,405, соответственно?

9С. В спектрах 1H и ^{13}C ЯМР молекулы с брутто-формулой $C_4H_8O_2$ присутствует одна линия. Определите структурную формулу данного соединения.

10К. Нарисуйте ^1H ЯМР-спектр реакционной смеси непосредственно после завершения присоединения пара-водорода согласно реакции,



приведенной на рисунке. Как будет выглядеть спектр, если подождать значительное время? Считайте, что заместители R_i , $i = 1-4$, не содержат магнитных ядер и создают значительную разницу в химических сдвигах.

11К. Определите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$, для которого были зарегистрированы следующие спектры ЯМР: ^1H 1,51 м. д. (с); ^{13}C 150,9; 85,1; 74,0; 27,9 м. д. Укажите также, каким именно углеродам соответствуют приведенные значения химического сдвига. Спектр ^{13}C ЯМР получен в условиях подавления спин-спиновых взаимодействий с протонами.

12. Спектр ^1H ЯМР соединения $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ состоит из двух синглетов с химическим сдвигом 8,9 и $-1,9$ м. д. Определите структуру данного соединения.

Список теоретических вопросов

3.1 Описание электронного строения атомов и молекул

1. Атомы водорода и гелия

1.1П. Атомные орбитали. Визуализация сферических гармоник.

1.2. Атом гелия. Расчет энергии основного состояния с помощью теории возмущений. Сравнение с экспериментальным значением.

1.3П. Атом гелия. Расчет энергии основного состояния с помощью вариационного метода.

1.4. Спин-орбитальное взаимодействие. Природа, гамильтониан, константа.

1.5П. Тожественность частиц. Принцип Паули. Детерминант Слейтера.

2. Многоэлектронные атомы

2.1П. Классификация термов в пределе Рассела—Саундерса. Обозначения термов. Термы электронной конфигурации p^2 .

2.2. Правила Гунда.

2.3П. Классификация термов в пределе jj -связи. Обозначения термов. Термы электронной конфигурации p^2 .

2.4. Метод Хартри—Фока. Эффективный потенциал.

3. Переходы между термами

3.1. Правила отбора для электрических дипольных переходов в водородоподобном атоме.

3.2П. Правила отбора для электрических дипольных переходов в многоэлектронном атоме.

4. Многоэлектронный атом во внешних полях

4.1П. Полный магнитный момент атома.

4.2П. Многоэлектронный атом в слабом магнитном поле: эффект Зеемана.

4.3. Многоэлектронный атом в сильном магнитном поле: эффект Пашена—Бака.

4.4. Многоэлектронный атом в электрическом поле. Линейный эффект Штарка.

5. Электронное строение двухатомных молекул

5.1П. Классификация термов двухатомных молекул.

5.2. Сближение атомов с образованием молекулы. Правила Вигнера—Витмера.

5.3П. Молекула водорода и ее молекулярные термы.

5.4П. Молекула кислорода и ее молекулярные термы.

5.5. Правила отбора для электрических дипольных переходов в двухатомных молекулах и их интерпретация.

6. Электронное строение многоатомных молекул

6.1П. Приближение Борна—Оппенгеймера.

6.2П. Метод Рэлея—Ритца.

6.3П. Молекула водорода. Метод Хюккеля.

7. Применение теории групп для описания электронного строения молекул

7.1. Правила отбора. Оценка интегралов по теории групп.

7.2П. Описание π -сопряженных систем с помощью метода Хюккеля.

7.3. Описание электронного строения молекулы воды на языке теории групп.

8. Специальные хюккелевские системы

8.1П. Альтернантные системы. Теорема парности. Электронное строение аллильного радикала.

8.2П. Графическое представление решений для циклических систем. Электронное строение циклобутадиена.

8.3. Линейные системы. Электронное строение бутадиена.

9. Применение теории возмущений для описания электронного строения молекул

9.1П. Введение гетероатома в π -систему. Электронное строение пиридина.

9.2П. Введение индуктивных заместителей в π -систему. Электронное строение молекулы толуола.

9.3П. Направление преимущественного замещения в реакциях S_NAr и S_EAr .

10. Разное

10.1. Непересечение состояний с одинаковой симметрией.

10.2. Метод Томаса—Ферми.

11. Примеры дополнительных вопросов

11.1. Может ли существовать нечетный S терм?

11.2. Описать электронное строение молекулы N_2 , используя теорию МО ЛКАО.

11.3. Используя теорию групп, опишите электронное строение циклопропенильного радикала.

11.4. В какие состояния разрешены электрические дипольные переходы из состояния $^1\Sigma^+$ в группе симметрии $C_{\infty v}$?

11.5. С помощью метода МО ЛКАО покажите, что He_2 неустойчивая, а He_2^+ устойчивая молекула.

3.2 Электронное строение координационных соединений. Спектроскопические методы исследования вещества

1. Правила Вудворда—Хоффмана

1.1. Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности. Типы реакций. Влияние на стереохимию продукта.

1.2П. Описание электроциклических реакций. Кон- и дисротаторные пути протекания реакций.

1.3. Описание реакций циклоприсоединения на примере $[2 + 2]$ циклоприсоединения. Супра-/супра- и супра-/антара- пути протекания реакций.

2. Строение и спектроскопия координационных соединений

2.1П. Теория кристаллического поля. Гамильтониан, предельные случаи, основные приближения. Разложение Лапласа.

2.2. Симметрия сферических гармоник.

2.3. Описание электронной конфигурации d^1 в среднем поле октаэдрической симметрии. В частности, будет требоваться получить потенциал кристаллического поля или рассчитать расщепление по заданному потенциалу.

2.4. Теория поля лигандов. Учет σ и π орбиталей лигандов.

2.5П. Виды оптических переходов в координационных соединениях. Природа $d - d$ переходов.

2.6. Диаграммы Танабе—Сугано. Спектрохимический ряд лигандов.

3. Электронная спектроскопия

3.1П. Процессы, протекающие с молекулой после возбуждения.

3.2. Природа интеркомбинационной конверсии.

3.3. Принцип Франка—Кондона.

3.4П. Анизотропия люминесценции на примере поляризованного по оси z возбуждающего излучения и равномерно распределенного люминофора в отсутствие диффузии.

3.5П. Уравнение Штерна—Фольмера. Время жизни возбужденного состояния.

3.6П. Тушение люминесценции. Обмен электронами, в том числе триплет-триплетная аннигиляция.

3.7П. Тушение люминесценции. Обмен энергией.

3.8. Принцип работы лазера. Трехуровневые и четырехуровневые схемы создания инверсной населенности.

4. ИК- и КР-спектроскопии

4.1П. Колебания N -атомной молекулы. Гамильтониан, нормальные координаты, гармоническое приближение.

4.2. Симметрия колебаний. Характеристики всех смещений ядер на примере молекулы воды. Аксиальные и полярные векторы. Классификация колебаний. Вывод строчки характеров не требуется.

4.3П. Правила отбора. Фундаментальные частоты, составные частоты, обертона. Примеры характеристических колебаний и их частоты.

4.4. Интерферометр Майкельсона. Устройство ИК-спектрометра.

4.5П. Комбинационное рассеяние света. КР-спектроскопия. Правила отбора.

4.6. Сравнение разрешенных симметрий колебаний в КР- и ИК-спектроскопии на примере конкретной молекулы.

5. Эффект Яна—Теллера

5.1. Адиабатическое приближение.

5.2. Теорема Яна—Теллера.

5.3. Псевдоэффект Яна—Теллера. Динамический и статический эффекты.

5.4П. Тетрагональное искажение октаэдрического комплекса с конфигурацией центрального атома d^9 . Симметрия колебания, приводящего к искажению геометрии комплекса.

6. Вращательная спектроскопия и ее производные

6.1. Классификация молекул по компонентам момента инерции.

6.2П. Правила отбора вращательных переходов.

6.3. Вращательно-колебательная спектроскопия. Р, Q, R-ветви.

6.4П. Рамановская вращательная спектроскопия. Ядерная спиновая статистика на примере молекулы водорода. Практические применения пара-водорода.

6.5. Оператор перестановки ядер. Классификация вращательных уровней.

7. ЭПР-спектроскопия

7.1П. Основные понятия магнитного резонанса. Резонансные условия в ЭПР и ЯМР. Численные оценки.

7.2П. ЭПР в жидкости. Характерные взаимодействия. Природа контактного сверхтонкого взаимодействия. Правила отбора.

7.3П. Спектры ЭПР радикалов с одним ядром: $S = I = 1/2$; $S = 1/2, I = 1$. Гамильтониан, структура энергетических уровней.

7.4П. Природа контактного СТВ в органических радикалах. Косвенное взаимодействие. Соотношение Мак-Коннела.

7.5П. Природа контактного СТВ в органических радикалах. Сверхсопряжение.

8. Химический обмен в магнитном резонансе

8.1. Ларморовская прецессия спина в магнитном поле.

8.2. Проявление обмена в спектрах ЭПР. Медленный и быстрый обмен, описание трансформации спектра на конкретном примере.

8.3. Обмен по многим положениям. Описание реакций вырожденного электронного обмена.

8.4. Поправка к энергии ЭПР перехода во втором порядке теории возмущений. Спектр $\cdot\text{CF}_3$ радикала с ее учетом.

9. ЯМР-спектроскопия

9.1П. Гамильтониан и химический сдвиг. Природа химического сдвига. Демонстрация эффекта электроотрицательности соседних групп.

9.2П. Спектр ЯМР АХ системы. Как будет выглядеть спектр ЯМР A_nX_m системы?

9.3. Химические сдвиги ^1H ЯМР-спектроскопии. Основные факторы. Магнитная анизотропия соседних групп на примере ароматических соединений.

9.4. Спектр ЯМР АВ системы.

9.5П. Особенности спектроскопии ^{13}C ЯМР. Пример спектра ^{13}C ЯМР соединения на выбор.

10. Примеры дополнительных вопросов

10.1. Гомоядерные двухатомные молекулы с нулевым ядерным спином могут иметь либо четные, либо нечетные вращательные уровни. Можно ли установить четность, исходя из вращательных спектров комбинационного рассеяния?

10.2. Спектр ^1H ЯМР некой молекулы, зарегистрированный в спектрометре с частотой 400 МГц, состоит из двух линий с химическим сдвигом 0 м. д. и 10 м. д. Чему равна протяженность спектра в герцах? На что влияет увеличение частоты ЯМР-спектрометра?

10.3. Спектры поглощения комплексов $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ похожи. Однако полоса переноса заряда от лиганда к центральному иону в $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ сдвинута в красную область, и соответствующая энергия перехода равна 36000 см^{-1} , в то время как для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ эта величина равна 44000 см^{-1} . Какова природа наблюдаемого сдвига?

10.4. Расщепление на β -протонах в спектре ЭПР этильного радикала составляет 26,87 Гс. Чему равна спиновая плотность на $1s$ орбитали β -атома водорода?

10.5. Определить число четных и нечетных колебаний для линейной N -атомной молекулы с центром инверсии.

10.6. Может ли в реакции $[2 + 2]$ циклоприсоединения двух этиленов, протекающей фотохимически в супра-/супра- топологии, получиться электронно-возбужденная молекула циклобутана?

10.7. Объясните, почему во вращательно-колебательном спектре молекулы NO есть Q-ветвь, а в аналогичном спектре HCl ее нет? Определите основные термы указанных молекул.

Справочные данные

4.1 Вид некоторых сферических гармоник

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}};$$

$$Y_{10} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta; \quad Y_{11} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{i\phi}; \quad Y_{1-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{-i\phi};$$

$$Y_{20} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1);$$

$$Y_{21} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{i\phi}; \quad Y_{2-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{-i\phi};$$

$$Y_{22} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{2i\phi}; \quad Y_{2-2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{-2i\phi};$$

$$Y_{30} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta);$$

$$Y_{31} = -\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta e^{i\phi}; \quad Y_{3-1} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta e^{-i\phi};$$

$$Y_{32} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\cos\theta\sin^2\theta e^{2i\phi}; \quad Y_{3-2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\cos\theta\sin^2\theta e^{-2i\phi};$$

$$Y_{33} = -\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta e^{3i\phi}; \quad Y_{3-3} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta e^{-3i\phi};$$

$$Y_{40} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3);$$

$$Y_{41} = -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(7\cos^3\theta - 3\cos\theta)\sin\theta e^{i\phi}; \quad Y_{4-1} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(7\cos^3\theta - 3\cos\theta)\sin\theta e^{-i\phi};$$

$$Y_{42} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2\pi}}(7\cos^2\theta - 1)\sin^2\theta e^{2i\phi}; \quad Y_{4-2} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2\pi}}(7\cos^2\theta - 1)\sin^2\theta e^{-2i\phi};$$

$$Y_{43} = -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\cos\theta\sin^3\theta e^{3i\phi}; \quad Y_{4-3} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\cos\theta\sin^3\theta e^{-3i\phi};$$

$$Y_{44} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4\theta e^{4i\phi}; \quad Y_{4-4} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4\theta e^{-4i\phi};$$

4.2 Действительный вид некоторых сферических гармоник

$$s = Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}};$$

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r};$$

$$p_x = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{1-1} - Y_{11}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}; \quad p_y = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{1-1} + Y_{11}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r};$$

$$d_{z^2} = Y_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2};$$

$$d_{xz} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{2-1} - Y_{21}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}; \quad d_{yz} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{2-1} + Y_{21}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2};$$

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{2-2} + Y_{22}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}; \quad d_{xy} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{2-2} - Y_{22}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2};$$

$$f_{z^3} = Y_{30} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3};$$

$$f_{xz^2} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{3-1} - Y_{31}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} \frac{x(5z^2 - r^2)}{r^3};$$

$$f_{yz^2} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{3-1} + Y_{31}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} \frac{y(5z^2 - r^2)}{r^3};$$

$$f_{xyz} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{3-2} - Y_{32}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{xyz}{r^3};$$

$$f_{z(x^2-y^2)} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{3-2} + Y_{32}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3};$$

$$f_{y(3x^2-y^2)} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{3-3} + Y_{33}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{y(3x^2 - y^2)}{r^3};$$

$$f_{x(x^2-3y^2)} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_{3-3} - Y_{33}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3};$$

4.3 Некоторые таблицы характеров

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	$h = 4$
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

C_{3v}	E	$2C_3^z$	$3\sigma_v$	$h = 6$
A_1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$ $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4^z$	C_2^z	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$ (xz, yz)

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}$	$\infty\sigma_v$	$h = \infty$
Σ^+	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
Σ^-	1	1	-1	R_z
Π	2	$2\cos\phi$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$ (xz, yz)
Δ	2	$2\cos 2\phi$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
Φ	2	$2\cos 3\phi$	0	—
...	...	...	...	—
E_n	2	$2\cos n\phi$	0	—

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2^z	$2C_2'$	$2\sigma_d$	$h = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z, xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$ (xz, yz)

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	$h = 8$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	—
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h}	E	$2C_3^z$	$3C_2'$	σ_h^{xy}	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
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	$(R_x, R_y), (xz, yz)$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	r^2
A_2	1	1	1	-1	-1	—
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	$\vec{R}$
T_2	3	0	-1	-1	1	$\vec{r}, (xy, xz, yz)$

D_{4h}	E	$2C_4^z$	C_2^z	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 16$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	—
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	—
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	—
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

При наличии в группе симметрии одновременно осей симметрии C_2' и C_2'' считать, что оси C_2' направлены на атомы, а оси C_2'' направлены между атомами. Отражения в плоскости σ_v , σ_d в этом случае содержат оси симметрии C_2' , C_2'' , соответственно.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$	$\infty\sigma_v$	I	$2S_{\infty}$	$\infty C_2'$	$h = \infty$
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	R_z
Π_g	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
Δ_g	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
Φ_g	2	$2 \cos 3\phi$	0	2	$-2 \cos 3\phi$	0	—
...	...	...	...	...	...	...	—
E_{ng}	2	$2 \cos n\phi$	0	2	$(-1)^n 2 \cos n\phi$	0	—
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	z
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1	—
Π_u	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0	(x, y)
Δ_u	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0	—
Φ_u	2	$2 \cos 3\phi$	0	-2	$2 \cos 3\phi$	0	—
...	...	...	...	...	...	...	—
E_{nu}	2	$2 \cos n\phi$	0	-2	$(-1)^{n+1} 2 \cos n\phi$	0	—

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4^z$	$3C_2^z$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	r^2
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	—
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$\vec{R}$
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	—
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	—
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	—
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$\vec{r}$
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	—

4.4 Эквивалентные операторы для интегралов с Y_{2m}

$$\hat{L}_{40} = \frac{1}{168} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(35\hat{L}_z^4 - 30\hat{L}_z^2\hat{L}^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6\hat{L}^2 + 3(\hat{L}^2)^2 \right); \quad \hat{L}_{44} = \frac{1}{168} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \left(\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4 \right);$$

$$\hat{L}_{41} = -\frac{1}{168} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left((\hat{L}_+ + \hat{L}_-)(7\hat{L}_z^3 - (3\hat{L}^2 + 1)\hat{L}_z) + (7\hat{L}_z^3 - (3\hat{L}^2 + 1)\hat{L}_z)(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \right);$$

$$\hat{L}_{42} = \frac{1}{168} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \left((\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2)(7\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 - 5) + (7\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 - 5)(\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2) \right);$$

$$\hat{L}_{43} = -\frac{1}{24} \sqrt{\frac{5}{7\pi}} \left((\hat{L}_+^3 + \hat{L}_-^3)\hat{L}_z + \hat{L}_z(\hat{L}_+^3 + \hat{L}_-^3) \right);$$

$$\hat{L}_{20} = -\frac{1}{42} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \right); \quad \hat{L}_{22} = -\frac{1}{14} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left(\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 \right);$$

$$\hat{L}_{21} = \frac{1}{14} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left(\hat{L}_z(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) + (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)\hat{L}_z \right);$$

4.5 Эквивалентные операторы для интегралов с Y_{1m}

$$\hat{L}_{20} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{5\pi}}\left(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2\right); \quad \hat{L}_{22} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{10\pi}}\left(\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2\right);$$

$$\hat{L}_{21} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{10\pi}}\left(\hat{L}_z(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) + (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)\hat{L}_z\right);$$

4.6 Симметрия нормальных колебаний

R	Γ_Q	$\Gamma_Q^{\text{вал}}$	Γ_d	Γ_α
E	$3N - 6$	N_{CB}	3	6
C_n	$(N_c - 2)(2 \cos \phi + 1)$	N_{CB}	$2 \cos \phi + 1$	$2 \cos \phi (2 \cos \phi + 1)$
I	$-3N_I$	N_{CB}	-3	6
σ	N_σ	N_{CB}	1	2
S_n	$N_S (2 \cos \phi - 1)$	N_{CB}	$2 \cos \phi - 1$	$2 \cos \phi (2 \cos \phi - 1)$

R	$\Gamma_Q^{\text{пл}}$	$\Gamma_Q^{\text{лин}}$
E	$2N - 3$	$3N - 5$
C_n^z	$2 \cos \phi (N_c - 1) - 1$	$(N - 2)(2 \cos \phi + 1) + 1$
C_2'	1	$1 - N_c$
I	$-2N_I + 1$	$-3N_I + 1$
σ_{xy}	$2N - 3$	$N_\sigma + 1$
σ_v, σ_d	1	$N - 1$
S_n	$2 \cos \phi (N_S - 1) - 1$	$N_S (2 \cos \phi - 1) + 1$

4.7 Симметрия сферических гармоник

R	Y_{lm}	$2S+1L_g$	$2S+1L_u$
E	$2l + 1$	$2L + 1$	$2L + 1$
C_n	$\frac{\sin([l + 1/2]\phi)}{\sin(\phi/2)}$	$\frac{\sin([L + 1/2]\phi)}{\sin(\phi/2)}$	$\frac{\sin([L + 1/2]\phi)}{\sin(\phi/2)}$
I	$(-1)^l (2l + 1)$	$2L + 1$	$-(2L + 1)$
σ	1	$(-1)^L$	$(-1)^{L+1}$
S_n	$\frac{\cos([l + 1/2]\phi)}{\cos(\phi/2)}$	$(-1)^L \frac{\cos([L + 1/2]\phi)}{\cos(\phi/2)}$	$(-1)^{L+1} \frac{\cos([L + 1/2]\phi)}{\cos(\phi/2)}$

4.8 Некоторые ядерные спины

$$I(^1\text{H}) = 1/2; I(^2\text{H}) = 1; I(^{12}\text{C}) = 0; I(^{13}\text{C}) = 1/2; I(^{14}\text{N}) = 1; I(^{15}\text{N}) = 1/2;$$

$$I(^{16}\text{O}) = 0; I(^{17}\text{O}) = 5/2; I(^{19}\text{F}) = 1/2; I(^{31}\text{P}) = 1/2; I(^{35}\text{Cl}) = 3/2; I(^{37}\text{Cl}) = 3/2;$$

4.9 Суммы некоторых рядов

$$\sum_{i=1}^n \cos i\phi = \frac{\cos[(n+1)\phi/2] \sin[n\phi/2]}{\sin[\phi/2]}; \quad \sum_{i=1}^n \sin i\phi = \frac{\sin[(n+1)\phi/2] \sin[n\phi/2]}{\sin[\phi/2]};$$

$$\sum_{i=1}^n i = \frac{n(n+1)}{2} = \frac{a_1 + a_n}{2} n; \quad \sum_{i=1}^n i^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}; \quad \sum_{i=0}^n a^i = \frac{a^{n+1} - 1}{a - 1};$$

$$\sum_{i=1}^n \cos^2 i\phi = \frac{n}{2} + \frac{\cos[(n+1)\phi] \sin[n\phi]}{2 \sin \phi}; \quad \sum_{i=1}^n \sin^2 i\phi = \frac{n}{2} - \frac{\cos[(n+1)\phi] \sin[n\phi]}{2 \sin \phi};$$

4.10 Тригонометрические формулы

$$\cos 2\alpha = 2\cos^2 \alpha - 1 = 1 - 2\sin^2 \alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha; \quad \sin 2\alpha = 2\sin \alpha \cos \alpha;$$

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta; \quad \cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta;$$

$$\sin(\alpha + \pi/2) = \cos \alpha; \quad \cos(\alpha + \pi/2) = -\sin \alpha;$$

$$\sin(\alpha + \pi) = -\sin \alpha; \quad \cos(\alpha + \pi) = -\cos \alpha;$$

$$\sin \alpha + \sin \beta = 2\sin \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}; \quad \sin \alpha - \sin \beta = 2\sin \frac{\alpha - \beta}{2} \cos \frac{\alpha + \beta}{2};$$

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2\cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}; \quad \cos \alpha - \cos \beta = -2\sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2};$$

$$1 + \operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{1}{\cos^2 \alpha}; \quad 1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha = \frac{1}{\sin^2 \alpha};$$

$$\operatorname{tg}(\alpha + \beta) = \frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}{1 - \operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \beta}; \quad \operatorname{tg}(\alpha - \beta) = \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta}{1 + \operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \beta};$$

$$\operatorname{ctg}(\alpha + \beta) = \frac{\operatorname{ctg} \alpha \cdot \operatorname{ctg} \beta - 1}{\operatorname{ctg} \alpha + \operatorname{ctg} \beta}; \quad \operatorname{ctg}(\alpha - \beta) = \frac{\operatorname{ctg} \alpha \cdot \operatorname{ctg} \beta + 1}{\operatorname{ctg} \beta - \operatorname{ctg} \alpha};$$

$$\operatorname{tg}(\alpha + \pi/2) = -\operatorname{ctg} \alpha; \quad \operatorname{ctg}(\alpha + \pi/2) = -\operatorname{tg} \alpha;$$

$$\operatorname{tg}(\alpha + \pi) = \operatorname{tg} \alpha; \quad \operatorname{ctg}(\alpha + \pi) = \operatorname{ctg} \alpha;$$

4.11 Вид некоторых радиальных функций

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0};$$

$$R_{20} = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}; \quad R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0};$$

$$R_{30} = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0};$$

$$R_{31} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}; \quad R_{32} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0};$$

4.12 Энергии, молекулярные орбитали некоторых систем

этилен	аллильный радикал	циклопропенильный радикал
$E_2 = \alpha - \beta$	$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$	$E_{2,3} = \alpha - \beta$
$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$	$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$
		$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$
$E_1 = \alpha + \beta$	$E_2 = \alpha$	$E_1 = \alpha + 2\beta$
$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$
	$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$	
	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$	
бутадиен	пентадиенильный радикал	
$E_4 = \alpha - 1,618\beta$	$E_5 = \alpha - \sqrt{3}\beta$	
$\psi_4 = a\phi_1 - b\phi_2 + b\phi_3 - a\phi_4$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 - \sqrt{3}\phi_2 + 2\phi_3 - \sqrt{3}\phi_4 + \phi_5)$	
$E_3 = \alpha - 0,618\beta$	$E_4 = \alpha - \beta$	
$\psi_3 = b\phi_1 - a\phi_2 - a\phi_3 + b\phi_4$	$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5)$	
$E_2 = \alpha + 0,618\beta$	$E_3 = \alpha$	
$\psi_2 = b\phi_1 + a\phi_2 - a\phi_3 - b\phi_4$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 - \phi_3 + \phi_5)$	
$E_1 = \alpha + 1,618\beta$	$E_2 = \alpha + \beta$	
$\psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2 + b\phi_3 + a\phi_4$	$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5)$	
$a = 0,372; b = 0,602$	$E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$	
	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 + \sqrt{3}\phi_2 + 2\phi_3 + \sqrt{3}\phi_4 + \phi_5)$	

циклобутadiен	бензол
$E_4 = \alpha - 2\beta$	$E_6 = \alpha - 2\beta$
$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$	$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$
$E_{2,3} = \alpha$	$E_{4,5} = \alpha - \beta$
$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_6 - \phi_1 - \phi_5 + 2\phi_3 - \phi_2 - \phi_4)$
$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4)$	$\psi_5 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5)$
$E_1 = \alpha + 2\beta$	$E_{2,3} = \alpha + \beta$
$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_6 + \phi_1 + \phi_5 - 2\phi_3 - \phi_2 - \phi_4)$
	$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5)$
	$E_1 = \alpha + 2\beta$
	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$

4.13 Общие решения некоторых специальных систем

4.13.1 Циклические системы

$$\begin{aligned}
 E_k &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n} & k &= 0, 1, \dots, n-1 \\
 \psi_k &= \sqrt{\frac{1}{n}} \sum_{p=1}^n \cos \left(\frac{2\pi p k}{n} \right) \phi_p & k &= 0 & n &= 2i+1 \\
 & & k &= 0, \frac{n}{2} & n &= 2i \\
 \psi_k &= \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{p=1}^n \cos \left(\frac{2\pi p k}{n} \right) \phi_p & k &= 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2} & n &= 2i+1 \\
 & & k &= 1, 2, \dots, \frac{n-2}{2} & n &= 2i \\
 \zeta_k &= \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{p=1}^n \sin \left(\frac{2\pi p k}{n} \right) \phi_p & k &= 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2} & n &= 2i+1 \\
 & & k &= 1, 2, \dots, \frac{n-2}{2} & n &= 2i
 \end{aligned}$$

4.13.2 Линейные системы

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{n+1} \quad k = 1, 2, \dots, n$$

$$\psi_k = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{p=1}^n \sin \left(\frac{\pi p k}{n+1} \right) \phi_p \quad k = 1, 2, \dots, n$$

4.13.3 Альтернантные системы

1) Уровни энергии альтернантных систем расположены симметричными относительно нулевого уровня парами: $E = \alpha \pm k\beta$. Соответствующие молекулярные орбитали отличаются лишь заменой знаков у одного из наборов коэффициентов $\vec{C}$ или $\vec{C}^*$. Все связывающие молекулярные орбитали заняты, все разрыхляющие молекулярные орбитали свободны. Неспаренный электрон/электроны находятся на уровне $E = \alpha$. Число несвязывающих молекулярных орбиталей Z не меньше $N - 2T$, где N – число атомов углерода в альтернантной системе, T – максимальное число двойных связей в резонансных структурах, то есть $Z \geq N - 2T$.

2) π -заряд на всех центрах альтернантной системы равен 1.

3) Для нечетных альтернантных систем все немеченые центры имеют коэффициенты, равные 0 в молекулярной орбитали неспаренного электрона. Сумма коэффициентов меченых центров вокруг каждого немеченого центра равна 0.

Ответы и указания

5.1 Описание электронного строения атомов и молекул

5.1.1 Угловой момент. Сложение моментов

1. Прямой расчет дает $\langle \hat{V} \rangle = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -2\langle \hat{K} \rangle = 2\langle \hat{H} \rangle$, где ϵ_0 – электрическая постоянная, a_0 – радиус Бора.

2. Энергия уровней в атоме H равна $E_n = -\frac{\mu q_e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$, где $\mu = \frac{m_N m_e}{m_N + m_e}$ – приведенная масса ядра атома и электрона. Учитывая, что $m_D = 2m_H$, а также пренебрегая малой массой электрона в знаменателе дроби, можно получить: $\Delta E \approx E_0 \left(\frac{m_e m_H}{2m_H^2} \right) = E_0 \left(\frac{m_e}{2m_H} \right) \approx -3,703 \cdot 10^{-3}$ эВ, где $E_0 = -\frac{m_e q_e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$, q_e – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная.

3. Используя базис полного момента, гамильтониан можно переписать следующим образом: $\hat{H} = \frac{a}{2}(F^2 - S^2 - I^2)$, где F – полный спин системы. Энергия данного гамильтониана зависит только от значения F , которое для системы двух спинов $1/2$ равно 1, 0. Таким образом, основное состояние расщепляется на два уровня энергии: $E_{11} = E_{10} = E_{1-1} = a/4$; $E_{00} = -3a/4$, где первый индекс в обозначении энергетических уровней равен F , второй – m_F . Полные волновые функции могут быть записаны в виде $|n l m_F S I\rangle = |F m_F\rangle$, а именно: $|10011 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = |11\rangle = |1s\rangle \alpha \alpha_N$, $|10\rangle = |1s\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha \beta_N + \beta \alpha_N)$; $|1-1\rangle = |1s\rangle \beta \beta_N$; $|00\rangle = |1s\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha \beta_N - \beta \alpha_N)$, где $|1s\rangle = R_{10}Y_{00}$.

4. Когда протон прилипает к ядру атома водорода, то образуется ядро ${}^3\text{He}^+$. Далее нужно выполнить разложение волновой функции состояния $1s$ атома He по состояниям атома водорода: $|1s\rangle_{\text{He}} = a|1s\rangle_H + b|2s\rangle_H + c|2p_0\rangle_H + \dots$ Таким образом, нам требуется найти квадрат коэффициента перед первым слагаемым в данном разложении: $W_{1s} = |\langle 1s_H | 1s_{\text{He}} \rangle|^2$. Необходимые для расчета волновые функции – это функции водородоподобного атома:

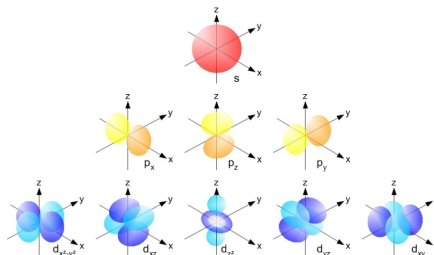
$$|1s\rangle_H = \sqrt{\frac{1}{\pi a_H^3}} \exp(-r/a_H); \quad |1s\rangle_{\text{He}} = \sqrt{\frac{2^3}{\pi a_{\text{He}}^3}} \exp(-2r/a_{\text{He}}),$$

где $a_\mu = \frac{m_e}{\mu} a_0$, где a_0 – радиус Бора, m_e – масса электрона, μ – приведенная масса системы электрон-ядро. Расчет показывает, что искомый интеграл равен:

$$W_{1s} = \left(\sqrt{\frac{8}{a_H^3 a_{\text{He}}^3}} \frac{8}{\left(\frac{2}{a_{\text{He}}} + \frac{1}{a_H} \right)^3} \right)^2 = 0,702.$$

5. Одноэлектронные волновые функции в атоме называются атомными орбиталями. Для облегчения визуализации обычно вводится базис вещественных линейных комбинаций сферических гармоник, который будет соответствовать

s, p, d, f и т. д. орбиталям. Одним из способов визуализации атомных орбиталей является построение контурных диаграмм. В них приводят поверхности одинаковой вероятности найти электрон в некоторой области пространства. Обычно изображают только одну поверхность, соответствующую вероятности 90%. Дополнительно знак волновой функции или, другими словами, фазу обозначают цветом или знаками $+/ -$. Контурные диаграммы вещественных комбинаций сферических гармоник до $l = 2$ приведены на рисунке. При умножении на соответствующую радиальную волновую функцию они дадут ns, np, nd атомные орбитали.



6. Связь базисов $|LM_L\rangle$ и $|L_1m_{L_1}\rangle |L_2m_{L_2}\rangle$:

$$|2 \pm 2\rangle = |1 \pm 1\rangle |1 \pm 1\rangle; \quad |2 \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle |1 \pm 1\rangle + |1 \pm 1\rangle |10\rangle);$$

$$|20\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|1-1\rangle |11\rangle + 2|10\rangle |10\rangle + |11\rangle |1-1\rangle);$$

$$|1 \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle |1 \pm 1\rangle - |1 \pm 1\rangle |10\rangle); \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1-1\rangle |11\rangle - |11\rangle |1-1\rangle);$$

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|1-1\rangle |11\rangle - |10\rangle |10\rangle + |11\rangle |1-1\rangle).$$

Вероятности W_l обнаружить различные значения полного момента J : $W_2 = 2/3$, $W_1 = 0$, $W_0 = 1/3$.

7. $N_S = 2S^2 + 3S + 1$; $N_A = 2S^2 + S$.

8. $2L_2 + 1$.

9. Количество состояний с определенными проекциями полного момента для системы из N электронов подчиняется биномиальному распределению. Любой возможный полный спин системы K имеет нулевую проекцию. Всего нулевых проекций $C_N^{N/2}$. Любой возможный полный спин системы $K > 0$ имеет проекцию, равную 1. Всего единичных проекций $C_N^{(N+2)/2}$. Тогда $K = 0$ в данной системе встретится $C_N^{N/2} - C_N^{(N+2)/2}$ раз. В случае нечетного N задача решается аналогично, только минимальный возможный полный спин системы равен $1/2$, то есть каждый полный спин K имеет проекцию $1/2$.

$$10. \hat{S}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \end{pmatrix}$$

11. $(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \frac{1}{2}(J^2 - S_1^2 - S_2^2)$, где J – полный спин системы. Средние значения равны $1/4$ и $-3/4$ для триплетного и синглетного состояния, соответственно.

12. n^2 .

13. Задача 1 контрольной работы 1 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Систему можно обнаружить в состояниях с полным моментом $J_1 = S_1 + S_2$ и $J_2 = S_1 + S_2 - 1$ с вероятностями $W_1 = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$; $W_2 = \frac{S_2}{S_1 + S_2}$. Среднее значение квадрата полного момента равно $\langle S^2 \rangle = (S_1 + S_2)^2 + S_1 - S_2$.

14. $3S^2 - 4n^2 + 3S + 1$, если S и n – целые числа.

15. Для данного состояния могут реализоваться два значения полного спина N и $N - 1$ с вероятностями $W_N = \frac{1}{2N}$; $W_{N-1} = \frac{2N-1}{2N}$.

$$16. \begin{aligned} |\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle &= \alpha\alpha\alpha; & |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta); & |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha); \\ |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle &= \beta\beta\beta. & |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha); & |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha - 2\alpha\alpha\beta); \\ |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta); & |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta - 2\beta\beta\alpha). \end{aligned}$$

17. Количество состояний с определенными проекциями полного момента для системы из N электронов подчиняется биномиальному распределению. Для проекции $M = N/2 - k$ количество состояний равно $C_N^{N/2-M} = C_N^k$. Альтернативно можно воспользоваться треугольником Паскаля:

$N = 1$				1	1								1	1	1										
$N = 2$					1	2	1							1	2	3	2	1							
$N = 3$						1	3	3	1					1	3	6	7	6	3	1					
$N = 4$							1	4	6	4	1				1	4	10	16	19	16	10	4	1		
$N = 5$								1	5	10	10	5	1	1	5	15	30	45	51	45	30	15	5	1	

Система частиц с моментом ≥ 1 описывается мультиномиальным распределением. Его можно визуализировать с использованием обобщенного треугольника Паскаля, который для момента 1 приведен выше. Количество состояний с определенными проекциями полного момента будет определяться мультиномиальными коэффициентами.

18. Задача 2 контрольной работы 1 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. (1) Полная волновая функция – антисимметрична: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1)|T_{0,\pm 1}\rangle$; $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)|S_0\rangle$, где $|T_{0,\pm 1}\rangle$ и $|S_0\rangle$ – триплетные и синглетные спиновые волновые функции, соответственно, ϕ_1, ϕ_2 – орбитальные волновые функции. (2) Полную волновую функцию можно не антисимметризовать: $\phi_1\phi_2\alpha\alpha$, $\phi_1\phi_2\alpha\beta$, $\phi_1\phi_2\beta\alpha$, $\phi_1\phi_2\beta\beta$. (3) Полная волновая функция должна быть симметрична относительно перестановки, тогда: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)|2M_S\rangle$; $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1)|1M_S\rangle$; $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)|00\rangle$, где $|2M_S\rangle$, $|1M_S\rangle$, $|0M_S\rangle$ – соответствующие спиновые волновые функции для полного спина $S = 2, 1, 0$, см. задачу 1.1.7. Частицы можно считать различимыми, если они расположены на большом расстоянии друг от друга, по сравнению с их областью делокализации, то есть если их волновые функции не перекрываются.

19. Матричные элементы равны 24, -3 , -9 , соответственно.

20. Задачу можно решить прямым расчетом интеграла $\langle\psi|S^2|\psi\rangle$, используя равенства $S^2 = (\vec{S}, \vec{S}) = S_zS_z + S_yS_y + S_xS_x$, $S_x = (S_+ + S_-)/2$, $S_y = (S_+ - S_-)/2i$. Расчет дает $\langle S^2 \rangle = n^2 - nN + \frac{1}{4}N(N+2)$.

5.1.2 Термы многоэлектронных атомов

1. В пределе LS -связи для данной электронной конфигурации реализуются термы: $^4S, ^2D, ^2P$. При учете слабого спин-орбитального взаимодействия возникают мультиплеты: $^4S_{\frac{3}{2}}, ^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}, ^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$.

2. Основной терм 4I , основной мультиплет $^4I_{\frac{9}{2}}$.

3. Термы: $1 \times ^2G, 3 \times ^2F, 5 \times ^2D, 6 \times ^2P, 2 \times ^2S, 1 \times ^4F, 3 \times ^4D, 3 \times ^4P, 2 \times ^4S, 1 \times ^6P$.

Мультиплеты: $1 \times ^2G_{\frac{9}{2}, \frac{7}{2}}, 3 \times ^2F_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}}, 5 \times ^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}, 6 \times ^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}, 2 \times ^2S_{\frac{1}{2}}, 1 \times ^4F_{\frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}},$

$3 \times ^4D_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}, 3 \times ^4P_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}, 2 \times ^4S_{\frac{3}{2}}, 1 \times ^6P_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}}.$

4. Основной терм $^{n+1} [\frac{n}{2} (2l - n + 1)]$. Кратность вырождения $(2L + 1)(2S + 1)$.

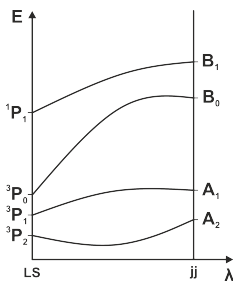
5. Основной терм $^3 [2l + 1]$. Общее число термов $N_{\Sigma} = 2l + 1$. Триплетных термов $N_T = l$. Синглетных термов $N_S = l + 1$.

6. Мультиплеты данной конфигурации в пределе

LS -связи: $^3P_{2,1,0}, ^3P_1$; в пределе jj -связи:

$\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)_{2,1}, \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)_{1,0}$. Мультиплеты

коррелируют по величине полного момента J . Состояния с одинаковой симметрией (с одинаковым J) пересекаться не могут. Качественная корреляционная диаграмма приведена на рисунке. Реализующиеся состояния для случая jj -связи для удобства обозначены $A_{2,1}$ и $B_{1,0}$. При решении задачи можно также использовать эквивалентную электронную конфигурацию p^1s^1 , если в ней корректно учесть изменение знака эффективной константы спин-орбитального взаимодействия λ , при неизменных знаках одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия ξ_i .



7. Функция принадлежит электронной конфигурации $n_1p^1n_2d^1$ и терму 3F .

8. В пределе jj -связи для данной электронной конфигурации реализуются термы: $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right)_{\frac{3}{2}}, \left(\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right)_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}, \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \right)_{\frac{3}{2}}$. Последний терм является основным.

9. В данном случае термы можно найти, используя антисимметричность полной волновой функции относительно перестановки тождественных электронов. Полная волновая функция представляет собой произведение спиновой и орбитальной части, симметрия каждой из которых чередуется, начиная с симмет-

ричного поведения для максимального момента. Итого реализуются термы: $^1N, ^1L, ^1I, ^1G, ^1D, ^1S, ^3M, ^3K, ^3H, ^3F, ^3P$.

10. Задача 1 дифференциального зачета осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Используя правило интервалов Ланде, можно определить 4 величины λ , равные -104 см^{-1} , -96 см^{-1} , -92 см^{-1} , -90 см^{-1} . Отсюда $\bar{\lambda} = -95,5 \text{ см}^{-1}$.

11. Основной терм 4S . Волновые функции, обозначаемые $|L M_L; S M_S\rangle$, являются произведением орбитальной и спиновой части. Орбитальная часть имеет вид: $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1\phi_0\phi_{-1} + \phi_0\phi_{-1}\phi_1 + \phi_{-1}\phi_1\phi_0 - \phi_{-1}\phi_0\phi_1 - \phi_1\phi_{-1}\phi_0 - \phi_0\phi_1\phi_{-1})$, где $\phi_1 = Y_{11}$, $\phi_0 = Y_{10}$, $\phi_{-1} = Y_{1-1}$. Спиновая часть, см. также задачу 1.1.16, имеет вид: $\xi_{\frac{3}{2}} = \alpha\alpha\alpha$, $\xi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta)$, $\xi_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha)$, $\xi_{-\frac{3}{2}} = \beta\beta\beta$. Волновые функции основного терма $|00; \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle = \psi_0\xi_{\frac{3}{2}}$, $|00; \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle = \psi_0\xi_{\frac{1}{2}}$, $|00; \frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \psi_0\xi_{-\frac{1}{2}}$, $|00; \frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle = \psi_0\xi_{-\frac{3}{2}}$.

12. Например, электронные конфигурации g^8 и g^{10} .

13. Основной терм $^{m+1} [\frac{m}{2} (2l - m + 1)]$. Кратность вырождения данного терма равна $(2S + 1)(2L + 1)$. Подставляя в это выражение S и L и дифференцируя по m , можно найти значение параметра m , соответствующее максимальному вырождению. Оно равно $m = \frac{2l + \sqrt{4l^2 + 6l + 6}}{3} \rightarrow \frac{4l}{3}$, если $l \rightarrow \infty$.

14. Чтобы определить количество термов с максимальным полным спином, необходимо посчитать, сколькими способами можно составить микросостояние с проекцией полного орбитального момента $M_L = 0$ и проекцией полного спина $M_S = 3/2$, с учетом принципа Паули. Перебирая все подходящие микросостояния и суммируя получившиеся арифметические прогрессии, получим искомое количество термов $N_{\Sigma} = \frac{l^2}{2}$, если $l = 2k$, где $k = 0, 1, 2, \dots$; $N_{\Sigma} = \frac{l^2+1}{2}$, если $l = 2k + 1$, где $k = 0, 1, 2, \dots$

15. Задача 3 контрольной работы 1 осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Основной терм $^{n+2} [\frac{n}{2} (2l - n + 1)]$.

16. Количество мультиплетов для частных случаев jj - и LS -связи одинаково, при этом его намного проще посчитать для LS -связи. Используя антисимметричность полной волновой функции относительно перестановки тождественных электронов, см. задачу 1.2.9, можно определить все термы и мультиплеты электронной конфигурации l^2 . Число состояний с определенным значением J равно числу мультиплетов $N_J = 4l + 1$.

17. Задача 4 контрольной работы 1 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Среднюю энергию всех мультиплетов, возникающих из терма ^{2S+1}L , можно определить по выражению для $L \geq S$:

$$\bar{E} = \sum_{J=L-S}^{L+S} \frac{g_J E_J}{(2S+1)(2L+1)} = \dots = E_0,$$

где $g_J = (2J+1)$ – кратность вырождения мультиплета, E_J – его энергия. Энергия мультиплета равна $E_J = E_0 + \lambda/2(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) = E_0 + E_{LS}$, где E_0 – энергия терма. Суммарная дополнительная энергия всех мультиплетов, вызванная спин-орбитальным взаимодействием, может быть определена, используя следующую сумму:

$$E_{\Sigma} = \sum_{J=L-S}^{L+S} g_J E_{LS} = \dots = 0.$$

Таким образом, средняя энергия всех мультиплетов, возникающих из некоторого терма ^{2S+1}L , равна энергии этого терма. Задача имеет альтернативное, более простое решение, использующее инвариантность следа матрицы относительно смены базиса.

18. Задача 1 контрольной работы 1 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Реализуются термы: $^2\left[\frac{7}{2}\right]_{4,3}$; $^2\left[\frac{5}{2}\right]_{3,2}$; $^2\left[\frac{3}{2}\right]_{2,1}$; $^2\left[\frac{1}{2}\right]_{1,0}$; $^2\left[\frac{5}{2}\right]_{3,2}$; $^2\left[\frac{3}{2}\right]_{2,1}$.

19. При расчете нормировочного множителя возникает интеграл, который можно посчитать, например, методом дифференцирования по параметру. Итого $A = \frac{(2\xi)^n}{a_0} \sqrt{\frac{2\xi}{a_0(2n)!}}$. Безразмерный радиус, соответствующий максимуму плотности вероятности, можно найти из уравнения $dR_0^2(r)r^2/dr = 0$. Он равен $r_{\max} = a_0(n^*)^2/(Z-s)$. Значения параметров n^* и s для атома железа можно определить по специальным правилам, изложенным, например, в главе 2.4 учебного пособия [3], см. список литературы. Размер атома железа ($3d^6 4s^2$) можно оценить по внешней $4s$ оболочке. Для $4s$ электрона $s = 22,25$, $n^* = 3,7$. Кроме того, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ и $Z_{\text{Fe}} = 26$, тогда $r_{\text{Fe}} = 1,93 \text{ \AA}$.

5.1.3 Дипольные переходы между термами

1. Задача 2 контрольной работы 1 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Не равна нулю только d_z компонента вектора $\vec{d}$. Она равна $3ea_0/Z$, где a_0 – радиус Бора, Z – заряд ядра. Величина электрического дипольного момента перехода совпадает с d_z .

2. Задача 3 контрольной работы 1 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Основной мультиплет 3H_4 . Электрические дипольные переходы возможны в мультиплеты 3G_3 , $^3F_{3,2}$, $^3D_{3,2,1}$. Возбужденная электронная конфигурация должна быть четной.

3. Задача 5 контрольной работы 1 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Полное количество термов 47. Основной терм 5I . Переход возможен в любую нечетную электронную конфигурацию, например, $6s^1 4f^4 6p^1$.

4. Задача 3 контрольной работы 1 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Всего 18 переходов. Условию удовлетворяют переходы $^3P \rightarrow ^3P$ и переходы $^3P \rightarrow ^3D$. Всего их 7 штук.

5. Задача 5 контрольной работы 1 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Серия А относится к переходу (1). Серия В относится к переходу (2). Серия С относится к переходу (1).

6. Задача 1 контрольной работы 1 осеннего семестра 2025/2026 учебного года. Термы конфигурации $[Ar]3d^2 4s^1$: 2S , 2P , 2D , 2F , 2G , 4P , 4F . Термы конфигурации $[Ar]3d^2 4p^1$: 2S , $3 \times ^2P$, $3 \times ^2D$, $3 \times ^2F$, $2 \times ^2G$, 2H , 4S , 4P , $2 \times ^4D$, 4F , 4G . Для перехода $^4P \rightarrow ^4D$ правилами отбора разрешено 8 переходов, которым соответствует 6 линий с относительными энергиями -2λ (3 перехода), $\lambda/2$, $-\lambda/2$, $3\lambda/2$, $-7\lambda/2$, $-9\lambda/2$, где λ – эффективная константа спин-орбитального взаимодействия. Основные мультиплеты данных термов $^4P_{1/2}$ и $^4D_{1/2}$, их g -факторы равны $g_J(^4P_{1/2}) = 8/3$ и $g_J(^4D_{1/2}) = 0$. Поэтому в слабом магнитном поле соответствующая линия расщепляется на 2 линии с относительными энергиями $\pm 4\beta B/3$.

5.1.4 Многоэлектронный атом во внешних полях

1. Самая длинноволновая линия соответствует минимальной энергии перехода. В данном случае минимальной энергией будет обладать переход между электронными конфигурациями $3d^1$ и $4p^1$. Для конфигурации $3d^1$ реализуется терм 2D и мультиплеты ${}^2D_{5/2}$, ${}^2D_{3/2}$, разница энергий между которыми равна $5\lambda_1/2$, где λ_1 – эффективная константа спин-орбитального взаимодействия терма 2D . Для конфигурации $4p^1$ реализуется терм 2P и мультиплеты ${}^2P_{3/2}$, ${}^2P_{1/2}$, разница энергий между которыми равна $3\lambda_2/2$, где λ_2 – эффективная константа спин-орбитального взаимодействия терма 2P . При комнатной температуре заселены оба мультиплета ${}^2D_{5/2}$, ${}^2D_{3/2}$ основной электронной конфигурации. При очень низкой температуре будет заселен только основной мультиплет ${}^2D_{3/2}$. Таким образом, при очень низкой температуре минимальной энергии соответствует переход ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. В слабом магнитном поле он расщепляется на 6 линий с волновыми числами $\omega_0^I \pm \beta B/15$, $\omega_0^I \pm 11\beta B/15$, $\omega_0^I \pm 13\beta B/15$, где ω_0^I – это разница энергий (в см^{-1}) между мультиплетами ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$. При комнатной температуре минимальной энергии соответствует переход ${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$, если $\lambda_1 \approx \lambda_2$. В слабом магнитном поле он расщепляется на 12 линий с волновыми числами $\omega_0^{II} \pm 21\beta B/15$, $\omega_0^{II} \pm 19\beta B/15$, $\omega_0^{II} \pm 17\beta B/15$, $\omega_0^{II} \pm \beta B$, $\omega_0^{II} \pm 3\beta B/15$, $\omega_0^{II} \pm \beta B/15$, где ω_0^{II} – это разница энергий (в см^{-1}) между мультиплетами ${}^2D_{5/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ данной электронной конфигурации.

2. В ответе необходимо привести хотя бы один мультиплет, удовлетворяющий условию. Ограничимся анализом самых простых частных случаев: (1) $J = L + S$, (2) $J = L - S$. Анализ показывает, что в первом случае решений для L и S нет. Во втором случае получается диофантово уравнение вида $12S = 11L + 11$, что дает $S = (L + 1)\frac{11}{12}$. Вариант $S = L = 11$ не подходит, так как $J = 0$ и $g_J = 0$. Таким образом, искомым мультиплет ${}^{45}23_1$.

3. Для случая $g_{I_1} = g_{I_2}$ будет реализовываться случай, аналогичный простому эффекту Зеемана. В спектре будет наблюдаться 3 линии. В случае произвольных ненулевых g_{I_i} необходимо проанализировать выражение для энергии переходов в общем виде. Удобно при этом отдельно рассматривать наборы линий, соответствующие различным правилам отбора. Анализ показывает, что в спектре будет $3(2J - 1)$ линия.

4. Задача 4 контрольной работы 1 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Эффективная константа спин-орбитального взаимодействия λ равна $0,12 \text{ см}^{-1}$, индукция магнитного поля B равна $2,014 \text{ Тл}$.

5. Атом бора имеет электронную конфигурацию $2s^2 2p^1$. Основной терм 2P . Самая длинноволновая линия поглощения имеет наименьшую энергию. Правилами отбора разрешен переход в электронную конфигурацию $2s^1 2p^2$. Минимальной энергии соответствует переход $^2P \rightarrow ^2D$. В сильном магнитном поле без учета спин-орбитального взаимодействия будет 3 линии с волновыми числами ω_0 , $\omega_0 \pm \beta B$, где ω_0 – это разница энергий (в см^{-1}) между термами 2P и 2D . При учете слабого спин-орбитального взаимодействия, для простоты с одинаковыми эффективными константами спин-орбитального взаимодействия λ для обоих термов 2P и 2D , в рамках первого порядка теории возмущений получим 5 линий с волновыми числами ω_0 , $\omega_0 + \beta B \pm \lambda/2$, $\omega_0 - \beta B \pm \lambda/2$.

6. Основной терм $^{l+1} \left[\frac{1}{2}(l+1) \right]$. Количество состояний с различной энергией для случая сильного магнитного поля можно посчитать, анализируя $M_L + 2M_S$. Оно будет равно $N = l^2 + 3l + 1$. Далее необходимо визуализировать энергетические состояния этого терма, руководствуясь доступными проекциями M_L и M_S . Визуализация будет напоминать параллелограмм с основанием $l(l+1) + 1$ и высотой $l + 1$. Тогда максимальное вырождение равно $l + 1$. Количество состояний с таким вырождением равно $l^2 - l + 1$.

7. Прежде всего необходимо найти волновые функции, соответствующие данным мультиплетам $^2S_{1/2}$ и $^2P_{1/2}$. Используем обозначение $|ls; jm_j\rangle = |jm_j\rangle$. Для мультиплета $^2S_{1/2}$ функции с точностью до переобозначения совпадают с функциями терма 2S , тогда $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle_S = Y_{00}\alpha$; $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle_S = Y_{00}\beta$. Для мультиплета $^2P_{1/2}$ функции необходимо искать, используя ортогональность с функциями мультиплета $^2P_{3/2}$, которые имеют такую же проекцию m_j . При этом верхняя функция мультиплета $^2P_{3/2}$ записывается однозначно: $|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle_P = Y_{11}\alpha$. Итого $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle_P = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_{10}\alpha - \sqrt{2}Y_{11}\beta)$; $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle_P = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_{10}\beta - \sqrt{2}Y_{1-1}\alpha)$. Далее используем вырожденную теорию возмущений. Электрическое поле приведет к частичному снятию вырождения. Схема уровней будет представлять собой два двухкратно вырожденных уровня, с расстоянием между этими уровнями, равным $2\sqrt{3}eEa_0$, где a_0 – радиус Бора, e – элементарный заряд.

8. Данное состояние соответствует основному мультиплету: $^S \left[\frac{k}{2}(S-1) \right]_{(k+1)(\frac{S-1}{2})}$. Его g_J -фактор после преобразований равен $g_J = \frac{k+2}{k+1}$.

9. Вторая линия серии Бальмера соответствует переходу между уровнями $n = 2$ и $n = 4$ в атоме водорода. Для $n = 2$ рассматриваем основное состояние с электронной конфигурацией $2s^1$ и термом 2S . Правилами отбора электрических дипольных переходов для атома водорода разрешен переход в элек-

тронную конфигурацию $4p^1$, соответствующую терму 2P . При учете слабого спин-орбитального взаимодействия этот терм расщепляется на два мультиплета $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$, с расстоянием между ними, равным $3\lambda/2$, где λ – эффективная константа спин-орбитального взаимодействия терма 2P . В слабом внешнем магнитном поле во всех указанных мультиплетах снимется вырождение по M_J . Правилами отбора для указанной в условии поляризации будут разрешены переходы $\Delta M_J = 0$. Таким образом, для перехода $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ получим 2 линии с волновыми числами $\omega_0 - \lambda \pm 2\beta B/3$. Для перехода $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ получим 2 линии с волновыми числами $\omega_0 + \lambda/2 \pm \beta B/5$. В обоих случаях за ω_0 обозначена разница энергий (в см^{-1}) между термами 2S и 2P .

10. Задача подразумевает качественное описание расщепления энергетических уровней с главным квантовым числом n в атоме водорода, помещенном во внешнее электрическое поле. Вырождение равно n^2 , см. задачу 1.1.12. Расщепление определяется собственными числами матрицы возмущения размером $n^2 \times n^2$. Ненулевые элементы данной матрицы можно определить, используя аналогию с правилами отбора электрических дипольных переходов в атоме водорода по орбитальному моменту для σ -поляризации. В результате этого, матрица возмущения имеет блочно-диагональную структуру с размерностью блоков: $n \times n$, далее по 2 одинаковых, с точностью до сопряжения, блока $(n-1) \times (n-1), \dots, 1 \times 1$. Каждый блок с нечетной размерностью имеет повторное нулевое собственное число, остальные собственные числа для различных блоков считаем различными. Сворачиваем число различных собственных чисел в арифметические прогрессии и получаем ответ. Случаи четного и нечетного n приводят к немного разному количеству состояний, с различной энергией: (1) $N_E = n^2/2 + 1, n = 2k, k = 1, 2, \dots$; (2) $N_E = n^2/2 + 1/2, n = 2k + 1, k = 0, 1, \dots$. Таким образом, при $n = 100$ получаем $N_E = 5001$.

11. Микросостояния в данном случае необходимо описывать квантовыми числами $m_{l_{1z}}, m_{l_{2z}}, m_{s_{1z}}, m_{s_{2z}}$. Всего будет 15 микросостояний с энергией, равной $E = \beta B m_{l_{1z}} + 2\beta B m_{s_{1z}} + \beta B m_{l_{2z}} + 2\beta B m_{s_{2z}}$. Перебор, учитывающий принцип Паули, показывает, что всего возможно 7 различных энергий: $3\beta B(1), 2\beta B(2), \beta B(3), 0(3), -\beta B(3), -2\beta B(2), -3\beta B(1)$. В скобках указана кратность вырождения.

12. Основной терм данной конфигурации $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)_0$. В случае jj -связи g -фактор можно определить, используя равенство $g_I \beta B J = g_{I1} \beta B j_1 + g_{I2} \beta B j_2$, где j_i – полный момент i -го электрона, g_{Ii} – g -факторы Ланде, аналогичные случаю LS -связи, в которых используются l_i, s_i, j_i каждого электрона в системе. Умножая приведенное равенство на J и усредняя по некоторой волновой функции $\psi = |J M_J j_1 j_2\rangle$,

получаем итоговое выражение для g_J в случае jj -связи и 2 электронов в системе:

$$g_J = \frac{g_{J_1} + g_{J_2}}{2} + \frac{g_{J_1} - g_{J_2}}{2} \times \frac{j_1(j_1 + 1) - j_2(j_2 + 1)}{J(J + 1)}.$$

Для основного терма конфигурации $2s^1 2p^1$ имеем $g_{J_1} = 2$, поскольку $s_1 = 1/2$, $l_1 = 0$, $j_1 = 1/2$. Аналогично для другого электрона $g_{J_2} = 2/3$, так как $s_2 = 1/2$, $l_2 = 1$, $j_2 = 1/2$. Кроме того, если $j_1 = j_2$, то $g_J = (g_{J_1} + g_{J_2})/2$, то есть формально $g_J = 4/3$. При этом для данного терма $J = 0$, поэтому корректнее считать, что $g_J = 0$.

13. Вторая линия серии Лаймана соответствует переходу между уровнями $n = 1$ и $n = 3$. Расщепление энергетических уровней с $n = 3$ рассматриваем качественно, используя аналогию с правилами отбора электрических дипольных переходов в атоме водорода по орбитальному моменту для σ -поляризации. Матрица возмущения для уровня $n = 3$ имеет блочно-диагональную структуру с размерностью блоков: 3×3 , далее 2 одинаковых, с точностью до сопряжения, блока 2×2 и 1×1 . В этих блоках нулевое собственное число встречается 3 раза. Остальные собственные числа различны, исключая двухкратное вырождение состояний, соответствующих двум идентичным матрицам размерностью 2×2 . Наконец, нулевое собственное число матрицы 3×3 соответствует собственному вектору, в котором коэффициент перед атомной орбиталью $3p_z$ равен нулю. Это можно показать в общем виде, анализируя данный блок матрицы возмущения, представляющий собой симметричную тридиагональную матрицу. Используя правила отбора для электрических дипольных переходов, итоговый спектр поглощения состоит из 4 линий. Крайние линии имеют σ -поляризацию, а две центральные – π -поляризацию.

14. Задача 2 дифференциального зачета осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Используя кратность вырождения основного терма, находим, что $L = 6$. Это соответствует $l = 3$, конфигурации f^4 и ее основному терму 5I . При учете слабого спин-орбитального взаимодействия получатся мультиплеты $^5I_{8,7,6,5,4}$. Основной из них 5I_4 . Расщепление в слабом магнитном поле определяется величиной J и g -фактором Ланде, $g_J = 3/5$. То есть в данном случае будет 9 уровней с расстоянием $3\beta B/5$ между ними.

15. Задача 5 пересдачи дифференциального зачета осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Для данной электронной конфигурации наибольшей энергией будет обладать мультиплет: $^{4k+1} [2k]_{4k}$. Поскольку $L = S$, получим, что $g_J = 3/2$. Наименьшей энергией будет обладать мультиплет $^{4k+1} [2k]_0$, поскольку $J = 0$, можно считать, что $g_J = 0$.

16. Задача 5 контрольной работы 1 осеннего семестра 2025/2026 учебного года. Мультиплет, содержащий 10 состояний, имеет $J = 9/2$. Количество мультиплетов, возникающих из терма, равно $2L + 1$ при $S \geq L$ или $2S + 1$ при $L \geq S$, поэтому из условия следует, что $L = 2$ или $S = 2$. Случай $S = 2$ невозможен, так как при целых L и S квантовое число J не может быть полуцелым. Для случая $L = 2$ расстояние между соседними уровнями в слабом магнитном поле равно $g_J \beta B$, где g_J – g -фактор Ланде. Решая уравнение $g_J = 14/9$, получаем $S = 5/2$. Итого $J = 9/2$, $L = 2$, $S = 5/2$.

5.1.5 Правила Вигнера—Витмера

1. Независимых волновых функций: $1 (^1\Sigma^-)$, $3 (^3\Sigma^+)$, $6 (^3\Pi)$, $2 (^1\Phi)$, $12 (^6\Delta)$.

2. $^{6,4,2}\Pi$, $^{6,4,2}\Sigma^+$.

3. (1) $^3\Delta_u$, $^1\Delta_g$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $2 \times ^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $2 \times ^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$; (2) $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^-$; (3) $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^-$.

4. Анализ возможных значений λ приводит к следующему полному количеству термов $N = (2S_2 + 1)(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$.

5. Сначала необходимо определить термы, возникающие при сближении атомов водорода и дейтерия. После чего найденные термы сложить без ограничений. Возможные электронные термы H_2D_2 : $^5\Sigma^+$, $3 \times ^3\Sigma^+$, $2 \times ^1\Sigma^+$.

6. Задача 2 контрольной работы 1 осеннего семестра 2021/2022 учебного года. Термы: $^3\Pi$, $^3\Sigma^-$. Основного состояния молекулы BeO получиться не может. Для образования BeO в основном электронном состоянии нужно, например, возбужденное состояние атома бериллия 3P , соответствующее электронной конфигурации $2s^1 2p^1$.

7. Задача 2 контрольной работы 2 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Реакция протекает по гомолитическому механизму.

8. Образование CO в основном состоянии в этом случае возможно. Электронное строение CO описано в задаче 1.6.3.

9. Из основного состояния атома гелия, электронная конфигурация $1s^2$, терм 1S , разрешен электрический дипольный переход в электронную конфигурацию $1s^1 2p^1$, терм 1P . Этот переход будет соответствовать минимальной энергии. При сведении двух атомов гелия в состоянии 1P могут получиться следующие термы: $^1\Delta_g$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $2 \times ^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$.

10. Задача идейно близка к 1.5.4, но требует учета правил Вигнера—Витмера. Полное количество четных термов равно $N_g = 1 + LS + S + L(2 + L + 2(1 + L)S)$.

5.1.6 Электронное строение двухатомных молекул

1. В базисе можно оставить только $2p$ атомные орбитали. Основной терм молекулы фтора ${}^1\Sigma_g^+$, основной терм катион-радикала ${}^2\Pi_g$, основной терм анион-радикала ${}^2\Sigma_u^+$. Основным термом первого возбужденного состояния с электронной конфигурацией $(\pi_g)^3(2\sigma_u^+)^1$ является терм ${}^3\Pi_u$.

2. Определить, есть ли у молекулы дипольный момент, можно с помощью расчета распределения заряда в молекуле. Электронное строение молекулы водорода представляет собой одну связывающую $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$ и одну разрыхляющую $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ молекулярные орбитали. Для основного состояния: $q_1 = q_2 = 1$. Для первого возбужденного состояния: $q_1 = q_2 = 1$. Дипольный момент перехода рассчитан в задаче 1.3.1.

3. Молекула CO изоэлектронна молекуле N_2 и имеет очень близкое к ней электронное строение. Основные различия вызваны тем, что $2p$ и $2s$ атомные орбитали кислорода имеют более отрицательную энергию, чем такие же орбитали у углерода. Азот же является гомоядерной молекулой. Для CO, аналогично N_2 , характерна инверсия уровней. В базисе оставляем $2p$ и $2s$ атомные орбитали углерода и кислорода. Качественная электронная конфигурация CO $(1\sigma^+)^2(2\sigma^+)^2(1\pi)^4(3\sigma^+)^2$. Согласно условию задачи МО $3\sigma^+$ практически не содержит вклада от кислорода, при этом ее энергетика такова, что она близка к несвязывающей. Молекула CO способна относительно легко донировать два электрона, расположенные на этой МО, что и определяет ее свойства хорошего лиганда. Поскольку атомные орбитали кислорода практически не вносят вклад в эту МО, то молекула CO координируется атомом углерода.

4. Электронное строение молекулы Ne_2 представляет собой одну связывающую $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$ и одну разрыхляющую $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ молекулярные орбитали. Расчет порядка связи в данной молекуле дает $b_{12} = 0$. Аналогично для Ne_2^+ получим $b_{12} = 1/2$.

5. В базисе оставляем только $2p$ атомные орбитали кислорода и $1s$ атомную орбиталь водорода. Молекулярные орбитали σ типа получаются из атомных орбиталей $2p_z$ и $1s$. Тогда для OH^- электронная конфигурация $(1\sigma^+)^2(\pi)^4$, терм ${}^1\Sigma^+$. Для OH электронная конфигурация $(1\sigma^+)^2(\pi)^3$, терм ${}^2\Pi$.

6. Задача 2 контрольной работы 2 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. В базисе достаточно оставить $2p$ атомные орбитали азота и кислорода. Кроме того, в NO происходит инверсия уровней, аналогичная молекуле азота, которая

имеет идентичное электронное строение. Основной терм: $^2\Pi$. При учете спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 120 \text{ см}^{-1}$) основной терм расщепляется на термы $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$. Из них нижним по энергии оказывается $^2\Pi_{1/2}$, магнитный момент которого близок к нулю из-за двухкратного отличия g -факторов спинового и орбитального момента: $\mu \approx L_z + 2S_z \approx 0$. Два состояния этого термина имеют следующие проекции моментов (L_z , S_z): $(-1, 1/2)$, $(1, -1/2)$. При повышении температуры заселяется второй терм, магнитный момент которого отличен от нуля.

7. Согласно приведенной в условии энергетике атомных орбиталей, для качественного описания строения данной молекулы достаточно рассмотреть взаимодействие $5d$, $5s$ атомных орбиталей молибдена и $2p$ атомных орбиталей углерода. Их взаимодействие приводит к образованию трех молекулярных орбиталей σ -типа, аналогичных π -системе аллильного радикала. Одна из этих МО связывающая, вторая разрыхляющая и третья условно несвязывающая. Кроме того, будут образовываться двухкратно вырожденные связывающие и разрыхляющие МО π -типа, наконец пара $5d$ орбиталей молибдена останется несвязывающей. Электронная конфигурация зависит от взаимного расположения несвязывающих $5d$ орбиталей молибдена и $2\sigma^+$ МО, имеющей промежуточную энергию. Пусть энергия несвязывающих $5d$ орбиталей молибдена более отрицательна, тогда качественная электронная конфигурация MoC $(1\sigma^+)^2(1\pi)^4(\delta)^2$. Основной терм $^3\Sigma^-$. При сведении атомов молибдена ($5d^6$) и углерода ($2p^2$) в основных терминах 5D и 3P , соответственно, основной терм молекулы $^3\Sigma^-$ получиться может.

8. В базисе достаточно оставить только $2p$ атомные орбитали углерода. Электронное строение линейной молекулы C_3 аналогично строению π -системы аллильного радикала. В данном случае три $2p_z$ атомные орбитали образуют три МО σ -типа, оставшиеся шесть $2p_{x,y}$ атомных орбиталей образуют шесть МО π -типа, причем в виде трех двухкратно вырожденных МО. Уровень с нулевой относительной энергией ($E = \alpha$) будет трехкратно вырожден. Всего 6 электронов, электронная конфигурация полностью заполнена, терм $^1\Sigma_g^+$. Замена атома/атомов углерода на азот приводит к появлению в системе еще одного/нескольких электронов, которые попадают на трехкратно вырожденный уровень и определяют терм. Кроме того, в некоторых случаях в молекуле пропадет центр инверсии, например, для $\text{N}-\text{C}-\text{C}$, в этом случае в обозначении термина не должен фигурировать дескриптор g/u . Приведем несколько примеров электронных конфигураций и термов: $(1) \text{C}-\text{N}-\text{C}$, $(\sigma_u^+)^2(1\pi_u)^4(\sigma_g^+)^1$ или $(\sigma_u^+)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^1$,

поскольку центральный уровень трехкратно вырожден. Термы: ${}^2\Sigma_g^+$ или ${}^2\Pi_g$; (2) N—C—C, $(1\sigma^+)^2(\pi)^4(2\sigma^+)^1$ или $(\sigma^+)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$, термы: ${}^2\Sigma^+$ или ${}^2\Pi$; (3) N—N—C, $(1\sigma^+)^2(\pi)^4(2\sigma^+)^2$ или $(\sigma^+)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$ или $(1\sigma^+)^2(1\pi)^4(2\sigma^+)^1(2\pi)^1$, термы: ${}^1\Sigma^+$ или ${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Delta$, ${}^1\Sigma^+$ или ${}^3\Pi$, ${}^1\Pi$. Другие случаи рассматриваются аналогично.

5.1.7 Электронное строение многоатомных молекул

1. Группа симметрии данной системы D_{3h} . Симметрия и энергия E_i молекулярных орбиталей: $1a'_1 E_1 = \alpha + (1 + \sqrt{3})\beta$; $e' E_{2,3} = \alpha + \beta$; $1a''_2 E_4 = \alpha + (\sqrt{3} - 1)\beta$; $2a'_1 E_5 = \alpha - (\sqrt{3} - 1)\beta$; $e'' E_{6,7} = \alpha - \beta$; $2a''_2 E_8 = \alpha - (1 + \sqrt{3})\beta$. Основной терм $^1A'_1$, разрешены 5 электрических дипольных переходов в термы $^1A''_2$ ($1a''_2 \rightarrow 2a'_1$), $^1A''_2$ ($e' \rightarrow e''$), $^1A''_2$ ($1a'_1 \rightarrow 2a''_2$), $^1E'$ ($2a''_2 \rightarrow e''$), $^1E'$ ($e' \rightarrow 2a'_1$). В скобках указаны переходы между одноэлектронными молекулярными орбиталями.

2. Задача 2 контрольной работы 2 осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Основное состояние BeH_2^+ имеет электронную конфигурацию $(\sigma_g^+)^2(\sigma_u^+)^1$, основной терм $^2\Sigma_u^+$. Первое возбужденное состояние соответствует конфигурации $(\sigma_g^+)^1(\sigma_u^+)^2$ и терму $^2\Sigma_g^+$. Переход между термами разрешен в π -поляризации.

3. Поскольку расстояние между $2s$ и $2p$ орбиталями атома кислорода достаточно велико, при решении можно рассматривать только $2p$ атомные орбитали. Для трех атомов кислорода шесть из девяти $2p$ орбиталей образуют три дважды вырожденные молекулярные орбитали (МО) π -типа, расположенные аналогично π -системе аллильного радикала. Оставшиеся три $2p$ орбитали взаимодействуют по σ -типу и образуют три невырожденные МО, причем уровень α оказывается трехкратно вырожденным (две π и одна σ МО). Всего в молекуле 12 электронов (три атома $2p^4$), тогда электронная конфигурация полностью заполнена и основной терм линейного озона $^1\Sigma_g^+$.

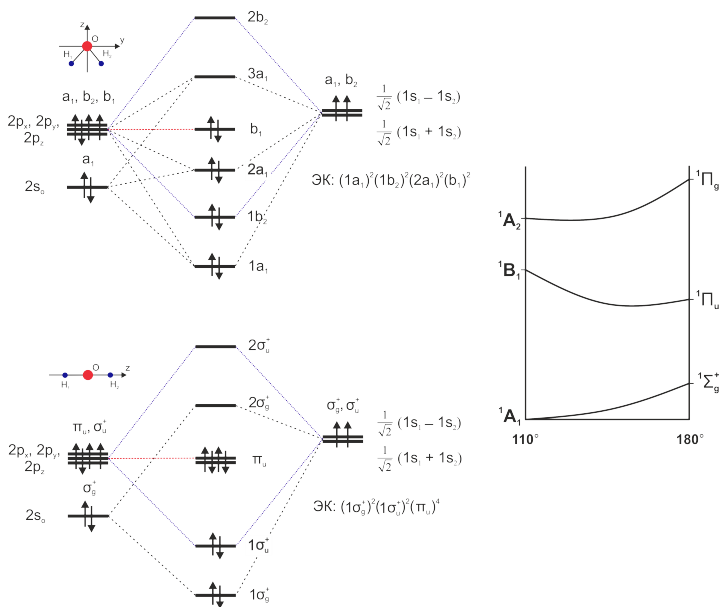
4. Задача 1 контрольной работы 2 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Группа симметрии данной молекулы C_{2v} . Симметрия и энергия молекулярных орбиталей: $1b_2 E_1 = \alpha + 2,11\beta$; $2b_2 E_2 = \alpha + \beta$; $1a_2 E_3 = \alpha + 0,62\beta$; $3b_2 E_4 = \alpha - 0,25\beta$; $2a_2 E_5 = \alpha - 1,62\beta$; $4b_2 E_6 = \alpha - 1,86\beta$. Фульвен обладает дипольным моментом в результате переноса заряда, так как при этом цикlopентадиенильный фрагмент молекулы становится ароматической системой.

5. Задача 5 дифференциального зачета осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Группа симметрии данной молекулы T_d . Качественный порядок молекулярных орбиталей (от более отрицательной энергии к менее отрицательной) $1a_1$, $1t_2$, $2a_1$, $2t_2$. Тогда основной терм нейтральной молекулы 1A_1 , катион-радикала 2T_2 , анион-радикала 2A_1 . Наибольшей устойчивостью будет обладать нейтральная молекула.

6. Группа симметрии данной системы D_{4h} . Симметрия и энергия молекулярных орбиталей: $1a_{2u} E_1 = \alpha + (1 + \sqrt{5})\beta$; $e_g E_{2,3} = \alpha$; $2a_{2u} E_4 = \alpha - (\sqrt{5} - 1)\beta$;

b_{1u} $E_5 = \alpha - 2\beta$. Неспаренный электрон находится на орбиталях e_g симметрии, спиновая плотность $\rho_{1-4} = 0,25$. Согласно теории возмущений изменение кулоновского интеграла центрального атома ϕ_5 приводит к матричному элементу $\langle \phi_5 | V | \phi_5 \rangle = 0,1\alpha$, который в первом порядке теории возмущений изменит энергии двух уровней симметрии a_{2u} . Изменение полной электронной энергии будет равно $\Delta E = 2 \langle \psi_1(a_{2u}) | V | \psi_1(a_{2u}) \rangle = 3,2\alpha / (22 + 2\sqrt{5})$.

7. Задача 4 контрольной работы 2 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Полученное с использованием теории МО ЛКАО качественное электронное строение линейной и нелинейной молекулы воды приведено на рисунке. Приведенные в условии термы соответствуют следующим электронным конфигурациям: (1) «Плоская» вода ${}^1\Sigma_g^+$: $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(\pi_u)^4$, ${}^1\Pi_u$: $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(\pi_u)^3(2\sigma_g^+)^1$, ${}^1\Pi_g$: $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^1(\pi_u)^3(2\sigma_g^+)^2$. (2) Вода симметрии C_{2v} : 1A_1 : $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(b_1)^2$, 1B_1 : $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(b_1)^1(3a_1)^1$, 1A_2 : $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(b_1)^1(2b_2)^1$. Корреляционная диаграмма $C_{2v} \leftrightarrow D_{\infty h}$ трех первых синглетных термов также приведена на рисунке ниже.



8. Задача 4 контрольной работы 2 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. При учете интеграла перекрывания S между соседними p_z орбиталями для

нахождения энергетических уровней и молекулярных орбиталей требуется решить следующее матричное уравнение:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - SE & 0 \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE \\ 0 & \beta - SE & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0.$$

Подставляя $S = 0,25$, получаем энергии E_i равные α ; $1,55\alpha - 2,19\beta$; $0,74\alpha + 1,04\beta$. $E_\Sigma = 2,48\alpha + 2,08\beta$. Без учета S энергетические уровни аллильного радикала: α ; $\alpha - 1,41\beta$; $\alpha + 1,41\beta$. $E_\Sigma = 3\alpha + 2,82\beta$.

9. Образование молекулы ферроцена можно представить как взаимодействие катиона Fe^{2+} ($3d^6$) и двух цикlopентадиенильных анионов Cp^- . В качестве базиса орбиталей выберем $3d$ орбитали железа и $2p_z$ орбитали углерода, образующие ароматический цикл. Из-за высокой симметрии ферроцена (D_{5d}/D_{5h}) его можно рассматривать как квазилинейную систему в группе симметрии $D_{\infty h}$. В этой группе d орбитали железа будут иметь представления: Σ_g^+ (d_{z^2}), Π_g (d_{xz}, d_{yz}), Δ_g ($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$). Орбитали цикlopентадиенила представляют собой две пятицентровые циклические системы, среди которых также найдутся комбинации с симметрией Σ_g^+ , Π_g и Δ_g . Для определенности можно считать, что взаимодействие $2p_z$ орбиталей между собой больше, чем с d орбиталями железа. Итого 6 заполненных орбиталей двух Cp , далее расщепленные d орбитали железа Δ_g , Σ_g^+ , Π_g (в порядке увеличения энергии) и еще 4 незаполненные орбитали двух Cp . При переходе от группы $D_{\infty h}$ к D_{5d} или D_{5h} одномерное представление Σ_g^+ станет A , двумерные Π_g и Δ_g различными E представлениями. Таким образом, качественно электронное строение можно описать конфигурацией для высокоспинового состояния Fe : $a^2(\text{Cp})a^2(\text{Cp})e^4(\text{Cp})e^4(\text{Cp})e^3(\text{Fe})a^1(\text{Fe})e^2(\text{Fe})$. Известно, что молекула ферроцена диамагнитна, поэтому более корректно будет рассматривать низкоспиновое состояние комплекса с электронной конфигурацией $a^2(\text{Cp})a^2(\text{Cp})e^4(\text{Cp})e^4(\text{Cp})e^4(\text{Fe})a^2(\text{Fe})$. Оно соответствует полностью заполненной электронной конфигурации.

10. Задача 3 контрольной работы 2 осеннего семестра 2024/2025 учебного года. В данном ряду хюккелевских систем расположение энергетических уровней можно определить, например, используя теорию возмущений. Для каждого последующего n происходит объединение двух одинаковых систем $n - 1$, что дает поправки к энергиям $\pm\beta$. Кратность вырождения уровней при этом будет соответствовать биномиальным коэффициентам. Итого для произвольного n ,

обозначая $E_\mu = \alpha + \gamma_\mu \beta$, для заполненных МО получим для четных n следующие величины кратности вырождения энергетического уровня и значения параметра γ_μ :

КВ	C_n^0	C_n^1	$\dots$	$C_n^{n/2}$
γ_μ	n	$n-2$	$\dots$	0

Для нечетных n :

КВ	C_n^0	C_n^1	$\dots$	$C_n^{(n-1)/2}$
γ_μ	n	$n-2$	$\dots$	1

Свободные МО расположены симметрично, так как все рассматриваемые системы с $n > 1$ являются четными альтернантными. Полная электронная энергия определяется соответствующей суммой. Случай четного n :

$$E_\Sigma = 2^n \alpha + 2 \sum_{i=0}^{n/2} C_n^i (n-2i) \beta = \dots = 2^n \alpha + (2+n) \beta C_n^{(n+2)/2}.$$

Для нечетного n аналогично:

$$E_\Sigma = 2^n \alpha + 2\beta n C_{n-1}^{(n-1)/2} = 2^n \alpha + (1+n) \beta C_n^{(n+1)/2}.$$

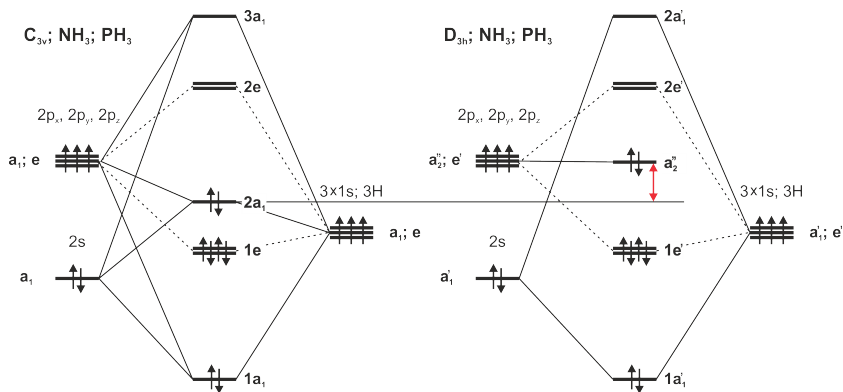
11. Группа симметрии молекулы D_{3h} . Симметрия и энергия молекулярных орбиталей: $1a_2'' E_1 = \alpha + \sqrt{6}\beta$; $1e'' E_{2,3} = \alpha + \sqrt{3}\beta$; $2a_2'' E_4 = \alpha + \beta$; $2e'' E_{5,6} = \alpha + \beta$; $a_1'' E_7 = \alpha$; $3a_2'' E_8 = \alpha - \beta$; $3e'' E_{9,10} = \alpha - \beta$; $4e'' E_{11,12} = \alpha - \sqrt{3}\beta$; $4a_2'' E_{13} = \alpha - \sqrt{6}\beta$. По теории возмущений данную молекулу можно рассматривать как циклическую систему из 12 центров и дополнительный атом в середине, что приводит к вырожденной теории возмущений для уровней $E = \alpha$. Итоговые энергии и симметрии в первом порядке теории возмущений: $1a_2'' E_1 = \alpha + 2\beta$; $1e'' E_{2,3} = \alpha + \sqrt{3}\beta$; $2a_2'' E_4 = \alpha + \sqrt{3/2}\beta$; $2e'' E_{5,6} = \alpha + \beta$; $a_1'' E_7 = \alpha$; $3e'' E_{8,9} = \alpha - \beta$; $3a_2'' E_{10} = \alpha - \sqrt{3/2}\beta$; $4e'' E_{11,12} = \alpha - \sqrt{3}\beta$; $4a_2'' E_{13} = \alpha - 2\beta$. Во втором порядке теории возмущений поправка к энергии будет только для уровней с симметрией a_2'' с энергией $E = \alpha \pm 2\beta$. Она равна $\Delta E^{(2)} = |\langle \psi(a_2'') | V | \psi_{13} \rangle|^2 / (\pm 2\beta) = \pm 3/8\beta$. Итоговые энергии МО: $1a_2'' E_1 = \alpha + 2,375\beta$; $1e'' E_{2,3} = \alpha + \sqrt{3}\beta$; $2a_2'' E_4 = \alpha + \sqrt{3/2}\beta$; $2e'' E_{5,6} = \alpha + \beta$; $a_1'' E_7 = \alpha$; $3e'' E_{8,9} = \alpha - \beta$; $3a_2'' E_{10} = \alpha - \sqrt{3/2}\beta$; $4e'' E_{11,12} = \alpha - \sqrt{3}\beta$; $4a_2'' E_{13} = \alpha - 2,375\beta$.

12. Задача 3 контрольной работы 2 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Самая коротковолновая линия поглощения π -системы пентадиенильного

радикала соответствует переходу между молекулярными орбиталями с минимальной и максимальной энергией. В группе симметрии C_{2v} данные орбитали соответствуют B_2 неприводимому представлению. Таким образом, указанный переход соответствует π поляризации.

13. Задача 1 контрольной работы 2 осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Группа симметрии молекулы D_{2h} . Симметрия и энергия молекулярных орбиталей: $1b_{1u}$ $E_1 = \alpha + 2,34\beta$; $1b_{2g}$ $E_2 = \alpha + 1,81\beta$; $2b_{1u}$ $E_3 = \alpha + 0,47\beta$; a_u $E_4 = \alpha$; b_{3g} $E_5 = \alpha$; $2b_{2g}$ $E_6 = \alpha - 0,47\beta$; $3b_{1u}$ $E_7 = \alpha - 1,81\beta$; $3b_{2g}$ $E_8 = \alpha - 2,34\beta$. Электронная конфигурация основного состояния $(1b_{1u})^2(1b_{2g})^2(2b_{1u})^2(a_u)^1(b_{3g})^1$. Основной терм $^3B_{3u}$.

14. Задача 1 контрольной работы 2 осеннего семестра 2025/2026 учебного года. Электронное строение NH_3 и PH_3 в группах симметрии C_{3v} и D_{3h} приведено на рисунке. Основные отличия наблюдаются в ВЗМО. В группе симметрии C_{3v} она вместе с двумя другими молекулярными орбиталями симметрии a_1 образует систему типа аллильного радикала. В результате энергия ВЗМО в группе симметрии C_{3v} лежит между энергией $1s$ орбитали атома водорода и $2p/3p$ орбиталями азота/фосфора. В группе симметрии D_{3h} ВЗМО оказывается несвязывающей с энергией, равной энергии $2p/3p$ орбиталей азота/фосфора. Если эффективность зонтичной инверсии определяется изменением энергии ВЗМО, то для NH_3 она будет выше, так как $E(2p, N)$ близко к $E(1s, H)$. Оценка барьера: NH_3 : $\Delta E \leq |E(2p, N) - E(1s, H)| = 0,4$ эВ; PH_3 : $\Delta E \leq |E(3p, P) - E(1s, H)| = 3,9$ эВ. Экспериментальный барьер инверсии в аммиаке равен $2023 \text{ см}^{-1} = 0,25$ эВ.



5.1.8 Специальные хюккелевские системы

1. Циклопентадиенильный радикал относится к циклическим системам, что позволяет достаточно просто качественно установить его электронное строение. Группа симметрии D_{5h} . Пять p_z атомных орбиталей углерода соответствуют A_2'', E_1'' и E_2'' неприводимым представлениям. Основная сложность состоит в том, чтобы отличить двумерные E_1'' и E_2'' неприводимые представления. Для этого можно использовать явный вид молекулярных орбиталей, полученный из общего решения для циклических систем. Далее определить одну из симметризованных комбинаций атомных орбиталей для E_1'' или E_2'' неприводимого представления и сравнить ее с явным видом молекулярных орбиталей. Итоговая электронная конфигурация $(a_2'')^2(e_1'')^3$. Основной терм ${}^2E_1''$.

2. Все МО в линейной хюккелевской системе невырождены, поэтому данная система будет являться радикалом только при $n = 4k + 1$ и $n = 4k + 3$, где $k = 0, 1, 2, \dots$. Пусть система относится к группе симметрии $D_{\infty h}$, симметрии МО чередуются и общее количество разрешенных переходов: (1) $N = \frac{(n-1)(n+3)}{8}$, если $n = 4k + 1$; (2) $N = \frac{(n+1)(n+1)}{8}$, если $n = 4k + 3$. Число разрешенных переходов с различной энергией равно $N_E = N/2$, если $n = 4k + 1, 4k + 3$, так как энергетические уровни расположены симметрично относительно уровня $E = \alpha$.

3. Используя вырожденную теорию возмущений для учета индуктивного заместителя с помощью единственного ненулевого матричного элемента оператора возмущения: $\langle \phi_1 | V | \phi_1 \rangle = \xi\beta$, $\xi < 0$, можно определить, что $E_{\text{ВЗМО}} = \alpha$, если $n = 4k$ и $E_{\text{ВЗМО}} = \alpha + 2\beta \sin \frac{\pi}{n} + \frac{2}{n}\xi\beta$, если $n = 4k + 2$.

4. Задача 5 дифференциального зачета осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Описанная ситуация соответствует переходу между термами ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1u}$, который разрешен в σ поляризации.

5. Согласно методу Хюккеля у бесконечного сопряженного полиена можно было бы ожидать появления металлической проводимости, так как энергетический зазор между заполненными и свободными молекулярными орбиталями в такой системе должен быть близок к нулю. Расстояние между энергетическими уровнями с максимальной и минимальной энергией $\Delta E \rightarrow 4\beta$, если $n \rightarrow \infty$.

6. Данная система является нечетной альтернантной. Ненулевые спиновые плотности на различных центрах равны: $\rho_1 = 25/56$, $\rho_2 = 7/32$, $\rho_{3,4,5,9,12} = 9/224$, $\rho_6 = 1/14$, $\rho_{7,10} = 1/224$, $\rho_{8,11,13} = 1/56$. Для расчета спиновой плотности меченые центры пронумерованы в порядке сверху вниз, слева направо.

7. Используя общее решение для циклических систем, можно определить, что порядок связи, например, между центрами 1 и n , равен $b_{1n} = \frac{2}{n} \sin^{-1} \frac{\pi}{n}$.

8. Формально нельзя, так как несмотря на различную симметрию, в обоих случаях в спектре поглощения будет 1 линия с энергией 2β . При этом для квадратной геометрии основной триплетный терм ${}^3A_{2g}$ и синглетные термы ${}^1A_{1g}$, ${}^1B_{1g}$, ${}^1B_{2g}$, соответствующие этой же электронной конфигурации $(a_{2u})^2(e_g)^2$, имеют близкую, но неодинаковую энергию, что может привести к большему количеству линий в спектре поглощения, в сравнении с прямоугольной геометрией и соответствующей ей полностью заполненной электронной конфигурацией.

9. В обоих случаях данная система является нечетной альтернантной системой. При этом количество меченых и немеченых центров отличается на 2, то есть это дирадикал. Определяя по две орбитали неспаренного электрона для каждого случая, можно посчитать ненулевые спиновые плотности на различных центрах: (1) $\rho_{1,2,3,4} = 1/2$, (2) $\rho_{2,3,4,5} = 1/2$. Меченые центры пронумерованы в порядке сверху вниз, слева направо.

10. Случай H_3^+ . Полная электронная энергия E_Σ : (1), (2) $2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$; (3) $2\alpha + 4\beta$. Спиновая плотность ρ_i равна 0 на всех центрах для всех структур. Порядок связи b_{ij} : (1), (2) $b_{12} = b_{23} = \sqrt{2}/2$, $b_{13} = 1/2$; (3) $b_{12} = b_{23} = b_{13} = 2/3$. Наиболее выгодной является циклическая структура.

Случай H_3 . Полная электронная энергия E_Σ : (1), (2) $3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$; (3) $3\alpha + 3\beta$. Спиновая плотность ρ_i : (1), (2) $\rho_{1,3} = 1/2$, $\rho_2 = 0$; (3) $\rho_{1,2,3} = 1/3$. Порядок связи b_{ij} : (1), (2) $b_{12} = b_{23} = \sqrt{2}/2$, $b_{13} = 0$; (3) $b_{12} = b_{23} = b_{13} = 1/2$. Наиболее выгодной является циклическая структура.

Случай H_3^- . Полная электронная энергия E_Σ : (1), (2) $4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$; (3) $4\alpha + 2\beta$. Спиновая плотность ρ_i : (1), (2) 0 на всех центрах; (3) $\rho_{1,2,3} = 2/3$. Порядок связи b_{ij} : (1), (2) $b_{12} = b_{23} = \sqrt{2}/2$, $b_{13} = -1/2$; (3) $b_{12} = b_{23} = b_{13} = 1/3$. Наиболее выгодной является угловая и линейная структура.

11. Задача 4 контрольной работы 2 осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Для полносвязанной системы с n центрами будет однократно вырожденный уровень с $E = \alpha + (n-1)\beta$ и $(n-1)$ -кратно вырожденный уровень с энергией $E = \alpha - \beta$. Полная электронная энергия $E_\Sigma = n(\alpha + \beta)$.

12. Задача 4 контрольной работы 2 осеннего семестра 2025/2026 учебного года. Положение энергетических уровней цикла Мебиуса отличается от цикла Хюккеля тем, что правильный n -угольник повернут на угол π/n . Поэтому энергии его уровней получаются добавкой $-\pi/n$ в аргумент косинуса в общем реше-

нии для циклов Хюккеля: $E_j = \alpha + 2\beta_M \cos\left(\frac{2\pi j}{n} - \frac{\pi}{n}\right)$, где $\beta_M = \beta \cos \frac{\pi}{n}$, $j = 1, \dots, n$. Это можно показать действуя матрицей поворота на угол π/n вокруг оси z на координаты точки, описывающей энергии циклической системы Хюккеля: $[2\beta \sin(2\pi j/n), 2\beta \cos(2\pi j/n)]$. Для [8]аннулена ($n = 4k$) уровни цикла Хюккеля равны $\alpha \pm 2\beta$, $\alpha \pm \sqrt{2}\beta$, α , а уровни цикла Мебиуса $\alpha \pm 1,707\beta$, $\alpha \pm 0,707\beta$, причем все уровни, кроме $\alpha \pm 2\beta$, двукратно вырождены. Полная электронная энергия в обоих случаях одинакова и равна $8\alpha + 9,657\beta$, то есть $\Delta E = 0$ и $4k$ -циклы способны существовать в форме цикла Мебиуса. Для [10]аннулена ($n = 4k + 2$) полная электронная энергия цикла Хюккеля равна $10\alpha + 12,944\beta$, а цикла Мебиуса $10\alpha + 11,708\beta$, то есть $\Delta E = -1,236\beta$ и $(4k + 2)$ -системы предпочитают форму цикла Хюккеля.

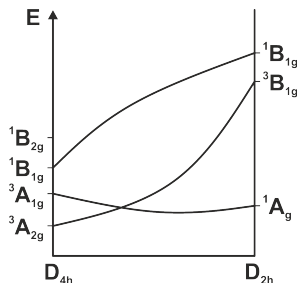
5.1.9 Применение теории возмущений

1. Задача 1 контрольной работы 2 осеннего семестра 2021/2022 учебного года. В рамках теории возмущений первого порядка волновые функции не меняются. Порядок связи останется таким же, как в невозмущенном этилене $b_{12} = 1$. Во втором порядке теории возмущений при учете заместителя с помощью возмущения $\langle \phi_1 | V | \phi_1 \rangle = \zeta \beta$ порядок связи станет равным $b'_{12} = \frac{16 - \zeta^2}{16 + \zeta^2}$.

2. Разделим π -систему нафталина на две одинаковых линейных π -системы из 5 центров. Центры в этих линейных системах пронумерованы по порядку $\phi_1 - \phi_5$ и $\phi'_1 - \phi'_5$, соответственно. Образование нафталина из них соответствует возмущению $\langle \phi_1 | V | \phi'_1 \rangle = \langle \phi_3 | V | \phi'_3 \rangle = \langle \phi_5 | V | \phi'_5 \rangle = \beta$. Применяя теорию возмущений для вырожденного случая к нижним МО линейных систем, можно найти поправки к их энергии $\Delta E_{1,2} = \pm \beta/2$. Минимальная энергия соответствует поправке, равной $\Delta E_1 = \beta/2$ с правильной волновой функцией $\psi = \frac{1}{\sqrt{24}}(\phi_1 + \sqrt{3}\phi_2 + 2\phi_3 + \sqrt{3}\phi_4 + \phi_5 + \phi'_1 + \sqrt{3}\phi'_2 + 2\phi'_3 + \sqrt{3}\phi'_4 + \phi'_5)$. Энергия данной орбитали $E \approx \alpha + 2,33\beta$.

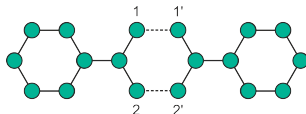
3. Изменение длин связей изменяет резонансный интеграл между соответствующими центрами. Введем возмущение вида $\langle \phi_1 | V | \phi_2 \rangle = \langle \phi_3 | V | \phi_4 \rangle = -0,1\beta$, которое соответствует увеличению длин связей между центрами 1-2 и 3-4, соответственно. После применения теории возмущений к заполненным уровням циклической системы получим: $E_1 = \alpha + 1,9\beta$, $E_{2,3} = \alpha \pm 0,1\beta$. Итого:

$E_\Sigma = 4\alpha + 4\beta$, то есть $\Delta E_\Sigma = 0$. В случае уменьшения длин связей возмущение будет иметь вид $\langle \phi_1 | V | \phi_2 \rangle = \langle \phi_3 | V | \phi_4 \rangle = 0,1\beta$. Аналогичные вычисления дают $\Delta E_\Sigma = 0,2\beta$. Качественный вид корреляционной диаграммы приведен на рисунке. Названия термов зависят от направления осей x, y .



4. Разделим π -систему п-терфенила на две одинаковых альтернантных системы, как показано на рисунке справа. Молекулярные орбитали неспаренного электрона:

$\psi_{H\pi_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ и $\psi_{H\pi_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi'_1 - \phi'_2)$. Данные уровни вырождены, имеют энергию $E_{1,2} = \alpha$ и на них расположено 3 электрона (анион-радикал). Возмущение вида $\langle \phi_1 | V | \phi'_1 \rangle = \langle \phi_2 | V | \phi'_2 \rangle = \beta$ приводит



к поправкам к энергии $\Delta E_{1,2} = \pm\beta$. Тогда неспаренный электрон будет локализован на уровне, соответствующем поправке $\Delta E = -\beta$. Его правильная волновая функция имеет вид $\psi_{\text{H}\Sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{\text{H}\Sigma_1} - \psi_{\text{H}\Sigma_2}) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi'_1 + \phi'_2)$. Спиновая плотность равна $\rho_{1,2,1',2'} = 1/4$.

5. Задача 5 контрольной работы 2 осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Промежуточное состояние во всех случаях является одинаковой нечетной альтернантной системой. Используя МО неспаренного электрона можно посчитать π -заряд на центрах I, II, III: $q_{\text{I}} = 26/51$; $q_{\text{II}} = 1$; $q_{\text{III}} = 50/51$. Тогда в первом порядке теории возмущений изменение полной электронной энергии при введении $-\text{CH}_3$ группы в положение I, II или III: $\Delta E_{\text{I}} = 26/51\xi\beta$; $\Delta E_{\text{II}} = \xi\beta$; $\Delta E_{\text{III}} = 50/51\xi\beta$. Таким образом, повышение энергетического барьера меньше при замещении по положению I.

6. Вводим индуктивные заместители в π -систему бензола по теории возмущений: $\langle\phi_1|V|\phi_1\rangle = \langle\phi_2|V|\phi_2\rangle = \langle\phi_4|V|\phi_4\rangle = \langle\phi_5|V|\phi_5\rangle = \xi\beta$, где $\xi = -0,1$. Поправки к энергиям уровней $E_{2,3}$ и $E_{4,5}$ равны $\Delta E_2 = \Delta E_4 = \frac{1}{3}\xi\beta$, $\Delta E_3 = \Delta E_5 = \xi\beta$. Волновые функции не изменяются. В анион-радикале МО неспаренного электрона $\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - 2\phi_6)$, $\rho_{1,2,4,5} = 1/12$, $\rho_{3,6} = 1/3$. В катион-радикале МО неспаренного электрона $\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5)$, $\rho_{1,2,4,5} = 1/4$. Самый длинноволновый электрический дипольный переход имеет наименьшую энергию. В бензоле (D_{6h}) это переход из электронной конфигурации $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ терм $^1A_{1g}$ в конфигурацию $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ термы $^3,^1B_{1u}$, $^3,^1B_{2u}$, $^3,^1E_{1u}$. Переход $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ разрешен в σ -поляризации. Энергия перехода $\Delta E = -2\beta$. Симметрия дурила D_{2h} . Наиболее длинноволновый переход имеет энергию $\Delta E \approx -1,933\beta$ и соответствует переходу с ψ_3 на ψ_4 . Это переход из электронной конфигурации $(1b_{1u})^2(b_{2g})^2(b_{3g})^2$ терм 1A_g в конфигурацию $(1b_{1u})^2(b_{2g})^2(b_{3g})^1(2b_{1u})^1$ термы $^3,^1B_{2u}$. Переход $^1A_g \rightarrow ^1B_{2u}$ разрешен в σ -поляризации.

7. Для сравнения относительной устойчивости π -систем антрацена и фенантрена каждую из них удобно разделить на две одинаковые линейные альтернантные системы из 7 центров. Объединяя их назад по теории возмущений, получаем, что π -система антрацена более устойчива: $\Delta E_A = 2\beta$; $\Delta E_F = 3\beta/2$.

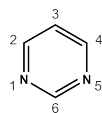
8. Промежуточное состояние в данной реакции представляет собой π -систему аллильного радикала с дополнительным электроном ($S_N\text{Ar}$). В промежуточном состоянии π -заряд на центрах равен $q_{1,3} = 3/2$ и $q_2 = 1$. Используя выражение для изменения полной электронной энергии при введении заместителя: $\Delta E^{(1)} = \sum_j q_j \Delta\alpha_j$, где q_j – π -заряд на центре j , $\Delta\alpha_j$ – изменение кулоновского ин-

теграла для j -го центра, можно показать, что нуклеофильное ароматическое замещение преимущественно реализуется в положение, расположенное ближе к $-\text{CF}_3$ группе, $\Delta E^{(1)} = 0,35\beta$.

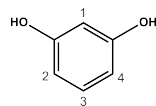
9. Задача 3 контрольной работы 2 осеннего семестра 2022/2023 учебного года. Промежуточное состояние в обоих случаях является одинаковой нечетной альтернантной системой. Используя МО неспаренного электрона и π -заряд, в первом порядке теории возмущений определяем изменение полной электронной энергии при введении $-\text{CH}_3$ группы в положение 1 или 2: $\Delta E_1 = 3/2\zeta\beta$; $\Delta E_2 = \zeta\beta$. Более выгодно замещение по положению 2.

10. Промежуточное состояние в данной реакции представляет собой альтернантную систему пентадиенильного радикала с 4 (S_{EAr}) или 6 (S_{NAr}) электронами. В случае нуклеофильного ароматического замещения π -заряд равен $q_{1,3,5} = 4/3$, $q_{2,4} = 1$. В случае электрофильного ароматического замещения π -заряд равен $q_{1,3,5} = 2/3$, $q_{2,4} = 1$. Используя теорию возмущений, можно показать, что нуклеофильное замещение преимущественно протекает в положение 3, расположенное ближе к $-\text{CF}_3$ группе, $\Delta E^{(1)} = 0,3\beta$. Аналогично, электрофильное замещение преимущественно протекает в положение 2, расположенное ближе к $-\text{CH}_3$ группе, $\Delta E^{(1)} \approx 0,233\beta$.

11. Теоретический вопрос 2 дифференциального зачета осеннего семестра 2024/2025 учебного года. Изменяя кулоновский интеграл атома углерода на кулоновский интеграл атома азота по теории возмущений и нумеруя центры в пиримидине так, как показано на рисунке, можно получить МО неспаренного электрона: $\psi_{\text{H}\pi} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_6 + \phi_1 + \phi_5 - 2\phi_3 - \phi_2 - \phi_4)$. Таким образом, спиновая плотность равна $\rho_{1,2,4,5} = 1/12$; $\rho_{3,6} = 4/12$.



12. Группа $-\text{OH}$ является $+M$ мезомерным заместителем. Для определения преимущественного направления электрофильного замещения необходимо использовать второй порядок теории возмущений. Поправка к полной электронной энергии для случая электрофильного замещения при введении $+M$ заместителя может быть определена по выражению:



$$\Delta E_{\Sigma}^{(2)} = 2 \sum_{\mu=m+1}^n \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{h - \gamma_{\mu}} \beta,$$

где $\alpha_O = \alpha_C + h\beta$, $\langle \phi_O | V | \phi_C \rangle = k\beta$, r – номер центра с $-\text{OH}$ группой, m – поряд-

ковый номер ВЗМО промежуточного состояния, $C_{\mu r}$ – коэффициент перед r -м центром в μ -й МО промежуточного состояния, n – количество МО в промежуточном состоянии. В данной задаче промежуточное состояние представляет собой π -систему пентадиенильного радикала с 4 электронами. Тогда, обозначая различные положения замещения как показано на рисунке, а также используя $h = 1, 2$ и $k = 1, 1$, получаются следующие поправки: (1) Положение 1: $2,032\beta$, (2) Положения 2, 4: $1,963\beta$, (3) Положение 3: $0,963\beta$. Таким образом, положение 1 является преимущественным направлением электрофильного замещения в молекуле резорцина.

13. Необходимо сравнить полную электронную энергию π -систем промежуточных состояний, возникающих в процессе протекания данной реакции. Возможные варианты: (1) Замещение в положения 1, 2; Остается π -система бутадиена, $E_{\Sigma} \approx 4\alpha + 4,47\beta$; (2) Замещение в положения 1, 3; Остается π -система аллильного радикала и изолированный центр, $E_{\Sigma} = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$; (3) Замещение в положения 1, 4; Остаются две изолированных π -системы этилена, $E_{\Sigma} = 4\alpha + 4\beta$. Полная электронная энергия минимальна в случае (1), который и является преимущественным направлением замещения. Полная электронная энергия промежуточного состояния для случая (3) отличается от случая (1) незначительно. Разница между данными вариантами может быть компенсирована характеристиками присоединяющихся радикальных частиц, например, стерическим фактором. Наименее выгодным вариантом является вариант (2).

14. В бензоле (D_{6h}) самой высокой энергии соответствует запрещенный переход между конфигурациями $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ терм $^1A_{1g}$ и $(a_{2u})^1(e_{1g})^4(b_{2g})^1$ термы $^3,1B_{1u}$. Атомы дейтерия отличаются от атомов водорода кулоновским интегралом, который меняется на величину $\Delta\alpha = \alpha \frac{m_e}{2m_H} < 0$, см. задачу 1.1.2. Далее используем первый порядок теории возмущений: (1) $\langle \phi_3 | V | \phi_3 \rangle = \langle \phi_4 | V | \phi_4 \rangle = \Delta\alpha$ в случае 1,2-дидейтеробензола, (2) $\langle \phi_3 | V | \phi_3 \rangle = \langle \phi_5 | V | \phi_5 \rangle = \Delta\alpha$ для 1,3-дидейтеробензола, (3) $\langle \phi_3 | V | \phi_3 \rangle = \langle \phi_6 | V | \phi_6 \rangle = \Delta\alpha$ для 1,4-дидейтеробензола. Во всех случаях возмущение приводит к поправке $\Delta E_{1,6}^{(1)} = \Delta\alpha/3$. Энергия перехода не изменится и различить изомеры не получится. При этом в отличие от бензола молекулы дидейтеробензола обладают более низкой симметрией, из-за чего для всех изомеров данный переход становится разрешенным.

15. Задача 2 дифференциального зачета осеннего семестра 2023/2024 учебного года. Направление преимущественного присоединения можно определить сравнивая индекс локализации для указанных трех случаев протекания реакции: $L = \sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu}^{\text{нач}} - \sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu}^{\text{кон}}$, где n_{μ} – количество электронов на μ -й МО, γ_{μ} – ко-

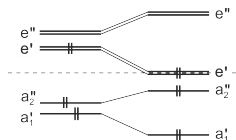
эффициенты перед резонансными интегралами в энергии μ -й МО: $\varepsilon_\mu = \alpha + \gamma_\mu \beta$. Поскольку начальное состояние во всех трех случаях одинаковое, то достаточно проанализировать второе слагаемое: $L' = \sum_\mu n_\mu \gamma_\mu^{\text{кон}}$. Чем оно больше, тем вероятнее реакция. Центр I: конечное состояние – две π -системы этилена, $L' = 4$; Центр II: конечное состояние – π -система аллильного радикала и изолированный центр, $L' = 2,82$; Центр III: конечное состояние – π -система бутадиена, $L' = 4,48$. Центр III является преимущественным направлением реакции присоединения атома водорода.

5.2 Электронное строение координационных соединений.

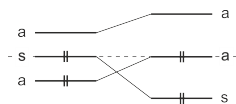
Спектроскопические методы исследования вещества

5.2.1 Правила Вудворда—Хоффмана

1. Задача 3 контрольной работы 1 весеннего семестра 2021/2022 учебного года. Корреляционная диаграмма для группы симметрии D_{3h} приведена на рисунке ниже. Считая, что в реагентах молекулярные орбитали с симметрией a'_1 и a'_2 , а также орбитали e' и e'' имеют одинаковую энергию, изменение полной электронной энергии равно 2β . Реакция разрешена термически.

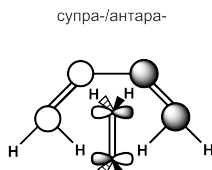
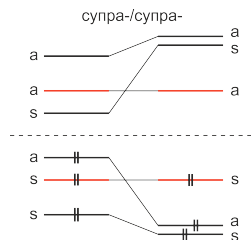


2. Задача 1 контрольной работы 1 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Данная реакция термически протекает в конротаторном механизме, поэтому продуктом является цис-изомер, соответствующая корреляционная диаграмма приведена на рисунке.

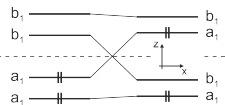


3. В ходе реакции сохраняется группа симметрии C_2 , при этом меняется направление единственной оси симметрии данной группы. Аналогично можно рассмотреть группу симметрии D_2 . Реакция запрещена термически. Связывающая молекулярная орбиталь (МО) реагентов симметрии b в базисе $2p_z$ атомных орбиталей становится разрыхляющей орбиталью продуктов, разрыхляющая МО реагентов симметрии a становится связывающей орбиталью продуктов.

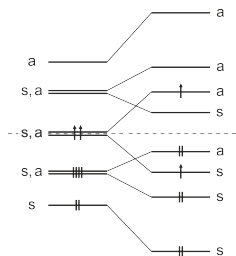
4. В $4\pi_s + 2\pi_s$ топологии реакция разрешена термически, есть ровно один $4n + 2$ супра-компонент. В супра-/антара- топологии реакция запрещена термически, так как она соответствует, например, $2\pi_s + 2\pi_s + 2\pi_a$ компонентам. Корреляционная диаграмма для супра-/супра- топологии приведена на рисунке. Для случая супра-/антара- топологии корреляционную диаграмму построить нельзя. В ходе реакции не сохраняется ни один элемент симметрии, см. рисунок.



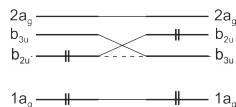
5. В ходе всей реакции сохраняется группа симметрии C_{2v} . Реакция протекает фотохимически. Корреляционная диаграмма приведена на рисунке.



6. Если считать, что циклооктатетраен плоский, то его основной терм триплетный по спину и реакция запрещена термически для дисротаторного механизма. Корреляционная диаграмма приведена на рисунке. Данный подход не совсем корректный. Если же учесть конформацию циклооктатетраена, необходимую для протекания реакции, то данная реакция в дисротаторном механизме соответствует трем $2\pi_s$ компонентам, то есть она разрешена термически. В этом случае одна двойная связь выходит из сопряжения и не участвует в реакции. Реагент необходимо рассматривать как две линейные π -системы из 2 и 6 атомов, соответственно.

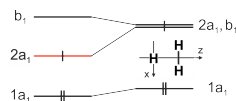


7. В ходе всей реакции сохраняется группа симметрии D_{2h} . Корреляционная диаграмма для указанной в условии системы координат и базиса $1s$ атомных орбиталей приведена на рисунке, реакция запрещена термически. Изменение полной электронной энергии равно -2β .

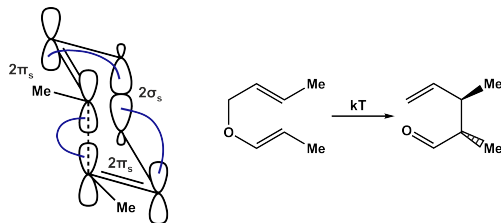


8. Общая формулировка правил Вудворда—Хоффмана: перициклическая реакция термически разрешена, если общее число $4n + 2$ супраповерхностных и $4n$ антараповерхностных компонент равно нечетному числу. Более конкретно для циклоприсоединения Дильса—Альдера, если $p + q = 4n$, то реакция разрешена термически для супра-/антара- и антара-/супра- топологий, разрешена фотохимически для супра-/супра- и антара-/антара- топологий. Если $p + q = 4n + 2$, то реакция разрешена термически для супра-/супра- и антара-/антара- топологий, разрешена фотохимически для супра-/антара- и антара-/супра- топологий. В данном случае p и q равны количеству электронов в π -системах реагентов, а n – целое число.

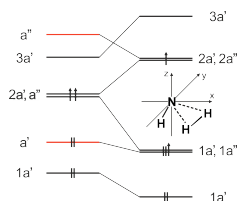
9. В ходе всей реакции сохраняется группа симметрии C_{2v} . Корреляционная диаграмма приведена на рисунке. Реакция разрешена термически. Электрический дипольный переход в H_2 возможен в конфигурацию $a_1^1 b_1^1$, терм 1B_1 . Фотохимически реакция также разрешена.



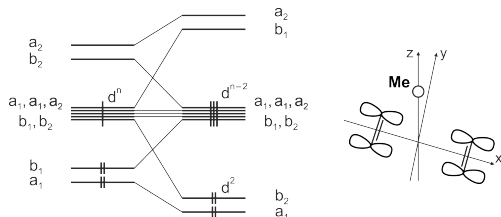
10. Данная реакция может протекать как через промежуточное состояние в конформации кресло, так и в конформации ванна. Рассмотрим для определенности только конформацию кресло. Как показано на рисунке, в этом случае реакция соответствует $2\pi_s + 2\pi_s + 2\sigma_s$ компонентам. Всего три $4n + 2$ супракомпоненты, то есть реакция разрешена термически. Стереохимия продукта также приведена на рисунке. В случае конформации ванна данная реакция также разрешена термически.



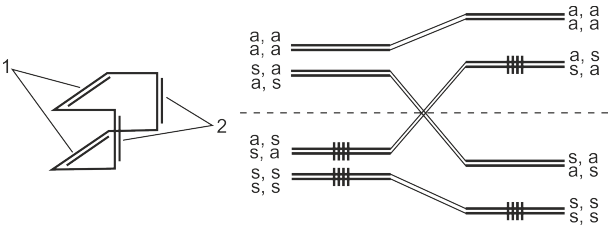
11. В ходе всей реакции сохраняется группа симметрии C_s с единственной операцией симметрии σ_{zx} . Корреляционная диаграмма приведена на рисунке. Для простоты для атома азота учитываются только $2p$ атомные орбитали. Расположение молекулярных орбиталей по энергии приведено качественно. Молекулярные орбитали молекулы водорода выделены красным цветом. Основное триплетное состояние реагентов коррелирует с возбужденным состоянием молекулы аммиака. Реакция запрещена термически.



12. Считаем, что при таком протекании реакции $3d$ атомные орбитали металла включены в систему молекулярных орбиталей. Их расщепление в поле двух этиленов для простоты не учитываем. В ходе всей реакции сохраняется группа симметрии C_{2v} . Корреляционная диаграмма приведена на рисунке. Реакция термически разрешена для электронных конфигураций $3d^2 - 3d^8$, без учета спиновой мультиплетности основного терма металла.



13. Задача 2 контрольной работы 1 весеннего семестра 2024/2025 учебного года.
Корреляционная диаграмма для супра-/супра- топологии приведена ниже.



5.2.2 Теория кристаллического поля

В данном разделе параметры теории кристаллического поля обозначены следующим образом:

$$A_2 = \frac{eq\langle r^2 \rangle}{a^3}; \quad A_4 = \frac{eq\langle r^4 \rangle}{a^5}; \quad A_6 = \frac{eq\langle r^6 \rangle}{a^7}.$$

Заряд q в данных параметрах может обозначаться по-разному в зависимости от задачи. Кроме того, L'_{ij} – это соответствующие эквивалентные операторы, без нормировочного множителя.

1. Обозначим расстояние до лигандов a , заряды лигандов q и $q/2$, симметрия D_{4h} . В потенциал кристаллического поля войдут вклады $V_{00}, V_{20}, V_{40}, V_{44}$. Потенциал кристаллического поля равен:

$$V_{CF} = \frac{11eq}{2a} + A_2 \frac{1}{42} L'_{20} + A_4 \left(\frac{1}{84} L'_{40} + \frac{5}{144} L'_{44} \right).$$

Применение вырожденной теории возмущений на базисе функций 2D терма дает энергии $E_{z^2} = 11eq/2a - A_2/7 + 6A_4/7$; $E_{xz,yz} = 11eq/2a - A_2/14 - 4A_4/7$; $E_{xy} = 11eq/2a + A_2/7 - A_4/7$; $E_{x^2-y^2} = 11eq/2a + A_2/7 + 3A_4/7$. Кроме того, в силу аддитивности потенциала кристаллического поля, для решения задачи можно убрать вклад заряда $q/2$ в октаэдрический потенциал. При этом необходимо учесть понижение симметрии, которое может привести к появлению дополнительных слагаемых в потенциале кристаллического поля.

2. Симметрия такой геометрии соответствует группе $D_{\infty h}$, в потенциал кристаллического поля войдут вклады V_{00}, V_{20}, V_{40} . Поскольку заряд распределен равномерно по всему кольцу, в выражении потенциала кристаллического поля точечные заряды лигандов q заменятся на dq , а суммирование по лигандам на интеграл. Интегрирование дает Q , так как расстояние до заряженного кольца постоянно, а сферические гармоники Y_{00}, Y_{20} и Y_{40} не зависят от ϕ . Потенциал кристаллического поля равен:

$$V_{CF} = \frac{eQ}{a} + A_2 \frac{1}{42} L'_{20} + A_4 \frac{1}{672} L'_{40}.$$

Применение вырожденной теории возмущений на базисе функций 2D терма дает энергии $E_{z^2} = eQ/a - A_2/7 + 3A_4/28$; $E_{xz,yz} = eQ/a - A_2/14 - A_4/14$; $E_{xy, x^2-y^2} = eQ/a + A_2/7 + A_4/56$.

3. Основной терм данной конфигурации 3P_g . Всего в нем девять состояний, при этом в кристаллическом поле вырождение по спине не снимается. Для наход-

дения расщепления состояний данного терма необходимо применить вырожденную теорию возмущений на базисе волновых функций терма. Потенциал кристаллического поля имеет вид:

$$V_{CF} = V_1 + V_2, V_i = \frac{4eq}{a} + A_2^i \frac{2}{5} L'_{20,i}.$$

Оператор $L'_{20,i}$ действует только на волновые функции i -го электрона. Определяя волновые функции терма 3P_g , рассчитывая матрицу возмущения и считая параметры A_2^i одинаковыми, можно получить следующие энергии состояний $|L M_L\rangle$: $E_{1,\pm 1} = 8eq/a - 2A_2/5$, терм 3E_g ; $E_{1,0} = 8eq/a - 4A_2/5$, терм ${}^3A_{2g}$.

4. Симметрия треугольной бипирамиды соответствует группе D_{3h} . В потенциал кристаллического поля войдут вклады $V_{00}, V_{20}, V_{40}, V_{43}$, при этом последний равен нулю, поскольку сумма $l + m$ является нечетным числом и в группе D_{3h} есть ось симметрии C_2' . Потенциалы кристаллического поля до/после удаления лигандов равны:

$$V_1 = \frac{5eq}{a} - A_2 \frac{1}{42} L'_{20} + A_4 \frac{25}{2016} L'_{40}; V_2 = \frac{3eq}{a} - A_2 \frac{3}{42} L'_{20} + A_4 \frac{9}{2016} L'_{40}.$$

Энергия d_{z^2} орбитали до/после удаления лигандов: $E_1 = 5eq/a + A_2/7 + 25A_4/28$, $E_2 = 3eq/a + 3A_2/7 + 9A_4/28$. Изменение энергии: $\Delta E = 2eq/a - 2A_2/7 + 16A_4/28$.

5. Основной терм данной конфигурации 3F_g . Всего в нем двадцать одно состояние, при этом в кристаллическом поле вырождение по спину не снимается, то есть остается семь состояний вида $|L M_L\rangle$. Для нахождения расщепления состояний данного терма необходимо применить вырожденную теорию возмущений на базисе волновых функций терма. Потенциал кристаллического поля имеет вид:

$$V_{CF} = V_1 + V_2, V_i = \frac{6eq}{a} + A_4^i \left(\frac{1}{72} L'_{40,i} + \frac{5}{144} L'_{44,i} \right).$$

Операторы $L'_{lm,i}$ действуют только на волновые функции i -го электрона. Определяя все волновые функции терма 3F_g , рассчитывая матрицу возмущения и считая параметры A_4^i одинаковыми, можно получить энергии состояний: $E_1 = 12eq/a + 2A_4$, терм ${}^3A_{2g}$; $E_{2,3,4} = 12eq/a + A_4/3$, терм ${}^3T_{2g}$; $E_{5,6,7} = 12eq/a - A_4$, терм ${}^3T_{1g}$. Обратите внимание, что волновые функции терма 3F_g вида $|L M_L\rangle$ смешиваются.

6. Используем теорию поля лигандов. Базис атомных орбиталей металла в группе симметрии T_d соответствует следующим неприводимым представлениям: d атомные орбитали – E, T_2 ; p атомные орбитали – T_2 ; s атомная орбиталь – A_1 .

Аммиак относится к лигандам, которые образуют связи с металлом с локальной σ -симметрией относительно связи Me–L. Они соответствуют неприводимым представлениям A_1 и T_2 . Взаимодействовать будут только орбитали одинаковой симметрии. Атомные орбитали металла по энергии обычно лежат выше, чем молекулярные орбитали лигандов. Качественное электронное строение, в порядке увеличения энергии, следующее: $1a_1, 1t_2, e, 2t_2, 2a_1, 3t_2$. Лиганды донируют 8 электронов, которые полностью заполняют МО $1a_1$ и $1t_2$. Таким образом, электронное строение комплекса определяется количеством электронов у центрального атома и совпадает с теорией кристаллического поля: $e + t_2$.

7. Данные комплексы имеют разную симметрию, а именно цис-изомер относится к группе симметрии C_{2v} , транс-изомер относится к группе симметрии D_{4h} . Основное отличие данных групп симметрии заключается в наличии в группе D_{4h} центра инверсии. При наличии центра инверсии в группе симметрии разрешены переходы между электронными состояниями разной четности ($g \leftrightarrow u$). Рассмотрим $d-d$ переходы. Все d атомные орбитали четные, поэтому $d-d$ переходы запрещены правилами отбора. При отсутствии в группе симметрии центра инверсии запрет не такой строгий, что приводит к увеличению коэффициента экстинкции.

8. В октаэдрическом кристаллическом поле d -орбитали металла расщепляются на t_{2g} (xz, yz, xy) и e_g ($z^2, x^2 - y^2$). В кристаллическом поле квадратной пирамиды (группа симметрии C_{4v}) на e (xz, yz), b_2 (xy), a_1 (z^2), b_1 ($x^2 - y^2$). В кристаллическом поле пентагональной бипирамиды (группа симметрии D_{5h}) на e' (xz, yz), e'' ($xy, x^2 - y^2$), a'_1 (z^2). Все орбитали перечислены в порядке увеличения энергии, а в скобках указаны обозначения соответствующих действительных атомных орбиталей. Далее коррелируем орбитали октаэдрического комплекса и переходного состояния, делаем вывод о возможности протекания реакции. Для корреляции вместо неприводимого представления удобно использовать обозначения соответствующих действительных атомных орбиталей. В зависимости от силы кристаллического поля могут реализовываться электронные конфигурации, соответствующие низко- и высокоспиновым комплексам, LS и HS, соответственно. Некоторые возможные варианты конфигураций для исходного комплекса: (1) $d_{LS}^4: (xz)^2(yz)^1(xy)^1$; $d_{HS}^4: (xz)^1(yz)^1(xy)^1(x^2 - y^2)^1$; (2) $d_{LS}^5: (xz)^2(yz)^2(xy)^1$; $d_{HS}^5: (xz)^1(yz)^1(xy)^1(x^2 - y^2)^1(z^2)^1$; (3) $d_{LS}^6: (xz)^2(yz)^2(xy)^2$; $d_{HS}^6: (xz)^2(yz)^1(xy)^1(x^2 - y^2)^1(z^2)^1$. С учетом приведенного выше расщепления для групп симметрии C_{4v} и D_{5h} получим, что для d_{LS}^4 протекание реакции замещения энергетически невыгодно ни по одному из механиз-

мов. Для d_{HS}^4 , $d_{\text{LS, HS}}^5$, d_{HS}^6 протекание реакции возможно по обоим механизмам. Для d_{LS}^6 энергетически более выгоден $S_{\text{N}}1$ механизм.

9. Терм 4G_8 расщепляется на термы 4A_1 , 4E , 4T_1 , 4T_2 . Терм 4G_u расщепляется на термы 4A_2 , 4E , 4T_1 , 4T_2 .

10. Группа симметрии $C_{\infty v}$. В потенциал кристаллического поля войдут вклады V_{00} , V_{20} . Потенциал кристаллического поля равен:

$$V_{\text{CF}} = \frac{e(q_1 + q_2)}{a} - A_2 \frac{1}{5} L'_{20}.$$

Заряд в параметре кристаллического поля A_2 равен $q_1 + q_2$. Применение вырожденной теории возмущений на базисе функций 2P терма дает энергии $E_z = e(q_1 + q_2)/a - 2A_2/5$; $E_{x,y} = e(q_1 + q_2)/a - A_2/5$.

11. Задача 2 контрольной работы 1 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Расположение лигандных атомов кислорода соответствует симметрии C_{8v} . Для случая $l = 3$ иона Ce^{3+} в потенциале кристаллического поля будут следующие ненулевые слагаемые $V_{\text{CF}} = V_{00} + V_{20} + V_{40} + V_{60}$. Расчет показывает, что потенциал кристаллического поля равен:

$$V_{\text{CF}} = \frac{8eq}{a} - A_4 \frac{7}{4455} L'_{40} - A_6 \frac{4}{34749} L'_{60}.$$

Все операторы в V_{CF} диагональные, тогда искомая энергия равна:

$$E_{f_{z^3}} = \langle 30 | V_{\text{CF}} | 30 \rangle = \frac{8eq}{a} - \frac{56}{99} A_4 + \frac{1600}{3861} A_6.$$

12. Всего существует два типа полос переноса заряда: (1) металл $\rightarrow$ лиганд, (2) лиганд $\rightarrow$ металл. Они соответствуют (1) переносу электрона с орбиталей металла на свободные орбитали лигандов или (2) переносу электрона с орбиталей лигандов на свободные орбитали металла. Тот или иной тип переходов прежде всего определяется количеством электронов у металла, а также энергетикой и типом орбиталей лигандов. В частности, для комплексов Fe^{3+} наиболее распространены полосы переноса заряда лиганд $\rightarrow$ металл, особенно для комплексов с лигандами, имеющими заполненные σ орбитали. Формально это будет приводить к изменению степени окисления железа до $2+$. Значительно реже, в случае комплексов с лигандами, имеющими низколежащие свободные π^* орбитали, возможны и полосы переноса заряда металл $\rightarrow$ лиганд. Для Fe^{2+} ситуация обратная, так как в данном случае у центрального атома металла на один электрон больше. В таких комплексах доминируют полосы переноса

са заряда металл $\rightarrow$ лиганд, формально приводящие к изменению степени окисления железа до $3+$.

13. Начальная симметрия комплекса соответствует группе симметрии D_{4h} . В потенциал кристаллического поля войдут вклады $V_{00}, V_{20}, V_{40}, V_{44}$. Потенциал кристаллического поля равен:

$$V_1 = \frac{4eq}{a} + A_2 \frac{2}{21} L'_{20} + A_4 \left(\frac{1}{168} L'_{40} + \frac{5}{144} L'_{44} \right).$$

Применение вырожденной теории возмущений на базисе функций 2D терма дает энергии $E_{z^2} = 4eq/a - 4A_2/7 + 3A_4/7$; $E_{xz,yz} = 4eq/a - 2A_2/7 - 2A_4/7$; $E_{xy} = 4eq/a + 4A_2/7 - 16A_4/21$; $E_{x^2-y^2} = 4eq/a + 4A_2/7 + 19A_4/21$. При повороте одной из сторон квадрата (случай 1) симметрия комплекса станет D_{2d} , в потенциал кристаллического поля войдут вклады $V_{00}, V_{20}, V_{22}, V_{40}, V_{42}, V_{44}$. При такой трансформации расстояние до лигандов a не меняется, однако меняется направление главной оси. Далее приведены энергии орбиталей в новой системе координат, где ось z проходит через две стороны квадрата, повернутые относительно друг друга на 90 градусов. Для построения корреляционной диаграммы необходимо заменить ось z на x (или y), чтобы соответствовать начальной системе координат. Потенциал кристаллического поля равен:

$$V_2 = \frac{4eq}{a} - A_2 \frac{1}{21} L'_{20} - A_4 \left(\frac{13}{2016} L'_{40} - \frac{5}{576} L'_{44} \right).$$

Применение вырожденной теории возмущений на базисе функций 2D терма дает энергии $E_{z^2} = 4eq/a + 2A_2/7 - 13A_4/28$; $E_{xz,yz} = 4eq/a + A_2/7 + 13A_4/42$; $E_{xy} = 4eq/a - 2A_2/7 - 2A_4/7$; $E_{x^2-y^2} = 4eq/a - 2A_2/7 + 11A_4/84$. При образовании куба из квадрата (случай 2) заряд лигандов уменьшается в два раза ($q \rightarrow q/2$) и меняется расстояние до лигандов ($a \rightarrow \sqrt{3/2}a$). Симметрия комплекса O_h . Расщепление в кубическом кристаллическом поле включает вклады $V_{00}, V_{20}, V_{40}, V_{44}$ и численно равно удвоенному тетраэдрическому кристаллическому полю:

$$V_3 = \frac{4eq}{a} \sqrt{\frac{2}{3}} - A_4 \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{2}{243} L'_{40} - \frac{5}{243} L'_{44} \right).$$

Применение вырожденной теории возмущений дает энергии d орбиталей: $E_{z^2, x^2-y^2} = 4eq/a \cdot \sqrt{2/3} - 16A_4/27 \cdot \sqrt{2/3}$; $E_{xz,yz,xy} = 4eq/a \cdot \sqrt{2/3} + 32A_4/81 \cdot \sqrt{2/3}$. Используя энергии орбиталей, можно построить корреляционную диаграмму.

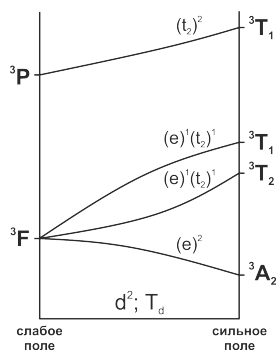
14. В среднем по силе кристаллическом поле расщепляется электронный терм. Основной терм электронной конфигурации $p^2 - ^3P_g$, группа симметрии данного

комплекса D_{3h} . Основной терм расщепится на термы ${}^3A'_2$ и ${}^3E''$. Минимальной энергией будет обладать терм ${}^3E''$. В сильном по силе кристаллическом поле расщепляется электронная конфигурация. Расщепление электронной конфигурации эквивалентно расщеплению основного терма 2P конфигурации p^1 , определяемому кристаллическим полем:

$$V_{CF} = \frac{3eq}{a} + A_2 \frac{3}{10} L'_{20}.$$

Таким образом, в сильном кристаллическом поле возможны следующие электронные конфигурации и соответствующие им термы: (1) $(a''_2)^2, {}^1A'_1$; (2) $(a''_2)^1(e')^1, {}^3, {}^1E''$; (3) $(e')^2, {}^3A'_2, {}^1A'_1, {}^1E'$. Минимальной энергией обладает конфигурация (1), то есть терм ${}^1A'_1$ является основным.

15. Задача 3 контрольной работы 1 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. В предельном случае бесконечно слабого кристаллического поля четной электронной конфигурации $3d^2$ соответствует два триплетных терма ${}^3F, {}^3P$, относительное расположение которых по энергии определяется правилами Гунда. При понижении симметрии со сферической R_3 до тетраэдрической T_d термы ${}^3F, {}^3P$ расщепляются следующим образом: ${}^3F_g \rightarrow {}^3A_2, {}^3T_2, {}^3T_1$; ${}^3P_g \rightarrow {}^3T_1$.



В предельном случае сильного кристаллического поля электронная конфигурация $3d^2$ в тетраэдрическом окружении $(e + t_2)$ соответствует трем возможным электронным конфигурациям: $(e)^2$; $(e)^1(t_2)^1$; $(t_2)^2$. При учете межэлектронного отталкивания этим конфигурациям соответствуют триплетные термы: $(e)^2 \rightarrow {}^3A_2$; $(e)^1(t_2)^1 \rightarrow {}^3T_1, {}^3T_2$; $(t_2)^2 \rightarrow {}^3T_1$. Итоговая корреляционная диаграмма приведена на рисунке. Точная расстановка термов 3T_1 ; 3T_2 по энергии требует дополнительных расчетов. Корреляционная диаграмма аналогична случаю $3d^8$ в поле октаэдра.

16. Задача 4 контрольной работы 1 весеннего семестра 2025/2026 учебного года. Группа симметрии комплекса C_{4v} . Ось z направлена на аксиальный лиганд, оси x и y – на базальные лиганды. В потенциал кристаллического поля войдут вклады $V_{00}, V_{20}, V_{40}, V_{44}$. Потенциал кристаллического поля равен:

$$V_{CF} = \frac{5eq}{a} - A_2 \frac{2}{21} L'_{20} - A_4 \left(\frac{5}{2016} L'_{40} - \frac{5}{576} L'_{44} \right).$$

С учетом приведенных в условии значений $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ и eq/a параметры кристаллического поля равны $A_2 = 1,5$ эВ, $A_4 = 4,8$ эВ. Применение вырожденной теории возмущений на базисе функций 2D терма дает энергии орбиталей: $E_{xy} = 5eq/a - 4A_2/7 - 5A_4/21 = -0,5$ эВ, симметрия b_2 ; $E_{3z^2-r^2} = 5eq/a + 4A_2/7 - 5A_4/28 = 1,5$ эВ, симметрия a_1 ; $E_{x^2-y^2} = 5eq/a - 4A_2/7 + 5A_4/28 = 1,5$ эВ, симметрия b_1 ; $E_{xz, yz} = 5eq/a + 2A_2/7 + 5A_4/42 = 2,5$ эВ, симметрия e . Полная энергия комплекса складывается из энергий заполненных орбиталей, обменного взаимодействия $-J$ для каждой пары сонаправленных спинов и энергии спаривания P для каждой пары электронов на одной орбитали. В высокоспиновом состоянии заполнены все пять орбиталей, 10 пар сонаправленных спинов, спаривания нет. В низкоспиновом состоянии дважды заполнены орбитали b_2 и a_1 , один электрон на орбитали b_1 , 4 пары сонаправленных спинов и 2 пары спаренных электронов. Тогда $E_{HS} = -0,5 + 1,5 + 1,5 + 2 \cdot 2,5 - 10J = 2,5$ эВ; $E_{LS} = -1 + 3 + 1,5 - 4J + 2P = 2,9$ эВ. Высокоспиновое состояние выгоднее.

5.2.3 Электронная спектроскопия

1. Для установления взаимной ориентации бензольных колец в молекуле полистирола необходимо провести измерение угловой зависимости анизотропии флуоресценции при вращении образца вокруг продольной оси нити на угол ϕ . Возбуждение производится линейно поляризованным излучением, направление поляризации фиксировано и перпендикулярно оси нити. При случайном по отношению к главной оси молекулы расположении бензольных колец, анизотропия флуоресценции не будет зависеть от угла ϕ . Нарушение осевой симметрии распределения бензольных колец, например, угловая геометрия взаимного расположения с чередованием 0° и 110° , приведет к модуляции анизотропии при вращении нити.

2. Стандартную схему процессов для вывода уравнения Штерна—Фольмера необходимо расширить путем включения процесса интеркомбинационной конверсии. Для простоты можно считать, что процесс интеркомбинационной конверсии необратим. С получившимся триплетным состоянием могут проходить процессы фосфоресценции, безызлучательной дезактивации и тушения. Квантовый выход фосфоресценции по определению равен $\phi_P = k_P [D_T^*] / I$, где $[D_T^*]$ – стационарная концентрация возбужденного триплетного состояния люминофора, которую можно выразить из кинетических уравнений. Времена флуоресценции и фосфоресценции без тушителя по определению равны:

$$\tau_F^0 = \frac{1}{k_F + k_{RF} + k_{ISC}}; \quad \tau_P^0 = \frac{1}{k_P + k_{RP}}.$$

Тогда зависимость квантового выхода фосфоресценции ϕ_P от концентрации тушителя $[Q]$ имеет вид:

$$\frac{\phi_P^0}{\phi_P} - 1 = k \left(\tau_F^0 + \tau_P^0 \right) [Q] + k^2 \tau_F^0 \tau_P^0 [Q]^2.$$

3. Из геометрии задачи следует, что $\vec{d} \sim (\sin \theta, 0, \cos \theta)$, $\vec{e}_{\parallel} = (0, 0, 1)$, $\vec{e}_{\perp} = (1, 0, 0)$, кроме того $\vec{e}_{EX} = (0, 0, 1)$. Угол θ фиксирован, тогда $P = \cos 2\theta$.

4. Задача 3 контрольной работы 1 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Электронное строение аммиака можно определить по теории МО ЛКАО. Для атома азота в базисе необходимо оставить $2s$ и $2p$ атомные орбитали. В группе C_{3v} они преобразуются по A_1 и A_1 , E неприводимым представлениям, соответственно. Три $1s$ орбитали атомов водорода также преобразуются по A_1 , E . Электронная конфигурация $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2$. Основной терм 1A_1 . Возбужденные

электронные конфигурации (приведены только не полностью заполненные молекулярные орбитали):

- (i) $(1a_1)^1(2e)^1$, термы: $^3, ^1E$, переход $^1A_1 \rightarrow ^1E$;
- (ii) $(1a_1)^1(3a_1)^1$, термы: $^3, ^1A_1$, переход $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$;
- (iii) $(1e)^3(2e)^1$, термы: $^3, ^1E, ^3, ^1A_1, ^3, ^1A_2$, переходы $^1A_1 \rightarrow ^1E, ^1A_1 \rightarrow ^1A_1$;
- (iv) $(1e)^3(3a_1)^1$, термы: $^3, ^1E$, переход $^1A_1 \rightarrow ^1E$;
- (v) $(2a_1)^1(2e)^1$, термы: $^3, ^1E$, переход $^1A_1 \rightarrow ^1E$;
- (vi) $(2a_1)^1(3a_1)^1$, термы: $^3, ^1A_1$, переход $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$.

5. Считаем, что образец представляет собой замороженный раствор некоторого равномерно распределенного по объему люминофора. В этом случае для данной геометрии эксперимента имеем $\vec{d} \sim (\sin \zeta \cos \phi, \sin \zeta \sin \phi, \cos \zeta)$, $\vec{e}_{\parallel} = (0, 0, 1)$, $\vec{e}_{\perp} = (0, 1, 0)$, $\vec{e}_{\text{EX}} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$. После интегрирования по углам ϕ и ζ в пределах от 0 до 2π и от 0 до π , соответственно, можно получить, что степень поляризации равна $P = \cos^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$.

6. Задача 4 контрольной работы 1 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. Используя определение времени жизни возбужденного состояния в отсутствие и присутствии тушителя и учитывая указанную в условии точность измерения, получаем, что $\tau_0/\tau_Q = 1,03 = 1 + \tau_0 k_Q [Q]$. После подстановки концентрации тушителя и k_Q получаем, что $\tau_0 = 2,3$ нс.

7. Теоретический вопрос 3 экзамена весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Расщепление между S_1 и T_1 в ряду молекул (бензол, нафталин, антрацен) будет уменьшаться, поскольку увеличивается область делокализации электронов по π -системе. Энергии состояний S_1 и T_1 отличаются на величину обменного взаимодействия, которое зависит от перекрывания волновых функций взаимодействующих электронов.

8. Рассматриваем только π -систему. Группа симметрии C_{2v} , основной терм 1A_1 . Пусть плоскостью молекулы является плоскость σ_{xz} , тогда переход $S_0 \rightarrow S_1$ поляризован вдоль оси y и возбужденные состояния соответствуют 1B_2 и 3B_2 термам. В группе C_{2v} компоненты аксиального вектора $\vec{R}$ соответствуют $B_2 (R_x)$, $B_1 (R_y)$, $A_2 (R_z)$ неприводимым представлениям. Переход $S_0 \rightarrow T_1$ будет поляризован в плоскости молекулы, а спин-орбитальное взаимодействие может примешать синглетные термы $^1A_1, ^1A_2, ^1B_1$ к 3B_2 терму, частично разрешая переход $S_0 \rightarrow T_1$. В действительности на электронное строение и фотофизику пиридина сильное влияние оказывает неподеленная пара, расположенная на атоме азота.

9. Квантовый выход флуоресценции донора в описанных условиях равен:

$$\phi = \frac{k_F}{k_F + k_R + k_Q[B] + W}, \quad W = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6,$$

где W – определяет константу скорости передачи энергии по ферстеровскому механизму. Используя определение времени флуоресценции $\tau = 1 / (k_F + k_R)$, можно получить, что $\phi_0 / \phi = 1 + \tau W + \tau k_Q [B]$. При фиксированном расстоянии $R = R_0$, $\phi_0 / \phi = 3$ и $\tau = 10$ нс получаем, что $k_Q = 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

10. Наиболее простой способ решения данной задачи заключается в использовании матрицы поворота на угол ϕ вокруг оси x для записи $\vec{d}$. Тогда получается, что $\vec{d} \sim (\cos \theta, \sin \theta \sin \phi, \sin \theta \cos \phi)$, $\vec{e}_{\parallel} = (0, 0, 1)$, $\vec{e}_{\perp} = (1, 0, 0)$, $\vec{e}_{\text{EX}} = (0, 0, 1)$. После интегрирования по углу θ в пределах от 0 до 2π можно получить, что степень поляризации равна: $P = (3 \cos^2 \phi - 1) / (3 \cos^2 \phi + 1)$.

11. В случае равенства квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции безызлучательные процессы отсутствуют, то есть константа скорости $k_R = 0$. Тогда, используя определения τ_F и ϕ_F , можно получить, что $k_{\text{ISC}} = (1 - \phi_F) / \tau_F$. Подстановка численных значений дает $5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

12. Пусть интенсивность обоих возбуждающих источников одинакова, а люминофор распределен равномерно по образцу, тогда $\vec{d} \sim (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, $\vec{e}_{\parallel} = (0, 0, 1)$, $\vec{e}_{\perp} = (0, 1, 0)$. Источники некогерентные, поэтому необходимо складывать интенсивности. По условию задачи $\vec{e}_1 = (0, 1, 0)$, $\vec{e}_2 = (0, 0, 1)$. После интегрирования по углам ϕ и θ в пределах от 0 до 2π и от 0 до π , соответственно, и суммирования интенсивностей люминесценции от двух источников искомая степень поляризации равна $P = 0$.

13. Задача 4 контрольной работы 1 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Обозначим $\tau_{\text{FL}}^{-1} = k_{\text{RF}} + k_{\text{FL}} + k_{\text{ISC}}$, $\tau_{\text{PH}}^{-1} = k_{\text{RP}} + k_{\text{PH}} + k_{\text{RISC}}$. В условиях стационара для полного квантового выхода флуоресценции получим:

$$\phi_{\text{FL}} = \frac{k_{\text{FL}} \tau_{\text{FL}}}{1 - k_{\text{ISC}} k_{\text{RISC}} \tau_{\text{FL}} \tau_{\text{PH}}}.$$

Для квантового выхода задержанной флуоресценции $\phi_{\text{FL}}^{\text{D}}$ используем определение $\phi_{\text{FL}}^{\text{D}} = \phi_{\text{FL}} - \phi_{\text{FL}}^{\text{PROMPT}}$, где $\phi_{\text{FL}}^{\text{PROMPT}} = k_{\text{FL}} \tau_{\text{FL}}$ – квантовый выход «быстрой» флуоресценции при условии $k_{\text{RISC}} [T_1] \rightarrow 0$. Таким образом,

$$\phi_{\text{FL}}^{\text{D}} = k_{\text{FL}} \tau_{\text{FL}} \cdot \frac{k_{\text{ISC}} k_{\text{RISC}} \tau_{\text{FL}} \tau_{\text{PH}}}{1 - k_{\text{ISC}} k_{\text{RISC}} \tau_{\text{FL}} \tau_{\text{PH}}}.$$

При увеличении k_{RISC} произведение $k_{\text{RISC}} \cdot \tau_{\text{PH}}$ будет стремиться к 1. Тогда

$$\phi_{\text{FL}}^D \rightarrow k_{\text{FL}} \tau_{\text{FL}} \cdot \frac{k_{\text{ISC}} \tau_{\text{FL}}}{1 - k_{\text{ISC}} \tau_{\text{FL}}}.$$

Название процесса TADF связано с тем, что обычно триплетные состояния лежат по энергии ниже, чем синглетные, поэтому для обратной интеркомбинационной конверсии им необходимо поглотить немного энергии из окружающей среды, то есть триплетные состояния необходимо «термически» активировать.

14. Теоретический вопрос 4 экзамена весеннего семестра 2024/2025 учебного года. В описанных условиях без диффузии приведенные экспериментальные данные подчиняются уравнению Перрена. Его использование дает радиус тушения $R = 1,3$ нм.

15. Задача 3 контрольной работы 1 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. По определению времени жизни флуоресценции в отсутствие и присутствии тушителя равны, соответственно: $\tau_F^0 = 1/(k_R + k_{\text{FL}})$, $\tau_F = 1/(k_R + k_{\text{FL}} + k_q[Q])$. Таким образом, достаточно просто определить, что $k_q = 3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Статический тушитель не оказывает влияния на время флуоресценции и квантовый выход флуорофора. При этом интенсивность регистрируемой флуоресценции уменьшается, так как уменьшается концентрация доступного для возбуждения флуорофора. Рассматривая реакцию комплексообразования в пределе квазиравновесия и учитывая уравнение массобаланса для F ($[F]_0 = [F] + [Q - F]$), можно определить, что концентрация доступного для возбуждения флуорофора равна $[F] = [F]_0 / (1 + K_S[Q])$. При таком рассмотрении предполагается, что возбуждение F не оказывает существенного влияния на равновесие. Это приближение хорошо выполняется, если интенсивность возбуждающего излучения не очень велика. Считая, что скорость возбуждения определяется как $k_{\text{ABS}}[F]$, можно получить аналог уравнения Штерна—Фольмера для случая одновременного статического и динамического тушения:

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^1F^*]}{dt} &= k_{\text{ABS}}[F] - (k_Q[Q] + k_{\text{FL}} + k_R)[{}^1F^*] = 0; \\ [{}^1F^*] &= \frac{k_{\text{ABS}}[F]}{k_Q[Q] + k_{\text{FL}} + k_R}; \quad \tau_{\text{FL}} = \frac{1}{k_R + k_{\text{FL}}}; \quad [F] = \frac{[F]_0}{1 + K_S[Q]}; \\ \frac{I_0}{I} &= (1 + K_S[Q]) \cdot (1 + \tau_F^0 k_Q[Q]). \end{aligned}$$

Используя последнее уравнение, можно определить, что $K_S = 10,9 \text{ М}^{-1}$.

5.2.4 ИК- и КР-спектроскопии

1. Группа симметрии молекулы D_{4h} . Полное количество частот данной молекулы равно 14, из них 4 частоты можно зарегистрировать с помощью ИК-спектроскопии и 7 частот с помощью КР-спектроскопии. Плоские колебания соответствуют 10 частотам, из них 3 частоты можно зарегистрировать с помощью ИК-спектроскопии и 6 частот с помощью КР-спектроскопии. Деформационные колебания соответствуют 6 частотам, из них 2 частоты можно зарегистрировать с помощью ИК-спектроскопии и 4 частоты с помощью КР-спектроскопии. Симметрия колебаний: $[E_g, 3E_u, 2A_{1g}, A_{2g}, 2B_{2g}, 2B_{1g}, 2B_{2u}, A_{2u}]$.

2. При решении задачи необходимо рассмотреть два частных случая $N = 4k$ и $N = 4k + 2$, где k – целое число. Данные случаи имеют различное количество ядер, расположенных на элементах симметрии молекулы. Анализ показывает, что для $N = 4k$ разница $N_{\text{КР}} - N_{\text{ИК}} = N/4$. Для $N = 4k + 2$ получается, что $N_{\text{КР}} - N_{\text{ИК}} = (N - 2)/4$.

3. Плоский карбонат-ион соответствует группе симметрии D_{3h} , в то время как объемный – C_{3v} . В первом случае спектр комбинационного рассеяния будет содержать 3 частоты, в то время как во втором случае в спектре будет 4 частоты. Таким образом, используя данный спектр можно однозначно установить строение карбонат-иона.

4. Задача 5 контрольной работы 1 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. В группе симметрии $D_{\infty h}$ моды 1 и 2 имеют симметрию Σ_g^+ ; мода 6 – Σ_u^+ . Оставшиеся 4 моды относятся к двум вырожденным колебаниям. Моды 3 и 5 имеют симметрию Π_g ; моды 4 и 7 – Π_u . В инфракрасной спектроскопии можно зарегистрировать только моды с симметрией Σ_u^+ и Π_u , которым будет соответствовать две частоты.

5. Цис-изомер плоской нелинейной молекулы N_2F_2 относится к группе симметрии C_{2v} . Если плоскость xz является плоскостью молекулы, то симметрия колебаний $[3A_1, A_2, 2B_1]$. Все колебания проявятся в КР-спектре.

6. Группа симметрии данной молекулы C_{4v} . Анализ показывает, что для данной молекулы будет всего $N_\Sigma = (6n^3 + 9n^2 + 2n - 32) / 8$ частот. Из них в ИК-спектре можно зарегистрировать $N_{\text{ИК}} = (3n^3 + 6n^2 + 4n - 24) / 8$ частот. Искомое отношение стремится к 0,5 при $N \rightarrow \infty$. При решении задачи возникает необходимость посчитать сумму n первых нечетных чисел, которая равна n^2 .

7. Сульфат-анион SO_4^{2-} имеет симметрию T_d и может координироваться к металлу моно- (C_{3v}) или бидентатным (C_{2v}) образом. Не учитывая колебания $\text{Me} - \text{S}$, для C_{3v} геометрии в ИК-спектре будет 6 частот, соответствующих симметрии $3A_1, 3E$. Для C_{2v} геометрии в ИК-спектре будет 9 частот: $4A_1, A_2, 3B_1, B_2$.

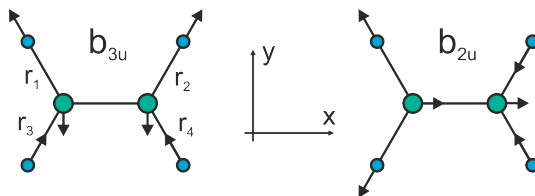
8. Заслоненная конформация этана соответствует группе симметрии D_{3h} , заторможенная конформация – D_{3d} . Анализ показывает, что в первом случае симметрии колебаний [$3A'_1, A''_1, 2A''_2, 3E', 3E''$], в ИК-спектре будет 5 частот. Во втором случае: [$3A_{1g}, A_{1u}, 2A_{2u}, 3E_g, 3E_u$], в ИК-спектре также будет 5 частот. Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии установить, в какой конформации находится молекула этана, не получится.

9. Задача 1 первой пересдачи практической части экзамена весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Группа симметрии T_d . Симметрия валентных колебаний: A_1, T_2 . Симметрия деформационных колебаний: E, T_2 .

10. Задача 5 контрольной работы 1 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. Цис- и транс-изомеры октаэдрического комплекса $[\text{FeCl}_4\text{Br}_2]^{3-}$ обладают различной симметрией. Цис-изомер – C_{2v} , транс-изомер – D_{4h} . У цис-изомера в спектре будет 13 частот: $\Gamma_Q = [6A_1, 2A_2, 3B_1, 4B_2]$. У транс-изомера в спектре будет 5 частот: $\Gamma_Q = [2A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, 2A_{2u}, B_{2u}, 3E_u]$. Таким образом, цис- и транс-изомеры данного комплекса можно различить по количеству частот в ИК-спектре.

11. Задача 4 контрольной работы 1 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Молекула углекислого газа имеет линейное строение, группа симметрии $D_{\infty h}$. Симметрия колебаний $\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Pi_u$. Из них в ИК-спектроскопии наблюдают колебания с симметрией Σ_u^+, Π_u , соответствующие 2 различным частотам. Исходя из описанного в условии спектра, можно предположить, что проба помимо $^{12}\text{CO}_2$ содержит примерно 1% $^{13}\text{CO}_2$. Это соответствует природному содержанию изотопа ^{13}C . Частоты колебаний $^{13}\text{CO}_2$ будут сдвинуты в область меньших волновых чисел в сравнении с $^{12}\text{CO}_2$, что связано с изменением приведенной массы. В качестве оценки можно использовать выражение для двухатомной молекулы $\omega = \sqrt{k_f/\mu}$. При этом в реальной системе в регистрируемых в ИК-спектроскопии колебаниях участвуют все три атома, поэтому выражение для нормальных частот несколько иное. В спектре комбинационного рассеяния будет наблюдаться только одно колебание с симметрией Σ_g^+ . Это колебание не затрагивает углерод, поэтому частоты для молекул $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ будут очень близкими.

12. Задача 2 контрольной работы 1 весеннего семестра 2025/2026 учебного года. Молекула NO_2 относится к группе симметрии C_{2v} . Если плоскость xz является плоскостью молекулы, то симметрия колебаний $2A_1$, B_1 , все 3 частоты можно зарегистрировать в ИК-спектре. Визуализация этих мод не отличается от H_2O : симметричное валентное колебание a_1 , асимметричное валентное колебание b_1 и деформационное колебание a_1 . Димер N_2O_4 имеет плоское строение, группа симметрии D_{2h} , симметрия колебаний $3A_g$, $2B_{1g}$, B_{2g} , A_u , B_{1u} , $2B_{2u}$, $2B_{3u}$. Из них в ИК-спектре можно зарегистрировать только колебания симметрии b_{1u} , b_{2u} , b_{3u} , то есть 5 частот. То есть при димеризации количество частот в ИК-спектре увеличивается с 3 до 5. Нечетные валентные колебания N_2O_4 имеют симметрию b_{2u} и b_{3u} . Используя внутренние координаты r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , направленные вдоль связей $\text{N} - \text{O}$ (нумерация приведена на рисунке), можно определить соответствующие им симметризованные комбинации: для (1) $b_{2u} - (r_1 - r_2 + r_3 - r_4)$, (2) $b_{3u} - (r_1 + r_2 - r_3 - r_4)$. Визуализация этих мод приведена на рисунке. Из закона Бугера—Ламберта—Бера концентрация NO_2 равна $c = D/\epsilon l = 0,02$ моль/л, что при 300 К соответствует парциальному давлению $p_{\text{NO}_2} = cRT = 0,5$ атм. Тогда $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,5$ атм и константа равновесия равна $K_p = p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p_{\text{NO}_2}^2 = 2$ атм $^{-1}$.



5.2.5 Эффект Яна—Теллера

1. Для каждого атома Cl в базисе оставляем одну $2p$ атомную орбиталь, которая участвует в образовании комплекса. Для центрального атома металла в базисе будут $3d$, $4s$ и $4p$ атомные орбитали. В группе симметрии T_d указанные орбитали соответствуют неприводимым представлениям: $4Cl - A_1, T_2$; $Me - E, T_2, A_1, T_2$. Электронная конфигурация комплексов имеет вид $(e)^4(t_2)^n$, где $n = 3, 4, 5$ для ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , соответственно. Основные термы: $^4A_2, ^3T_1, ^3T_2$. Таким образом, эффект Яна—Теллера наблюдается для никелевых и медных тетраэдрических комплексов. К понижению симметрии комплекса приводят колебания E и T_2 в обоих случаях.

2. Линейный эффект Яна—Теллера возможен только для циклических систем, которые являются радикалами, то есть для частных случаев $4k + 1$ и $4k + 3$. Основной терм циклопропенильного радикала $-^2E''$, к искажению геометрии приводит колебание с симметрией E' . Изменение полной электронной энергии при понижении симметрии с D_{3h} до C_{2v} можно определить по теории возмущений. Считая, что две связи в радикале стали на 10% длиннее, изменение полной электронной энергии $\Delta E = 2\beta/30$. Основным термом в группе симметрии C_{2v} будет 2A_1 .

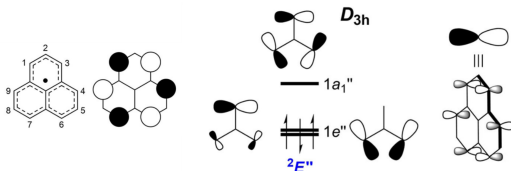
3. Электронное строение обеих молекул можно определить по теории МО ЛКАО. В молекуле CO есть инверсия уровней, электронная конфигурация $(1\pi)^4(1\sigma^+)^2$, терм $^1\Sigma^+$, эффект Яна—Теллера не наблюдается. Для VeH_2 $2p_x$ и $2p_y$ атомные орбитали Ве остаются несвязывающими. Электронная конфигурация $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2$, терм $^1\Sigma_g^+$, эффект Яна—Теллера не наблюдается.

4. Данная хюккелевская система относится к группе симметрии D_{3h} . Симметрия и энергия молекулярных орбиталей: $1a'_1 E_1 = \alpha + 2,41\beta$; $1e' E_{2,3} = \alpha + 0,62\beta$; $2a'_1 E_4 = \alpha - 0,41\beta$; $2e' E_{5,6} = \alpha - 1,62\beta$. Электронная конфигурация системы с 6 электронами: $(1a'_1)^2(1e')^4$, терм $^1A'_1$. Для катион-радикала основным термом будет $^2E'$, что приводит к эффекту Яна—Теллера.

5. Электронное строение CH_4 можно определить по теории МО ЛКАО. В базисе оставляем $2s$ и $2p$ атомные орбитали C и $1s$ орбитали H. В группе T_d указанные орбитали углерода преобразуются по A_1 и T_2 неприводимым представлениям. Симметризованные комбинации АО водородов также соответствуют A_1 и T_2 неприводимым представлениям. Электронная конфигурация CH_4 : $(1a_1)^2(1t_2)^6$, основной терм 1A_1 . Тогда для CH_4^+ основной терм $-^2T_2$, эффект Яна—Теллера будет приводить к искажению тетраэдрической геометрии, например, до C_{3v} .

6. Расщепление в кристаллическом поле октаэдра (t_{2g})(e_g). Заполнение указанных уровней определяется количеством электронов у металла и типом комплекса (высокоспиновый или низкоспиновый). Эффект Яна—Теллера будет наблюдаться у октаэдрических комплексов металлов d^1 , d^2 , d^4 , d^6 , d^7 , d^9 .

7. Задача 3 контрольной работы 2 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Следуя условию задачи, прежде всего необходимо найти вид однократно занятой молекулярной орбитали (орбиталь неспаренного электрона) феналенила. Феналенил является



нечетной альтернантной системой, что позволяет достаточно просто найти искомую орбиталь. Ее вид схематично приведен на рисунке. Молекула Р имеет симметрию D_{3h} . Из трех орбиталей вида орбитали неспаренного электрона феналенила, аналогично π -системе циклопропенильного радикала, можно составить одну однократно вырожденную и одну двухкратно вырожденную комбинации, определяющие вид искомых граничных орбиталей трирадикала Р. Качественный анализ показывает, что симметрии этих комбинаций a_1'' и e'' , причем орбиталь a_1'' лежит выше по энергии, чем орбитали e'' . Основным терм $2E''$. Таким образом, Р подвержен эффекту Яна—Теллера, что приводит к искажению его геометрии до C_{2v} . Электронное строение и схематичный вид граничных орбиталей Р приведены на рисунке.

8. Указанные переходы $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ являются вибронными переходами. Разложение гамильтониана по небольшим ядерным смещениям вдоль нормальных координат Q_i показывает, что к некоторому электронному состоянию ϵ могут примешиваться другие состояния ϵ' . Это может привести к частичному снятию запрета на некоторый электрический дипольный переход $\epsilon \rightarrow \epsilon''$, если переход $\epsilon' \rightarrow \epsilon''$ разрешен. Для анализа вибронного перехода необходимо использовать симметрию электрон-ядерной волновой функции. Для приведенных в условии спектральных переходов $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ одновременно может произойти возбуждение моды с симметрией E_{2g} . Тогда полная симметрия вибронных состояний определяется как $B_{1u} \times E_{2g}$ и $B_{2u} \times E_{2g}$, соответственно. В обоих случаях эта симметрия соответствует E_{1u} неприводимому представлению. Электрический дипольный переход $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ разрешен, поэтому вибронные переходы $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ также разрешены. Дру-

гими словами, эти переходы приобретают интенсивность благодаря связи с E_{2g} колебаниями молекулы.

9. Псевдоэффект Яна—Теллера описывает ситуации, в которых электронные состояния не являются вырожденными, но некоторое возбужденное состояние может смешиваться с основным состоянием. Обычно рассматривается смешение достаточно близких по энергии электронных состояний разной симметрии, которые связаны вибронным взаимодействием. Для смешения двух электронных состояний необходимо, чтобы прямое произведение $\Gamma_i \times \Gamma_Q \times \Gamma_f$ содержало полносимметричное неприводимое представление, где Γ_i и Γ_f соответствуют симметрии основного и возбужденного электронных состояний, а Γ_Q – симметрии колебания. Это следует из анализа матричного элемента поправки к волновой функции основного состояния в рамках теории возмущений, рассматривающей разложение гамильтониана по небольшим ядерным смещениям вдоль нормальных координат Q_i . Если основное электронное состояние молекулы ${}^1\Gamma^{(0)}$, что является типичным для многих молекул, то для псевдоэффекта Яна—Теллера будут значимы колебания, симметрия которых совпадает с симметрией нижнего возбужденного электронного состояния. В этом случае $\Gamma_Q \times \Gamma_f = \Gamma_i = \Gamma^{(0)}$. Дополнительную информацию можно найти в [публикации](#) по данной теме [1].

5.2.6 Вращательная спектроскопия и ее производные

1. Предел канта соответствует максимальной энергии R-ветви. Другими словами, предел канта определяется из условия $d\Delta E_R/dJ = 0$, откуда $J = -1/2 - B'/(B' - B)$, где B' и B – вращательные постоянные для колебательных состояний $\nu = 1$ и $\nu = 0$, соответственно. Подстановка межъядерного расстояния в эту формулу после округления до ближайшего целого числа дает 49.

2. Вращательная постоянная может быть определена, используя разницу в энергии двух соседних вращательных переходов, $B = 6,08114$ ГГц. Момент инерции может быть рассчитан из вращательной постоянной $I = 1,37 \cdot 10^{-45}$ кг·м². Длины связей определяются из системы уравнений, составленной на основе моментов инерции изотопологов $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, посчитанных с помощью приведенных в условии данных.

3. Q-ветвь в спектре отсутствует, так как основной терм $^1\Sigma_g^+$. Энергии полос поглощения P-ветви определяются выражением $h\nu_0 + J[B'(J-1) - B(J+1)]$. Энергии полос поглощения R-ветви $h\nu_0 + (J+1)[B'(J+2) - BJ]$. В этих выражениях ν_0 соответствует фундаментальной частоте колебательного перехода, а J – вращательному квантовому числу. Обычно вращательная постоянная для возбужденного колебательного состояния меньше, чем для основного, поскольку при колебательном возбуждении увеличивается длина связи в молекуле.

4. Группа симметрии D_{4h} , симметрический волчок. Из общих выражений для главных компонент тензора инерции $I_{\parallel}, I_{\perp}$, можно показать, что $A = B/2$.

5. Вращательный спектр состоит из набора эквидистантных линий, то есть данная молекула является линейным ротатором или симметрическим волчком. Приведенные в условии изогнутые молекулы являются асимметрическими волчками. Кроме того, в молекуле не должно быть центра инверсии, чтобы на вращательный спектр не оказывала влияние ядерная спиновая статистика. Кроме того, линейная молекула X–Y–X не имеет дипольного момента, то есть для нее будут характерны только вращательно-колебательные спектры. Таким образом, описанная в условии молекула имеет линейное X–X–Y строение.

6. Основной терм линейной молекулы $\text{BeH}_2 - ^1\Sigma_g^+$. Электронное строение описано в решении задачи 2.5.3. Классификация ядерных спиновых изомеров аналогична таковой для молекулы водорода: $J = 2k, F = 0$; $J = 2k + 1, F = 1$, где F – полный ядерный спин двух водородов, k – положительное целое число.

7. Колебательный спектр углекислого газа состоит из двух полос поглощения, соответствующих валентному (2345 см^{-1}) и деформационному изгибному колебанию (546 см^{-1}). Для валентного колебания Q-ветви наблюдаться не будет, для деформационного колебания должна наблюдаться Q-ветвь. На вращательно-колебательный спектр также оказывает влияние ядерная спиновая статистика, связанная с перестановкой двух ядер кислорода с нулевым ядерным спином. В результате, молекулы углекислого газа в основном колебательном состоянии имеют только четные вращательные уровни, а в возбужденном состоянии $\nu = 1$ только нечетные вращательные уровни. Далее рассмотрим только валентное колебание. В R-ветви наблюдаются переходы $\nu = 0, J = 0 \rightarrow \nu = 1, J = 1$; $\nu = 0, J = 2 \rightarrow \nu = 1, J = 3$ и так далее. Энергии полос поглощения R-ветви определяются выражением $h\nu_0 + (J + 1) [B'(J + 2) - BJ]$, где $J = 0, 2, \dots, \nu_0$ соответствует фундаментальной частоте колебательного перехода, J – вращательному квантовому числу, B и B' – вращательным постоянным основного и возбужденного колебательного состояния. В P-ветви наблюдаются следующие переходы $\nu = 0, J = 2 \rightarrow \nu = 1, J = 1$; $\nu = 0, J = 4 \rightarrow \nu = 1, J = 3$ и так далее. Энергии данных полос поглощения равны $h\nu_0 + J [B'(J - 1) - B(J + 1)]$, где $J = 2, 4, \dots$

8. Молекула ацетилена имеет центр инверсии, поэтому на вращательно-колебательный спектр оказывает влияние ядерная спиновая статистика. В случае обычной молекулы ацетилена ядерная спиновая статистика будет аналогична молекуле водорода. Это приводит к альтернированию интенсивностей соседних полос поглощения в R- и P-ветвях спектра в соотношении 3 к 1 в дополнение к больцмановскому фактору, который в основном определяется кратностью вырождения соответствующих вращательных уровней, см. задачу 2.6.10. Q-ветвь в спектре будет наблюдаться только для деформационных колебаний, так как основной терм $^1\Sigma_g^+$. Энергии полос поглощения P- и R-ветви аналогичны решению задачи 2.6.3. Для ацетилена $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ при анализе ядерной спиновой статистики необходимо также рассматривать перестановку двух ядер ^{13}C . Это приводит к другим статистическим весам ядерных спиновых изомеров, а именно $J = 2k, F_1 = F_2 = 0$ или $F_1 = F_2 = 1$, статистический вес 10/16; $J = 2k + 1, F_1 = 1, F_2 = 0$ или $F_1 = 0, F_2 = 1$, статистический вес 6/16, где F_1 и F_2 – полные ядерные спины двух атомов ^1H и ^{13}C , соответственно, k – положительное целое число. Это будет оказывать влияние на соотношение интенсивностей соседних полос поглощения в R- и P-ветвях спектра.

9. Только четные вращательные уровни могут быть в молекулах с центром инверсии, то есть $^{35}\text{Cl} - \text{O} - ^{35}\text{Cl}$ и $^{37}\text{Cl} - \text{O} - ^{37}\text{Cl}$. Статистический вес данных

изотопологов равен $9/16$ и $1/16$, соответственно. Линейная молекула $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$ имеет электронное строение аналогичное линейной молекуле C_3 , см. задачу 1.6.8. Основной терм $^3\Sigma_g^-$. Тогда только четные вращательные уровни будут у молекул с полным ядерным спином 3 и 1. Их статистический вес $10/16$. Тогда итоговая доля молекул с только четными вращательными уровнями $25/64$.

10. Для линейного ротатора квантовое число $K = 0$, поэтому правила отбора для чисто вращательных рамановских переходов $\Delta J = \pm 2$. Первая линия в спектре будет соответствовать переходу $J = 0 \rightarrow J = 2$, вторая линия переходу $J = 1 \rightarrow J = 3$. На интенсивность линии оказывает влияние (i) больцмановский фактор, (ii) ядерная спиновая статистика. Считаем для простоты, что в отсутствие ядерной спиновой статистики интенсивность линии пропорциональна населенности состояния, из которого происходит переход, а населенность пропорциональна кратности вырождения уровня. Тогда без учета ядерной спиновой статистики вторая линия будет в три раза интенсивнее первой. Далее рассмотрим случай двухатомной молекулы, состоящей из фермионов. Если основной терм данной молекулы $^1\Sigma_g^+$, то статистический вес молекул с вращательными уровнями с четными вращательными квантовыми числами равен $N_{2k} = 1/(2I + 1)$, где I – ядерный спин. Статистический вес молекул с нечетными вращательными уровнями равен $N_{2k+1} = (I + 1)/(2I + 1)$. Тогда отношение интенсивностей первой и второй линий равно $I_1/I_2 = 1/3 \cdot 1/(I + 1)$. Это отношение не равно 1 при любом полуцелом I . Аналогично, если основной терм молекулы $^3\Sigma_g^-$, то $I_1/I_2 = 1/3 \cdot (I + 1)/I$. Это отношение равно 1 при $I = 1/2$.

11. Задача 2 контрольной работы 2 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Расстояние между линиями во вращательном спектре двухатомной молекулы равно $2B$. Тогда вращательная постоянная равна $11,02 \text{ см}^{-1} = 330,6 \text{ ГГц}$. С другой стороны $B = \hbar/4\pi I$, откуда $I = 2,527 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Для двухатомных молекул момент инерции $I = \mu R^2$, μ – приведенная масса. Тогда $R = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Приведенная масса очень близка к 1 а. е. м., поэтому, скорее всего, данная двухатомная молекула состоит из атомов со значительно отличающейся массой, причем один из атомов – это водород. Простым перебором можно показать, что молекула HCl имеет приведенную массу, близкую к заданной в условии.

12. Задача 2 контрольной работы 2 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Расстояние между линиями во вращательном спектре линейного ротатора равно $2B$, где B – вращательная постоянная. Используя частоты ω , равные 90449,25 и 96476,72 МГц, можно получить, что средняя по двум переходам вращательная постоянная $B = 3013,845 \text{ МГц}$. С другой стороны $B = \hbar/4\pi I$, а момент инерции

двухатомной молекулы $I = \mu R^2$, μ – приведенная масса, R – искомая длина связи. Подставляя численные значения: $\mu = 5,883 \cdot 10^{-26}$ кг, $R = 2,17 \cdot 10^{-10}$ м.

13. Задача 2 контрольной работы 2 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. В обоих случаях чисто вращательный спектр будет представлять собой набор эквидистантных линий, с расстоянием между линиями, равным удвоенной вращательной постоянной и относительной интенсивностью, определяемой населенностью вращательных уровней N_J . Она равна $(2J + 1) \exp[-BJ(J + 1)/kT]$ и $(J + 1) \exp[-BJ(J + 1)/kT]$, соответственно, без учета и при учете описанного в условии фактора. Анализ показывает, что максимум указанных величин N_J достигается при $J_{\max} \approx 2,65$ и $J_M \approx 2,41$. Таким образом, максимальной интенсивности будут обладать линии, соответствующие переходам с вращательных уровней $J = 2$ и $J = 3$.

14. Задача 2 контрольной работы 2 весеннего семестра 2025/2026 учебного года. Стоксова область вращательного спектра комбинационного рассеяния содержит переходы $\Delta J = 2$. Для линейного ротатора соседние линии в спектре расположены на расстоянии $4B$ друг от друга, где B – вращательная постоянная, а расстояние от лазерной линии до первой линии спектра равно $6B$. Поскольку приведенные массы H_2 и D_2 отличаются примерно в два раза, их вращательные постоянные также отличаются примерно в два раза. Это позволяет идентифицировать линии приведенного в условии спектра: H_2 – линии 3 ($J = 0 \rightarrow J = 2$), 5 ($1 \rightarrow 3$), 6 ($2 \rightarrow 4$); D_2 – линии 1 ($J = 0 \rightarrow J = 2$), 2 ($1 \rightarrow 3$), 4 ($2 \rightarrow 4$). Далее учитываем ядерную спиновую статистику. Орто-изомеры содержат симметричные относительно перестановки ядерные спиновые функции, пара-изомеры – антисимметричные. Статистические веса: орто- H_2 – 9/12, пара- H_2 – 3/12, орто- D_2 – 8/12, пара- D_2 – 4/12. Тогда с учетом ядерной спиновой статистики и кратности вырождения вращательных уровней для смеси 1 к 1 относительные интенсивности приведенных в условии линий должны быть 8 : 12 : 3 : 40 : 27 : 15. В условии линии H_2 в 3 раза менее интенсивные, то есть процентное содержание водорода и дейтерия в пробе равно 25% и 75%, соответственно. Аналогично можно использовать соотношение интенсивностей первых линий.

5.2.7 ЭПР-спектроскопия

1. Для определения орбитали неспаренного электрона используем электронное строение бензола и вводим метильные группы по теории возмущений. Анализ показывает, что $\psi_{H3} = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$, нумерация центров по порядку. Тогда в катион-радикале дурола будет 12 эквивалентных β -протонов. Спектр ЭПР состоит из 13 линий с расстоянием между линиями, равным a_β и относительными интенсивностями, определяемыми биномиальным распределением.

2. Данный радикал имеет π -систему пентадиенильного радикала. Орбиталь неспаренного электрона имеет вид $\psi_{H3} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 - \phi_3 + \phi_5)$. Таким образом, в данном радикале есть 3 эквивалентных α -протона с $a_\alpha \approx 7,7$ Гс и 2 β -протона с константой СТВ $a_\beta = 45$ Гс. Относительные координаты линий в ЭПР-спектре равны $[-56,55 -48,85 -41,15 -33,45 -11,55 -3,85 \dots]$. Символ «...» означает, что вторая половина спектра расположена симметрично относительно нуля. Относительные интенсивности: $[1\ 3\ 3\ 1\ 2\ 6 \dots]$.

3. Задача 3 контрольной работы 2 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. Спектр ЭПР метильного радикала со 100% содержанием немагнитного изотопа ^{12}C представляет собой 4 линии, расположенных относительно центра спектра следующим образом: $[-34,5 -11,5\ 11,5\ 34,5]$. Соотношение интенсивностей равно $1 : 3 : 3 : 1$. Спектр ЭПР метильного радикала со 100% содержанием магнитного изотопа ^{13}C представляет собой 8 линий, расположенных следующим образом: $[-54,5 -31,5 -14,5 -8,5\ 8,5\ 14,5\ 31,5\ 54,5]$. Соотношение интенсивностей равно $1 : 3 : 1 : 3 : 3 : 1 : 3 : 1$. Нормируя на интегральную интенсивность радикала $^{12}\text{CH}_3$: $1/2 : 3/2 : 1/2 : 3/2 : 3/2 : 1/2 : 3/2 : 1/2$. Таким образом, спектр метильного радикала с произвольным содержанием изотопа ^{13}C содержит все указанные 12 линий. Соотношение интенсивностей между двумя спектрами определяется процентным содержанием изотопа ^{13}C . Если содержание ^{13}C в метильном радикале обозначить x , то с учетом равенства интенсивностей двух приведенных в условии и относящихся к разным радикалам линий, получаем $3x/2 = (1 - x)$, то есть $x = 2/5$. Процентное содержание изотопа ^{13}C в метильном радикале составляет 40%. Итоговый спектр приведен на рисунке. Задача имеет альтернативный ответ: процентное содержание изотопа ^{13}C равно 0.

4. Относительные координаты линий в спектре равны $[-34 -24 -14 -10 \dots]$. Символ «...» означает, что вторая половина спектра расположена симметрично относительно нуля. Соответственные относительные интенсивности линий: $[1\ 1\ 1\ 2\ 2 \dots]$. Замена водорода на дейтерий приведет к изменению константы

СТВ, $a_D \approx a_H/6,5 \approx 3,7$ Гс, а также изменению количества линий в спектре. Относительные координаты линий: $[-17,4 -13,7 -10 -7,4 -6,3 -3,4 -2,6 0 \dots]$. Относительные интенсивности: $[1 2 3 1 2 2 1 3 \dots]$.

5. Ориентация 75% электронных спинов радикала означает, что $N_\alpha/N_\beta = 1/3$. С другой стороны это отношение равно $\exp(-E_\alpha/kT)/\exp(-E_\beta/kT)$. Энергии состояний α и β в магнитном поле B равны $\pm \frac{1}{2}g\beta B$. Расчет показывает, что искомая температура для магнитного поля 1 Тл равна 1,2 К.

6. Выражения для поправки к энергиям и резонансным магнитным полям во втором порядке теории возмущений приведены в ответе к задаче 2.7.10. Используем поправку к резонансному магнитному полю: $\Delta B^{(2)} = -k(F^2 + F - M_F^2)$. Вид спектра ЭПР Н не изменится, но обе линии сдвинутся в область меньших магнитных полей на величину $k/2$. Относительные координаты линий в спектре ЭПР H_2^+ равны $[-255-k; -2k; 0; 255-k]$, относительные интенсивности линий: $[1 1 1 1]$. Относительные координаты линий в спектре ЭПР D равны $[-78,5-k; -2k; 78,5-k]$, относительные интенсивности: $[1 1 1]$. Относительные координаты линий в спектре ЭПР $\cdot\text{CH}_3$ равны $[-34,5-3k/2; -11,5-7k/2; -11,5-k/2; 11,5-7k/2; 11,5-k/2; 34,5-3k/2]$, интенсивности: $[1 1 2 1 2 1]$.

7. При очень низкой температуре на ЭПР-спектр оказывает влияние ядерная спиновая статистика. Считая, что конверсия различных ядерных изомеров прошла полностью, заселяется только состояние с вращательным квантовым числом $J = 0$. Это состояние соответствует только определенным полным ядерным спинам. Анализ ядерной спиновой статистики в D_2^+ показывает, что $J = 2k, F = 2, 0; J = 2k + 1, F = 1$, где F – полный ядерный спин двух атомов дейтерия, k – положительное целое число. Константа СТВ равна $a \approx 39$ Гс. Спектр ЭПР состоит из пяти эквидистантных линий с расстоянием между линиями равным a и относительной интенсивностью $1 : 1 : 2 : 1 : 1$.

8. Выражения для поправки к энергиям и резонансным магнитным полям во втором порядке теории возмущений приведены в ответе к задаче 2.7.10. Используем поправку к резонансному магнитному полю: $\Delta B^{(2)} = -k(F^2 + F - M_F^2)$. Относительные координаты линий в спектре равны: $[-350-7k/2; -250-19k/2; -150-27k/2; -50-31k/2; 50-31k/2; 150-27k/2; 250-19k/2; 350-7k/2]$, интенсивности всех линий одинаковы. Расчет дает $k \approx 0,4$ Гс.

9. Задача 5 контрольной работы 2 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Неспаренный электрон в радикале $\cdot\text{CHD}_2$ имеет СТВ с одним Н с константой равной 23 Гс, а также с двумя D с константой равной примерно 3,5 Гс. Таким

образом, ЭПР-спектр данного радикала состоит из 10 линий с относительными координатами и интенсивностями: $[-18,5 -15 -11,5 -8 -4,5 \dots]; [1 2 3 2 1 \dots]$. Неспаренный электрон в радикале $\cdot\text{CH}_2\text{D}$ имеет СТВ с одним D с константой равной примерно 3,5 Гс, а также с двумя H с константой равной 23 Гс. ЭПР-спектр данного радикала состоит из 9 линий с относительными координатами и интенсивностями: $[-26,5 -23 -19,5 -3,5 0 \dots]; [1 1 1 2 2 \dots]$. Спектр эквимольной смеси данных радикалов представляет собой сумму описанных ЭПР-спектров, взятых с относительными интенсивностями, например, $1 \text{ к } 18/12 = 3/2$. Определить содержание данных радикалов в смеси можно, используя, например, интенсивности крайней и четвертой с краю линии.

10. Задача 3 контрольной

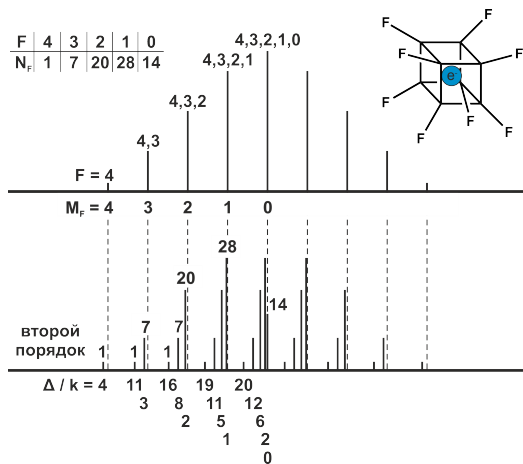
работы 2 весеннего семестра 2023/2024 учебного года.

Поправка к энергии во втором порядке теории возмущений для группы из n эквивалентных ядер равна:

$$\Delta E^{(2)} = \frac{a^2}{2g\beta B} (F^2 + F - M_F^2),$$

где F – полный ядерный спин, M_F – его проекция на направление внешнего магнитного поля, a – константа СТВ. Единицей измерения константы СТВ в выражении является джоуль,

$a' [\text{Гс}] = a [\text{Дж}] / g\beta$, где g – g -фактор свободного электрона. В анион-радикале 8 эквивалентных ядер F. При $h\nu \gg a$, где ν – частота спектрометра, аналогичное выражение справедливо и для поправки к резонансному магнитному полю: $\Delta B^{(2)} = -\frac{a^2}{2g\beta h\nu} (F^2 + F - M_F^2)$. Единицей измерения константы СТВ в этом выражении также является джоуль. Обозначим $a^2 / 2g\beta h\nu = k$. Классифицируем линии спектра ЭПР по F , M_F и рассчитываем поправки. Соотношение интенсивностей, определяемое количеством F , после учета поправки второго порядка считаем из биномиального распределения: $1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1$. Расчетный спектр приведен на рисунке, экспериментальный – в [статье](#) [2].



11. Данная система является нечетной альтернантной, что позволяет достаточно просто найти орбиталь неспаренного электрона. Ее анализ показывает,

что в системе есть две группы эквивалентных ядер. В первой группе 4 ядра со спиновой плотностью $4/22$, во второй группе 6 ядер со спиновой плотностью $1/22$. Часть линий будет перекрываться, итоговое количество линий: 23. Относительные интенсивности: [1 6 15 20 19 25 61 80 66 60 94 120 ...].

12. Гамильтониан H_2^{+} в нулевом внешнем магнитном поле будет иметь вид $\hat{H} = a(\vec{S}, \vec{F})$, где a – константа СТВ, равная 255 Гс, S – электронный спин, F – полный ядерный спин системы, равный 1 или 0. Энергии этого гамильтониана имеют вид $E = \frac{a}{2} [J(J+1) - F(F+1) - S(S+1)]$, где $\vec{J} = \vec{F} + \vec{S}$. Всего будет три уровня энергии: $E_1 = a/2$, $J = 3/2$, $F = 1$; $E_2 = -a$, $J = 1/2$, $F = 1$; $E_3 = 0$, $J = 1/2$, $F = 0$. При очень низкой температуре также необходимо учитывать ядерную спиновую статистику. Аналогично решению задачи 2.7.7 считаем, что заселен только уровень с $J_R = 0$, который соответствует $F = 0$. В рамках электрического дипольного приближения запрещены переходы между всеми полученными уровнями. Разрешены только магнитные дипольные переходы, например, между состояниями с одинаковым F и разными J . Таким образом, при $T \rightarrow 0$ К данный ион-радикал не поглощает электромагнитное излучение. При повышении температуры заселяются состояния с $J_R = 1$, соответствующие $F = 1$. Это приводит к поглощению излучения с длиной волны $3a/2 \approx 28$ см. Наиболее известное проявление этого эффекта – радиолиния нейтрального водорода с длиной волны 21 см.

13. Выражения для поправки к энергиям и резонансным магнитным полям во втором порядке теории возмущений приведены в ответе к задаче 2.7.10. Используем поправку к резонансному магнитному полю: $\Delta B^{(2)} = -k(F^2 + F - M_F^2)$. Относительные координаты линий в спектре ЭПР CF_3 : $[-213-3k/2; -71-7k/2; -71-k/2; 71-7k/2; 71-k/2; 213-3k/2]$, интенсивности: [1 1 2 1 2 1]. В радикале $^{13}CF_3$ две группы эквивалентных ядер. Можно показать, что в этом случае поправки к энергии переходов во втором порядке теории возмущений независимо складываются для каждой группы эквивалентных ядер. Рациональный способ построения спектра заключается в учете расщепления на первой группе эквивалентных ядер, учете поправки второго порядка для этой группы, далее учете расщепления на второй группе эквивалентных ядер и учете поправки второго порядка для этой группы. Это приводит к достаточно громоздкому виду спектра, который не приводится.

14. Задача 1 контрольной работы 2 весеннего семестра 2025/2026 учебного года. Поскольку g -фактор зарегистрированной частицы заметно больше 2,0023, логично предположить, что она содержит атом серы, обладающий значительным

спин-орбитальным взаимодействием. Приведенное в условии соотношение интенсивностей соответствует триплету 1 : 2 : 1 квартетов 1 : 3 : 3 : 1 при кратных константах СТВ и, соответственно, частично совпадающих линиях: [1 3 (3+2) (1+6) (1+6) (3+2) 3 1]. Такое расщепление реализуется в (метилсульфинил)метильном радикале $\cdot\text{CH}_2\text{S(O)CH}_3$, в котором есть две группы эквивалентных протонов: 2H с $a = 0,48$ Гс и 3H с $a = 0,24$ Гс. Сигнал исчез через несколько минут, так как данный радикал обладает малым временем жизни в присутствии растворенного кислорода воздуха, быстро окисляясь до соответствующих пероксильных радикалов или продуктов их рекомбинации.

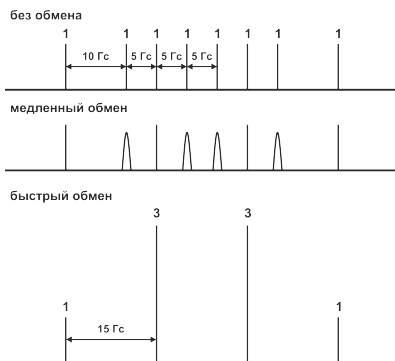
15. Задача 3 практической части экзамена весеннего семестра 2025/2026 учебного года. Сверхтонкая структура обоих спектров обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядрами ^{14}N ($I = 1$). В нитронилнитроксильном радикале неспаренный электрон делокализован по фрагменту $\text{O} - \text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{O}$, оба атома азота эквивалентны, поэтому его спектр состоит из 5 эквидистантных линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 2 : 1, то есть NN соответствует спектр (1). В иминонитроксильном радикале атомы азота неэквивалентны, а спектр (2) представляет собой наложение двух триплетов 1 : 1 : 1 с кратными константами СТВ, $a_1 = 2a_2$: [1 1 (1+1) 1 (1+1) 1 1]. Величину СТВ определяют по расстоянию между соседними линиями: для NN оно равно a_N , для IN – меньшей из констант a_2 , при этом $a_1 = 2a_2$. Ни в одном из спектров не разрешена сверхтонкая структура от протонов нафталина, то есть спиновая плотность на его π -систему практически не переносится. Это означает, что сопряжение между π -системой нафталина и радикальным фрагментом отсутствует: из-за стерических затруднений, создаваемых пери-протоном нафталина и метильными группами, плоскости этих фрагментов близки к ортогональным.

5.2.8 Химический обмен в магнитном резонансе

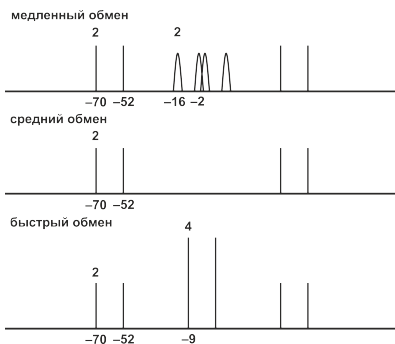
1. В условиях бесконечно медленного обмена спектр будет представлять собой суперпозицию спектров всех парамагнитных продуктов и реагентов. Спектр атома водорода состоит из двух линий одинаковой интенсивности с расстоянием между ними в 510 Гс. Спектр циклической системы H_3 состоит из 4 эквидистантных линий с расстоянием между линиями в 170 Гс и относительной интенсивностью 1 : 3 : 3 : 1. Считая, что константы скорости прямой и обратной реакции одинаковы, относительные координаты итогового спектра для случая бесконечно медленного обмена равны $[-255 -85 85 255]$, относительные интенсивности: $[5 3 3 5]$. Крайние линии в спектре H_3 являются необменивающимися, 1/4 часть крайних линий в спектре H также является необменивающейся. В случае средней скорости обмена можно считать, что спектр будет состоять из 2 линий с расстоянием между ними, равным 510 Гс, и относительными интенсивностями 2 : 2. При бесконечно быстром обмене спектр ЭПР проще всего получить, усредняя спиновую плотность по всем парамагнитным продуктам и реагентам с весами, определяемыми константами скоростей прямой и обратной реакции, и нормируя суммарную интенсивность полученного спектра на суммарную интенсивность спектра для бесконечно медленного обмена. Относительные координаты итогового спектра: $[-255 -170 -85 85 170 255]$, относительные интенсивности: $[2 4 2 2 4 2]$.

2. Задача 4 контрольной работы 2 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. Спектры ЭПР 2,2-диметилциклопентильного радикала, соответствующие указанным трем случаям, приведены на рисунке справа. В случае медленного обмена уширенными схематично изображены обменивающиеся линии, ширина которых будет увеличиваться при росте k_{inv} до момента $k_{inv} \sim \text{СТВ}$. Без обмена относительно центра

спектра линии имеют следующие координаты: $[-22,5 -12,5 -7,5 -2,5 2,5 7,5 12,5 22,5]$. В случае быстрого обмена константы СТВ протонов H_1 и H_2 усредняются. В спектре будет 4 линии, с относительными координатами: $[-22,5 -7,5 7,5 22,5]$. Относительные интенсивности приведены на рисунке.



3. Задача 4 контрольной работы 2 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Спектры, соответствующие разной скорости (предельные случаи медленного, среднего и быстрого обмена) превращения таутомеров винильного радикала, приведены на рисунке справа. Относительные координаты линий приведены в гауссах. Две крайние высокопольные и две симметричные им низко-



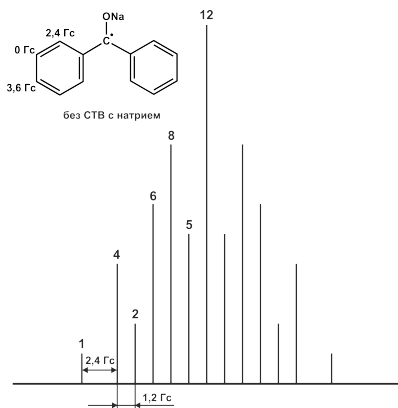
польные линии не меняют свое положение в спектре при превращении одного таутомера в другой, поэтому эти четыре линии не участвуют в обмене. Четыре центральные линии спектра ЭПР являются обменными, поэтому в предельном случае среднего обмена уширяются настолько, что их не удастся зарегистрировать. При дальнейшем увеличении скорости обмена на их месте возникают две обменно суженные линии. Стоит отметить, что в экспериментальном спектре, зарегистрированном в невязком растворителе при 300 К, реализуется случай средней скорости обмена [3].

4. Отличие знаков констант СТВ на ядрах азота приведет к разному положению линий сверхтонкой структуры спектра, соответствующих определенным проекциям ядерных спинов, например, линий, соответствующих проекциям ядер азота: $+1 - 1$; $-1 + 1$ и аналогичных. Первое число соответствует проекции спина ядра азота с константой 30 Гс, второе – с константой +5 или –5 Гс. Это приведет к разному спектру ЭПР в случае бесконечно быстрого обмена. Для бесконечно медленного обмена в случаях (а) и (б) относительно центра спектра линии расположены следующим образом: $[-35 - 30 - 25 - 5 0 \dots]$, относительные интенсивности всех линий равны 1. Символ « $\dots$ » означает, что вторая половина спектра симметрична. В случае бесконечно быстрого обмена относительное положение линий для случая (а): $[-35 - 17,5 0 \dots]$, относительные интенсивности $[1 2 3 \dots]$. Для случая (б): $[-25 - 12,5 0 \dots]$, относительные интенсивности $[1 2 3 \dots]$.

5. Считаем, что линии в спектрах не перекрываются, химический сдвиг аксиальных фторов больше, чем экваториальных. Приводится качественное описание. Спектры ^{19}F ЯМР. Бесконечно медленный обмен: дублет кватрето в области δ_{F_a} , дублет триплетов в области δ_{F_3} . Бесконечно быстрый обмен, случай (1):

дублет с расстоянием между линиями, равным $\bar{J} = (2J_{PF_a} + 3J_{PF_b}) / 5$, и положением $\bar{\delta} = (2\delta_{F_a} + 3\delta_{F_b}) / 5$. Случай (2): синглет в области δ_{F_a} , дублет в области δ_{F_b} с расстоянием между линиями, равным J_{PF_b} . Спектры ^{31}P ЯМР. Бесконечно медленный обмен: триплет кватрето в области δ_P . Бесконечно быстрый обмен, случай (1): секстет в этой же области с расстоянием между линиями, равным $\bar{J}$. Случай (2): кватрет в этой же области с расстоянием между линиями J_{PF_b} .

6. Задача 4 контрольной работы 2 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Спектр ЭПР разбавленного раствора кетила бензофенона натрия, построенный по приведенным в условии константам СТВ, содержит 13 линий и приведен на рисунке справа. Экспериментальный спектр содержит 52 линии, то есть в 4 раза больше. Это может быть проявлением СТВ с ядром ^{23}Na , которое имеет ядерный спин 3/2. При протекании в растворе реакции быстрого обмена по механизму (i) в спектре ЭПР будет 4 линии с соотношением интенсивности 1 : 1 : 1 : 1 и расстоянием между линиями, определяемым константой СТВ с натрием. Неспаренный электрон «прыгает» между молекулами вместе с ядром натрия, поэтому СТВ сохраняется. В случае протекания реакции по механизму (ii) в ЭПР-спектре будет наблюдаться одна линия. Прыжки электронов и ионов натрия некоррелированы. По мотивам [статьи](#) [4].



5.2.9 ЯМР-спектроскопия

1. Во всех случаях приведены примерные значения химических сдвигов в м. д. Считаем, что все ^{13}C ЯМР-спектры получены в условиях подавления спин-спинового взаимодействия с другими магнитными ядрами, то есть все линии синглеты. Спектры ^1H ЯМР: (1) 3,6 (квар, 2H); 2–5 (с, 1H); 1,1 (т, 3H). (2) 10 (с, 1H); 2 (с, 3H). (3) 4 (квар, 2H); 3,8 (с, 3H); 1 (т, 3H). (4) 5–6 (квар, 1H). Спектры ^{13}C ЯМР: (1) 60; 20. (2) 200; 30. (3) 68; 60; 15. (4) 120. Спектры ^{19}F ЯМР: (1-3) в спектре нет линий; (4) –80 (д, 3F).

2. Это 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол.

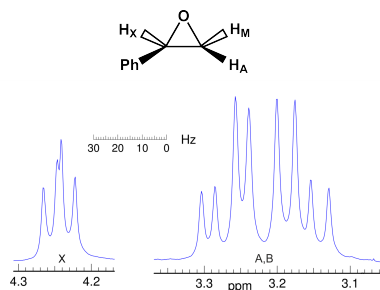
3. (1) 4-н-бутилпиридин; (2) $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

4. Ширину спектра в отсутствие J -взаимодействия определяет параметр δ разницы химических сдвигов двух ядер, который фигурирует в общем решении для АВ системы. Далее, используя общее решение для АВ системы, достаточно легко показать, что $n = (K+J)/(K-J)$, где $K = \sqrt{J^2 + \delta^2}$, а $K+J = \Delta$. Умножая и деля на $K+J$, получаем, что $\Delta/\delta = \sqrt{n}$, где Δ определяет ширину спектра при учете спин-спинового взаимодействия.

5. (1) оксетан (1-оксациклобутан); (2) 1-хлор-3-метилбутан; (3) метиловый эфир 2-бром-2-метил-3-оксобутановой кислоты.

6. Задача 1 контрольной работы 2 весеннего семестра 2024/2025 учебного года. Система A_2X_2 представляет собой две пары магнитно неэквивалентных ядер. Таким образом, ЯМР-спектр такой системы состоит из двух триплетов 1 : 2 : 1 с расстояниями между линиями внутри триплетов, равными J . Один триплет соответствует резонансной частоте

ядер типа А, второй – Х. Система АМХ – это три магнитно неэквивалентных ядра, взаимодействующих между собой с двумя разными константами спин-спинового взаимодействия J_1 и J_2 . Таким образом, ЯМР-спектр такой системы состоит из трех дублетов дублетов. Каждый дублет дублетов центрирован на соответствующей резонансной частоте. Расстояния между линиями внутри дублета дублетов определяются J_1 и J_2 . Молекула 4 соответствует A_2X_2 системе.



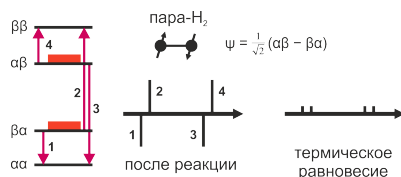
Ядра H и F магнитно неэквивалентные. Молекула 2 соответствует AMX системе, см. рисунок выше. Вращение вокруг C—C связи в эпоксидном фрагменте затруднено, что приводит к трем магнитно неэквивалентным ядрам. Молекулы 1 и 3 не соответствуют ни A_2X_2 , ни AMX системам. Спектр ABX системы зависит от конкретных соотношений между константами спин-спинового взаимодействия и разницы химических сдвигов. Самый простой вариант – это мультиплет, близкий к триплету в области резонанса для ядер X и расщепленная на дублет AB система, которую можно представить как две AB системы, «встроенные» друг в друга, см. рисунок.

7. Теоретический вопрос 1 экзамена весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Протонный ЯМР-спектр HD состоит из трех линий с расстоянием между ними в 43,5 Гц. Дейтонный спектр HD состоит из двух линий с таким же расстоянием между линиями. Константа спин-спинового взаимодействия в молекуле водорода равна $J_{H_2} = J_{HD} \cdot a_H/a_D$. Подстановка значений дает $J_{H_2} \approx 283$ Гц.

8. Теоретический вопрос 1 экзамена весеннего семестра 2022/2023 учебного года. Протяженность спектра ^1H ЯМР данной молекулы равна 5000 Гц, что следует из определения химического сдвига. Увеличение частоты ЯМР-спектрометра означает увеличение статического магнитного поля B_0 в спектрометре. Чем выше магнитное поле, тем больше ядер с близкими химическими сдвигами можно рассматривать как AX систему. Для ^{13}C ЯМР резонансная частота будет равна $500 \cdot g_H/g_C \approx 126$ МГц. Тогда протяженность спектра из двух линий с химическими сдвигами 0 и 10 м. д. равна 1260 Гц.

9. Это 1,4-диоксан.

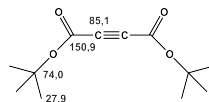
10. Задача 5 контрольной работы 2 весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Согласно ядерной спиновой статистике пара-водород находится в синглетном состоянии с волновой функцией $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$. Таким образом, в результате дан-



ной реакции будет получаться поляризованная AX-система, в которой будут населены только состояния $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$. В результате, спектр ^1H ЯМР, полученный непосредственно после завершения присоединения пара-водорода, будет иметь повышенную интенсивность и форму, изображенную на рисунке. Такой тип эксперимента называется PASADENA (parahydrogen and synthesis allow

dramatically enhanced nuclear alignment) [5]. В дальнейшем спиновая система начнет релаксировать к своему равновесному состоянию. После полной релаксации спектр будет соответствовать классической АХ-системе, абсолютные интенсивности линий существенно уменьшатся.

11. Задача 5 контрольной работы 2 весеннего семестра 2022/2023 учебного года. Строение соединения, а также химические сдвиги ^{13}C приведены на рисунке. Изомер данного соединения с перевернутой сложноэфирной группой будет иметь химический сдвиг указанного на рисунке четвертичного углерода в области 30–50 м. д., поскольку он не будет связан с атомом кислорода.



12. Это [18]аннулен. Протоны «внутри» цикла имеют отрицательные значения химического сдвига, «снаружи» цикла – положительные.

Список литературы

- (1) Pearson, R. G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1983**, 103, 25—34.
- (2) Sugiyama, M.; Akiyama, M.; Yonezawa, Y.; Komaguchi, K.; Higashi, M.; Nozaki, K.; Okazoe, T. *Science* **2022**, 377, 756—759.
- (3) Fessenden, R. W.; Schuler, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 2147—2195.
- (4) Adam, F.; Weissman, S. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1518—1519.
- (5) Bowers, C. R.; Weitekamp, D. P. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 5541—5542.
- (6) Atkins, P.; Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*, 5th; Oxford University Press: Oxford, 2010.
- (7) Плюснин, В., Курс "Строение вещества". Сборник задач с решениями; Издательство НГУ: Новосибирск, 2011.
- (8) Стась, Д.; Плюснин, В., *Квантовая механика молекул. Часть 1. Атом*; Издательство НГУ: Новосибирск, 2008.
- (9) Стась, Д.; Плюснин, В., *Квантовая механика молекул. Часть 2. Простые молекулярные системы*; Издательство НГУ: Новосибирск, 2013.
- (10) Бажин, Н.; Войтюк, А., *Задачи по строению вещества*; Издательство НГУ: Новосибирск, 1979.