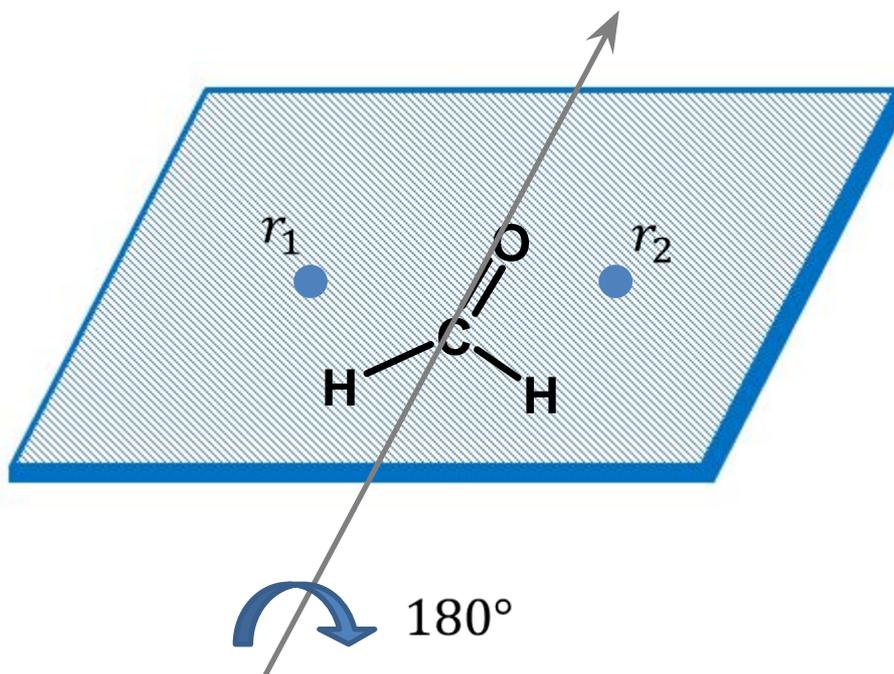


# Симметрия молекулярных систем

## Определение симметрии

Симметрия любого объекта определяется совокупностью поворотов и отражений, которые совмещают данный объект с самим собой.



$r_1$  и  $r_2$  - эквивалентные точки



$$\Psi^2(r_1) = \Psi^2(r_2)$$



$$\Psi(r_1) = \pm\Psi(r_2)$$

**Таким образом понятие симметрии можно распространить на волновые функции (молекулярные орбитали) и использовать для классификации электронных состояний**

# Определение симметрии

Количественно симметрия характеризуется:

- ❑ *Элементами симметрии*
- ❑ *Операциями симметрии*



**Операции симметрии** - это действие над объектом (молекулой), приводящее его к совмещению с самим собой.

Операции симметрии возможны только при наличии у объекта элементов симметрии.

**Элементы симметрии** - это вспомогательные геометрические образы (точки, линии или плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия объекта.

Каждому элементу симметрии соответствует своя операция. Для молекул возможны всего 5-ть типов элементов симметрии и 5-ть типов операций.

# Элементы и операции симметрии

**Элемент симметрии:** Ось симметрии  $n$ -го порядка

**Операция симметрии:** Поворот вокруг оси  $n$ -го

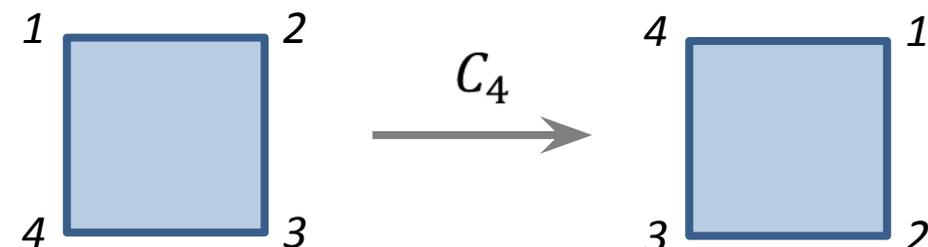
**порядка**

Обозначени

$C_n$

e

Это такая ось, при повороте вокруг которой на угол  $360^\circ$  объект совмещается сам с собой  $n$  раз.

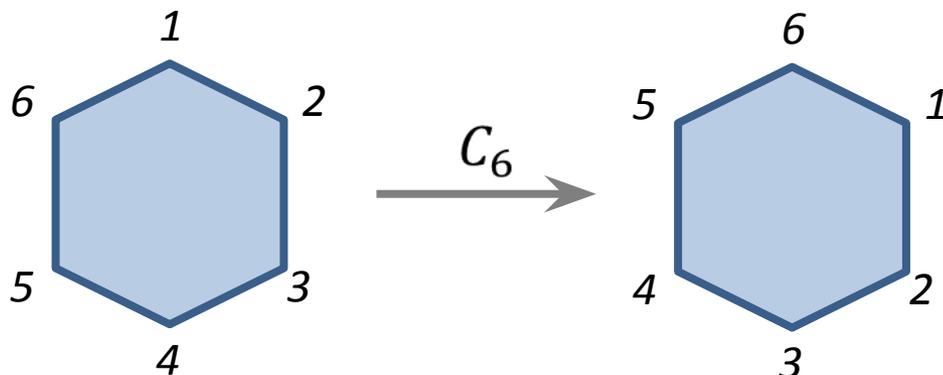


$360^\circ/n$  – **элементарный угол поворота.**

**Главная ось симметрии** – ось с наибольшим значением  $n$ .

$C_3^+$  или  $C_3$  – вращение по часовой стрелке ;

$C_3^-$  – вращение против часовой стрелки



**Элемент симметрии:** Ось симметрии  $n$ -го порядка

**Операция симметрии:** Поворот вокруг оси  $n$ -го

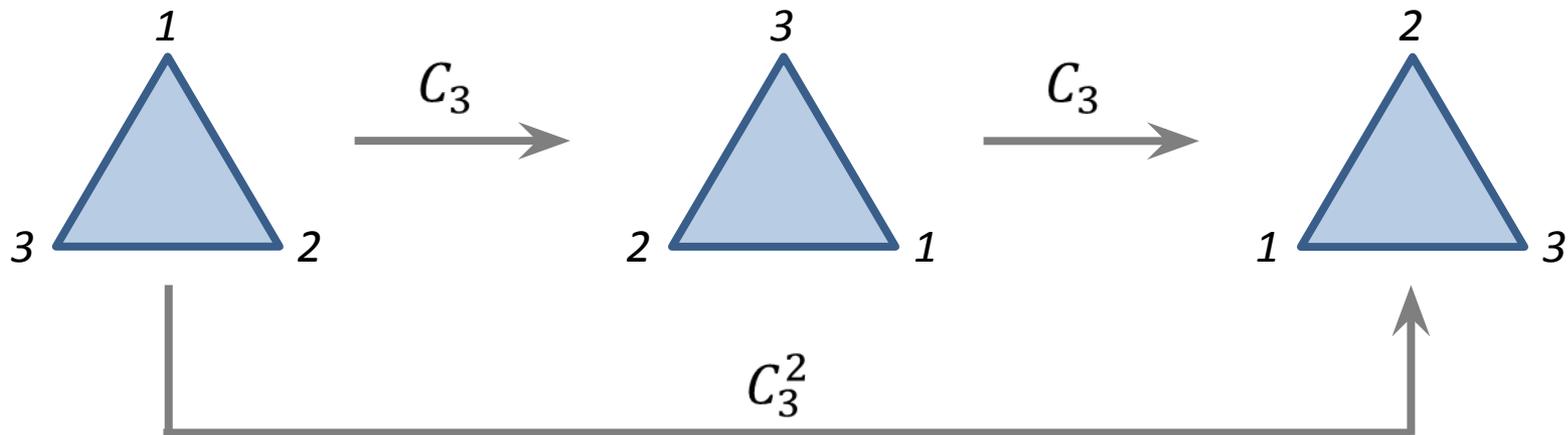
**порядка**

Обозначени

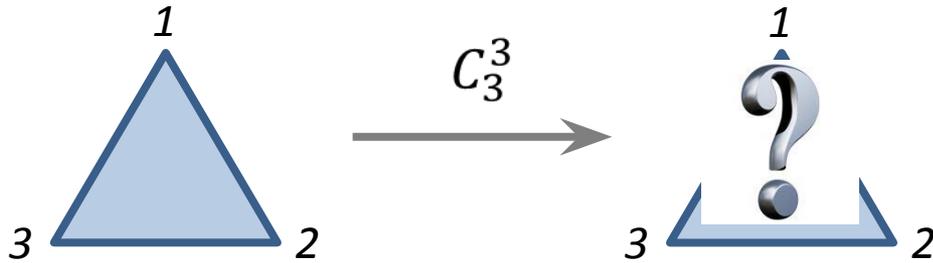
e



Один элемент симметрии может давать более, чем одну операцию.



Общее обозначение –  $C_n^k$ , где  $k$  – число совмещений на элементарный угол поворота



**Элемент симметрии:** Идентичность (Единичный элемент)

**Операция симметрии:** Тожественное  
Обозначени  $E$   
преобразование

$$C_n^n \equiv E$$

## Элемент симметрии: Плоскость симметрии

## Операция симметрии: Отражение в плоскости

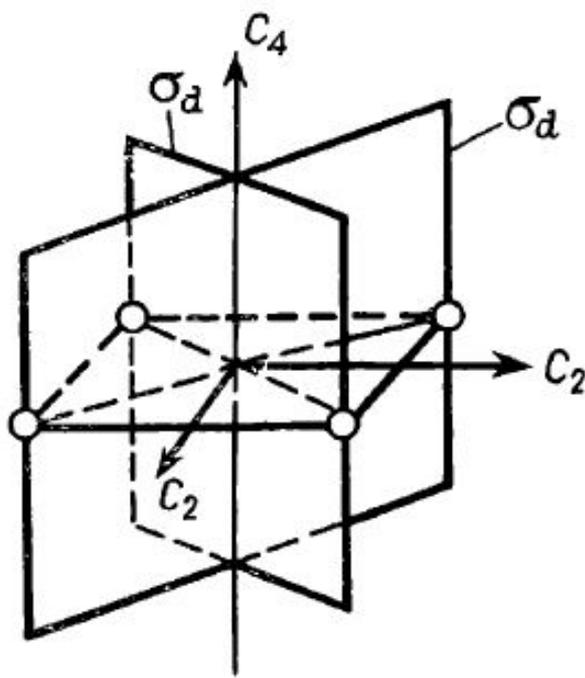
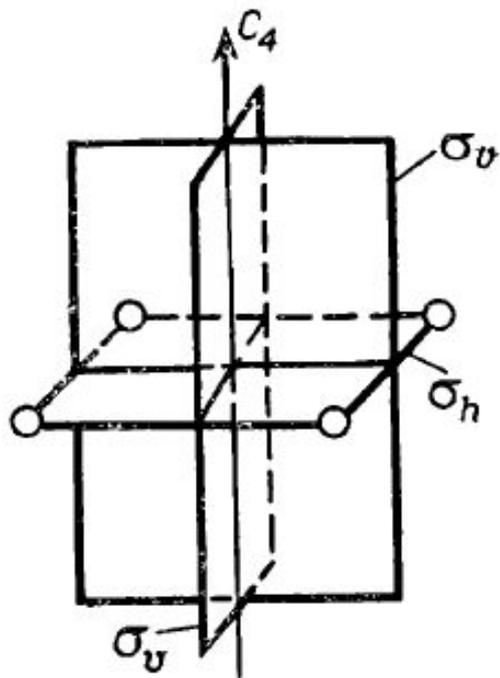
### симметрии

Обозначени

e

$\sigma$

Это плоскость, рассекающая тело на две части, являющиеся зеркальным отражением друг друга



$\sigma_h$  — отражение в плоскости, перпендикулярной главной оси  $C_n$  (*h - horizontal*)

$\sigma_v$  — отражение в плоскости, содержащей главную ось  $C_n$  (*v - vertical*)

$\sigma_d$  — отражение в плоскости, содержащей главную ось  $C_n$  и проходящую через биссектрису угла между двумя осями  $C_2$ , перпендикулярными главной оси (*d - dihedral*).

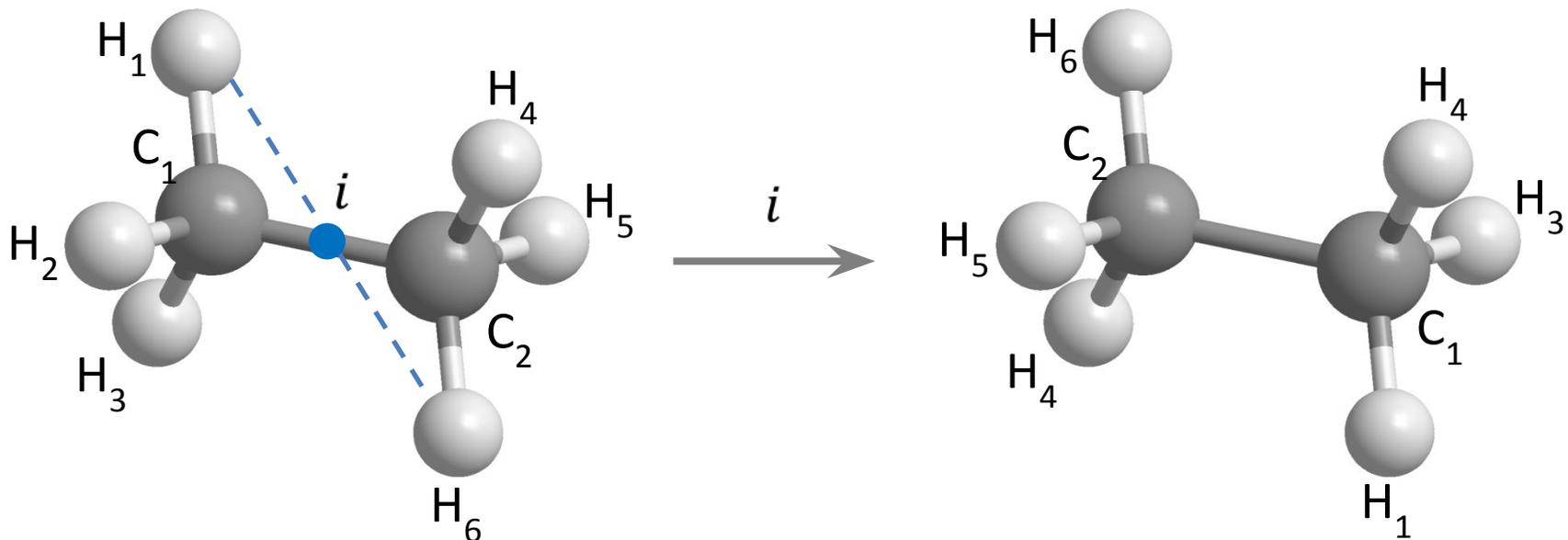
# Элемент симметрии: Центр симметрии (Центр Инверсии)

## Операция симметрии: Инверсия относительно

Обозначени  
центра  
e

*i*

При наличии центра симметрии молекулярная система совмещается сама с собой при инверсии всех ее точек в начале координат, т.е. при замене  $[x, y, z]$  на  $[-x, -y, -z]$



# Элемент симметрии: Зеркально-поворотная ось $n$ -го порядка

## Операция симметрии: Операция несобственного вращения

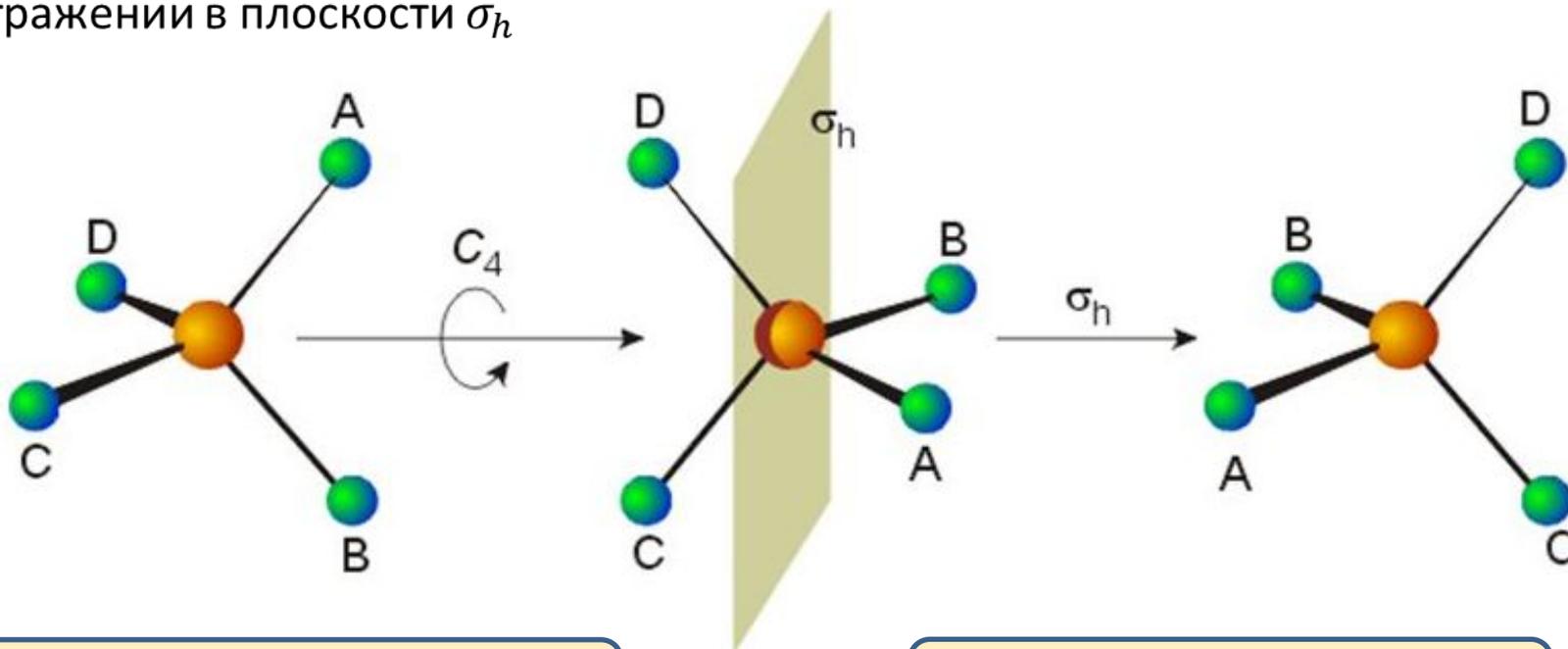
Обозначение

$S_n$

e

(зеркальный поворот)

Зеркальный поворот заключается в последовательном вращении вокруг  $C_n$  и отражении в плоскости  $\sigma_h$

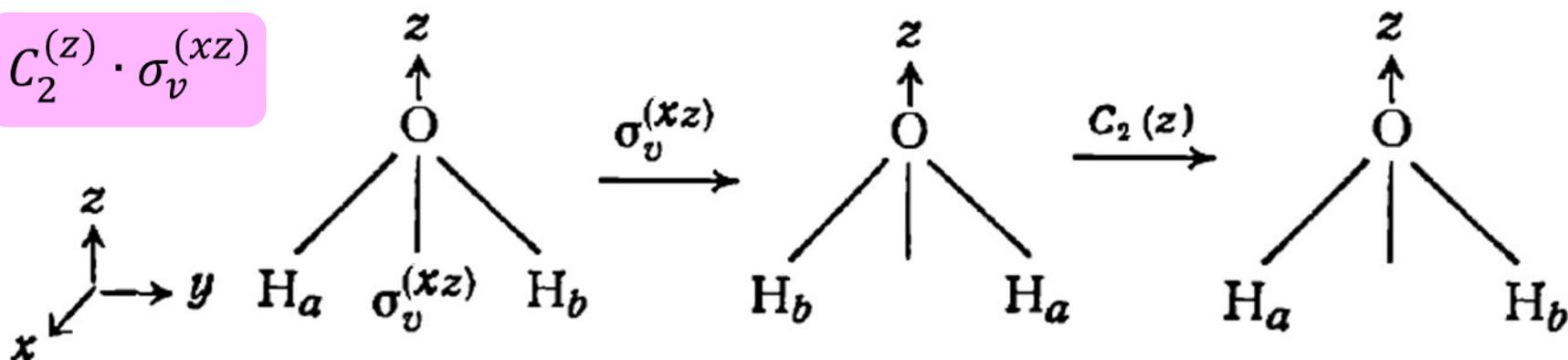


$$S_1 \equiv \sigma_h \quad S_2 \equiv i$$

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$$

## «Произведение» операций симметрии

Вообще запись операций симметрии в виде умножения надо понимать так: сначала требуется выполнить одну операцию – именно ту, обозначение которой в «произведении» находится справа, а затем вторую. Рассмотрим это на примере молекулы воды.

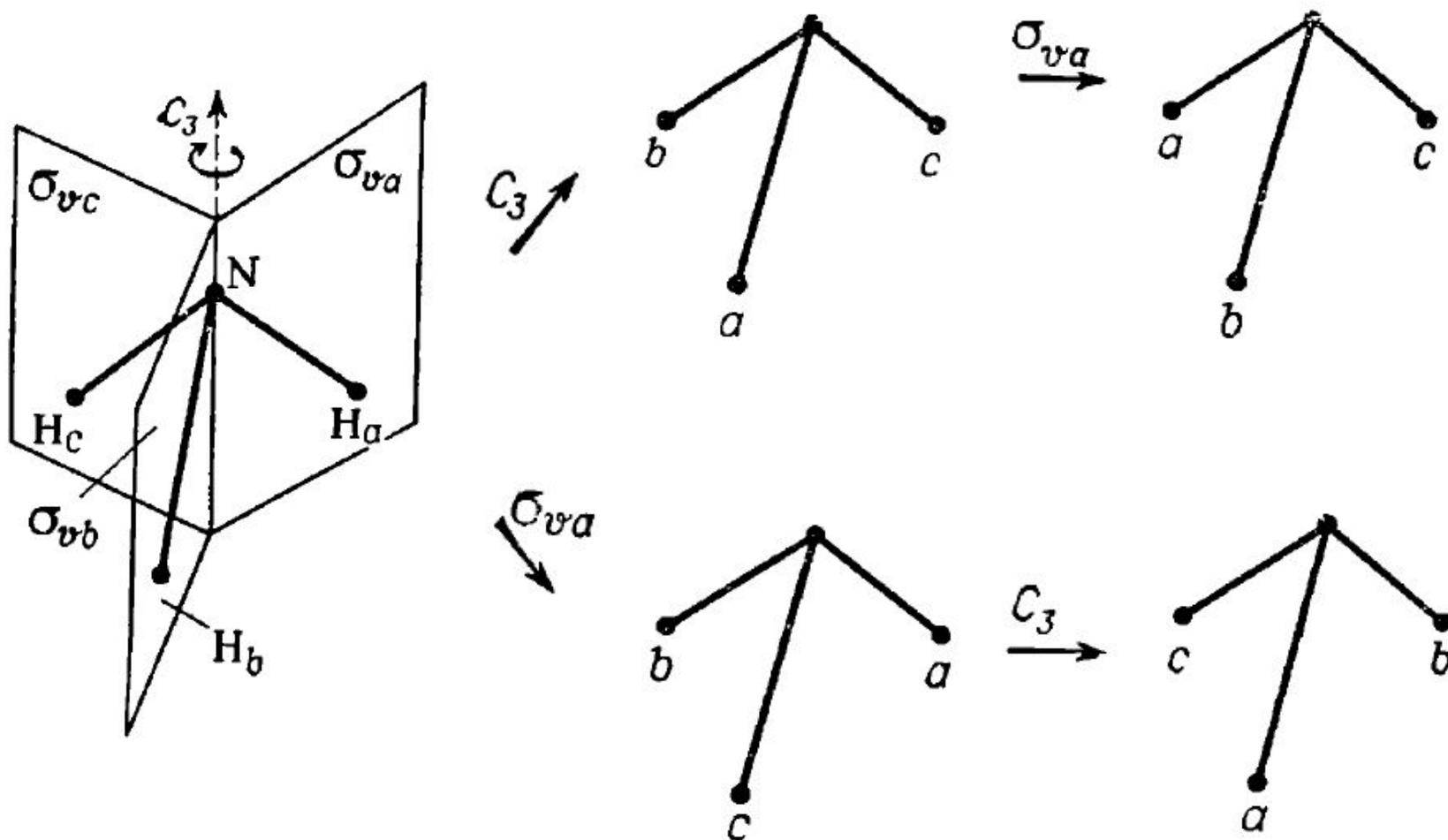


$$C_2^{(z)} \cdot \sigma_v^{(xz)} = \sigma_v^{(yz)}$$

**Таким образом, произведение двух последовательных операций может быть выражено в виде одной другой операции симметрии.**

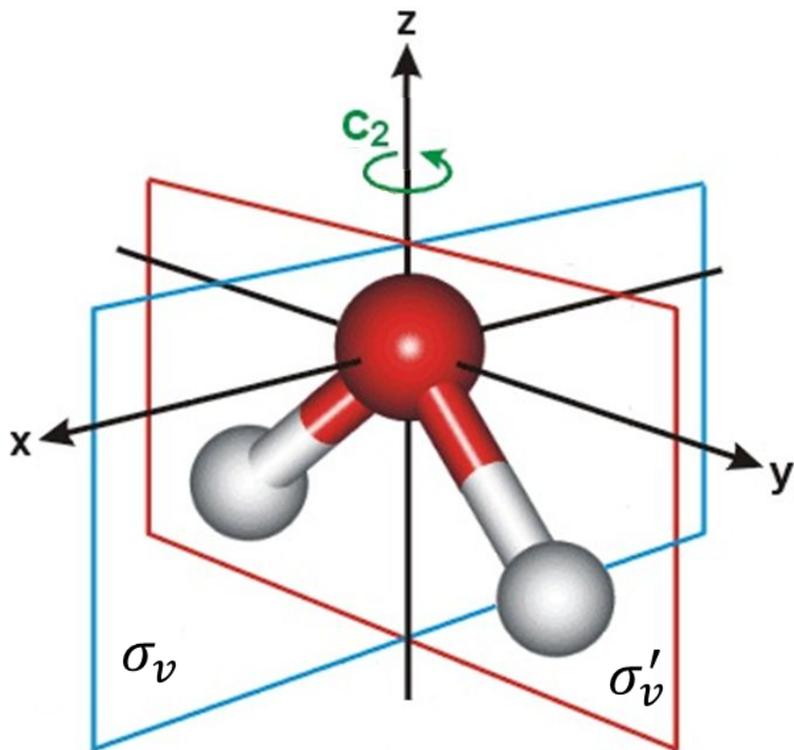
## «Произведение» операций симметрии

Порядок выполнения операций симметрии очень важен. От перестановки «множителей» результат – «произведение» – иногда меняется.



# Комбинация операций симметрии как группа

Произвольно взятая молекула обладает определенным набором операций/элементов симметрии. Оказывается, что этот набор представляет собой группу.

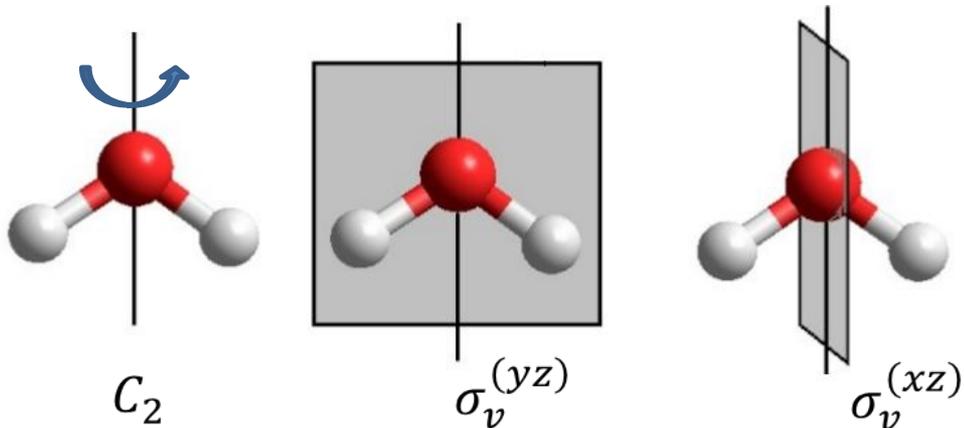


**Таблица группового умножения**

Первый множитель	Второй множитель			
	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

# **Математическое представление операций симметрии**

## Операции симметрии в точечной группе $C_{2v}$

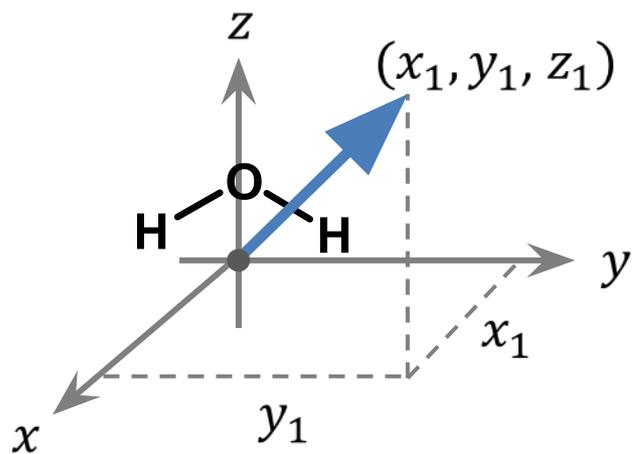


### Молекула $H_2O$

Точечная группа  $C_{2v}$ .

Элементы симметрии:

$$E, C_2, \sigma_v^{(yz)}, \sigma_v^{(xz)}$$



$$(x_1, y_1, z_1) \xrightarrow{E} (x_2, y_2, z_2)$$

$$x_2 = 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$y_2 = 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$z_2 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 1 \cdot z_1$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

**Матрица  
преобразования**

**Базис  
преобразования**

Полное название матрицы

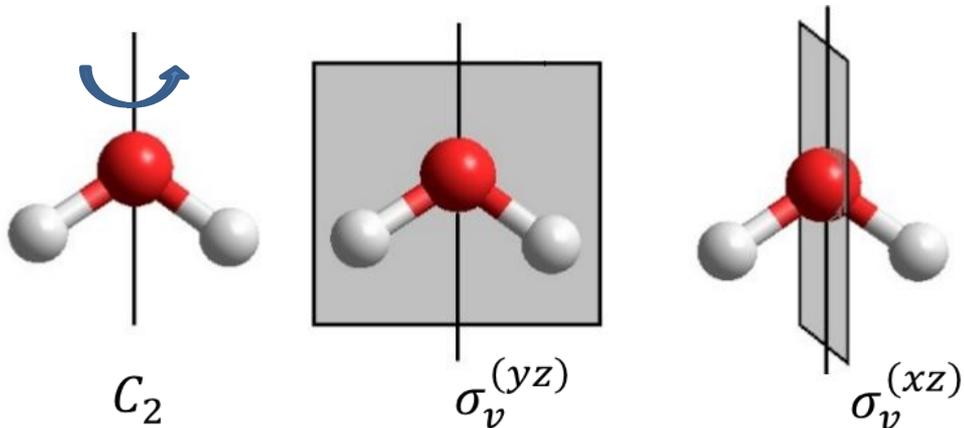
преобразования:

**Представление**

**операции симметрии в данном базисе.**

Матрицы преобразования всегда  
квадратные и имеют размерность равную  
числу элементов базиса.

## Операции симметрии в точечной группе $C_{2v}$

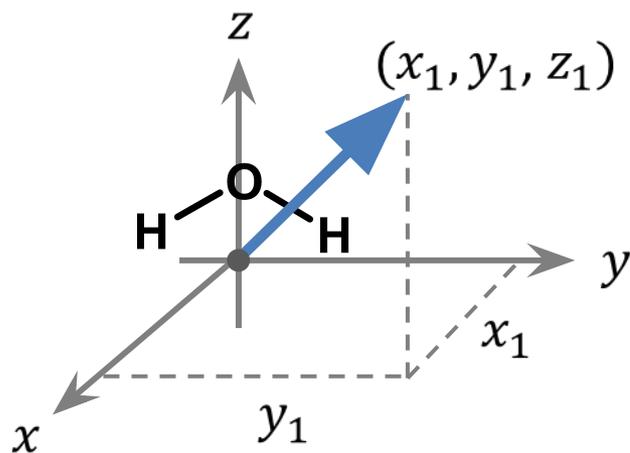


### Молекула $H_2O$

Точечная группа  $C_{2v}$ .

Элементы симметрии:

$$E, C_2, \sigma_v^{(yz)}, \sigma_v^{(xz)}$$



$$(x_1, y_1, z_1) \xrightarrow{C_2} (x_2, y_2, z_2)$$

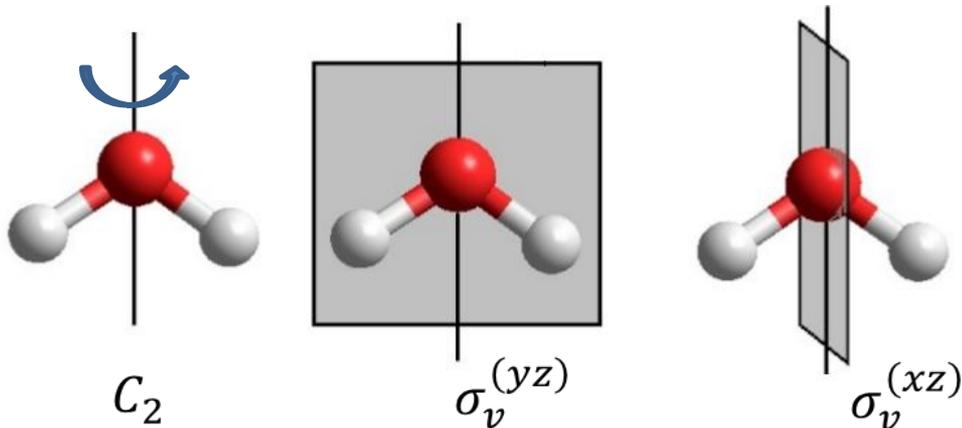
$$x_2 = -1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$y_2 = 0 \cdot x_1 + (-1) \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$z_2 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 1 \cdot z_1$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

# Операции симметрии в точечной группе $C_{2v}$

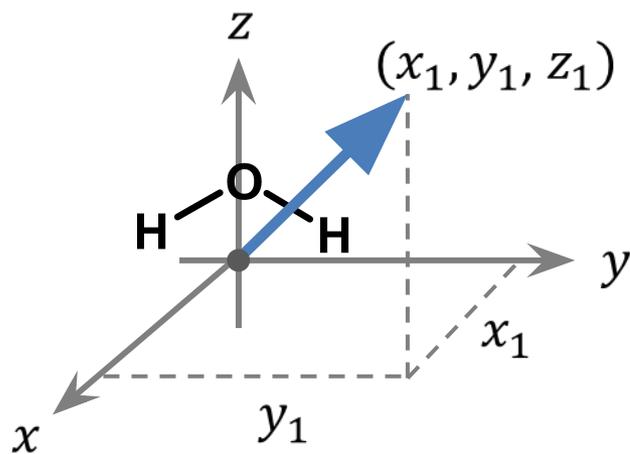


## Молекула $H_2O$

Точечная группа  $C_{2v}$ .

Элементы симметрии:

$$E, C_2, \sigma_v^{(yz)}, \sigma_v^{(xz)}$$



$$(x_1, y_1, z_1) \xrightarrow{\sigma_v^{(yz)}} (x_2, y_2, z_2)$$

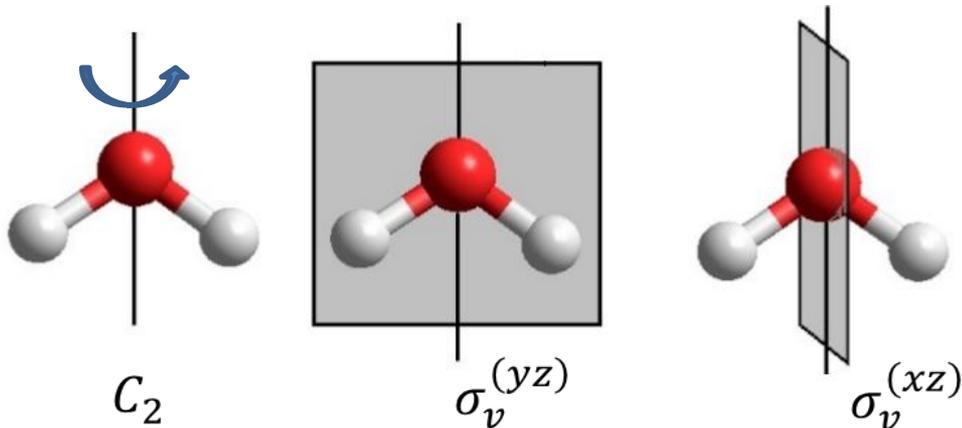
$$x_2 = -1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$y_2 = 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$z_2 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 1 \cdot z_1$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

## Операции симметрии в точечной группе $C_{2v}$

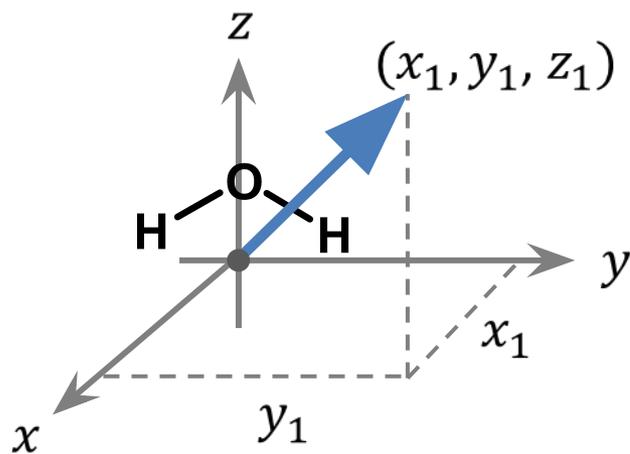


### Молекула $H_2O$

Точечная группа  $C_{2v}$ .

Элементы симметрии:

$$E, C_2, \sigma_v^{(yz)}, \sigma_v^{(xz)}$$



$$(x_1, y_1, z_1) \xrightarrow{\sigma_v^{(xz)}} (x_2, y_2, z_2)$$

$$x_2 = 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$y_2 = 0 \cdot x_1 + (-1) \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$z_2 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 1 \cdot z_1$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

## Операции симметрии в точечной группе $C_{2v}$

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

**Представление точечной группы  $C_{2v}$  в базисе координат**

Набор матриц, действия которых на базис из данных функций совпадает с действием элементов симметрии на этот же базис называется **представлением точечной группы симметрии** в данном базисе.

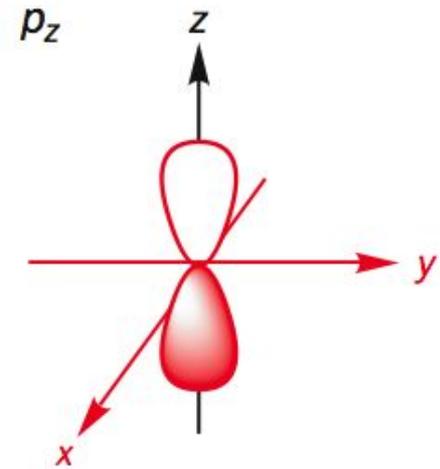
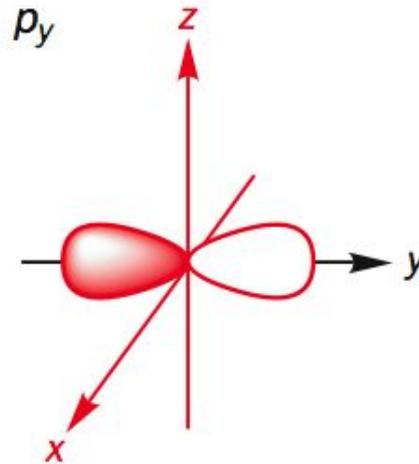
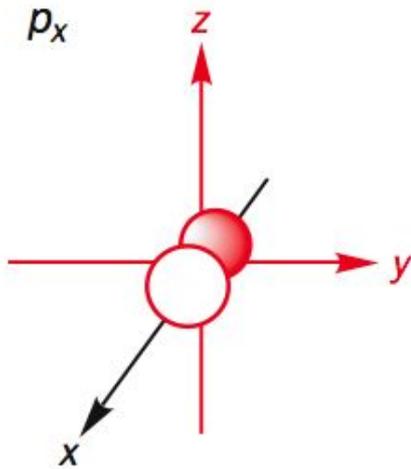
$$C_2 \cdot \sigma_v^{(yz)} = ?$$

**Решени**

**е:**  
1. Геометрический  
путь  
2. Использование  
матриц

$$C_2 \cdot \sigma_v^{(yz)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_v^{(xz)}$$

## Базис из 2p-функций в точечной группе $C_{2v}$



$$(p_x, p_y, p_z) \xrightarrow{C_2} (p'_x, p'_y, p'_z)$$

$$(p_x, p_y, p_z) \xrightarrow{\sigma_v^{(xz)}} (p'_x, p'_y, p'_z)$$

$$p'_x = -p_x = -1 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 0 \cdot p_z$$

$$p'_y = -p_y = 0 \cdot p_x + (-1) \cdot p_y + 0 \cdot p_z$$

$$p'_z = p_z = 0 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 1 \cdot p_z$$

$$\begin{pmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

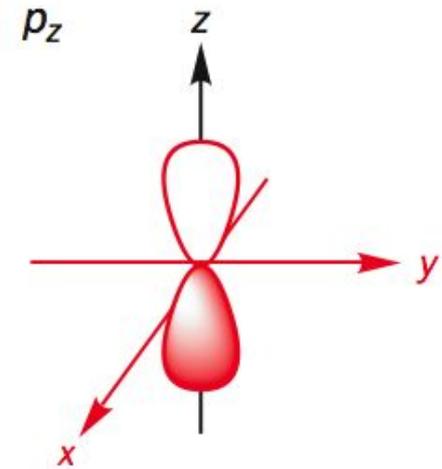
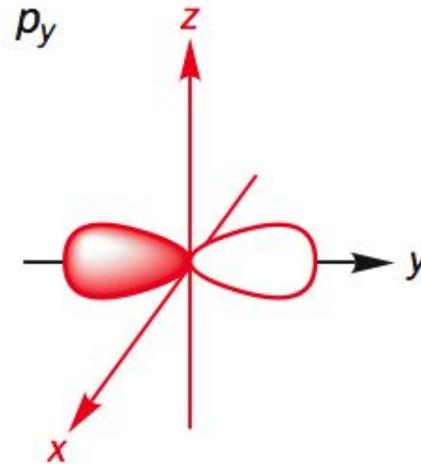
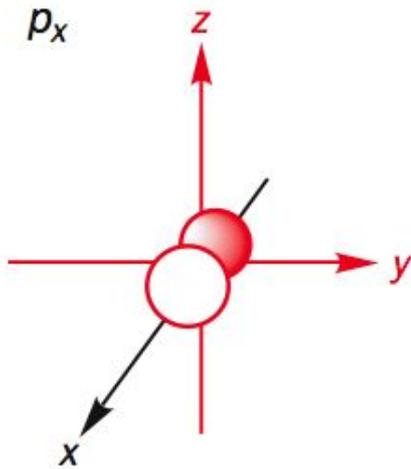
$$p'_x = p_x = 1 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 0 \cdot p_z$$

$$p'_y = -p_y = 0 \cdot p_x + (-1) \cdot p_y + 0 \cdot p_z$$

$$p'_z = p_z = 0 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 1 \cdot p_z$$

$$\begin{pmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

## Базис из $2p$ -функций в точечной группе $C_{2v}$



$E$

$C_2$

$\sigma_v^{(yz)}$

$\sigma_v^{(xz)}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

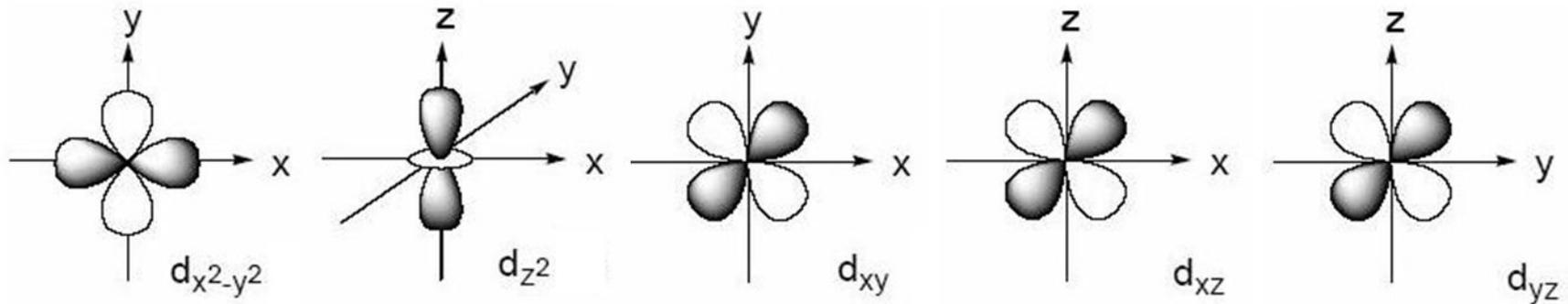
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Представление точечной группы  $C_{2v}$  в базисе  $2p$ -функций

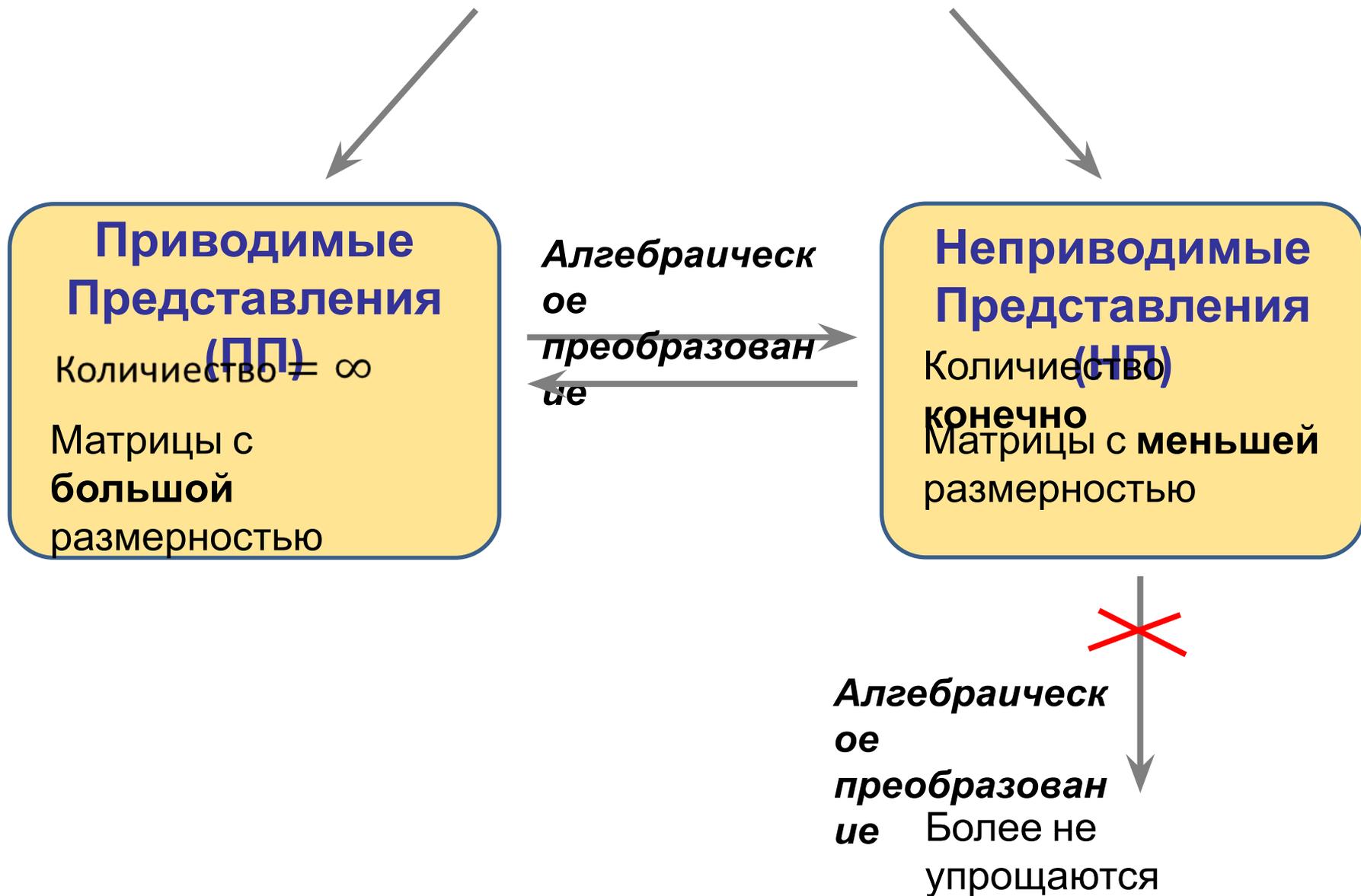
## Базис из 3d-функций в точечной группе $C_{2v}$



$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Представление точечной группы  $C_{2v}$  в базисе 3d-функций

# Представления точечной группы



# Понятие неприводимого представления (НП)

Пусть имеется базис из  $N$  функций:

$$\Psi_1(x, y, z), \Psi_2(x, y, z), \Psi_3(x, y, z), \dots \Psi_i(x, y, z), \dots \Psi_N(x, y, z)$$

$$\Psi_i(x, y, z) \xrightarrow[\mathbf{A}]{\text{Преобразование симметрии}} \Psi'_i(x, y, z)$$

$$\Psi'_1 = C_{11}\Psi_1 + C_{12}\Psi_2 + C_{13}\Psi_3 + \dots + C_{1i}\Psi_i + \dots + C_{1N}\Psi_N$$

$$\Psi'_2 = C_{21}\Psi_1 + C_{22}\Psi_2 + C_{23}\Psi_3 + \dots + C_{2i}\Psi_i + \dots + C_{2N}\Psi_N$$

$$\Psi'_3 = C_{31}\Psi_1 + C_{32}\Psi_2 + C_{33}\Psi_3 + \dots + C_{3i}\Psi_i + \dots + C_{3N}\Psi_N$$

... ..

$$\Psi'_i = C_{i1}\Psi_1 + C_{i2}\Psi_2 + C_{i3}\Psi_3 + \dots + C_{ii}\Psi_i + \dots + C_{iN}\Psi_N$$

... ..

$$\Psi'_N = C_{N1}\Psi_1 + C_{N2}\Psi_2 + C_{N3}\Psi_3 + \dots + C_{Ni}\Psi_i + \dots + C_{NN}\Psi_N$$

# Понятие неприводимого представления (НП)

## представления (НП)

$$\begin{pmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \\ \Psi'_3 \\ \Psi'_4 \\ \Psi'_5 \\ \Psi'_6 \\ \Psi'_7 \\ \dots \\ \Psi'_i \\ \dots \\ \Psi'_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & C_{17} & \dots & C_{1i} & \dots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & C_{27} & \dots & C_{2i} & \dots & C_{2N} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & C_{37} & \dots & C_{3i} & \dots & C_{3N} \\ \dots & \dots \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & C_{47} & \dots & C_{4i} & \dots & C_{4N} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} & C_{57} & \dots & C_{5i} & \dots & C_{5N} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} & C_{67} & \dots & C_{6i} & \dots & C_{6N} \\ C_{71} & C_{72} & C_{73} & C_{74} & C_{75} & C_{76} & C_{77} & \dots & C_{7i} & \dots & C_{7N} \\ \dots & \dots \\ C_{i1} & C_{i2} & C_{i3} & C_{i4} & C_{i5} & C_{i6} & C_{i7} & \dots & C_{ii} & \dots & C_{iN} \\ \dots & \dots \\ C_{N1} & C_{N2} & C_{N3} & C_{N4} & C_{N5} & C_{N6} & C_{N7} & \dots & C_{Ni} & \dots & C_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \\ \Psi_5 \\ \Psi_6 \\ \Psi_7 \\ \dots \\ \Psi_i \\ \dots \\ \Psi_N \end{pmatrix}$$

Семейство функций № 1 ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$ )

$$\Psi'_1 = C_{11}\Psi_1 + C_{12}\Psi_2 + C_{13}\Psi_3$$

$$\Psi'_2 = C_{21}\Psi_1 + C_{22}\Psi_2 + C_{23}\Psi_3$$

$$\Psi'_3 = C_{31}\Psi_1 + C_{32}\Psi_2 + C_{33}\Psi_3$$

Коэффициенты равные нулю

Семейство функций № 2 ( $\Psi_4, \Psi_5, \Psi_6, \Psi_7$ )

$$\Psi'_4 = C_{44}\Psi_4 + C_{45}\Psi_5 + C_{46}\Psi_6 + C_{47}\Psi_7$$

$$\Psi'_5 = C_{54}\Psi_4 + C_{55}\Psi_5 + C_{56}\Psi_6 + C_{57}\Psi_7$$

$$\Psi'_6 = C_{64}\Psi_4 + C_{65}\Psi_5 + C_{66}\Psi_6 + C_{67}\Psi_7$$

$$\Psi'_7 = C_{74}\Psi_4 + C_{75}\Psi_5 + C_{76}\Psi_6 + C_{77}\Psi_7$$

## Понятие неприводимого представления (НП)

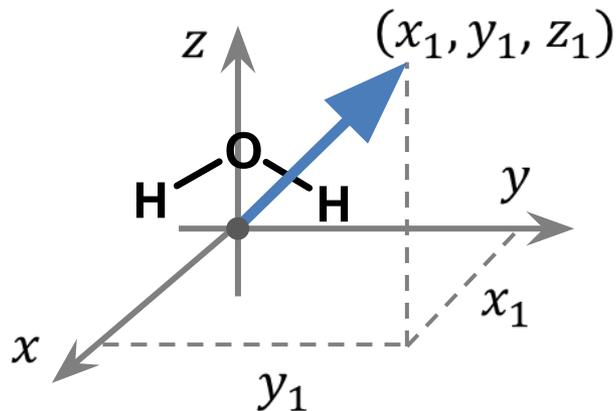
Семейство функций	Преобразования е симметрии <b>A</b>	Преобразования е симметрии <b>B</b>	...
Семейство функций № 1 ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$ )	<div style="border: 1px dashed gray; padding: 10px; display: inline-block;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; background-color: #FFDAB9; padding: 5px; text-align: center;">                     НП (<i>A</i>,1) 3 × 3                 </div> </div>	<div style="border: 1px dashed gray; padding: 10px; display: inline-block;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; background-color: #FFDAB9; padding: 5px; text-align: center;">                     НП (<b>B</b>,1) 3 × 3                 </div> </div>	...
Семейство функций № 2 ( $\Psi_4, \Psi_5, \Psi_6, \Psi_7$ )	<div style="border: 1px dashed gray; padding: 10px; display: inline-block;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; background-color: #C8E6C9; padding: 5px; text-align: center;">                     НП (<i>A</i>,2) 4 × 4                 </div> </div>	<div style="border: 1px dashed gray; padding: 10px; display: inline-block;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; background-color: #C8E6C9; padding: 5px; text-align: center;">                     НП (<b>B</b>,2) 4 × 4                 </div> </div>	...
...	...	...	...

НП № 1  
точечной  
группы

НП № 2  
точечно  
й группы

Обозначение: НП (*A*,1) – НП преобразования *A*, у которого базисом являются функции семейства №1

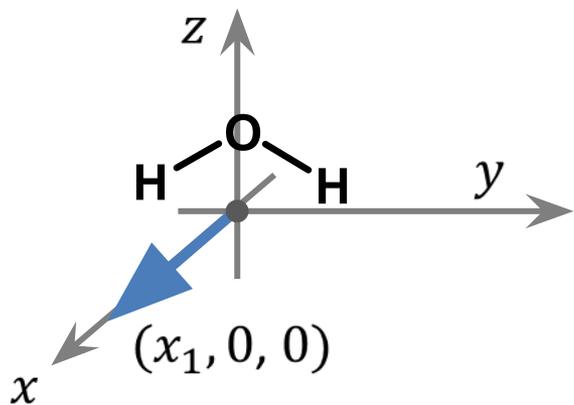
# Неприводимые представления точечной группы $C_{2v}$



$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

ПП в  
базисе  
координат

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

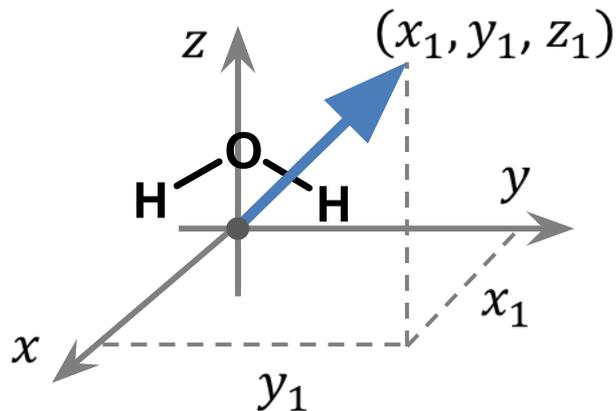


$$(x_2) = (C_{11}) \cdot (x_1)$$

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
(1)	(-1)	(-1)	(1)

Неприводимое  
представление  $B_1$

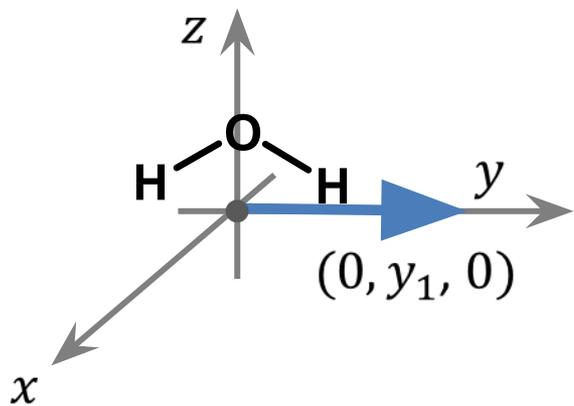
# Неприводимые представления точечной группы $C_{2v}$



$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

ПП в  
базисе  
координат

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

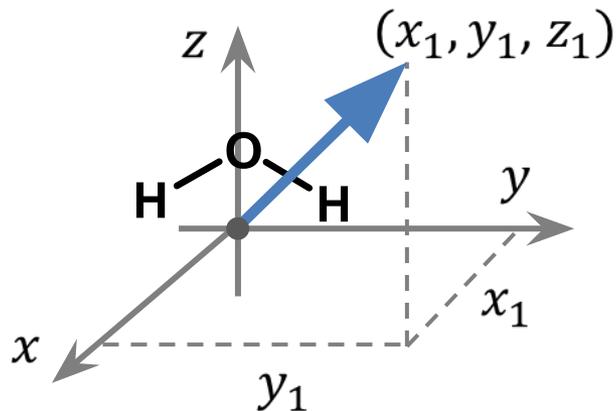


$$(y_2) = (C_{22}) \cdot (y_1)$$

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
(1)	(-1)	(1)	(-1)

Неприводимое  
представление  $B_2$

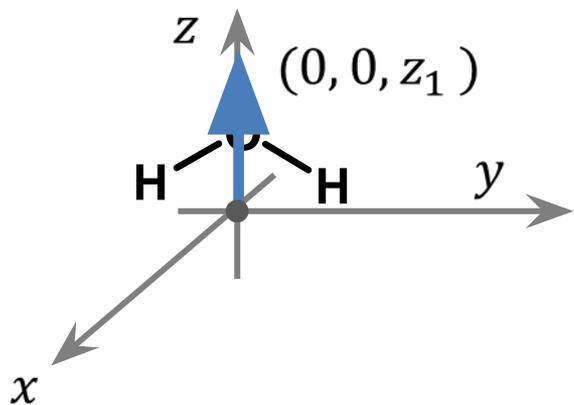
# Неприводимые представления точечной группы $C_{2v}$



$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

ПП в  
базисе  
координат

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$



$$(z_2) = (C_{33}) \cdot (z_1)$$

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
(1)	(1)	(1)	(1)

Неприводимое  
представление  $A_1$

## Неприводимые представления некоторых точечных групп симметрии

Группа	Неприводимые представления
$C_2$	$A, B$
$C_{2v}$	$A_1, A_2, B_1, B_2$
$C_{3v}$	$A_1, A_2, E$
$C_{2h}$	$A_g, B_g, A_u, B_u$
$D_{2h}$	$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$
$D_{4h}$	$A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_u$
$T_d$	$A_1, A_2, E, T_1, T_2$
$O_h$	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$

# **Таблицы характеров неприводимых представлений**

# Характер матрицы

Это сумма ее диагональных элементов.

$$\chi = \sum C_{ii}$$

**Приводимое представление точечной группы  $C_{2v}$  в базисе 2p-функций :**

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi_{\text{ПП}}(E) = 3$	$\chi_{\text{ПП}}(C_2) = -1$	$\chi_{\text{ПП}}(\sigma_v^{(yz)}) = 1$	$\chi_{\text{ПП}}(\sigma_v^{(xz)}) = 1$

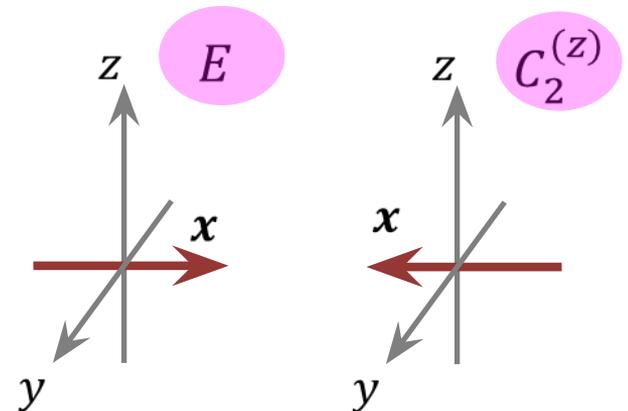
**Неприводимое представление  $B_1$  группы  $C_{2v}$  :**

$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
(1)	(-1)	(-1)	(1)
$\chi_{\text{НП}}(E) = 1$	$\chi_{\text{НП}}(C_2) = -1$	$\chi_{\text{НП}}(\sigma_v^{(yz)}) = -1$	$\chi_{\text{НП}}(\sigma_v^{(xz)}) = 1$

## Таблица характеров точечной группы $C_{2v}$

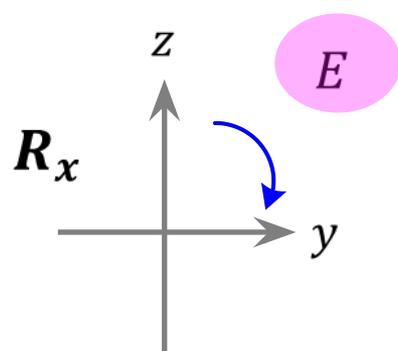
$C_{2v}$	Классы симметрии				Базис НП		
	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	Координаты		
$A_1$	1	1	1	1	$z$		
$B_1$	1	-1	-1	1	$x$		
$B_2$	1	-1	1	-1	$y$		

- ❑ Если характер неприводимого представления операции симметрии равен **1**, это означает, что **объект преобразуется сам в себя**.
- ❑ Напротив, когда характер равен **-1**, **объект антисимметричен** по отношению к данной операции симметрии.

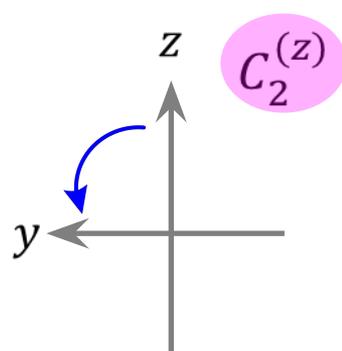


## Таблица характеров точечной группы $C_{2v}$

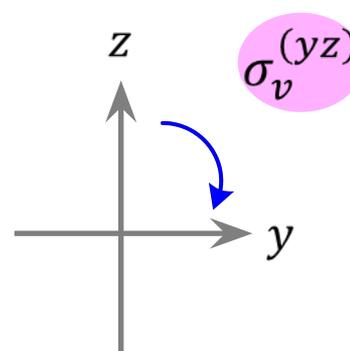
$C_{2v}$	Классы симметрии				Базис НП		
	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	Координаты	Вращения	
$A_1$	1	1	1	1	$z$		
$B_1$	1	-1	-1	1	$x$	$R_y$	
$B_2$	1	-1	1	-1	$y$	$R_x$	



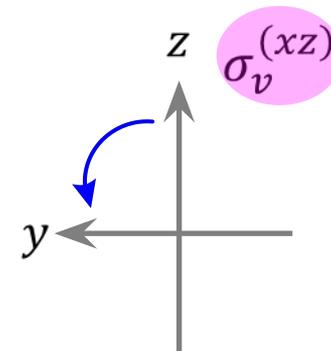
по ч.с.,  $\chi = 1$



против ч.с.,  $\chi = -1$



по ч.с.,  $\chi = 1$



против ч.с.,  $\chi = -1$

## Таблица характеров точечной группы $C_{2v}$

$C_{2v}$	Классы симметрии				Базис НП		
	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	Координаты	Вращения	
$A_1$	1	1	1	1	$z$	—	
$A_2$	1	1	-1	-1	—	$R_z$	
$B_1$	1	-1	-1	1	$x$	$R_y$	
$B_2$	1	-1	1	-1	$y$	$R_x$	

Число симметрии

классов

=

Число неприводимых представлений

неприводимых

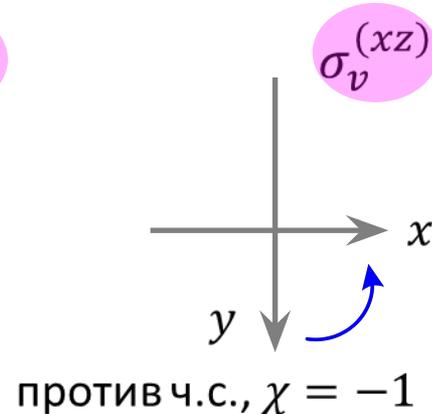
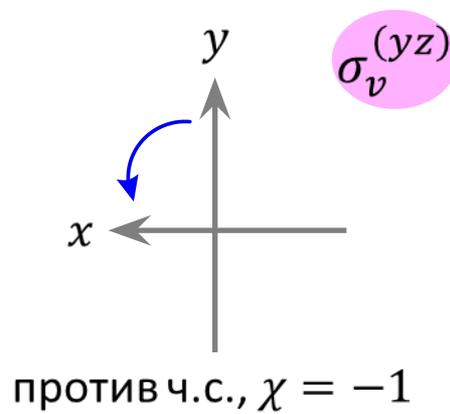
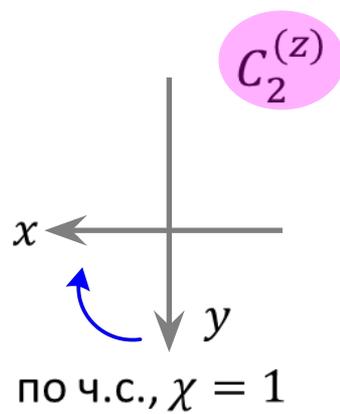
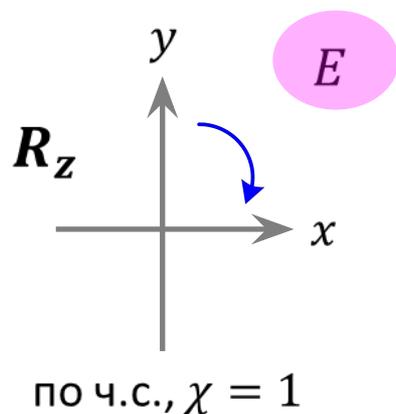
Число строк

=

Число столбцов

## Таблица характеров точечной группы $C_{2v}$

$C_{2v}$	Классы симметрии				Базис НП		
	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	Координаты	Вращения	
$A_1$	1	1	1	1	$z$	—	
$A_2$	1	1	-1	-1	—	$R_z$	
$B_1$	1	-1	-1	1	$x$	$R_y$	
$B_2$	1	-1	1	-1	$y$	$R_x$	



## Таблица характеров точечной группы $C_{2v}$

$C_{2v}$	Классы симметрии				Базис НП		
	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	Координаты	Вращения	Функции
$A_1$	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	$y$	$R_x$	$yz$

Функции:  $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$

Далеко не все функции могут быть вписаны в данную таблицу:

$\sqrt{x}$  — не преобразуется ни по какому из НП точечной группы  $C_{2v}$ .

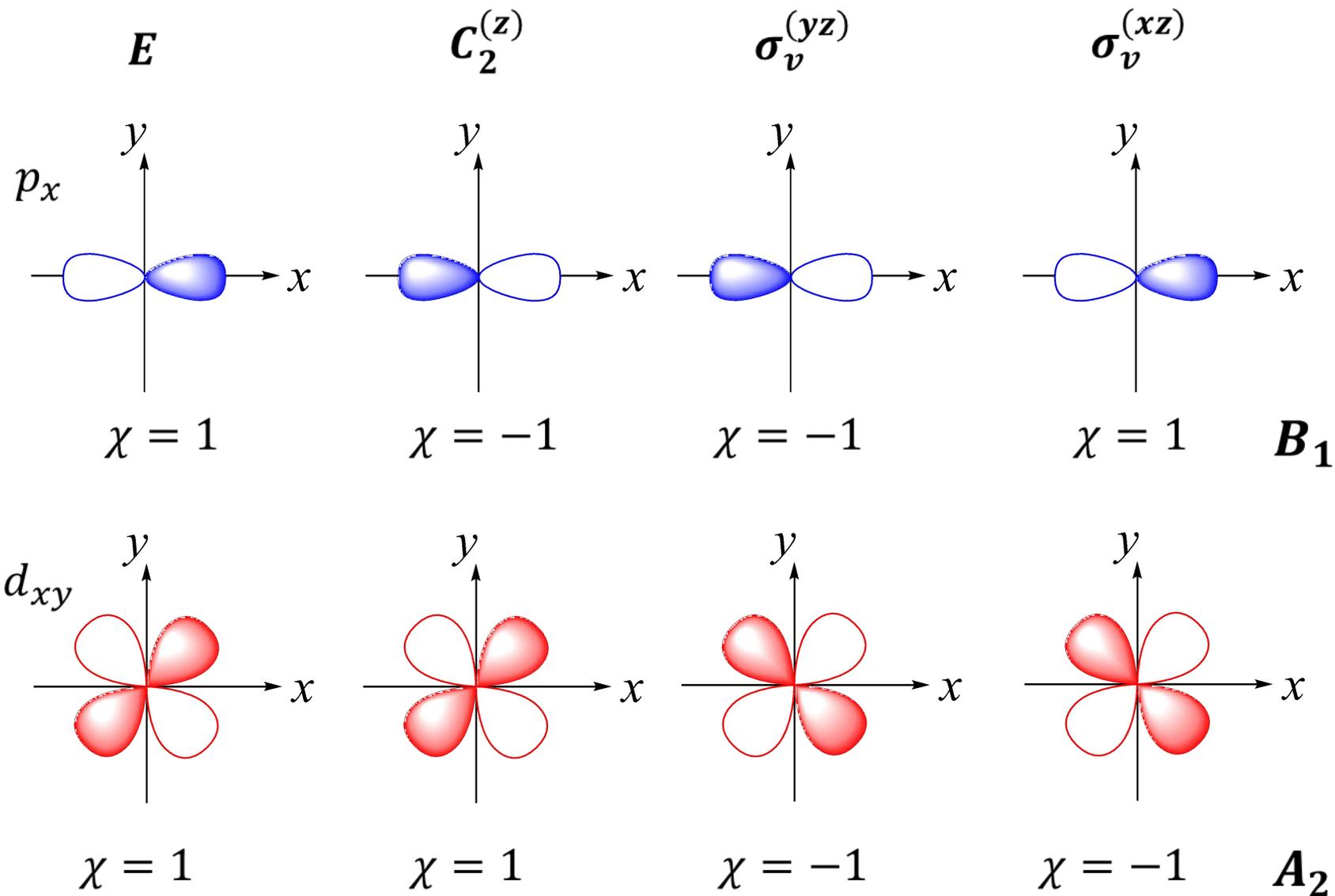
$d_{xy} - A_2$                        $p_x - B_1$

$d_{xz} - B_1$                          $p_y - B_2$

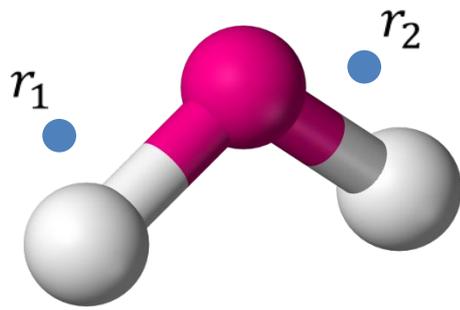
$d_{yz} - B_2$                          $p_z - A_1$

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2} - A_1$

# Типы симметрии $p_x$ и $d_{xy}$ в точечной группе $C_{2v}$



# Симметрия и молекулярные орбитали



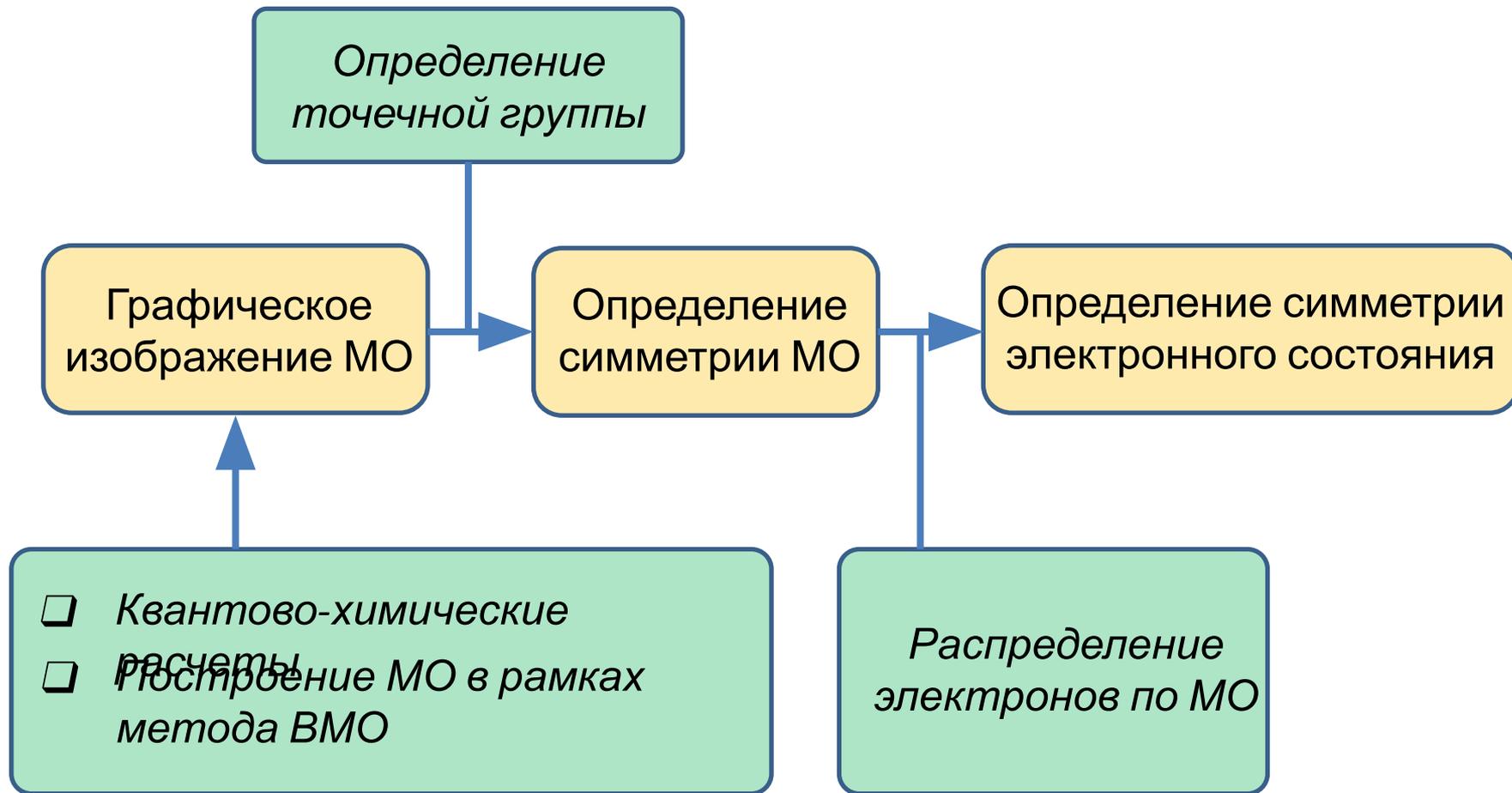
$r_1$  и  $r_2$  - эквивалентные точки, переходящие друг в друга при операции симметрии

$$\Psi^2(r_1) = \Psi^2(r_2) \longrightarrow \Psi(r_1) = \pm\Psi(r_2)$$

**Любая** МО молекулы либо симметрична, либо антисимметрична относительно преобразования симметрии.

Поэтому **любая** молекулярная орбиталь молекулы **обязательно** будет соответствовать одному из неприводимых представлений точечной группы, к которой рассматриваемая молекула относится. Это важнейшее обстоятельство позволяет классифицировать МО по симметрии и определить тип симметрии электронного состояния.

# Симметрия и молекулярные орбитали



# Симметрия молекулярных орбиталей молекулы воды

$\text{H}_2\text{O}$  *Базис*

$2 \times 1s$  АО ат. Н

$1 \times 2s$  АО ат. О

$3 \times 2p$  АО ат. О

$$\sum = 6 \quad 6 \times \text{АО} \rightarrow 6 \times \text{МО}$$

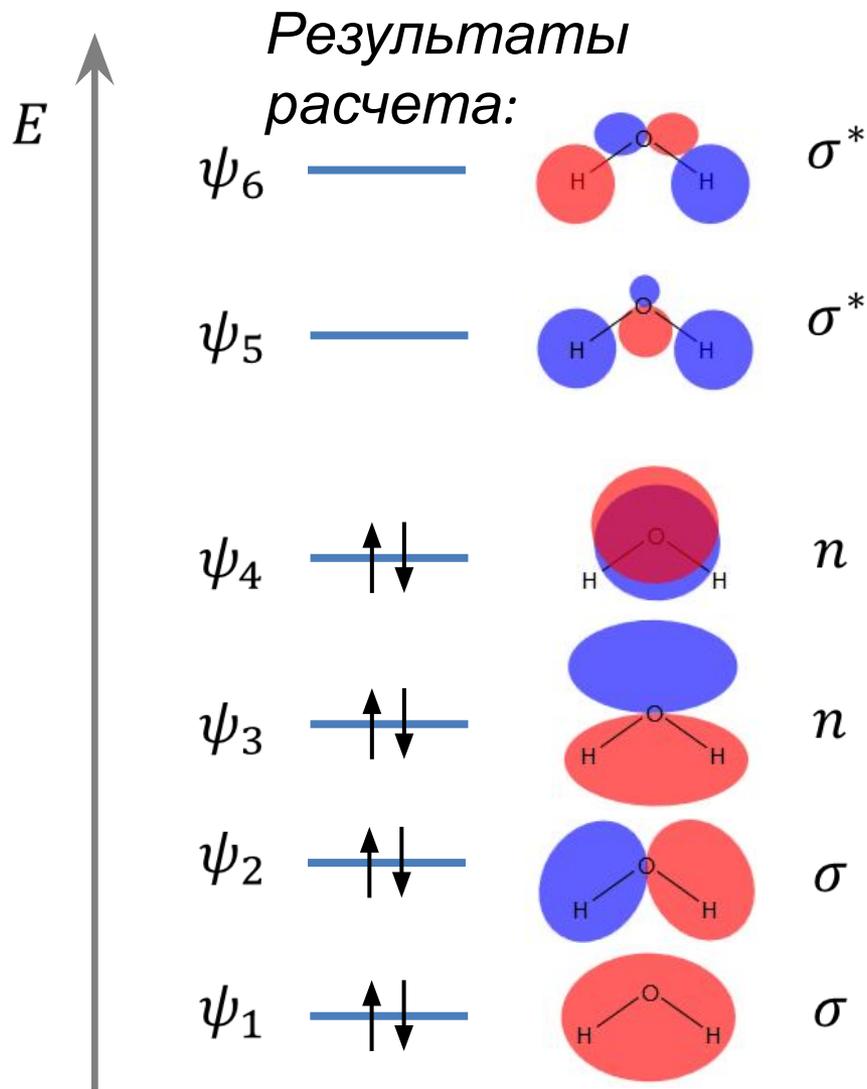
*Число*

*электронов:*

$1 e \times 2$  ат. Н

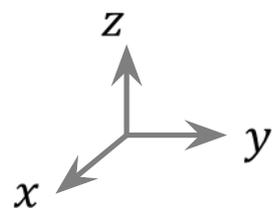
$6 \bar{e} \times 1$  ат. О

$$\sum = 8$$



# Симметрия молекулярных орбиталей

## молекулы воды



			$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	НП	МО
$\psi_6$			1	-1	1	-1	$B_2$	$2b_2$
$\psi_5$			1	1	1	1	$A_1$	$3a_1$
$\psi_4$			1	-1	-1	1	$B_1$	$1b_1$
$\psi_3$			1	1	1	1	$A_1$	$2a_1$
$\psi_2$			1	-1	1	-1	$B_2$	$1b_2$
$\psi_1$			1	1	1	1	$A_1$	$1a_1$

# Определение симметрии состояний молекулы ВОДЫ.

## Прямое произведение представлений

$2b_2$  —————  $\Psi(\text{осн. сост.}) = (1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$

$3a_1$  ————— Прямое произведение  
 НП:

$1b_1$  
 $(A_1 \times A_1) \times (B_2 \times B_2) \times (A_1 \times A_1) \times (B_1 \times B_1) = A_1$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{A_1} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{A_1} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{A_1} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{A_1}$



	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$B_2$	1	-1	1	-1
$B_2 \times B_2$	$1 \times 1$	$(-1) \times (-1)$	$1 \times 1$	$(-1) \times (-1)$
$A_1$	1	1	1	1

# Определение симметрии состояний молекулы ВОДЫ.

## Прямое произведение представлений

$2b_2$  —————  $\Psi(\text{возб. сост.}) = (1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^1(3a_1)^1$

$3a_1$   $\downarrow$  Прямое произведение  
 НП:

$1b_1$   $\uparrow$   $(A_1 \times A_1) \times (B_2 \times B_2) \times (A_1 \times A_1) \times (B_1) \times (A_1) = B_1$

$A_1$                        $A_1$                        $A_1$                        $B_1$

$2a_1$ $\uparrow\downarrow$		$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$1b_2$ $\uparrow\downarrow$	$B_1$	1	-1	-1	1
	$A_1$	1	1	1	1
$1a_1$ $\uparrow\downarrow$	$B_1 \times A_1$	1	-1	-1	1

# Обозначения неприводимых представлений по Малликену

1. Все одномерные представления ( $f = 1$ ) обозначаются символом  $A$  или  $B$ ; двумерные ( $f = 2$ ) – символом  $E$ ; трехмерные ( $f = 3$ ) –  $T$ .
2. Если при повороте на угол  $360^\circ/n$  вокруг главной оси  $C_n$  функция, преобразующаяся по одномерному представлению, не меняет знака, то такое одномерное представление обозначается буквой  $A$ ; если знак изменяется, то НП обозначают буквой  $B$ .
3. Если в молекуле есть оси  $C_2$ , перпендикулярные к главной оси  $C_n$ , или же плоскости  $\sigma_v$  (а при их отсутствии  $\sigma_d$ ), то функция может либо изменять знак при соответствующих поворотах и отражениях, либо нет. Если знак меняется, то буква  $A$  или  $B$  снабжается индексом 1 ( $A_1$  или  $B_1$ ), если нет – то индексом 2 ( $A_2$  или  $B_2$ ). Аналогичные индексы есть у символов  $E$  и  $T$ , но в этом случае правила индексации более сложные.
4. Буквы  $g$  и  $u$  около символа НП несут информацию о том, как ведет себя функция при операции инверсии, – меняет ли она в этом случае знак, что соответствует индексу  $u$  (нем. ungerade – «нечетный»), или нет – индекс  $g$  (gerade – «четный»).

## Обозначения неприводимых представлений по Малликену

5. В точечных группах  $C_S$ , а также в группах  $D_{nh}$  и  $C_{nh}$  с нечетным  $n$  НП одинаковой размерности обозначают, используя различное количество штрихов (один или два) в верхнем индексе – в зависимости от того, меняет или не меняет знак функция при операции  $\sigma_h$ .
6. Для непрерывных  $D_{\infty h}$  и  $C_{\infty h}$ , как правило, используют иные обозначения. Одномерные НП обозначают  $\Sigma$ , двумерные – буквами  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ . Кроме того, им приписывают еще верхний индекс  $+$  или  $-$ , указывающий поведение функции при отражениях в плоскостях  $\sigma_v$ , которых в этих группах бесконечно много. Обозначения НП группы  $D_{\infty h}$  имеют еще и нижний индекс четности  $g$  или  $u$ .

$$\begin{aligned} \Sigma_g^+ &\approx A_{1g}; & \Sigma_u^+ &\approx A_{1u}; & \Pi_g &\approx E_{1g}; & \Delta_g &\approx E_{2g} \\ \Sigma_g^- &\approx A_{2g}; & \Sigma_u^- &\approx A_{2u}; & \Pi_u &\approx E_{1u}; & \Delta_u &\approx E_{2u} \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

# **Электронные конфигурации и электронные состояния**

**Электронная конфигурация** – распределение электронов по орбиталям в системе

**Электронное состояние** – те свойства системы, которые определяются электронной конфигурацией. Эти свойства можно измерить в эксперименте.

# Спин электрона

Электрон обладает собственным моментом количества движения – спином  $\vec{S}$ . Спин не связан никаким образом с движением  $\vec{e}$  на орбитали.

$$|\vec{S}_i| = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad s = \frac{1}{2} \quad s - \text{спиновое квантовое число}$$

$$S_{iz} = \hbar m_{si} \quad m_{si} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{si} - \text{магнитное спиновое квантовое число } i\text{-го } \vec{e} \text{-на}$$

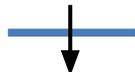
Так как существует спин, ВФ должна содержать спиновые переменные  $\vec{\sigma}_i$ :

$\psi_i(r_i, \sigma_i)$  – спин-орбиталь

Поскольку  $\hat{h}_i$  не зависит от спиновых переменных, то:

$$\psi_i(r_i, \sigma_i) = \psi_i(r_i) \cdot \lambda_i(\sigma_i) \quad \lambda_i(\sigma_i) - \text{спиновая ВФ} \quad \psi_i(r_i) - \text{пространственная ВФ}$$

Если  $m_s = +\frac{1}{2}$ , то  $\sigma_i = 1$  (спиновая ВФ обозначается  $\alpha$  )

Если  $m_s = -\frac{1}{2}$ , то  $\sigma_i = -1$  (спиновая ВФ обозначается  $\beta$  )

# Спиновые характеристики многоэлектронной системы

Для молекулы (многоэлектронного атома) содержащей(его)  $N$  электронов:

**1. Суммарный спин**  $\vec{S}$  – сумма спиновых магнитных моментов всех электронов.

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad |\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)} \quad S - \text{ полное спиновое квантовое число}$$

$$S = 0, 1, 2, \dots \text{ (при четном } N) \quad S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \text{ (при нечетном } N)$$

Для данной электронной конфигурации:

$$S = \left| \sum_i m_{si} \right|$$

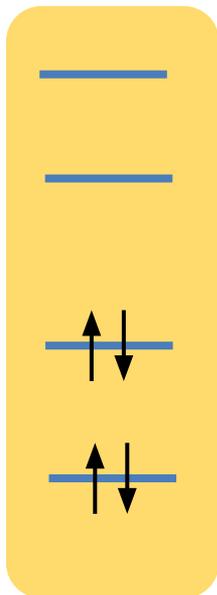
**2. Мультиплетность состояния**  $M$  – число возможных проекций суммарного спина  $\vec{S}$  на направление внешнего магнитного поля.

$$S_{iz} = \hbar M_S \quad M_S - \text{ полное магнитное спиновое квантовое число}$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (\text{всего } 2S+1 \text{ значений})$$

$$M = 2S + 1$$

Система с замкнутой  
электронной оболочкой

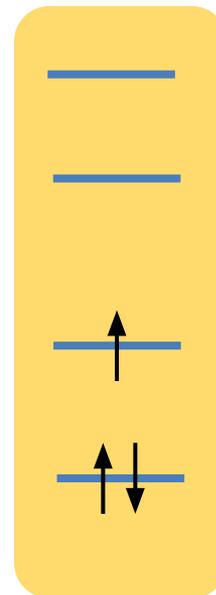


$$S = 0$$

$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

**Синглетное**  
состояние  
(обозначается **S**)

Система с незамкнутой  
электронной оболочкой  
(радикал, ион-радикал)

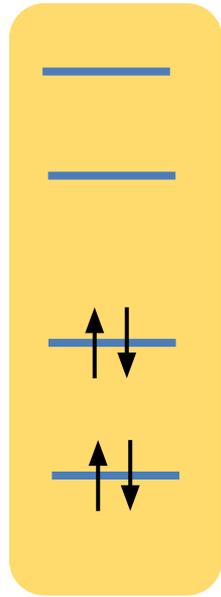


$$S = 1/2$$

$$M = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$$

**Дублетное**  
состояние  
(обозначается **D**)

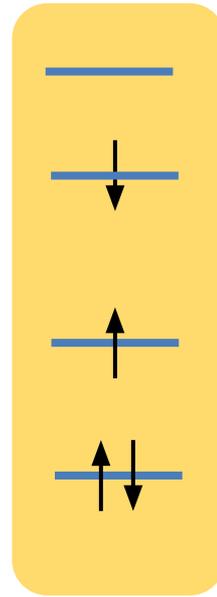
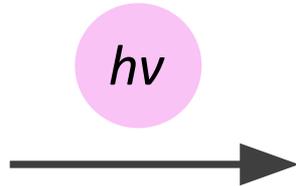
# Системы с двумя неспаренными электронами



$$S = 0$$

$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

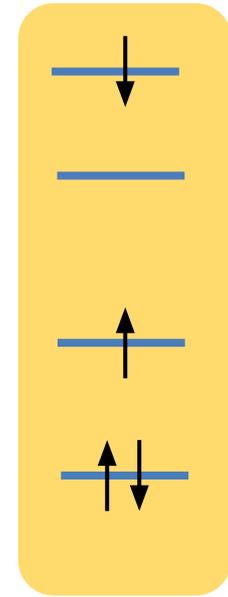
**Основное  
синглетное  
состояние**  
(обозначается  
 $S_0$ )



$$S = 0$$

$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

**Первое  
возбужденное  
синглетное  
состояние**  
(обозначается  $S_1$ )

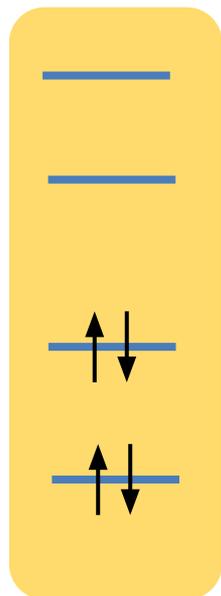


$$S = 0$$

$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

**Второе  
возбужденное  
синглетное  
состояние**  
(обозначается  $S_2$ )

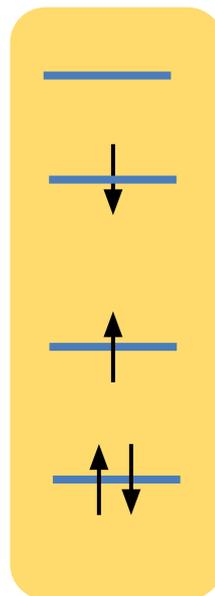
# Системы с двумя неспаренными электронами



$$S = 0$$

$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

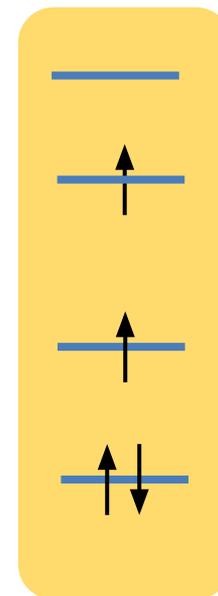
**Основное  
синглетное  
состояние**  
(обозначается  
 $S_0$ )



$$S = 0$$

$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

**Первое  
возбужденное  
синглетное  
состояние**  
(обозначается  $S_1$ )



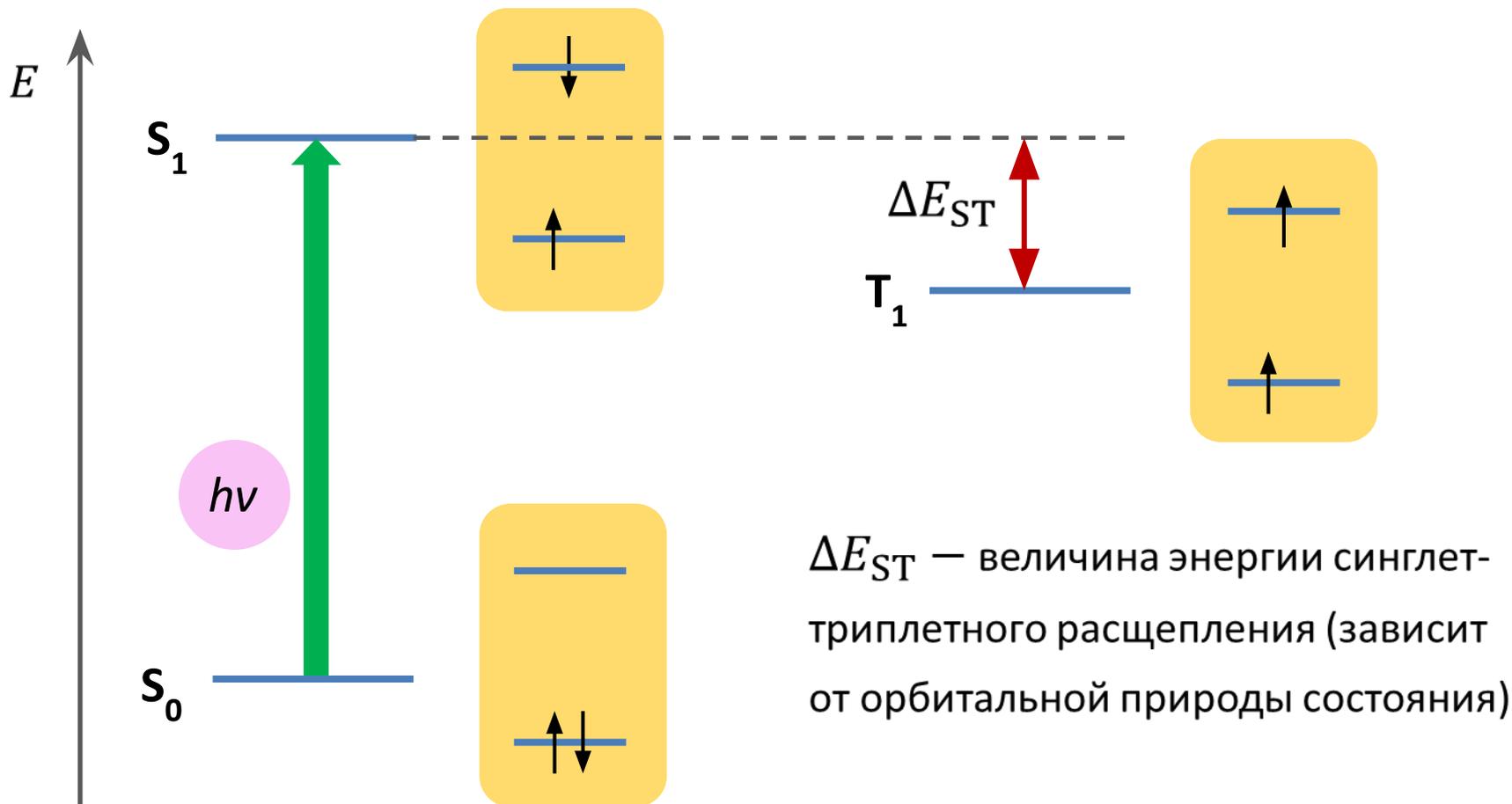
$$S = 1$$

$$M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$$

**Первое  
возбужденное  
триплетное  
состояние**  
(обозначается  $T_1$ )

# Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

В соответствии с правилом Гунда **триплетное** состояние имеет **более низкое значение энергии** по сравнению с **синглетным** состоянием той же электронной конфигурации



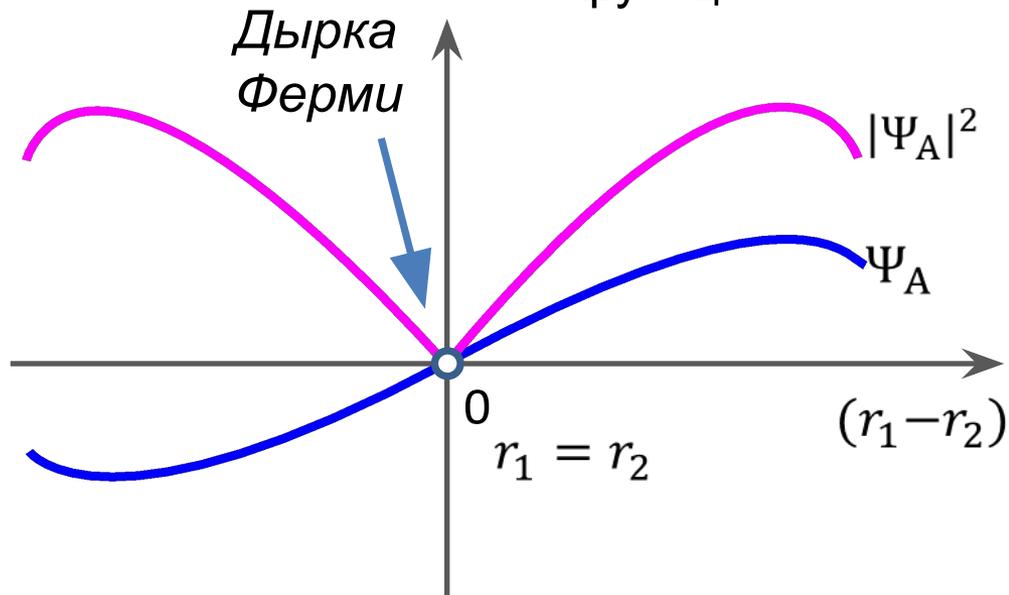
# Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

Пространственные ВФ могут быть либо симметричными ( $\Psi_S$ ), либо антисимметричными ( $\Psi_A$ ) по отношению к обмену координат двух электронов:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) - \psi_1(r_2) \cdot \psi_2(r_1)] \quad (\text{детерминант Слейтера})$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) + \psi_1(r_2) \cdot \psi_2(r_1)]$$

$\Psi_A = 0$  при  $r_1 = r_2$  В силу непрерывности волновых функций:



Для  $\Psi_S$  нет никакой дырки Ферми. Поэтому в системах, описываемых  $\Psi_A$ , электроны в среднем находятся дальше друг от друга. Это приводит к понижению кулоновского отталкивания. Поэтому системы с  $\Psi_A$  будут иметь более низкую энергию, чем с  $\Psi_S$ .

# Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

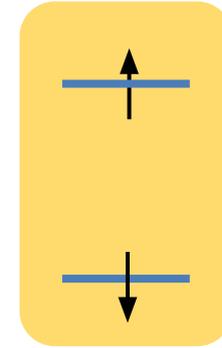
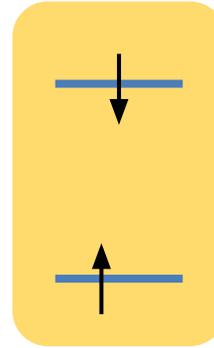
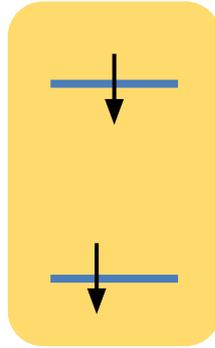
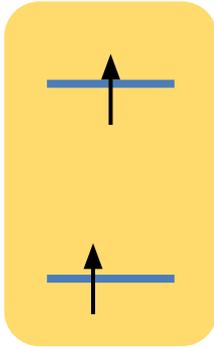
Возможные комбинации спинов двух электронов:

$\alpha(1)\alpha(2)$

$\beta(1)\beta(2)$

$\alpha(1)\beta(2)$

$\beta(1)\alpha(2)$



*Симметричны по отношению к обмену электронами*

*Ни симметричны ни антисимметричны по отношению к обмену электронами*

Линейные комбинации, удовлетворяющие условиям симметрии:

$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$

*Симметричная спиновая ВФ*

$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$

*Антисимметричная спиновая ВФ*

# Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

*Триплетная спиновая*

*ВФ*

*(симметричная)*

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

*Синглетная спиновая*

*ВФ*

*(антисимметричная)*

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

По принципу Паули полная ВФ в виде произведения пространственной ( $\Psi$ ) и спиновой части ( $\Lambda$ ) должна быть антисимметричной:

$${}^1\Psi = \Psi_S \cdot \Lambda_A$$

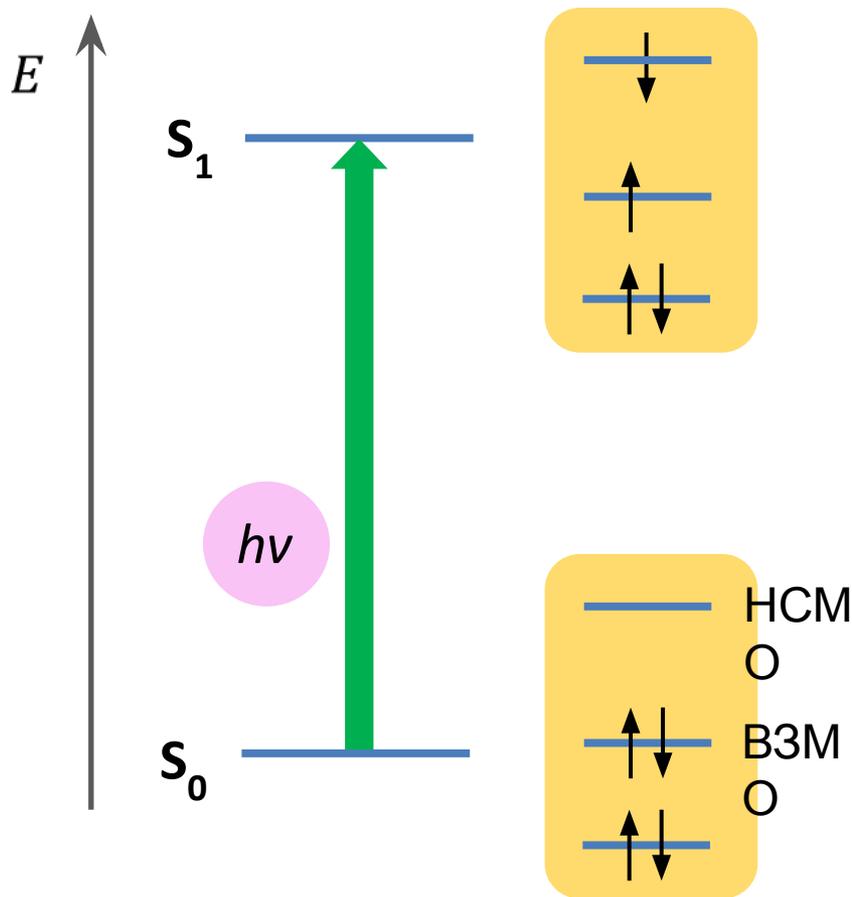
$${}^3\Psi = \Psi_A \cdot \Lambda_S$$

Поэтому у синглетной полной ВФ пространственная часть симметричная, а полной триплетной ВФ – антисимметричная.

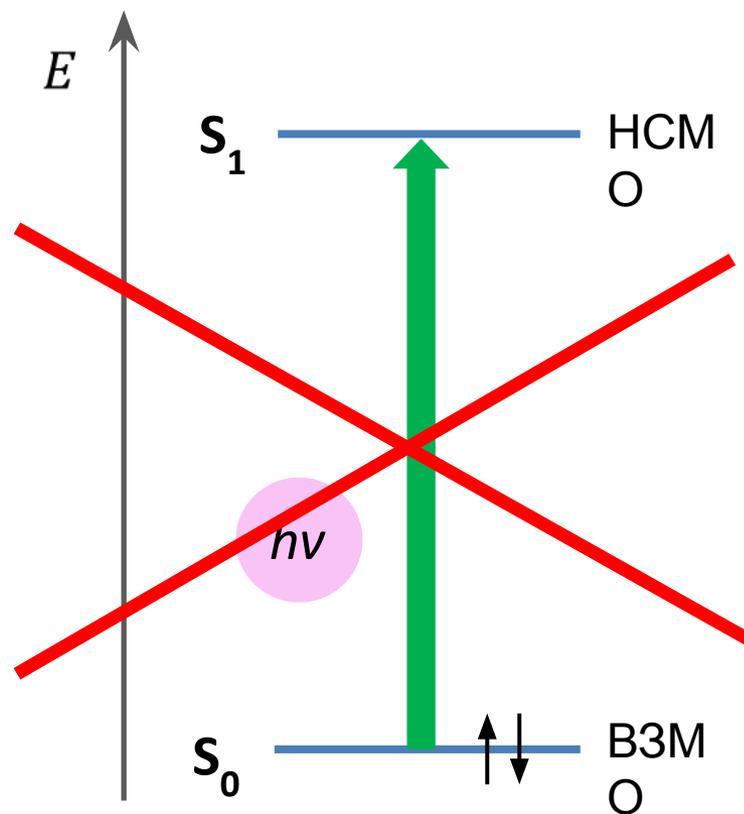
В триплетном состоянии из-за дырки Ферми движение электронов скоррелировано так, что между ними среднее расстояние больше. Это объясняет более низкую энергию триплетного уровня.

# Энергия орбитали и энергия электронного состояния

Не следует путать энергию *орбитали* и энергию *электронного состояния*. Энергия электронного состояния может рассматриваться как суммарная энергия всех электронов на всех занятых МО.



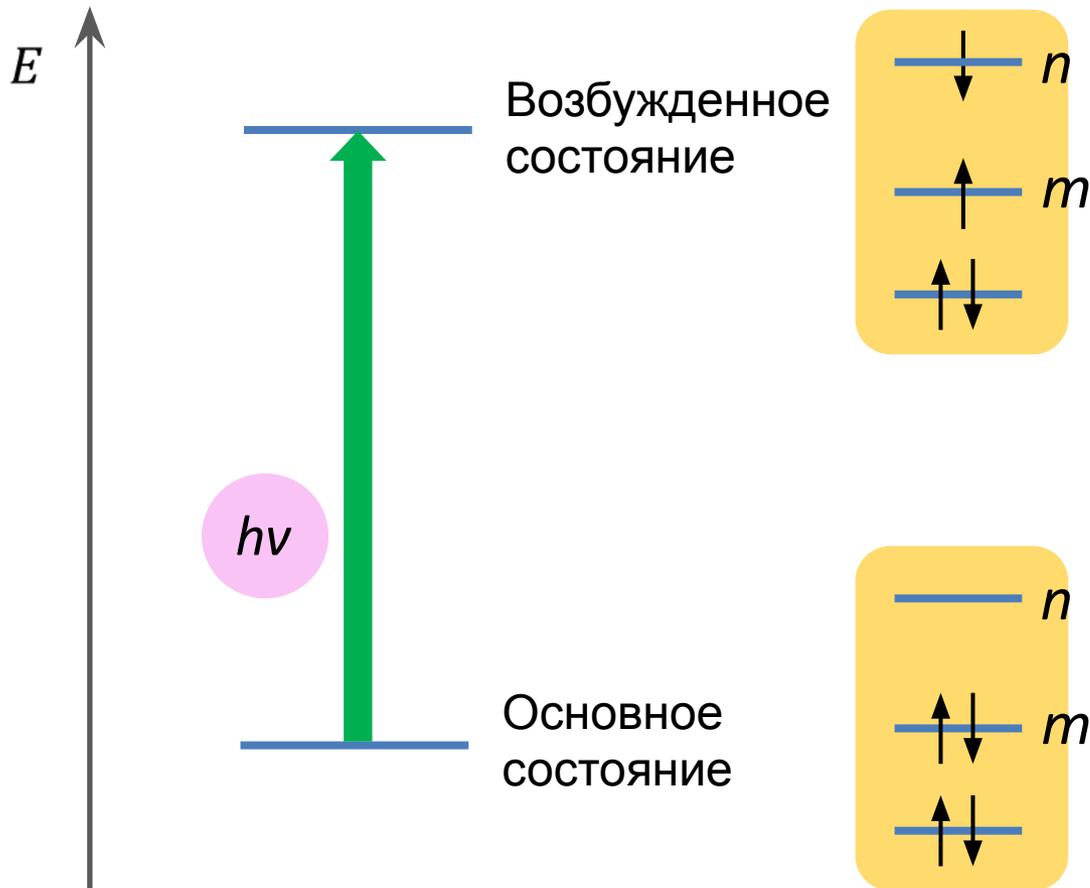
**Правильно**



**Неправильно**

# Оценка энергии электронного перехода

$$E_{\text{перехода}} = h\nu = E_{\text{возб.сост.}} - E_{\text{осн.сост.}} \approx \varepsilon_n - \varepsilon_m$$

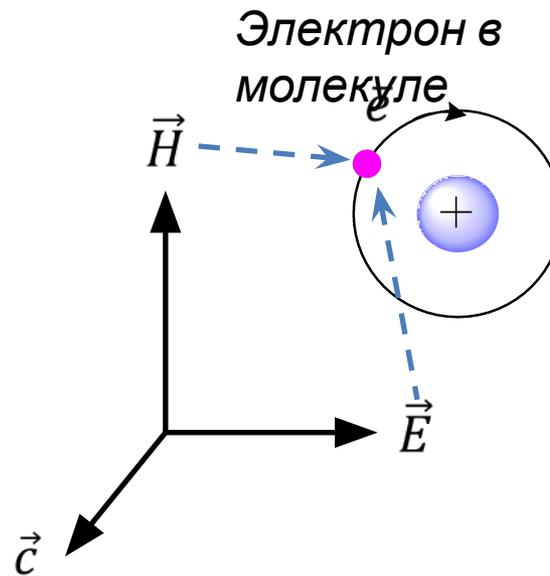
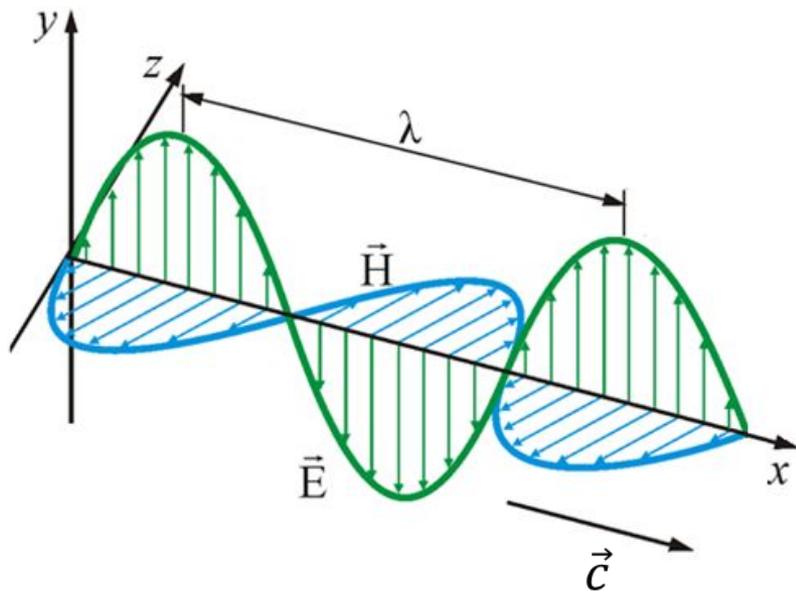


**Одноконфигурационное приближение**

Выполнимо только для систем, где граничные орбитали достаточно удалены от ближайших занятых и вакантных МО

# **Вероятность, поляризация и правила отбора электронных переходов**

# Оптические переходы в электродипольном приближении



**Силы, действующие на электроны:**

$$\vec{F}_1 = e\vec{E}$$

Электрическая сила

$$\vec{F}_2 = e\vec{H} \times \frac{\vec{v}}{c}$$

Магнитная сила

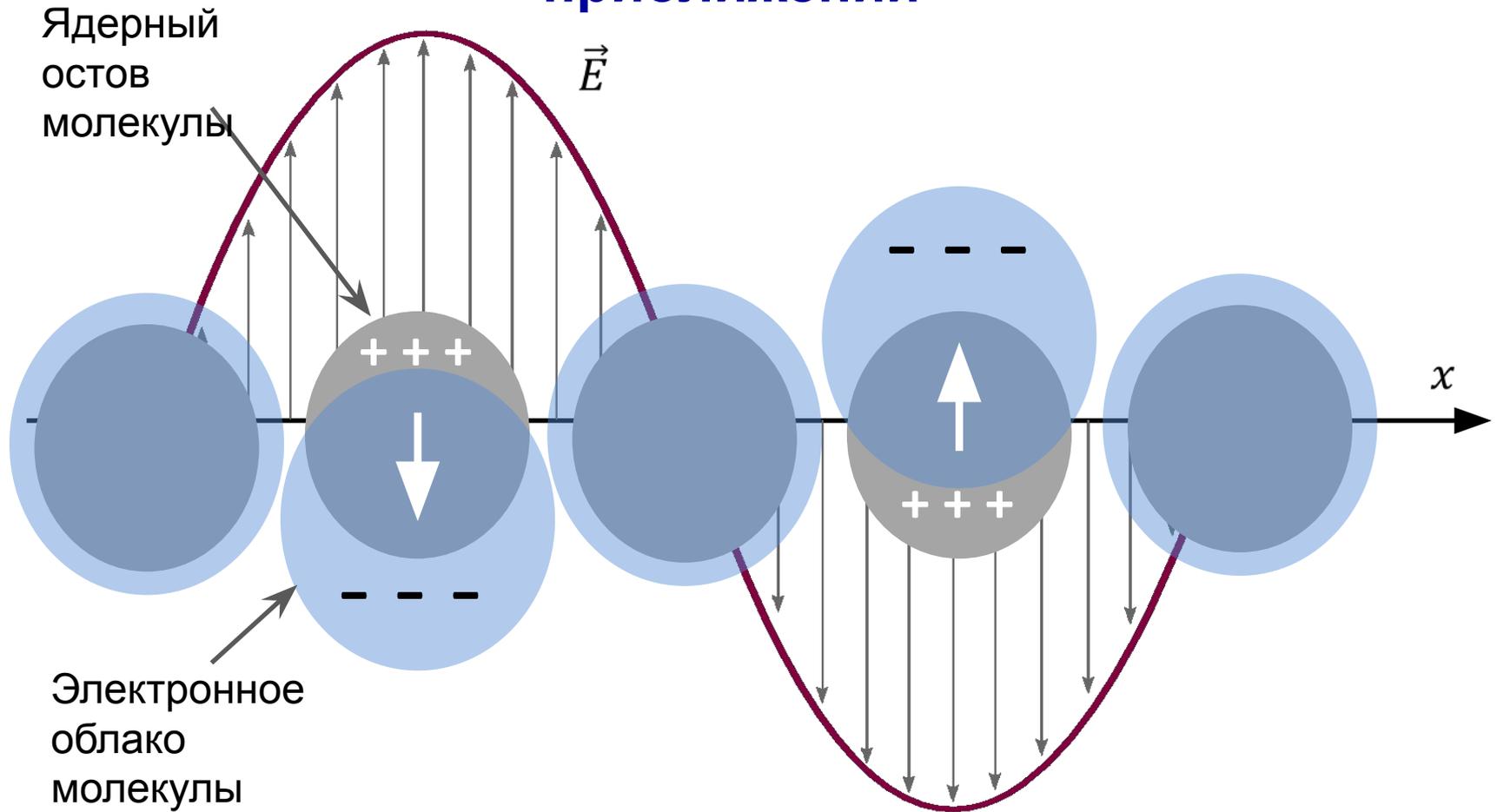
$$v \leq 3 \cdot 10^{15} \text{ нм/с}$$

$$c = 3 \cdot 10^{18} \text{ нм/с}$$

$$c \gg |v| \Rightarrow |\vec{F}_2| \ll |\vec{F}_1|$$

На электронное облако молекулы влияет **в основном вектор напряженности электрического поля** электромагнитной волны. При взаимодействии вектора  $\vec{E}$  с электроном происходит изменение его энергии и он переходит на другой энергетический уровень. Это соответствует поглощению фотона.

# Оптические переходы в электродипольном приближении



## **Запрет в электродипольном приближении:**

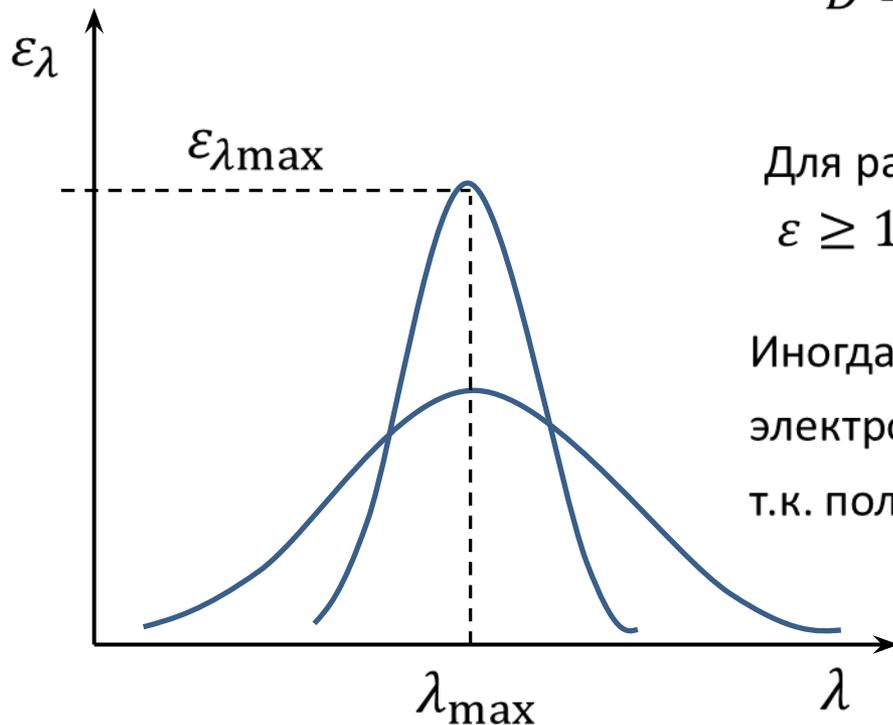
*Если дипольный момент в процессе электронного перехода не изменяется, то вероятность поглощения равна нулю.*

# Экспериментальная оценка вероятности переходов

Процесс поглощения кванта света носит вероятностный характер и определяется интенсивностью перехода. Для экспериментальной оценки интенсивности используют следующие параметры:

1. Коэффициент экстинкции в точке максимума полосы, соответствующей рассматриваемому переходу

$$D = \varepsilon cl \quad \varepsilon = \frac{D}{cl}$$



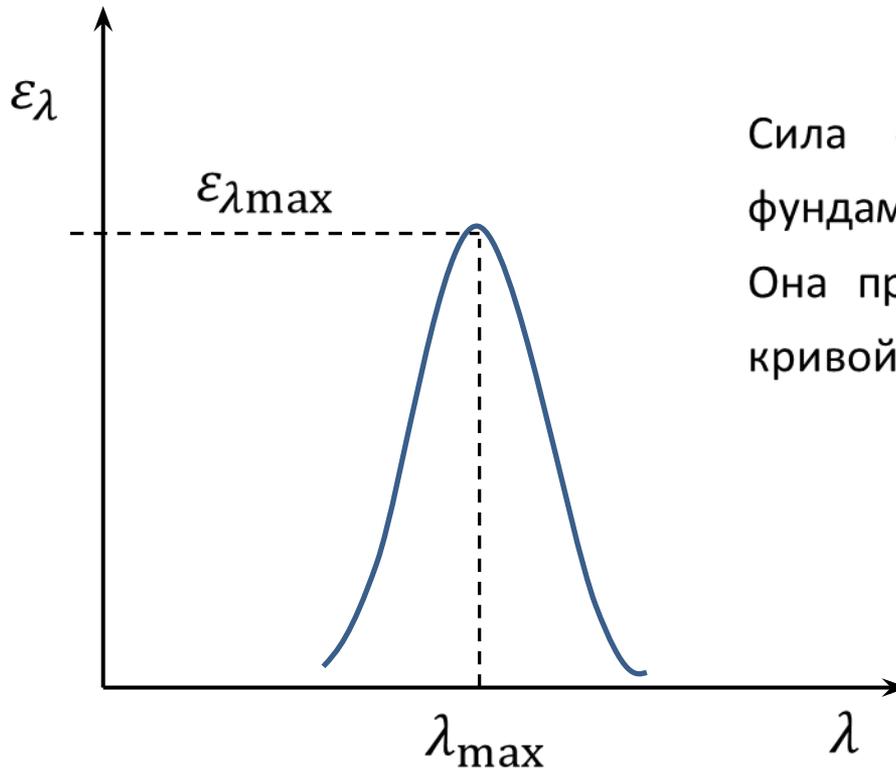
Для разрешенных переходов  
 $\varepsilon \geq 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Иногда для оценки степени разрешенности электронного перехода неудобна величина  $\varepsilon$ , т.к. полоса может быть широкой или узкой.

# Экспериментальная оценка вероятности переходов

2. Сила электронного осциллятора  $f$ .

$$f = 10^3 \ln 10 \frac{mc^2}{N_a \pi e^2} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 4.32 \cdot 10^{-9} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$



Сила осциллятора является более фундаментальным понятием, чем  $\varepsilon$ . Она пропорциональна площади под кривой полосы в спектре поглощения.

# Интеграл момента перехода (дипольный момент перехода)

$\tilde{\nu}$  — волновое число максимума полосы поглощения

$m_e$  — масса электрона

$e$  — заряд электрона

$h$  — постоянная Планка

$c$  — скорость света в вакууме

$$f = \frac{8\pi^2 m_e c \tilde{\nu}}{3he^2} |\vec{M}_{kl}|^2$$

$\vec{M}_{kl}$  — дипольный момент перехода (векторная величина).  $\vec{M}_{kl}$  отражает изменение дипольного момента молекулы при переходе из основного состояния  $k$  в возбужденное  $l$ . Направление вектора соответствует направлению смещения ЭП в процессе перехода

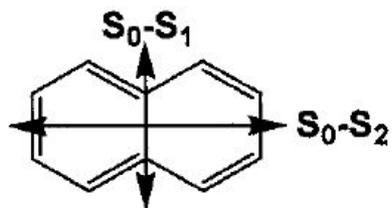
$$M_{kl} \equiv |\vec{M}_{kl}| = \int \Psi_k^* \hat{M} \Psi_l d\tau \quad \leftarrow \text{Матричный элемент момента перехода}$$

$\hat{M}$  — оператор дипольного момента,  $\tau$  — координаты всех частиц (электронов и ядер)

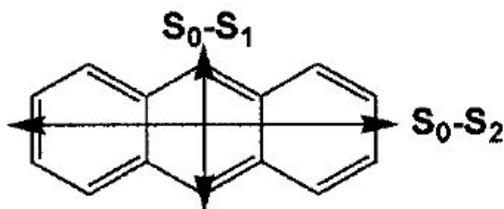
**Не путать с дипольным моментом молекулы!!**

$$M = \int \Psi_k^* \hat{M} \Psi_k d\tau \quad \leftarrow \text{Дипольный момент молекулы в основном электронном состоянии}$$

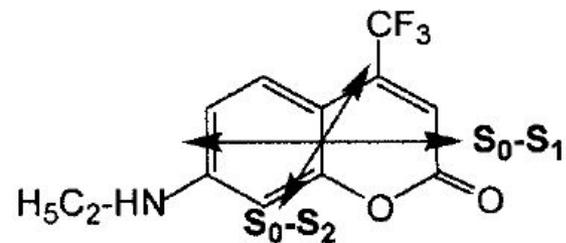
# Дипольные моменты переходов некоторых молекул



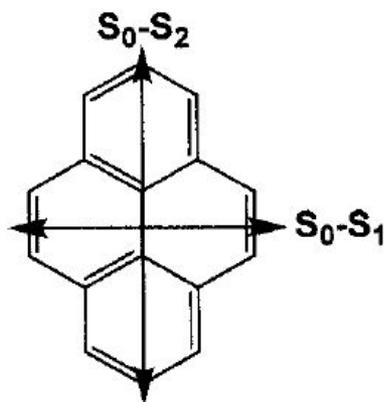
naphthalene



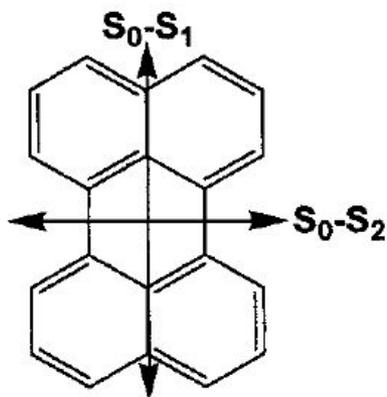
anthracene



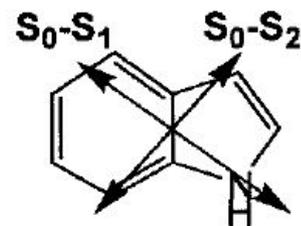
coumarin



pyrene



perylene

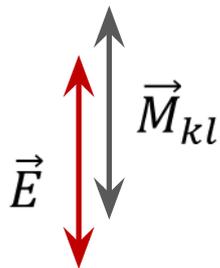


indole

# Вероятность поглощения: геометрические условия

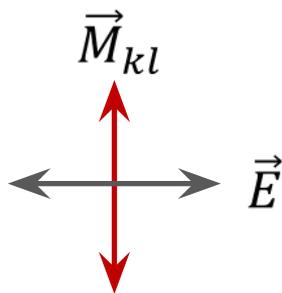
Вероятность поглощения фотона ( $P_{abs}$ ) прямо пропорциональна квадрату скалярного произведения вектора дипольного момента перехода ( $\vec{M}_{kl}$ ) и вектора напряженности электрического поля электромагнитной волны ( $\vec{E}$ ):

$$P_{abs} \sim (\vec{E} \cdot \vec{M}_{kl})^2 = |\vec{E}|^2 |\vec{M}_{kl}|^2 \cos^2 \alpha$$



$$\alpha = 0^\circ$$

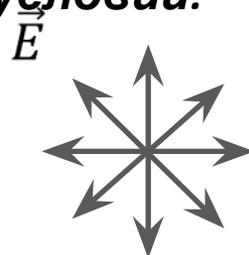
Вероятность поглощения **максимальна**



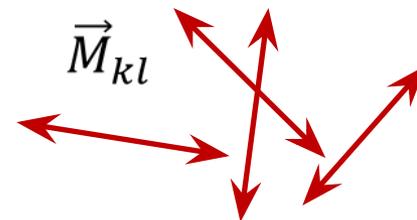
$$\alpha = 90^\circ$$

Вероятность поглощения **равна нулю**

**В отсутствие специфических условий:**



Неполяризованный свет



Образец с хаотичной ориентацией молекул в пространстве

**Промежуточное** значение вероятности поглощения

# Правила отбора для электронно-колебательных переходов

$$M_{kl} = \int \Psi_k^* \hat{M} \Psi_l d\tau \quad \hat{M} - \text{оператор дипольного момента}$$

$$\hat{M} = \sum_i e \hat{r}_i + \sum_\alpha Z e \hat{R}_\alpha = \hat{M}_{\text{эл}} + \hat{M}_{\text{яд}} \quad \Psi = \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{яд}} \quad (\text{Приближение Борна-Оппенгеймера})$$

$$\begin{aligned} M_{kl} &= \int \Psi_k^* \hat{M} \Psi_l dr = \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{яд}}^* (\hat{M}_{\text{эл}} + \hat{M}_{\text{яд}}) \Psi_{l,\text{эл}} \Psi_{l,\text{яд}} dr dR = \\ &= \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{яд}}^* \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} \Psi_{l,\text{яд}} dr dR + \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{яд}}^* \hat{M}_{\text{яд}} \Psi_{l,\text{эл}} \Psi_{l,\text{яд}} dr dR = \\ &= \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} dr dR + \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{эл}} \hat{M}_{\text{яд}} \Psi_{l,\text{яд}} dr dR = \\ &= \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} dR \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} dr + \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{l,\text{эл}} dr \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \hat{M}_{\text{яд}} \Psi_{l,\text{яд}} dR \end{aligned}$$

# Важное свойство электронных волновых функций

$$\left. \begin{aligned} \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{эл}} dr &= 1 \\ \int \Psi_{l,\text{эл}}^* \Psi_{l,\text{эл}} dr &= 1 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Условие нормировки, т.е. } \Psi_{k,\text{эл}} \\ \text{и } \Psi_{l,\text{эл}} \text{ **нормированы** на 1} \end{array}$$

$$\int \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{l,\text{эл}} dr = ? \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{Система не может одновременно находиться в} \\ \text{основном состоянии } k \text{ и в возбужденном} \\ \text{состоянии } l, \text{ т.е. } \Psi_{k,\text{эл}} \text{ и } \Psi_{l,\text{эл}} \text{ **ортгонали**ны}$$

Таким образом, электронные волновые функции **ортонормированы**

Ядерные волновые функции ортонормированными не являются:

$$\int \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{k,\text{яд}} dR = 1 \quad \int \Psi_{l,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} dR = 1 \quad \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} dR \neq 0$$

Одна и та же ядерная конфигурация может быть реализована одновременно для основного и для возбужденного электронного состояния

# Правила отбора для электронно-колебательных переходов

$$M_{kl} = \int \Psi_k^* \hat{M} \Psi_l d\tau \quad \hat{M} - \text{оператор дипольного момента}$$

$$\hat{M} = \sum_i e \hat{r}_i + \sum_\alpha Z e \hat{R}_\alpha = \hat{M}_{\text{эл}} + \hat{M}_{\text{яд}} \quad \Psi = \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{яд}} \quad (\text{Приближение Борна-Оппенгеймера})$$

$$M_{kl} = \int \Psi_k^* \hat{M} \Psi_l dr = \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{k,\text{яд}}^* (\hat{M}_{\text{эл}} + \hat{M}_{\text{яд}}) \Psi_{l,\text{эл}} \Psi_{l,\text{яд}} dr dR =$$

$$= \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} dR \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} dr + \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \Psi_{l,\text{эл}} dr \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \hat{M}_{\text{яд}} \Psi_{l,\text{яд}} dR =$$

$$= \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} dR \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} dr$$

$\overset{0}{=} \Psi_{k,\text{эл}}^*$  и  $\Psi_{l,\text{эл}}$  ортогональны

# Правила отбора для электронно-колебательных переходов

$$f = \frac{8\pi^2 m_e c \tilde{\nu}}{3he^2} |\vec{M}_{kl}|^2$$

Сила осциллятора (пропорциональна площади полосы в ЭСП)

Если хотя бы один из двух множителей в выражении для  $M_{kl}$  равен нулю, то переход запрещен в электродипольном приближении.

$$M_{kl} = \int \Psi_{k,\text{яд}}^* \Psi_{l,\text{яд}} dR \int \Psi_{k,\text{эл}}^* \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} dr$$

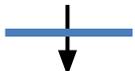
**Фактор Франка-Кондона**  
Определяет интенсивность вибронных полос

**Орбитальный и спиновый фактор**  
Отбор по **симметрии**  
Отбор по **перекрыванию**  
Отбор по **спину**

# Отбор по спину

$$\psi_i(r_i, \sigma_i) = \psi_i(r_i) \cdot \lambda_i(\sigma_i)$$

Если  $m_s = +\frac{1}{2}$ , то  $\sigma_i = 1$  (спиновая ВФ обозначается  $\alpha$  )

Если  $m_s = -\frac{1}{2}$ , то  $\sigma_i = -1$  (спиновая ВФ обозначается  $\beta$  )

Спиновые волновые функции предполагаются ортонормированными:

$$\int \alpha \alpha d\sigma_i = 1 \quad \int \beta \beta d\sigma_i = 1 \quad \int \alpha \beta d\sigma_i = 0$$

Многоэлектронная волновая функция системы также может быть записана как произведение пространственной ВФ и спиновой:

$$\Psi_{\text{эл}}(r, \sigma) = \Psi(r) \cdot \Lambda(\sigma)$$

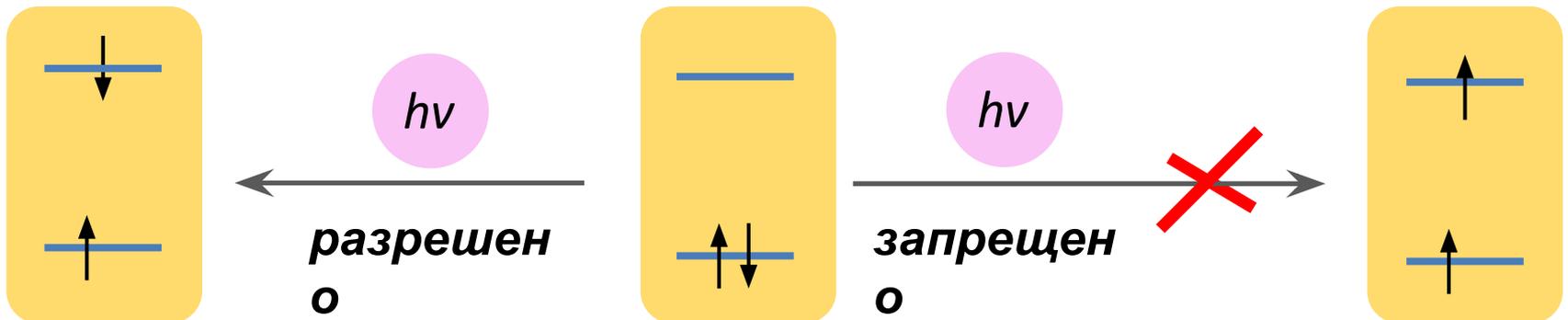

$$M_{kl,\text{эл}} = \iint \Psi_{k,\text{эл}}^* \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_{l,\text{эл}} dr d\sigma = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_l(r) dr \int \Lambda_k^*(\sigma) \Lambda_l(\sigma) d\sigma$$

# Отбор по спину

$$M_{kl,\text{эл}} = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_l(r) dr \int \Lambda_k^*(\sigma) \Lambda_l(\sigma) d\sigma \longrightarrow \text{Отбор по спину}$$

Если суммарный спин системы (мультиплетность состояния) изменяется в процессе электронного перехода, то в силу ортонормированности спиновых волновых функций:

$$\int \Lambda_k^*(\sigma) \Lambda_l(\sigma) d\sigma = 0, \quad \text{а, следовательно} \quad \vec{M}_{kl,\text{эл}} = 0$$



**Правило отбора по спину:**

Переходы с изменением мультиплетности состояния запрещены

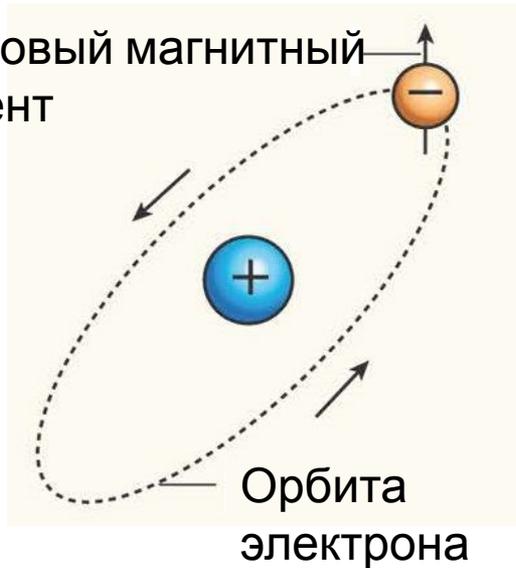
# Снятие запрета по спину.

## Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ)

Спин-орбитальным взаимодействием называют магнитное взаимодействие токов, связанных с орбитальным движением электрона и его спином, приводящее к переориентации спинового магнитного момента.

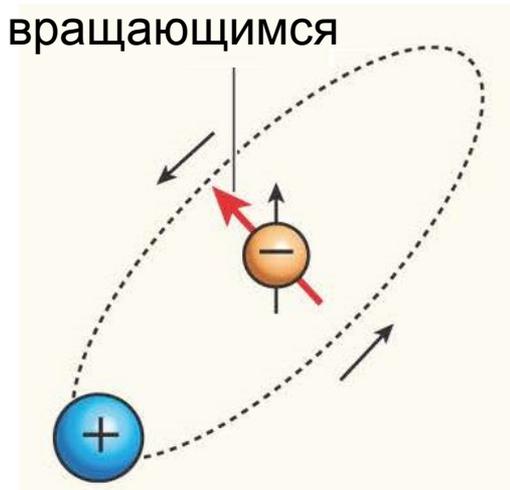
### Наблюдатель на ядре

Спиновый магнитный момент



### Наблюдатель на электроне

Магнитный момент, созданный вращающимся ядром

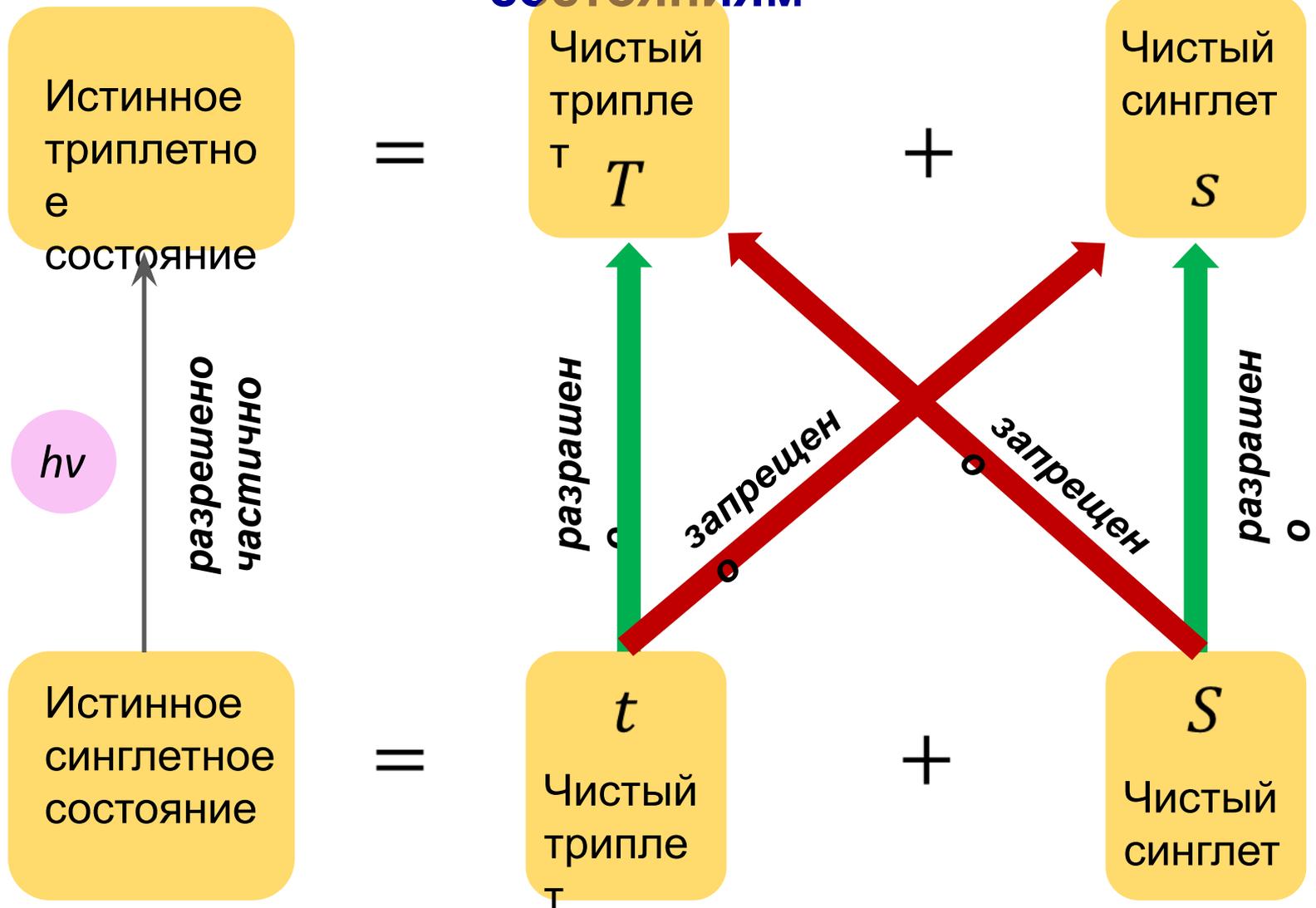


**Чем больше заряд ядра, тем сильнее спин-орбитальная связь**  
**Эффективность СОВ  $\sim Z^4$**

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c}$$

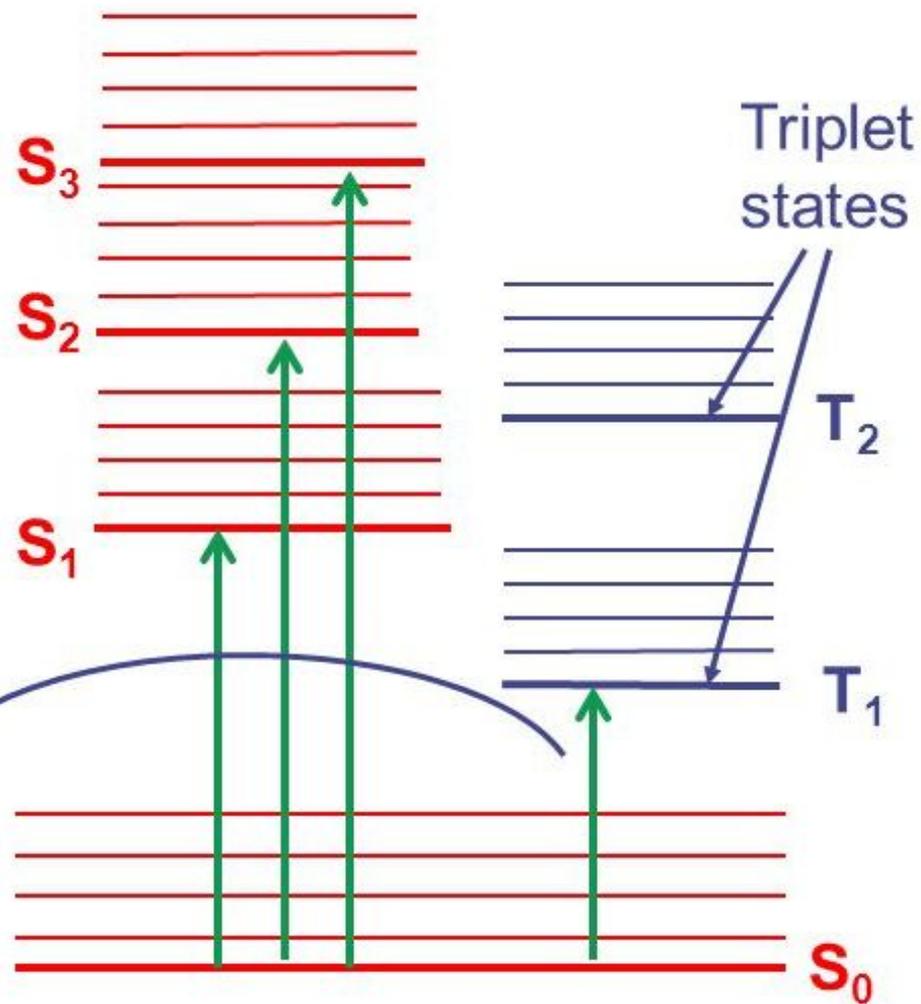
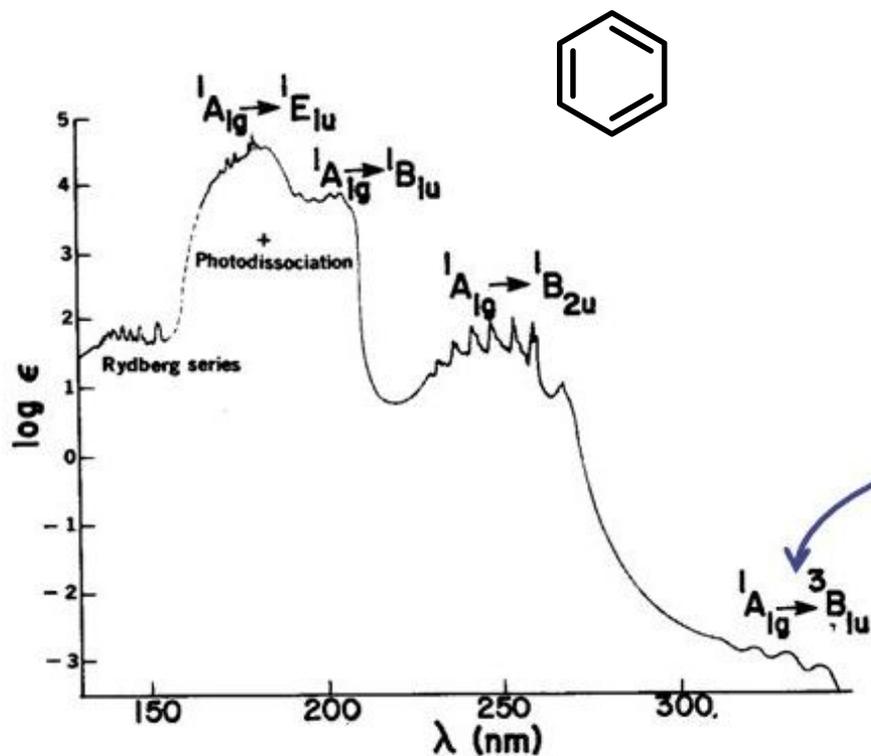
$$\vec{E} = \frac{Ze\vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

# Диаграмма разложения истинных состояний на компоненты, соответствующие чистым спиновым состояниям



# Интенсивность синглет-триплетных переходов

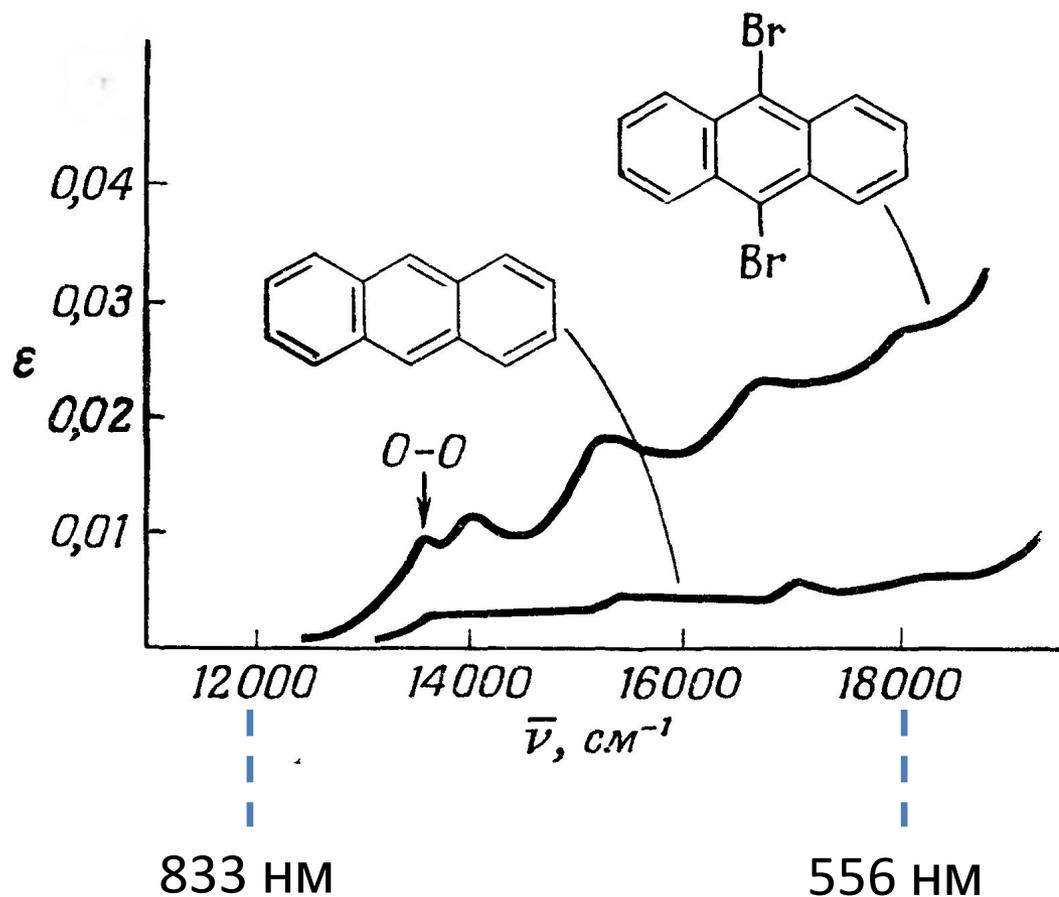
Молекулы, содержащие только атомы С  
и Н  
 $\epsilon \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$  л/(моль · см)



# Интенсивность синглет-триплетных переходов

Молекулы, содержащие помимо С и Н атомы О, N, S, P, Hal

$\epsilon$  может достигать 1 л/(моль · см)



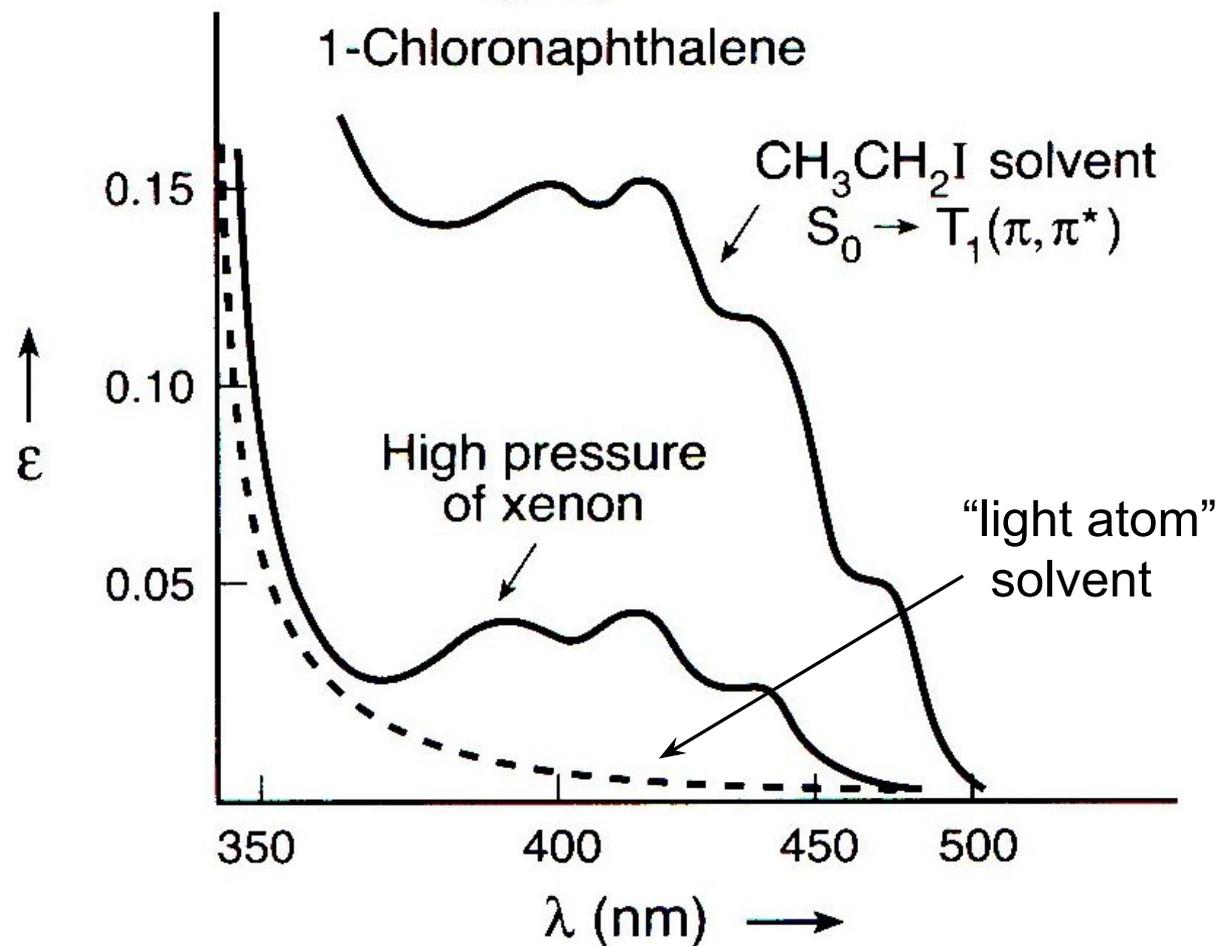
Полосы поглощения  $S_0 \rightarrow T_1$   
антрацена и  
9,10-дибромантрацена в  $\text{CS}_2$

**Внутренний эффект  
тяжелого атома** – это  
увеличение вероятности  
синглет-триплетных  
переходов при введении в  
состав молекулы атома с  
большим массовым числом.

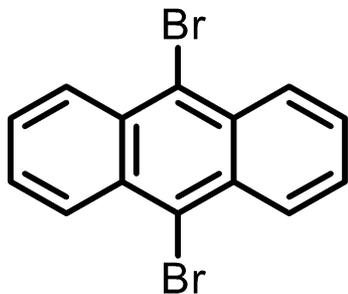
# Интенсивность синглет-триплетных переходов



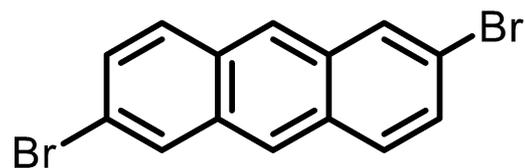
*Внешний эффект тяжелого атома*



Для какого изомера дибромантрацена следует ожидать более сильного спин-орбитального взаимодействия в возбужденном  $\pi, \pi^*$ -состоянии?

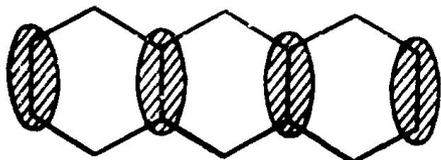


9,10-  
изомер

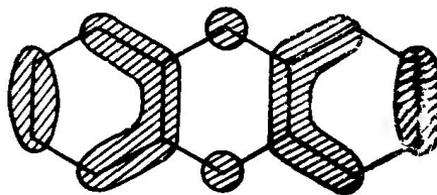


2,6-  
изомер

Распределение электронной плотности в граничных орбиталях антрацена следующее:



$\pi$



$\pi^*$

# Электронный дипольный момент перехода

$$M_{kl,\text{эл}} = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_l(r) dr \int \Lambda_k^*(\sigma) \Lambda_l(\sigma) d\sigma$$

Отбор по **симметрии**  
Отбор по  
**перекрыванию**

Отбор по  
**спину**

$$M_{kl,\text{эл}}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_l(r) dr$$

Дипольный момент чисто электронного перехода, т.е. рассчитанный с использованием только пространственных частей ВФ основного и возбужденного состояния  $\Psi_k^*(r)$  и  $\Psi_l(r)$ .

## Вектор электронного дипольного момента ( $\vec{M}_{\text{эл}}$ )

$\vec{M}_{\text{эл}}$  может быть представлен в виде суммы трех векторов, соответствующих проекциям этого вектора на оси координат.

$$\vec{M}_{\text{эл}} = \vec{M}_{\text{эл},x} + \vec{M}_{\text{эл},y} + \vec{M}_{\text{эл},z}$$

Составляющая вектора  $\vec{M}_{\text{эл}}$  вдоль какой-либо оси может быть рассчитана через проекции векторов координат всех электронов на эту ось:

$$\vec{M}_{\text{эл},x} = e\vec{r}_x = e \sum_i \vec{r}_{xi}$$

$$\vec{M}_{\text{эл},y} = e\vec{r}_y = e \sum_i \vec{r}_{yi}$$

$\vec{r}_{xi}$  – вектор, соответствующий проекции вектора координат  $i$ -го электрона на ось  $x$

$$\vec{M}_{\text{эл},z} = e\vec{r}_z = e \sum_i \vec{r}_{zi}$$

## Вектор электронного дипольного момента перехода ( $\vec{M}_{kl,эл}$ )

$$M_{kl,эл}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{эл} \Psi_l(r) dr$$

$$\vec{M}_{kl,эл}^0 = \vec{M}_{kl,эл,x}^0 + \vec{M}_{kl,эл,y}^0 + \vec{M}_{kl,эл,z}^0$$

$$M_{kl,эл,x}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{эл,x} \Psi_l(r) dr = e \int \Psi_k^*(r) \hat{r}_x \Psi_l(r) dr$$

$$M_{kl,эл,y}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{эл,y} \Psi_l(r) dr = e \int \Psi_k^*(r) \hat{r}_y \Psi_l(r) dr$$

$$M_{kl,эл,z}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{эл,z} \Psi_l(r) dr = e \int \Psi_k^*(r) \hat{r}_z \Psi_l(r) dr$$

Переход будет разрешен, если хотя бы одна из компонент вектора момента перехода  $\vec{M}_{kl,эл,x}^0$ ,  $\vec{M}_{kl,эл,y}^0$  или  $\vec{M}_{kl,эл,z}^0$  отлична от нуля.

## Отбор по симметрии

Компонента вектора дипольного момента перехода вдоль какой-либо координатной оси будет равна нулю, если соответствующее под-интегральное выражение является нечетной функцией координат.

$$M_{kl,\text{эл},x}^0 = \int \underbrace{\Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл},x} \Psi_l(r)}_{\text{нечетная функция}} dr = 0$$

$$M_{kl,\text{эл},y}^0 = \int \underbrace{\Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл},y} \Psi_l(r)}_{\text{нечетная функция}} dr = 0$$

$$M_{kl,\text{эл},z}^0 = \int \underbrace{\Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл},z} \Psi_l(r)}_{\text{нечетная функция}} dr = 0$$

Переход запрещен по симметрии

# Снятие запрета по симметрии

$$M_{kl,\text{эл}}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_l(r) dr$$



Отбор по **симметрии**

Отбор по

**перекрыванию**

**Если приближение Борна-Оппенгеймера не выполняется, то:**

$$M_{kl}^0 = \int \int \Psi_{k,\text{вибр}}^*(r, R) \hat{M} \Psi_{l,\text{вибр}}(r, R) dr dR$$

Может быть отличен от нуля в то время, как  $M_{kl,\text{эл}} = 0$

Приближение Борна-Оппенгеймера (Б-О) выполняется, то есть:

$$\Psi = \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{яд}} \quad \hat{M} = \hat{M}_{\text{эл}} + \hat{M}_{\text{яд}}$$

# Вибронное взаимодействие

**Вибронным взаимодействием** называют смешивание электронных состояний вследствие взаимосвязи движения ядер молекулы с движением электронов.

**Нет вырождения молекулярных орбиталей и/или электронных состояний:**

$$\frac{h\nu_{\text{кол}}}{\Delta E_{\text{эл}}} \approx 0$$

**Слабое** вибронное взаимодействие  
Приближение Б-О **хорошо работает**

$$M_{kl,\text{эл}}^0 = \int \Psi_k^*(r) \hat{M}_{\text{эл}} \Psi_l(r) dr$$

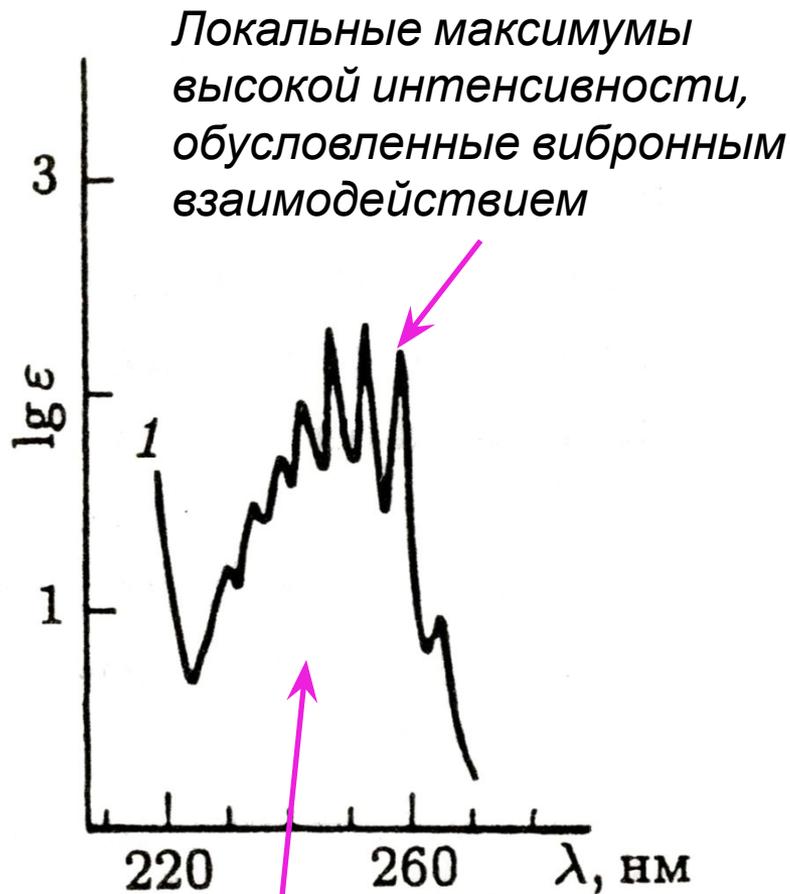
**Высокосимметричные молекулы с вырожденными молекулярными орбиталями:**

$$\frac{h\nu_{\text{кол}}}{\Delta E_{\text{эл}}} \approx 1$$

**Сильное** вибронное взаимодействие  
Приближение Б-О **работает плохо**

$$M_{kl}^0 = \int \int \Psi_{k,\text{вибр}}^*(r, R) \hat{M} \Psi_{l,\text{вибр}}(r, R) dr dR$$

# Вибронное взаимодействие в бензоле



*Запрещенная по симметрии полоса низкой интенсивности*

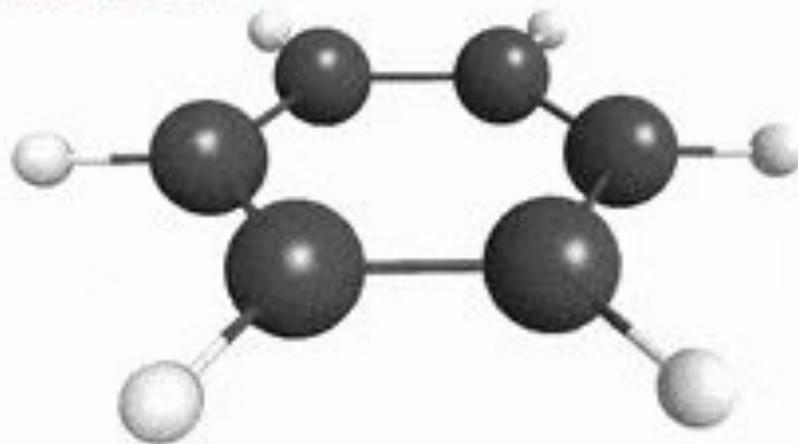


Бензол

Группа симметрии

$D_{6h}$

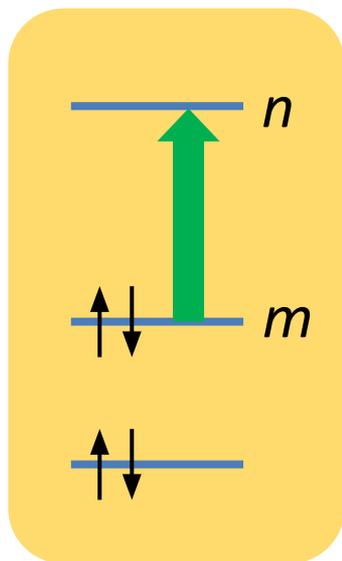
1657.24  $\text{cm}^{-1}$



**Упрощенное представление вибронного взаимодействия:**

Колебания приводят к изменению симметрии молекулы, в результате запрет по симметрии снимается

## Запрет по перекрытию



В одноконфигурационном приближении

$$M_{kl,\text{эл}}^0 = e \int \psi_m^*(r_i) \hat{r}_i \psi_n(r_i) dr_i$$

Величину  $M_{kl,\text{эл}}^0$  получают суммированием бесконечно малых вкладов  $\psi_m^*(r_i)\psi_n(r_i)dr_i$ , умноженных на соответствующие значения  $er_i$

Если орбитали  $\psi_m$  и  $\psi_n$  в пространстве практически не перекрываются, то  $\int \psi_n^*(r_i) \psi_m(r_i) dr_i = 0$ , а, следовательно,  $M_{kl,\text{эл}}^0 = 0$

**Запрещенный по перекрытию переход может быть разрешен колебательно**

Колебания приводят к искажению геометрии молекулы, что изменяет условия перекрытия отдельных молекулярных орбиталей