

Н. М. БАЖИН

А. А. ВОЙТЮК



**ЗАДАЧИ  
ПО СТРОЕНИЮ  
ВЕЩЕСТВА**

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РСФСР  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Н. М. БАЖИН, А. А. ВОЙТЮК

# ЗАДАЧИ ПО СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

НОВОСИБИРСК  
1979

Н.М. Бажин, А.А. Войтук

Задачи по строению вещества.  
Учебное пособие. НГУ, 1979,  
I - 84.

Учебное пособие содержит более 500 задач по основным разделам теории строения молекул и применению физических методов исследования в химии.

Пособие предназначено для более глубокого усвоения курса "Строение вещества", читаемого студентам химической специальности университета, оно может быть полезным также студентам, специализирующимся в области химической физики.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник задач представляет собой учебное пособие к курсу "Строение вещества", читаемого на факультете естественных наук Новосибирского государственного университета.

Тематика задач первой части пособия (главы III–VII) отражает основные разделы современного учения о химической связи. Здесь рассматриваются строение атомов, электронная структура и свойства двухатомных и многоатомных молекул, а также комплексных соединений. Глава VI посвящена строению и реакционной способности  $\pi$ -электронных систем.

Во второй части сборника содержатся задачи, иллюстрирующие основы физических методов (молекулярная спектроскопия, ЭПР, ЯМР, ФЭС, РС и РЭС) и их применение в химии для исследования электронной структуры молекул.

Поскольку решение многих задач предполагает знание основ квантовой механики и теории групп, рекомендуется обратить внимание на задачи, представленные в главах I и II.

Пособие содержит более 500 задач различной степени трудности. Основу пособия составляют задачи, предложенные авторами и прошедшие апробацию на экзаменах и семинарских занятиях. Часть задач заимствована из ранее опубликованных учебных пособий. Авторы признательны Т.В. Лёшиной за составленные ею задачи по XIII.

Предлагаемое пособие рассчитано прежде всего на самостоятельную работу студентов, поэтому мы сочли целесообразным привести только формулировки задач. В конце дан к каждой главе подробный список рекомендуемой литературы.

Мы будем благодарны за любые критические замечания о содержании и оформлении пособия.

Н.М. Бажин, А.А. Войтик

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ I. Функции и операторы

I-1. Какова размерность  $\Psi$ -функции, определенной в пространстве одного, двух и трех измерений?

I-2. Доказать, что любую функцию можно представить в виде суммы четной и нечетной функций.

I-3.  $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$  - волновая функция  $N$ -электронной системы,  $\rho(x_i) = N \iiint \Psi^* \Psi dx_2 dx_3 \dots dx_N$ .

Какой физический смысл имеет функция  $\rho(x_i)$ ?

I-4. Какие операторы из приведенных ниже являются

а) линейными, б) эрмитовыми?

1)  $\frac{d}{dx}$ ,  $i \frac{d}{dx}$ ,  $\frac{d^2}{dx^2}$ ,  $x$ ,  $\int() dx$ ,  $\exp()$ ;

2) оператор комплексного сопряжения,  $P$  - оператор, переводящий функцию  $\Psi(X)$  в функцию  $\Psi(-X)$ .

I-5. Найти собственные функции операторов:

$\hat{H} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ,  $\hat{L}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ ,  $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ , оператор комплексного сопряжения

I-6. Найти собственные значения и собственные функции оператора  $\hat{H}^{-1}$ , если для оператора  $\hat{H}$  они равны  $E_n$  и  $\psi_n$ .

I-7. Проверить, что операторы  $\hat{H}$ ,  $\hat{p}$ ,  $\hat{\ell}$  - эрмитовы.

I-8. Доказать, что любой оператор  $\hat{F}$  можно представить как  $\hat{F} = \hat{G}_1 + i\hat{G}_2$ , где  $\hat{G}_1$  и  $\hat{G}_2$  - эрмитовы операторы.

I-9. Показать, что среднее значение квадрата самосопряженного оператора положительно.

I-10. Доказать, что собственные значения эрмитового оператора вещественны, а его собственные функции взаимно ортогональны. Показать, что в случае вырождения всегда можно перейти

ти к системе взаимно ортогональных функций.

I-II. Эрмитовый оператор  $\hat{F}$  задан в виде матрицы  $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ .

Определить собственные значения и собственные функции оператора  $\hat{F}$ .

I-12. Определить собственные числа и собственные векторы для следующих преобразований: а) поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси X, б) отражение в плоскости XY, в) инверсия относительно начала координат

I-13. Показать, что если некоторое преобразование  $\hat{R}$  оставляет гамильтониан неизменным, то оператор этого преобразования коммутирует с гамильтонианом.

I-14. Доказать, что если функция  $\psi_n$  является собственной функцией операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , то эти операторы коммутируют. Доказать обратное утверждение, если собственные значения операторов а) невырождены, б) вырождены.

I-15. Найти коммутационные соотношения для операторов

$$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, \hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z, \hat{l}^2, \hat{T}.$$

I-16. Показать, что для многоэлектронного атома операторы  $\hat{S}_z^2, \hat{S}_z, \hat{L}_x^2, \hat{L}_z$  коммутируют с гамильтонианом  $\hat{H}_0$  :

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - Ze^2 \sum_i \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

I-17. Доказать, что уровни энергии системы в общем случае вырождены, если выполняются следующие условия:

1) операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  эрмитовы; 2)  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  коммутируют с гамильтонианом; 3)  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  не коммутируют между собой. Доказать, что уровни энергии в атомах и линейных молекулах в общем случае вырождены.

I-18. Вывести правило дифференцирования по времени произведения двух операторов.

I-19. Доказать, что если оператор  $\hat{F}$  не зависит явно от времени и  $\{\hat{H}\hat{F}\} = 0$ , то средняя величина оператора  $\hat{F}$  сохраняется.

I-20. Состояние частицы описывается волновой функцией

$\psi(x, y, z)$ . Какова вероятность того, что проекция радиуса-

вектора частицы на ось  $y$  лежит в интервале от  $y_1$  до  $y_2$ , а компонента импульса частицы вдоль оси  $X$  - в интервале от  $P_{x1}$  до  $P_{x2}$  ?

1-21. Раскрыть выражение

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \hat{U} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha),$$

где  $\hat{U}$  - оператор перестановки электронов.

1-22. Проверить тождество:

$$\begin{aligned} & \langle \hat{U}_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 \varphi_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) | \hat{H} | \hat{U}_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 \varphi_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \rangle = \\ & = \langle \varphi_1 \varphi_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) | \hat{H} | \hat{U} \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 \varphi_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \rangle. \end{aligned}$$

1-23. Доказать, что если  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  - однодетерминантные функции, то  $\int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j d\tau = N! \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_{j_1} \varphi_{j_2} \dots \varphi_{j_n} d\tau$ .

1-24. Доказать, что если однодетерминантные функции  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  построены из  $N$  - ортонормированных спин-орбиталей и отличаются хотя бы одной спин-орбиталью, то

$$\int \varphi_1^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \varphi_2(x_1, x_2, \dots, x_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 0.$$

## § 2. Принцип неопределенности

2-1. Проверить принцип Гейзенберга на примере основного состояния в одномерной яме с бесконечными стенками.

2-2. С помощью соотношения неопределенностей оценить энергию основного состояния осциллятора.

2-3. Двухатомная молекула жестко ориентирована в кристалле. Чему равна неопределенность вращательного момента количества движения?

2-4. Пользуясь принципом неопределенности, оценить энергию основного состояния одноэлектронного атома с зарядом ядра, равным  $Z$ .

2-5. Пользуясь принципом неопределенности, оценить энергию основного состояния а) атома гелия, б) иона  $Li^+$ .

### § 3. Одномерное движение. Потенциальные ямы

3-1. Показать, что в бесконечно глубокой одномерной яме для стационарных состояний на длине ямы укладывается целое число полуволи свободно летящей частицы.

3-2. Найти давление, оказываемое частицей на стенки в бесконечно глубокой одномерной яме.

3-3. Пользуясь выражением для уровней энергии частицы в прямоугольной одномерной потенциальной яме бесконечной глубины, получить выражения для уровней энергии следующих систем:

- 1) линейного гармонического осциллятора;
- 2) заряженной частицы в однородном электрическом поле, движение которой ограничено отражающей плоскостью;
- 3) водородоподобного атома.

3-4. Найти волновые функции, описывающие состояния частицы в бесконечно глубокой сферической яме радиуса  $R_0$ .

3-5. Рассмотреть поведение частицы в трехмерной потенциальной яме:  $0 \leq x \leq l_1$ ,  $0 \leq y \leq l_2$ ,  $0 \leq z \leq l_3$ .

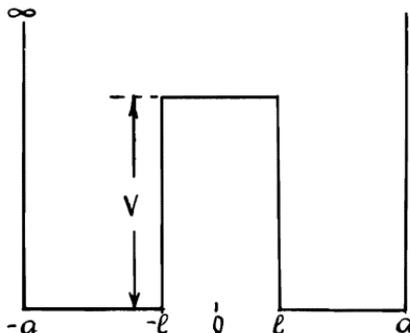
3-6. Частица слева налетает на прямоугольный барьер вида



Найти коэффициенты отражения ( $R$ ) и прохождения ( $T$ ) для этого барьера.

3-7. Рассчитать величину резонансного расщепления между двумя наименьшими уровнями  $E_1$  и  $E_2$  в яме, изображенной на рисунке справа.

Считать, что  $V \gg E_1$  и  $E_2$ .



## § 4. Ротатор. Осциллятор

4-1. Найти  $\psi$  - функции плоского ротатора.

4-2. Плоский ротатор находится в состоянии с  $\psi = A \sin^2 \varphi$ . Чему равны значения момента, их вероятности и среднее значение?

4-3. Пространственный ротатор находится в состоянии с  $\ell = 1$  и  $m = 1$ . Найти все возможные значения проекций момента на ось  $Z$ , наклоненную под углом  $\alpha$  к оси  $Z$ , их вероятности и среднее значение.

4-4. Рассчитать распределение (плотность) вероятности нахождения классического осциллятора в зависимости от координаты  $X$ . Сравнить квантовое и классическое распределения.

4-5. Найти правила отбора для излучения гармонического осциллятора  $\psi(x) = A e^{-x^2} \cdot P_n(x)$ .

4-6. Рассчитать вероятность дипольного перехода между  $n$ -м и  $(n+1)$ -м уровнями осциллятора.

4-7. Найти вырождение уровней трехмерного осциллятора, для которого  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ .

4-8. Почему энергия основного состояния ротатора равна нулю, а энергия основного состояния осциллятора не может быть равной нулю?

## § 5. Момент количества движения. Сложение моментов.

### Спин

5-1. Чему равно среднее значение операторов  $\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_z, \hat{\ell}^2$  в состоянии, описываемом функциями  $P_x, P_y, P_z$ ?

5-2. Найти, как действуют операторы  $\hat{\ell}_z$  и  $(\hat{\ell}_x \pm i\hat{\ell}_y)$  на функции  $d_z^2, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ .

5-3. Показать, что сферические гармоники являются собственными функциями оператора  $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ . Найти соответствующие собственные значения.

5-4. Найти среднее значение оператора квадрата количества движения  $M^2$ , исходя из того, что возможные проекции  $M$  на ось равны  $m\hbar$  ( $m = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, \ell$ ) и все эти проекции

равновероятны, а оси равноправны.

5-5. Найти, как действует квадрат оператора полного момента количества движения системы, состоящей из  $l$  частиц, на  $\psi$ - функцию системы, равную

$$\psi = |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \dots |\ell_n, m_n\rangle.$$

5-6. Доказать, что в невырожденных состояниях  $\langle \hat{L} \rangle = 0$ .

5-7. Сложить моменты количества движения:

а)  $L_1 = 1, L_2 = 2$ , б)  $L_1 = 1, L_2 = 3/2$ , в)  $L_1 = 1, L_2 = 1/2, L_3 = 3/2$ , г)  $L_1 = 1/2, L_2 = 1/2, L_3 = 1, L_4 = 2$ .

5-8. Разложить все возможные произведения  $Y_{1m_1} Y_{1m_2}$ , где  $m_1$  и  $m_2$  могут принимать значения  $1, 0, -1$ , по сферическим гармоникам  $Y_{\ell m}$ .

5-9. Некоторая система, состоящая из двух слабо взаимодействующих подсистем 1 и 2 с моментами  $j_1 = 1$  и  $j_2 = 1/2$ , находится в состоянии с полным моментом  $j = 1/2$  и с проекцией на ось  $Z$ , равной  $m_z = 1/2$ . Определить вероятность возможных значений  $m_1$  и  $m_2$  - проекций на ту же ось, а также их среднее значение.

5-10. Найти условия, при которых в результате сложения трех моментов количества движения может возникнуть состояние с  $j = 0$ . Сколько может быть таких состояний?

5-11. Для частицы со спином, равным 1, записать в матричном виде следующие операторы:  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_+, \hat{S}_-$ .

5-12. Какой угол составляет вектор спинового момента количества движения с осью  $Z$  для электрона со спином, равным  $\alpha$ ?

5-13. Найти собственные функции оператора  $\hat{S}_x$ , соответствующие собственным значениям  $+1/2$  и  $-1/2$ , для состояния системы со спином  $S = 1/2, 3/2$ .

5-14. Показать, что для системы двух тождественных частиц со спином  $S$  отношение числа симметричных состояний к числу несимметричных равно  $\frac{S+1}{S}$ .

5-15. Рассмотреть действие операторов  $(\hat{S}_{x_1} \pm \hat{S}_{x_2})$ ;

$(\hat{S}_{y_1} \pm \hat{S}_{y_2}); (\hat{S}_{z_1} \pm \hat{S}_{z_2})$  на спиновые функции синглетного и триплетного состояний двух электронов. Какие операторы смешивают синглетное и триплетное состояния?

5-16. Показать, что для системы из двух электронов операторы  $\hat{S}_z$  и  $\hat{S}^2$  коммутируют друг с другом.

5-17. Найти средние значения операторов  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  и  $S^2$  для одного из электронов в случае двухэлектронной системы, находящейся 1) в синглетном состоянии, 2) в триплетном состоянии.

5-18. Проверить, что функции  $\alpha\alpha; \beta\beta; \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$  являются собственными функциями оператора  $\hat{S}^2$  с собственным значением, равным 2, а функция  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$  - собственная функция оператора  $\hat{S}^2$  с собственным значением, равным 0.

5-19. Для системы двух слабо взаимодействующих спинов  $S_1 = I$  и  $S_2 = I$  найти собственные значения и соответствующие им собственные функции операторов суммарного спина  $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$ ,  $\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$ . Какова симметрия этих спиновых функций по отношению к перестановке частиц?

5-20. Для системы трех электронов найти собственные спиновые функции операторов  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$ .

5-21. С помощью оператора проектирования найти собственные спиновые функции для системы, состоящей из трех электронов.

5-22. С помощью оператора проектирования и операторов понижения и повышения найти собственные спиновые функции для системы, состоящей из четырех электронов.

5-23. Система состоит из двух слабо взаимодействующих частиц. Состояние одной частицы описывается координатной функцией  $\psi_1$ , другой -  $\psi_2$ . Записать полную волновую функцию системы для случая, когда

а) частицы неразличимы и спин каждой частицы равен  $I/2$ , т.е.

$$S_1 = S_2 = \frac{1}{2};$$

б) частицы различные и  $S_1 = S_2 = 1/2$ ;

в) частицы неразличимы и  $S_1 = S_2 = I$ ;

$$\text{г) } S_1 = I/2, \quad S_2 = I.$$

5-24. Что можно сказать о симметрии следующих координатных и спинных функций по отношению к оператору перестановки двух частиц:

- а)  $\psi_1 \psi_2 \alpha \alpha$  ; б)  $\psi_1 \psi_2 \psi_3 \beta \beta \beta$  ; в)  $\psi_1 \psi_2 (\alpha \beta - \beta \alpha)$  ;  
 г)  $(\psi_1 \psi_2 - \psi_2 \psi_1) \alpha \alpha$ ; д)  $(\psi_1 \psi_2 - \psi_2 \psi_1) (\alpha \beta - \beta \alpha)$  ;  
 е)  $(\psi_1 \psi_2 + \psi_2 \psi_1) (\alpha \beta - \beta \alpha)$ ; ж)  $(\psi_1 \psi_2 + \psi_2 \psi_1) (\alpha \beta + \beta \alpha)$   
 з)  $r_{12}^2 e^{-\alpha(r_1 - r_2)}$  ; и)  $e^{-\alpha(r_1 - r_2)}$  .

### § 6. Вариационный принцип. Метод теории возмущений

6-1. Доказать вариационное неравенство:  $E_0 \leq \frac{\langle \psi \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ ,

где  $\psi$  - произвольная функция,  $E_0$  - энергия основного состояния системы, которая описывается гамильтонианом  $\hat{H}$ .

6-2. Доказать, что если  $\langle \psi | \psi_0 \rangle = 0$ , то имеет место неравенство  $E_1 \leq \frac{\langle \psi \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ , где  $E_1$  - энергия первого возбужденного состояния системы,  $\psi_0$  - точная волновая функция основного состояния.

6-3. На основе вариационного принципа получить секулярное уравнение для системы с гамильтонианом  $\hat{H}$ , взяв в качестве пробной функции  $\psi$  линейную комбинацию функций  $\varphi_i$  и рассматривая в качестве варьируемых параметров коэффициенты  $C_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ).

6-4. Найти средние значения энергии основного состояния и средний радиус атома водорода, используя в качестве пробных функций  $\psi$  функции вида,  $\exp(-\xi r)$ ,  $\exp(-\alpha \rho^2)$ ;  $\xi$ ,  $\alpha$  - варьируемые параметры,  $\rho$  - расстояние электрона от ядра.

6-5. Доказать неравенство Темпля:

$$E_0 \geq \frac{E_1 \langle \psi \hat{H} \psi \rangle - \langle \psi \hat{H}^2 \psi \rangle}{E_1 \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi \hat{H} \psi \rangle},$$

где  $E_0$ ,  $E_1$  - энергии основного и первого возбужденного состояний системы,  $\hat{H}$  - гамильтониан рассматриваемой системы,  $\psi$  - пробная функция.

6-6. Используя основное вариационное неравенство и неравенство Темпля, оценить нижнюю и верхнюю границы энергии основного состояния атома водорода. Известно, что энергия первого возбужденного состояния атома водорода  $E_1 = -3,4 \text{ эВ}$ . В качестве пробной функции  $\psi$  взять  $\exp(-\alpha r^2)$  с оптимальным параметром  $\alpha$ .

6-7. Определить поправку второго порядка по параметру возмущения к собственному значению и собственной функции состояния  $n$ . Считать, что уровни не вырождены и  $\hat{V}$  не зависит от времени.

6-8. Состояния некоторой невозмущенной системы описываются функциями  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ . Соответствующие собственные значения энергии равны 1, 2, 3, 4. Матричные элементы возмущения равны  $V_{11} = 0,4$ ,  $V_{22} = 0,3$ ,  $V_{33} = 0,2$ ,  $V_{44} = 0,1$ ,  $V_{12} =$

$V_{13} = 0,1$ ,  $V_{23} = 0,2$ ,  $V_{14} = V_{24} = V_{34} = 0,0$ . Определить а) значения энергии в первом и втором приближениях теории возмущений; б) поправки первого порядка к функциям; в) точные собственные значения энергии и собственные функции возмущенной системы.

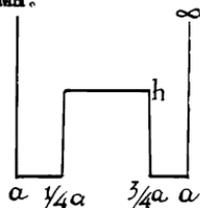
6-9. Некоторая система имеет четырехкратно вырожденный уровень, которому соответствуют взаимно ортогональные функции  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ . Эту систему помещают в поле, воздействие которого на систему можно описать как возмущение, причем отличен от нуля лишь матричный элемент  $\langle \psi_1 | \hat{V} | \psi_3 \rangle = \epsilon$ . Как расщеплены уровни системы в поле? Постройте собственные функции возмущенной системы.

6-10. Состояние невозмущенной системы описывается функциями  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  и собственными значениями  $E_1 = 3, E_2 = 2, E_3 = 2$ . Матрица возмущения  $V$  равна

$$V = \begin{pmatrix} 0,2 & 0,1 & 0,1 \\ 0,1 & 0,1 & 0,3 \\ 0,1 & 0,3 & 0,1 \end{pmatrix}$$

Найти собственные функции нулевого приближения – значения энергии в первом и во втором приближении теории возмущений и точные собственные значения энергии возмущенной системы.

6-II. Рассмотреть по теории возмущения поведение частицы в одномерной бесконечно глубокой яме ширины  $a$ , если в центре ямы имеется небольшой прямоугольный барьер высоты  $h$ .



6-I2. Определить энергию основного состояния иона  $Li^+$ , рассматривая межэлектронное отталкивание как возмущение.

6-I3. Найти поправку к энергии основного состояния атома водорода, вызванную учетом конечного размера ядра.

6-I4. Оценить величину сдвига основного уровня линейного гармонического осциллятора за счет учета ангармоничности, описываемой оператором возмущения  $\hat{V} = \alpha x^3$ .

ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ

§ 7. Группы. Преобразования симметрии.

Точечные группы

7-1. Определить операцию группового умножения элементов для каждой из приведенных ниже совокупностей так, чтобы эти совокупности обладали свойствами группы:

- 1) совокупность всех целых чисел;
- 2) совокупность всех векторов трехмерного пространства;
- 3) числа  $1, i, -1, -i$ ;
- 4) совокупность всех матриц второго порядка, детерминант которых не равен нулю.

Для каждого случая определить единичный элемент. Какие из этих групп являются абелевыми?

7-2. Группу можно задать с помощью таблицы умножения всех ее элементов. Доказать, что каждая строка и каждый столбец этой таблицы содержит каждый элемент группы один и только один раз.

7-3. Элементы Е, А, Б, В, Г, Д образуют группу шестого порядка. Результаты умножения элементов  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  приведены в таблице. Определить все возможные подгруппы. Разбить группу на классы сопряженных элементов.

$\sigma_1 \backslash \sigma_2$	Е	А	Б	В	Г	Д
Е	Е	А	Б	В	Г	Д
А	А	Б	Е	Д	В	Г
Б	Б	Е	А	Г	Д	В
В	В	Г	Д	Е	А	Б
Г	Г	Д	В	Б	Е	А
Д	Д	В	Г	А	Б	Е

7-4. Доказать, что для любой конечной группы отношение поряд-

ка группы к порядку подгруппы равно целому числу.

7-5. Доказать, что любую конечную группу можно разбить на целое число классов сопряженных элементов.

7-6. Показать, что множество всех преобразований координат, оставляющих гамильтониан системы инвариантным, образует группу.

7-7. Показать, что оператор кинетической энергии частицы инвариантен относительно

- поворота системы координат на угол  $\Theta$  вокруг оси  $x$  ;
- отражения в плоскости  $xy$  ;
- операции инверсии.

7-8. Некоторая группа порядка  $h$  содержит класс  $K$ , состоящий из  $n$  элементов. Доказать, что для любого элемента  $X_0 \in K$  совокупность  $\{x_1 \cdot x_0 \cdot x_1^{-1}\}$ , где  $x_1$  пробегает все элементы группы, содержит каждый элемент класса  $K$   $h/n$  раз.

7-9. Известно, что группа  $C$  является прямым произведением групп  $A$  и  $B$ . Доказать, что число классов группы  $C$  равно произведению числа классов в группах  $A$  и  $B$ .

7-10. Определить, в каком случае повороты вокруг одной оси на одинаковый угол в противоположных направлениях относятся к одному классу, если в числе преобразований группы имеется

- плоскость, проходящая через эту ось;
- плоскость, перпендикулярная оси;
- ось второго порядка, перпендикулярная этой оси;
- операция инверсии.

7-11. Являются ли идентичными операции  $S_3$  и  $S_6^2$  в группе  $\mathcal{D}_{6h}$ ?

7-12. Чему соответствует произведение последовательных поворотов на угол  $\mathcal{N}$  относительно осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ?

7-13. Найти матрицу преобразования, соответствующего повороту на угол  $\varphi$  вокруг оси  $z$ . Определить матрицу обратного преобразования.

7-14. Указать, какие операции симметрии данной группы эквивалентны следующим произведениям:

- $C_{3v} : \sigma_v \times \sigma_{v'}, C_3 \times \sigma_v, C_3 \times C_3, C_3 \times C_3^2$
- $\mathcal{D}_{3h} : C_2^2 \times \sigma_{xy}, \sigma_h \times \sigma_v, S_6^3 \times S_3, \sigma_v \times I, C_2' \times C_2''$
- $O_h : C_3 \times C_4, C_3 \times I, \sigma_d \times \sigma_h, S_6 \times C_3, C_4 \times \sigma_d$ .

7-15. Построить таблицу умножения для группы  $C_{4v}$ .

7-16. Показать, что прямое произведение группы симметрии  $\mathcal{D}_n$  и  $C_i$  представляет собой группу  $\mathcal{D}_{nh}$ , если  $n$  - четное, и

группу  $\mathcal{D}_{nd}$  при нечетном  $n$ .

7-17. Имеется группа симметрии  $\mathcal{D}_{3h}$ . Рассмотрим новую группу, изоморфную с  $\mathcal{D}_{3h}$ , в которой все плоскости симметрии заменены на повороты  $C_2$  вокруг оси, перпендикулярной плоскостям симметрии. Что собой представляет изоморфная группа?

7-18. Показать, что точечные группы  $\mathcal{D}_n$  и  $C_{nv}$  изоморфны.

7-19. Доказать, что в точечной группе  $C_{3v}$  все плоскости относятся к одному классу.

7-20. Показать, что группа симметрии  $C_{5v}$  состоит из шести классов.

7-21. Определить, сколько классов имеют следующие группы:

а)  $C_{nh}$ , б)  $C_{nv}$ , в)  $\mathcal{D}_{nh}$ , г)  $\mathcal{D}_{nd}$ .

7-22. Выбрать стандартные системы координат для молекул  $H_2O$ , этилена, бензола, нафталина, толуола.

7-23. Перечислить все элементы симметрии для следующих молекул: фосфин, двуокись углерода, четырехфтористый кремний, этилен, бензол, трехфтористый бор. К каким типам симметрии относятся эти молекулы?

7-24. К какому типу симметрии относится молекула этана в заторможенной и заслоненной конформации?

7-25. Определить, к каким группам симметрии относятся следующие комплексные ионы:

а)  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[PdCl_3Br]^{2-}$ , цис- и транс-  $[PdCl_2Br_2]^{2-}$ ,  
б)  $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[PtCl_5Br]^{2-}$ , цис- и транс-  $[PtCl_4Br_2]^{2-}$ .

7-26. Приведите примеры молекул, которые относятся к группам симметрии  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $S_n$ ,  $\mathcal{D}_n$ ,  $\mathcal{D}_{nh}$ ,  $\mathcal{D}_{nd}$  (где  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ ),  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $\mathcal{D}_{\infty h}$ ,  $C_{\infty v}$ .

### § 8. Неприводимые представления.

#### Прямое произведение представлений

8-1. Доказать, что для операций симметрии, относящихся к одному классу, характеры представлений равны.

8-2. Сколько неприводимых представлений соответствует группе  $C_{nv}$ ?

8-3. Найти характеры представлений преобразования аксиально-го и полярного векторов для следующих операций симметрии:

а) поворот относительно оси  $Z$  на угол  $\varphi$ ;

б) отражение в плоскости  $XU$ ;

в) инверсия;

г) зеркальный поворот на угол  $\varphi$

8-4. Почему группы  $C_n$  и  $S_n$  содержат лишь одномерные неприводимые представления?

8-5. Все элементы группы симметрии, содержащей 16 элементов, можно разбить на 10 классов. Определить размерности неприводимых представлений этой группы.

8-6. Молекулы А и В относятся к группам симметрии  $G_A$  и  $G_B$  24-го порядка. Элементы группы  $G_A$  можно разбить на 12 классов, а элементы группы  $G_B$  - на 5 классов. Могут ли электронные уровни в молекулах А и В быть а) двухкратно, б) трехкратно вырожденными?

8-7. Некоторая точечная группа  $G$  содержит шесть элементов, которые можно разбить на 3 класса. Определить характеры неприводимых представлений этой группы.

8-8. Что произойдет с вырожденными электронными уровнями молекул метана, бензола, аммиака при замещении одного и двух атомов водорода атомами хлора? Изобразить соответствующие диаграммы.

8-9. Найти корреляцию между неприводимыми представлениями следующих групп:

$$O_h \rightarrow \mathcal{O}_{4h} \rightarrow C_{4v} \rightarrow C_{2v}$$

$$O_h \rightarrow \mathcal{O}_{3d} \rightarrow C_{3v}$$

Какие молекулы в ряду  $SF_n Cl_{6-n}$ , где  $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ , относятся к указанным типам симметрии?

8-10. Используя прямое произведение групп, найти характеры представлений группы  $\mathcal{O}_{2h}$ , зная характеры неприводимых представлений групп  $\mathcal{O}_2$  и  $C_i$ .

8-11. Зная характеры неприводимых представлений групп  $T_d$  и  $C_i$ , найти характеры неприводимых представлений группы  $O_h$ .

8-12. Доказать, что характер прямого произведения представлений равен произведению характеров этих представлений.

8-13. Доказать, что матричное произведение двух прямых произведений является прямым произведением двух матричных произведений, т.е. имеет место следующее равенство:

$$(A_1 \times B_1)(A_2 \times B_2) = (A_1 \cdot A_2) \times (B_1 \cdot B_2),$$

где  $A_1$  и  $A_2$  - матрицы порядка  $m$ ,  $B_1$  и  $B_2$  - матрицы порядка  $n$ .

3-14. Доказать, что характеры симметричного  $\chi^+$  и антисимметричного  $\chi^-$  представлений определяются соотношением

$$\chi^\pm = \frac{1}{2} [\chi^2(R) \pm \chi(R^2)] .$$

3-15. Найти характеры симметричного и антисимметричного прямого произведения представлений  $(E \times E)$  в группе  $C_{4v}$ . По каким ИИ группы преобразуются эти представления?

3-16. По каким неприводимым представлениям преобразуются прямые произведения следующих представлений:

$$\Sigma \times \Pi, \Pi \times \Pi, \Pi \times \Delta, \Sigma_g^+ \times \Sigma_u^-, \Pi_g \times \Sigma_u^- .$$

3-17. Доказать, что  $\int \psi d\tau = 0$ , если функция  $\psi$  не преобразуется по представлению  $A_1$ .

3-18. Пользуясь свойством ортогональности характеров неприводимых представлений, доказать, что прямое произведение двух представлений содержит в себе единичное представление только в случае произведения неприводимого представления самого на себя.

3-19. Показать, что если гамильтониан системы инвариантен относительно операции симметрии, а функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  обладают разной симметрией, то  $\int \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau = 0$ .

3-20. Известно, что  $\psi_1$  относится к представлению  $t_{2g}$ , а  $\psi_2$  - к  $t_{1g}$ . Почему интеграл  $\int \psi_1 \psi_1 \psi_2 d\tau$  равен нулю? Что можно сказать об интеграле  $\int \psi_1 \psi_2 \psi_2 d\tau$ ?

3-21. Доказать, что функция  $\psi_i^\alpha = \frac{f_\alpha}{g} \sum_{R \in G} \chi^\alpha(R) \cdot R\psi$  при операциях симметрии группы  $G$  преобразуется по неприводимому представлению  $\Gamma^{(\alpha)}$ ,  $\chi^\alpha(R)$  - характер неприводимого представления, соответствующий операции  $R$ ,  $f_\alpha$  - размерность  $\Gamma^\alpha$ ,  $g$  - порядок группы.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА

§ 9. Атом водорода

9-1. Чему равна частота излучения, которое поглощается при переходе электрона из основного состояния атома водорода в возбужденные состояния с  $l = 2, 3, 10, \infty$  ?

9-2. Рассчитать среднюю кинетическую энергию электрона  $\bar{T}$  и его скорость в атоме водорода, находящегося в основном и первом возбужденном состояниях. Показать, что  $\bar{T} = -\bar{E}$ , где  $\bar{E}$  - полная энергия атома водорода.

9-3. Сравнить  $(\bar{r})^2$  и  $\overline{r^2}$  для основного состояния атома водорода.

9-4. Найти  $\bar{r}$  в  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ -состояниях атома водорода. Сравните найденные значения с величинами  $r_{\text{НВ}}$ , соответствующими радиусу наиболее вероятного нахождения электрона в этих состояниях.

9-5. Оценить, во сколько раз может измениться коэффициент диффузии для атома водорода при возбуждении электрона в  $2s$ -состояние.

9-6. Найти среднее значение  $(\frac{1}{r})$  для  $1s$ -состояния атома водорода. Чему равна потенциальная энергия электрона?

9-7. Чему равна величина дипольного момента атома водорода в состоянии с главным квантовым числом  $n = 2$  ?

9-8. Рассчитать изотопные сдвиги в первых трех линиях Лаймана и в первых трех линиях серии Бальмера при переходе от бесконечной массы ядра  $M$  к  $M = 2$  и  $M = 1$ .

9-9. Оценить плотность электронных уровней энергии в атоме водорода при больших значениях главного квантового числа  $n$ .

9-10. Найти собственное время жизни атома водорода в первом возбужденном состоянии.

9-11. Какова четность  $s$ -функций,  $p$ -функций,  $d$ -функций ? Что можно сказать о четности следующих функций:

- а)  $s + p_x$ , б)  $s + d_{xz}$ , в)  $p_z + d_{z^2}$ , г)  $s + d_{x^2 - y^2} + p_x + p_y$ ,  
 г)  $d_{xy} + p_x p_y$ ?

9-12. Найти вид p-орбитали, ориентированной в направлениях  
 а) (1,1,1), б) (1,2,3), в) (1, -1, 0).

9-13. Изобразить орбитали  $d_{z^2 - x^2}$  и  $d_{yz}$ .

Представить эти орбитали в виде линейной суперпозиции орбиталей  $d_{x^2 - y^2}$  и  $d_{z^2}$ , найти соответствующие коэффициенты.

9-14. Изобразить следующие гибридные орбитали:  $s - d_{xy}$ ,

$s - p_x$ ,  $d_{z^2} + d_{x^2 - y^2}$ ,  $s + p_z + d_{z^2}$ .

## § 10. Многоэлектронные атомы. Функции Слэтера

10-1. Записать в виде слэтеровского детерминанта волновую функцию основного состояния для а) атома бериллия, б) атома азота.

10-2. Найти наиболее вероятное значение радиуса  $r_{\text{НВ}}$  для слэтеровских функций.

10-3. На примере двух произвольных слэтеровских функций проверить их ортогональность. Найти интеграл перекрытия. Считать, что каждое из главных квантовых чисел  $n_1$  и  $n_2$  не превосходит трех.

10-4. Найти выражение для нормировочного множителя слэтеровской функции.

10-5. Используя слэтеровские орбитали, определить величину синглет-триплетного расщепления в первом возбужденном состоянии атома He ( $1s2s$ ).

10-6. Определить величины радиусов атомов от Li до Ne, используя слэтеровские функции. Сравнить полученные значения с табличными (по Мелвин-Хьюзу).

Атом	Li	Be	B	C	N	O	Ne
$R, \text{Å}$	1,52	1,55	0,795	0,77	0,547	0,60	0,70

10-7. Как изменяется величина радиуса в ряду следующих ионов:  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ? Сравнить найденные значения с табличными

Ион	Fe	Fe <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
R, Å	1,24	-	0,80	0,67

10-8. Первый потенциал ионизации атома кислорода равен 13,614 эВ, атома серы - 10,357 эВ, атома селена - 9,75 эВ. Дать качественное объяснение этому изменению. Оценить величины потенциалов ионизации, если в приближении слэтеровских функций средняя энергия электрона  $\bar{E}$ , находящегося на орбитали с главным квантовым числом  $n$ , равна

$$\bar{E} = - \frac{Z_{\text{эф}}^2 \cdot e^2}{n_{\text{эф}}^2 \cdot 2a_0}$$

10-9. Расстояние между ионами калия и хлора в кристалле KCl равно 3,14 Å. Определить ионные радиусы калия и хлора.

10-10. Энергия атома в приближении Хартри зависит лишь от конфигурации электронной оболочки атома. Учет членов, соответствующих оператору межэлектронного взаимодействия  $\sum_j \frac{1}{r_{ij}}$ , приводит к расщеплению вырожденного состояния на термы. Объяснить причину расщепления с точки зрения теории симметрии.

## § II. Термы атомов. LS-взаимодействие

II-1. Показать, что для основного терма атома, имеющего электронов на заполненном менее чем наполовину подуровне с орбитальным квантовым числом  $\ell$ , мультиплетность равна  $n+1$ , а полный угловой момент равен  $[n\ell - \frac{1}{2}n(n-1)]$ . Чему равны мультиплетность и полный угловой момент основного терма в случае, когда данный подуровень заполнен более чем наполовину?

II-2. Для атомов каких элементов из первых десяти основной терм нечетен?

II-3. Может ли существовать нечетный S терм?

II-4. Определить число состояний, соответствующих следующим конфигурациям:  $p^2, d^5, p^1d^3, s^1p^1d^1f^1, s^2, p^5d^3, s^1p^3d^4$ .

II-5. Сколько раз вырождены следующие состояния:

$${}^5D, {}^3D_2, {}^3P_0, {}^4D_{5/2}?$$

II-6. Найти основной терм для следующих конфигураций:

$$p^4, p^3, d^4, d^5, f^4, f^5.$$

II-7. Построить волновые функции всех состояний, соответствующих конфигурации  $p^2$ .

II-8. Привести примеры конфигураций, которым соответствуют следующие основные термы:  ${}^3P_2, {}^3P_0, {}^3F_2, {}^4S, {}^3D, {}^5D, {}^5F, {}^1S$ .

II-9. Найти термы конфигураций: а)  $s^1p^1$ , б)  $(n_1p^1)(n_2p^1)$ , в)  $p^1d^1$ , г)  $d^2$ , д)  $(n_1p^1)(n_2p^1)(n_3p^1)$ .

II-10. Привести примеры, когда LS взаимодействие в атоме больше чем межэлектронное взаимодействие.

II-11. Рассмотреть связь между величинами  $\xi$  и  $\lambda$  для основного состояния атома.

II-12. Для конфигурации  $d^2$  выразить  $\lambda$  через  $\xi_d$  для  ${}^3P$  и  ${}^3F$  термов. Найти отношение полных ширин мультиплетов, возникающих из  ${}^3P$  и  ${}^3F$  термов.

II-13. Найти, как действует оператор  $\hat{V} = \xi \hat{l} \hat{s}$  на функции  $Y_{2m} \alpha$  и  $Y_{2m} \beta$  ( $m = 2, 1, 0, -1, -2$ ). Написать матрицу  $V_{lm}$  оператора  $\hat{V}$  для этих функций.

II-14. Найти матричные элементы оператора  $\hat{V} = \xi \hat{l} \hat{s}$ , построенные на  $d$ -функциях.

II-15. Доказать, что для любого терма

$$\sum_j (2J+1) = (2L+1)(2S+1).$$

Суммирование проводится по всем возможным значениям полного момента  $J$ .

II-16. Рассмотреть влияние спин-орбитального взаимодействия и найти новые собственные функции для следующих конфигураций:

1)  $p^1$ , 2)  $d^1$ .

II-17. Определить термы конфигурации  $S^1d^1$  в приближении L-S и  $j-j$  связи.

II-18. С учетом спин-орбитального взаимодействия построить диаграмму уровней для следующих конфигураций: а)  $np^3$ , б)  $nd^2$ .

в)  $p^1 d^1$ , г)  $(n_1 p^1)(n_2 p^1)$ .

II-19. Для термина  ${}^2P_{1/2}$  (конфигурация  $p^1$ ) определить средние значения  $\langle \hat{L}_z \rangle$ ,  $\langle \hat{S}_z \rangle$  и  $\langle \hat{J}_z \rangle$ . Каков смысл найденных величин?

II-20. Найти, как действуют операторы  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  и  $\hat{J}^2$  на волновые функции термов  ${}^2P_{1/2}$  и  ${}^2P_{3/2}$  атома с конфигурацией  $p^1$ .

II-21. Найти, как преобразуется оператор  $\hat{L}$  при операциях симметрии. По каким  $\Pi$  группам симметрии  $\mathcal{D}_{4h}$  и  $O_h$  преобразуются компоненты  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$ ?

II-22. Найти, как преобразуется оператор спин-орбитального взаимодействия  $\lambda \hat{L} \hat{S}$  при операциях симметрии  $C_n$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $S_6$ ,  $I$ .

## § 12. Атомные спектры. Атом во внешних полях

I2-1. При каких условиях интеграл от трех сферических гармоник  $Y_{\ell, m_1}, Y_{\ell, m_2}, Y_{\ell, m_3}$  отличен от нуля?

I2-2. Найти правила отбора в атомных спектрах одноэлектронного атома.

I2-3. Почему для одноэлектронных атомов дипольный переход, при котором  $\Delta L = 0$ , является запрещенным, а для многоэлектронных атомов этот переход разрешен?

I2-4. Доказать, что все дипольные переходы между термами одной конфигурации запрещены.

I2-5. Между какими конфигурациями иона лития среди следующих:  $1s^2$ ,  $1s 2s$ ,  $1s 2p$  разрешены электрические дипольные переходы?

I2-6. Рассчитать величину дипольного момента перехода  $1s \rightarrow 2p$  для одноэлектронного атома. Чему равно численное значение дипольного момента перехода для атома водорода?

I2-7. Указать, в какие состояния разрешены дипольные переходы из следующих атомных состояний:  ${}^2P$ ,  ${}^3D$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^2S_{1/2}$ ,  ${}^3P_0$ ,  ${}^3F_1$ .

I2-8. В атоме лития происходят переходы между конфигурациями  $1s^2 2s^1 \rightarrow 1s^2 n p^1$ , где  $n = 2, 3, 4 \dots$ , при соответствующих длинах волн  $\lambda_n$ :  $\lambda_2 = 6707,8 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_3 = 3232,6 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_4 = 2741,3 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_5 = 2562,5 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_6 = 2475,3 \text{ \AA}$ . Найти потенциал ионизации атома лития в основном состоянии. Считать, что энергия переходов

между термами определяется выражением  $E_n = I - \frac{R}{(n+\delta)^2}$ , где  $R$  - постоянная Ридберга, равная  $109737,31 \text{ см}^{-1}$ .

12-9. Показать, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия вероятность магнитодипольных переходов равна нулю.

12-10. Вывести правила отбора для квадрупольных переходов в атомах.

12-11. Разрешены ли переходы  $2p \rightarrow 3p$  и  $1s \rightarrow 2s$  в квадрупольном приближении? Найти величину квадрупольного момента перехода  $1s \rightarrow 2s$  для атома водорода.

12-12. Показать, что для состояний атома с  $L > S$   $g$ -фактор Ланде должен лежать в пределах  $1 + \frac{S}{L+S} \geq g \geq 1 - \frac{S}{L-S+1}$ , а для состояний с  $L < S$ :  $1 + \frac{S+1}{S-L+1} \geq g \geq 1 + \frac{S}{L+S}$ .

12-13. Пользуясь векторной моделью, найти  $g_F$ -фактор системы (электрон + ядро): ( $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ , где  $\vec{I}$  - момент количества движения ядра,  $\vec{J}$  - полный момент количества движения электронов в атоме).

12-14. Найти термы, для которых  $g_J = 0$ .

12-15. Почему уровни  $^5D_0$ ,  $^4D_{1/2}$  и  $^5F_1$  не расщепляются в магнитном поле?

12-16. Атом лития в основном состоянии имеет конфигурацию  $1s^2 2s^1$ , а в первом возбужденном -  $1s^2 2p^1$ . В этом возбужденном состоянии имеется спин-орбитальное расщепление, величина которого равна  $0,35 \text{ см}^{-1}$ .

1) Получить точные уравнения для уровней энергии в магнитном поле.

2) Определить  $g$ -факторы для основного и возбужденного состояний.

3) Оценить границу "слабого" и "сильного" полей для атома лития.

4) Построить диаграмму оптических переходов и указать их поляризацию.

12-17. На сколько подуровней расщепляются термы  $^2D$ ,  $^3F$ ,  $^5F$ ,  $^6S$  в сильном и слабом магнитных полях?

12-18. Построить качественную схему оптических спектров атома азота (конфигурация  $2p^3$ ) в слабых и сильных магнитных полях.

12-19. Атом водорода помещают в однородное электрическое поле с напряжением вдоль оси  $Z$ . Как изменится частота поглощаемого излучения при возбуждении электрона на уровень с  $l = 2$  в

случае поляризации электрической компоненты электромагнитного поля вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ?

I2-20. Как расщепляется уровень энергии иона  $\text{He}^+$ , находящегося в возбужденном состоянии с  $n = 3$ , в однородном электрическом поле ?

I2-21. Рассмотреть эффект Штарка для атома  $\text{Li}$  в случае слабых, промежуточных и сильных электрических полей. Используя слэтеровские функции, оценить величины расщеплений между уровнями. Учитывать в расчетах только два состояния: основное  $^2S_{1/2}$  и возбужденное  $^2P$ . Когда электрическое поле можно считать сильным ? Построить спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  для состояния  $^2P$  равна  $0,35 \text{ см}^{-1}$ .

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 13. Термы двухатомных молекул

13-1. Для двухатомной молекулы оценить порядок следующих величин:

- 1) интервалы между электронными, колебательными и вращательными уровнями,
- 2) меядерное расстояние и амплитуда нулевых колебаний,
- 3) характеристические периоды и скорости электронных и ядерных движений.

13-2. Показать, что гамильтониан двухатомной гомоядерной молекулы инвариантен относительно следующих преобразований симметрии: а) вращение на угол  $\hat{\theta}$  вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы и проходящей через центр молекулы, б) вращение вокруг оси молекулы на произвольный угол, в) отражение в любой плоскости, проходящей через ось молекулы.

13-3. Какие молекулярные термы возникают при сближении атомов углерода в состоянии  $^3P_g$  и азота в состоянии  $^4S_u$ ?

13-4. Какие термы могут быть у молекул HCl и CO при образовании их из атомов, находящихся в основном состоянии?

13-5. Для молекул  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2$  найти термы, которые могут возникнуть при образовании молекул из атомов, находящихся в основных состояниях. Определить терм основного состояния.

13-6. Сколько независимых волновых функций соответствует термам  $^1\Sigma^-$ ,  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^1\Phi$ ,  $^6\Delta$ ?

13-7. Как будет расщепляться основное состояние атома кислорода и атома Ti в поле точечного заряда?

13-8. Построить корреляционную диаграмму для а) двухатомной молекулы, состоящей из различных атомов, б) двухатомной гомоядерной молекулы, в) линейной трехатомной молекулы типа X-Y-X.

13-9. Рассмотрим объединенный атом. Допустим, что ядро с зарядом  $Z$  расходится на два ядра с зарядами  $Z_1$ , и  $Z_2$  на очень малое расстояние  $a$ . Найти изменение энергии  $s$ ,  $p$  и  $d$ -орбита-

лей, характер их расщепления и указать симметрию орбиталей  
I3-10. Найти величину  $\Lambda$ -удвоения для термов  $^1\Pi$ ,  $^2\Pi$ ,  $^3\Pi$ .

I3-11. Состояние молекулы описывается как  $^3\Sigma_g^-(O_2^+)$   
Объяснить смысл всех символов

I3-12. Молекуле в состоянии  $^4\Pi$  соответствуют такие термы:  
 $^4\Pi_{5/2}$ ,  $^4\Pi_{3/2}$ ,  $^4\Pi_{1/2}$ ,  $^4\Pi_{-1/2}$ . Объяснить, в чем заключается различие  
между  $^4\Pi_{1/2}$  и  $^4\Pi_{-1/2}$ . Почему нет термов  $^4\Pi_{-5/2}$  и  $^4\Pi_{-3/2}$ ?

I3-13. Какие состояния возникают при учете спин-орбитального  
взаимодействия для случаев связи  $\dots \sigma$  по Гунду для термов  $^3\Sigma$   
 $^3\Pi$ ,  $^4\Pi$ ,  $^4\Delta$

I3-14. Рассмотреть эффект Зеемана для молекул с типом связи  
"  $\sigma$  " по Гунду. Считать, что магнитный момент, возникающий бла-  
годаря вращению, равен нулю.

I3-15. Найти  $g_r$  - фактор для двухатомной молекулы со связью  
"  $\delta$  " по Гунду

I3-16. Какие состояния молекулы  $I_2$  могут возникнуть при об-  
разовании ее из атомов в состояниях  $^2P_{3/2}$ ?

I3-17. Потенциал ионизации атома лития равен 5,37 эВ. Средств-  
во атома  $Cl$  к электрону составляет 3,83 эВ. При каком расстоянии  
между атомами кривая потенциальной энергии ионного состояния пе-  
ресекает кривую, соответствующую ковалентному состоянию?

#### § 14. Применение метода МО и метода ВС к линейным молекулам

I4-1. Показать, что простая волновая функция, найденная по  
методу МО для состояния  $^3\Sigma_u^+$ , в молекуле  $N_2$  совпадает с волнс-  
вой функцией для этого же состояния, найденной в рамках метода ВС.  
Показать, что простая волновая функция, найденная по методу МО  
для состояния  $^1\Sigma_u^+$ , в молекуле  $N_2$  содержит только ионные члены.

I4-2. Оценить изменение энергии связи при переходе от  $N_2$  к  
 $O_2$ .

I4-3. Где больше равновесная длина связи: в  $N_2$  или в  $N_2^+$ ,  
в  $F_2$  или в  $F_2^+$ , в  $Li_2$  или в  $K_2$ ?

I4-4. Как меняется положение уровней энергии и вид МО в моле-  
куле  $N_2$  при учете перекрытия  $s$ -орбиталей?

I4-5. Рассчитайте значения  $\alpha + \beta$  для  $H_2^+$  и  $H_2$ , используя сле-  
дующие данные: кулоновское отталкивание ядер равно для  $H_2^+$  и  $H_2$

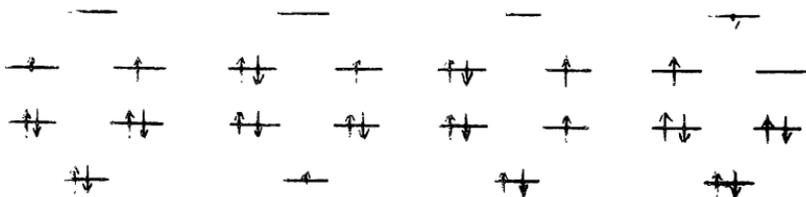
соответственно 13,5 и 19,3 эВ. потенциал ионизации  $H_2$  составляет 13,6 эВ, энергия связи в  $H_2$  равна 4,72 эВ, энергия реакции  $H + H^+ \rightarrow H_2^+$  равна + 2,64 эВ.

14-6. Найти вид МО  $Li - H$ .

14-7. С помощью метода МО показать, что  $He_2$  - неустойчивая, а  $He_2^+$  - устойчивая молекула.

14-8. Рассмотреть с помощью метода МО молекулы  $O_2, F_2, Ne_2$ . Что можно сказать об изменении энергии связи в этих молекулах?

14-9. На рисунке приведены молекулярные диаграммы некоторых состояний молекулы кислорода. Какие термы соответствуют этим состояниям?



14-10. С помощью неприводимых представлений группы  $C_{\infty v}$  найти вид МО  $HC\dot{I}$ .

14-11. Используя теорию групп, найти вид МО линейной молекулы  $BeH_2$ . Найти порядок расположения уровней энергии МО.

14-12. Описать молекулу  $BeH_2$  методами МО и ВС. При каких условиях оба способа будут эквивалентны?

14-13. В рамках метода МО найти волновые функции молекулы кислорода для основного  $^3\Sigma_g^-$  и возбужденного состояний:  $^1\Sigma_g^+, ^1\Delta_g$ . Как меняются найденные функции при операциях инверсии и отражения в плоскости, содержащей ось молекулы?

14-14. Проверить, что дипольный момент молекулы водорода в основном и возбужденных состояниях равен нулю, в то время как дипольный момент перехода отличен от нуля.

14-15. Найти правила отбора в электронных спектрах двухатомных молекул в дипольном приближении. Рассмотреть случаи а) гомоядерной и б) гетероядерной молекулы.

14-16. Какие электронные переходы разрешены из состояний  $^1\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^3\Delta$  для молекулы с симметрией  $C_{\infty v}$ ?

14-17. Какие электронные переходы возможны в молекуле с симметрией  $D_{\infty h}$  из состояний  $^2\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^-, ^1\Sigma_u^+, ^2\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^2\Pi_u, ^3\Sigma_g^-, ^2\Delta_g$ ?

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

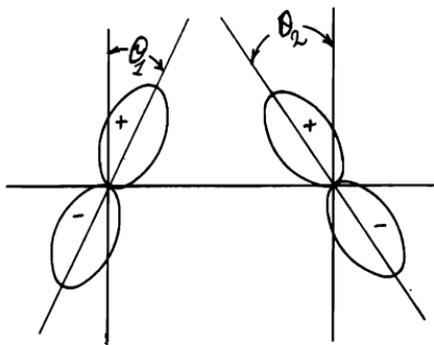
§ 15. Химическая связь в многоатомных молекулах

15-1. Сколько заполненных и сколько вакантных МО в валентном приближении МО ЛКАО имеется в следующих молекулах:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{PCl}_3$ ?

15-2. Изобразите  $\sigma$ ,  $\pi$  и  $\delta$ -связи, построенные из d-орбиталей.

15-3. Как зависит интеграл перекрывания между двумя p-орбиталями, изображенными на рисунке, от углов  $\theta_1$  и  $\theta_2$ ?

Оси обеих p-орбиталей лежат в одной плоскости. Известно, что если углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  равны нулю, интеграл перекрывания равен  $S_0$ , а при  $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$  его значение равно  $S_1$ .



15-4. Для плоской молекулы метана, лежащей в плоскости  $xy$ , найти линейные комбинации орбиталей атомов водорода, преобразующихся при операциях симметрии так же, как  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_x + p_y$ ,  $p_x - p_y$  - атомные орбитали углерода.

15-5. Используя теорию групп, найти вид молекулярных орбиталей и определить порядок расположения уровней энергии МО для:

- молекулы метана,
- молекулы аммиака,
- молекулы воды,
- плоской молекулы  $\text{BF}_3$ .

15-6. Используя теорию групп, найти вид МО и порядок расположения уровней энергии для линейной молекулы  $\text{CO}_2$  и углового иона  $\text{CO}_2^-$ .

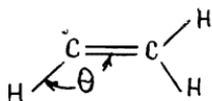
15-7. Найти по теории групп вид МО циклобутана. Учесть  $1s$ ,  $2s$  и  $2p$ -орбитали атомов углерода. Найти порядок расположения уров-

ней энергии МО.

15-8. Показать, что для центрального атома, образующего пять  $\sigma$ -связей, которые направлены к вершинам тетрагональной пирамиды, возможны следующие электронные конфигурации:  $d^2 sp^2, d^4 s, d^2 p^3, d^4 p$ .

15-9. Используя представление о гибридных орбиталях как об эквивалентных орбиталях, преобразующихся одна в другую при операциях симметрии, построить в  $sp^d$ -АО базисе гибридные орбитали, которые образуют а) правильный плоский треугольник, б) квадрат, в) октаэдр.

15-10. Рассмотреть гибридизацию атома углерода с неспаренным электроном в винильном радикале в зависимости от угла  $\theta$  :



Считать, что связи С-С и С-Н этого атома углерода эквивалентны.

15-11. Рассмотреть гибридные орбитали атома кислорода в молекуле  $H_2O$ . Угол  $\angle HON$  принять равным  $\theta$ .

15-12. Найти гибридные орбитали атома углерода в молекуле  $CH_2Cl_2$ . Найти соотношение, связывающее углы  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\alpha = \angle HCH$ ,  $\beta = \angle CClCl$ ).

15-13. Гибридизация орбиталей атома углерода в соединениях типа  $X_3CU$  может быть рассмотрена как промежуточная между гибридизацией  $sp^2$  и  $sp^3$ . Какая величина может быть выбрана для оценки степени "промежуточности"? Геометрию молекулы считать известной.

15-14. Объяснить, почему величины электроотрицательностей углерода, находящегося в различных гибридных состояниях, расположены в следующем порядке:

$$\chi(sp) > \chi(sp^2) > \chi(sp^3).$$

15-15. Используя теорию групп, найти вид  $\pi$ -молекулярных орбиталей для аллильного радикала и молекулы бензола.

15-16. Рассмотреть аллильный радикал по методу ВС и найти распределение спиновой плотности в этом радикале.

15-17. Показать, что в этильном радикале  $\dot{C}H_2 - CH_3$  энергия

сверхсопряжения не зависят от угла поворота группы  $\text{CH}_3$ .

I5-18. Найти условия, при выполнении которых описания молекулы метана в рамках методов МО и ВС совпадают.

I5-19. Ниже приведены МО, соответствующие связи N-H для молекулы  $\text{NH}_3$ . Каковы эквивалентные орбитали?

$$\psi_1 = 0,76(2s) + 0,16(2p_z) - 0,27\sqrt{\frac{1}{3}}(h_1 + h_2 + h_3)$$

$$\psi_2 = 0,62(2p_x) + 0,49\sqrt{\frac{1}{6}}(2h_1 - h_2 - h_3)$$

$$\psi_3 = 0,62(2p_y) + 0,49\sqrt{\frac{1}{2}}(h_2 - h_3)$$

I5-20. Изобразить положение уровней энергии МО для молекулы воды в зависимости от угла  $\theta$  (диаграмма Уолша).



I5-21. Используя диаграмму Уолша, сделать выводы о строении следующих молекул:  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

I5-22. Построить корреляционную диаграмму образования плоской молекулы  $\text{CH}_3$ , используя представление об объединенном атоме.

I5-23. Найти состояния молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , которые коррелируют со следующими состояниями атома Ne: а)  $^1S_g(2s^2 2p^6)$ ; б)  $^3P_u$  и  $^1P_u(2s^2 2p^5 3s^1)$ , в)  $^3P_g$ ,  $^1P_g$ ,  $^3S_g(2s^2 2p^5 3p^1)$ .

I5-24. Показать, что электронная волновая функция заполненных оболочек преобразуется по полносимметричному представлению  $A_1$ .

I5-25. Какие состояния могут комбинировать при учете спин-орбитального взаимодействия в группе  $C_{2v}$ . Результат представить в виде матрицы с указанием компонент спин-орбитального оператора ( $x$ ,  $y$  или  $z$ ), ответственных за смешивание состояний.

I5-26. Какие состояния бензола могут комбинировать с состояниями  $^3B_{1u}$  и  $^3B_{2u}$  посредством спин-орбитальной связи?

I5-27. Построить вид МО  $\text{NH}_2$ . Найти разрешенные электронные переходы. Считать, что операция  $\sigma_v$  соответствует отражению в плоскости молекулы.

I5-28. С помощью теории групп найти вид МО, порядок их расположения и спектр поглощения  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Какова симметрия первого разрешенного перехода?

I5-29. С помощью теории групп найти вид МО, порядок их расположения и спектр поглощения молекулы  $\text{NH}_3$  и иона  $\text{NH}_4^+$ .

15-30. Найти матрицу разрешенных электронных переходов в дипольном приближении для следующих молекул:

- а)  $\text{H}_2\text{S}$ , б)  $\text{PCl}_3$ , в) бензола, г)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ,  
 д)  $\text{SnCl}_4$ , е)  $\text{SF}_6$ , ж) этилена, з)  $\text{SO}_3$ .

### § 16. Физические свойства молекул

16-1. Каково геометрическое строение молекул  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_4\text{O}$ ,

$\text{IF}_5$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{ClF}_3$ ?

16-2. Как меняется угол в ряду  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ?

16-3. Объяснить изменение углов при переходе от  $\text{NH}_3$  ( $107,3^\circ$ ) к  $\text{NF}_3$  ( $104^\circ$ ), от  $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ ) к  $\text{OF}_2$  ( $103,2^\circ$ ), от  $\text{PH}_3$  ( $93,3^\circ$ ) к  $\text{PF}_3$  ( $104^\circ$ ).

16-4. Считая, что дипольные моменты связей C-X и C-Y не зависят от типа соединения, показать, что тетраэдрические молекулы  $\text{X}_3\text{CY}$  и  $\text{Y}_3\text{CX}$  имеют одинаковый дипольный момент.

16-5. Оценить распределение зарядов в молекулах  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , если известно, что дипольные моменты этих молекул равны 0,78; 1,59 и 3,9 Д. Углы  $\angle \text{ClACl}$  во всех молекулах приблизительно одинаковы и равны  $100^\circ$ .

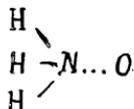
16-6. Известно, что дипольный момент молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  зависит от температуры. Что можно сказать о структуре этой молекулы? Как изменяется дипольный момент молекулы при повышении температуры?

16-7. Оценить энергию сольватации молекулы H-Cl в гексане.

16-8. Найти числа симметрии для молекул, принадлежащих к группам симметрии:  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ,

$D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ ,  $S_{2n}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ .

16-9. Рассмотреть структуру связи  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ . Найти в грубом приближении заряды на атомах. Для этого воспользоваться теорией возмущений и применить ее к описанию связи  $\rightarrow \text{N} \rightarrow \text{O}$  на примере системы аммиак - атом кислорода, приближая атом кислорода к молекуле аммиака так, как это показано на рисунке:



I6-I0. Как выглядит кривая потенциальной энергии молекулы  $\text{NH}_3$  при изменении расстояния между атомом N и плоскостью атомов H в интервале от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

I6-II. Объяснить изменение длины связей O-O в следующих соединениях кислорода:

	$\text{O}_2^+$	$\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_3^-$	$\text{O}_2^{2-}$
$d, \text{Å}$	1,123	1,207	1,278	1,30	1,34	1,49

I6-I2. Определить, какая из структур - линейная или структура правильного треугольника - является более устойчивой для каждой из следующих молекулярных систем:  $\text{N}_3^+$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_3^-$ .

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 17. Метод Хюккеля. Альтернантные углеводороды

17-1. Как зависит энергия обеих  $\pi$ -МО этилена от угла закручивания ?

17-2. Рассчитать энергию делокализации для:

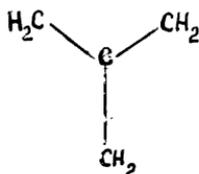
- а) аллильного радикала,
- б) бутадиена,
- в) бензола.

17-3. Рассчитать  $F_x, q_x, P_{xs}$  для циклопропенила.

17-4. Найти МОХ бензильного радикала.

17-5. Некоторая МО имеет вид  $\psi = 0,60 \varphi_1 + 0,37 \varphi_2 - 0,37 \varphi_3 - 0,60 \varphi_4$ . Чему равна энергия этой орбитали в приближении МОХ ?

17-6. Используя теорию групп, найти  $\pi$ -молекулярные орбитали и соответствующие им энергетические уровни для молекул триметиленметила (1) и перинафтенила (2):



(1)

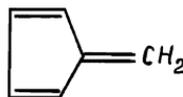
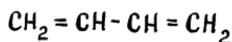


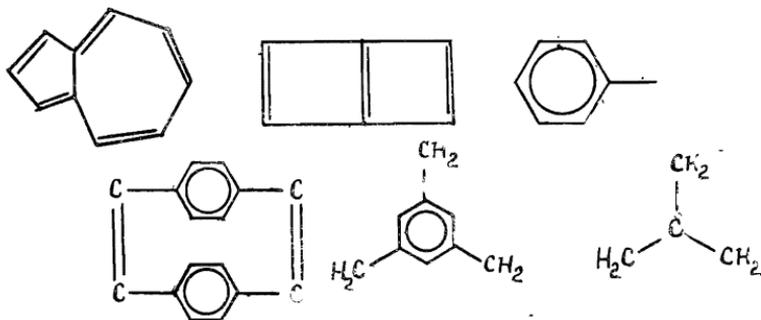
(2)

17-7. Определить симметрию основного и низших однократно возбужденных состояний бензола.

17-8. Найти энергии изомеризации бензола в фульвен (в  $\pi$ -электронном приближении с использованием метода МОХ).

17-9. Какие из изображенных углеводородов являются альтернантными ?





17-10. Доказать, что в нейтральных альтернантных углеводородах плотность  $\pi$ -заряда на каждом центре равна 1.

17-11. Доказать, что в альтернантных углеводородах порядок связи между двумя мечеными или двумя немечеными атомами равен нулю.

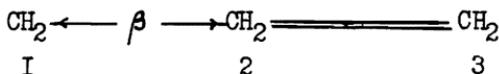
17-12. Получить выражение для порядка связи между двумя мечеными или немечеными центрами для катиона и аниона нечетного альтернантного углеводорода.

17-13. Можно ли применить теорию альтернантных углеводородов к винилхлориду, если принять, что  $\alpha_{C-Cl} = \alpha_C$ ,  $\beta_{C-Cl} = 0,5\beta_{C-C}$ ?

17-14. Найти энергии и МО циклопентадиенильного радикала, пользуясь теорией циклических углеводородов.

## § 18. Применение теории возмущений в органической химии

18-1. Найти МО аллильного радикала по теории возмущений, считая, что аллильный радикал возникает в результате взаимодействия метилена и этилена:



18-2. Найти МО бутадиена по теории возмущений, считая, что он представляет собой две взаимодействующие молекулы этилена.

18-3. Рассчитать матрицу атомной поляризуемости для  $\pi$ -системы а) аллильного радикала, б) бутадиена - 1,3.

18-4. Показать, что  $\sum_s \pi_{rs} = 0$ .

18-5. Вывести формулу для изменения заряда на  $r$ -ом атоме, вызванного изменением резонансного интеграла между центрами  $s$  и  $t$ .

18-6. Найти МО и уровни энергии для винилхлорида  $\begin{matrix} \text{H} & \backslash & \text{C} \\ & & / \\ & \text{C} & - \end{matrix}$  считая, что для атома хлора  $\alpha_{\text{Cl}} = \alpha_{\text{C}}$  и  $K = 0,5$ . Решить задачу по методу Хюккеля и по теории возмущений.

18-7. Используя теорию возмущений, рассчитать  $\pi$ -компоненту дипольного момента молекулы пропилена. Считать, что группа  $\text{CH}_3$  действует на  $\pi$ -систему по индуктивному механизму. Величина  $\xi_{\text{CH}_3}$  равна  $-0,1$ . Расстояние  $\text{C} = \text{C}$  принять равным  $1,33 \text{ \AA}$ . Сравнить найденную величину с экспериментальным значением дипольного момента, равным  $0,34 \text{ D}$ .

18-8. Определить сдвиг длинноволновых полос в катионе и в анионе 1,4-бутадиена при введении заместителя  $\text{CH}_3$  в положения 1 или 2.

18-9. Как изменится спектр поглощения бензола при протонировании? Найти решение с учетом и без учета сверхсопряжения. Считать, что  $\alpha_{\text{H}^+} = \alpha_{\text{C}} + K\beta_{\text{C}-\text{C}}$ , где  $K = 2,35$ .

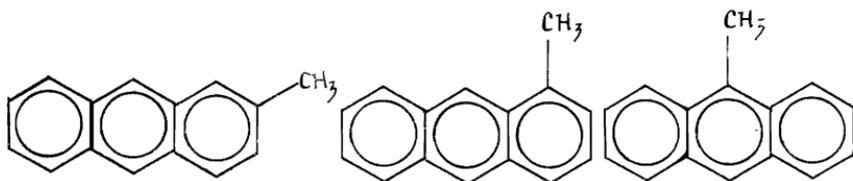
18-10. Используя теорию возмущений, рассчитать распределение  $\pi$ -заряда и полного заряда в молекуле пиридина и в молекуле анилина. Считать, что  $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1,5\beta_{\text{C}-\text{C}}$ ,  $\beta_{\text{C}-\text{N}} = \beta_{\text{C}-\text{C}}$ .

18-11. Имеется  $\pi$ -электронная система, представляющая собой цепочку из  $N$  звеньев. Между центрами  $i$  и  $k$  происходит образование внутримолекулярной связи. Как изменится энергия электронной системы в первом порядке теории возмущений? Оценить изменение энергии при превращении гексатриена в бензол.

18-12. Два нечетных альтернатных углеводорода объединятся в одну молекулу. Определить изменение энергии системы в первом порядке теории возмущений. Оценить изменение энергии при образовании молекул бензола из двух аллильных радикалов. Сравнить полученную величину с результатами расчета по методу Хюккеля.

18-13. Чему равно изменение энергии  $\pi$ -системы при объединении двух четных альтернатных углеводородов в первом и во втором порядке теории возмущений? Оценить изменение энергии при образовании молекулы бензола из молекул бутадиена и этилена.

18-14. Оценить относительную стабильность изомеров:



§ 19. Реакционная способность. Правила Вудворда-Гюфмана

19-1. Определить направление присоединения атома Н к аллильному радикалу и к 1,4-бутадиену.

19-2. Предсказать направление рекомбинации бензильного и аллильного радикалов.

19-3. Используя индексы локализации, предсказать направления радикального присоединения к нафталину.

19-4. Предсказать направление присоединения электрофильного заместителя к отрицательному иону толуола.

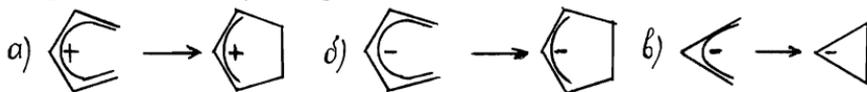
19-5. Рассмотреть ориентацию радикального присоединения к молекуле  $C_6H_5 - C \equiv N$  по теории возмущений. Считать, что  $\alpha_N = \alpha + \beta$  и  $\beta_{C-N} = \beta_{C-C}$ .

19-6. Рассмотреть ориентацию электрофильного замещения в молекуле  $C_6H_5 - C \equiv N$  по теории возмущений. Считать, что

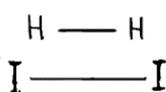
$$\alpha_N = \alpha + \beta, \quad \beta_{C-N} = \beta_{C-C}$$

19-7. Сделать общие выводы о том, когда процесс циклизации будет конротаторным и когда дисротаторным.

19-8. Предсказать механизм перехода (дисротаторный или конротаторный) для следующих реакций:

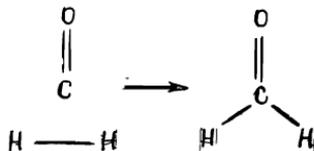


19-9. Рассмотреть протекание реакции  $H_2 + I_2$  по методу Вудворда-Гюфмана. Считать, что переходной комплекс имеет симметрию  $C_{2v}$ .



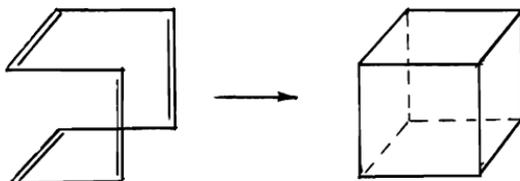
I9-I0. Рассмотреть, является ли реакция  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$  запрещенной по симметрии.

I9-II. Рассмотреть с помощью корреляционных диаграмм переход а) бутадиена в циклобутен, б) гексатриена в циклогексадиен.

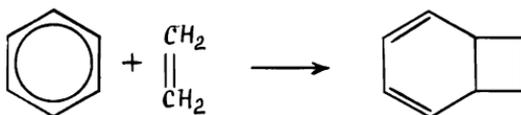


I9-I2. Почему переход кетон  $\rightleftharpoons$  енол в основном состоянии термически запрещен?

I9-I3. Построить корреляционную диаграмму для образования кубана из циклооктатетраена.



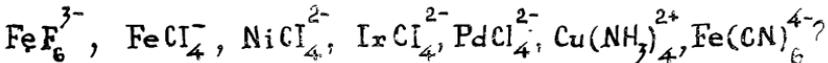
I9-I4. Является ли реакция присоединения молекулы этилена к молекуле бензола термически разрешенной?



СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ .

§ 20. Теория кристаллического поля. Теория поля лигандов

20-1. Сколько неспаренных электронов в комплексах:



20-2. Найти потенциал системы зарядов  $q_i$ , образующих

- а) октаэдр,
- б) квадрат,
- в) тетрагональную пирамиду.

Выразить потенциал кристаллического поля через декартовы координаты и сферические гармоники.

20-3. Показать, что расщепление  $d$ -орбиталей вырожденных уровней атома в поле тетраэдра аналогично расщеплению в поле куба, при этом соответствующие величины расщеплений относятся, как 1:2.

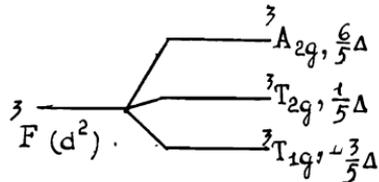
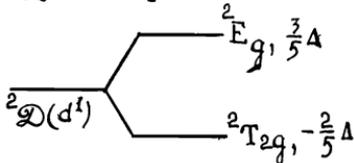
20-4. Как изменится расщепление  $d$ -орбиталей в поле куба, если одну из граней куба повернуть на  $45^\circ$ , т.е. при преобразовании куб  $\rightarrow$  антипризма?

20-5. Два точечных заряда  $q_1$  и  $q_2$  помещают на оси  $x$  на расстоянии  $\pm a$  от начала системы координат. Найти кристаллический потенциал. Как будут расщепляться  $p$ - и  $d$ -орбитали в этом поле? Рассмотреть также частный случай:  $q_1 = -q_2$

20-6. Рассчитать в рамках теории кристаллического поля расщепление  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом поле.

20-7. С помощью эквивалентных операторов рассмотреть поведение конфигурации  $d^1$  в поле  $\mathcal{O}_h$  и  $C_{4v}$ .

20-8. Конфигурации  $d^1$  и  $d^2$  расщеплены в октаэдрическом поле следующим образом:



Как будут расщеплены основные термы конфигурации  $d^1 \div d^{10}$  в поле  $O_h$ ? Что произойдет при понижении симметрии  $O_h \rightarrow D_{4h}$ ?

20-9. Как расщепятся термы  ${}^4G_g$ ,  ${}^4G_u$  в поле тетраэдра?

20-10. Как расщепятся термы  ${}^3F_u$  и  ${}^2D_g$  в поле с симметрией  $C_{4v}$ ?

20-11. Исходя из картины расщепления  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом поле, рассчитать энергии стабилизации высокоспиновых и низкоспиновых тетраэдрических комплексов.

20-12. Показать, что тетраэдрические комплексы с конфигурацией  $d^7$  всегда являются высокоспиновыми.

20-13. Объяснить, как будут расщепляться  $d$ -орбитали в поле тригональной бипирамиды.

20-14. В рамках приближения теории кристаллического поля рассмотреть расщепление  $d$ -орбиталей в плоском комплексе  $MA_2B_2$  в случае транс- и цис-конфигураций. Считать, что расстояния  $M-A$  и  $M-B$  равны. При решении воспользуйтесь результатами задачи

20-5. Рассмотреть случаи  $q_A = q_B$  и  $q_A = -q_B$ .

20-15. Рассмотреть расщепление  $d$ -орбиталей в октаэдрическом комплексе, возникающее

а) при слабом тетрагональном искажении;

б) при последующем учете спин-орбитального взаимодействия.

20-16. По какому неприводимому представлению группы  $T_d$  преобразуется волновая функция иона с  $d$ -электронами в случае:

а) высокоспиновых состояний при заполнении  $d$ -оболочки от 0 до 10,

б) низкоспиновых состояний при заполнении  $d$ -оболочки от 0 до 10?

20-17. По какому неприводимому представлению группы  $T_d$  преобразуется волновая функция  $(t_1)^3$  и  $(t_2)^3$  с полным спином  $3/2$ ?

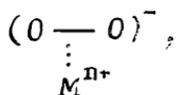
20-18. Рассмотреть стабильность октаэдрических комплексов ионов с конфигурацией  $d^1 \div d^{10}$  в высокоспиновом состоянии по отношению к эффекту Яна-Теллера.

20-19. Объяснить, каким образом проявляются электрон-колебательные взаимодействия в комплексах со структурой  $O_h$ . Устойчивы ли октаэдрические комплексы  $Cu^{2+}$ ?

20-20. Стабильно ли основное состояние комплексов  $FeCl_4^{2-}$ ,  $CoCl_4^{2-}$ ,  $NiCl_4^{2-}$  по отношению к эффекту Яна-Теллера? Какие колебания снимают вырождения?

20-21. Найти вид  $\sigma$  и  $\pi$  - МО комплекса  $PdCl_4^{2-}$ . Предложить порядок уровней МО.

20-22. Частица  $O_2^-$  часто координирует с ионами на поверхности или в растворах следующим образом:



где  $M^{n+}$  - некоторый катион.

1: Используя теорию кристаллического поля, определить, как расщепятся энергетические уровни МО  $O_2^-$  ион-радикала.

2. Рассчитать главные значения  $g$ -фактора.

20-23. Найти по методу МОХ энергии молекулярных орбиталей лигандов, расположенных в вершинах октаэдра. В расчет включить по одной  $\sigma$ -орбитали от каждого лиганда.

## § 21. Свойства комплексных соединений

21-1. Спектры комплексов  $PtBr_4^{2-}$  и  $PtCl_4^{2-}$  очень похожи. Однако полоса переноса заряда от лиганда к центральному иону в  $PtBr_4^{2-}$  сдвинута в красную область, и соответствующая энергия перехода равна  $36000 \text{ см}^{-1}$ , в то время как для  $PtCl_4^{2-}$  эта величина равна  $44000 \text{ см}^{-1}$ . Объяснить, какова природа наблюдаемого сдвига.

21-2. Какого типа полосы переноса заряда ( $L \rightarrow M$  или  $M \rightarrow L$ ) следует ожидать для комплексов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  с органическими лигандами?

21-3. Почему  $d-d$  переходы в тетраэдрических комплексах могут быть гораздо интенсивнее, чем  $d-d$  переходы в октаэдрических комплексах?

21-4. Объяснить, почему интенсивность поглощения комплекса дис-  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  заметно больше, чем для соответствующего транс-изомера.

21-5. Безводный сульфат меди (II) бесцветен, а кристаллогидрат, или водный раствор этой соли, имеет характерную голубую окраску. Рассмотреть изменение окраски комплекса с точки зрения теории кристаллического поля.

2I-6. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал для системы аквакомплексов  $Co^{3+}/Co^{2+}$  равен +1,82 В, в то время как в присутствии цианид-ионов он становится отрицательным. Предложить объяснение.

2I-7. Магнитный момент  $\mu$  комплекса, обусловленный  $n$  незапараемыми электронами, определяется формулой  $\mu = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$ , где  $\mu_B$  - магнетон Бора. Наблюдаемый магнитный момент для комплекса  $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$  равен  $5,04 \mu_B$ . С чем может быть связано отклонение экспериментальной величины от рассчитанной по формуле? Следует ли ожидать аналогичного отклонения для тетраэдрических комплексов  $Co(II)$ ?

2I-8. Определить энергию, выделяющуюся при образовании первой координационной сферы в процессе гидратации ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , если известно, что экспериментальные энергии гидратации этих ионов равны 448 ккал/моль и 1025 ккал/моль, а радиусы аквакомплексов составляют соответственно 3,61 Å и 3,45 Å. Оценить среднюю энергию связи  $M-O < \substack{H \\ |}$  в образующихся аквакомплексах.

2I-9. Энергия гидратации электрона равна 1,7 эВ. Считая, что сольватированный электрон можно представить в виде некоторой отрицательно заряженной сферы, найти радиус этой сферы.

2I-10. Комплексный ион  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  очень быстро внесли из газовой фазы в воду так, что выполняется принцип Франка-Кондона. Найти энергию сольватации этого комплекса за счет электронной поляризации. Чему равен вклад в полную энергию сольватации, обусловленный ориентационной поляризацией?

2I-11. Объяснить, почему теплота образования октаэдрических аквакомплексов  $Mn(II)$  больше соответствующей величины для  $Fe(II)$ .

2I-12. Что можно сказать о соотношении теплот образования комплексов  $Mn(III)$  и  $Fe(III)$ ?

2I-13. 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 иона металла  $d^4$ ,  $d^5$  и  $d^6$ . Рассмотреть случаи слабого и сильного поля.

2I-14. Как связана способность лиганда к статическому транс-влиянию с его электроотрицательностью, поляризуемостью, способностью образования  $\pi$ -связей с металлом?

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 22. Общие вопросы теории колебания молекул

22-1. Вывести формулу для частоты колебаний двухатомной молекулы и упругой постоянной  $K$ , предполагая, что потенциальная энергия системы описывается кривой Морзе:

$$u(r - r_e) = \mathcal{D}_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2.$$

22-2. Уравнение, описывающее вибрации двухатомных молекул, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{d}{dR} \left( R^2 \cdot \frac{d\psi}{dR} \right) + [E_{\text{эл.}}(R) + E_{\text{вр.}}(R)] \psi = E\psi,$$

$$E_{\text{вр.}}(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} j(j+1).$$

Разлагая  $E_{\text{эл.}}(R)$  и  $E_{\text{вр.}}(R)$  в ряд по  $x = R - R_e$ , найти

- а) нулевое приближение для гамильтониана,
- б) поправочные члены в гамильтониане для возмущения  $\hat{V}$  :

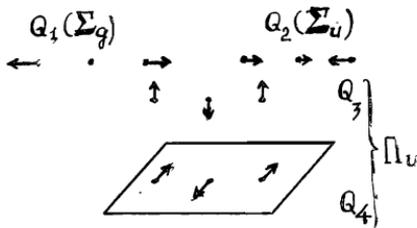
$$\hat{V} = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4.$$

22-3. В двухатомной молекуле энергию колебаний  $E$  с учетом ангармоничности можно представить в виде

$$E = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Чему равна энергия связи в молекуле ?

22-4. Колебания молекулы  $\text{CO}_2$  имеют вид, показанный на рисунке.



Написать колебательный гамильтониан с учетом ангармонических членов третьей степени по  $Q$ .

22-5. Из спектроскопических данных известно, что колебательные уровни энергии в основном состоянии молекулы CO описываются формулой

$$G(v) = 2170,2I(v + 1/2) - 13,46I(v + 1/2)^2 + 0,0308(v + 1/2)^3$$

$$r_e = 1,128 \text{ \AA}.$$

Используя функцию Морзе, рассчитать значения энергии диссоциации, энергии нулевых колебаний, силовой постоянной  $K$ .

22-6. Составить функцию Лагранжа для описания колебаний

а) линейной молекулы А-В-А, б) угловой молекулы АВА с валентным углом, равным  $\theta$ , в) линейной молекулы АВС. Найти собственные частоты.

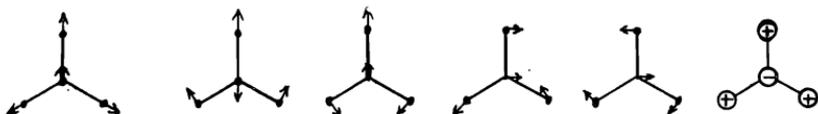
22-7. Найти характер колебаний линейной  $N$ -атомной молекулы. Сколько имеется колебаний у этой молекулы, оставляющих все атомы на одной прямой?

22-8. Сколько может быть плоских колебаний у плоских молекул? Найти число таких колебаний для молекул этилена, бензола, нафталина.

22-9. Сколько валентных и деформационных колебаний имеется у молекулы а) воды, б) аммиака, в) углекислого газа, г) бензола, д) нафталина?

22-10. Определить число четных и нечетных колебаний для  $N$ -атомной молекулы с центром инверсии.

22-11. Какова симметрия следующих колебаний молекулы  $H_2CO$ ?



Какие из этих колебаний можно отнести к валентным, а какие к деформационным колебаниям?

22-12. Найти нормальные частоты и определить форму нормальных

колебаний линейной молекулы А-В-С. Рассмотреть случай А-В-А.

22-13. Используя результаты предыдущей задачи, найти частоты колебаний в молекулах  $C^{13}O_2$  и  $C^{12}O_2$ . Экспериментальные частоты нормальных колебаний  $C^{12}O_2$  следующие:

$$\omega_1 = 2349,16 \text{ см}^{-1}; \quad \omega_2 = 1388,15 \text{ см}^{-1}; \quad \omega_3 = 667,4 \text{ см}^{-1}.$$

22-14. Зная частоты колебаний  $\omega_e$ , рассчитать постоянные величины К для следующих молекул:  $Li_2$ ,  $KCl$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . На какую величину в среднем необходимо увеличить расстояние в двухатомной молекуле, чтобы энергия связи составляла 10% от энергии связи в равновесном состоянии? Считать, что энергия взаимодействия между атомами определяется потенциалом Морзе. Необходимые для расчета данные приведены в таблице.

Т а б л и ц а

$N_{\text{гп}}$	Молекула	$\omega_e \text{ (см}^{-1}\text{)}$	$r_e, \text{ \AA}$	$D_0 \text{ ккал/моль}$
1	$Li_2$	351,593	2,672	$25,5 \pm 0,2$
2	$K^{39}Cl^{35}$	279,80	2,666	101,158
3	$CO$	2169,999	1,1282	255,79
4	$N_2$	2359,434	1,0975	225,0672
5	$O_2$	1579,78	1,207	117,973

22-15. Найти нормальные частоты и определить форму нормальных колебаний для молекулы воды.

22-16. Молекула воды имеет следующие параметры: длина ОН-связи равна 0,96 Å,  $\angle \text{НОН}$  равен  $104,5^\circ$ ,  $K_f = 0.703 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$ . Оценить, какую энергию необходимо затратить для того, чтобы изменить валентный угол и сделать его равным  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ .

22-17. Частота полносимметричного колебания в ионе  $FeCl_4^{2-}$  равна  $266 \text{ см}^{-1}$ . Найти силовую константу. Чему равна работа, необходимая для увеличения радиуса комплекса на 0,2 Å?

22-18. Частота полносимметричного колебания связи Fe-O в комплексе  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  равна  $501 \text{ см}^{-1}$ . Чему равна такая частота в комплексе  $Fe(O_2)_6^{3+}$ ?

22-19. Меняется ли симметрия волновой колебательной функции при учете ангармоничности ?

22-20. Показать, что между двумя состояниями, обладающими различными колебательными моментами количества движения, резонанс Ферми невозможен.

22-21. Какова симметрия полной колебательной функции молекулы  $H_2O$ , если она возбуждена в состояние  $|V_1 V_2 V_3\rangle = |1, 1, 3\rangle$ , где  $V_1$  имеет симметрию  $A_1$ ,  $V_2 - A_1$  и  $V_3 - B_1$  ?

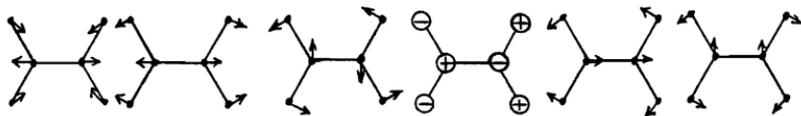
22-22. Какова симметрия полной колебательной функции молекулы с симметрией  $D_{3h}$ , если в ней возбуждено колебание типа „e“ однократно, двукратно и трехкратно ?

22-23. Показать, что представление, порождаемое шестью компонентами тензора поляризуемости, всегда содержит представление  $A_1$ .

22-24. Показать, что представление, порождаемое обертоном любого колебания, всегда содержит представление  $A_1$ .

### § 23. Применение ИК и КР спектроскопии в химии

23-1. Какие колебания из изображенных ниже для молекулы этилена активны в ИК ?



23-2. В ИК и КР спектре комплекса  $MX_2Y_4$  наблюдается по одной полосе, которые соответствуют валентным колебаниям связи  $M-X$ . Какое строение (транс- или цис-) имеет этот комплекс? Сколько линий в ИК и КР спектрах соответствует валентным колебаниям связи  $M-Y$  ?

23-3. Некоторая молекула  $AB_2$  дает две сильные полосы в ИК: на  $400$  и  $1500$   $cm^{-1}$ ; сильная полоса наблюдается также в КР с частотой  $650$   $cm^{-1}$ , остальные полосы в ИК и КР слабые. Какой может быть структура молекулы ?

23-4. В ИК  $N_2O$  наблюдается три интенсивных полосы: на  $589$ ,  $1285$  и  $2223$   $cm^{-1}$ . Каждая полоса имеет Р и R вращательные ветви.

Полоса на  $589 \text{ см}^{-1}$  имеет  $G$  ветвь. Частоты  $1286$  и  $2223 \text{ см}^{-1}$  проявляются в спектре КР. Что можно сказать о геометрии молекулы  $\text{N}_2\text{O}$ ?

23-5. Найти симметрию колебаний в молекуле  $\text{NH}_3$ . Какие колебания разрешены в ИК? Какие в КР?

23-6. Какие колебания разрешены в ИК и КР спектрах молекулы транс- $\text{N}_2\text{F}_2$ ? Сколько колебаний совпадает в ИК и КР спектрах? Сколько линий поляризовано в спектре КР?

23-7. В ИК спектре циклобутана активны четыре колебания. Какова структура молекулы? Рассмотреть возможность квадратной, ромбической и прямоугольной структур.

23-8. Какие линии будут поляризованы в спектре КР молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ?

23-9. Какие полосы поляризованы, а какие деполаризованы в спектрах КР молекулы  $\text{BCl}_3$ ? Сколько полос наблюдается в ИК спектре этой молекулы? Определить, какие полосы являются перпендикулярными и параллельными в ИК спектре.

23-10. Предсказать, какие изменения произойдут в ИК и КР спектрах иона  $\text{SO}_4^{2-}$  при его координации к атому металла через атом кислорода.

23-11. В ИК спектре некоторой трехатомной молекулы наблюдается 3 полосы. Все они имеют  $G$  ветвей. Что можно сказать о строении этой молекулы?

23-12. Для некоторой трехатомной молекулы наблюдается три интенсивных ИК полосы поглощения. Одна имеет  $P$ ,  $Q$  и  $R$  ветви, а две других - только  $P$  и  $Q$ . Молекула линейна или изогнута?

## § 24. Электронно-колебательные взаимодействия

24-1. Установить правила отбора для электронно-колебательных переходов в двухатомных молекулах по колебательному квантовому числу.

24-2. Доказать теорему Яна-Теллера для группы а)  $C_{2v}$ , б)  $T_d$ , в)  $D_{3h}$ .

24-3. Показать, что для эффекта Яна-Теллера второго порядка существенны только колебания, симметрия которых совпадает с симметрией нижнего возбужденного состояния.

24-4. Будет ли устойчивой гексагональная конфигурация ядер

для случая иона  $C_6H_6^-$ ?

24-5. Может ли правильная гексагональная конфигурация сохраниться у молекулы бензола в возбужденном состоянии  $E_{1u}$ ?

24-6. Определите типы колебаний молекулы бензола, ответственные за такое перераспределение интенсивностей в его спектре поглощения, при котором за счет разрешенного перехода  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$  возникают спектральные переходы  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  и  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ .

## ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ

## § 25. Вращательные уровни энергии двухатомных молекул

25-1. Выражение для вращательной энергии обычно имеет следующий вид:

$$E_{вр} = B_e j(j+1) - D_e [j(j+1)]^2$$

Чему равно  $D_e$  ?

25-2. Найти выражение для вероятности вращательного перехода двухатомной молекулы между уровнями  $J \rightarrow J+1$  и  $J \rightarrow J-1$ .

25-3. Расстояния между линиями вращательного спектра молекулы HF возрастают на величину  $\Delta\nu = 41,9 \text{ см}^{-1}$ . Найти длину связи.

25-4. Как изменится положение вращательных уровней при переходе от HCl к DCl?

25-5. Определить ширину  $P$  и  $Q$  ветвей двухатомной молекулы. За меру ширины взять расстояние от начала ветви до максимума поглощения. Найти ширину ветви при  $B = 10 \text{ см}^{-1}$ ,  $T = 300^\circ\text{K}$ . Как меняется ширина с увеличением момента инерции?

25-6. Двухатомные молекулы с одинаковыми ядрами со спином, равным 0, могут иметь либо четные, либо нечетные вращательные уровни. Можно ли установить четность, исходя из вращательных спектров КР?

25-7. Какова симметрия вращательных уровней, если электронная функция имеет симметрию  $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_u^-$ , а ядерный спин равен 0, 1/2, 1?

25-8. Рассчитайте отношение числа молекул на вращательных уровнях с  $J = 1, 4, 8, 12, 24, 48$  к числу молекул на нулевом вращательном уровне с  $J = 0$  для низшего колебательного уровня газообразного брома  $\text{Br}^{79} - \text{Br}^{79}$  при  $300^\circ\text{K}$ . Расстояние Br - Br равно 2,28 Å, спин ядра  $\text{Br}^{79}$  равен 3/2.

25-9. Какова симметрия вращательных уровней основного состояния молекулы HF, радикала OH, молекул  $H_2$  и  $D_2$ ?

25-10. Какова симметрия вращательных уровней  $H_2$  и  $D_2$  в возбужденном состоянии  $V^I \Sigma_u^+$ ? Рассчитать степень вырождения каждого уровня.

25-11. Молекула  $O_2^{I6}$  имеет следующие четыре первых электронных состояния:  $X^3 \Sigma_g^-$  ( $0 \text{ см}^{-1}$ ),  $a^1 \Delta_g$  ( $7918 \text{ см}^{-1}$ ),  $b^1 \Sigma_g^+$  ( $13195 \text{ см}^{-1}$ ),  $A^3 \Sigma_u^+$  ( $36096 \text{ см}^{-1}$ ). В скобках указаны относительные энергии уровней. Какова симметрия вращательных уровней молекулы  $O_2^{I6}$  в этих состояниях? Какие изменения произойдут при переходе к молекуле  $O_2^{I6} O^{I7}$ ?

25-12. Рассчитать низкотемпературную вращательную статистическую сумму для молекул  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ . Межатомные расстояния в молекулах принять равными  $0,7414$ ,  $0,7416$  и  $1,0975$  (Å) соответственно.

## § 26. Вращение линейных многоатомных молекул

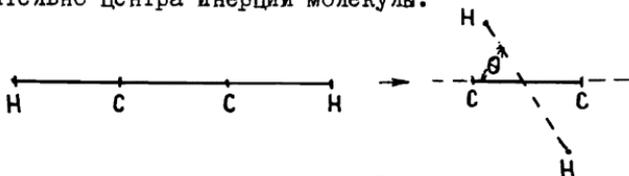
26-1. Рассмотреть, какие вращательные уровни энергии существуют у молекулы  $CO_2$  в основном электронном состоянии ( $X^1 \Sigma_g^+$ ) и в основном колебательном состоянии. Как вырождены вращательные уровни?

26-2.  $CH_3Cl$  и  $HC\equiv CCl$  обладают вращательным спектром. Какие причины вызывают появление дипольного момента?

26-3. Рассчитать значение вращательной постоянной и положение первых трех вращательных уровней энергии линейной молекулы  $Br^{81}-Cd^{112}-Br^{81}$ , если расстояние  $Cd-Br$  равно  $2,37$  Å.

26-4. Наименьший микроволновый переход для  $HC^{12}N^{14}$  составляет  $88,631$  МГц, а для  $DC^{12}N^{14}$  -  $72,415$  МГц. Рассчитать длины связей.

26-5. Изобразить качественно кривую потенциальной энергии молекулы ацетилена в зависимости от угла  $\theta$  поворота ядер атомов H относительно центра инерции молекулы.



26-6. Определить вырождение вращательных состояний:

а)  $\text{H}-\text{C}^{I2} \equiv \text{C}^{I2}-\text{H}$ , б)  $\text{H}-\text{C}^{I3} \equiv \text{C}^{I3}-\text{H}$ , в)  $\text{D}-\text{C}^{I2} \equiv \text{C}^{I2}-\text{D}$ ,

г)  $\text{D}-\text{C}^{I3}-\text{C}^{I3}-\text{D}$ .

26-7. Что представляют собой вращательные функции следующих молекул:

$\text{H}-\text{C}^{I2} \equiv \text{C}^{I2}-\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{C}^{I3} \equiv \text{C}^{I3}-\text{H}$ ,  $\text{D}-\text{C}^{I2} \equiv \text{C}^{I2}-\text{D}$ ,  $\text{D}-\text{C}^{I3} \equiv \text{C}^{I3}-\text{D}$ ?

26-8. Как должно выглядеть выражение для энергии вращательных уровней линейной молекулы, обладающей колебательным моментом количества движения  $\ell$ ?

## § 27. Вращение многоатомных молекул

27-1. Молекулы каких типов симметрии являются

а) симметричным волчком, б) сферическим волчком?

27-2. К каким волчкам относятся следующие молекулы:

$\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{F}_5\text{Br}$ , транс- $\text{SF}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ?

27-3. Изобразить вращательные уровни энергии вытянутого и сплюснутого симметричного волчков. Чем они отличаются?

27-4. Для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  угол между связями равен  $104,5^\circ$ . Длина связи  $\text{O}-\text{H}$  равна  $0,957 \text{ \AA}$ . Найти главные оси и главные моменты инерции. Рассчитать вращательные постоянные  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Рассчитать расстояния между уровнем с  $J = 0$  и тремя уровнями с  $J = 1$ .

27-5. Трехатомная молекула имеет строение  $\text{A}_2\text{B}$ . Ее микроволновой спектр имеет линии на  $20 \text{ кмГц}$ ,  $40$ ,  $60$  и т.д. (других линий нет). Какая из следующих структур должна быть приписана этой молекуле:  $\text{A}-\text{A}-\text{B}$  (линейная),  $\text{A}-\text{B}-\text{A}$  (линейная),  $\text{A} \nearrow \text{B} \searrow \text{A}$  (изогнутая),  $\text{A} \nearrow \text{A} \searrow \text{B}$  (изогнутая)?

27-6. Установить связь между спиновым и вращательным состояниями для молекул:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ,  $\text{D}_2\text{C} = \text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ .

27-7. Найти симметрию разрешенных вращательных уровней молекул с симметрией  $\text{C}_{2v}$ :  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

27-8. Найти симметрию разрешенных вращательных уровней молекулы метана  $\text{CH}_4$ .

27-9. Найти симметрию разрешенных вращательных уровней молекулы этана  $C_2H_6$  с симметрией  $D_{3d}$ .

27-10. Найти симметрию разрешенных вращательных уровней молекулы аммиака  $NH_3$ . Учесть инверсионное удвоение.

27-11. Рассчитать статсумму сферического волчка. Сравнить ее с выражением, получаемым из классической формулы для статсуммы асимметричного волчка.

27-12. Найти низкотемпературную вращательную статсумму метана.

27-13. По какому неприводимому представлению преобразуется полная волновая функция (включающая электронную, колебательную, вращательную функции и спиновую функцию ядер) молекул  $NH_3$  и  $CH_4$  при перестановке ядер?

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

§ 28. Правила отбора. Поляризация излучения

28-1. Показать, что переходы  $\pi \rightarrow \sigma^*$  разрешены, а  $\pi \rightarrow \pi^*$  запрещены по симметрии.

28-2. Найти матрицу разрешенных дипольных переходов для групп симметрии  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{6v}$ ,  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{6h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ .

28-3. Найти разрешенные электронные переходы в молекулах а) воды, б) аммиака, в) метана.

28-4. Найти разрешенные  $\pi$ -электронные переходы а) в бензильном радикале, б) в молекуле нафталина.

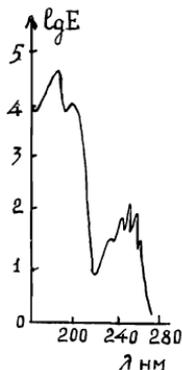
28-5. Предсказать характер длинноволновой полосы в оптическом спектре формальдегида.

28-6. Низший триплетный уровень молекулы формальдегида имеет симметрию  $A_2$ . Как должна быть поляризована флуоресценция  ${}^3A_2(\tilde{\pi\pi}) \rightarrow {}^1A_1$ , если она обусловлена взаимодействием с ближайшим состоянием  ${}^1A_1(\text{III}^*)$ ?

28-7. Разрешенные переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  типа ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) в простых азинах (пиридин, например) и диазинах поляризованы вдоль оси, перпендикулярной плоскости молекулы. Какую поляризацию следует ожидать для соответствующего перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  типа  $S_0 \rightarrow T_1$ ? Использовать группу  $C_{2v}$ .

28-8. Орбитальная симметрия низшего триплетного состояния ароматических соединений симметрии  $O_{2h}$  обычно типа  $B_{1u}$ . Переход  ${}^3B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$  запрещен по спину. Какова поляризация флуоресценции?

28-9. На рисунке изображен спектр поглощения бензола. Учитывая, что возбужденные состояния  $E_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  в действительности расщеплены, т.е.  $E_{1u} \rightarrow E_{1u}^+$ ,  $E_{1u}^-$ ,  $B_{2u} \rightarrow B_{2u}^+$ ,  $B_{2u}^-$ ,  $B_{1u}$ , идентифицировать на



блюдаемые на рисунке переходы.

28-10. Во сколько раз переходы, разрешенные в случае электрoнно-колебательного взаимодействия, слабее обычных дипольных переходов ?

28-11. Оценить по порядку величины отношение интенсивностей следующих переходов:

- а) квадрупольного к дипольному,
- б) магнито-дипольного к электрическому дипольному.

28-12. Найти матрицы разрешенных квадрупольных и магнито-дипольных переходов для следующих групп симметрии:  $C_{nv}$ ,  $D_{nh}$  ( $n=2, 3, 4, 6$ ),  $T_d$ ,  $O_h$ .

28-13. Вывести выражение для степени поляризации люминесценции, считая, что

- 1) падающий свет распространяется вдоль оси X,
- 2) плоскость поляризации его составляет угол  $\delta$  с осью Z,
- 3) наблюдение ведется в направлении  $\theta$ ,  $\psi$ .

28-14. Предполагая распределение молекул равномерным и считая, что наблюдение ведется в направлении оси Y, установить степень поляризации люминесценции для молекул, обладающих симметрией:  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ .

## § 29. Спектры поглощения. Люминесценция

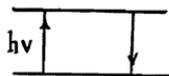
29-1. Каковы интенсивности света, необходимые для насыщения возбужденного синглетного состояния в двухуровневой системе (см. рисунок) ?

Оценить величину интенсивности для насыщения разрешенных переходов.

29-2. Рассчитать значения естественной ширины линии в  $\text{см}^{-1}$ , если время жизни в возбужденном состоянии составляет 1,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-10}$  с.

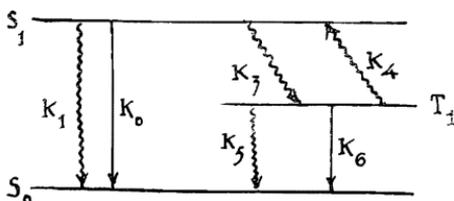
29-3. Считая, что распределение молекул по скоростям в газе максвелловское, найти форму линии в спектре поглощения и ее ширину, обусловленную эффектом Доплера. Рассчитать значение ширины линии в  $\text{см}^{-1}$  для а) атомов H, б) молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  при  $T = 300^\circ\text{C}$ .

29-4. Какой электронный спектр поглощения можно ожидать от



двухатомной молекулы, если кривые потенциальной энергии основного и возбужденного состояний представляют собой одинаковые параболы и равновесное расстояние также одинаково ?

29-5. Рассчитать квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции для трехуровневой системы, в которой могут протекать следующие процессы:



Определить квантовый выход замедленной флуоресценции. Как можно измерить замедленную флуоресценцию ?

29-6. Оценить порядок величины интеграла перекрытия в выражении для константы скорости диполь-дипольного переноса энергии:

$$\int f_{\infty}(\tilde{\nu}) \cdot \epsilon_A(\tilde{\nu}) \cdot \frac{1}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu},$$

где  $\tilde{\nu}$  - частота в  $\text{см}^{-1}$ ,  $f_{\infty}(\tilde{\nu})$  - нормированная на единичную площадь кривая интенсивности люминесценции донора,  $\epsilon_A(\tilde{\nu})$  - кривая поглощения акцептора в обычных единицах - л/М см.

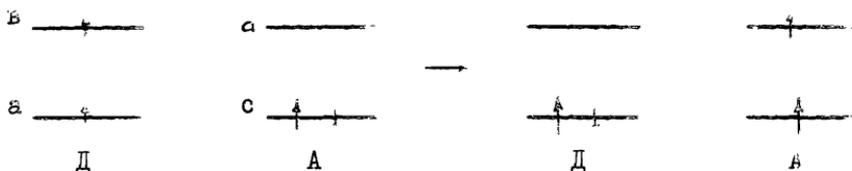
29-7. Коэффициент экстинкции дифенила для длины волны 250 нм составляет 14000 л/М см. Чему равно сечение поглощения кванта ?

29-8. Типичный спектр поглощения ароматической молекулы или красителя, обусловленный разрешенным синглет-синглетным переходом, имеет  $\epsilon_{\text{макс.}} \sim 10^4$  л/М см. Время жизни в возбужденном состоянии обычно составляет  $\sim 10^{-8}$  с. Ширина неразрешенной колебательной структуры  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ . Оценить величину фактора Франка-Кондона в максимуме кривой поглощения.

29-9. Органическая  $\pi$ -электронная молекула живет в триплетном состоянии  $\sim 1$  с. Время жизни в первом синглетном состоянии  $\sim 10^{-8}$  с. Величина синглет-триплетного расщепления составляет  $\sim 1$  эВ. Оценить энергию синглет-триплетного взаимодействия.

29-10. Получить выражение для константы скорости триплет-триплетного переноса энергии, считая, что МО донора (Д) и акцептора

(А) имеют вид, изображенный на рисунке



29-11. Возможна ли синглет-синглетная передача энергии по обменному механизму?

29-12. Рассмотрим комплекс с переносом заряда, состоящий из донора (Д) и акцептора (А). Волновую функцию представим в виде

$$\psi = A \cdot \psi_{\text{ков.}} + B \psi_{\text{ион.}}$$

где  $\psi_{\text{ков.}}$  описывает ковалентную структуру А-Д, а  $\psi_{\text{ион.}}$  описывает ионную структуру  $A^-D^+$  (А и В - коэффициенты). Предполагается, что основное состояние имеет структуру, близкую к ковалентной, а возбужденное - близкую к ионной.

Показать, что энергия перехода с переносом заряда описывается формулой

$$E = \frac{1}{1 - S^2} \left[ (I_D - A_A - E_{\text{вз}}) + 4\beta_0 \beta_1 \right]^{1/2},$$

где  $S$  - интеграл перекрытия,  $S = \langle \psi_{\text{ков.}} | \psi_{\text{ион.}} \rangle$

$I_D$  - потенциал ионизации донора,

$A_A$  - энергия сродства акцептора.

$E_{\text{вз}}$  - энергия кулоновского взаимодействия между ионами  $D^+$  и  $A^-$ .

$\beta_0$  - резонансный интеграл,  $\beta_0 = \langle \psi_{\text{ков.}} | \hat{H} | \psi_{\text{ион.}} \rangle$ ,

$$\beta_1 = \beta_0 (1 + S^2) + \beta_0 S (I_D - A_A - E_{\text{вз}})$$

29-13. Рассмотреть, как будет влиять введение  $\text{CH}_3$ -группы в положения 1 и 2 на длинноволновую полосу  $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu}^*$  поглощения аллильного радикала.

29-14. Показать, что при введении в молекулу антрахинона заместителя, способного к  $p$ - $\pi$  сопряжению типа OH или  $\text{NH}_2$ , происходит а) понижение энергии  $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu}^*$  перехода,

б) повышение энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода.

29-15. Дать качественное, основанное на электростатических соображениях, объяснение сдвига полос  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов в УФ сторону при образовании водородной связи.

29-16. Полоса поглощения  $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu}^*$  сдвигается с увеличением электрической постоянной растворителя в сторону а) меньших длин волн, б) больших длин волн. Что можно сказать о различии в дипольных моментах основного и возбужденных состояний?

29-17. Относительный квантовый выход фосфоресценции нафталина ( $\eta$ ) при  $77^\circ\text{K}$  при тушении ее бензофеноном меняется следующим образом в зависимости от концентрации бензофенона:

$C$ (М/л)	0	0,08	0,16	0,24	0,32	0,40	0,48
$\eta/\eta_0$	1	0,65	0,45	0,23	0,19	0,13	0,08

Определить из этих данных радиус тушения.

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ  
В ХИМИИ

§ 30. Общие вопросы ЭПР-спектроскопии

30-1. Выразить константу СТВ в эрстедах, если она равна 90 МГц.  $g = 2,0023$ .

30-2. Расстояние между максимумами производной линии поглощения для свободного радикала с  $g = 2$  на радиоспектрометре с частотой 9000 МГц равно 0,08 Э. Чему равно  $T_2$  ?

30-3. Показать, что среднее значение  $g$ -фактора равно  $\bar{g} = 1/3 (g_1 + g_2 + g_3)$ .

30-4. Определить положение уровней энергии атома дейтерия в нулевом магнитном поле.

30-5. Найти уровни энергии свободного радикала с  $n$  эквивалентными ядрами со спином  $I$  в магнитном поле с напряженностью  $H_0$  во втором порядке теории возмущений. Найти разрешенные переходы в спектре ЭПР. Как меняется спектр ЭПР при учете поправок второго порядка по сравнению со спектром ЭПР в первом порядке теории возмущений для следующих частных случаев:

$$I = 1/2, \quad n = 1, 2, 3 ?$$

Для удобства можно ввести оператор

$$\hat{K} = \hat{I}_1 + \hat{I}_2 + \dots + \hat{I}_n.$$

30-6. В рамках теории возмущений второго порядка рассчитать, как будет выглядеть спектр ЭПР иона ванадила, если  $\nu = 9 \cdot 10^9$  Гц,  $\alpha \approx 100$  Э,  $g = 2,00$ ,  $I = 7/2$ .

Сравнить с аналогичным расчетом в случае первого порядка.

30-7. Поведение триплетных состояний в нулевом магнитном поле можно описать с помощью следующих выражений:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -X \hat{S}_x^2 - Y \hat{S}_y^2 - Z \hat{S}_z^2, \\ \hat{H} &= \mathcal{D} \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right). \end{aligned}$$

Установить эквивалентность этих выражений.

30-8. Спин-гамильтониан ионов типа  $Fe^{+3}$  имеет вид

$$\hat{H} = g\beta \vec{H} \hat{S} + \mathcal{D} \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2).$$

Введем параметр  $\lambda = E/\mathcal{D}$ . Показать, что

а) случай  $\lambda = 1$  эквивалентен случаю с  $E = 0$ ,

б) случай  $\lambda = 1/3$  эквивалентен случаю с  $\mathcal{D} = 0$ .

30-9. Поведение ионов  $Fe^{+3}$  в магнитном поле описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g\beta \vec{H} \hat{S} + \mathcal{D} \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2).$$

Рассмотреть спектры ЭПР ионов  $Fe^{+3}$  для следующих ситуаций:

а)  $\mathcal{D} = E = 0$  (идеальный тетраэдр, октаэдр),

б)  $E = 0$ ,  $\mathcal{D} \ll g\beta H$ ,

в)  $E = 0$ ,  $\mathcal{D} \gg g\beta H$ ,

г)  $\mathcal{D} = 0$ ,  $E \gg g\beta H$ .

30-10. Найти выражение для тензора анизотропного СВ для атома, неспаренный электрон в котором находится в 2p- или 3p- состоянии. Использовать слэйтеровские функции.

30-11. Основываясь на результатах предыдущей задачи, рассчитать  $V_0$  для атомов второго и третьего периодов. Сравнить с расчетами по методу Хартри-Фока. Необходимая информация приведена в таблицах.

Т а б л и ц а I

Изотоп	$V^{10}$	$V^{11}$	$C^{13}$	$N^{14}$	$N^{15}$	$O^{17}$	$F^{19}$
I	3	3/2	1/2	1	1/2	5/2	1/2
$g_I^I$	1,8	2,68	0,7	0,4	-0,28	-1,89	2,62
$V_0$ (ХФ) МГц	17,8	53,1	90,8	47,8	-67	-144	1515

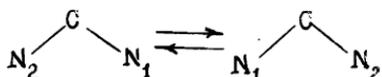
Т а б л и ц а 2

Изотоп	Al <sup>27</sup>	Si <sup>29</sup>	P <sup>31</sup>	S <sup>33</sup>	Cl <sup>35</sup>	Cl <sup>37</sup>
I	5/2	1/2	1/2	3/2	3/2	3/2
$\gamma_I \cdot I$	3,64	-0,55	1,13	0,64	0,82	0,68
$B_0$ (XФ) МГц	59	86,6	287	78,8	140	117

30-12. Рассчитать спектр ЭПР иона  $N_2^+$ .

30-13. Расщепление на  $\beta$ -протонах в спектре ЭПР этильного радикала составляет 26,87 Э. Чему равна спиновая плотность на 1s орбитали  $\beta$ -атома водорода?

30-14. В кристаллах алмаза наблюдаются дефекты, содержащие азот, такого типа:  $\begin{matrix} & C & \\ & / \quad \backslash & \\ N_2 & & N_1 \end{matrix}$  - с одним неспаренным электроном. Неспаренный электрон взаимодействует с ядрами азота, имеющими константы  $a_{N_2} = 30$  Э и  $a_{N_1} = 5$  Э. Причем  $a_{N_1}$  и  $a_{N_2}$  могут иметь одинаковые и различные знаки, могут быть как положительными, так и отрицательными. При повышении температуры происходит обмен ядрами азота:

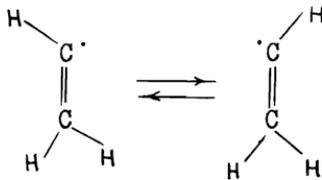


Описать картину процесса в двух случаях:

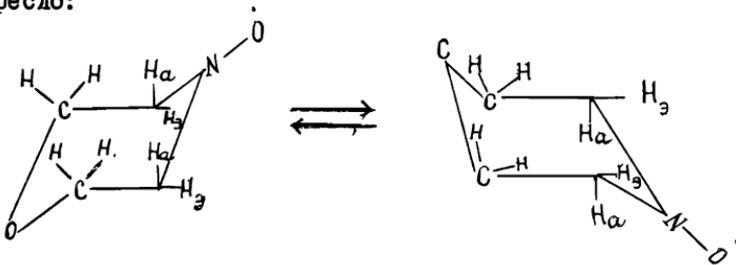
а)  $a_{N_1} = 30$  Э,  $a_{N_2} = +5$  Э;

б)  $a_{N_1} = 30$  Э,  $a_{N_2} = -5$  Э.

30-15. Рассмотреть изменение ЭПР спектра винильного радикала при изменении скорости обмена от 0 до  $\infty$ . При какой частоте обмена ширины центральных компонент в области быстрого обмена будут равны 5 Э, если без обмена ширины компонент равны нулю?



30-16. Описать обменные явления в спектре ЭПР морфолиноксила. Значения констант считать равными  $a_N = 18,3$  Э,  $a_{H_a} = 20$  Э,  $a_{H_e} = 5$  Э. Обмен происходит между конфигурациями радикала кресло-кресло:



В результате изображенного на рисунке перехода экваториальные протоны ( $H_e$ ) становятся аксиальными ( $H_a$ ) и наоборот. Это приводит к обмену констант СТВ  $a_{H_a}$  и  $a_{H_e}$

### § 31. Построение спектров ЭПР.

Применение метода МОХ для построения спектров ЭПР

31-1. Построить спектр ЭПР радикала  $NH_2$ :  $a_N = 10,4$  Э,  $a_H = 23,8$  Э. Как выглядит спектр ЭПР для  $NH\mathcal{D}$  и  $N\mathcal{D}_2$  ?

31-2. Построить спектр ЭПР а) радикала  $CF_3$ ,  $a_F = 142,4$  Э; б) радикала  $^{13}CF_3$ ,  $a_{^{13}C} = 271,6$  Э,  $a_F = 142,4$  Э. Для случая

б) проверить, что вид спектра ЭПР в первом порядке теории возмущений не зависит от порядка построения.

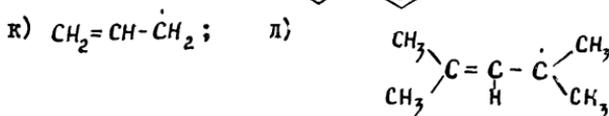
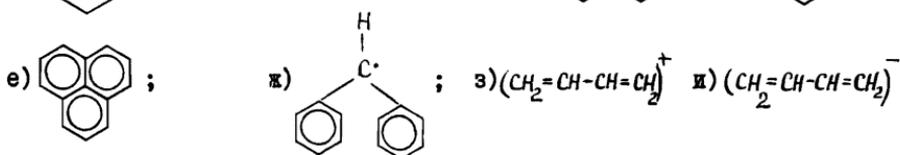
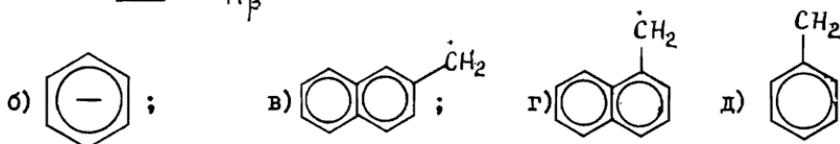
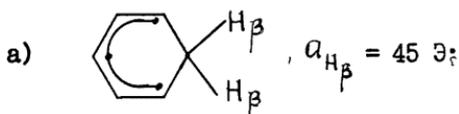
31-3. Построить спектр ЭПР циклобутильного радикала с константами  $a_\alpha = 21,2$  Э,  $a_\beta = 36,7$  Э,  $a_\gamma = 1,1$  Э.

31-4. Как выглядит спектр ЭПР этильного радикала в условиях

плохого разрешения (например в твердом теле).

ЗІ-5. Показать, что СТВ с  $\gamma$  - и  $\delta$  -протонами в рамках механизма сверхсопряжения равно нулю.

ЗІ-6. Используя метод МОХ, построить спектры ЭПР следующих радикалов:



ЗІ-7. На рисунках приведены спектры ЭПР различных радикалов. Расшифровать ЭПР спектры.



10 Э

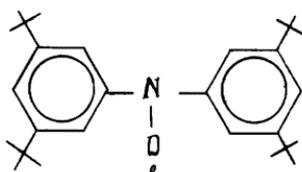
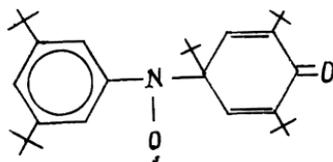


Рис. I



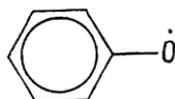
0 э

Рис.2



5 э

Рис.3



5 э

Рис.4



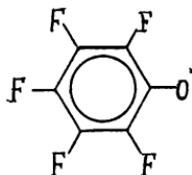
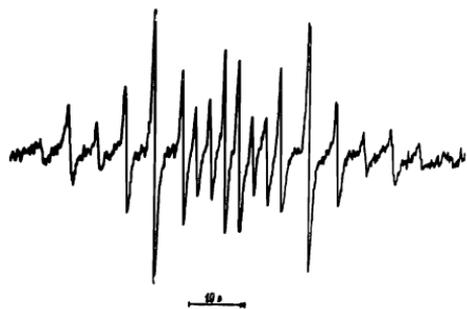


Рис. 5

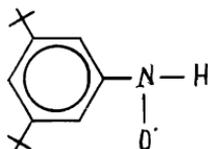
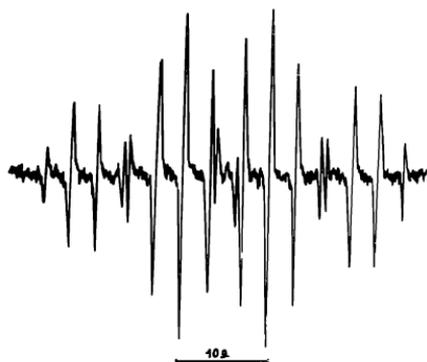


Рис. 6.

### § 32. Спектроскопия ЯМР

32-1. Рассчитать магнитное поле, соответствующее ЯМР протонов на частоте 100 и 400 МГц.

32-2. Величина  $g_N$  для  $V^{10}$  равна 0,6002, а для  $I^{127}$  равна 1,124. На какой частоте осуществляется переход ЯМР в поле 10000 гаусс ?

32-3. Линии в протонном спектре  $H_2O$  разнесены на 43,5 Гц. Из сколько линий состоит и каким соотношением интенсивностей характеризуется протонный и дейтронный спектры ЯМР ? Какова величина

константы спин-спинового взаимодействия в  $H_2$  ?

32-4. Определить химические сдвиги, обусловленные кольцевыми токами, для нафталина, предположив, что каждое кольцо содержит 8 электронов и взаимодействие между токами каждого из колец отсутствует.

$$R_{\text{кольца}} = R = R_{C-C} = 1,4 \overset{\circ}{\text{A}},$$

$$d = l_{C-H} = 1,09 \overset{\circ}{\text{A}}.$$

32-5. Спин-спиновые взаимодействия между протонами  $CHCl_2-CHCl_2$  зависят от температуры следующим образом:

$T^{\circ}K$	238	264	300	361	414
$J_{Гц}$	2,67	2,90	3,06	3,40	3,67

Предполагая, что наблюдаемое значение  $J_{Гц}$  возникает в результате усреднения по гаш- и транс-положениям, определить энергию перехода между обеими формами, если  $J^T = 16,35$  Гц,  $J^g = 2,01$  Гц.

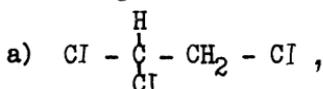
32-6. Рассчитайте, как должен выглядеть спектр протонного резонанса 2-бром-5-хлортиофена при 60 МГц, если при рабочей частоте 30,5 МГц  $|\delta| = 4,7$  Гц,  $J = 3,9$  Гц.

32-7. Изменится ли спектр ЯМР АВ системы при отрицательном  $J$ ?

32-8. Рассчитать константу химического экранирования для атома водорода.

32-9. В каком соединении будет наблюдаться большой химический сдвиг относительно "голого" протона:  $H$ ,  $H_2$ ,  $HF$  ?

32-10. Предсказать спектр ЯМР следующих соединений:



- г)  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ , д) изопропанола, е) этилацетона,  
 ж) толуола, з) диэтилмалоната,  
 и) кумола, к) мезитилена.

32-II. На рисунках приведены спектры ЯМР различных молекул.  
 Расшифровать спектры ЯМР.

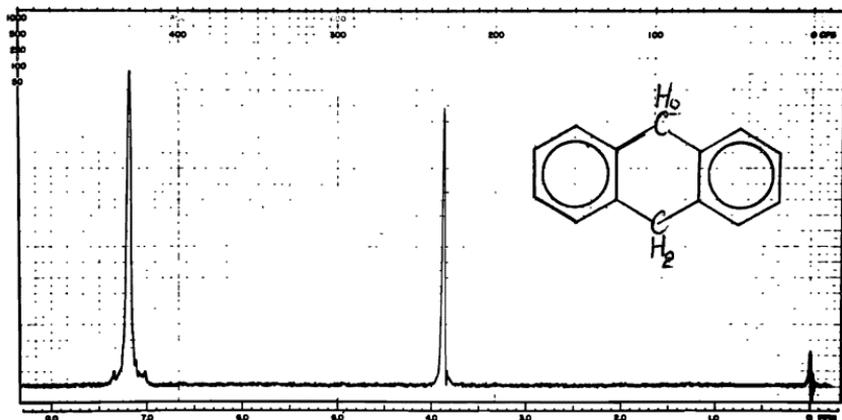


Рис. 1

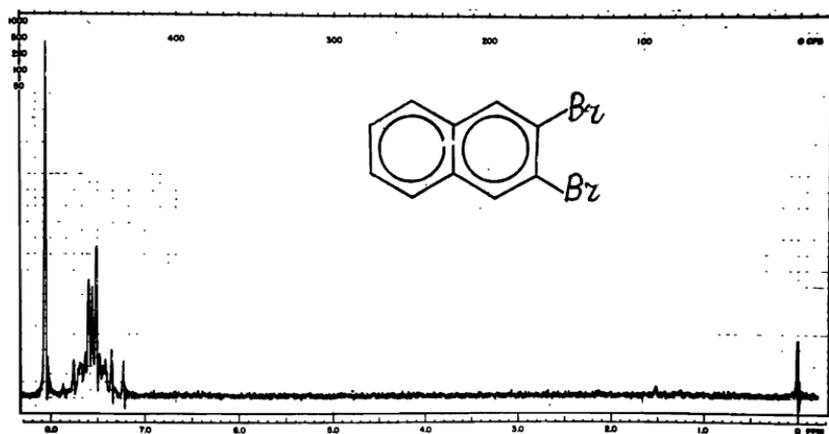


Рис. 2

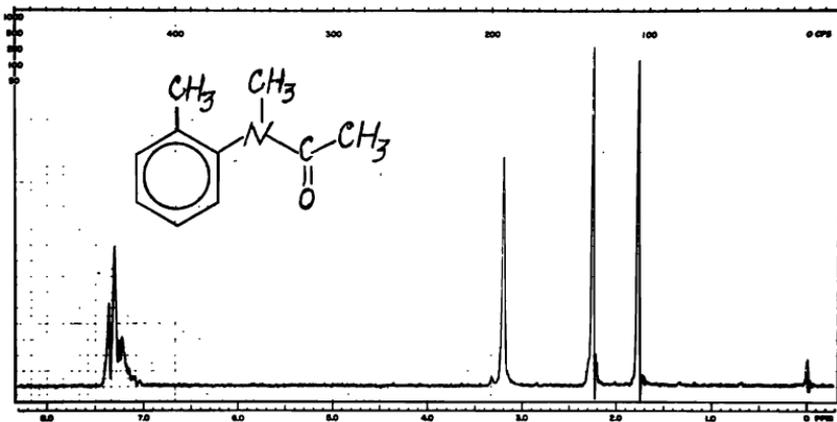


Рис. 3

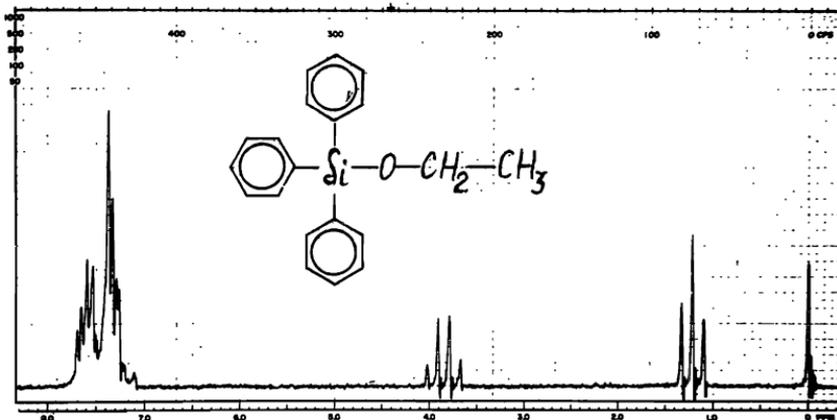


Рис. 4

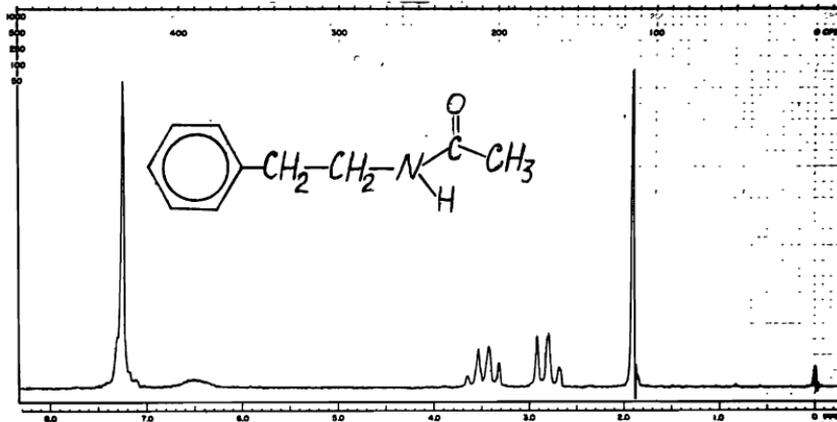


Рис. 5

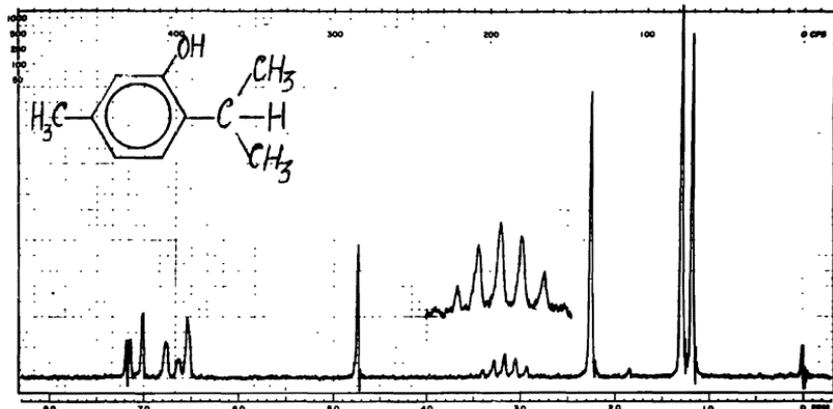
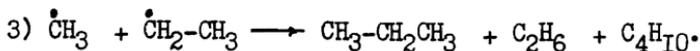
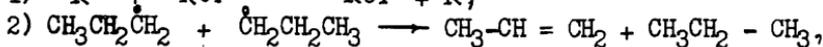
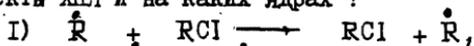


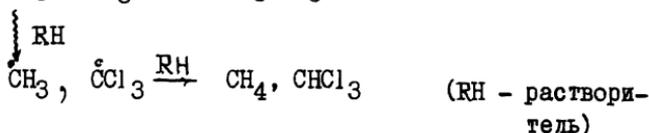
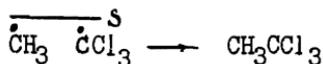
Рис.6

### § 33. Химическая поляризация ядер

33-1. В каких из перечисленных ниже реакций могут возникнуть эффекты ХПЯ и на каких ядрах ?

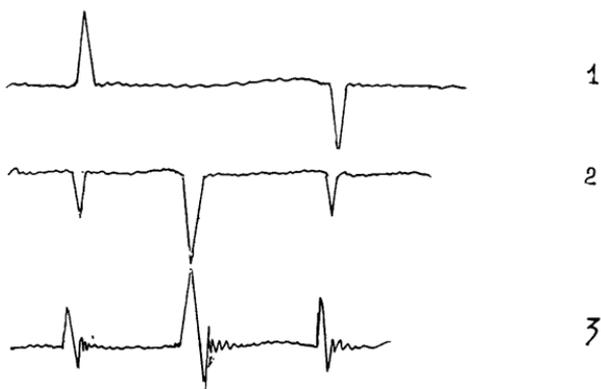


33-2. Каковы знаки эффектов ХПЯ у продуктов реакции синглетной радикальной пары ?



33-3. Молекула R-R под действием света образует радикальную пару  $\overset{\bullet}{R} \cdot \overset{\bullet}{R}$ . Будет ли наблюдаться эффект ХПЯ, если рекомбинация - единственный путь гибели этих радикалов ?

33-4. В спектре ПМР, записанном во время радикальной реакции, проходящей прямо в датчике ЯМР-спектрометра, сигнал одного из продуктов приобретает вид, изображенный на рис. 1 или на рис. 2. Что можно сказать о различии  $g$ -факторов в радикальной паре, предшествующей продуктам реакции? Сигнал ПМР после реакции приведен на рис. 3.



33-5. В спектре ПМР радикальной реакции регистрируются продукты А и В. При этом известно, что А - продукт внутриклеточной рекомбинации синглетной радикальной пары, а В - продукт реакции радикалов, избежавших рекомбинации,  $g_A > g_B$ . Определить знаки констант СТВ протонов А и В.



МЕТОДЫ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ, РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ  
И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

§ 34. Основы методов

34-1. Оценить границу уровней энергии молекулы, которые можно исследовать методом ФЭС, используя в качестве источника излучения гелиевую трубку ( $\lambda = 584 \text{ \AA}$ ).

34-2. Оценить время жизни состояний атома серы с "дыркой" в К-оболочке, если ширина рентгеновской  $K_{\beta_{1,2}}$ -линии равна приблизительно 1 эВ.

34-3. Энергии ионизации электрона с внутренних уровней К,  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$  некоторого атома в соединении равны соответственно  $E_0$ ,  $E_I$ ,  $E_{II}$ ,  $E_{III}$ . Образец облучают рентгеновским излучением с частотой  $\nu$ .

а) Чему равна энергия линий, измеряемая спектрометром?  
б) Каково различие в энергиях рентгеновских эмиссионных линий  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ ? Оценить отношение интенсивностей этих линий.

в) Какова кинетическая энергия оже-электрона в процессе  $KL_I L_{III}$ ?

г) Как изменится энергия рентгеноэлектронных линий и рентгеновских эмиссионных линий при приближении к атому положительно заряженного иона?

34-4. Объяснить, почему при изменении зарядового состояния атома химический сдвиг в рентгеноэлектронных спектрах значительно больше, чем сдвиг рентгеновской  $K_{\alpha_{I,2}}$ -линии (в абсолютных единицах).

34-5. Почему сдвиг энергии внутреннего уровня слабо зависит от конфигурации валентных электронов?

34-6. Оценить длину волны, соответствующую длинноволновому пику в  $SK_{\beta}$  спектре  $H_2S$ , если известно, что потенциал ионизации этой молекулы равен 10,47 эВ. Энергию К-уровня серы принять равной 2475,5 эВ.

34-7. Почему наличие оже-процессов приводит к уширению линии в рентгеноэлектронных спектрах ?

— 34-8. Какие термы соответствуют конечным состояниям оже-процесса типа  $KL_1L_1$  и  $KL_1L_{II}$  для атома аргона ? В каком случае кинетическая энергия оже-электрона больше ?

34-9. Оценить энергию отдачи для атомов Н и Р, если для возбуждения используется

- 1) линия  $A_K\alpha$  (22163 эВ),
- 2) линия  $A_{K\alpha}$  (1486,6 эВ).

34-10. Оценить сдвиг К-линии атома углерода при переходе  $C^0 \rightarrow C^+ \rightarrow C^{2+}$  (необходимые значения радиусов атома и иона найти по правилам Слэтера).

34-11. Сдвиг внутренней линии  $\Delta E$  при переходе от простого вещества А к кристаллу  $A^+B^{-q}$  можно оценить по формуле

$$\Delta E = \left( \frac{1}{r} + \frac{A}{R_A + R_B} \right) \cdot q,$$

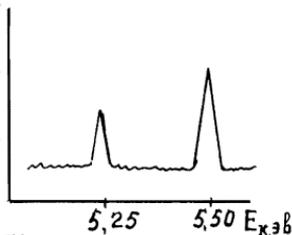
где А - константа Маделунга,  $r$  - радиус валентной орбитали атома А,  $R_A$  и  $R_B$  - ионные радиусы. Объяснить приведенное соотношение. Оценить величину химического сдвига К-линии С1 при переходе от  $Cl_2$  к кристаллу  $NaCl$ .

34-12. Оценить кинетическую энергию фотоэлектрона, выбитого с 2Р уровня  $Na$  (кристалл  $NaCl$ ) под действием рентгеновского излучения  $A_{K\alpha}$  ( $E = 1486,6$  эВ).

34-13. Объяснить корреляцию энергии связи  $N_{1s}$  и частоты валентного колебания  $N-O$ , которая наблюдается в нитрозо-комплексах типа  $Me(NO)L_n$ .

34-14. Почему при фотоионизации электрона с несвязывающего уровня вертикальный и адиабатический потенциалы совпадают ?

34-15. На рисунке представлен фотоэлектронный спектр аргона. В качестве возбуждающего излучения использовалась гелиевая трубка ( $\lambda = 584 \text{ \AA}$ ). Найти, чему равна энергия связи 3Р-электронов. Каково должно быть отношение интенсивностей пиков ? Чем обусловлено расщепление линии ? Объяснить, как изменится расстояние между линиями при переходе



$A_r \rightarrow Kr \rightarrow Xe$ . Как изменится кинетическая энергия фотоэлектронов ?

34-16. Как изменяется кинетическая энергия  $1s$  электрона серы при переходе от  $SO_2$  к  $SO_3$ ? Как будет меняться кинетическая энергия  $\sigma$ -электрона (KLL-процесс) для этого случая? Изменится ли энергия рентгеновской эмиссионной линии  $K\alpha_{1,2}$ ?

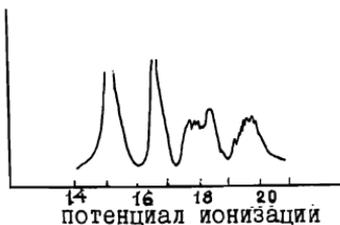
34-17. Показать, что расстояние между линиями в рентгеновских спектрах в рамках приближения "замороженных орбиталей" можно оценить как разность между соответствующими энергиями молекулярных орбиталей, а отношение интенсивностей эмиссионных линий — как отношение квадратов коэффициентов при атомных орбиталях, участвующих в спектре в соответствующих МО.

### § 35. Применение ФЭС, РЭС и РС для изучения строения и электронной структуры молекул

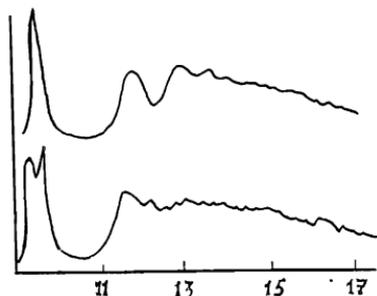
35-1. Можно ли по колебательной структуре ФЭ спектров молекулы определить, является ли данный уровень связывающим, разрыхляющим, несвязывающим?

35-2. Чем может быть вызвано уширение полосы в ФЭ спектре, соответствующей первому потенциалу ионизации в ряду молекул 1,4-дихлорбутан, 1,3-дихлорбутан и 1,2-дихлорбутан?

35-3. На рисунке справа изображен ФЭ спектр молекулы  $SF_6$ . С чем может быть связано исчезновение колебательной структуры в спектре в области 19,7 эВ?



35-4. Один из ФЭ спектров, приведенных на рисунке слева, соответствует соединению  $C_2H_5SH$ , а другой — соединению  $HS-CH_2-CH-SH$ . Предложить отнесение спектров 1 и 2. Чем обусловлено расщепление первой полосы в спектре?

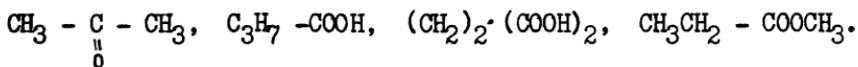


35-5. Предсказать, сколько пиков должно наблюдаться в К-электронном спектре углерода следующих соединений: этиловый спирт, 1,1-дихлорэтан, 2,2-дихлорпропан, пропиловый эфир трифторуксусной кислоты. Каково отношение интенсивностей линий в спектре?

35-6. Ниже приведены области энергий связи  $1s$  электрона в атоме  $C$ , соответствующие некоторым функциональным группам:

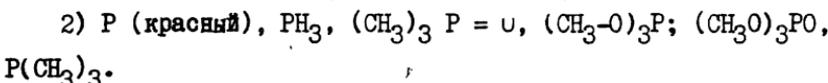
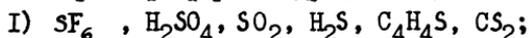
$C$ в алкильной группе	285 - 285,6 эВ,
$C$ в карбонильной группе	287,9 - 288,7 эВ,
$C$ в карбоксильной группе	288,5 - 290,6 эВ.

Используя эти данные, предсказать РЭ спектры  $C 1s$  следующих соединений:



Оценить отношение интенсивностей линий в спектре.

35-7. Расположить в ряд по увеличению энергии внутреннего уровня серы и фосфора следующие соединения:



35-8. Известно, что экспериментальный сдвиг уровня  $Cl 1s$  при переходе от  $CH_4$  к  $CH_2F_2$ ,  $CH_2Cl_2$  и  $CH_2Br_2$  равен 5,6 эВ, 3,1 эВ и 2,3 эВ. Оценить сдвиги  $Cl 1s$  уровня в соединениях  $CHF_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CHBr_3$ ,  $CCl_2F_2$ ,  $CHFCIBr$ ,

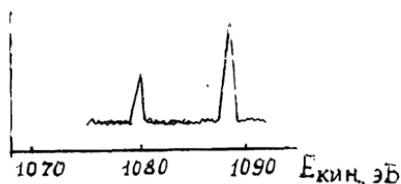
35-9. Из эксперимента известно, что энергия  $Na 1s$  уровня в ряду кристаллических соединений  $NaF$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$  увеличивается, хотя ионность связи  $Na - F$  в этом ряду уменьшается. Объяснить этот результат.

35-10. В РЭ спектре  $N 1s$  соединения  $Na_2ON_2O_4$  имеется два пика, энергия связи которых равна 401,0 и 404,0 эВ. Предложить структуру иона гипонитрата.

35-11. Известно, что при протонировании гиомочевины наблюдается заметный сдвиг в рентгеноэлектронном спектре  $SK$ , в то время как энергия  $SK_{\alpha 1,2}$  -рентгеновской линии практически не меняется. Предложить объяснение этого явления.

35-12. В рентгеноэлектронном спектре молекулы  $NO$  в  $N 1s$  и  $O 1s$  областях наблюдаются по две линии -  $N 1s$ : 410,3 эВ и 411,8 эВ и  $O 1s$ : 543 эВ и 544 эВ. Каково должно быть отношение интенсивностей  $N 1s$  линий? На каком из атомов спиновая плотность больше?

35-13. На рисунке представлен  $1s$  -электронный спектр азота в  $NaN_3$ . Что можно сказать о распределении заряда в азид-ионе?



35-14. В таблице приведены данные РЭ спектроскопии для энергий внутренних уровней лигандов в свободных молекулах и комплексах.

	CO	CS <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CS	
	O 1s	S 2p	N 1s	S 2p	N 1s	S 2p
Своб.	542,6	285,0	398,8	163,6	399,9	162,3
Компл.	539,6	283,2	400,4	164,5	400,2	163,1

Какие лиганды являются акцепторами, а какие донорами электронов ?

35-15. На основе изучения РЭ спектров координационных соединений можно сделать вывод о том, находится ли данный лиганд во внутренней или во внешней сфере комплекса. В каком случае энергия внутреннего уровня лиганда должна быть больше ?

35-16. Известно, что энергия связи Cl 2P<sub>3/2</sub>-уровня в комплексе PtCl<sub>2</sub>(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> зависит от конфигурации комплекса и равна в транс-изомере 198,6 эВ, а в цис-изомере - 198,2 эВ. Что можно сказать о прочности связи Pt-Cl в этих соединениях ? Какой лиганд - Cl или P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> - обладает более сильной способностью к транс-влиянию ?

35-17. Оценить заселенность P<sub>3</sub>-AO в молекуле HCl, если известно, что отношение интенсивностей линий в Cl K<sub>β</sub> эмиссионном спектре равно 0,33.

35-18. Сколько пиков должно быть в следующих рентгеновских эмиссионных спектрах ?

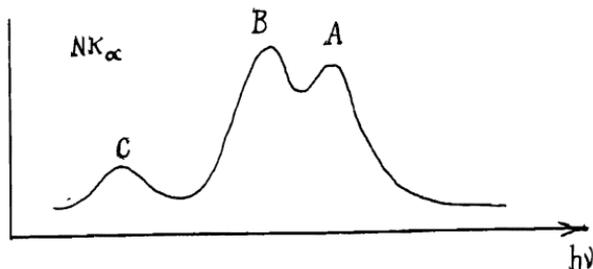
1) Cl K<sub>β</sub>: Cl<sub>2</sub>, KCl (кристалл); Cl<sub>L</sub><sub>II,III</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl;

- 2)  $SK_{\beta}$ ;  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SF_6$ ;  $SL_{I,III}$ ,  $H_2S$  ;  
 3)  $OK_{\alpha}$ :  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $OH$ ,  $O_2$  ;  
 4)  $NK_{\alpha}$ ;  $NH_3$ ;  $NH_4^+$ .

35-19. Построить рентгеновский  $K_{\beta}$  спектр эмиссии  $Cl$  молекулы  $HCl$ . Значения потенциалов ионизации  $\sigma$  и  $\pi$  уровней молекулы  $HCl$  равны 12,8 эВ и 16,2 эВ.

35-20. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии  $PdL_{\beta_2}$  комплексных соединений палладия представляют собой неразрешенную широкую линию. Объясните, почему ширина линии в  $PdL_{\beta_2}$  спектре транс-  $Pd(NH_3)_2 Cl_2$  больше, чем в спектре цис-изомера.

35-21. Расчеты показывают, что при образовании координационной связи  $Me-NH_3$  расстояние между пиками А и В в  $NK_{\alpha}$  эмиссионном спектре комплекса уменьшается тем сильнее, чем выше акцепторные способности  $Me$ . Объяснить этот результат.



# ЛИТЕРАТУРА

## Глава I

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, - М.: Наука, 1974. Гл. I-VI.
2. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А., Курс теоретической физики, М.: Наука, 1971, т. 2, гл. I-VIII.
3. Елютин П.В., Кривченков В.Д., Квантовая механика, - М.: Наука, 1976. Гл. I-6.
4. Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М., Квантовая механика, М.: Просвещение, 1965, часть I.
5. Цолике Л., Квантовая химия, - М.: Мир, 1976, гл. 2-5.
6. Гольдман И.И., Кривченков В.Д., Сборник задач по квантовой механике, М.: Гостехиздат, 1957.
7. Коган В.И., Галицкий В.М., Сборник задач по квантовой механике, М.: Гостехиздат, 1957.

## Глава II

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, - М.: Наука, 1974, гл. XII.
2. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д., Применение теории групп в квантовой механике, - М.: Наука, 1967.
3. Каллан И.Г., Симметрия многоэлектронных систем, - М.: Наука, 1969.
4. Вигнер Е., Теория групп и её приложение к квантовохимической теории атомных спектров, - М.: ИЛ, 1961.
5. Хохштрассер Р., Молекулярные аспекты симметрии, - М.: Мир, 1973.
6. Дяткина М.Е., Основы теории молекулярных орбиталей, - М.: Наука, 1975.
7. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, - М.: Мир, 1965, гл. 8, приложение I2.

### Г л а в а Ш

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, - М.: Наука, 1974, гл. X.
2. Бете Г., Квантовая механика, - М.: Мир, 1965, часть I.
3. Бете Г., Солпитер Э., Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, - М.: Наука, 1960.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., Теория строения молекул, - М.: Высшая школа, 1979, гл. 2,3.
5. Собельман И.И., Введение в теорию атомных спектров, - М.: Наука, 1977.
6. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул, - М.: Физматгиз, 1959, гл. 3-6.
7. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д., Квантовая химия, - М.: ИЛ, 1948, гл. 9.
8. Хартри Д., Расчеты атомных структур, - М.: ИЛ, 1960.
9. Хедвиг П., Прикладная квантовая химия, - М.: Мир, 1977, гл. 4.

### Г л а в а IУ, У

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, М.: Наука, 1974, гл. XI.
2. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д., Квантовая химия, - М.: ИЛ, 1948, гл. XI-XIII.
3. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, - М.: Мир, 1965.
4. Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К., Химическая связь, - Киев : Вища Школа, 1975, гл. УП-XI.
5. Грэй Г., Электроны и химическая связь, - М.: Мир, 1967.
6. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теории валентности, - М.: Мир, 1968, гл. IO-I2.
7. Мак-Вини Р., Сатклиф Б., Квантовая механика молекул, - М.: Мир, 1972.
8. Гиллеспи Р., Геометрия молекул, - М.: Мир, 1975.
9. Дяткина М.Е., Основы теории молекулярных орбиталей, - М.: Наука, 1975.
- IO. Заградник Р., Полак Р., Основы квантовой химии, - М.:

Мир, 1979, гл. 5-12.

- II. Счастнев П.В., Теория электронных оболочек молекул, - Новосибирск : НГУ, 1973, часть I, 1975, часть II.

### Г л а в а У I

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., Теория строения молекул, - М.: Высшая школа, 1979, гл. 8-II.
2. Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии, - М.: Мир, 1972.
3. Дьюар М., Догерти Р., Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии, - М.: Мир, 1977.
4. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит для химиков органиков, - М.: Мир, 1965.
5. Базилевский М.В., Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, - М.: Химия, 1969.
6. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, М.: Мир, 1968, гл. 15-17.
7. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А., Квантовая органическая химия, - М.: Мир, 1967, гл. 1-8.
8. Пикок Т., Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, - М.: Мир, 1969, гл. 2-4.
9. Джилкрист Т., Сторр Р., Органические реакции и орбитальная симметрия, - М.: Мир, 1976.
10. Вудворд Р., ХOFFMAN P., Сохранение орбитальной симметрии, - М.: Мир, 1976.
- II. Лер Р., Марчанд А., Орбитальная симметрия в вопросах и ответах, - М.: Мир, 1976.

### Г л а в а У II

1. Берсукер И.Б., Электронное строение и свойства координационных соединений, - Л.: Химия, 1976.
2. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, М.: Мир, 1964.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., Теория строения молекул, - М.: Высшая школа, 1979, гл. 6.

4. Оргел Л.Е., Введение в химию переходных металлов, М.: Мир, 1964.
5. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, - М.: Мир, 1968, гл. 13.
6. Клименко Н.М., Квантовохимические расчеты комплексных соединений переходных металлов, - М.: ВИНТИ, 1978.
7. Нефедов В.И., Гофман М.М., Взаимное влияние лигандов в неорганических соединениях, - М.: ВИНТИ, 1977.

#### Г л а в ы УШ-IX

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, - М.: Наука, 1974, гл. XIII.
2. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, - М.: ИЛ, 1949.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И., Колебания молекул, - М.: Наука, 1972.
4. Григорьев. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений, - М.: МГУ, 1977.
5. Накомото К., Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, - М.: Мир, 1966.
6. Наберухин Ю.И., Лекции по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, НГУ, 1973, часть I.
7. Драго Р., Физические методы в неорганической химии, - М.: Мир, 1967, гл. 7.
8. Грибов А.А., Введение в молекулярную спектроскопию, - М.: Наука, 1976, гл. 7,8,II.
9. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П., Колебательные спектры многоатомных молекул, - М.: Наука, 1970.

#### Г л а в а X

1. Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул, - М.: Мир, 1969.
2. Грибов А.А., Введение в молекулярную спектроскопию, - М.: Наука, 1976, гл. 2,6.
3. Наберухин Ю.И., Лекции по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, НГУ, 1973, часть II.

4. Драго Р., Физические методы в неорганической химии, - М.: Мир, 1967, гл. 5,6.
5. Мак-Глинн С.М., Адзуми Т., Киносита М., Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, - М.: Мир, 1972.
6. Мейстер Г.Г., Электронные спектры многоатомных молекул, - Л.: ЛГУ, 1969.

## Г л а в а XI

1. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э., Магнитный резонанс и его применение в химии, - М.: Мир, 1970.
2. Абрагам А., Блيني Б., Электронный парамагнитный резонанс, - М.: Мир, 1973.
3. Слиткер С.П., Основы теории магнитного резонанса, - М.: Мир, 1967.
4. Бакин Н.М., Цветков Ю.Д., Сверхтонкая структура спектров ЭПР свободных радикалов, - Новосибирск : НГУ, 1971.
5. Бакин Н.М., Салихов К.М., Релаксация свободных радикалов в жидкостях, - Новосибирск: НГУ, 1973.
6. Драго Р., Физические методы исследования неорганических соединений, - М.: Мир, 1967, гл. 8,10.
7. Маров И.Н., Костромина И.А., ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений, - М.: Наука, 1979.
8. Эткинс П., Саймонс М., Спектры ЭПР и строение неорганических соединений, - М.: Мир, 1970.
9. Бучаченко А.Л., Химическая поляризация электронов и ядер, - М.: Наука, 1974, гл. Ш.
10. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, - Новосибирск: Наука, 1978, гл. П.

## Г л а в а XII

1. Нефедов В.И., Валентные электронные уровни химических соединений, - М.: ВИНТИ, 1975.
2. Нефедов В.И., Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии, - М.: ВИНТИ, 1973.

3. Рентгеновские спектры молекул, – Новосибирск: Наука, 1977.
4. Бейкер А., Беттеридж Д., Фотоэлектронная спектроскопия, М.: Мир, 1975.

## О г л а в л е н и е

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
Г л а в а I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.	
§ 1. Функции и операторы . . . . .	5
§ 2. Принцип неопределенности . . . . .	7
§ 3. Одномерное движение. Потенциальные ямы . . . . .	8
§ 4. Ротатор. Осциллятор . . . . .	9
§ 5. Момент количества движения. Сложение моментов Спин. . . . .	9
§ 6. Вариационный принцип. Метод теории возмущений . . .	12
Г л а в а II. ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ.	
§ 7. Группы. Преобразования симметрии. Точечные группы . . . . .	15
§ 8. Неприводимые представления. Прямое произведение представлений. . . . .	17
Г л а в а III. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА.	
§ 9. Атом водорода. . . . .	20
§ 10. Многоэлектронные атомы. Функции Слэтера . . . . .	21
§ 11. Термы атомов. $LS$ - взаимодействие. . . . .	22
§ 12. Атомные спектры. Атом во внешних полях. . . . .	24
Г л а в а IV. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ.	
§ 13. Термы двухатомных молекул. . . . .	27
§ 14. Применение метода МО и метода ВС к линейным молекулам. . . . .	28
Г л а в а V. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.	
§ 15. Химическая связь в многоатомных молекулах. . . . .	30
§ 16. Физические свойства молекул. . . . .	33
Г л а в а VI. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
§ 17. Метод Хиккеля. Альтернантные углеводороды. . . . .	35
§ 18. Применение теории возмущений в органической химии . . . . .	36
§ 19. Реакционная способность. Правила Вудворда-Гофмана. . . . .	38

Г л а в а VII. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.	
§20. Теория кристаллического поля. Теория поля лигандов. . . . .	40
§21. Свойства комплексных соединений . . . . .	42
Г л а в а VIII. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ.	
§22. Общие вопросы теории колебания молекул. . . . .	44
§23. Применение ИК и КР спектроскопии в химии. . . . .	47
§24. Электронно-колебательные взаимодействия. . . . .	48
Г л а в а IX. ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ.	
§25. Вращательные уровни энергии двухатомных молекул. . . . .	50
§26. Вращение линейных многоатомных молекул. . . . .	51
§27. Вращение многоатомных молекул. . . . .	52
Г л а в а X. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.	
§28. Правила отбора. Поляризация излучения. . . . .	54
§29. Спектры поглощения. Люминесценция. . . . .	55
Г л а в а XI. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИИ.	
§30. Общие вопросы ЭПР-спектроскопии. . . . .	59
§31. Построение спектров ЭПР. Применение метода МОХ для построения спектров ЭПР. . . . .	62
§32. Спектроскопия ЯМР. . . . .	65
§33. Химическая поляризация ядер. . . . .	69
Г л а в а XII. МЕТОДЫ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ, РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ И РЕНГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.	
§34. Основы методов . . . . .	71
§35. Применение ФЭС, РЭС и РС для изучения строения и электронной структуры молекул. . . . .	73
Л и т е р а т у р а . . . . .	77

