

и $\varphi_{2p}^{(A_1)}$. Поэтому два уровня B_1 -типа расщепляются сильнее, чем два уровня A_1 -типа (как и показано на рис. 13.3). В простейшем приближении уровню B_2 соответствует энергия ε_{2p} свободного атома. Схема одночастичных энергетических уровней, представленная на рис. 13.3, согласуется с экспериментом.

Чтобы построить волновую функцию молекулы воды, нужно теперь поместить электроны на полученные молекулярные орбитали и образовать из них детерминант Слэтера. Разместить нужно шесть электронов, два из которых принадлежали $1s$ -орбиталям атомов водорода, а четыре— $2p$ -орбиталям кислорода (напомним, что электронная конфигурация атома кислорода такова: $1s^2 2s^2 2p^4$). Таким образом, для описания основного состояния молекулы следует поместить по два электрона (со спинами вверх и вниз) на каждый из трех нижних уровней B_1 , A_1 и A_2 (рис. 13.3).

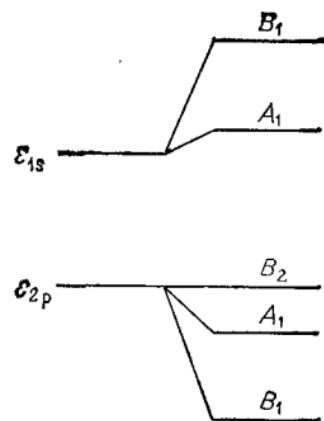


Рис. 13.3.

§ 3. ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МОЛЕКУЛАХ

Оптическое поглощение может произойти при переходе молекулы из основного в возбужденное состояние. В качестве простейших возбужденных состояний можно рассматривать одночастичные возбуждения из занятой молекулярной орбитали на более высокую по энергии незанятую орбиталь. Порядок величины соответствующих энергий тот же, что и в случае атомных переходов, поэтому поглощение возможно в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях электромагнитного спектра. Правила отбора, определяющие возможные переходы, могут быть получены тем же путем, что и для уровней атома в кристаллическом поле (гл. 9, § 9, п. Б). В случае молекулы воды ввиду наличия двух электронов на каждой орбитали основное состояние обладает симметрией A_1 , подобной симметрии заполненной оболочки. Возбужденные состоя-

ния можно построить, переводя электрон с наименее связанный орбитали B_2 , на любую из незанятых орбиталей A_1 и B_2 ; при этом образуются состояния, имеющие в первом случае симметрию B_2 , а во втором — симметрию A_2 (табл. 13.2). За счет электрических дипольных переходов может возбуждаться только первое из этих состояний, поскольку, согласно табл. 13.1, векторное представление не содержит A_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Eyring H., Walter J., Kimball G. E., *Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1944.
- Более специализированные книги:
2. Murrell J. N., Kettle S. F., Tedder J. M., *Valence Theory*. Wiley, New York, 1970.
3. Murrell J. N., Harget A. J., *Semi-empirical Self-consistent Field Molecular-orbital Theory of Molecules*, Wiley, New York, 1972.

ЗАДАЧА

- 13.1.** Молекула метана состоит из четырех атомов водорода, расположенных в вершинах правильного тетраэдра, и атома углерода — в его центре (группа симметрии T_d). Показать, что четыре атомные $1s$ -орбитали атомов водорода дают синглетную и тройплетную молекулярные орбитали. Заметим, что атомные $2s$ - и $2p$ -орбитали атома углерода также дают синглет и тройплет с теми же симметриями и, следовательно, эти состояния могут смешиваться, образуя связывающие состояния.