

# Структура молекул: Приклад молекули води

Andriy Zhugayevych  
azh@uninet.kiev.ua

22 жовтня 2004 р.

## 1 Підготовчі обчислення

Представлення групи, розклад представлень групи обертань та симетрія базисних функцій підсумовані в таблиці:

	$e$	$c_2$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	0	1	2	3
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$D_{z^2}, D_{x^2-y^2}$	$F_{z(x^2-y^2)}, F_{z^3}$
$A_2$	1	1	-1	-1	.	.	$D_{xy}$	$F_{xyz}$
$B_1$	1	-1	-1	1	.	1	$P_x$	$F_{x(y^2-z^2)}, F_{x^3}$
$B_2$	1	-1	1	-1	.	1	$P_y$	$F_{y(z^2-x^2)}, F_{y^3}$

Орбіти (напрямки підвищеної симетрії) разом з представленнями групи  $C_{2v}$  на них та їх стабілізаторами наведені в наступній таблиці:

	$e$	$c_2$	$\sigma_x$	$\sigma_y$		
$z$	1	1	1	1	$A_1$	$C_{2v}$
$xz$	2	0	0	2	$A_1 + B_1$	$C_{sy}$
$yz$	2	0	2	0	$A_1 + B_2$	$C_{sx}$

Розклад представлень групи  $C_{2v}$  на незвідні представлення стабілізаторів такий:

		$e$	$c_2$	$\sigma_x$	$\sigma_y$		$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$C_{sx}$	$A'$	1		1		$S; P_z, P_y$	1	.	.	1
	$A''$	1		-1		$P_x$	.	1	1	.
$C_{sy}$	$A'$	1			1	$S; P_z, P_x$	1	.	1	.
	$A''$	1			-1	$P_y$	.	1	.	1

Таблиця множення групи має вигляд:

	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$		$A_1$	$A_2$
$B_2$			$A_1$

## 2 Молекула води $H_2O$

Координати атомів та їх положення

1	H	$yz$	0	$a \sin(\alpha/2)$	$a \cos(\alpha/2)$
2	H	$yz$	0	$-a \sin(\alpha/2)$	$a \cos(\alpha/2)$
3	O	$z$	0	0	0

де  $a = r_{OH} = 0.957$  А, кут НОН дорівнює  $\alpha = 104.5^\circ$ . Елементи симетрії:  $c_2[001]$ ,  $\sigma_x = \sigma(\text{НОН})$ ,  $\sigma_y$ . Група симетрії  $C_{2v}$  ( $mm2$ ). Елементарним фрагментом молекули є пара атомів ОН.

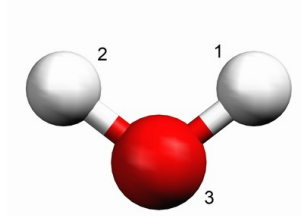


Рис. 1: Молекула води в площині  $yz$

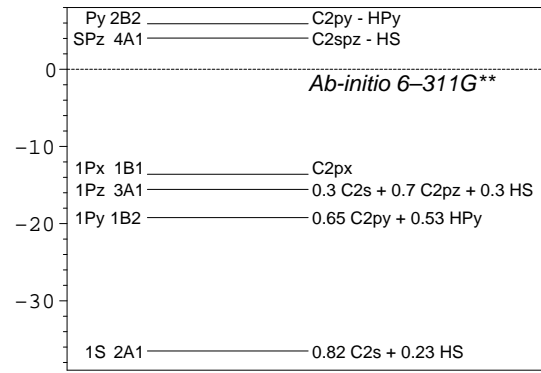


Рис. 2: Молекулярні орбіталі

## 2.1 Тензори фізичних величин

З розкладу групи обертань бачимо, що молекула води має дипольний момент направлений вздовж осі  $z$ .

Розклад представлень  $D_u^l$  такий же як і для  $D_g^l$ , якщо поміняти  $A_1$  і  $A_2$  та  $B_1$  і  $B_2$  місцями. Тому формально найнижчий порядок магнітного моменту квадрупольний, реально ж це означає, що магнітний момент молекули вони визначається спіном.

Момент інерції перетворюється через представлення  $[V^2] = D^0 + D^2 = 3A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ , тому всі три компоненти  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$ ,  $I_{zz}$  різні, і обергальний спектр складний.

## 2.2 Електронна структура

Тип зв'язку полярний парний ковалентний насичений  $O^- sp^3 + H^+ s$  з двома незв'язуючими електронними парами на атомі кисню. Координація деформована тетраедрична, кут  $\alpha < \arccos(-1/3)$ , що пояснюється моделлю чотирьох зарядів на сфері попарно різної величини. Незв'язуючі молекулярні орбіталі чітко проявляються в тетраедричній координації димера, а також в структурі води та льоду. Тому для адекватного опису електронної структури димера в методі ЛКАО необхідно враховувати ghost atoms на лінії водневого зв'язку.

Шукаємо молекулярні орбіталі в наближенні валентних електронів. Перший спосіб:

$Os$	$\Gamma$	$A_1 = D^0 \times A_1$
$Op$	$\Gamma$	$A_1 + B_1 + B_2 = D^1 \times A_1$
$Os$	$\Lambda$	$A_1 + B_2 = D^0 \times (A_1 + B_2)$

Отже, маємо три орбіталі  $A_1$  складу  $Os p_z + Hs$ , дві орбіталі  $B_2$  складу  $Op_y + HP_y$ , та одну незв'язуючу орбіталь  $B_1$   $Op_x$ , де  $Hs$  і  $HP_y$  – базисні функції представлень  $A_1$  і  $B_2$ , побудованих на атомних орбіталях  $Hs$  атомів водню. Неважко здогадатися, що з точністю до перекриття

$$Hs = \frac{1}{\sqrt{2}} (H_1s + H_2s), \quad HP_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (H_1s - H_2s).$$

Заповнюємо псевдоорбітальні рівні:  $1S$   $A_1$ ,  $1P_x$   $B_1$ ,  $1P_y$   $B_2$ ,  $1P_z$   $A_1$ , залишаються  $A_1$  і  $B_2$  змішаного типу. Останні, мабуть, будуть незаповнені, оскільки всього в системі 8 валентних електронів, а розрив по  $P$ -орбіталям видається малоюмовірним.

Щоб уточнити це і правильно розташувати рівні, скористаємось другим способом. Беремо дві гібризовані орбіталі  $Os p^3 \pm Hs$  (точніше дві зв'язуючі і дві розрихляючі), розташовані в площині  $yz$ , що дасть  $2(A_1 + B_2)$ . Крім того беремо ще дві обособлені орбіталі  $Os p^3$ , розташовані в площині  $xz$ , що дасть  $A_1 + B_1$ . Першою піде зв'язуюча повносиметрична орбіталь  $Os p_z + Hs$   $1S$   $A_1$ , далі також зв'язуюча орбіталь  $Op_y + Hs$   $1P_y$   $B_2$ , незаповненими будуть, очевидно, розрихляючі  $2SP_z$   $A_1$ , а далі  $2P_y$   $B_2$ . Обособлені орбіталі перетинаються представленням  $A_1$  з орбіталями атомів водню, тому третьою буде слабозв'язуюча орбіталь  $Os p_z + Hs$   $1P_z$   $A_1$ . Нарешті, четвертою буде незв'язуюча орбіталь  $Op_x$   $B_1$ . Це саме та орбіталь, яка в оксидах з лінійною координацією атомів кисню скривлює ланки  $-O-$  і робить дірки важкими.

Результат чисельного розрахунку вказаний на рис. 2.

### 2.3 Малі коливання

Класифікацію малих коливань проводимо на основі таблиці

О	$A_1 + B_1 + B_2 = V \times A_1$
Н	$2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2 = V \times (A_1 + B_2)$

Поступальний і обертальний рух описуються відповідно векторним  $A_1(z) + B_1(x) + B_2(y)$  і аксіальним  $A_2(\omega_z) + B_1(\omega_y) + B_2(\omega_x)$  представленнями. Віднімаючи їх, одержимо три коливних моди  $2A_1 + B_2$ . Чисельні розрахунки вказують на такий порядок коливних мод:  $A_1, A_1, B_2$ .

Симетризовані зміщення такі:

	$A_1$	$B_2$
О	$u_z$	$u_y$
Н	$u_{1z} + u_{2z}, u_{1y} - u_{2y}$	$u_{1z} - u_{2z}, u_{1y} + u_{2y}$