

Struktura a elektronová spektra molekul

Dominik Heger

Masaryk University

hegerd@chemi.muni.cz

C4020 Pokroč. fyz. chem.

- Elektronová spektra molekul
- Dvouatomové molekuly
- Molekulové orbitaly
- Celkové orbitální a spinové momenty
- Molekulové termy
- Výběrová pravidla
- Frackův-Condonův princip
- Zobecnění na velké molekuly

$$\hat{H}\psi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_\alpha) = E\psi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_\alpha)$$

\mathbf{q}_i - symbolizuje elektronové souřadnice

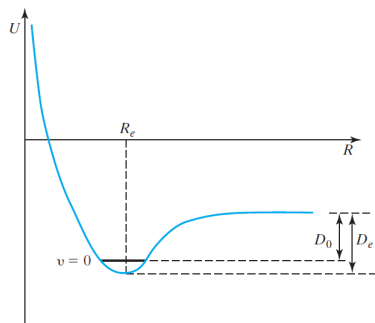
\mathbf{q}_α - symbolizuje jaderné souřadnice

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha)$$

$$(\hat{H}_{\text{el}} + V_{\text{NN}})\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}}$$

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}}, U = E_{\text{el}} + V_{\text{NN}}$$

U je součet celkové energie elektronů (kinetické a potenciální, E_{el}) a energie mezijaderného odpuzování (V_{NN}).



- R_e - rovnovážná mezijaderná vzdálenost
- D_e - rovnovážná disociační energie
- D_0 - disociační energie základního vibračního stavu
- Nulbodová energie (zero-point energy)

Vazba, př. iont H_2^+

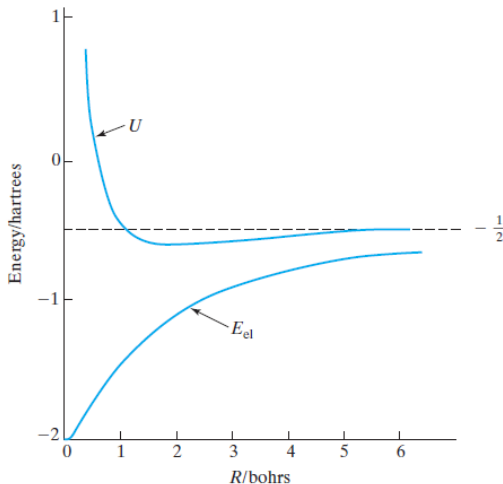
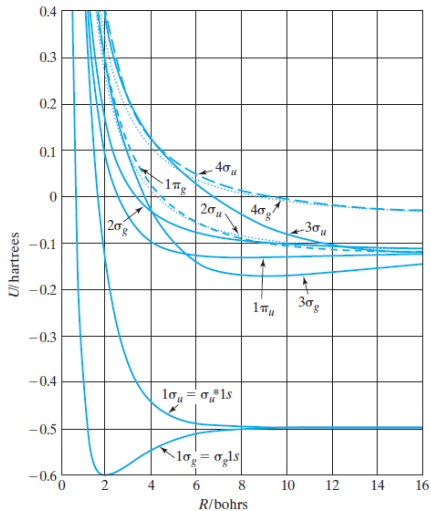


FIGURE 13.4 Electronic energy with (U) and without (E_{el}) internuclear repulsion for the H_2^+ ground electronic state.

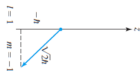
U je součet celkové energie elektronů (kinetické a potenciální, E_{el}) a energie mezijaderného odpuzování (V_{NN}).

MOs, př. iont H_2^+



- 1 **Rotace** kolem hlavní osy symetrie z ($\sigma, \pi, \delta, \dots$)
- 2 **Parita** - inverze (zachová g , nezachová u)
- 3 **Zrcadlení** v rovině kolmé k hlavní ose (zachová nic , nezachová $*$ = protivazebný orbital)
- 4 **Zrcadlení** v rovině obsahující hlavní osu symetrie (zachová $+$, nezachová $-$)

Atomy, orbitální moment hybnosti l



Letter	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	...
l	0	1	2	3	4	5	6	7	...

Molekuly,

Absolutní hodnota průmětu
(do molekulové osy)
elektronového orbitálního
momentu hybnosti.

$$\lambda \equiv |m|$$

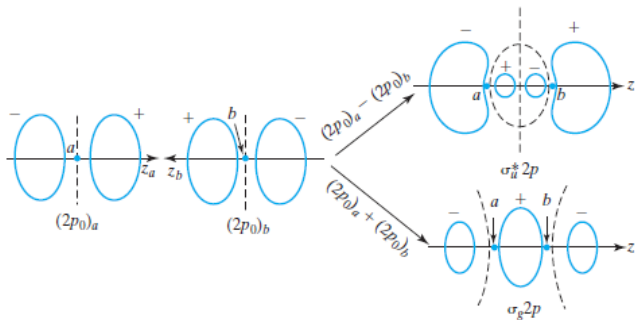
Možné hodnoty:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$$

λ	0	1	2	3	4
letter	σ	π	δ	ϕ	γ

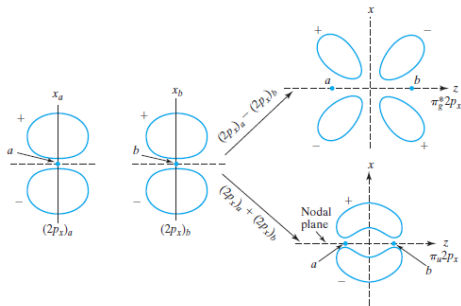
$$\psi_{el} = \text{const}(2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}$$

MOs $\sigma 2p$, př. iont H_2^+



λ	0	1	2	3	4
letter	σ	π	δ	ϕ	γ

MOs $\pi 2p$, př. iont H_2^+



λ	0	1	2	3	4
letter	σ	π	δ	ϕ	γ

MO pro H₂ - N₂, pořadí a označení

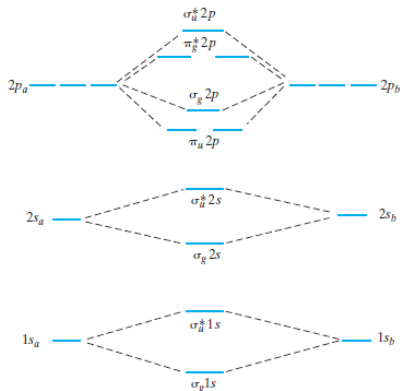
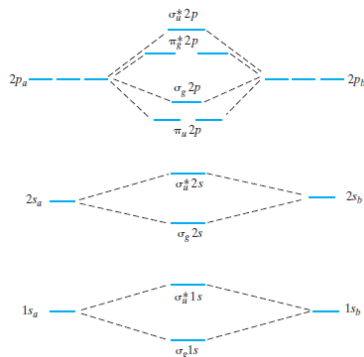
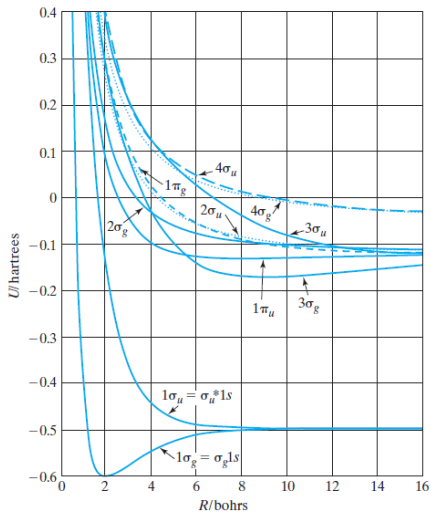


TABLE 13.1 Molecular-Orbital Nomenclature for Homonuclear Diatomic Molecules

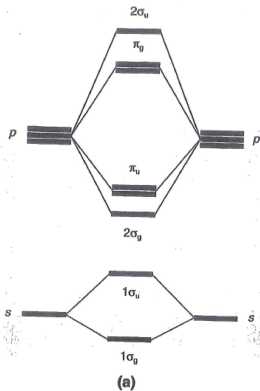
Separated-Atoms Description	United-Atom Description	Numbering by Symmetry
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u$

MOs, př. iont H_2^+

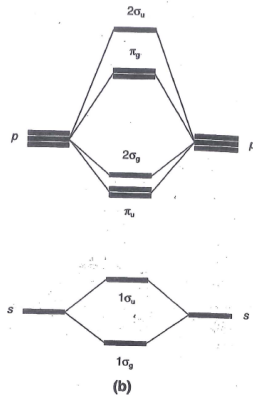


MO pro O_2 , F_2 , pořadí a označení

pro O_2 , F_2



pro $H_2 - N_2$



Řád vazby = $\frac{1}{2}$ (počet vazebných - počet protivazebných elektronů)

Celkový orbitální moment hybnosti ve směru molekulové osy M_L

$$M_L = \sum m_l$$

Možné hodnoty $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$

$$\Lambda \equiv |M_L|$$

Kódování Λ :

Λ	0	1	2	3	4
letter	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Spinový moment hybnosti pro molekuly

Celkový spinový moment hybnosti molekuly s n elektrony je dán jako vektorový součet spinových momentů hybností jednotlivých elektronů:

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i,$$

má velikost:

$$|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Kvantové číslo celkového spinového momentu hybnosti vzniklého součtem momentů hybnosti může nabývat hodnot:

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Spinová multiplicita je dána jako $(2S+1)$.

Dvouatomové elektronové stavy, které mají

- stejnou elektronovou konfiguraci
- stejnou hodnotu Λ
- stejnou hodnotu S

mají stejný elektronový term:

$$2S+1(\Lambda)_{g/u}^{+/-}$$

TABLE 13.3 Electronic Terms of Diatomic Molecules

Configuration	Terms
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi; \sigma\pi^3$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi\pi; \pi\pi^3$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi\delta; \pi^3\delta; \pi\delta^3$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$
σ	$^2\Sigma^+$
$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$	$^1\Sigma^+$
$\pi; \pi^3$	$^2\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
$\delta; \delta^3$	$^2\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$

Vlastnosti homonukleárních dvouatomových molekul v základních stavech: elektronové termy, řády vazeb

Molecule	Ground Term	Bond Order	D_e /eV	R_e /Å
H_2^+	$2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	2.79	1.06
H_2	$1\Sigma_g^+$	1	4.75	0.741
He_2^+	$2\Sigma_u^+$	$\frac{1}{2}$	2.5	1.08
He_2	$1\Sigma_g^+$	0	0.0009	2.97
Li_2	$1\Sigma_g^+$	1	1.07	2.67
Be_2	$1\Sigma_g^+$	0	0.115	2.45
B_2	$3\Sigma_g^-$	1	3.1	1.59
C_2	$1\Sigma_g^+$	2	6.3	1.24
N_2^+	$2\Sigma_g^+$	$2\frac{1}{2}$	8.85	1.12
N_2	$1\Sigma_g^+$	3	9.91	1.10
O_2^+	$2\Pi_g$	$2\frac{1}{2}$	6.78	1.12
O_2	$3\Sigma_g^-$	2	5.21	1.21
F_2	$1\Sigma_g^+$	1	1.66	1.41
Ne_2	$1\Sigma_g^+$	0	0.0036	3.1

(Některá) Výběrová pravidla bimolekulárních přechodů

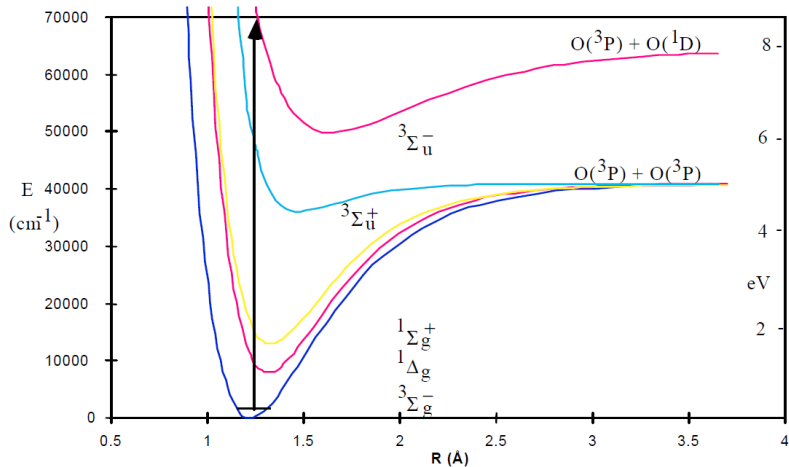
① $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

② $\Delta S = 0$

③ $+ \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \not\leftrightarrow -$

④ $g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$

Křivky potenciální energie v základním a excitovaných elektronových stavech O_2



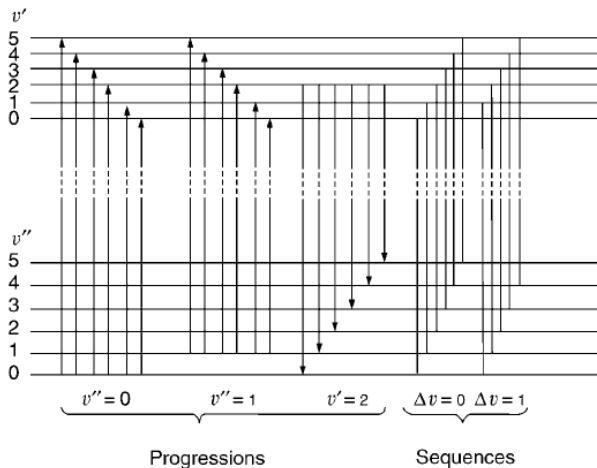
- Předpona pro term základního stavu je X .
- Excitované stavy se stejnou multiplicitou jakou má stav základní se označují A, B, C, \dots
- Excitované stavy s jinou multiplicitou než má stav základní, se označují a, b, c, \dots

Ustálená nomenklatura přechodů

- První se píše term o vyšší energii.

Vibrační struktura elektronových přechodů

Vibrational + Electronic = Vibronic



- Vibronický přechod
- Elektronový pás
- Progrese
- Sekvence

Závislost na λ je nepřímá

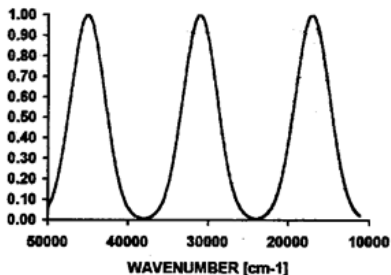
Einsteinova rovnice

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

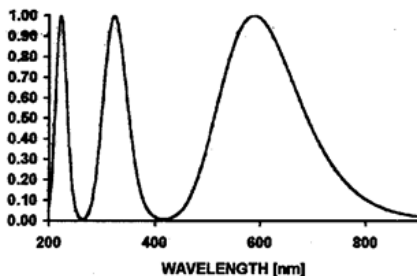
$$c = \lambda\nu$$

$$\lambda = 1/\tilde{\nu}$$

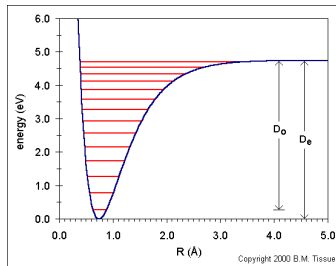
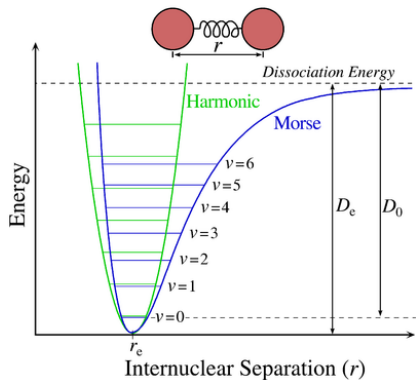
a)



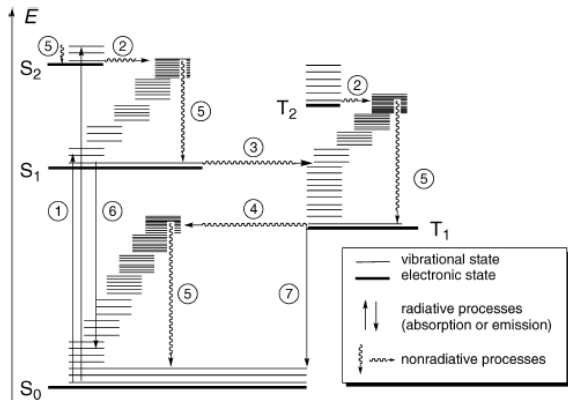
b)



Anharmonicitá

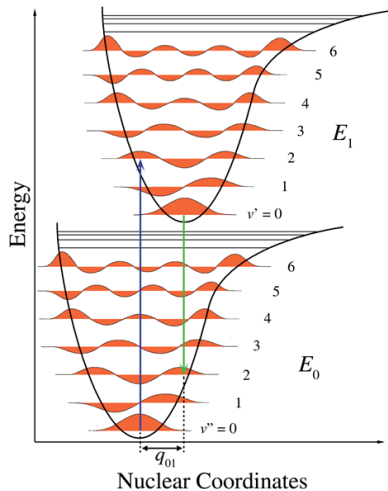


Jablonského diagram



- 1 Absorpce
- 2 Vnitřní přeměna
- 3 Mezisystémové křížení
- 4 Mezisystémové křížení
- 5 Vibrační relaxace
- 6 Fluorescence
- 7 Fosforescence

Franck-Condonův princip, vertikální přechody



Franck-Condonův princip

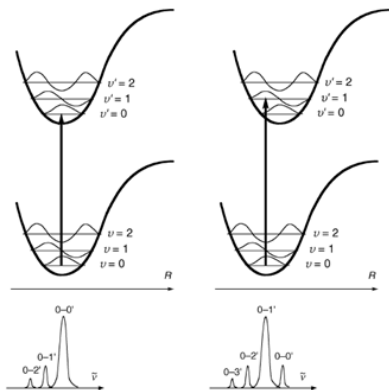


Figure 2.10 Illustration of the Franck-Condon principle. The bottom diagrams illustrate the vibrational structure of the absorption bands

Franck-Condonův princip

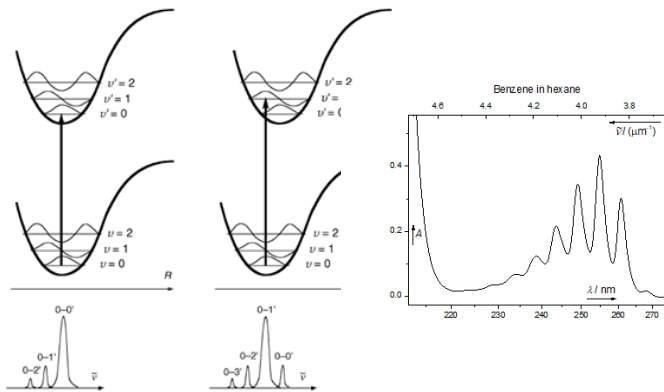
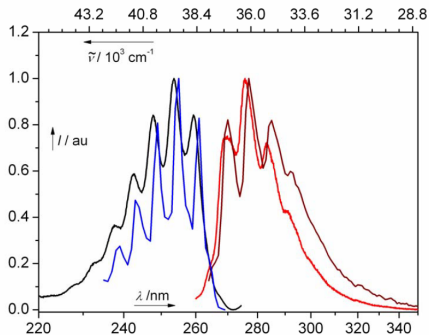
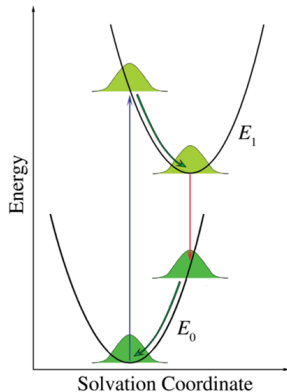
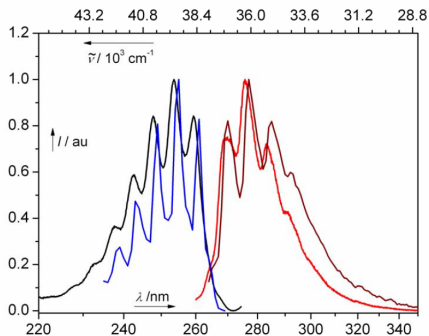


Figure 2.10 Illustration of the Franck-Condon principle. The bottom diagrams illustrate the vibrational structure of the absorption bands

Franck-Condonův princip: absorpční a fluorescenční spektra

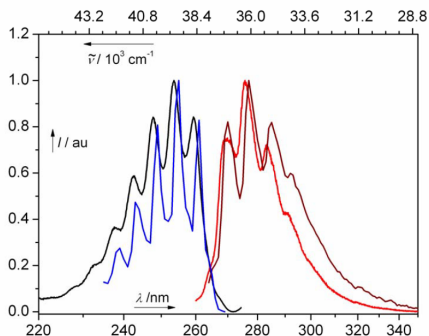


Franck-Condonův princip: absorpční a fluorescenční spektra



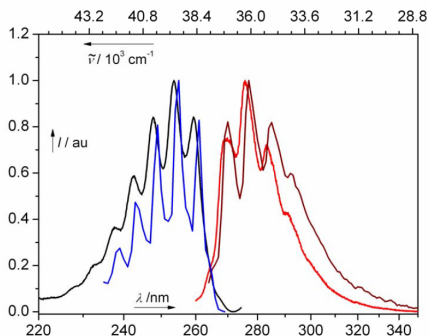
Stokesův posun v elektronové spektroskopii

Rozdíl rozdílů 0-0 energií mezi absorpcí a emisí.



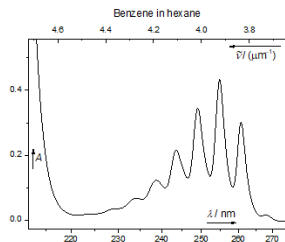
Stokesův posun v elektronové spektroskopii

Rozdíl rozdílů 0-0 energií mezi absorpcí a emisí.



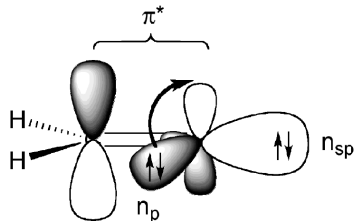
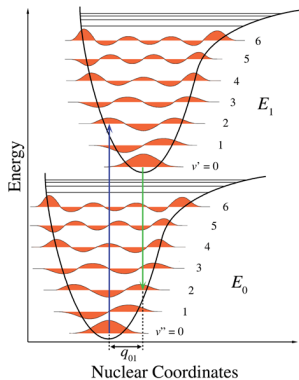
- *Stokesův posun* - stabilizace excitovaného stavu po zaplnění
- *anti-Stokesův posun*

Hot band

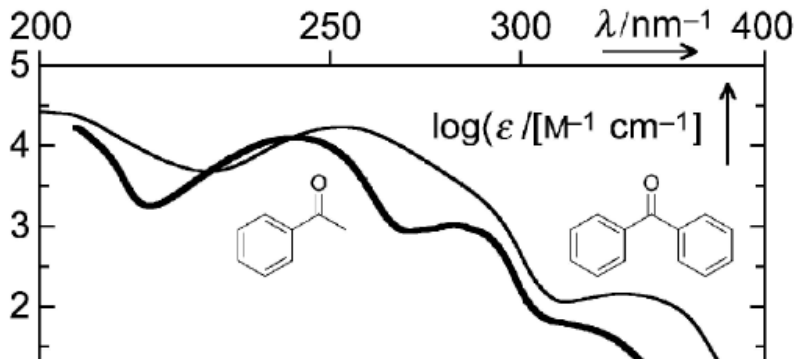


Spektroskopický přechod ze stavu, který je tepelně populován.

n, π^* přechody



n, π^* přechody



Dovolenost přechodů

