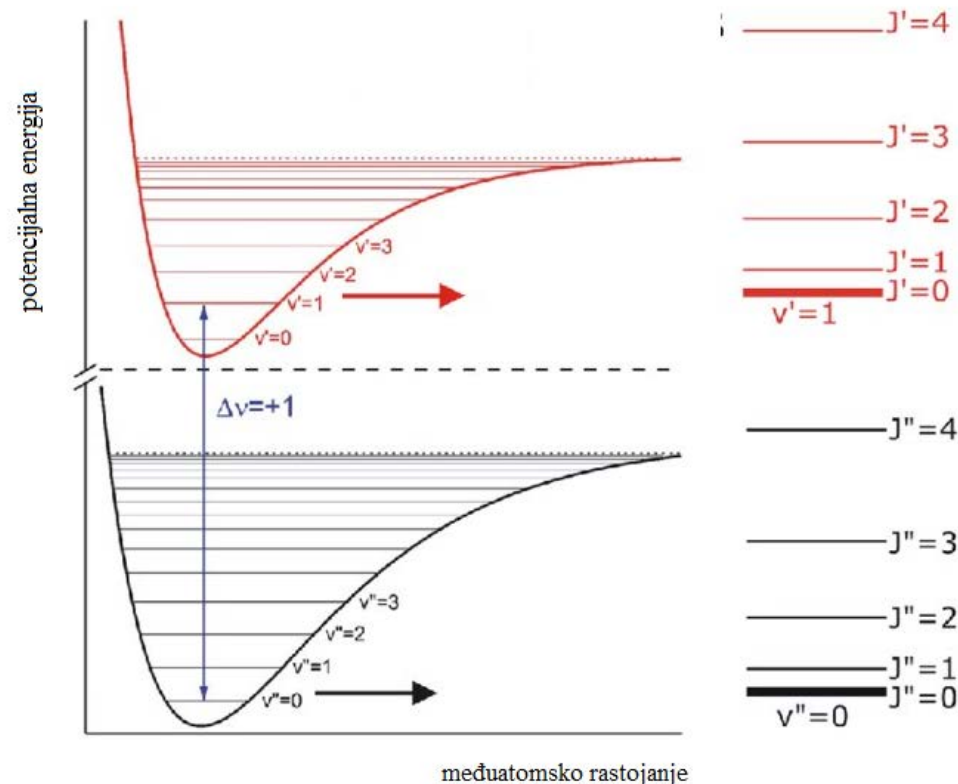


Dr Jasmina Dimitrić Marković, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
markovich@ffh.bg.ac.rs

Elektronski spektri dvoatomskih molekula

- elektronske spektre poseduju kako **homonuklearni** tako i **heteronuklearni** dvoatomski molekuli
- elektronska energija molekula je reda veličine eV tako da se emitovani/apsorbovani kvanti nalaze u ULj i VID oblasti spektra



Energetska stanja elektrona u dvoatomskim molekulima

Molekulske orbitale

- Stanja molekula definišu MO u okviru kojih se elektroni kreću
- stanje svakog elektrona u molekulu opisuje se odgovarajućom talasnom funkcijom odn. molekulskom orbitalom

$$\Psi_e = \Psi_1 \Psi_2 \dots$$

- $\Psi_1, \Psi_2 \dots$ rešenja Šredingerove jednačine koje opisuju stanje svakog pojedinačnog elektrona u molekulu

➤ **na samom početku razvoja kvantne hemije formiraju se dva pristupa tretiranja nastanka hemijske veze u molekulima**

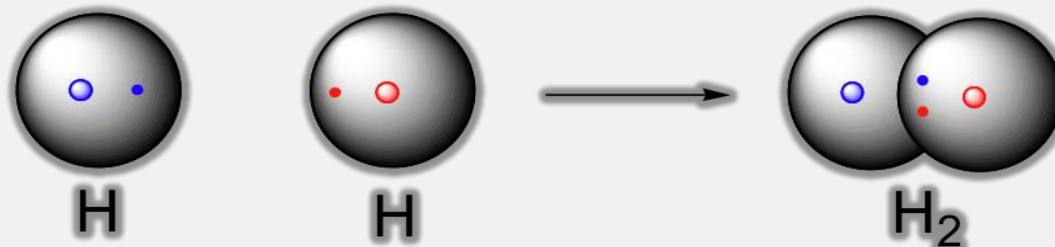
- metoda valentne veze

- metoda molekulskih orbitala

Metoda valentne veze **(VB – Valence Bond Theory)**

- **postavljaju 1927. Hajtler i London**
- **ovaj metod polazi od postavke kovalentne veze kao para elektrona koji je zajednički za dva atoma koji grade molekul**
- **na osnovu ovih modela Luisovi modeli su dobili teorijske osnove**

- teorija valentne veze daje kvalitativnu sliku strukture molekula i veza u njima, glavne postavke teorije su:
- većina elektrona u molekulu ostaje u istim atomskim orbitalama (AO) koje su zauzimali dok su atomi bili razdvojeni
 - pri nastanku veze dolazi do delimičnog preklapanja AO atoma koji grade vezu
 - u preklapljene AO se smeštaju po dva elektrona suprotnih spinova



Metoda molekularskih orbitala **(MO - Molecular Orbital Theory)**

- elektroni po ovoj teoriji popunjavaju orbitale od kojih su neke atomske, kao u slobodnim atomima, a druge molekulske odn. zajedničke
- elektronski oblak se popunjava kao kod višeelektronskih atoma, počevši od najnižih stanja

➤ **Hund i Miliken**

➤ **Lenard-Džons**

➤ **Hikel**

➤ **Kolson**

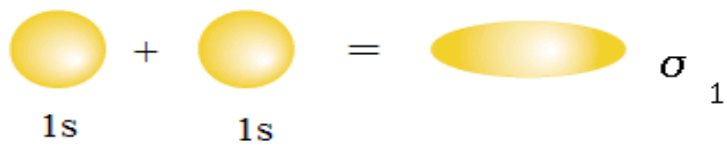
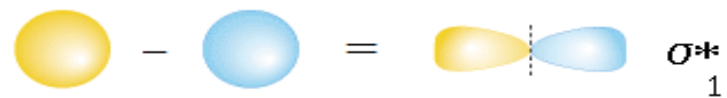
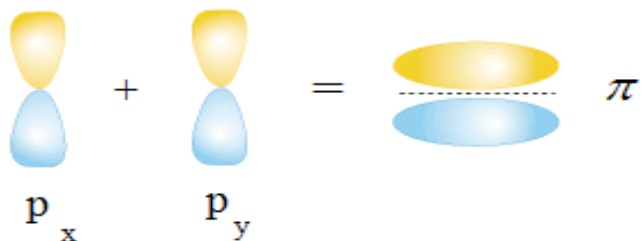
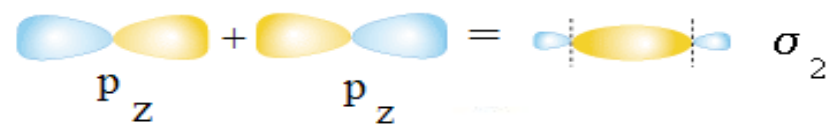
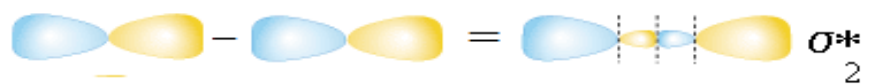
➤ **MO pristup hemijskoj vezi u molekulu pokazao se pogodnijim od VB teorije, daje mogućnost rešavanja struktura složenih molekula**

➤ **ovaj metod je prihvatljiv u spektroskopiji**

- svakoj molekulskoj orbitali pripisuje se određena vrednost energije
- svaku orbitalu mogu da zauzimaju maksimalno dva elektrona (Pauli) sa suprotnim spinovima (Hund)
- Hund i Miliken su predložili rešenje pod nazivom **linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals)**

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

c_i - koeficijent talasne funkcije Ψ_i



$$\Psi = c_1 \Psi_1 \pm c_2 \Psi_2$$

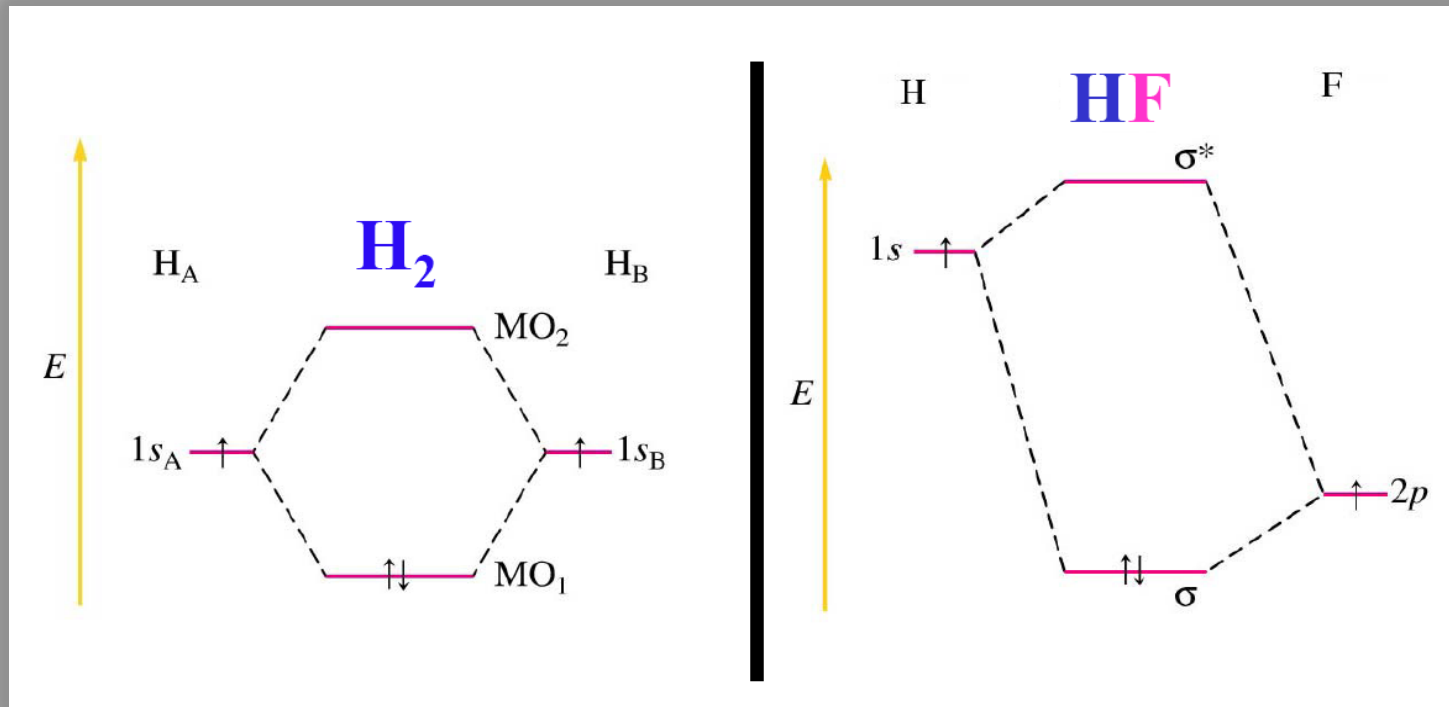
➤ **kombinovati se mogu samo one AO koje:**

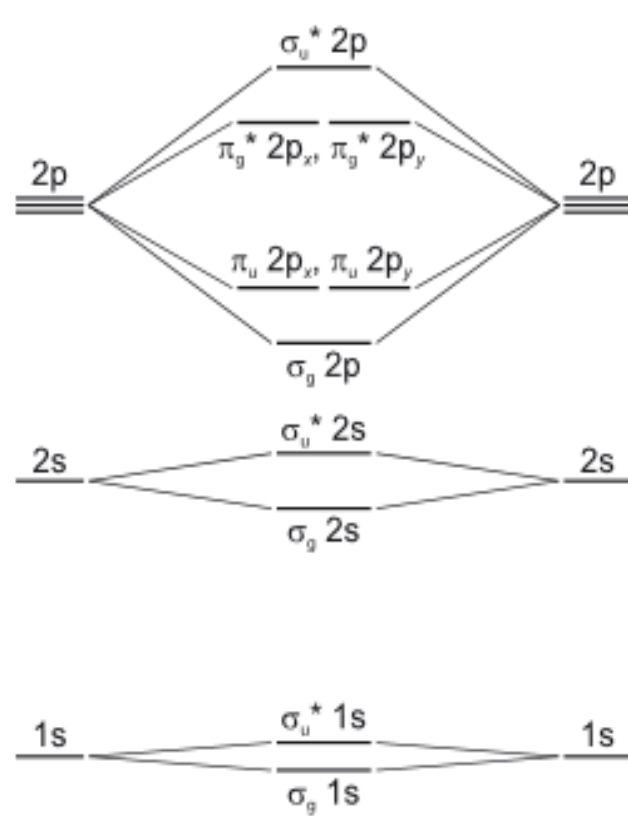
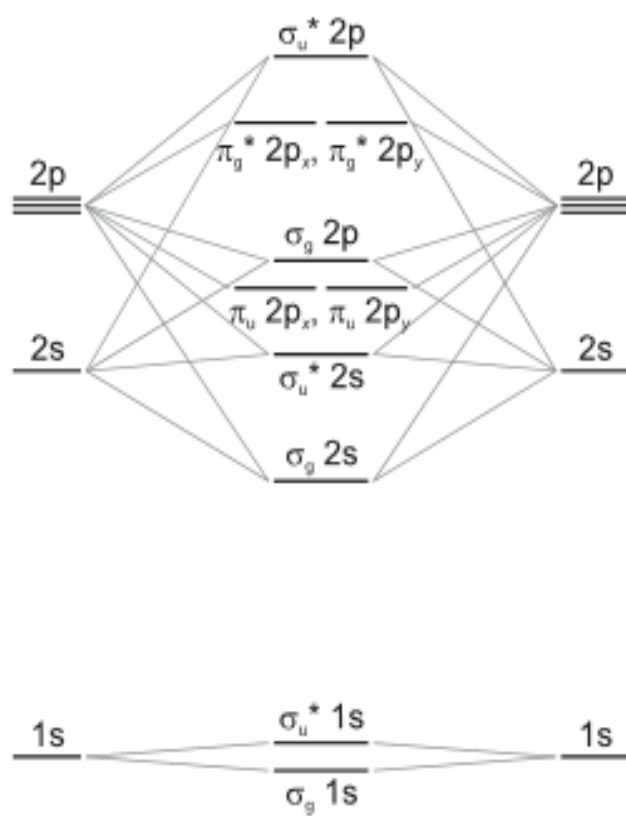
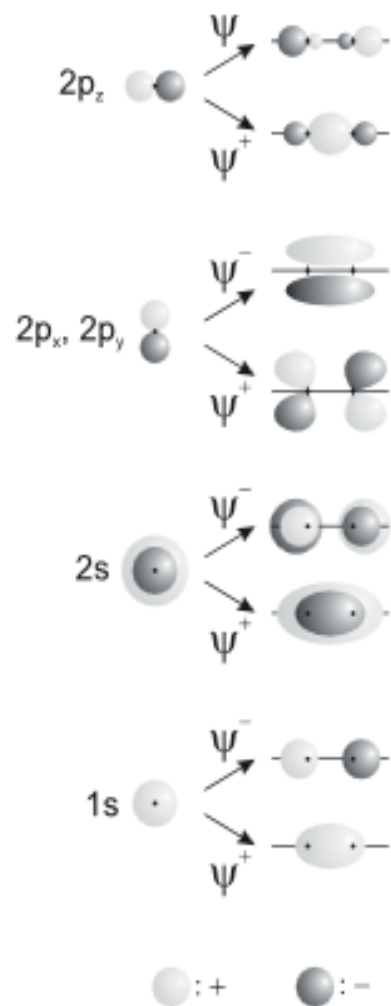
- imaju približno istu energiju
- imaju isti tip simetrije
- imaju pogodnu prostornu orijentaciju

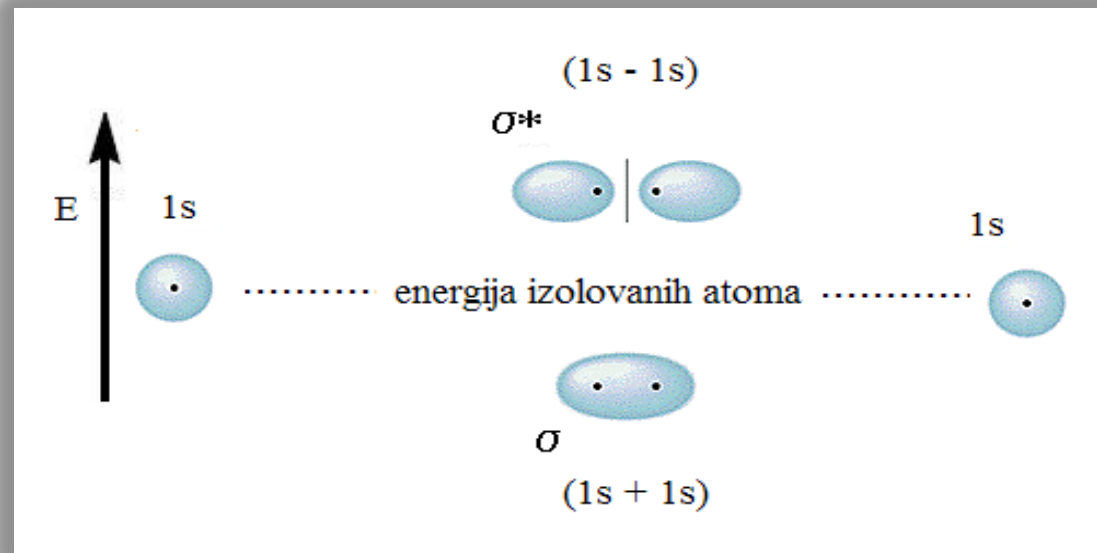
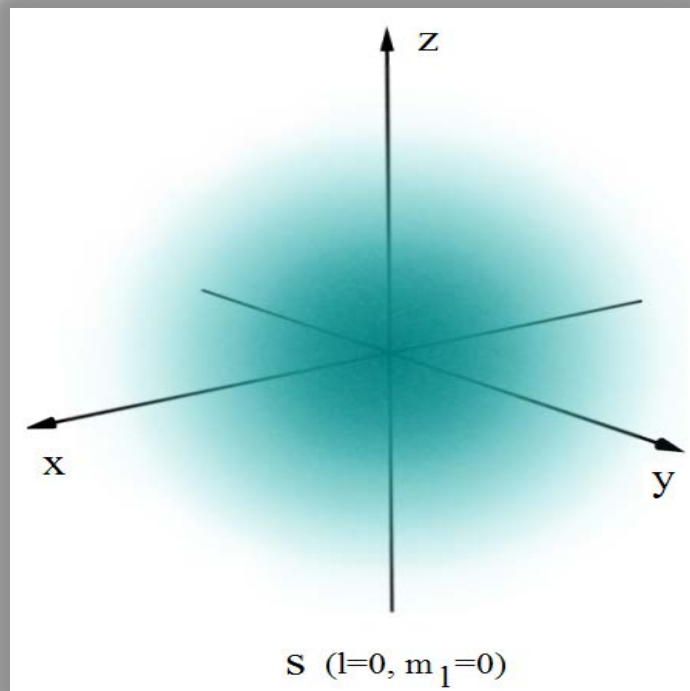
➤ **MO mogu biti:**

- vezujuće (opisuju povećanje elektronske gustine između jezgara)
- antivezujuće (opisuju smanjenje elektronske gustine između jezgara)

- **nevezivne orbitale (po prirodi ostaju AO) se ne mogu poklopiti sa orbitalama drugih atoma zbog razlike u energiji ili prostorne orijentacije**



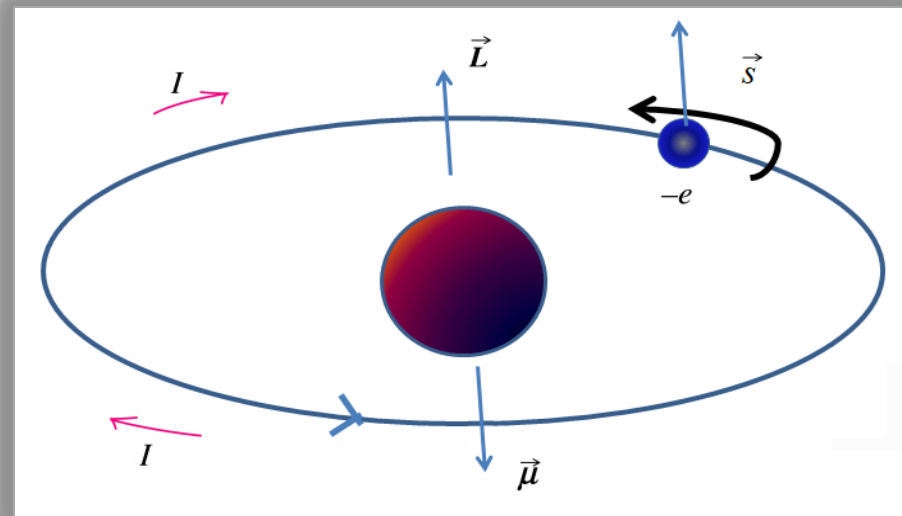




Uporedni prikaz atomske s orbitale i σ vezivne i σ^* antivezivne molekulske orbitale (s leva na desno)

Kvantni brojevi i momenti elektrona u dvoatomskim molekulima

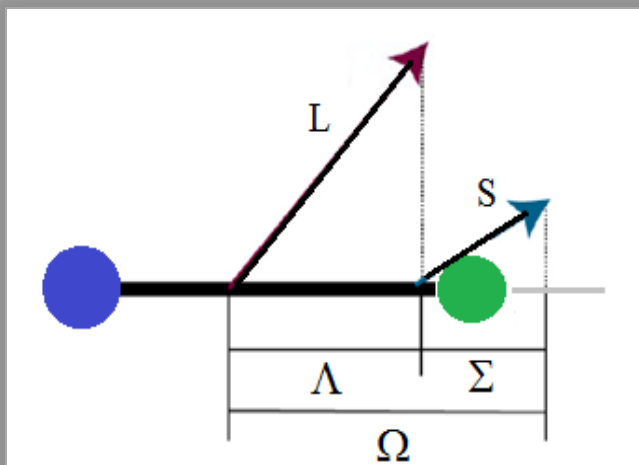
- orbitni ugaoni momenat
- orbitni magnetski momenat elektrona
- spinski ugaoni momenat
- spinski magnetski momenat elektrona
- magnetski spinski i magnetski orbitalni momenti elektrona međusobno interaguju (spin-orbitno sprežanje)



Elektronska stanja dvoatomskih molekula

- stanje dvoatomskog molekula određeno je kvantnim brojevima koji kvantuju projekcije ukupnog orbitalnog (Λ) i spinskog (Σ) momenta elektrona molekula

Hundov slučaj sprezanja orbitalnog i spinskog ugaonog momenta u dvoatomskom molekulu



$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$= \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$$

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S$$

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

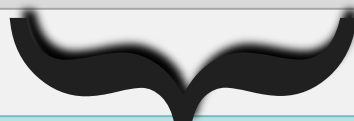
- prilikom razmatranja elektronske konfiguracije molekula uzima se u obzir samo interakcija spinova elektrona

$$\Lambda = 1$$

$$\Sigma = 1, 0, -1$$

$$^3\Pi, \Omega = 2, 1, 0$$

$$^3\Pi_2; ^3\Pi_1; ^3\Pi_0$$


$$\Delta E = A\Lambda\Sigma$$



Energija cepanja usled spin-orbitne interakcije

A – konstanta spin-orbitnog sprezanja

A > 0, „normalan“ term

A < 0, invertovani term

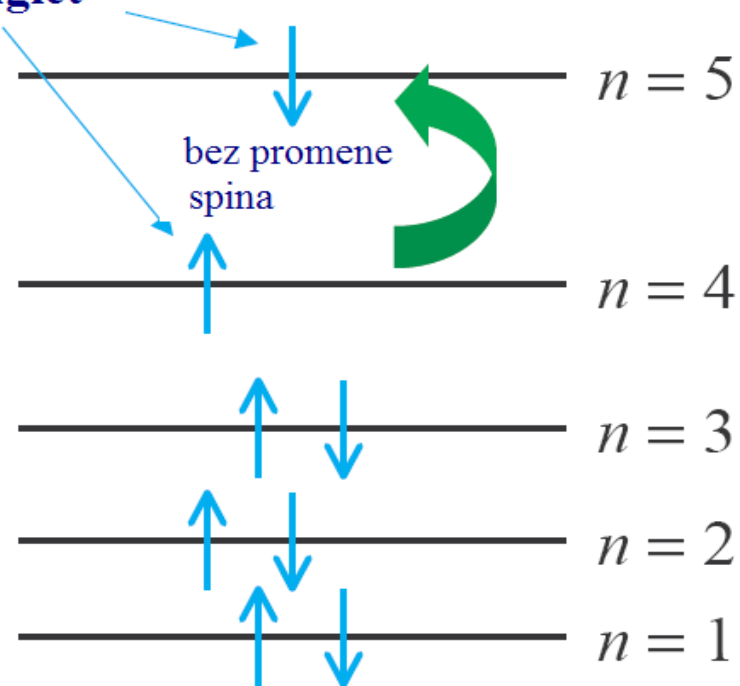
Tipovi orbitala u dvoatomskim molekulima

- σ , π , δ - heteronuklearni molekuli
- σ_g , σ_u , π_g , π_u - homonuklearni molekuli

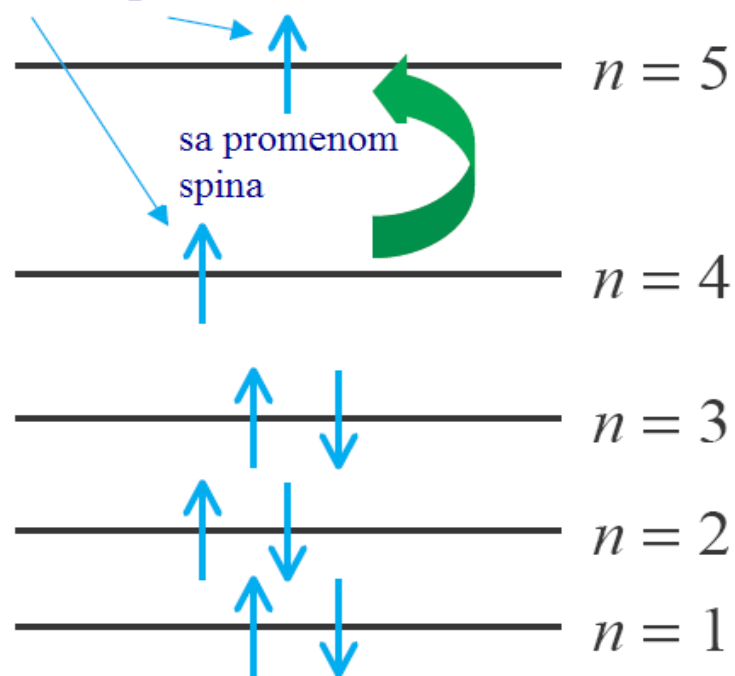
Simetrijske oznake elektronskih stanja dvoatomskih molekula

- Σ^+ , Σ^- , Π , Δ - heteronuklearni molekuli
- Σ_g^+ , Σ_g^- , Σ_u^+ , Σ_u^- , Π_g , Π_u , ... - homonuklearni molekuli
- g, u – simetrija/antisimetrija u odnosu na inverziju kroz centar simetrije
- „+/-“ - simetrija/antisimetrija u odnosu na refleksiju kroz vertikalnu ravan simetrije koja sadrži međujezgarnu osu

Singlet



Triplet



elektronska stanja, S i T

Notacija elektronskih stanja dvoatomskih molekula

multipletnost stanja $= 2S+1$

S- ukupni spinski kvantni broj
molekula

$2\Pi_{3/2}$

Λ :

Σ za $\Lambda = 0$

Π za $\Lambda = \pm 1$

Δ za $\Lambda = \pm 2$

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

projekcija S na
međujezgarnu osu

Izborna pravila za elektronske prelaze dvoatomskih molekula

$$R_{21} = \int \psi_2^* \hat{\mu} \psi_1 d\tau = \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle$$

$$\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i$$

$$\Psi_{\text{tot}} = \psi_{\text{el}}(r) \psi_{\text{vib}}(R)$$

$$R_{21} = \langle \psi'_{\text{el}} \psi'_{\text{vib}} | \hat{\mu} | \psi''_{\text{el}} \psi''_{\text{vib}} \rangle = -e \iint \psi'_{\text{el}}{}^*(r) \psi''_{\text{el}}(r) r \psi'_{\text{vib}}{}^*(R) \psi''_{\text{vib}}(R) dr dR$$

$$R_{21} = -e \underbrace{\int \psi'_{\text{el}}{}^*(r) r \psi''_{\text{el}}(r) dr}_{\text{elektronski momenat prelaza}} \underbrace{\int \psi'_{\text{vib}}{}^*(R) \psi''_{\text{vib}}(R) dR}_{\text{integral preklapanja}}$$

elektronski momenat
prelaza

integral preklapanja

$$\text{intenzitet prelaza} \propto R_{21}^2 \propto \left(\int \psi'_{\text{el}}{}^*(r) r \psi''_{\text{el}}(r) dr \right)^2 \underbrace{\left(\int \psi'_{\text{vib}}{}^*(R) \psi''_{\text{vib}}(R) dR \right)^2}_{\text{Frank Kononov faktor}}$$

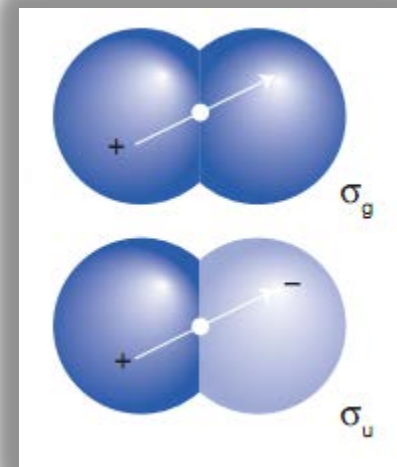
$$\Delta A = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0 \quad \Delta \Sigma = 0$$

$$g \leftrightarrow u$$

$$+ \leftrightarrow +; - \leftrightarrow - (\Sigma - \Sigma)$$

Frank Kononov
faktor



Simetrijska izborna pravila za elektronske prelaze dvoatomskih molekula

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_s$$

$$R_e = \int \Psi' \hat{\mu} \Psi'' d\tau = \int \Psi_e' \hat{\mu} \Psi_e'' d\tau_e \int \Psi_v' \Psi_v'' d\tau_v \int \Psi_s' \Psi_s'' d\tau_s \neq 0$$

implicira pravilo o očuvanju spina (najstrože ograničenje
kojim se uslovljava dozvoljenost elektronskog prelaza)

$$\Gamma(\Psi') \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi'') \supset \Sigma^+$$

heteronuklearni dvoatomski molekuli, $C_{\infty v}$

$$\Gamma(\Psi') \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi'') \supset \Sigma_g^+$$

homonuklearni dvoatomski molekuli, $D_{\infty h}$

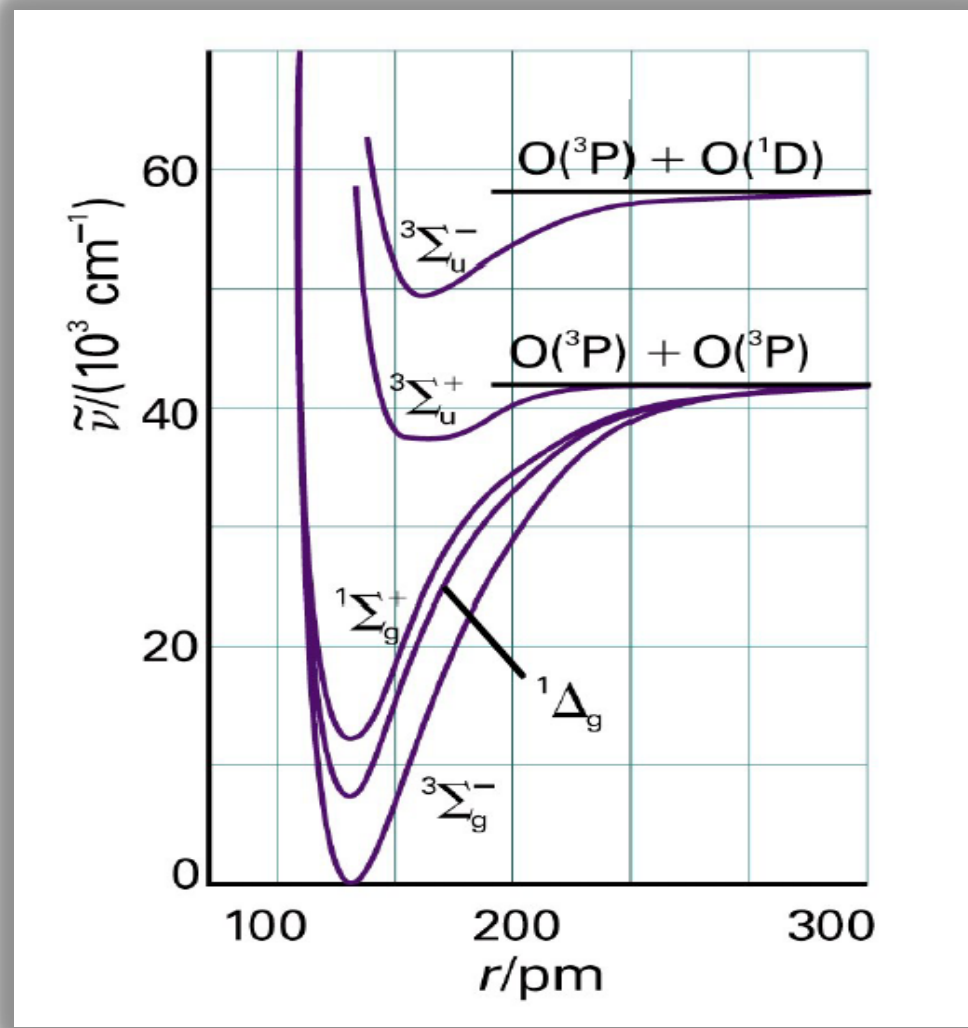
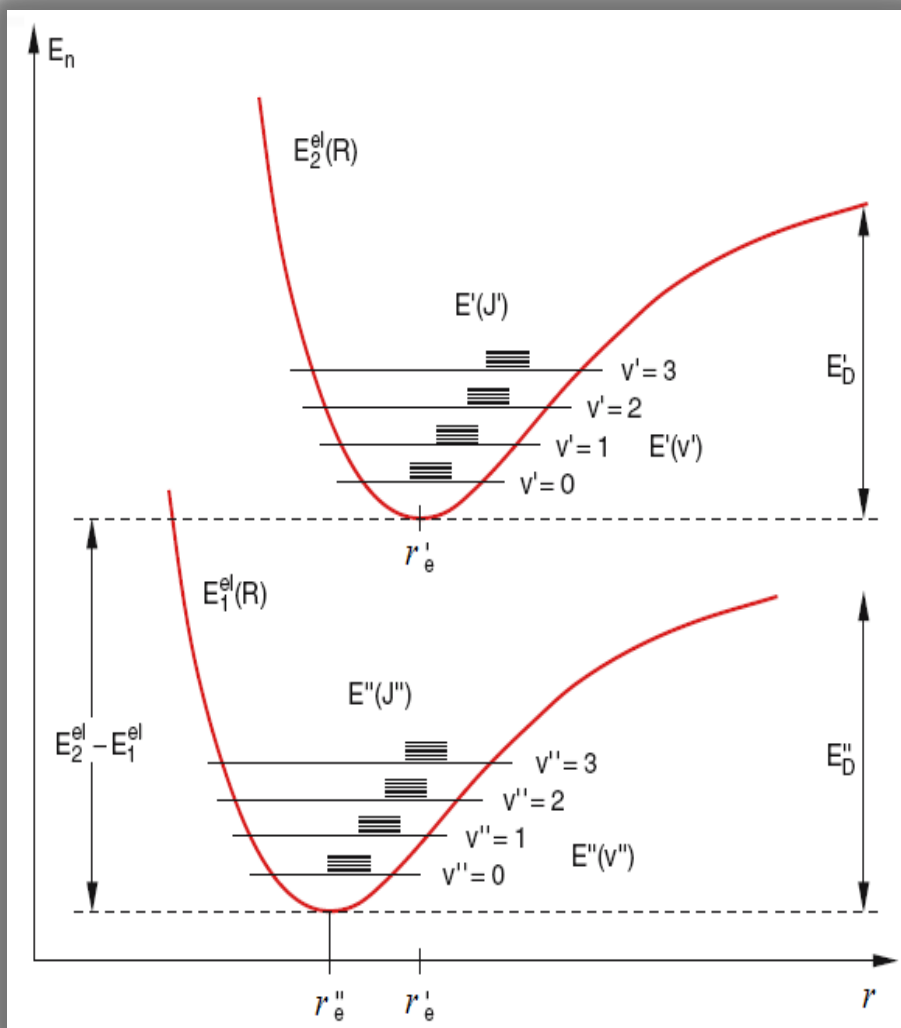
Notacija elektronskih stanja dvoatomskih molekula

- ako je za jedan molekul poznato više elektronskih stanja tada se po konvenciji stanja obeležavaju sa:
- X, osnovno stanje
 - A, B ..., pobuđena stanja iste multipletnosti kao i osnovno stanje
 - a, b...., pobuđena stanja različite multipletnosti u odnosu na osnovno stanje molekula



Elektronski prelazi, struktura prelaza

- **molekul može da ima više elektronskih stanja**
- **stabilnim elektronskim stanjima molekula odgovaraju potencijalne krive koje imaju minimum**
- **u okviru jednog elektronskog stanja postoji niz vibracionih i rotacionih nivoa molekula**
- **elektronski spektri dvoatomskih molekula se sa podjednakom važnošću posmatraju u apsorpciji i emisiji**
- **kada se molekuli nalaze u gasovitom stanju tada se javljaju elektronsko-vibraciono-rotacioni spektri (EVR)**



- **EVR spektre imaju kako homonuklearni tako i heteronuklearni dvoatomski molekuli**
- **ako se uzme u obzir velika razlika u energijama elektronskog, vibracionog i rotacionog kretanja (Born-Openhajmerova aproksimacija) ukupna energija se može dati kao zbir energija pojedinačnih kretanja:**

$$E_{EVR} = E_e + E_{vib} + E_{rot}$$

- **EVR spektri su trakasti**
- **vibracioni prelazi čine **grubu strukturu traka****
- **rotacioni prelazi čine **finu strukturu traka****

$$\tilde{\nu} = T_e + G(v) + F(J)$$

$$\tilde{\nu} = (T' - T'') + [G(v') - G(v'')] + [F(J') - F(J'')]$$

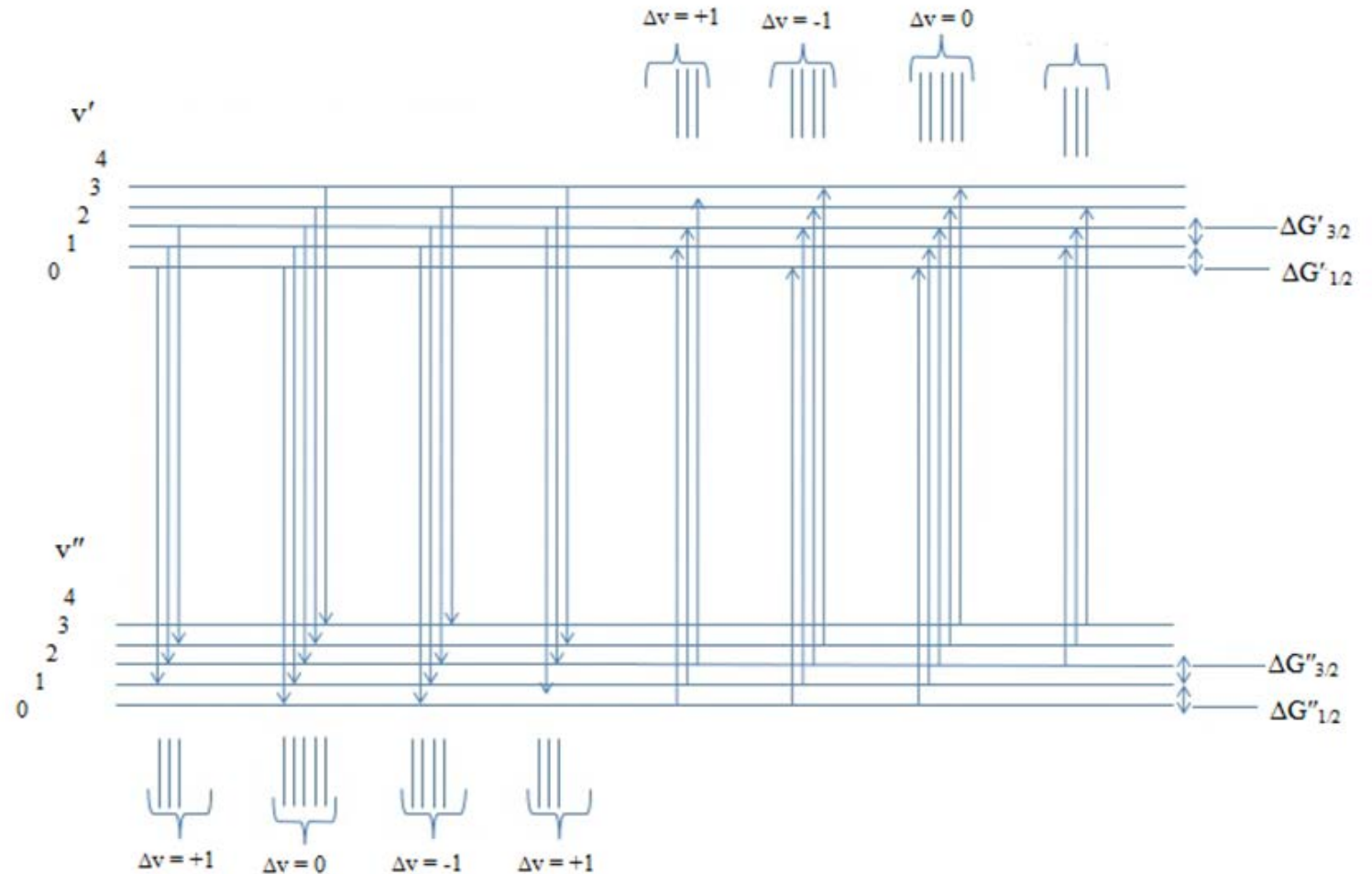


**energija čisto elektronskog prelaza
(početak sistema)**

Vibraciona (gruba) struktura elektronskih prelaza

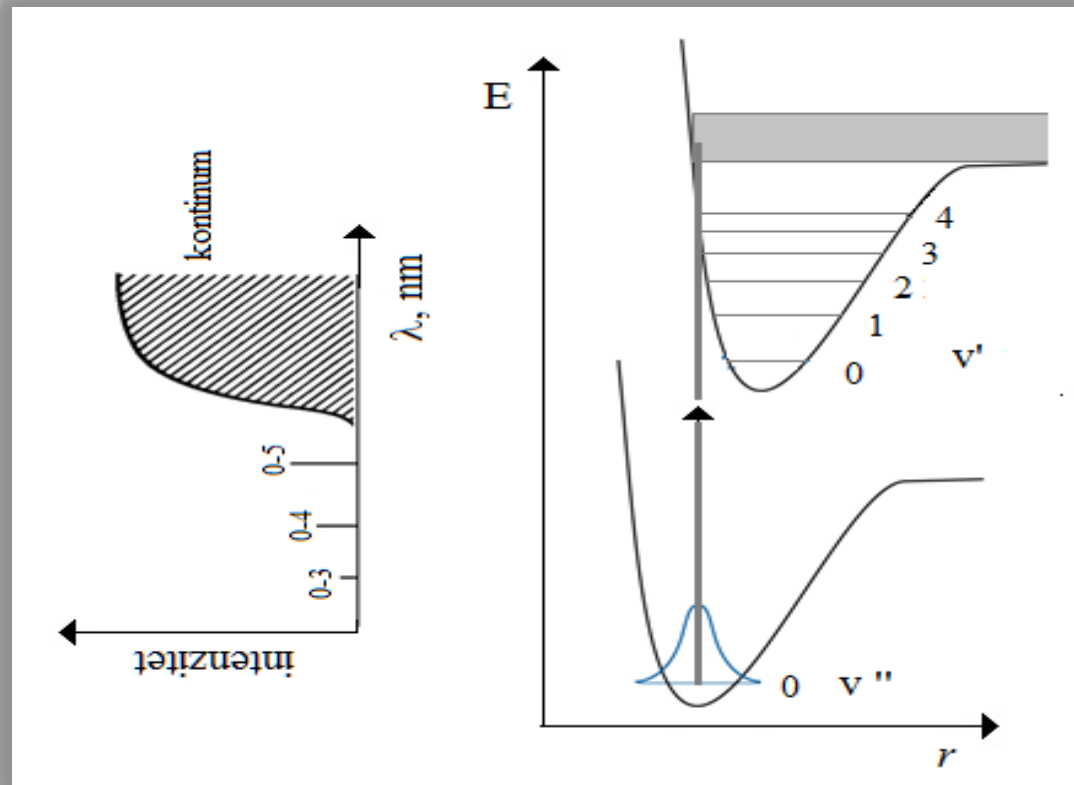
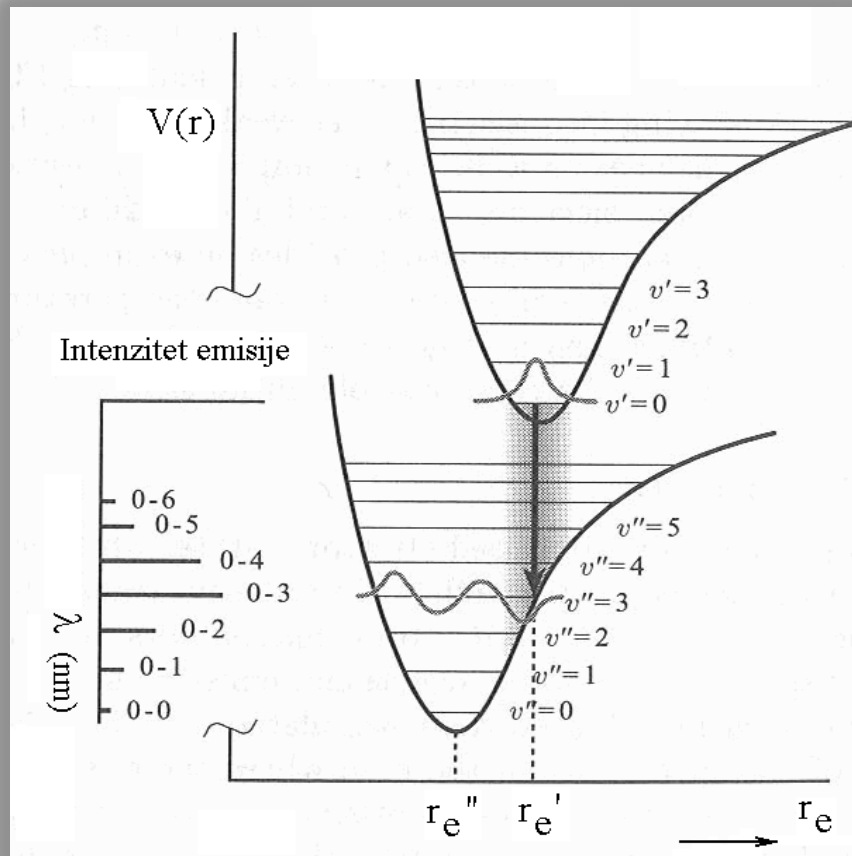
$$\Delta v = 0, \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & (T' - T'') + \\ & + \left[\omega_e' \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e' y_e' \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] - \\ & - \left[\omega_e'' \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e'' x_e'' \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e'' y_e'' \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned}$$



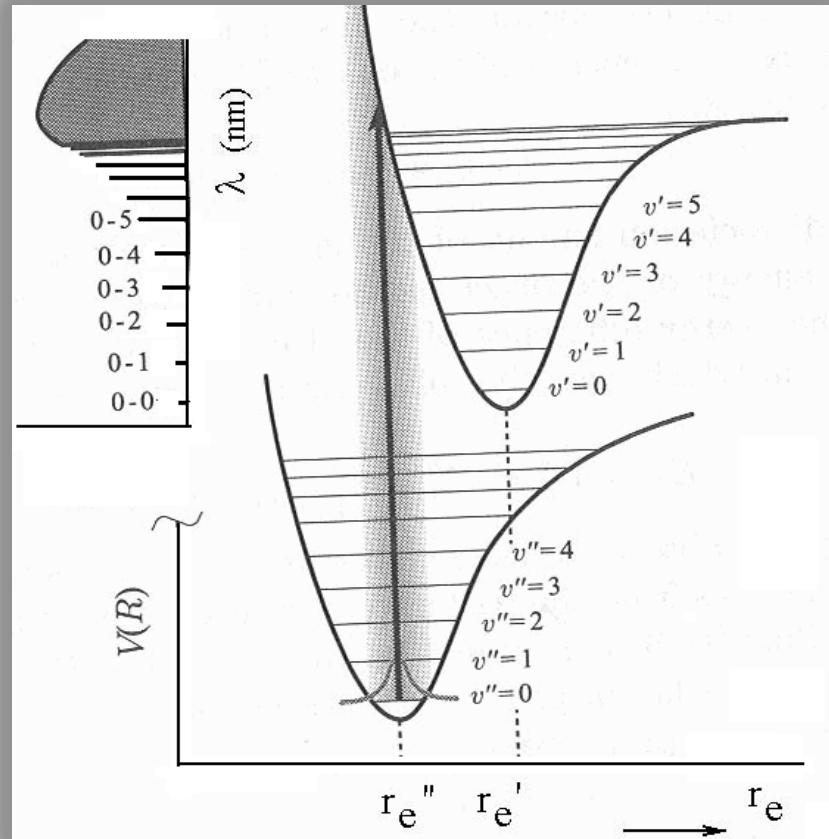
$v' = \text{const}$, **progresije po v''**
 $v'' = \text{const}$, **progresije po v'**
 $\Delta v = \text{const}$, **sekvencije**

Progresije i sekvencije



$$\tilde{\nu} = [(T' - T'') + (G(v'))] - \left[\omega_e'' (v'' + \frac{1}{2}) - \omega_e'' x_e'' (v'' + \frac{1}{2})^2 \right] \quad \text{progresija po } v''$$

$$\tilde{\nu} = [(T' - T'') + G(v'')] + \left[\omega_e' (v' + \frac{1}{2}) - \omega_e' x_e' (v' + \frac{1}{2})^2 \right] \quad \text{progresija po } v'$$



- na strani većih talasnih brojeva u spektrima apsorpcije može da se javi i kontinuum što je posledica mogućnosti prelaska elektrona u stanja nekvantiranih energija (spektar jodne pare je primer)

Delandrova tabela

- ako se zanemari rotaciona struktura spektra sve vibracione trake jednog elektronskog prelaza mogu da se predstavje Delandrovim tablicama

Osnovno stanje, prve i druge razlike

$$\begin{aligned}\Delta G''_{1/2} &= \tilde{\nu}_{00} - \tilde{\nu}_{01} \\ &= \tilde{\nu}_{10} - \tilde{\nu}_{11} \\ &= \tilde{\nu}_{20} - \tilde{\nu}_{21}\end{aligned}$$

.....

$$\Delta G''_{1/2} = \omega_e'' - 2\omega_e''x_e''$$

$$\begin{aligned}\Delta G''_{3/2} &= \tilde{\nu}_{01} - \tilde{\nu}_{02} \\ &= \tilde{\nu}_{11} - \tilde{\nu}_{12} \\ &= \tilde{\nu}_{21} - \tilde{\nu}_{22}\end{aligned}$$

.....

$$\Delta G''_{3/2} = \omega_e'' - 4\omega_e''x_e''$$

$$\Delta G''_{3/2} - \Delta G''_{1/2} = -2\omega_e''x_e''$$

Pobuđeno stanje, prve i druge razlike

$$\begin{aligned}\Delta G'_{1/2} &= \tilde{\nu}_{10} - \tilde{\nu}_{00} \\ &= \tilde{\nu}_{11} - \tilde{\nu}_{01} \\ &= \tilde{\nu}_{12} - \tilde{\nu}_{02}\end{aligned}$$

.....

$$\Delta G'_{1/2} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e$$

$$\begin{aligned}\Delta G'_{3/2} &= \tilde{\nu}_{20} - \tilde{\nu}_{10} \\ &= \tilde{\nu}_{21} - \tilde{\nu}_{11} \\ &= \tilde{\nu}_{22} - \tilde{\nu}_{12}\end{aligned}$$

.....

$$\Delta G'_{3/2} = \omega'_e - 4\omega'_e x'_e$$

$$\Delta G'_{3/2} - \Delta G'_{1/2} = -2\omega'_e x'_e$$

Deo Delandrove tabele za $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ sistem traka ($\text{\AA}$) molekula BF

progresije

progresije

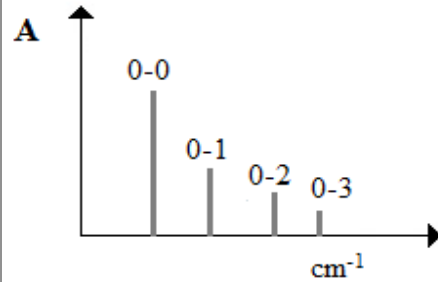
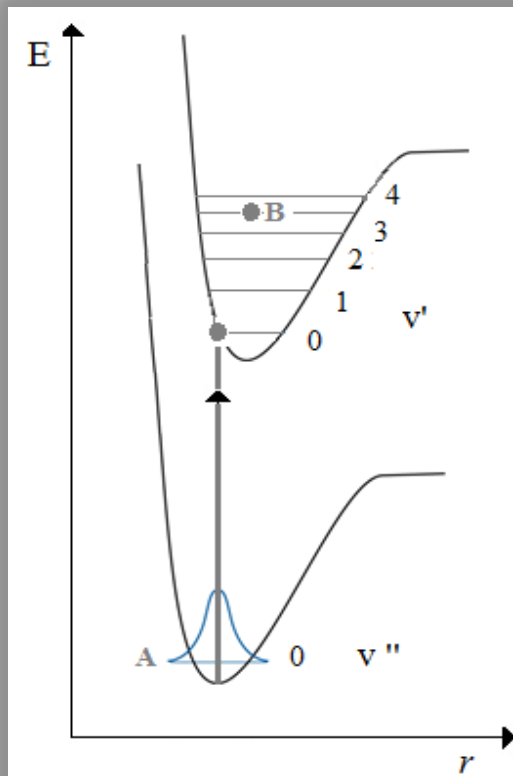
v' / v''	0	1	2	3
0	1957.3	2011.7	2068.0	/
1	1911.0	1962.7	2016.4	2072.1
2	1867.8	1917.1	1968.3	2021.3
3	/	1874.6	1923.4	/

sekvencije

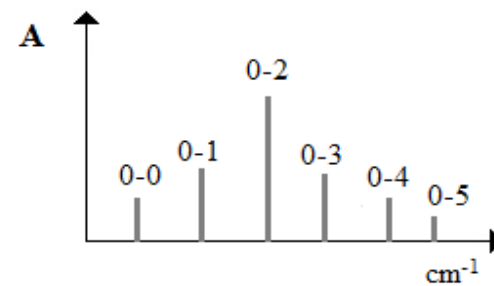
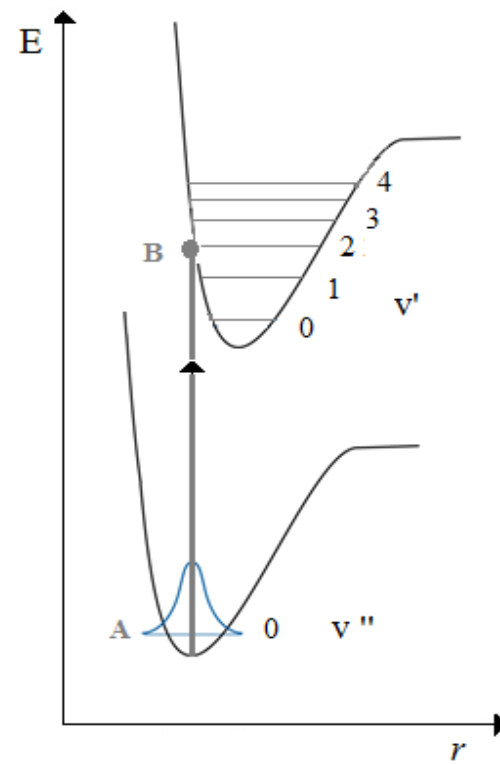
Frank–Kondonov princip

- **FK princip daje tumačenje strukture i oblika EV traka i to prvenstveno u spektrima dvoatomskih molekula**
- **Frank je 1925. god, pre razvoja Šredingerove jednačine, dao kvalitativno objašnjenje za različitu raspodelu intenziteta u vibronskim prelazima**
- **pri prelasku molekula iz jednog u drugo elektronsko stanje preraspodela elektronske gustine se dešava mnogo brže ($\sim 10^{-15}$ s) u odnosu na promenu rastojanja između znatno težih jezgara ($\sim 10^{-13}$ s)**

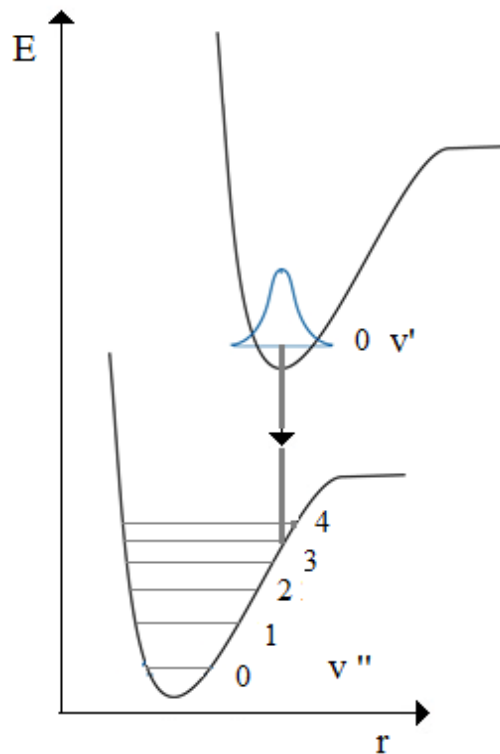
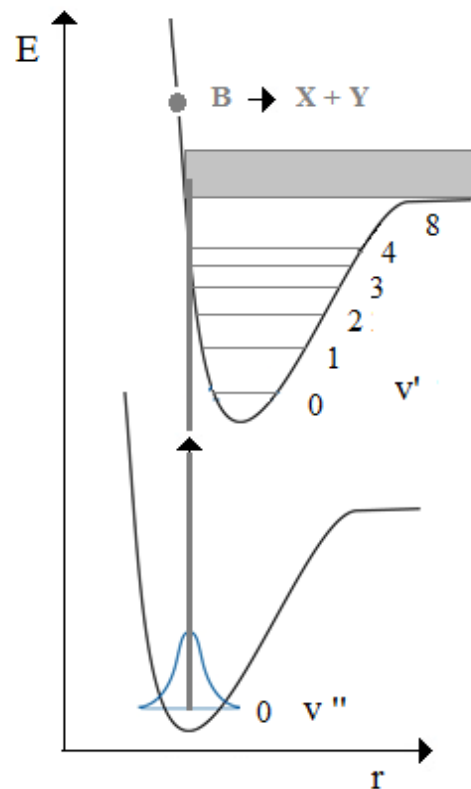
Progresije po v'



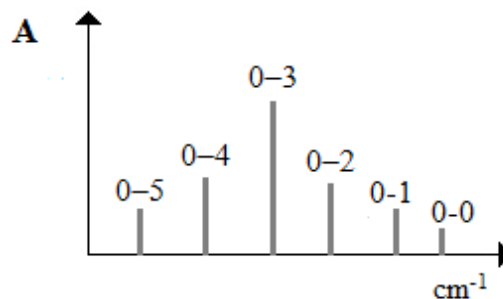
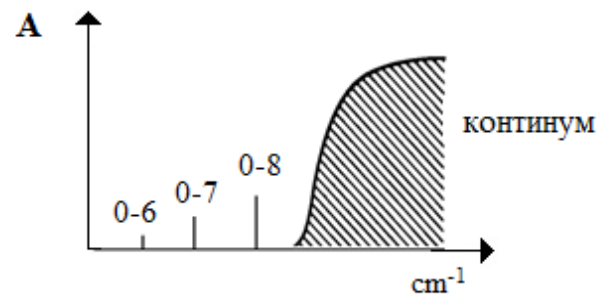
$$r'_e \approx r''_e$$



$$r'_e > r''_e$$

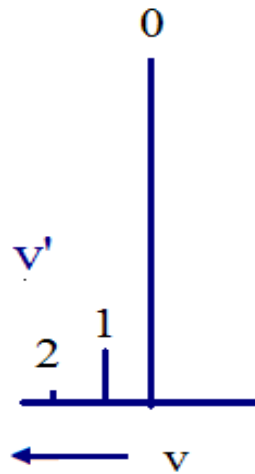


**Progresije po v' i v''
(s leva na desno)**



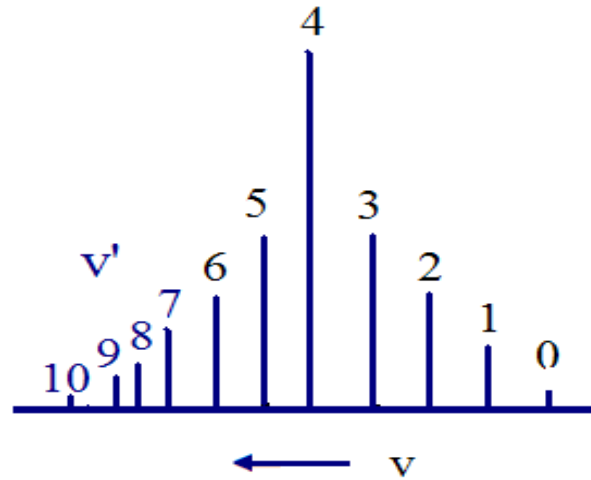
$$r'_e \gg r''_e$$

Rapodela intenziteta u progresiji po v'



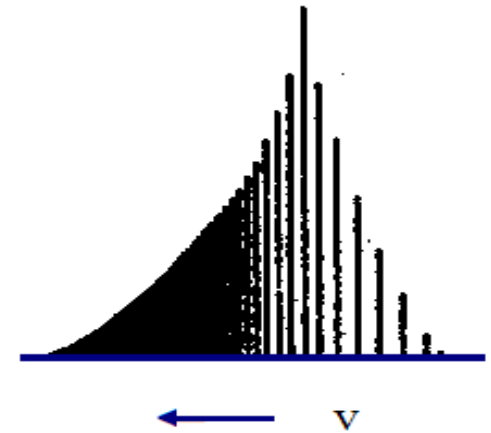
$$r'_e \approx r''_e$$

a)



$$r'_e > r''_e$$

b)



$$r'_e \gg r''_e$$

c)

$$R_{ev} = \int \Psi'_{ev} \mu \Psi''_{ev} d\tau_{ev}$$

$$R_{ev} = \iint \Psi'_e \Psi'_v \mu \Psi_e \Psi_v d\tau dr$$

$$R_{ev} = \int \Psi'_e \mu \Psi''_e d\tau_e \int \Psi'_v \Psi''_v dr$$

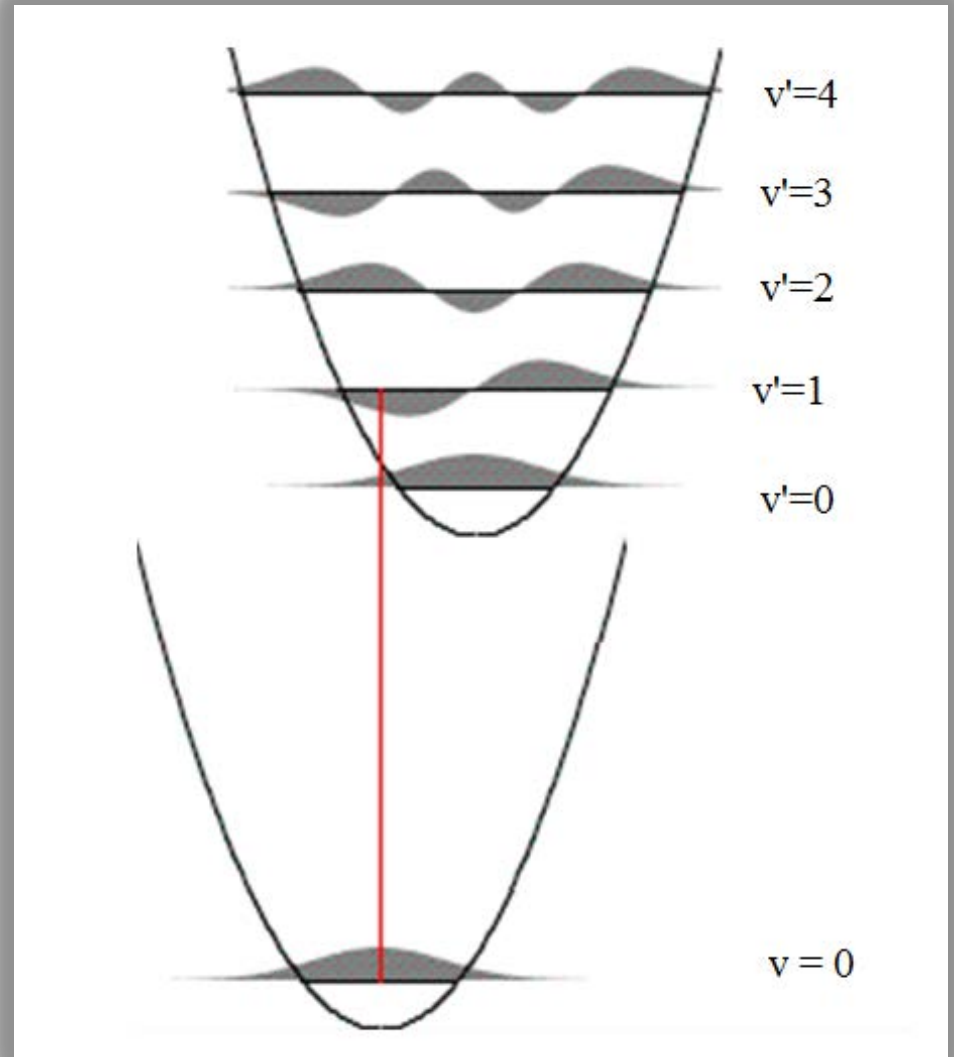
$$R_{ev} = R_e \int \Psi'_v \Psi''_v dr$$

Kondonovo kantnomehaničko tumačenje

$$I \approx R_{ev}^2 \approx \left(\int \Psi'_v \Psi''_v dr \right)^2$$



Frank-Kondonov faktor



Rotaciona (fina) struktura **elektronskih prelaza**

- rotacioni prelazi se javljaju samo kod molekula u gasnom stanju i na niskom pritisku (kada se snimaju sa instrumentima velike disperzije)
- rotaciona struktura elektronskih traka zavisi od tipa elektronskog stanja

$$\Lambda = 0$$
$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Lambda \neq 0$$
$$\Delta J = 0; \pm 1$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_{vib} + [B'_v J'(J' + 1) - B'' J''(J'' + 1)]$$



početak trake (nulta linija)

- **B' i B'' pripadaju različitim elektronskim stanjima**
- **kod elektronskih prelaza postoji mogućnost da je B' > B'' ili B' < B''**

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_{vib}$$



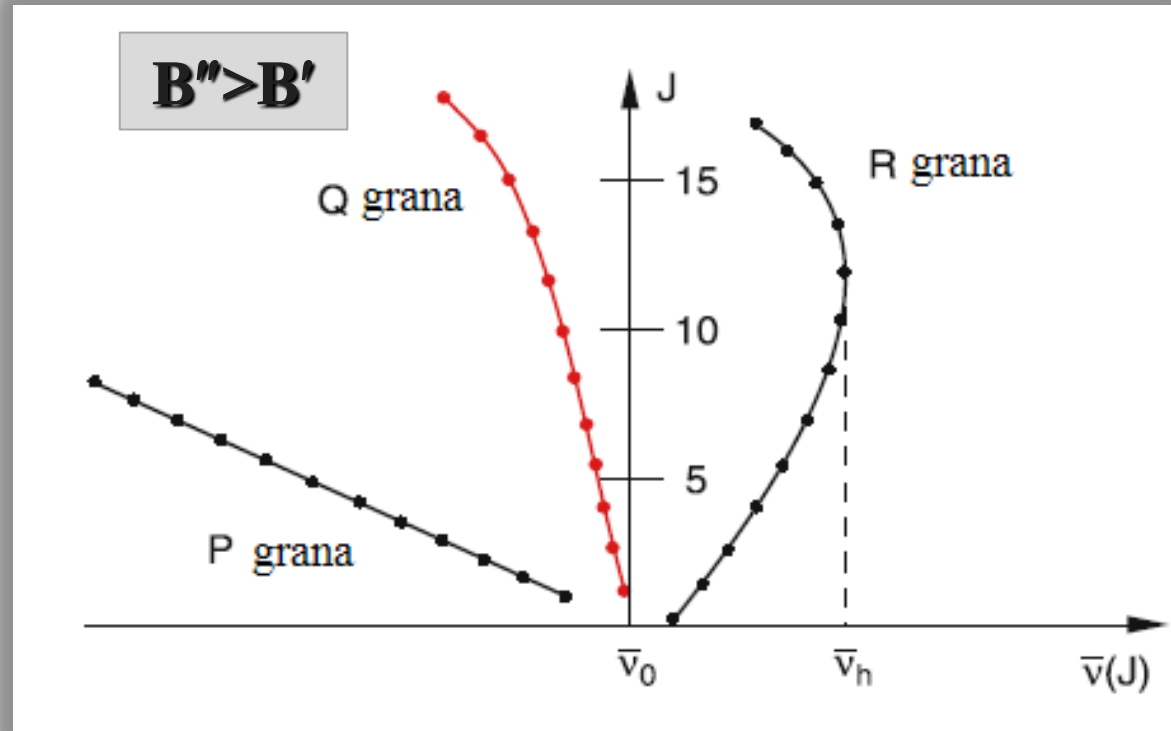
$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

$$J = 1, 2, 3, \dots$$

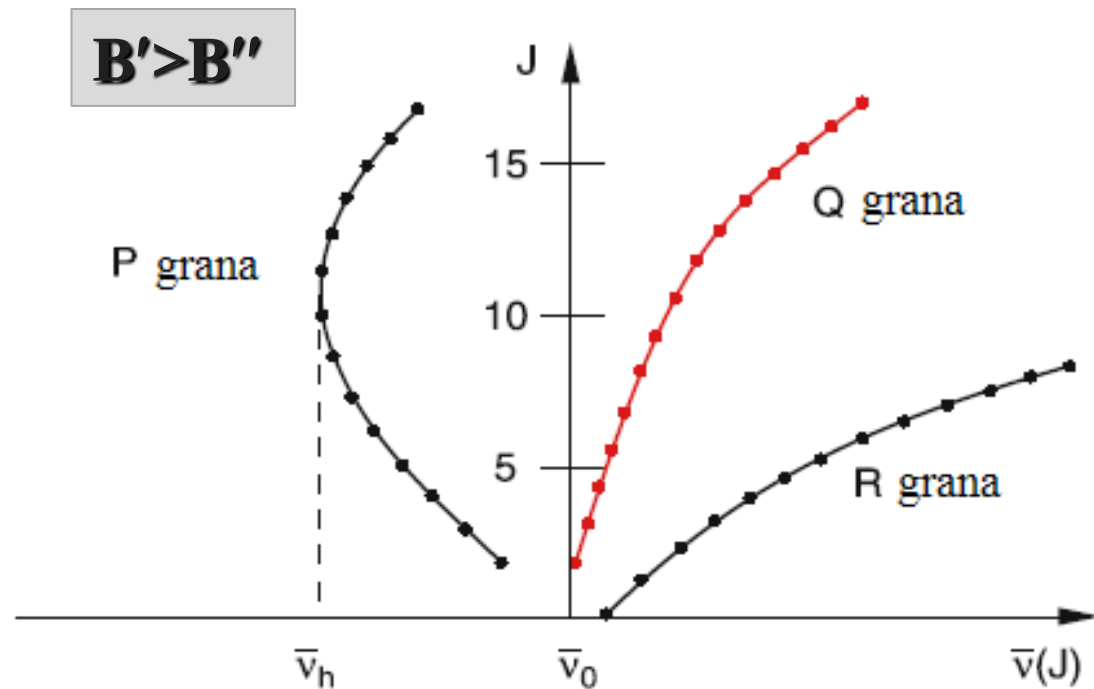
$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

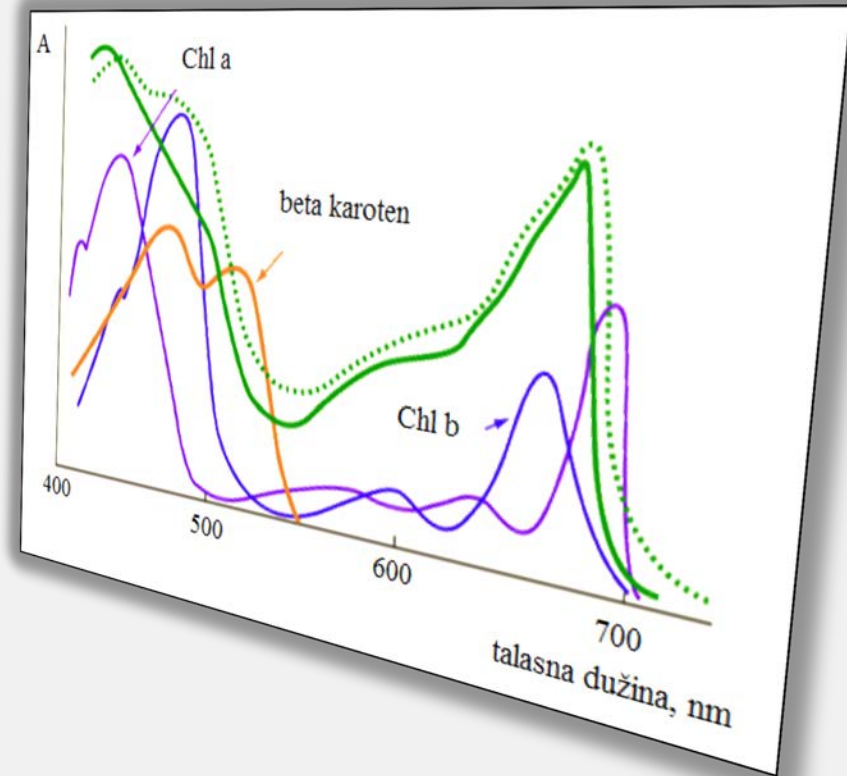
$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$



$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

$$J = 1, 2, 3, \dots$$

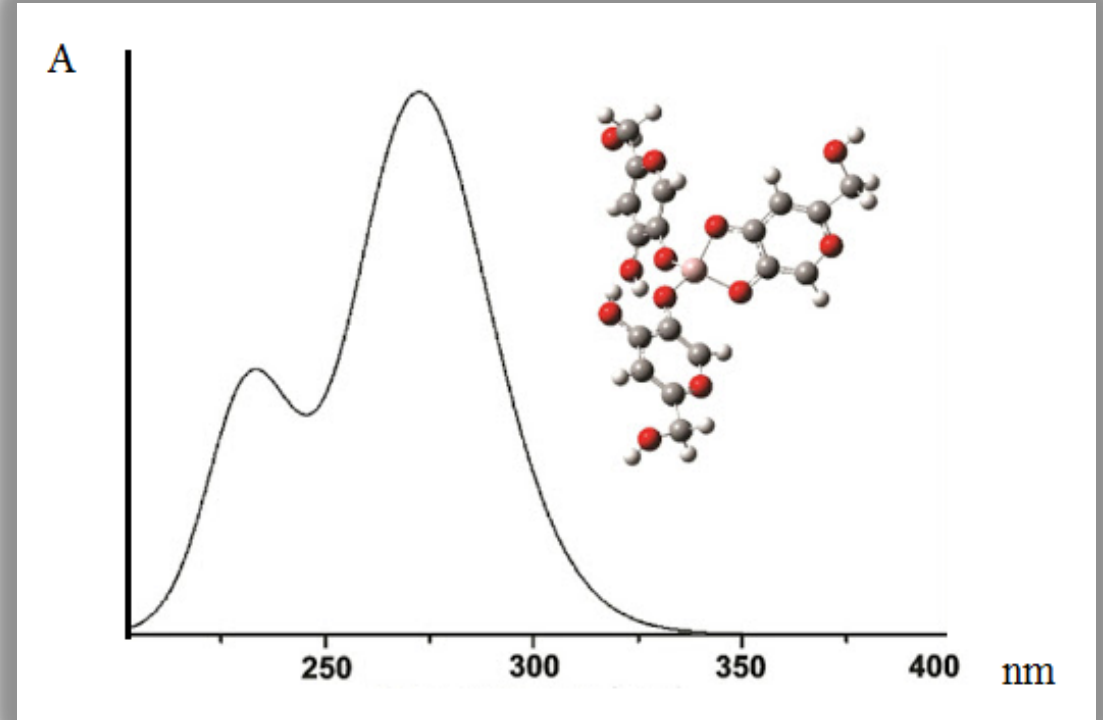




Elektronski spektri višeatomskih molekula

- **nastaju prelazima elektrona između elektronskih stanja molekula i detektuju se u ULj i VID oblasti spektra**
- **kada su molekuli u gasnom stanju, na malom pritisku, tada se mogu registrovati EVR spektri koji se uglavnom prate u apsorpciji za razliku od EVR spektara dvoatomskih molekula**

- u praksi su od mnogo većeg značaja spektri kondezovanih sistema za koje nije karakteristična rotaciona struktura a često ne i vibraciona struktura
- u spektru kondezovane faze javlja široka traka koja se naziva elektronska traka
- položaj maksimuma odgovara čisto elektronskom prelazu molekula i karakterističan je za dato stanje



Elektronska konfiguracija **višeatomskih molekula**

- stanje svakog elektrona u molekulu opisuje se jednoelektronskom talasnom funkcijom koja ima određeni tip simetrije u zavisnosti da li se njen znak menja ili ne kada se vrše određene operacije simetrije tačkaste grupe kojoj molekul pripada
- popunjavanje MO se vrši počevši od najniže orbitale poštujući Paulijev princip i Hundovo pravilo

Notacija elektronskih stanja višeatomskih molekula

- ako je za jedan molekul poznato više elektronskih stanja tada se po konvenciji stanja obeležavaju sa:
- $\tilde{X}$, osnovno stanje
 - $\tilde{A}, \tilde{B}, \dots$ pobuđena stanja iste multipletnosti kao i osnovno stanje
 - $\tilde{a}, \tilde{b}, \dots$, pobuđena stanja različite multipletnosti u odnosu na osnovno stanje molekula

➤ u višeatomskim molekulima elektroni popunjavaju orbitale tipa:

- $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ - ($D_{\infty h}$)
- σ, π - ($C_{\infty v}$)

➤ u nelinearnim molekulima elektroni popunjavaju orbitale tipa:

- a_1, a_2, b_1, b_2 (nedegenerisane)
- $e_1, e_2 \dots$ (degenerisane)

Izborna pravila za elektronske prelaze višeatomskih molekula

$$R_e = \int \Psi'_e{}^* \times \mu \times \Psi''_e d\tau_e \neq 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi''_e) = A \quad (\text{nedegenerisan stanja})$$

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi''_e) \supset A \quad (\text{degenerisan stanja})$$

$$\Gamma(\Psi'_e) \times \Gamma(\Psi''_e) = \Gamma(T_{x,y,z})$$

$$\Gamma(\Psi'_e) = \Gamma(T_{x,y,z})$$



ukoliko je niže elektronsko stanje osnovno stanje molekula

Intenzitet elektronskih traka

- intenzitet traka je jedno od merila “dozvoljenosti” prelaza
- uglavnom se izražava preko integralne molarne apsorpcije

