

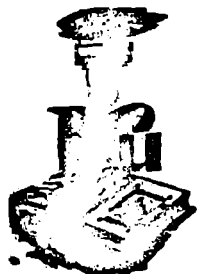
FLORIANA IOVA

SPECTROSCOPIE ATOMICĂ ȘI MOLECULARĂ

PARTEA A II-A SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ



Editura Universității din București



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
Bucuresti

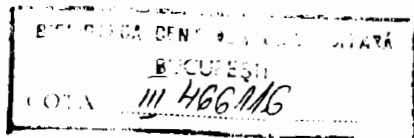
Cota III 466/16
Inventar Clasa 235

FLORIANA IOVA

SPECTROSCOPIE ATOMICĂ ȘI MOLECULARĂ

PARTEA A II-A SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

Editura Universității din București
– 1999 –



11/100

Referenți științifici: **Prof. dr. Athanasie TRUȚIA**
Conf. dr. Leontina NASTA

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

B.C.U. București



C20002315

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
IOVA, FLORIANA
Spectroscopie atomică și moleculară / Floriana Iova. -
București, Editura Universității din București, 1999
140 p.
Bibliogr.
ISBN 973-575-391-X
535.33:539. 18+539. 19

CUPRINS

Prefață

Capitolul 1. Teoria grupurilor în spectroscopia moleculară	1
1.1 Principiile generale ale teoriei grupurilor	1
1.2 Teoria grupurilor în spectroscopie	7
1.3 Cazul sistemelor moleculare	9
Capitolul 2 Fundamentele spectroscopiei moleculare	13
2.1 Separarea mișcărilor electronică și nucleară	13
2.2 Proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă	19
2.3 Reguli de selecție pentru tranzițiile optice	22
2.4 Nivelele de energie de rotație și de vibrație pentru molecula biatomică.	24
Capitolul 3 Spectrele de vibrație ale moleculelor	29
3.1 Natura vibrațiilor normale	29
3.2 Spectrele de vibrație în IR ale moleculelor	33
3.3 Spectrele de vibrație Raman	44
3.4 Spectrele de vibrație IR și Raman ale unor molecule individuale	52
Capitolul 4 Stările electronice ale moleculelor biatomice	58
4.1 Orbitalii moleculari; stările electronice ale ionului H_2^+	58
4.2 Molecule biatomice homonucleare	66
4.3 Molecule biatomice heteronucleare	70
Capitolul 5 Stările electronice ale moleculelor poliatomice	74
5.1 Energia electronică, funcțiile de undă și suprafețele de potențial	74
5.2 Interacția dintre vibrație și mișcarea electronică	76
5.3 Interacția rotației cu mișcările de vibrație și electronică	77
5.4 Tranzițiile electronice	79
5.4.1 Tipurile de tranziții electronice. Reguli de selecție	79
5.4.2 Structura de vibrație a tranzițiilor electronice	84

5.4.3 Structura de rotație a tranzițiilor electronice	99
Capitolul 6 Determinarea stărilor electronice ale moleculelor poliatomice	102
6.1 Corelarea stărilor electronice	102
6.2 Determinarea stărilor electronice moleculare prin metoda configurațiilor electronice	105
6.2.1 Clasificarea orbitalilor	106
6.2.2 Orbitalii moleculari – formularea matematică	107
6.2.3 Ordinea și corelarea orbitalilor	112
6.2.4 Determinarea stărilor electronice; exemple	114
6.2.5 Seriile Rydberg ale stărilor	118
6.3 Stabilitatea stărilor moleculare electronice; valența	119
Anexă	123
Bibliografie	129

PREFAȚĂ

În ultimele trei decenii, în cercetarea și interpretarea teoretică a spectrelor moleculare s-au făcut progrese remarcabile. Ca rezultat, studiul spectrelor moleculare a devenit cel mai important mijloc de cercetare a structurilor moleculare.

Totodată, un nou domeniu de aplicare a cunoștințelor spectrelor moleculare a fost deschis în cataliza heterogenă, spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR) jucând un rol din ce în ce mai mare.

În general, moleculele interacționează puternic cu radiația electromagnetică într-un domeniu foarte larg de frecvențe: din ultraviolet și până în infraroșul îndepărtat, microunde și chiar unde radio. Acest domeniu larg de interacție se datorește celor trei tipuri de nivele: electronice, de vibrație și de rotație între care pot avea loc tranziții.

Din spectre pot fi derivate direct nivelurile de energie ale moleculelor și, din acestea, informații privind mișcarea electronilor, vibrația și rotația nucleilor.

Studiul mișcării electronice a condus la o înțelegere teoretică a valenței chimice; din frecvențele de vibrație au fost calculate forțele dintre atomii ce compun molecula; din frecvențele de rotație au fost calculate, extrem de precis, valorile distanțelor internucleare și au fost obținute informații exacte asupra aranjamentului geometric al nucleilor în moleculă.

Dacă în cazul moleculelor biatomice datele pot fi determinate relativ simplu, pentru moleculele poliatomice ele se obțin adesea foarte complicat. Aceasta datorită, pe de o parte, faptului că în acest caz avem de determinat mai

multe distanțe internucleare, mai multe constante de forțe, mai multe energii de disociere etc, și pe de altă parte, spectrele sunt mult mai complicate.

Frecvent, însă, trăsăturile generale ale spectrelor sunt suficiente pentru a permite determinarea exactă a tuturor distanțelor internucleare ca și determinare calitativă a formei moleculei, adică aranjamentul atomilor (de exemplu, dacă molecula e lineară sau nu). Aceasta e posibil datorită faptului că orice moleculă are o anumită simetrie.

Foarte general spus, moleculele de diferite simetrii au spectre calitativ diferite.

Este deci obligatoriu ca înainte de a începe discuția asupra spectrelor să studiem proprietățile de simetrie ale moleculelor poliatomice. Capitolul 1 al cursului va cuprinde aceste probleme.

Spre deosebire de moleculele biatomice, studiul spectroscopic al moleculelor poliatomice s-a făcut mult timp în domeniul IR și prin spectroscopie Raman. De aceste probleme ne vom ocupa în capitolele 2 și 3.

Dezvoltarea tehnicilor în ultravioletul de vid a făcut posibilă și dezvoltarea studiului spectrelor electronice de care ne vom ocupa în ultimele capitole.

Fără a intra într-o dezvoltare lungă matematică, o mare parte din teorie va fi tratată prin comparație cu experiența, așa cum am procedat și în partea I a cursului.

De altfel s-a constatat că orice calcul “ab initio” are o tendință de a produce rezultate fără sens, din cauza unor presupuneri incorecte, în afara cazului în care acestea sunt strict guvernate de o reală cunoaștere a rezultatelor experimentale.

Cursul se adresează studenților din anul IV care au deja cunoștințe de spectroscopie atomică, și urmărește instruirea necesară unor interpretări corecte a spectrelor “de benzi” ale moleculelor care apar în domenii spectrale diferite (IR, vizibil, UV).

Recomandăm combinarea lecturii cursului cu aceea a caietelor de lucrări practice de laborator care conțin principalele tehnici spectrale necesare investigării domeniilor spectrale amintite.

În încheiere mulțumesc încă o dată mentorilor mei, Prof. Dr. Ath. Truția și Prof. Dr. Margareta Giurgea fără de care această lucrare nu s-ar fi putut realiza.

Aș fi recunoscătoare să primesc sugestii pentru îmbunătățirea viitoare sau pentru corecturi ale textului.

Fluana Iov

Septembrie 1999

CAPITOLUL 1

TEORIA GRUPURILOR ÎN SPECTROSCOPIA MOLECULARĂ

În spectroscopia moleculară există o mare clasă de rezultate care depind doar de proprietățile de simetrie ale sistemului considerat (molecula) și care pot fi obținute exact folosind teoria grupurilor. [1,2]

În cele ce urmează vom prezenta numai acele rezultate ale teoriei grupurilor care pot fi aplicate direct în studiul spectrelor moleculare.

1.1 Principiile generale ale teoriei grupurilor

Setul de operații care transformă un sistem cu o anumită simetrie în el însuși formează un grup. Să considerăm, de exemplu, sistemul format din trei puncte așezate în vârfurile unui triunghi echilateral (fig. 1).

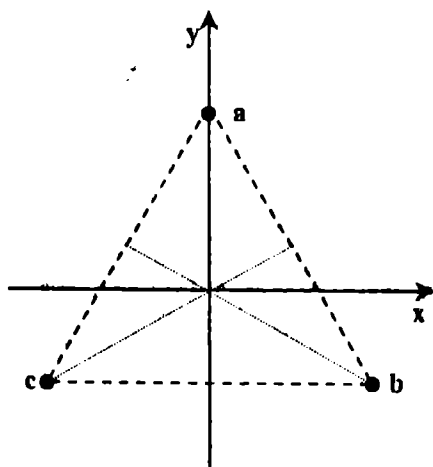


Figura 1

Operațiile care lasă sistemul neschimbat sunt:

- operația identitate E care lasă pe loc cele trei puncte
- operația A care este reflexia în planul yz
- operația B- reflexie în planul ce trece prin b și este perpendicular pe ac
- operația C- reflexie în planul ce trece prin c și este perpendicular pe ab

- operația D –rotire cu 120° în sensul acelor de ceasornic

- operația F- rotire cu 120° în sensul invers acelor de ceasornic.

Se mai pot efectua și alte operații dar ele sunt echivalente cu cele de mai sus.

Aplicarea succesivă a oricăror două operații va fi echivalentă cu o singură operație. De exemplu, operația A urmată de D este echivalentă cu C, adică $DA=C$, operația D aplicată de două ori este echivalentă cu F: $DD=F$.

Se obține astfel tabela de multiplicare (tabela 1)

Tabela 1

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

În general, un set de elemente P, Q, R, S se zice că formează un grup dacă îndeplinesc următoarele condiții:

1. Produsul oricăror două elemente din set este un element al setului
2. Setul trebuie să conțină elementul identitate E care satisface relația $ER=RE=R$, unde R este orice element al setului
3. În cazul multiplicării este respectată legea asociativității $P(QR)=(PQ)R$
4. Oricărui element trebuie să-i corespundă elementul invers astfel că dacă R este inversul lui S, atunci $RS=SR=E$

Comutativitatea nu este necesară. Dacă ea este îndeplinită pentru toate elementele grupului, grupul se numește abelian.

În grupul operațiilor de simetrie de mai sus avem trei tipuri distincte de operații: operația identitate E; reflexiile A, B, C; rotațiile D și F.

Spunem că fiecare din aceste seturi formează o clasă. Mai exact, două elemente P și Q aparțin aceleiași clase dacă satisfac relația:

$$X^{-1}PX=Q \quad (1)$$

unde X e un element al grupului iar X^{-1} este elementul invers. Elementele P și Q se numesc elemente conjugate iar relația (1) reprezintă o transformare de similaritate cu X .

Folosind tabela de multiplicare 1 observăm că D și F formează o clasă; A , B , C formează o clasă; E formează o clasă.

Conceptul de clasă de operații are un sens geometric și anume: dacă două operații aparțin aceleiași clase, este posibil să găsim un sistem nou de coordonate în care o operație este înlocuită cu cealaltă.[3]

De exemplu, în grupul de mai sus, dacă luăm axa y prin punctul b și perpendiculară pe ac, operația A în noul sistem de coordonate va fi identică cu B în vechiul sistem.

Orice set de elemente care se multiplică în acord cu tabela de multiplicare a grupului se zice că formează o reprezentare Γ a grupului.

Pentru grupul de mai sus seturile de numere atribuite diferitelor elemente conform tabelii 2 formează reprezentări ale grupului.

Tabela 2

E	A	B	C	D	F
1	1	1	1	1	1
1	-1	-1	-1	1	1

Transformărilor coordonatelor x , y , asociate cu operațiile corespunzătoare, li se pot asocia matrici bidimensionale. Dacă notăm cu e , a , b , c , d , f matricile corespunzătoare vedem că aceste matrici formează o reprezentare a grupului. Am găsit astfel trei reprezentări matriciale (Tabela 3).

Tabela 3

	E	A	B	C	D	F
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Γ_2	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)
Γ_3	1 0	-1 0	1/2 $-\sqrt{3}/2$	1/2 $\sqrt{3}/2$	-1/2 $\sqrt{3}/2$	-1/2 $-\sqrt{3}/2$
	0 1	0 1	$-\sqrt{3}/2$ -1/2	$\sqrt{3}/2$ -1/2	$-\sqrt{3}/2$ -1/2	$\sqrt{3}/2$ -1/2

Este posibil să obținem și alte reprezentări ale grupului. De exemplu, dacă atribuim punctelor a, b, c coordonatele (x_a, y_a) , (x_b, y_b) , (x_c, y_c) matricile transformărilor vor avea dimensiunea 6 (matrici de ordin 6) și vor forma o reprezentare a grupului. Dacă numim matricile corespunzătoare e' , a' , b' , c' , d' , f' , prin transformări de similaritate cu o matrice β vom obține un nou set de matrici: $e'' = \beta^{-1} e' \beta$; $a'' = \beta^{-1} a' \beta$; $b'' = \beta^{-1} b' \beta$, etc. care de asemenea formează o reprezentare.

Presupunem acum că este posibil să găsim o transformare de similaritate care să transforme toate matricile e' , a' ... în forma:

$$a'' = \beta^{-1} a' \beta = \begin{pmatrix} a_1'' & 0 & 0 \\ 0 & a_2'' & 0 \\ 0 & 0 & a_3'' \\ - & - & - \end{pmatrix}$$

unde a_1'' e o matrice pătrată care are aceeași dimensiune ca b_1'' , e_1'' ... și care în afara pătratelor are elemente zero.

Se poate vedea că seturile de matrici e_1'' , a_1'' , b_1'' ...; e_2'' , a_2'' , b_2'' ...;... formează reprezentări ale grupului.

Reprezentarea matricială e' , a' , b' ... se zice că este reductibilă și poate fi redușă prin transformări de similaritate cu matricea β . Dacă nu este posibil să găsim o transformare de similaritate care să reducă toate matricile unei

reprezentări date în același fel, reprezentarea se zice că este ireductibilă.
 Reprezentările $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ date mai sus sunt toate reductibile.

Deoarece matricile care reprezintă transformări de interes pentru noi sunt unitare, restrângem studiul la reprezentări care implică doar matrici unitare și transformări de similaritate cu matrici unitare.

Suma elementelor diagonale ale unei matrici este numită caracterul matricii. Vom nota cu $\chi_i(R)$ caracterul matricii operației R aparținând reprezentării ireductibile i a grupului:

$$\chi_i(R) = \sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \quad (2)$$

În relația (2) am notat cu $\Gamma_i(R)$ matricea corespunzătoare și prin $\Gamma_i(R)_{mm}$ componenta mm a acestei matrici.

Caracterele reprezentărilor $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ ale grupului de mai sus sunt prezentate în Tabela 4:

Tabela 4

	E	A	B	C	D	F
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	-1	-1	1	1
Γ_3	2	0	0	0	-1	-1

Dacă două operații aparțin aceleiași clase, matricile corespunzătoare pentru o reprezentare dată, au același caracter.

Deoarece există o corespondență biunivocă între caracterele reprezentării și reprezentarea ireductibilă, este suficient să lucrăm cu caracterele.

Pentru orice grup, tabela de caractere poate fi constituită folosind următoarele relații derivate:

1- Numărul reprezentărilor ireductibile este egal cu numărul claselor din grup.

2- Suma pătratelor dimensiunilor reprezentărilor ireductibile ale unui grup este egală cu ordinul grupului:

$$l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_k^2 = h \quad (3)$$

3- Caracterele reprezentărilor ireductibile diferite formează vectori ortogonali:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = 0 \quad i \neq j \quad (4)$$

4- Suma pătratelor caracterelor unei reprezentări ireductibile este egală cu ordinul grupului:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \quad (5)$$

Orice reprezentare matricială a unui grup trebuie să fie sau una din reprezentările ireductibile ale grupului sau o combinație de acestea.

Reducerea unei reprezentări în reprezentările ireductibile ale grupului se face conform relației:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (6)$$

În relația (6) a_i este numărul care arată de câte ori reprezentarea ireductibilă i se produce în reprezentarea reductibilă. $\chi(R)$ este caracterul matricii R a reprezentării reductibile, iar $\chi_i(R)$ este caracterul matricii R pentru reprezentarea ireductibilă i .

Formula de reducere (6) presupune o sumare peste toate elementele grupului. Ea se aplică numai pentru grupurile finite, adică numai pentru moleculile nelineare.

În cazul moleculelor lineare vom avea de-a face cu grupuri continue ($C_{\infty v}$ sau $D_{\infty h}$) cu un număr infinit de elemente și din acest motiv formula (6) se va modifica devenind [4]:

$$a^i = \frac{\int \chi(R) \chi_i(R) dR}{\int dR} \quad (7)$$

unde integrala se efectuează peste tot domeniul de variație continuă a parametrului R (în cazul nostru unghiul φ de rotire în jurul axei moleculei), celelalte simboluri având aceleași semnificații de mai sus.

1.2 Teoria grupurilor în spectroscopie

Considerând ecuația Schrödinger pentru sisteme atomice sau moleculare: $H\Psi_i = E_i\Psi_i$ și R o transformare a coordonatelor care are efectul interschimbării particulelor identice în sistem (ca de exemplu, pentru atomul de He schimbarea celor doi electroni între ei sau pentru molecula H_2O schimbarea între ei a celor doi atomi de hidrogen), putem scrie:

$$RH\Psi_i = RE_i\Psi_i \quad (8)$$

Adică funcția $R\Psi_i$ este o soluție a ecuației Schrödinger cu valoarea proprie E_i .

Dacă E_i este o valoare proprie nedegenerată, atunci Ψ_i sau multiplii sunt singurele funcții proprii care satisfac (8). Deci:

$$R\Psi_i = c\Psi_i \quad (9)$$

Pentru normalizare $c = \pm 1$.

Dacă E_i este o valoare proprie de ordin k , atunci orice combinație lineară de funcții $\Psi_{i1}, \Psi_{i2}, \dots, \Psi_{ik}$ va fi o soluție a ecuației (8) astfel că în acest caz vom avea:

$$R\Psi_{il} = \sum_{j=1}^k a_{jl} \Psi_{ij} \quad (10)$$

unde

$$\sum_{j=1}^k a_{jl}^2 = 1$$

Setul de funcții proprii $\Psi_{i1}, \Psi_{i2}, \dots, \Psi_{ik}$ se spune că formează o bază pentru o reprezentare a grupului, generată prin aplicarea operației R . Dimensiunea reprezentării este egală cu degenerarea valorii proprii corespunzătoare.

Reprezentările generate de funcțiile de undă corespunzătoare unei singure valori proprii sunt reprezentări ireductibile în afara cazurilor extrem de rare de “degenerare accidentală” în care există două valori proprii identice deși funcțiile proprii corespunzătoare se comportă diferit sub operațiile grupului.

Produsul direct

Presupunem că R este o operație a unui grup și $A_1, A_2, \dots, A_m, B_1, B_2, \dots, B_n$ sunt două seturi de funcții care formează baze pentru două reprezentări ale grupului.

Setul de funcții $A_i B_k$ formează o bază pentru o reprezentare a grupului de dimensiune mn . Matricea \underline{c} a acestei reprezentări are caracterul:

$$X(c) = X(a)X(b) \quad (11)$$

Setul de funcții $A_i B_k$ este numit produsul direct al seturilor de funcții A_i și B_k . Conform ecuației (11), caracterul reprezentării produsului direct este egal cu produsul caracterelor reprezentărilor individuale. Reprezentarea produsului direct a două reprezentări ireductibile va fi, în general, reductibilă și va putea fi exprimată prin intermediul relației (6).

Importanța produsului direct apare atunci când dorim să evaluăm integrale implicând funcții care sunt baze pentru reprezentările grupului.

Dacă avem o integrală $\int \varphi_A \varphi_B d\tau$, aceasta va fi diferită de zero doar dacă integrantul este invariant sub toate operațiile grupului sau poate fi exprimat ca o sumă de termeni dintre care cel puțin unul este invariant. Cu alte cuvinte, integrala va fi diferită de zero doar dacă reprezentarea Γ a produsului $\Gamma_A \Gamma_B$ conține reprezentarea total simetrică Γ_1 :

$$\Gamma \supset \Gamma_1 \quad (12)$$

În cazul în care caracterele reprezentărilor sunt reale (în toate cazurile de interes) condiția (12) este îndeplinită doar dacă $\Gamma_A = \Gamma_B$. Putem atunci să enunțăm următorul corolar la teorema de mai sus: integrala $\int \phi_A \phi_B d\tau$ este diferită de zero doar dacă

$$\Gamma_A \Gamma_B = \Gamma_f \quad (13)$$

Aceasta este de o importanță deosebită în spectroscopie deoarece conduce la regulile de selecție pentru tranziții:

Dacă T_{if} este elementul de matrice al unui operator T care induce o tranziție între o stare inițială descrisă de funcția de undă Ψ_i și o stare finală Ψ_f , adică:

$$T_{if} = \langle \Psi_i | T | \Psi_f \rangle = \int \Psi_i^* T \Psi_f d\tau \quad (14)$$

tranziția este permisă numai dacă: $\Gamma_i \Gamma_f = \Gamma_T$ (15)

1.3 Cazul sistemelor moleculare

Cele mai simple molecule au o anumită simetrie; aceasta înseamnă că anumite transformări de coordonate vor lăsa atomii moleculelor într-o configurație spațială indiscernabilă față de configurația inițială.

Transformările posibile de acest tip vor fi: rotații în jurul unei axe de simetrie, reflexii în plane de simetrie, inversie într-un centru de simetrie sau combinații ale acestor transformări.

Setul de transformări care nu alterează configurația atomilor într-o moleculă formează un grup, grupul operațiilor de simetrie al moleculei.

În anexa sunt prezentate tabelele de caractere pentru majoritatea grupurilor de simetrie care se produc în structurile moleculare. [5]

Notățiile folosite pentru operații sunt următoarele:

E - operația identitate

C_n – rotație în jurul unei axe de simetrie cu unghiul $2\pi/n$. În problemele de simetrie moleculară valorile lui n sunt: $n=1$ (nici o axă de simetrie), 2, 3, 4, 5, 6 și ∞ .

σ - reflexie într-un plan de simetrie. Reflexiile în planele de simetrie sunt clasificate astfel: reflexie într-un plan perpendicular pe axa principală de simetrie (cea cu valoarea maximă n) se notează σ_h ; reflexia într-un plan care conține axa principală se notează σ_v ; dacă există axe cu $n=2$ perpendiculare pe axa principală și dacă planul conține axa principală și bisectează unghiul dintre două axe de ordinul doi, reflexia în acest plan se notează σ_d .

S_n – rotire în jurul unei axe cu $2\pi/n$ urmată de o reflexie într-un plan perpendicular pe axa de rotație.

i – inversie într-un centru de simetrie.

În ceea ce privește grupurile de simetrie avem trei tipuri principale.

I. Grupurile de rotație

Acestea sunt grupuri de simetrie care conțin rotații în jurul unei axe de simetrie care are un grad mai mare n decât alte axe. Această axă se consideră a fi axa de coordonate z . Avem următoarele cazuri:

- A. Molecula posedă doar o axă de simetrie. Grupurile de interes sunt: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 .
- B. Molecula are operații de simetrie C_n și σ_v . Grupurile sunt: C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{5v} , C_{6v} .
- C. Molecula are operații de simetrie C_n și σ_h . Grupurile sunt: C_{1h} (C_s), C_{2h} , C_{3h} , C_{4h} , C_{5h} , C_{6h} .
- D. Molecula are operația de simetrie S_n . Grupurile posibile sunt: S_2 (C_i), S_4 , S_6 (C_{3i})
- E. Molecula are $2n$ axe de ordin doi perpendiculare pe axa principală de ordin n . Aceste axe se notează C_2' , C_2'' , etc.

Notăția pentru acest tip de grup este D_n . Grupurile posibile sunt: D_2 (V), D_3 , D_4 , D_5 , D_6 .

F. Molecula are operații de simetrie C_n și σ_d . Grupurile de interes sunt: D_{2d} (V_d), D_{3d} .

G. Molecula are operații de simetrie C_n , σ_d și σ_h . Grupurile posibile sunt: D_{2h} , D_{3h} , D_{4h} , D_{3h} , D_{6h} .

Un număr de grupuri din cele de mai sus pot fi exprimate ca o combinație de alte grupuri de simetrie și inversia i :

$$C_{4h} = C_4 \times i$$

$$D_{2h} = D_2 \times i$$

$$C_{6h} = C_6 \times i$$

$$D_{4h} = D_4 \times i$$

$$S_6 = C_3 \times i$$

$$D_{6h} = D_6 \times i$$

$$D_{3d} = D_3 \times i$$

II. Grupurile de simetrie mai înaltă

Acestea sunt grupuri ale unor molecule care ^{nu} au o axă unică de simetrie de ordinul maxim dar care au mai mult decât o axă de ordin n , unde $n > 2$. Grupurile de interes sunt:

T – grupul operațiilor unui tetraedru regulat

O – grupul operațiilor unui cub sau octaedru regulat $O_h = O \times i$

Td- grupul de simetrie al moleculei CH_4 - tetraedric.

III. Grupuri cu operații de simetrie C_∞

$C_{\infty v}$ – grupul de simetrie al moleculei biatomice heteronucleare

$D_{\infty h}$ - grupul de simetrie al moleculei biatomice homonucleare.

Caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupurilor care se produc cel mai frecvent sunt numere întregi.

Pentru anumite grupuri de joasă simetrie, în particular grupuri C_n , apar caractere complexe.

Când se produc acestea, reprezentările ireductibile pot fi luate perechi, caracterele unui membru al perechii fiind complex conjugatul caracterului corespunzător celuilalt.

O astfel de pereche de reprezentări este echivalentă cu o reprezentare dublu degenerată. În acest caz relația de ortogonalitate se va scrie:

$$\sum_R (\chi^j(R))^* \chi^i(R) = h \delta_{ij}$$

De asemenea, amintim că dacă, de exemplu, $\omega = e^{2\pi i/6}$, atunci:

$$1 + \omega + \omega^2 + \omega^3 + \omega^4 + \omega^5 = 0$$

Reprezentările nedegenerate sunt notate cu literele A și B pentru reprezentarea simetrică și cea antisimetrică, respectiv, cu privire la rotirea în jurul unei axe principale de simetrie.

Reprezentările dublu degenerate sunt notate cu E iar cele triplu degenerate cu T.

Reprezentările notate cu A_{1g} și A_{1u} , etc sunt simetrice (g) și antisimetrice (u) față de inversie.

În tabela 5 sunt prezentate exemple de molecule care aparțin diverselor grupuri de simetrie.

Tabela 5

$D_{\infty h}$: H_2 , O_2 , C_2H_2 , CO_2 , CS_2 , $HgCl_2$, C_2H_2

$C_{\infty v}$: CO , HCl , HCN , OCS , $ClCN$

C_{2v} : H_2O , SO_2 , H_2S , $cis-C_2H_2Cl$

C_{3v} : NH_3 , PCl_3 , CH_3Cl

C_{2h} : $trans-C_2H_2Cl$

D_{6h} : C_6H_6

Td : CH_4

Oh : SF_6

CAPITOLUL 2

FUNDAMENTELE SPECTROSCOPIEI MOLECULARE

O moleculă este, de obicei, definită ca un grup stabil de atomi care sunt legați prin forțele de valență. Într-un sens mai larg noțiunea de moleculă se poate atribui oricărui sistem de nucleii și electroni, stabil sau nu.

2.1 Separarea mișcărilor electronică și nucleară

Dacă privim problema mișcării sistemului de mai sus din punct de vedere clasic, datorită maselor mari ale nucleilor în comparație cu masa electronului, electronii se vor mișca cu viteze mult mai mari decât nucleii astfel că, în primă aproximație, mișcarea electronilor se va petrece ca și când nucleii ar fi fișii în spațiu.

Aceeași aproximație se face în mecanica cuantică prin presupunerea că funcția proprie Ψ pentru întregul sistem poate fi scrisă ca un produs de doi factori Ψ_n și Ψ_e , unde Ψ_n implică numai coordonatele nucleilor, iar Ψ_e este o funcție proprie în coordonatele electronilor găsită prin rezolvarea ecuației Schrödinger cu presupunerea că nucleii sunt fișii în spațiu. În acest fel, coordonatele nucleilor vor intra în expresia funcției de undă Ψ_e doar ca parametrii.

Operatorul hamiltonian exact se va scrie astfel:

$$H = -\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (1)$$

unde primul termen reprezintă energia cinetică a nucleilor, al doilea energia cinetică a electronilor iar V_{nn} , V_{ne} și V_{ee} contribuțiile la energia potențială a interacțiilor nucleare, nuclear-electronice și electronice, respectiv.

Dacă presupunem nucleii fixe în spațiu, hamiltonianul pentru electroni va fi:

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ne} + V_{ee} \quad (2)$$

Dacă notăm prin H_n termenii rămași în (1) vom avea:

$$H_n = -\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a + V_{nn} \quad (3)$$

și
$$H = H_n + H_e \quad (4)$$

Definim Ψ_e ca funcția care satisface ecuația:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5)$$

unde E_e este energia electronică.

Dacă scriem acum funcția de undă pentru sistemul întreg, presupunând că $\Psi = \Psi_n \Psi_e$ unde Ψ_n este funcție doar de coordonatele nucleilor, vom avea:

$$H \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n \quad (6)$$

sau

$$-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \Psi_e \Psi_n - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \Psi_e \Psi_n + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \Psi_n \Psi_e = E \Psi_e \Psi_n \quad (7)$$

Ținând seama că:

$$\Delta_a \Psi_e \Psi_n = \Psi_e \Delta_a \Psi_n + 2 \nabla_a \Psi_e \nabla_a \Psi_n + \Psi_n \Delta_a \Psi_e$$

$$\Delta_i \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \Delta_i \Psi_e$$

relația (7) devine:

$$\left\{ -\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a \psi_e \nabla_a \psi_n - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \psi_n \Delta_a \psi_e \right\} + \psi_e \sum_a -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \psi_n + \psi_n \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \psi_e + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \psi_e \psi_n = E \psi_e \psi_n \quad (8)$$

Dacă neglijăm termenii din acolade, relația (8) se reduce la:

$$\frac{\psi_e}{\psi_n} \sum_a -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \psi_n + \left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \psi_e + (V_{ne} + V_{ee}) \psi_e \right] - E \psi_e + V_{nn} \psi_e = 0 \quad (9)$$

sau ținând seama de (2) și (5),

$$\sum_a -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \psi_n + V_{nn} \psi_n + E_e \psi_n - E \psi_n = 0 \quad (10)$$

care, ținând seama de (3) este echivalent cu:

$$(H_n + E_e) \psi_n = E \psi_n \quad (11)$$

Observăm că, în aproximația făcută, hamiltonianul pentru mișcarea nucleilor este acela în care energia electronică, care este funcție de distanțele internucleare primate ca parametrii, devine o parte a energiei potențiale a nucleilor.

Pentru ca ecuația (11) să fie corectă, termenii din acoladă în relația (8) trebuie să fie mici în comparație cu termenul ce reprezintă energia cinetică a nucleilor. Aceștia pot fi tratați ca perturbație și vor conduce la termenii de interacție ai mișcărilor electronice și nucleare.

În cele ce urmează vom susținea restricția ca nucleii să rămână în poziții fixe și vom considera funcțiile de undă și nivelele de energie pentru molecule reale

în care nucleii se pot mișca unul față de altul sau relativ la un set de axe fixe în spațiu.

Pentru o moleculă biatomică nivelele de energie electronică sunt date de soluția ecuației:

$$[H_0 - E_0(r)]\Psi = 0 \quad (12)$$

unde energia electronică $E_0(r)$ este funcție de distanța internucleară r , poziția stabilă pentru nucleii fiind cea care minimizează $E_0(r)$.

Vom utiliza sistemul de coordonate din fig. 2. Fie x' , y' și z' axele

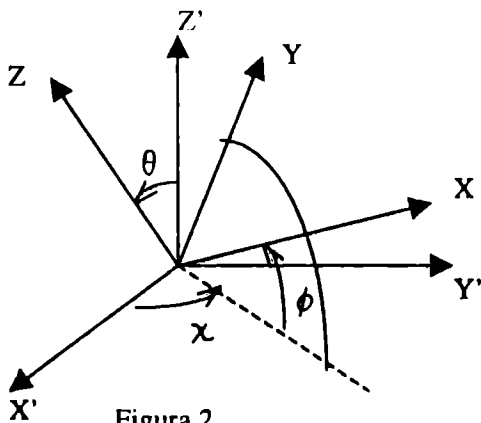


Figura 2

sistemului de coordonate rectangulare fix în spațiu, și x, y, z axele unui sistem similar, cu aceeași origine, care se deplasează, a cărei orientare este dată de unghiurile Euler θ , χ , ϕ . Funcția completă Ψ se poate scrie ca

$$\Psi = F(x, y, z, r)R(r)U(\theta, \chi) \quad (13)$$

unde $F(x, y, z, r)$, $R(r)$ și $U(\theta, \chi)$ sunt funcțiile de undă electronică, vibrațională și rotațională, respectiv; vom vedea că energiile rotaționale și electronice intră în ecuația vibrațională ca energii potențiale efective.

Componentele funcției de undă satisfac ecuațiile:

$$\{H_0(x, y, z, r) - E_0(r)\}F(x, y, z, r) = 0 \quad (14)$$

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + E - E_0(r) - E'(r) \right\} R(r) = 0 \quad (15)$$

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - i\lambda \cos \theta \right)^2 + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E'(r) \right\} U(\theta, \chi) = 0 \quad (16)$$

În aceste ecuații E este energia totală a sistemului, μ masa redusă a sistemului iar λh este momentul unghiular în jurul axei z asociat cu funcția de undă electronică $F(x,y,z,r)$.

Vom studia stările posibile ale sistemului și proprietățile de simetrie ale acestor stări mai înainte de a considera nivelele energetice.

Ecuația (14) este ecuația pentru energia electronică ce va fi discutată în capitolul 4. Funcțiile de undă electronice $F(x,y,z,r)$ au proprietățile de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$ sau $C_{\infty v}$ după cum nucleii sunt identici sau diferiți.

Funcția de undă vibrațională $R(r)$ depinde doar de distanța dintre cei doi nuclei și astfel aparține reprezentării total simetrice.

Funcția de undă totală va avea proprietățile de simetrie ale produsului $F(x,y,z,r)U(\theta, \chi)$.

Pentru a discuta natura soluțiilor ecuației (5), vom considera mai întâi ecuația de undă pentru un giroscop simetric adică un corp rigid cu simetrie de rotație în jurul unei axe. Utilizând sistemul de axe din fig. 2, cu axa de simetrie z a corpului, ecuația de undă va fi:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \chi^2} + \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{A}{C} \right) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} - \frac{2 \cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \chi \partial \varphi} + \frac{8\pi^2 A}{h^2} E \Psi = 0 \quad (17)$$

unde C este momentul de inerție față de axa z , iar A momentul de inerție față de o axă perpendiculară.

Dacă scriem $\Psi = \Theta(\theta) e^{iK\varphi} e^{iM\chi}$, vom obține ecuația:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \left\{ \frac{M^2}{\sin^2 \theta} + \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{A}{C} \right) K^2 - \frac{2 \cos \theta}{\sin^2 \theta} KM - \frac{8\pi^2 A}{h^2} E \right\} \Theta = 0 \quad (18)$$

Pentru cazul special în care $K=0$, ecuația (18) se reduce la :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \left\{ \frac{M^2}{\sin^2 \theta} - \frac{8\pi^2 A}{h^2} E \right\} \Theta = 0 \quad (19)$$

Dacă în ecuația (19) înlocuim expresia $8\pi^2 AE/h^2$ prin $J(J+1)$ avem:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \left\{ \frac{M^2}{\sin^2 \theta} + J(J+1) \right\} \Theta = 0 \quad (20)$$

Ecuația (20) are soluții doar pentru valori întregi ale lui J , $J \geq |M|$ și anume funcțiile asociate polinoamelor Legendre de grad J și ordin $|M|$ [7]:

$$\Theta_{J,M} = P_J^{|M|}(\cos \theta) \quad (21)$$

Pentru nivelele de energie obținem:

$$E_{J,M} = \frac{\hbar^2}{2A} J(J+1) \quad (22)$$

Pentru $K \neq 0$ soluțiile ecuației (18) sunt mai complicate. Nivelele de energie vor fi:

$$E_{J,K,M} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{J(J+1)}{A} + K^2 \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) \right\} \quad (23)$$

unde $J \geq |K|$ iar $\Theta_{J,K,M}$ au proprietatea următoare:

$$\Theta_{J,K,M}(\pi - \theta) = (-1)^{J-K-M} \Theta_{J,-K,M}(\theta) \quad (24)$$

În ceea ce privește ecuația (16) dacă scriem $u(\theta, \chi) = \Theta'(\theta) e^{iM\chi}$ vom obține:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta'}{d\theta} \right) - \left\{ \frac{M^2}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \lambda^2 - \frac{2 \cos \theta}{\sin^2 \theta} M\lambda - \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} E' \right\} \Theta' = 0 \quad (25)$$

Ecuția (25) devine identică cu (18) dacă înlocuim K prin λ , A prin μr^2 iar $1/C=0$ astfel că $\Theta'(\theta)=\Theta_{J,K,M}(\theta)$.

2.2 Proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă

Dacă toate particulele sistemului sunt subiectul unei operații de inversie (față de originea sistemului de coordonate) la care operatorul hamiltonian este invariant, funcția de undă completă trebuie fie să rămână neschimbată, fie să își schimbe semnul.

Inversia este echivalentă cu o rotire cu 180° în jurul unei axe perpendiculare pe axa z , de exemplu axa y (fig. 2) urmată de o reflexie în planul xz . Unghiurile se vor schimba astfel:

$$\Theta'=\pi-\theta; \quad \varphi'=2\pi-\varphi; \quad \chi'=\pi+\chi$$

Am folosit indicele superior \bar{t} pentru unghiurile transformate.

Dacă $\Psi'=\Psi$, se spune că funcția de undă e pozitivă, dacă $\Psi'=-\Psi$, funcția de undă este negativă.

Rotirea în jurul lui y nu schimbă funcția de undă electronică întrucât lasă pozițiile relative ale electronilor și nucleilor neschimbate. Stările care sunt invariante la rotirea în jurul unei axe de simetrie (axa moleculei) sunt numite stări Σ .

Pentru molecula biatomică, conceptul analog lui L în simetria sferică și Γ_n în simetria cubică este Λ , un număr pozitiv sau zero. Unei valori date L îi corespund toate valorile $\Lambda=0, 1, 2\dots L$ ($\Lambda=0$ este un nivel nedegenerat în timp ce toate celelalte sunt dublu degenerate). Notăția spectroscopică este:

$$\Lambda=0, 1, 2, 3, 4, 5$$

$$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$$

$$\Sigma \Pi \Delta \Phi \Gamma \text{H}$$

Pentru orbitali, \underline{l} sau γ_n se înlocuiește cu λ (orbitali σ pentru $\lambda=0$, π pentru $\lambda=2$, δ pentru $\lambda=2\dots$)

Reflexia în planul xz e echivalentă cu o operație σ_v .

Stările Σ^+ sunt neschimbate de operația σ_v ; pentru stările Σ^- operația σ_v schimbă semnul funcției de undă. Pentru stările Σ vom avea, deci, rezultatul $(\Sigma^+)^l = \Sigma^+$, $(\Sigma^-)^l = -\Sigma^-$

Pentru $\lambda \neq 0$ avem stări dublu degenerate Π , Δ , etc. Pentru aceste stări funcția de undă electronică $F_{\pm\lambda}$ va fi de forma $F_{\pm\lambda} = f_{\pm\lambda} e^{\pm i\lambda\varphi}$ unde $f_{\pm\lambda}$ e o funcție independentă de φ .

Deoarece $e^{\pm i\lambda(2\pi-\varphi)} = e^{\mp i\lambda\varphi}$ putem scrie că: $F_{+\lambda}^l = F_{-\lambda}$; $F_{-\lambda}^l = F_{+\lambda}$.

Din (24) vedem că: $\Theta_{J,\lambda,M}^l = (-1)^{J-\lambda-M} \Theta_{J,-\lambda,M}$.

Deoarece $e^{iM(\pi+\lambda)} = (-1)^M e^{iM\lambda}$ vom avea: $U_{J,\lambda,M}^l = (-1)^{J-\lambda} U_{J,-\lambda,M}$.

Funcția de undă completă se va transforma ca produsul FU .

Pentru $\lambda=0$ vom avea următoarele soluții: dacă starea electronică e Σ^+ , atunci $\Psi^l = (-1)^J \Psi$ astfel că o stare de rotație e pozitivă pentru J par și negativă pentru J impar; dacă starea electronică e Σ^- , atunci $\Psi^l = (-1)^{J+1} \Psi$ astfel că o stare de rotație e negativă pentru J par și pozitivă pentru J impar.

Dacă $\lambda \neq 0$ se pot forma două combinații lineare de funcții astfel că $\Psi_1^l = \Psi_1$, $\Psi_2^l = -\Psi_2$. Acestea sunt:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= U_{J,\lambda,M} f_{+\lambda} e^{i\lambda\varphi} + (-1)^{J-\lambda} U_{J,-\lambda,M} f_{-\lambda} e^{-i\lambda\varphi} \\ \Psi_2 &= U_{J,\lambda,M} f_{+\lambda} e^{i\lambda\varphi} - (-1)^{J-\lambda} U_{J,-\lambda,M} f_{-\lambda} e^{-i\lambda\varphi} \end{aligned} \quad (26)$$

Astfel, pentru $\lambda \neq 0$ vor fi câte o stare pozitivă și una negativă pentru fiecare J .

Caracterul pozitiv sau negativ al funcției de undă e independent de natura nucleilor. Pentru nucleii identici avem în plus proprietatea de g (gerade) sau u (ungerade). Deoarece interschimbarea nucleilor nu afectează hamiltonianul, funcția de undă totală sau rămâne neschimbată sau schimbă de semn când nucleii

sunt interschimbați. Funcțiile de undă care rămân neschimbate se numesc simetrice în nucleii; cele care schimbă semnul se numesc antisimetrice în nucleii. Interschimbarea nucleilor este echivalentă cu o inversie a tuturor particulelor prin origine, urmată de o inversie numai a electronilor. Sub prima operație funcția de undă va avea caracter pozitiv sau negativ; sub a doua se va transforma în acord cu proprietatea g sau u a funcției de undă electronice. Avem următoarele relații: pentru molecule în stări g, termenii pozitivi sunt simetrici în nucleii, termenii negativi sunt antisimetrice în nucleii; pentru molecule în stări u, termenii pozitivi sunt antisimetrice în nucleii, termenii negativi sunt simetrici în nucleii.

În tabelele 5 și 6 sunt date proprietățile de simetrie ale diverselor stări permise pentru molecule biatomice. Proprietatea pozitiv și negativ este desemnată prin + și - iar proprietatea simetric- antisimetric prin g și a.

Tabela 5 Simetria stărilor de rotație pentru molecule biatomice homonucleare

J	0	1	2	3	4
Σ_g^+	+ s	- a	+ s	- a	+ s
Σ_u^+	+ a	- s	+ a	- s	+ a
Σ_g^-	- a	+ s	- a	+ s	- a
Σ_u^-	- s	+ a	- s	+ a	- s
Π_g		+ - s a	+ - s a	+ - s a	+ - s a
Π_u		+ - a s	+ - a s	+ - a s	+ - a s
Δ_g			+ - s a	+ - s a	+ - s a
Δ_u			+ - a s	+ - a s	+ - a s

Tabela 6 Simetria stărilor de rotație pentru molecule biatomice heteronucleare

J	0	1	2	3	4
Σ^+	+	-	+	-	+
Σ^-	-	+	-	+	-
Π		+ -	+ -	+ -	+ -
Δ			+ -	+ -	+ -

2.3 Reguli de selecție pentru tranzițiile optice

După cum am mai arătat, o tranziție dipolar electrică între stări Ψ_1 și Ψ_2 este posibilă doar dacă integrala $\int \Psi_1^* x' \Psi_2 d\tau$ este diferită de zero (x' reprezentând x' sau y' sau z'). [6]

Ecuțiile de transformare între x, y, z și x', y', z' sunt:

$$x' = x(\cos\varphi\cos\chi - \cos\theta\sin\varphi\sin\chi) - y(\sin\varphi\cos\chi + \cos\theta\cos\varphi\sin\chi) + z\sin\theta\sin\chi$$

$$y' = x(\cos\varphi\sin\chi + \cos\theta\sin\varphi\cos\chi) - y(\sin\varphi\cos\chi - \cos\theta\cos\varphi\cos\chi) - z\sin\theta\cos\chi$$

$$z' = z\sin\theta\sin\varphi + y\sin\theta\cos\varphi + z\cos\theta$$

Integrala de mai sus se va scrie sub forma unui produs de integrale, una implicând funcțiile $F_{\pm\lambda}$, $R(r)$ și coordonatele x sau y sau z , alta implicând funcțiile $U_{J,\lambda,M}(\theta,\chi)e^{\pm i\lambda\varphi}$ și coordonatele unghiulare θ, χ, φ . Deoarece $R(r)$ este total simetrică, prima integrală va fi diferită de zero dacă produsul funcțiilor de undă electronice se va transforma sub operațiile grupului ca și coordonatele x (sau y , sau z).

Să considerăm mai întâi tranzițiile între stări Σ . Pentru molecule cu nuclei diferiți (grup $C_{\infty v}$) produsele directe posibile sunt:

$$\Sigma^+ \Sigma^+ = \Sigma^+$$

$$\Sigma^- \Sigma^- = \Sigma^+$$

$$\Sigma^+ \Sigma^- = \Sigma^-$$

Singura coordonată după care poate avea loc o tranziție optică este z care aparține reprezentării Σ^+ . Tranzițiile posibile sunt deci:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \quad \text{și} \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

Pentru moleculele cu nuclee identici, (grup $D_{\infty h}$) raționând în același mod, singurele tranziții posibile sunt numai după z, următoarele:

$$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+ \quad \text{și} \quad \Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$$

Integralele peste funcțiile unghiulare asociate cu integralele după z sunt aceleași ca și cele implicate în legile de selecție în cazul atomului de hidrogen [6] și, deci, regulile vor fi:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Dacă una sau mai multe stări au $\lambda \neq 0$, integralele unghiulare dau următoarele reguli: după x, y: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta \lambda = \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$; după z: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta \lambda = 0$, $\Delta M = 0, \pm 1$. Aceste restricții, plus regulile de selecție $+ \leftrightarrow -$, $s \leftrightarrow s$, $a \leftrightarrow a$ sunt suficiente pentru a determina tranzițiile permise reprezentate în tabela 7.

Tabela 7 Tranzițiile permise în molecula biatomică

$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$
$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$
$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$
$\Pi \leftrightarrow \Sigma^+$	$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_g^+ \quad \Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$
$\Pi \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^- \quad \Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$
$\Pi \leftrightarrow \Pi$	$\Pi_g \leftrightarrow \Pi_u$
$\Delta \leftrightarrow \Pi$	$\Pi_g \leftrightarrow \Delta_u \quad \Pi_u \leftrightarrow \Delta_g$
$\Delta \leftrightarrow \Delta$	$\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$

De notat este faptul că, pentru molecule homonucleare, orice tranziție permisă necesită un schimb în starea electronică; cu alte cuvinte spectrele de rotație pură sau rotație- vibrație sunt interzise.

În aceste considerații nu am inclus efectele spinului electronic. Pentru molecule, ca și pentru atomi, legea de selecție rămâne $\Delta S=0$.

Tabelele 5 și 6 sunt valabile numai pentru stările de singlet care sunt cele mai importante. [2]

2.4 Nivelele de energie de rotație și de vibrație pentru molecula biatomică

Funcția de undă radială $R(r)$ satisface ecuația:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + E - E_0(r) - E'(r) \right\} R(r) = 0 \quad (27)$$

unde E este energia totală, $E_0(r)$ energia electronică și $E'(r)$ soluția ecuației (15) care este în acord cu (23) și (25):

$$E'(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left\{ J(J+1) - \lambda^2 \right\} \quad (28)$$

Energia electronică $E_0(r)$ are următoarea comportare calitativă: pentru $r \rightarrow \infty$, $E_0=0$ corespunzând disocierii moleculei. Pentru o anumită valoare $r=r_e$, distanța de echilibru, energia electronică are o valoare minimă $E_0(r_e)$. Pentru $r \rightarrow 0$, $E_0(r) \rightarrow \infty$.

În ceea ce privește forma în jurul lui $E_0(r)$, ea poate fi exprimată printr-o serie Taylor în jurul poziției $r=r_0$ astfel:

$$E_0(r) = E_0(r_e) + (r - r_e) \left(\frac{\partial E_0(r)}{\partial r} \right)_{r=r_e} + \frac{(r - r_e)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 E_0(r)}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} + \dots (29)$$

Deoarece $r=r_e$ este o poziție de echilibru

$$\left(\frac{\partial E_0(r)}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0$$

Ecuatia (27) poate fi scrisă ca:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ -\frac{A}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (\epsilon - V(r)) \right\} R = 0 \quad (30)$$

unde am notat:

$$\epsilon = E - E_0(r_0) \quad V(r) = E_0(r) - E_0(r_0) \quad A = J(J+1) - \lambda^2$$

Funcția $V(r)$ acționează ca o energie potențială; originea acestei energii este astfel aleasă că $V(r)=0$ pentru $r=r_e$. Energia ϵ reprezintă energia de vibrație și de rotație a moleculei.

În primă aproximație se poate scrie:

$$V(r) = \frac{1}{2} (r - r_e)^2 \left(\frac{\partial^2 E_0(r)}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (31)$$

În această aproximație, curba energiei potențiale este aceea a unui oscilator armonic.

Dacă notăm $R(r) = (1/r)S(r)$, ecuația pentru S va fi aceeași ca pentru problema oscilatorului armonic. Soluțiile sunt:

$$S_n(x) = \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^n n!} \right\}^{3/2} e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} H_n(\sqrt{\alpha} x) \quad (32)$$

unde $\alpha = \mu v_e / \hbar$, $v_e = (1/2\pi) \sqrt{k/\mu}$

Nivelele de energie sunt: $\epsilon_{n=(n+1/2)h v_e}$.

Corecția de ordin 1 la energie va fi: [7]

$$\epsilon_n' = B_n' A, \quad B_n' = B_e' - \alpha_e' \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad B_e' = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}; \quad \alpha_e' = -\frac{6B_e'}{h v_e} \quad (33)$$

Corecția de ordin doi va fi: [7]

$$\epsilon_n'' = -\frac{2B_e'^2 A^2}{4\pi^2 \nu_e'^2 r_e'^2} = -D' A^2, \quad D' = \frac{4B_e'^2}{h^2 \nu_e'^2} \quad (34)$$

Coeficientul A în expresia energiei este

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \right)$$

Pentru oscilatorul armonic $(1/r^2) > 1/r_e'^2$ astfel că α_e' este negativ. Curba realei energii potențiale este mai aplatizată în direcția cu r mare decât în cealaltă direcție astfel încât $(1/r^2) < 1/r_e'^2$ iar $\alpha_e' > 0$ pentru o moleculă reală.

Energia de vibrație- rotație, care este funcție de A sau, deoarece λ e, de obicei, zero, de $J(J+1)$ se scrie prin analogie cu rezultatele precedente:

$$E_{\text{rot}}/hc = B_n J(J+1) - D_n [J(J+1)]^2 \quad (35)$$

unde

$$B_n = B_e - \alpha_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad B_e = \frac{\hbar}{2\mu c r_e'^2} = \frac{\hbar}{2c I_e} \quad D_n = D_e + \beta_e \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Dacă molecula este într-o stare vibrațională $n=0$, momentul de inerție efectiv poate fi găsit din ecuația $B_0 = B_e - 1/2\alpha_e$.

În general, α_e va fi pozitiv; atunci, $B_0 < B_e$ și astfel $r_0 > r_e$ ceea ce înseamnă că media lui r la energia vibrațională pentru $n=0$ este mai mare decât r_e .

De exemplu, în HCl cu $B_e = 10,59$ și $\alpha_e = 0,30$ obținem $r_e = 1,2747 \text{ \AA}$ și $r_0 = 1,2839 \text{ \AA}$. [5]

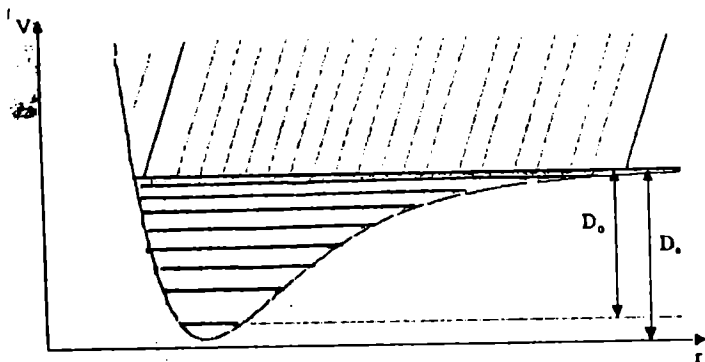
Mărimile α_e , D_e , β_e vor fi în general mult mai mici în comparație cu B_e ; forma lor analitică exactă depinde de forma curbei de energie potențială.

Presupunerea unei curbe de potențial ca pentru un oscilator armonic nu este corectă pentru o moleculă reală. Vom include termeni adiționali în expresia (29) pentru energia potențială.

Morse* a scris pentru energia potențială următoarea expresie cu o formă calitativă corectă:

$$V(r)=D_e[1-e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (36)$$

Constanta D_e (a nu se confunda cu constanta utilizată mai sus) este egală cu adâncimea curbei energiei potențiale la $r=r_e$. (fig. 3)



Utilizând expresia (36) pentru $V(r)$ soluțiile ecuației radiale în $S(r)$ vor fi polinoamele Laguerre $L_{n+l}^{2l+1}(r)$. [6]

$$\text{iar } \epsilon_{\text{vibr}}/hc = \omega_e(n+1/2) - \chi_e\omega_e(n+1/2)^2 \quad (37)$$

unde:

$$\omega_e = \frac{a}{\pi c} \sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} \quad \chi_e = \frac{hc}{4D_e} \omega_e$$

χ_e fiind constanta de anarmonicitate.

În acord cu (37) și (35) vom obține pentru nivelele de energie de vibrație- rotație expresia:

$$\frac{\epsilon_{vr}}{hc} = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + B_n J(J+1) - D_n [J(J+1)]^2 \quad (38)$$

De exemplu, energia nivelelor moleculei HCl (în starea electronică fundamentală) este foarte corect redată de ecuația:

* P. Morse, Phys. Rev., 34, 57 (1929)

$$\epsilon/hc = 2988,95(n+1/2) - 51,65(n+1/2)^2 + [10,5909 - 0,3019(n+1/2)]J(J+1) - 0,0004[J(J+1)]^2$$

Valorile constantelor D_e și a se pot determina din valorile experimentale ω_e și $\chi_e\omega_e$; cu toate acestea valorile energiei de disociere $D_0 = D_e - 1/2h\nu_e$ determinate astfel vor fi diferite de valorile determinate prin metode mai directe.

Tranzițiile între nivelele de energie (38) sunt permise pentru $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ dar valorile integralelor radiale reprezentând aceste tranziții vor fi din ce în ce mai mici pe măsură ce Δn crește. [8]

Dacă spectrul de absorbție în infraroșul apropiat se obține cu un aparat spectral cu dispersie slabă, se observă o singură "linie" intensă – numită bandă fundamentală – corespunzătoare tranziției $0 \rightarrow 1$, urmată de o a doua $0 \rightarrow 2$, la o frecvență aproximativ dublă față de prima, mult mai slabă decât aceasta, apoi de o a treia $0 \rightarrow 3$ la o frecvență aproape triplă față de prima, a patra, a cincea etc... într-o scară armonică. În figura 4 este prezentată schematic structura spectrului pentru HCl. Lungimea liniilor verticale reprezintă intensitatea benzilor dar descreșterea netă în intensitate de la o componentă la alta este aproximativ de 5 ori mai mare decât cea indicată pe figură.

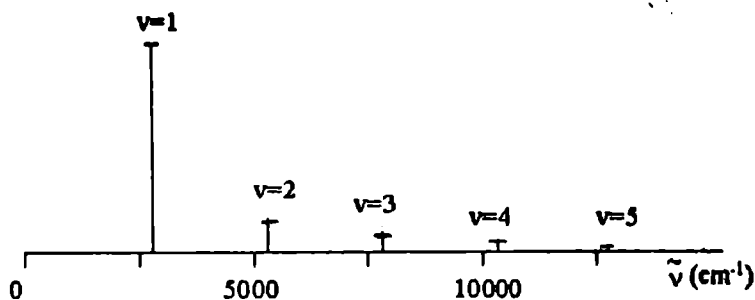


Fig. 4

CAPITOLUL 3

SPECTRELE DE VIBRAȚIE ALE MOLECULELOR

3.1 Natura vibrațiilor normale

Pentru a descrie mișcarea nucleilor într-o moleculă poliatomică putem alege coordonatele carteziene x_k, y_k, z_k ale fiecărui nucleu k relativ la un sistem fix de coordonate. Astfel, dacă vor exista N nuclee, vom avea $3N$ coordonate pentru a descrie mișcarea lor, deci vor fi $3N$ grade de libertate.

Pentru a studia numai mișcarea de vibrație a sistemului, vom exclude mișcarea lui de translație, ca un întreg, care este descrisă complet de cele 3 coordonate ale centrului de masă. În acest fel numărul de coordonate suficiente pentru a fixa pozițiile relative ale celor N nuclee față de centrul de masă va fi

$3N-3$. Mișcarea față de centrul de masă include însă și o rotire a sistemului în ansamblu (considerat ca rigid). Rotirea, adică orientarea sistemului în spațiu este descrisă, în general, de 3 coordonate. Astfel $3N-6$ coordonate vor rămâne să descrie mișcarea relativă a nucleilor cu o orientare fixă a sistemului ca întreg, adică mișcarea vibrațională; vom avea deci $3N-6$ grade de libertate de vibrație.

Pentru moleculele lineare pentru a fixa orientarea sistemului este nevoie doar de două coordonate și deci vom avea, în aceste caz, $3N-5$ grade de libertate de vibrație.

După cum vom vedea, în continuare, numărul gradelor de libertate de vibrație va fi egal cu numărul frecvențelor fundamentale de vibrație ale moleculei sau numărul modurilor "normale" de vibrație.

Înțelegând prin vibrație oscilațiile unui sistem atunci când este ușor perturbat din poziția de echilibru stabil, nici o coordonată nu va diferi mult de valoarea pe care o avea în poziția de echilibru a sistemului. E convenabil să alegem un sistem de coordonate astfel ca toate coordonatele să aibă valoarea zero la poziția de echilibru.

Dacă exprimăm coordonatele fiecărei particule (nucleu) printr-un set de coordonate rectangulare cu originea în poziția de echilibru a particulei, energia cinetică a sistemului va fi:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 \quad (1)$$

În coordonate generalizate q_i , energia cinetică va avea expresia:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij} \frac{dq_i}{dt} \frac{dq_j}{dt} \quad (2)$$

unde a_{ij} sunt funcții de q_i dar, pentru oscilații mici putem considera $a_{ij} = \text{const.}$, cu valoarea corespunzătoare poziției de echilibru.

Energia potențială se poate dezvolta în serie Taylor în q în jurul punctului de echilibru:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o q_i + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots \quad (3)$$

Termenul constant V_0 e arbitrar și pentru simplificare îl vom lua zero. Deoarece la punctul de echilibru ($q_i=0$) V are un minim: $(\partial V / \partial q_i)_o = 0$.

Notând constanta $(\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_o$ prin b_{ij} vom avea pentru V expresia aproximativă:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j b_{ij} q_i q_j \quad (4)$$

Ecuțiile Lagrange pentru sistem vor fi:

$$\sum_j a_{ij} \frac{d^2 q_j}{dt^2} + \sum_j b_{ij} q_j = 0 \quad (5)$$

Dacă sistemul are F grade de libertate, vor fi F ecuații diferențiale de tip (5) pentru $i=1, 2, \dots, F$.

Pentru a rezolva aceste ecuații să încercăm să găsim un set de constante c_i astfel că dacă fiecare ecuație e înmulțită cu c_i , iar rezultatele se adună, noua ecuație va fi de forma:

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + \lambda Q = 0 \quad (6)$$

unde Q este o expresie de forma:

$$Q = \sum_j h_j q_j \quad (7)$$

Ecuațiile care trebuie satisfăcute pentru a obține acest rezultat sunt:

$$\sum_i c_i a_{ij} = \frac{1}{\lambda} \sum_i c_i b_{ij} = h_j \quad (8)$$

Ecuațiile date de semnul egalizator din stânga sunt suficiente pentru a da termenii c_i ; celelalte vor da termenii h_j .

Dacă scriem ecuația din stânga sub forma:

$$\sum_i (\lambda a_{ij} - b_{ij}) c_i = 0 \quad (9)$$

Valorile lui c_i vor fi diferite de zero numai dacă determinantul coeficienților este zero, adică:

$$|\lambda a_{ij} - b_{ij}| = 0 \quad (10)$$

Această ecuație poate fi satisfăcută pentru anumite valori λ . Fie λ_1 o rădăcină din cele F ale ecuației. Atunci ecuațiile:

$$\sum_i \lambda_1 (a_{ij} - b_{ij}) c_i = 0 \quad (11)$$

vor da un set de soluții pentru c_i diferit de zero.

Dacă c_i e determinat, h_j este fixat de ecuația (8). Să notăm prin h_1^1 și corespunzătorul Q prin Q_1 .

În același mod ficare rădăcină a lui (10) dă un set de h_i care determină un Q , astfel că se ajunge la un set de F valori Q , ficare satisfăcând ecuația:

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \lambda_i Q_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, F) \quad (12)$$

Dacă privim Q -urile ca un set de coordonate, aceste ecuații sunt ecuațiile Lagrange în aceste noi coordonate. Datorită formei simple a acestor ecuații, Q sunt cunoscute ca coordonate normale ale sistemului.

În termenii coordonatelor normale, energiile cinetică și potențială au o formă simplă:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (13)$$

Dacă echilibrul este stabil, atunci toate λ_i ($\lambda_i = d^2 V / dQ_i^2$) sunt reale și pozitive.

Dar, pentru λ pozitiv soluția ecuației (12) este:

$$Q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \epsilon_i) \quad (14)$$

unde A_i și ϵ_i sunt constante arbitrare.

Dacă dorim să exprimăm soluția în coordonatele originare, q_i se vor exprima în termeni de Q_i soluționând simultan ecuațiile de definiție a Q_i -urilor. Să presupunem că rezultatul este:

$$q_i = \sum_j g_{ij} Q_j \quad (15)$$

Atunci ecuațiile mișcării sunt:

$$q_i = \sum_j g_{ij} A_j \cos(\sqrt{\lambda_j} t + \epsilon_j) \quad (16)$$

Dacă toate A_j sunt zero cu excepția uneia, atunci fiecare q_i variază sinusoidal cu timpul, fiecare cu aceeași fază. O astfel de mișcare e numită un mod normal de vibrație al sistemului. Corespunzător unui astfel de mod de vibrație există o frecvență dată de $\nu_j = \sqrt{\lambda_j}/2\pi$.

Cea mai generală vibrație a sistemului poate fi privită ca o suprapunere de moduri normale de vibrație cu amplitudini și faze arbitrare.

3.2 Spectrele de vibrație în IR ale moleculelor

În cazul în care moleculele au anumite elemente de simetrie care aparțin unui grup, coordonatele normale se vor transforma în următoarea formă.

Dacă Q_k e nedegenerată, adică nici un alt λ nu e egal cu λ_k , atunci operația de simetrie R acționează asupra lui Q_k astfel că: $RQ_k = \pm Q_k$. Dacă Q_k e degenerat, de exemplu $\lambda_l = \lambda_k$, atunci operația de simetrie îl va schimba pe Q_k într-o combinație lineară de Q_k și Q_l . În general, vom avea:

$$RQ_{ik} = \sum_{l=1}^{f_i} a_{lk} Q_{il}$$

unde suma este peste cele f_i valori ale lui λ pentru care $\lambda_{il} = \lambda_{ik}$.

Coordonatele normale formează baze pentru reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie al moleculei. Dacă formăm o reprezentare reductibilă a grupului pe baza unui set de $3N$ coordonate, și apoi găsim reprezentările ireductibile în care se descompune, vor fi tot atâtea valori distincte pentru λ (cu excepția unei degenerări accidentale) câte reprezentări ireductibile sunt.

Degenerarea unui λ dat, adică, numărul coordonatelor normale care au aceeași valoare a lui λ ca un coeficient în expresia energiei potențiale, va fi egală cu dimensiunea reprezentării ireductibile corespunzătoare.

Utilizând ecuațiile (13) pentru energiile cinetică și potențială ale moleculei, funcția de undă de vibrație va fi:

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2 \right) \Psi = 0 \quad (17)$$

Făcând substituțiile:

$$\Psi = \prod_{i=1}^{3N} \Psi_i(Q_i) \quad E = \sum_{i=1}^{3N} E_i$$

obținem un set de 3N ecuații:

$$\frac{d^2 \Psi_i}{dQ_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E_i - \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \Psi_i = 0 \quad (18)$$

fiecare fiind ecuația pentru un oscilator armonic unidimensional.

Funcția de undă de vibrație va fi:

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}} = e^{-\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i Q_i^2} \prod_i H_{n_i}(\sqrt{\alpha_i} Q_i)$$

unde H_{n_i} este polinomul Hermite de grad n_i în $\sqrt{\alpha_i} Q_i$.

O tranziție de la starea $\Psi_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}}$ la starea $\Psi_{n_1', n_2', \dots, n_{3N}'}$ e posibilă doar dacă:

$$\int \Psi_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}}^* x \Psi_{n_1', n_2', \dots, n_{3N}'} d\tau \neq 0$$

(în cazul general $x=x, y$ sau z).

Dar, această integrală va fi diferită de zero numai dacă produsul

$\Gamma(\Psi_{n_1, \dots, n_{3N}}) \Gamma(\Psi_{n_1', \dots, n_{3N}'})$ va fi identic cu $\Gamma(x)$ (vezi capitolul 1, (13)).

Aceasta este regula generală de selecție pentru tranzițiile de vibrație în moleculele poliatomiche. Pentru frecvențele fundamentale, adică pentru tranzițiile de tipul

$$\Psi_{0_1, 0_2, \dots, 0_{3N}} \rightarrow \Psi_{0_1, 0_2, \dots, 1_i, \dots, 0_{3N}}$$

avem:

$$\Gamma(\Psi_{0_1, 0_2, \dots, 0_{3N}}) = \Gamma_1 \text{ iar } \Gamma(\Psi_{0_1, 0_2, \dots, 1_i, \dots, 0_{3N}}) = \Gamma(Q_i)$$

astfel că legea de selecție pentru apariția fundamentalelor în IR este: frecvența ν_i este infraroșu activă dacă $\Gamma(Q_i)=\Gamma(x), \Gamma(y)$ sau $\Gamma(z)$ unde $\Gamma(Q_i)$ este reprezentarea ireductibilă la care corespunde coordonata normală Q_i .

a) Cazul moleculelor nelineare

Exemplu: Molecula H_2O

Grupul de simetrie al moleculei H_2O este C_{2v} . Tabela de caractere este dată în tabela 8; caracterele reprezentării (Γ_m) generată de posibilele mișcări ale moleculei sunt incluse în tabel. Caracterele acestei reprezentări sunt găsite după cum urmează. Fiecare atom se poate mișca în orice direcție. Ne imaginăm vectori x_i, y_i, z_i atașați fiecărui atom i , acești vectori reprezentând deplasările acestui atom din poziția lui de echilibru și vedem cum acești vectori se transformă sub operațiile grupului. Operația E lasă fiecare vector neschimbat, deci $\chi(E)=9$. Operația C_2 interschimbă atomii de hidrogen (vezi figura 5), astfel că contribuția la $\chi(C_2)$ de la acești atomi e zero.

Pentru atomul de oxigen, $z \rightarrow z, y \rightarrow -y, x \rightarrow -x$ pentru această operație, deci $\chi(C_2)=-1$. σ_v' interschimbă atomii de hidrogen; pentru atomul de oxigen $z \rightarrow z, y \rightarrow y, x \rightarrow -x$ pentru fiecare atom, astfel că $\chi(\sigma_v')=1$. Pentru $\sigma_v, z \rightarrow z, y \rightarrow -y, x \rightarrow x$ pentru fiecare atom, astfel că $\chi(\sigma_v)=3$.

(În figura 5 atomul O este deasupra planului hârtiei, atomii de H sunt în planul hârtiei)

Tabela 8

C_{2v}		E	C_2	σ_v	σ_v'
z	A_1	1	1	1	1
R_z	A_2	1	1	-1	-1
R_y, x	B_1	1	-1	1	-1
R_x, y	B_2	1	-1	-1	1
Γ_m		9	-1	3	1

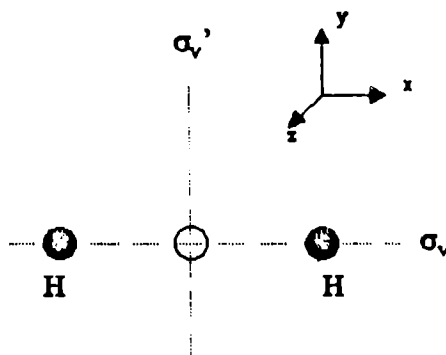


Fig. 5

Descompunând reprezentarea reducibilă în componentele ireductibile vom avea: $\Gamma_m = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$.

O parte din coordonatele normale care aparțin acestor reprezentări ireductibile reprezintă mișcările de translație și rotație. Deoarece, vectorii care reprezintă mișcarea de translație se transformă ca și coordonatele x, y, z , iar vectorii reprezentând mișcarea de rotație se transformă ca R_x, R_y, R_z (vezi tabela 8), vom avea pentru reprezentarea^{ce} aceste mișcări ca baze: $\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$.

Scăzând $\Gamma_{t,r}$ din Γ_m obținem: $\Gamma_{vibr} = 2A_1 + B_1$, reprezentarea care are mișcarea de vibrație ca bază.

Deci vor exista trei frecvențe de vibrație distincte pentru H_2O . Două din coordonatele normale se asociază cu aceste frecvențe aparținând la reprezentarea total simetrică A_1 ; una aparține lui B_1 și această coordonată normală schimbă semnul când atomii de hidrogen sunt interschimbați.

Pentru a găsi coordonatele normale va trebui rezolvată ecuația seculară cu o energie potențială de o anumită formă.

Putem însă, găsi anumite coordonate care să aibă proprietățile cerute de simetrie, prin inspecție: dacă, pentru simplificare, presupunem că masa atomului de oxigen e infinită, un posibil set de coordonate va fi.

$$Q_1' = a'\varphi + b'(r_1 + r_2)$$

$$Q_2' = c'\varphi + d'(r_1 - r_2)$$

$$Q_3' = e'(r_1 - r_2)$$

unde φ e unghiul H-O-H iar r_1 și r_2 distanțele O-H.

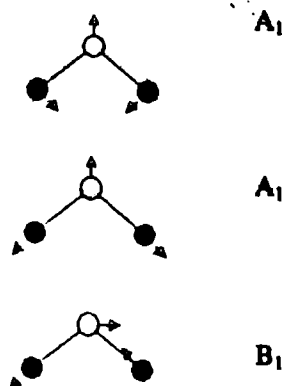


Figura 6

Cu aceste coordonate, soluția determinantului secular va conduce la combinații lineare potrivite de Q_1' și Q_2' care sunt coordonatele normale reale.

Se găsește, astfel, că una din coordonatele aparținând lui A_1 reprezintă (aproximativ) o întindere ("stretching") a legăturii O-H; cealaltă aparținând lui A_1 reprezintă o deformare ("bending") a legăturii O-H.

Coordonatele normale sunt, astfel, aproximativ:

$$Q_1 = a\varphi \qquad Q_2 = b(r_1 + r_2) \qquad Q_3 = c(r_1 - r_2)$$

Modurile de vibrație asociate cu aceste coordonate normale sunt ilustrate în figura 6. Calculele riguroase care implică soluția determinantului secular sunt foarte dificile și se fac numai în scopul găsirii constantelor de forță în cazul presupunerii unei expresii a energiei potențiale.

Din regulile de selecție pentru tranzițiile IR și Raman vedem că în cazul moleculei H_2O toate fundamentalele apar în spectru.

b) Cazul moleculelor lineare (cu simetrie $C_{\infty v}$ sau $D_{\infty h}$)

În cazul grupului $C_{\infty v}$ reprezentarea momentului dipolar electric M , Γ_M se descompune în reprezentările A_1 și E_1 ceea ce înseamnă că pentru aceste molecule sunt permise doar vibrațiile fundamentale A_1 și E_1 .

Pentru grupul $D_{\infty h}$ Γ_M se descompune în A_{1u} și E_{1u} ceea ce înseamnă că pentru aceste molecule în spectrul de vibrație nu apar decât fundamentalele A_{1u} și E_{1u} .

Pentru a găsi numărul de vibrații fundamentale ale unei molecule avem nevoie de caracterele reprezentării $\chi_{\infty}(R)$, $3N-5$ dimensionale, pentru molecula dată.

În tabelele 9 și 10 sunt date valorile caracterelor $\chi_{\infty}(R)$ pentru molecule lineare $C_{\infty v}$ și $D_{\infty h}$, respectiv. [4]

Tabela 9

$C_{\infty v}$	$C(\varphi)$	$\sigma_v C(\varphi)$
$\chi_{\infty}(R)$	$2(N-2)\cos\varphi+N-1$	$N-1$

Tabela 10

$D_{\infty h}$	$C(\varphi)$	$C_2 C(\varphi)$	$S(\varphi)$	$\sigma_v C(\varphi)$
$\chi_{\infty}(R)$	$2(N-2)\cos\varphi+N-1$	$-m_0+1$	$-m_0+1+2m_0\cos\varphi$	$N-1$

N este numărul total de atomi iar m_0 desemnează numărul nucleilor care se găsesc pe toate elementele de simetrie care, în acest caz, are valoarea 1 sau 0.

După reducerea reprezentărilor obținem:

$$\text{- pentru grupul } C_{\infty v}: a^{A_1} = N-1 \quad a^{A_2} = 0 \quad a^{E_k} = (N-2)\delta_{k1} \quad (19)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{- pentru grupul } D_{\infty h}: a^{A_{1g}} = 1/2(N-m_0) \quad a^{A_{1u}} = 1/2(N+m_0-2) \\ a^{A_{2g}} = a^{A_{2u}} = 0 \quad a^{E_{kg}} = 1/2(N-m_0-2)\delta_{k1} \quad a^{E_{ku}} = 1/2(N+m_0-2)\delta_{k1} \end{array} \right\} (20)$$

Când aceste formule se aplică la exemple specifice se obțin următoarele rezultate.

$$1) \text{ OCS} \quad C_{\infty v}, N=3$$

$$a^{A_1} = 2 \quad a^{A_2} = 0 \quad a^{E_1} = 1 \quad a^{E_k} = 0 \quad \text{pentru } k \neq 1.$$

Această moleculă are două frecvențe fundamentale A_1 și una dublu degenerată E_1 . Toate sunt active IR.

$$2) \text{ CO}_2 \quad D_{\infty h}, N=3, m_0=1$$

$$a^{A_{1g}} = 1 \quad a^{A_{1u}} = 1 \quad a^{A_{2g}} = a^{A_{2u}} = a^{E_{1g}} = 0 \quad a^{E_{1u}} = 1$$

$$a^{E_{kg}} = a^{E_{ku}} = 0 \quad \text{pentru } k \neq 1$$

Molecula are câte o frecvență fundamentală de tip A_{1g} , A_{1u} , E_{1u} , respectiv. A_{1u} și E_{1u} sunt active IR.

Se încadrează în grupul $C_{\infty v}$ următoarele molecule: HCN, H-C \equiv C-D, N₂O, OCS, ClCN și orice moleculă biatomică heteronucleară (HCl, HI etc.)

În grupul $D_{\infty h}$ se încadrează moleculele $H-C\equiv C-H$, CO_2 , CS_2 , $H-C\equiv C\equiv C-H$, $HgCl_2$, C_2N_2 și orice moleculă biatomică homonucleară (H_2 , O_2 , N_2 etc.). Se observă cu ușurință că moleculele biatomice homonucleare nu au spectru IR.

c) Atribuirea frecvențelor de vibrație observate

Doar în câteva cazuri (H_2O , H_3 și H_3^+) se pot obține teoretic valorile constantelor potențialului unei molecule poliatomice și astfel frecvențele vibraționale rezolvând ecuația seculară descrisă mai sus.

În toate celelalte cazuri se încearcă determinarea constantelor de potențial (sau constantele de forță) din frecvențele fundamentale observate pentru o moleculă particulară. Dar, în toate cazurile, numărul constantelor de potențial este mai mare decât numărul vibrațiilor normale și astfel cele dintâi nu se pot determina din cele din urmă.

Un mod de a surmonta această dificultate este de a face niște presupuneri speciale despre forțele din molecule astfel că numărul constantelor de forță să se reducă.

Ipoteza forțelor de tip central

O astfel de presupunere e cea în care doar forțe de tip central acționează între atomi într-o moleculă: adică presupunem că forța care acționează asupra unui atom dat într-o moleculă e rezultatul atracțiilor și respingerilor de către toți ceilalți atomi și că aceste atracții și respingeri depind doar de distanțele la acești alți atomi și sunt direcționate pe liniile care îi leagă de atomul considerat. Aceasta este echivalent cu presupunerea că energia potențială e o funcție pur pătratică de variațiile Q_i ale distanțelor l_i între nucleei:

$$2V = \sum a_{ii} Q_i^2 \quad (21)$$

Derivatele lui V vor da componentele forței; de exemplu

$$F_{x^k} = -\frac{\partial V}{\partial x_k} = -\sum a_{ii} Q_i \frac{\partial Q_i}{\partial x_k} \quad (21')$$

Aici toate $\partial Q_i / \partial x_k$ sunt zero afară de acele Q_i care implică nucleul k iar pentru acestea e egal cu $\cos(l_i, x)$. Astfel, contribuțiile la forța F^k pe k au mărimea $a_{ii} Q_i$ și au direcția lui l_i .

În această ipoteză, frecvența numărului constantelor de forță e mai mic decât numărul frecvențelor normale.

De exemplu, în cazul unei molecule XY_2 nelineare simetrice, presupunerea forțelor centrale conduce la expresia: $2V = a_{11} Q_1^2 + a_{22} Q_2^2 + a_{33} Q_3^2$, unde Q_1, Q_2, Q_3 sunt variațiile distanțelor între atomi de la valorile de echilibru

$$\text{Deoarece } a_{22} = a_{11}, 2V = a_{11}(Q_1^2 + Q_2^2) + a_{33} Q_3^2$$

adică există două constante ale potențialului care pot fi determinate din cele trei frecvențe fundamentale observate.

În tabela 11 sunt date constantele de forță ale unor molecule XY_2 obținute din frecvențele observate presupunând forțe centrale.

Tabela 11

Molecula	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	2α	$a_{11}(\times 10^5 \text{ dyn/cm})$	$a_{33}(\times 10^5 \text{ dyn/cm})$
H ₂ O	3652	1595	3756	105°	7,70	1,85
D ₂ O	2666	1179	2784	105°	7,94	1,89
H ₂ S	2611	1290	2684	92°	4,14	0,940
SO ₂	1151	524	1361	120°	9,97	3,24
NO ₂	1320	698	1621	120°	9,13	4,34

Ipoteza forțelor de valență

Se presupune (Bjerrum, 1914) că există o forță puternică de restabilire a poziției de echilibru pe direcția fiecărei legături de valență atunci când distanța dintre cei doi atomi legați se schimbă. Se presupune că există o forță de restabilire a echilibrului care se opune unui schimb al unghiului dintre două legături de valență care leagă un atom cu alți doi.

Și în acest caz se pot calcula constantele de forță și astfel se pot atribui corect frecvențele observate. [11]

Invarianța constantelor de forță în diferite molecule

Dacă forța de restabilire a echilibrului între doi atomi este aceeași într-o moleculă ca în alta, se poate concluda că structura electronică a legăturii este similară în cele două cazuri.

Invers, dacă se știe că structura electronică e aceeași, se poate aștepta o aceeași valoare a constantelor de forță.

Pe baza unei elementare teorii a valenței se poate arăta că legătura C-H are aceeași structură electronică și deci aceeași constantă de forță în diferite molecule și similar pentru legăturile $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ și alte legături.

Aceasta chiar se și observă. De exemplu, constanta de forță pentru legătură "stretching" $\text{C}\equiv\text{N}$ în HCN, ClCN, BrCN, ICN și $(\text{CN})_2$ este aceeași ($17 \cdot 10^5$ dyn/cm); constanta de forță a legăturii "stretching" C-H în HCN, C_2H_2 și C_4H_2 este $5,85 \cdot 10^5$ dyn/cm; constantele de forță pentru legătură "stretching" C=O și C=S în SCO sunt foarte aproape de cele pentru aceeași legătură în CO_2 și CS_2 respectiv și similar în alte cazuri.

La o mai atentă examinare se observă că invarianțele constantelor de forță sunt exact aceleași doar dacă legătura este în înconjurați similare; de exemplu, constanta de forță "stretching" C-H în C_2H_4 și H_2CO unde e adiacentă unei duble legături e 5,28; în C_2H_2 și alte cazuri unde e adiacentă unei legături simple e 4,79;

și în final, în radicalul liber este 4,09 în comparație cu valoarea maximă de $5,85 \cdot 10^5$ dyn/cm când e adiacentă triplei legături. Rezultate similare sunt obținute pentru alte constante de forță pentru legătura “stretching” și, de asemenea, pentru constantele de forță pentru legătura “bending”. Pentru ultima, condiția înconjurării similare este mai critică.

Nu e suficient ca același tip de legătură (simplă, dublă, triplă) să fie adiacentă la cea considerată – atomul de la celălalt capăt al legăturilor adiacente trebuie să fie același; de exemplu, constanta “bending” C-H în CH_2 e de așteptat să fie diferită de cea în CHCl , la fel cum constanta de forță “bending” pentru C-C-H în C_2H_4 e diferită de cea pentru H-C-H.

Este interesant de notat că constantele de forță “stretching” pentru legăturile C – C simple, duble și triple sunt aproximativ în raportul 1 : 2 : 3.

Discuția de mai sus se bazează pe presupunerea forțelor de valență dar ea e valabilă pentru sisteme de forțe mai generale.

Frecvențele caracteristice legăturii (de grup)

Aplicarea considerațiilor de mai sus la problemă atribuirii corecte a frecvențelor de vibrație observate e mult simplificată printr-un corolar al invarianței constantelor de forță a legăturii și anume: constanța frecvențelor de grup (de legătură) în diferite molecule. Aceasta a fost mai întâi stabilită experimental și doar după aceea explicată teoretic pe baza invarianței constantelor de forță a legăturii.

De exemplu, toate moleculele care conțin legătura $\equiv\text{C-H}$ au frecvențele normale la 3300cm^{-1} (vezi tabela 12) (în C_2H_2); toate moleculele conținând grupul $\geq\text{CH}$ au frecvențele normale la aproximativ 3010cm^{-1} , toate moleculele care au grupul $\geq\text{C-H}$ au frecvențele normale la aproximativ 2960cm^{-1} , toate moleculele care conțin grupul $\geq\text{CH}_2$ sau $-\text{CH}_3$ au în adiție frecvențele normale la aproximativ 1450cm^{-1} și similar pentru alte cazuri.

Invers, din observarea acestor frecvențe în spectru se poate concluda că grupurile corespunzătoare sunt prezente.

Tabela 12 dă frecvențele de vibrație caracteristice pentru un număr de grupuri.

Tabela 12

Grup	Vibrația "bond- stretching"	Grup	Vibrația "bond- stretching"	Grup	Vibrația "bond- bending"
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3020	$>\text{C}=\text{C}<$	1650	$-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$	1100
$>\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{C}-\text{C}<$	900	$-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$	1000
$-\text{O}-\text{H}$	3680	$>\text{C}-\text{F}$	1100	$>\text{C}\begin{matrix} \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$	1450
$-\text{S}-\text{H}$	2570	$>\text{C}-\text{Cl}$	650	$\text{C}\begin{matrix} \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$	1450
$>\text{N}-\text{H}$	3350	$>\text{C}-\text{Br}$	560	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	300
$>\text{C}=\text{O}$	1700	$>\text{C}-\text{I}$	500		
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100				
	cm^{-1}		cm^{-1}		cm^{-1}

Pe baza acestui tabel se poate introduce conceptul de vibrații de valență și de deformare, adică ideea că oricărei legături într-o moleculă îi corespunde o vibrație în care această legătură e întinsă (stretched) și alta de mult mai mică frecvență în care ea este deformată (bent). Ne vom referi la aceste vibrații ca la vibrații "bond- stretching" și "bond- bending" deoarece numele de valență și deformare apar oarecum ambigue.

O explicație a producerii frecvențelor de grup poate fi dată ușor în cazurile vibrațiilor C-H, O-H, N-H. Deoarece masa nucleului de hidrogen e mult mai mică decât cea a celorlalți nuclei în moleculă, amplitudinea vibrațiilor pentru ultimii va fi mult mai mică decât a primului. În primă aproximație, putem considera că

nucleul de hidrogen oscilează față de o masă infinită și astfel frecvența de vibrație va depinde practic numai de forța prin care atomul de hidrogen e legat de restul moleculei și va fi aproape aceeași pentru diferite molecule cu aceeași constantă de forță C-H, sau O-H, sau N-H.

Deoarece atomul de hidrogen e totdeauna un atom la capăt, el se poate mișca doar pe direcția unei legături particulare sau perpendicular pe ea: adică poate executa numai vibrații “stretching” sau “bending” cu frecvențele corespunzătoare.

Dacă există două grupuri O-H ca în H_2O sau două grupuri $\equiv C-H$ ca în $HC\equiv CH$, toate vibrațiile se vor face simultan și frecvențele vor fi de aceeași mărime ca pentru un grup singur cu excepția unei mici diferențe care e o indicație a puterii de interacție a grupurilor echivalente.

3.3 Spectrele de vibrație Raman

De mare importanță pentru elucidarea problemelor legate de structura moleculară este studiul fenomenului cunoscut sub numele de împrăștiere incoerentă sau efect Raman.

Pentru a înțelege originea acestui fenomen ne propunem să calculăm momentul dipolar al tranziției $a \rightarrow b$ în cazul în care sistemul este supus unei iradierii cu o radiație de frecvență ν .

Deoarece ne propunem să calculăm efectele produse de o perturbație dependentă de timp, vom folosi teoria perturbațiilor dependente de timp [9].

Vom scrie operatorul hamiltonian ca

$$H = H_0 + H' \quad (22)$$

unde H_0 este independent de timp iar H' este perturbația dependentă de timp.

Ecuția undelor se va scrie ca

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (23)$$

Funcția de undă neperturbată Ψ^0 satisface ecuația:

$$H_0 \Psi^0 = i\hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \quad (24)$$

$$\Psi_n^0(q, t) = \Psi_n^0(q) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad (25)$$

și are forma

Pentru a obține o soluție pentru (23) vom dezvolta funcția Ψ în termeni de Ψ_n^0 cu coeficienți dependenți de timp.

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n^0(q, t) \quad (26)$$

Substituind expresia (26) în (22) și ținând seama de (23) obținem:

$$\sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \Psi_n^0 \quad (27)$$

Multiplicând ambii membri ai relației (27) cu Ψ_m^{*0} și integrând în spațiul coordonatelor, obținem:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \int \Psi_m^{*0} H' \Psi_n^0 d\tau \quad (28)$$

Vom avea deci un set de ecuații diferențiale care vor da explicit expresiile coeficienților c_n în diferite cazuri (pentru diferite expresii H').

În cazul nostru, sistemul molecular este supus unei perturbații H' generată de câmpul electromagnetic al unei unde, pentru simplitate presupusă plan polarizată. Potențialul vector \underline{A} îl vom considera după direcția \underline{x} ($A_y=A_z=0$)

$$A_x = A_x^0 \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{z}{c} \right) \quad (29)$$

Ecuatia (29) reprezintă o undă care se deplasează în direcția \underline{z} cu viteza \underline{c} . Câmpurile asociate, electric și respectiv magnetic, vor fi

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}; \quad \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (30)$$

Pentru un astfel de câmp: $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ și $\Phi = 0$ (potențialul scalar).

Pentru un sistem de sarcini electrice cu o energie potențială internă V vom avea:

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + V \\ H' &= -\sum_j \frac{e}{m_j c} \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{p}_j \end{aligned} \quad (31)$$

Un sistem care în absența câmpului electromagnetic este într-o stare reprezentată de funcția de undă Ψ_a^0 are, în prezența câmpului, funcția de undă perturbată

$$\Psi_a = \Psi_a^0 + \sum_b c_b \Psi_b^0 \quad (32)$$

unde c_b este dat de relația:

$$c_b = \frac{iE_{ba}}{2c\hbar} \mathbf{A}_0^0 \cdot (b|er|a) \left\{ \frac{e^{i\frac{E_{ba}+\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{ba} + \varepsilon} + \frac{e^{i\frac{E_{ba}-\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{ba} - \varepsilon} \right\} + const \quad (33)$$

unde $E_{ba} = E_b - E_a$; $\varepsilon = \hbar\nu$. Momentul dipolar asociat cu starea Ψ_a este

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_a &= R_e \left\{ \langle \Psi_a^* | er | \Psi_a \rangle \right\} = (a|\mathbf{R}|a) + 2R_e \left\{ \sum_b c_b (a|\mathbf{R}|b) e^{i\frac{E_{ab}}{\hbar}t} \right\} \quad (34) \\ &= (a|\mathbf{R}|a) + R_e \left\{ \sum_b \frac{iE_{ab}}{c\hbar} \langle a|\mathbf{R}|b \rangle \langle b|\mathbf{R}|a \rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \left[\frac{e^{i\frac{\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{ba} + \varepsilon} + \frac{e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{ba} - \varepsilon} \right] \right\} \end{aligned}$$

unde $\mathbf{R}=\mathbf{er}$. În expresia (34) constanta din (33) este luată zero. Aceasta se poate face fără pierderea generalității problemei deoarece includerea constantei nu implică termeni adiționali care să depindă de câmpurile perturbatoare. Ec. (34) se simplifică la expresia:

$$\mathbf{R}_a = \langle a|\mathbf{R}|a\rangle + \sum_b \frac{E_{ba}}{c\hbar} \left(\frac{1}{E_{ba} - \varepsilon} - \frac{1}{E_{ba} + \varepsilon} \right) \times \langle a|\mathbf{R}|b\rangle \langle b|\mathbf{R}|a\rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \sin \frac{\varepsilon}{\hbar} t \quad (35)$$

Deoarece

$$\mathbf{E}_0 = -\frac{1}{c} \frac{d\mathbf{A}_0}{dt} = \frac{\varepsilon}{c\hbar} \mathbf{A}_0^0 \sin \frac{\varepsilon}{\hbar} t$$

momentul dipolar funcție de câmpul electric devine:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_a &= \langle a|\mathbf{R}|a\rangle + \sum_b \frac{E_{ba}}{\varepsilon} \left(\frac{1}{E_{ab} - \varepsilon} - \frac{1}{E_{ab} + \varepsilon} \right) \langle a|\mathbf{R}|b\rangle \langle b|\mathbf{R}|a\rangle \mathbf{E}_0 \\ &= \langle a|\mathbf{R}|a\rangle + \sum_b \frac{2E_{ba}}{E_{ba}^2 - \varepsilon^2} \langle a|\mathbf{R}|b\rangle \langle b|\mathbf{R}|a\rangle \mathbf{E}_0 \\ &= \langle a|\mathbf{R}|a\rangle + \frac{2}{\hbar} \sum_b \frac{V_{ba}}{V_{ba}^2 - \nu^2} \langle a|\mathbf{R}|b\rangle \langle b|\mathbf{R}|a\rangle \mathbf{E}_0 \end{aligned} \quad (36)$$

Primul termen în această expresie e momentul dipolar electric $\underline{\mu}$ al sistemului.

Pentru a determina polarizabilitatea sistemului $\underline{\alpha}$ va trebui să scriem termenii care rămân sub forma $\alpha\mathbf{E}_0$ (știm că dacă α este polarizabilitatea în sistem, atunci câmpul \mathbf{E} induce un moment dipolar $\mathbf{R}=\alpha\mathbf{E}$ în sistem).

Aceasta se poate face prin medierea mărimilor vectoriale peste toate orientările sistemului cu privire la direcția câmpului, presupunând toate orientările egal probabile.

Mărimea care trebuie mediată este de forma $\mathbf{R}\cdot\mathbf{R}\cdot\mathbf{E}$. Dacă θ este unghiul dintre \mathbf{R} și \mathbf{E} , aceasta e egală cu $\mathbf{R}|\mathbf{R}||\mathbf{E}|\cos\theta$ care e un vector în direcția \mathbf{R} .

Componenta acestui vector în direcția \mathbf{E} este $|\mathbf{R}| |\mathbf{R}| |\mathbf{E}| \cos^2\theta$. Mediind peste toate valorile lui θ , obținem pentru mărimea vectorului pe direcția \mathbf{E} valoarea $1/3 |\mathbf{R}| |\mathbf{R}| |\mathbf{E}|$ astfel că valoarea medie a mărimii vectoriale \mathbf{RRE} este $1/3 \mathbf{RRE}$. Făcând această transformare în (36) obținem:

$$\mathbf{R}_\alpha = \langle a | \mathbf{R} | a \rangle + \frac{2}{3\hbar} \sum_b \frac{v_{ba} \langle a | \mathbf{R} | b \rangle^2}{v_{ba}^2 - v^2} \mathbf{E}_0 \quad (37)$$

Al doilea termen din serie este acum de forma $\alpha \mathbf{E}$, astfel că vom obține expresia polarizabilității:

$$\alpha = \frac{2}{3\hbar} \sum_b \frac{v_{ba} |R_{ab}|^2}{v_{ba}^2 - v^2} \quad (38)$$

Momentul dipolar \mathbf{R}_a conține, deci, termeni care variază cu frecvența ν a luminii incidente. În acord cu discuția de mai sus, sistemul va radia lumină de frecvență ν care va fi în fază cu lumina incidentă și care, de aceea, se numește coerentă. Această împrăștiere coerentă a luminii de sistemul atomic este cunoscută sub numele de împrăștiere Rayleigh.

Să calculăm acum momentul dipolar pentru tranziția $a \rightarrow b$ când sistemul este supus unei radiații cu frecvența ν .

Funcțiile de undă sunt:

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \Psi_a^0 + \sum_k c_k \Psi_k^0 \\ \Psi_b &= \Psi_b^a + \sum_l c_l \Psi_l^0 \end{aligned} \quad (39)$$

Momentul dipolar al tranziției este:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{ab} &= 2R_e \left\{ \Psi_a^* | \mathbf{R} | \Psi_b \right\} = 2R_e \langle a | \mathbf{R} | b \rangle e^{i \frac{E_{ab} t}{\hbar}} \\ &+ \sum_k c_k^* \langle k | \mathbf{R} | b \rangle e^{i \frac{E_{kb} t}{\hbar}} + \sum_l c_l \langle a | \mathbf{R} | l \rangle e^{i \frac{E_{al} t}{\hbar}} \end{aligned} \quad (40)$$

unde c_k^* și c_l sunt:

$$c_k^* = \frac{-iE_{ka}}{2c\hbar} \langle k|\mathbf{R}|a\rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \left\{ \frac{e^{-i\frac{E_{ka}+\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{ka} + \varepsilon} + \frac{e^{-i\frac{E_{ka}-\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{ka} - \varepsilon} \right\} \quad (41)$$

$$c_l = \frac{iE_{lb}}{2c\hbar} \langle l|\mathbf{R}|b\rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \left\{ \frac{e^{i\frac{E_{lb}+\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{lb} + \varepsilon} + \frac{e^{i\frac{E_{lb}-\varepsilon}{\hbar}t}}{E_{lb} - \varepsilon} \right\} \quad (42)$$

Deoarece

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_e \left\{ ie^{\frac{E_{ab}-\varepsilon}{\hbar}t} \right\} &= -\sin\left(\frac{E_{ab}-\varepsilon}{\hbar}t\right) = \sin\left(\frac{\varepsilon-E_{ab}}{\hbar}t\right) \\ &= \sin 2\pi(\nu - \nu_{ab})t; \quad \text{etc} \end{aligned} \quad (43)$$

expresia momentului dipolar \mathbf{R}_{ab} se poate simplifica la:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{ab} &= 2\langle a|\mathbf{R}|b\rangle \cos 2\pi\nu_{ab}t - \\ &- \sum_k \frac{E_{ka}}{c\hbar} \langle k|\mathbf{R}|b\rangle \langle k|\mathbf{R}|a\rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \times \left\{ \frac{\sin 2\pi(\nu - \nu_{ab})t}{E_{ka} + \varepsilon} - \frac{\sin 2\pi(\nu + \nu_{ab})t}{E_{ka} - \varepsilon} \right\} \\ &- \sum_l \frac{E_{lb}}{c\hbar} \langle a|\mathbf{R}|l\rangle \langle l|\mathbf{R}|b\rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \times \left\{ \frac{\sin 2\pi(\nu + \nu_{ab})t}{E_{lb} + \varepsilon} - \frac{\sin 2\pi(\nu - \nu_{ab})t}{E_{lb} - \varepsilon} \right\} \end{aligned} \quad (44)$$

Deoarece sumele după k și l sunt echivalente le putem înlocui pe amândouă prin sumarea după j și rescriem (44) ca:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_{ab} = & 2\langle a|\mathbf{R}|b\rangle \cos 2\pi\nu_{ab}t + \\
 & + \sum_j \left(\frac{\nu_{aj}}{\nu_{aj} + \nu} - \frac{\nu_{jb}}{\nu_{jb} + \nu} \right) \times \langle a|\mathbf{R}|j\rangle \langle j|\mathbf{R}|b\rangle \cdot \frac{\mathbf{A}_0^0}{c\hbar} \sin 2\pi(\nu + \nu_{ab})t \\
 & + \sum_j \left(\frac{\nu_{bj}}{\nu_{bj} + \nu} - \frac{\nu_{ja}}{\nu_{ja} + \nu} \right) \times \langle a|\mathbf{R}|j\rangle \langle j|\mathbf{R}|b\rangle \cdot \frac{\mathbf{A}_0^0}{c\hbar} \sin 2\pi(\nu - \nu_{ab})t \\
 \text{unde } \nu_{aj} = & \frac{E_{aj}}{h}, \text{ etc.} \tag{45}
 \end{aligned}$$

Momentul dipolar al tranziției conține astfel trei termeni care variază cu timpul. Dacă elementul de matrice $\langle a|\mathbf{R}|b\rangle$ nu e zero, va fi emisă lumină cu frecvența ν_{ab} (emisie ordinară). Dacă vor exista stări j astfel ca elementele de matrice $\langle a|\mathbf{R}|j\rangle$ și $\langle j|\mathbf{R}|b\rangle$ să fie simultan diferite de zero, atunci va fi emisă de către sistem lumină cu frecvențele: $\nu + \nu_{ab}$ și $\nu - \nu_{ab}$. Prima frecvență apare când sistemul trece dintr-o stare excitată într-una mai joasă, cedând astfel energie câmpului; cea de-a doua apare când sistemul absoarbe energie de la câmp.

Pentru un oscilator armonic, legea de selecție pentru efectul Raman se găsește în felul următor.

Să presupunem că oscilatorul armonic e inițial în starea a cu numărul cuantic n . Atunci, elementul de matrice $\langle a|\mathbf{R}|j\rangle$ va fi diferit de zero dacă starea j are numărul cuantic $n \pm 1$. Similar, dacă starea b are numărul cuantic m , $\langle j|\mathbf{R}|b\rangle$ va fi diferit de zero doar dacă j are numărul cuantic $m \pm 1$. Ambele elemente de matrice vor fi simultan diferite de zero doar dacă $m=n$ sau $m=n \pm 2$. Concludem astfel că legea de selecție pentru împrăștierea Raman de către un oscilator armonic este $\Delta n = 0, \pm 2$. Prima posibilitate corespunde împrăștierei luminii cu frecvența

incidentă ν ; cea de-a doua corespunde împrăștierei cu frecvențele $\nu \pm 2\nu_c$ unde ν_c este frecvența fundamentală a oscilatorului armonic.

Dacă presupunem că $\nu \gg \nu_{aj}$ vom putea scrie:

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{\nu_{aj} - \nu_{jb}}{\nu} \langle a | \mathbf{R} | j \rangle \langle j | \mathbf{R} | b \rangle &= \frac{\nu_{ab}}{\nu} \sum_j \langle a | \mathbf{R} | j \rangle \langle j | \mathbf{R} | b \rangle \\ &= \frac{\nu_{ab}}{\nu} \langle a | \mathbf{R} \mathbf{R} | b \rangle \end{aligned} \quad (46)$$

În acord cu relația (46) frecvența $\nu + \nu_{ab}$ va apare în efectul Raman doar dacă orice element de tip $\langle a | x_1 x_2 | b \rangle$, unde $x_1, x_2 = x, y, z$ va fi diferit de zero. Vom utiliza această formulare a legii de selecție pentru împrăștierea Raman.

Ca și în cazul spectrelor IR vom formula regula de selecție pentru apariția unei vibrații fundamentale în spectrul Raman în felul următor: frecvența ν_i este activă dacă $\Gamma(Q_i) = \Gamma(x^2), \Gamma(y^2), \Gamma(z^2), \Gamma(xy), \Gamma(xz)$ sau $\Gamma(yz)$, unde $\Gamma(Q_i)$ este reprezentarea ireductibilă la care aparține coordonata normală corespunzătoare Q_i .

Consultând tabela de caractere pentru C_{2v} vom vedea că în cazul moleculei H_2O toate fundamentalele sunt permise Raman (ca și în IR).

În studiul efectului Raman, gradul de polarizare al liniilor Raman se poate măsura, această informație adesea fiind de folos în atribuirea frecvențelor observate la modurile particulare de vibrație ale moleculei. Dacă lumina incidentă este după direcția y iar lumina împrăștiată e observată pe direcția x , atunci dacă lumina incidentă este polarizată pe direcția z , gradul de polarizare e definit de $\rho = I(y)/I(z)$ unde $I(y)$ și $I(z)$ sunt intensitățile observate ale luminii polarizate în direcțiile y și z , respectiv. Dacă lumina incidentă e nepolarizată, atunci gradul de depolarizare ρ_n al luminii împrăștiată e dat de $\rho_n = 2\rho/(1+\rho)$. Gradele de polarizare și depolarizare sunt date de legile următoare:

1. Dacă elementele de matrice ale lui x^2, y^2, z^2 sunt toate zero, atunci $\rho = 3/4, \rho_n = 6/7$.

2. Dacă nu toate elementele de matrice ale lui x^2, y^2, z^2 sunt zero, atunci $0 \leq \rho \leq 3/4, 0 \leq \rho_n \leq 6/7$.

Pentru H_2O observăm că frecvențele aparținând lui A_1 au $\rho_n \leq 6/4$, iar frecvența aparținând lui B_1 are $\rho_n = 6/7$.

Dacă molecula are centru de simetrie, x, y, z aparțin reprezentărilor u , în timp ce produsul lor aparține unei reprezentări g . În astfel de molecule o frecvență nu poate apărea ca fundamentală în ambele spectre, respectiv, IR și Raman (legea excluderii mutuale).

În cazul moleculelor lineare, regula de selecție enunțată mai înainte conduce la următoarele rezultate: pentru simetria $D_{\infty h}$ doar vibrațiile fundamentale A_{1g}, E_{1g} și E_{2g} sunt permise în spectrul Raman; pentru simetria $C_{\infty v}$ doar vibrațiile fundamentale A_1, E_1 și E_2 sunt permise în spectrul Raman.

Astfel, pentru molecula CO_2 doar frecvența A_{1g} va apare în spectrul Raman, iar pentru molecula OCS toate cele trei frecvențe fundamentale ($2A_1$ și E_1) vor apare în spectrul Raman (ca și în IR) (vezi (19)).

3.4 Spectrele de vibrație IR și Raman ale unor molecule individuale

Vibrațiile sunt grupate după reprezentări. Cea mai mare frecvență total simetrică se notează ν_1 , a doua ν_2 ... Pentru a diferenția vibrațiile de diferite reprezentări, simbolul reprezentării se adaugă, de obicei, în paranteze, de ex. $\nu_3(a_g), \nu_5(b_{1u})$ etc. literele mici fiind folosite la fundamentale, cele mari la armonice sau la combinații [10]. Dacă este necesar să se precizeze și cărui grup de atomi îi aparțin, aceasta se introduce ca indice superior astfel că $\nu_2^{CC}(a_g)$ este o vibrație de întindere (stretching) C-C de reprezentare A_g , $\nu_{12}^{CH}(b_{3u})$ este o vibrație de deformare CH_2 (bending) de reprezentare B_{3u} etc.

În tabele frecvențele vibrațiilor fundamentale sunt tipărite cu litere groase pentru a se distinge clar de celelalte benzi. [11]

Prezentăm, în continuare, principalele caracteristici ale spectrelor IR și Raman pentru câteva molecule mai des întâlnite.

a) CO₂

În spectrul de absorbție IR ^{la} rezoluție slabă. două benzi extrem de puternice se observă la 667,3 și 2349,3 cm⁻¹.

În spectrul Raman doar o bandă puternică la 1340 cm⁻¹ e observată. Aceasta și celelalte două se consideră a fi fundamentalele. Deoarece orice moleculă triatomică are doar trei fundamentale, cele de mai sus sunt fundamentalele moleculei CO₂. Cum niciuna din acestea nu se produce simultan în spectrul Raman și IR urmează, din legea excluderii mutuale, că molecula trebuie să aibă un centru de simetrie. Pentru o moleculă triatomică aceasta implică linearitate și centru de simetrie. Linia Raman corespunde lui ν_1 .

b) N₂O

În spectrul IR apar trei benzi la 588,8 , 1285,0 și 2223,5 cm⁻¹ care sunt fundamentalele active IR. Aceasta demonstrează că molecula N₂O nu are centru de simetrie fapt confirmat și de spectrul Raman care constă din două linii puternice cu deplasările 1286,5 și 2223,2 cm⁻¹, coincidente cu cele două active IR. Dacă N₂O ar avea centru de simetrie doar o fundamentală ar apare în Raman și aceasta nu ar apărea în IR.

Pentru molecula lineară nesimetrică N₂O (grup C_{∞v}) toate trei fundamentalele sunt active Raman (și IR).

Absența în spectrul Raman a celei de-a treia fundamentale de frecvența cea mai joasă nu e în contradicție cu modelul presupus deoarece fundamentalele netotal simetrice sunt slabe în spectrul Raman comparativ cu cele total simetrice.

[11]

c) HCN

În cazul moleculei HCN e dificil de derivat o concluzie definită despre structura moleculei doar din spectrul de vibrație. Numerele de undă ale benzilor IR și Raman sunt $712,1 \text{ cm}^{-1}$, $2089,0 \text{ cm}^{-1}$, $3312,0 \text{ cm}^{-1}$. Interpretarea presupune atribuirea acestora la ν_1 , ν_2 , ν_3 date în figura 7.

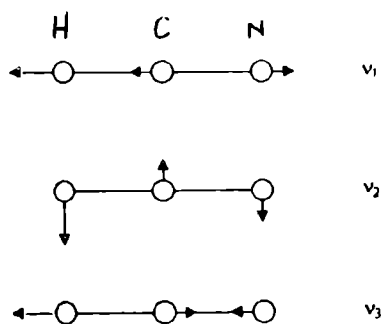


Figura 7

ν_1 este esențialmente oscilația grupului CH față de atomul N; ν_3 e esențial o vibrație C-H dar nu există diferențe de simetrie între ν_1 și ν_3 . Deși toate trei fundamentalele sunt permise simultan în IR și Raman ν_1 nu se observă în IR (foarte slabă). Pe de altă parte ν_2 nu se observă în Raman (-foarte slabă).

d) H₂O

Spectrul Raman al vaporilor de apă arată o linie puternică la $3654,5 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1). Deoarece aceasta este similară cu frecvența de vibrație a radicalului OH ($3568,4 \text{ cm}^{-1}$) nu poate corespunde la a doua vibrația simetrică ν_2 care reprezintă esențial o deformare a lui OH.

Spectrul IR dă două benzi foarte puternice la $1595,0$ și $3755,8 \text{ cm}^{-1}$ care sunt frecvențele ν_2 și ν_3 , respectiv. La rezoluție mai mare se poate distinge și ν_1 peste care se suprapune mai puternica ν_3 . Aceasta arată că molecula de H₂O nu este lineară, unghiul HOH putându-se determina din frecvențele fundamentale observate. În acord cu teoria forței de valență, se obține valoarea 120° . Un mare număr de benzi armonice se observă în IR și vizibil.

e) NH₃

Structura acestei molecule este piramidală cu atomul N în vârf. Dar aceasta nu este singura. În timp ce observarea spectrului de rotație IR exclude definitiv o structură plană simetrică (D_{3h}) – deoarece pentru o astfel de structură nu se obține momentul dipolar- aceasta nu exclude o structură nesimetrică în care molecula va aparține grupului C_{2v} (sau modelului asimetric C_s). Dar în timp ce în acest caz molecula are șase fundamentale, în cazul modelului piramidal simetric (C_{3v}) va avea doar patru ($2A_1+2E$). Benzile IR și Raman pot să fie atribuite satisfăcător celor patru fundamentale. În Tabela 13 sunt date fundamentalele moleculei NH_3 obținute din spectrele IR și Raman.

Tabela 13

Atribuire	IR $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Raman $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$
$\nu_1(a_1)$	3335,9 } 3337,5 }	3334,2
$\nu_2(a_1)$	971,58 } 968,08 }	934 } 964,3 }
$\nu_3(e)$	3414	-
$\nu_4(e)$	1627,5	-

În acord cu legea de selecție considerată, toate cele patru fundamentale sunt active IR și Raman. Frecvențele ν_3 și ν_4 care nu apar în Raman sunt în acord cu tăriile de oscilator foarte mici ale liniilor corespunzătoare vibrațiilor netotal simetrice.

O trăsătură remarcabilă a fundamentalelor total simetrice ν_1 și ν_2 ale NH_3 este aceea că sunt duble. Această dedublare se datorește faptului că există două poziții de echilibru pentru atomul N de-o parte și de alta a planului H_3 (dublare de inversie).

f) CH₄

Molecula aparține grupului tetraedric, fapt confirmat de spectrul de vibrație. O astfel de moleculă are doar patru fundamentale: $A_1 + E + 2T_2$. În acord cu T_d , toate patru sunt Raman active dar numai cele triplu degenerate (T_2) sunt active IR.

Semnificativ este faptul că spectrul IR arată doar două benzi extrem de intense la $1306,2$ și $3018,4 \text{ cm}^{-1}$.

Dacă CH_4 ar fi fost planară simetrică (D_{4h}) sau piramidală (C_{4v}) ar fi fost 3 și 4 fundamentale active, respectiv. Mai mult, una din activele IR ($3018,4 \text{ cm}^{-1}$) este și activă Raman (3022 cm^{-1}) ceea ce e total incompatibil cu modelul planar (D_{4h}) în care există legea de excludere mutuală. Atribuirea se vede în Tabela 14.

Tabela 14

Atribuire	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$
$\nu_1(a_1)$	2914,2 (R)
$\nu_2(e)$	1526
$\nu_3(t_2)$	3020,3 (IR, R)
$\nu_4(t_2)$	1306,2 (IR)

g) CCl₄ (grup T_d)

În spectrul Raman se observă patru fundamentale în acord cu modelul tetraedric (Tabela 15). Spectrul IR arată doar două fundamentale 305cm^{-1} și 775cm^{-1} . Frecvența 218cm^{-1} este în afara spectrului IR înregistrat. [11]

Tabela 15

$\Delta\tilde{\nu}$ Raman (cm^{-1})	IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuire
217,9		$\nu_2(\text{e})$
314,0	305	$\nu_4(\text{t}_2)$
762,0	775	$\nu_3(\text{t}_2)$
790,5		
461,5		$\nu_1(\text{a}_1)$
458,4		
455,1		

h) CH_3Cl (clorură de metil)

Molecula aparține grupului C_{3v} având o axă de ordinul 3 (axa C-Cl).

Aceasta e confirmată de investigarea spectrului de vibrație. Modelul C_{3v} are șase fundamentale, $3\text{A}_1+3\text{E}$, toate fiind active simultan IR și Raman.

CAPITOLUL 4

STĂRILE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Problema structurii electronice a moleculelor este foarte asemănătoare cu problema structurii atomice. Așa cum funcțiile de undă ale atomilor se construiesc ca combinații lineare de funcții unielectronice (orbitali atomici), tot așa și funcțiile proprii ale moleculelor pot fi alcătuite aproximativ din orbitali moleculari. Nici o metodă însă de construire a orbitalilor moleculari nu poate fi comparată în exactitate cu metoda Hartree pentru atomi. Absența simetriei sferice complică enorm problema. Este adevărat că multe molecule au elemente de simetrie și, astfel, se poate simplifica, dar acestea sunt proprietăți ale moleculelor individuale și nu pot fi utilizate într-o teorie generală a structurii moleculare.

4.1 Orbitalii moleculari; stările electronice ale ionului H_2^+

Presupunem un potențial V construit aproximativ (prin suprapunerea câmpurilor Hartree pentru fiecare atom) pentru o moleculă în care se mișcă un electron. Presupunem, de asemenea, un set de funcții $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_n$ care sunt orbitalii atomilor moleculei.

Energiile aproximative ale orbitalilor moleculari vor fi rădăcinile ecuației seculare:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & \dots\dots\dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1} - S_{n1}E & \dots\dots\dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

unde dacă H este hamiltonianul unielectronic $H = -(\hbar^2/2m)\Delta + V$, atunci

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau \quad (2)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \quad (3)$$

În afară de cazul când atomii moleculei sunt separați la infinit, S_{ij} va fi diferit de zero, deoarece φ_i și φ_j nu sunt funcții proprii ale aceluiași hamiltonian și, deci, sunt neortogonale.

Dacă atomii sunt la mari distanțe unul de altul, toate elementele din afara diagonalei din (1) vor fi zero; cele aparținând atomilor diferiți deoarece în spațiul în care unul are o valoare finită celălalt este zero, iar cele corespunzătoare aceluiași atom, deoarece funcțiile proprii ale hamiltonianului atomic sunt ortogonale. Dacă orbitalii atomici sunt normalizați, ecuația (1) este de forma:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H_{22} - E & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

iar rădăcinile sunt $E = H_{11}, H_{22}, \dots, H_{nn}$, adică energiile orbitalilor moleculari sunt egale cu energiile orbitalilor atomici.

Dacă apropiem atomii, rădăcinile ecuației (1) se vor schimba continuu și vom putea corela fiecare rădăcină din cele n pentru orice configurație a nucleilor cu una din energiile unuia din atomii separați. Aceasta nu implică faptul că fiecare orbital molecular va deveni un orbital atomic la separarea nucleilor deoarece dacă doi din orbitalii atomici vor avea aceeași energie, orbitalii moleculari ai căror energii se vor apropia de această energie la separare, vor fi combinații lineare de acești orbitali.

Pentru a înțelege mai bine aceasta, se consideră doi orbitali care au aceeași energie la separare infinită. Când separarea e mare, ecuația (1) are forma:

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & \epsilon \\ \epsilon & E_1 - E \end{vmatrix} \quad (5)$$

unde E_1 este energia orbitalului, iar ϵ valoarea mică a lui H_{12} . Rădăcinile acestei ecuații sunt: $E = E_1 \pm \epsilon$.

Pentru $E = E_1 + \epsilon$, combinația lineară de orbitali atomici va fi $1/\sqrt{2}(\varphi_1 + \varphi_2)$, iar pentru $E = E_1 - \epsilon$, vom avea $1/\sqrt{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$.

La cealaltă extremă, dacă punem distanța între nucleii zero, hamiltonianul moleculei se reduce la acela pentru un atom a cărui sarcină nucleară este suma sarcinilor nucleare ale atomilor ce compun molecula. Orbitalii proprii sunt chiar orbitalii atomici ai acestui "atom unitar".

Prin urmare, fiecare orbital molecular poate fi corelat cu un orbital al atomului unitar în care degenează când nucleii sunt adunați, ca și cu un orbital atomic (sau combinație) care devine când nucleii sunt separați.

Ca un exemplu, să considerăm ionul molecular H_2^+ , cea mai simplă moleculă biatomică homonucleară, în care un electron se mișcă în câmpul electric a doi nucleii. Orbitalul cel mai jos în scara energiilor al acestei molecule poate fi descris ca o combinație lineară de orbitalii 1s ai celor doi atomi de hidrogen. Dacă notăm nucleii prin a și b, orbitalul 1s al unui electron în câmpul nucleului a prin Ψ_a , iar cel al electronului în câmpul nucleului b prin Ψ_b , vom avea:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_a} \quad \Psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_b} \quad (5)$$

Notând:

$$\begin{aligned} S &= \int \Psi_a \Psi_b d\tau & H_{bb} &= \int \Psi_b H \Psi_b d\tau \\ H_{aa} &= \int \Psi_a H \Psi_a d\tau & H_{ab} &= \int \Psi_a H \Psi_b d\tau = H_{ba} \\ H_{aa} &= H_{bb} \end{aligned} \quad (6)$$

determinarea coeficienților în combinația lineară

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b \quad (7)$$

se face rezolvând ecuația seculară pentru energie:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} \quad (8)$$

Rădăcinile ecuației (8) sunt:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} \quad ; \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} \quad (9)$$

Prima rădăcină dă pentru coeficienți sistemul de ecuații:

$$\pm[(H_{aa}S - H_{ab})c_a + (H_{ab} - SH_{aa})c_b] = 0 \quad (10)$$

satisfăcut numai pentru $c_a = c_b$.

Scriind condiția de normare pentru (7): $c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1$
obținem $c_a = c_b = 1/\sqrt{(2+2S)}$.

Similar, a doua rădăcină va da: $c_a = -c_b = 1/\sqrt{(2-2S)}$.

Funcțiile de undă și energiile lor asociate vor fi:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{\Psi_a + \Psi_b}{\sqrt{2+2S}} & E_1 &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S} \\ \Psi_2 &= \frac{\Psi_a - \Psi_b}{\sqrt{2-2S}} & E_2 &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S} \end{aligned} \quad (11)$$

Integralele S , H_{aa} și H_{ab} pot fi calculate exact. În unități atomice, hamiltonianul este:

$$H = -\left(\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b} - \frac{1}{R}\right) \quad (12)$$

unde R este distanța între nuclee în unități a_0 [13].

Deoarece:

$$H\Psi_a = \left(E_H - \frac{1}{R_b} - \frac{1}{R_a}\right)\Psi_a \quad (13)$$

unde E_H este energia stării fundamentale a atomului de hidrogen, elementele de matrice pentru energie vor deveni:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= E_H + \frac{1}{R} - \varepsilon_{aa} & \varepsilon_{aa} &= \int \frac{\Psi_a^2}{R_b} d\tau \\ H_{ab} &= \left(E_H + \frac{1}{R} \right) S - \varepsilon_{ab} & \varepsilon_{ab} &= \int \frac{\Psi_a \Psi_b}{R_a} d\tau \end{aligned} \quad (14)$$

Astfel nivelele de energie vor fi:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_H + \frac{1}{R} - \frac{\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{ab}}{1 + S} \\ E_2 &= E_H + \frac{1}{R} - \frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ab}}{1 - S} \end{aligned} \quad (15)$$

Integralele din (14) se pot rezolva mai comod în coordonate eliptice [5]. Se obțin expresiile:

$$\varepsilon_{aa} = \frac{1}{R} \left\{ 1 - e^{-2R} (1 + R) \right\} \quad (16)$$

$$\varepsilon_{ab} = e^{-R} (1 + R) \quad (17)$$

$$S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \quad (18)$$

Pentru valori mari ale lui R vedem că $S=0$, $H_{aa}=E_H$, $H_{ab}=0$, astfel că $E_1 = E_2 = E_H$.

Pentru $R=0$, $S=1$, $H_{aa}=E_H - 1 + 1/R$, $H_{ab}=H_{aa}$. Când $R=0$, cel mai de jos orbital molecular devine orbitalul atomic al atomului de heliu, cu energia $4E_H$.

Din relațiile (15), neglijând pentru simplificare S , vedem că diferența de energie între cele două stări este, în această aproximație, chiar $2\varepsilon_{ab}$. De asemenea, starea Ψ_2 este nestabilă cu privire la un atom de hidrogen și un proton prin $(1+R)(e^{-R} + e^{-2R})$, în timp ce starea Ψ_1 este stabilă prin $(1+R)(e^{-R} - e^{-2R})$.

Funcțiile de undă dependente de timp sunt:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \Psi_1 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a + \Psi_b) e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} \\ \Psi_2 &= \Psi_2 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a - \Psi_b) e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\end{aligned}\quad (19)$$

Orice combinație lineară a acestor două funcții va reprezenta o distribuție particulară de densitate electronică.

Considerăm combinația: $\Psi = 1/\sqrt{2}(\Psi_1 + \Psi_2)$.

Densitatea electronică corespunzătoare acestei stări este:

$$\rho = \frac{1}{2} \left\{ \Psi_1^2 + \Psi_1 \Psi_2 \left[e^{i\frac{E_1 - E_2}{\hbar}t} + e^{-i\frac{E_1 - E_2}{\hbar}t} \right] + \Psi_2^2 \right\} \quad (20)$$

Pentru $t=0$, $\rho = 1/2(\Psi_1 + \Psi_2)^2 = \Psi_a^2$; electronul este pe nucleul a.

Pentru $t = \pi\hbar/(E_1 - E_2)$, $\rho = 1/2(\Psi_1 - \Psi_2)^2 = \Psi_b^2$; electronul este pe nucleul b.

Din aceste punct de vedere, electronul oscilează între a și b cu frecvența $\nu = (E_1 - E_2)/\hbar$.

În figura 7, nivelele de energie pentru cele două stări sunt trasate în funcție de distanța internucleară R împreună cu curba experimentală obținută din datele spectroscopice.

În figura 8 este prezentată distribuția de sarcină de-a lungul axei internucleare.

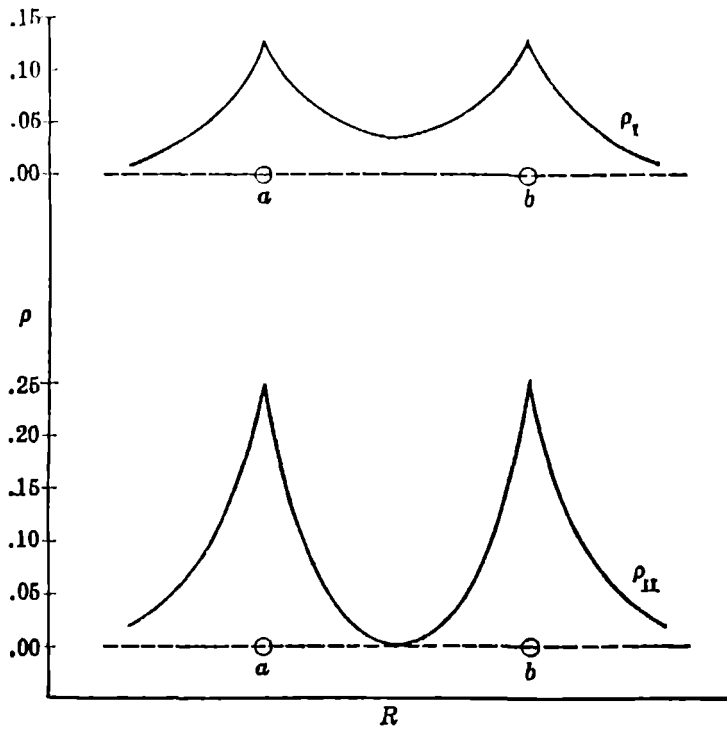


Figura 8

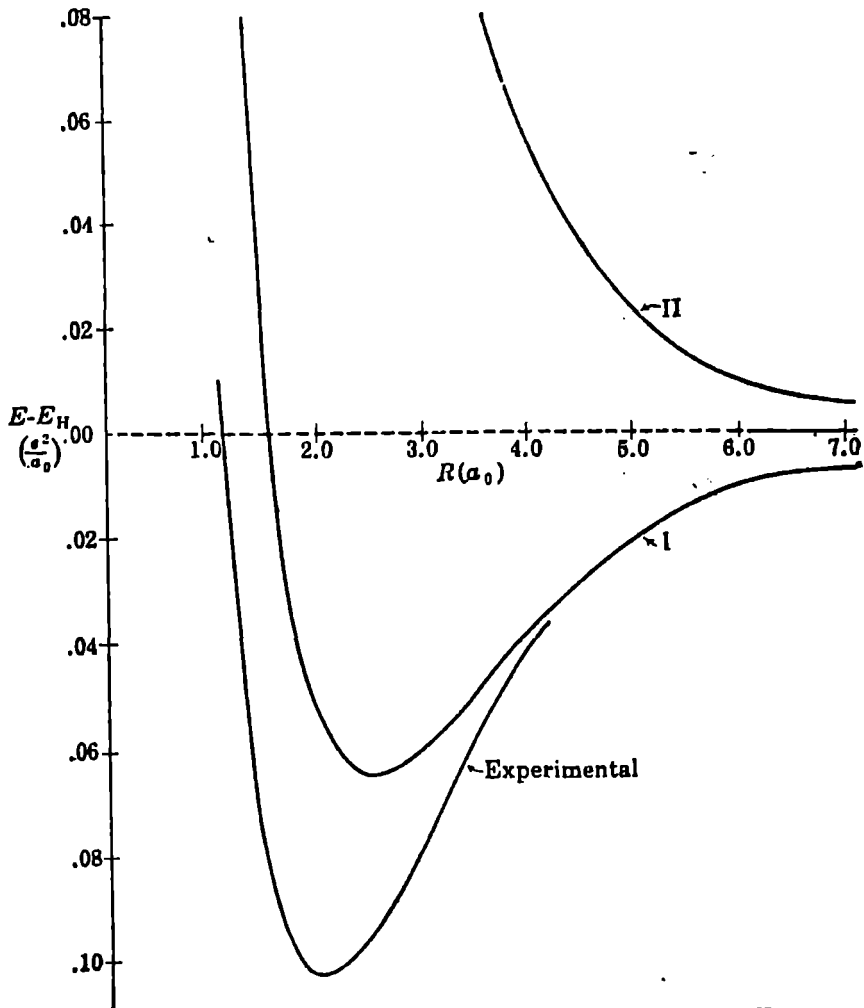


Figura 9

O metodă simplă pentru a fi datele teoretice cu cele experimentale constă în a introduce un parametru α în expresia funcțiilor de undă, de exemplu:

$$\Psi_a = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha R_a}; \quad \Psi_b = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha R_b}$$

și să se varieze α astfel ca energia să fie minimă.

Energia poate fi îmbunătățită incluzând în ecuația seculară orbitalii 2p ai atomului de hidrogen.

Am văzut în capitolul 2.4 cum pot fi determinate adâncimea D_e , distanța internucleară r_e din datele spectroscopice.

Pentru H_2^+ spectrele indică $D_e=2,79\text{eV}$ și $r_e=1,06\text{\AA}$. Teoria simplă descrisă mai sus dă $D_e=1,76\text{eV}$ și $r_e=1,32\text{\AA}$. Introducerea parametrului α îmbunătățește aceste rezultate la $D_e=2,25\text{eV}$ și $r_e=1,06\text{\AA}$, iar includerea orbitalilor 2p dă $D_e=2,71\text{eV}$.

Stările electronice ale ionului H_2^+

În teoria stărilor electronice ale moleculelor, ionul H_2^+ joacă un rol de o importanță egală cu aceea a atomului H în problema structurii electronice a atomilor cu mai mulți electroni.

Ecuația Schrödinger pentru molecula H_2^+ poate fi scrisă ca

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + \left(\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} - E \right) \Psi = 0 \quad (21)$$

Ecuația (21) se poate rezolva exact [5].

Soluția ecuației în coordonata φ este expresia familiară:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\lambda\varphi}$$

unde λ ia valori întregi pozitive sau negative.

Energia depinde de λ prin $|\lambda|$.

Pentru $r_{ab}=0$ ecuația (21) este aceeași ca pentru He^+ cu excepția diferenței în masa nucleară.

Numărul cuantic λ este “bun” la orice distanță internucleară deoarece ecuația în φ se poate separa în orice caz.

Pentru $r_{ab}=0$ (atom unitar), λ devine echivalent cu numărul cuantic \underline{m} .

Caracterizăm orbitalul prin starea atomului unitar la care se reduce, $2s, 2p,$ etc. plus valoarea lui λ ; simbolurile $\sigma, \pi, \delta, \dots$ se atribuie valorilor $|\lambda|=0, 1, 2, \dots$ respectiv. Deoarece, pentru atomul unitar $m=1, 1-1, \dots, -1$, orbitalii moleculari posibili sunt $1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, \dots$

Stările σ sunt nedegenerate, stările π, δ, \dots sunt dublu degenerate.

4.2 Moleculele biatomice homonucleare

Pe baza teoriei grupurilor, vom considera stările posibile ale unei molecule biatomice ^{homonucl} nucleare. O astfel de moleculă aparține grupului de simetrie $D_{\infty h}$; caracteristicile stărilor posibile, ca de exemplu degenerările, sunt determinate direct din tabela de caractere a reprezentărilor ireductibile ale acestui grup (Tabela 16). Simbolurile din prima coloană sunt cele utilizate pentru a descrie stările electronice ale moleculelor biatomice homonucleare. Stările care sunt invariante la rotația în jurul axei de simetrie sunt numite stări Σ . Dacă doar un electron e prezent, sunt stări pentru care $\lambda=0$; dacă sunt prezenți mai mulți electroni, acestea sunt stări pentru care $\Lambda = \sum_i \lambda_i = 0$. Π sunt stări pentru care $\Lambda=1$, Δ pentru $\Lambda=2$ etc. Stările Σ sunt caracterizate prin + sau - în acord cu felul în care ele se comportă la operația σ_v care este o reflexie într-un plan care trece prin axa de

Tabela 16

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\varphi}$	σ_v	iE	$2iC_{\varphi}$	$i\sigma_v$
$\Sigma_g^+ (A_{1g})$	1	1	1	1	1	1
$\Sigma_u^+ (A_{1u})$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Sigma_g^- (A_{2g})$	1	1	-1	1	1	-1
$\Sigma_u^- (A_{2u})$	1	1	-1	-1	-1	1
$\Pi_g (E_{1g})$	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0
$\Pi_u (E_{1u})$	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$-2\cos\varphi$	0
$\Delta_g (E_{2g})$	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0
$\Delta_u (E_{2u})$	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$-2\cos\varphi$	0

simetrie. Toate stările sunt caracterizate de simbolurile g ("gerade") sau u ("ungerade") care arată dacă funcția de undă rămâne invariantă sau schimbă de semn sub inversia în centrul de simetrie.

În cazul ionului H_2^+ , dacă orbitalul molecular e scris ca combinație de orbitali atomici, vedem că combinația de tip $(\Psi_a + \Psi_b)$ este g, iar cea de tip $(\Psi_a - \Psi_b)$ este u.

Pentru atomul unitar, centrul de simetrie este nucleul atomic; orbitalul are simetrie g sau u ca și orbitalul atomic la care se reduce. Pentru atomul cu un singur electron funcția de undă este g sau u după cum l este par sau impar; pentru atomul cu mai mulți electroni, funcția de undă este g sau u după cum $\sum l_i$ este pară sau impară.

Vedem, deci, că un orbital $2s\sigma$ dă o stare Σ_g^+ , un orbital $2p\sigma$ dă o stare Σ_u^+ și un orbital $2p\pi$ dă o stare Π_u . Starea Σ_g^+ e stabilă, iar Σ_u^+ e nestabilă. Se poate face o corelare unică între stările atomului unitar și stările atomilor separați, prin intermediul teoremei care spune că două nivele cu aceleași proprietăți de simetrie nu se pot încrucișa când distanța internucleară variază.

Deoarece λ este număr cuantic bun în toate cazurile, și deoarece proprietățile g și u se conservă când distanța internucleară variază, corelarea trebuie să fie $\sigma_g \rightarrow \sigma_g$, $\sigma_u \rightarrow \sigma_u$, $\pi_g \rightarrow \pi_g$ etc. Doi orbitali σ_g nu se pot încrucișa, la fel σ_u etc.

În figura 10 avem în stânga stările atomului unitar și orbitalii moleculari în care acestea se despică; în dreapta avem stările atomilor separați și proprietățile de simetrie ale orbitalilor moleculari care pot fi formați prin combinații lineare de orbitali atomici.

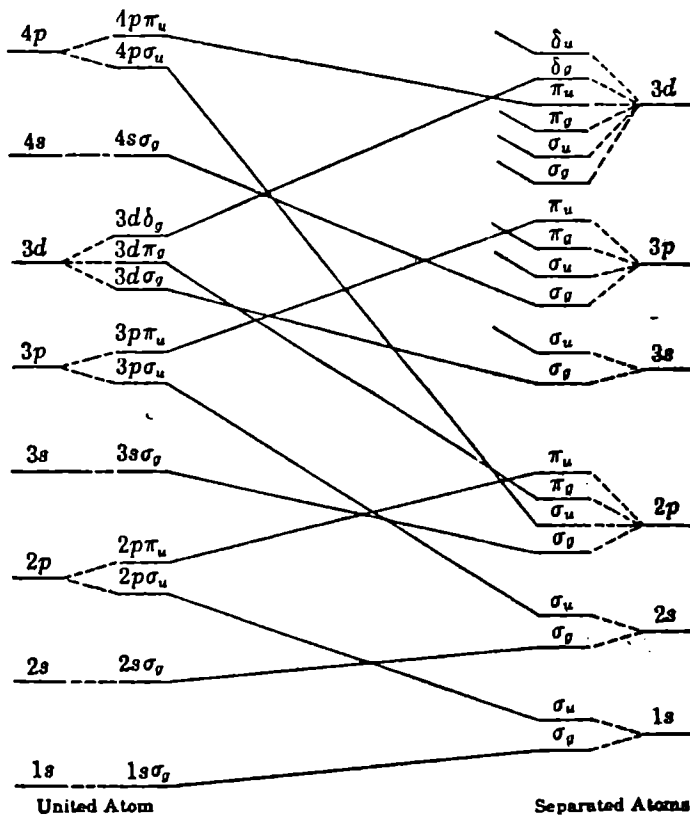


Figura 10

Corelarea dintre cele două seturi de stări este făcută prin linii de legătură trasate prin respectarea regulilor de mai sus.

În determinarea configurațiilor electronice ale atomilor complecși vom adăuga electroni la orbitalii hidrogenoizi conform principiului de excluziune. Similar pentru moleculele biatomice homonucleare complexe, vom adăuga

electroni la cei mai de jos orbitali permisi H_2^+ . Ținând seama de spinul electronic, principiul de excluziune ne permite să plasăm doi electroni în orbitali σ , patru în δ , datorită celor două valori posibile λ . Acest procedeu ne dă configurația electronică a stării fundamentale care va fi caracterizată de valorile $\Lambda = \sum \lambda_i$ și $S = \sum s_i$. Stările cu $S=0, 1/2, 1$ se vor numi stări de singlet, dublet, triplet ca și pentru atomi.

De exemplu, pentru H_2^+ , configurația electronică este $(\sigma_g 1s)$, notația referindu-se la stările atomilor separați care dau $\Lambda=0, S=1/2$ astfel că starea este $^2\Sigma_g^+$. Dacă numărul de electroni în orbitali u este par, stările rezultante vor fi g , dacă numărul de electroni în u este impar, stările rezultante vor fi u .

Pentru H_2 , configurația electronică este $(\sigma_g 1s)^2$ astfel că $\Lambda=0, S=0$, iar starea fundamentală este $^1\Sigma_g^+$. Pentru Li_2 configurația electronică este $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2s)^2$; starea corespunzătoare este $^1\Sigma_g^+$. Pentru molecule mai complexe poate exista o oarecare ambiguitate în ordinea orbitalilor după cum această ordine, uneori, se schimbă când distanța internucleară e variată. În aceste cazuri se apelează la experimente. De exemplu, configurația electronică a N_2 este $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$. Starea este $^1\Sigma_g^+$.

În O_2 cei doi electroni suplimentari intră în orbitalul $\pi_g 2p$. Numărul cuantic Λ poate fi zero sau doi. Dacă Λ este 2, spinii trebuie să fie opuși; dacă e zero, ei pot fi sau paraleli sau opuși.

Configurația $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2(\pi_g 2p)^2$ conduce la stările $^1\Sigma, ^3\Sigma$ și $^1\Delta$ (desigur, g). Teoria detaliată arată că ele sunt, de fapt, $^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^-$ și $^1\Delta_g$. Starea fundamentală a O_2 e găsită a fi $^3\Sigma_g^-$. Ca rezultat, O_2 e paramagnetic.

Dacă un orbital își menține numărul cuantic principal când se face trecerea de la atomii separați la atomul unitar, acesta se zice că este un orbital de legătură. Dacă numărul cuantic principal crește, se zice că e un orbital de antilegătură și un electron dintr-un asemenea orbital – “promovat”.

Orbitalii legați ocupați formează stări stabile; orbitalii antilegați ocupați tind să formeze stări nestabile.

Diferența dintre numărul de perechi în orbitalii de legătură și numărul de perechi din orbitalii de antilegătură poate fi privită ca un număr efectiv de legături cu “electroni pereche”.

Pentru Li_2 , O_2 , N_2 această diferență este 1, 2 și 3, respectiv, care corespunde desemnării uzuale de legături în aceste molecule, adică: simplă, dublă, triplă.

4.3 Molecule biatomice heteronucleare

Pentru molecule biatomice heteronucleare, nu mai există centru de simetrie, ele aparținând grupului $C_{\infty v}$, pentru care tabela de caractere este prezentată în Tabela 17.

Vom avea aceleași tipuri de stări ca și pentru $D_{\infty h}$ cu excepția faptului că proprietățile g și u sunt pierdute. În trasarea diagramei de corelare analogă cu cea din figura 10, vom lua în considerare faptul că există acum două stări 1s pentru atomii separați, orbitalii atomici $\Psi_a(1s)$ și $\Psi_b(1s)$ vor avea energii diferite deoarece sarcinile nucleare diferă.

Tabela 17

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\varphi}$	σ_v
$\Sigma^+ (A_1)$	1	1	
$\Sigma^- (A_2)$	1	1	
$\Pi (\epsilon_1)$	2	$2\cos\varphi$	0
$\Delta (\epsilon_2)$	2	$2\cos\varphi$	0
.....			

Dacă scriem din nou orbitalul molecular ca o combinație lineară de orbitali atomici, de exemplu $\Psi = c_a \Psi_a(1s) + c_b \Psi_b(1s)$, ecuația seculară este :

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{bb} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} \quad (22)$$

Dacă distanța internucleară este suficient de mare ca integrala de acoperire S să fie egală cu zero și presupunem că a are sarcina nucleară mai mare, atunci $H_{aa} > H_{bb}$, valorile proprii ale energiei date de soluțiile ecuației seculare sunt:

$$E = \frac{1}{2} \left\{ (H_{aa} + H_{bb}) \pm \sqrt{(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4H_{ab}} \right\} \quad (23)$$

Pentru $H_{aa} = H_{bb}$, semnul de sus dă $c_a = c_b$, semnul de jos dă $c_a = -c_b$.

Pentru $H_{aa} > H_{bb}$ putem concluda că semnul superior corespunde cazului când c_a și c_b au același semn; semnul inferior corespunde cazului când c_a și c_b au semne opuse. Pentru cazul limită când $H_{ab} = 0$, semnul superior dă $E = H_{aa}$, $c_a^2 = 1$, $c_b^2 = 0$, semnul inferior dă: $E = H_{bb}$, $c_a^2 = 0$, $c_b^2 = 1$.

Pentru orice distanță internucleară vom concluda că combinațiile lineare de orbitali atomici sunt:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= c_a' \Psi_a(1s) + c_b' \Psi_b(1s) \\ \Psi_2 &= c_a'' \Psi_a(1s) - c_b'' \Psi_b(1s) \end{aligned} \quad (24)$$

unde $c_a' > c_b'$; $c_b'' > c_a''$. Utilizând corelarea $\sigma \rightarrow \sigma$, $\pi \rightarrow \pi$ etc. și ținând seama de faptul că doi orbitali σ sau π nu se pot intersecta, se obține diagrama de corelare pentru molecule biatomice dată în figura 11, unde atomul a e considerat a avea cea mai mare sarcină nucleară.

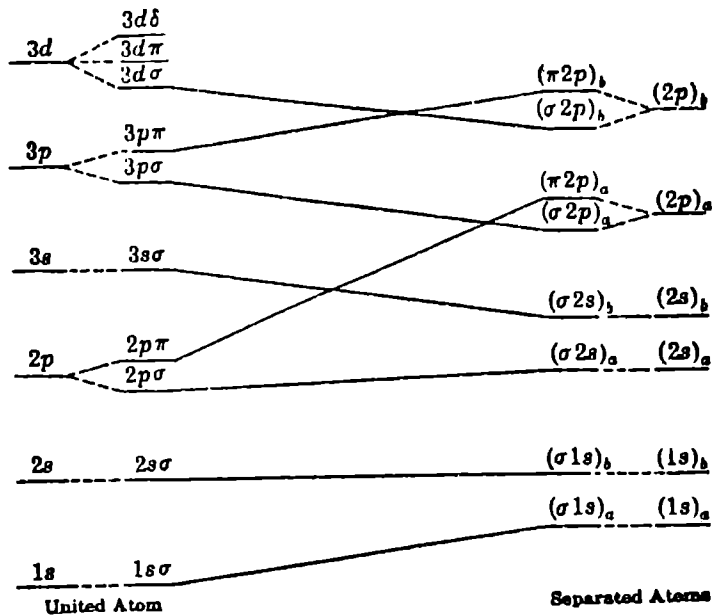


Figura 11

Metoda de determinare a configurației electronice pentru starea fundamentală e identică cu cea aplicată anterior. De exemplu, LiH va avea configurația electronică $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2$ dacă folosim notarea atomului unitar, care conduce la starea fundamentală $^1\Sigma^+$

Dacă considerăm molecula $(\text{LiH})^{++}$ vedem că configurația electronică în starea fundamentală e $(1s\sigma)^2$. După separarea nucleilor, figura 11 ne arată că se obține Li^+ și H^+ , adică ambii electroni rămân pe nucleul de Li (în acord cu concluzia noastră că $c_a' > c_b'$). Cu toate acestea, dacă separăm nucleii în LiH, diagrama de corelare arată că obținem Li^+ și H^- .

În realitate, noi obținem Li și H. Aceste considerații ne arată că vom obține orbitali moleculari ^{mai buni} prin următoarea procedură. Considerăm că electronii 1s ai Li nu sunt afectați de formarea moleculei și formăm orbitali moleculari nu între Li^{++} și H^+ , ci între Li^+ și H^+ . Problema devine foarte similară cu aceea a moleculei de hidrogen; luăm ca orbital molecular care conduce la o moleculă stabilă, combinația lineară $\Psi = a\Psi_{\text{Li}}(2s) + b\Psi_{\text{H}}(1s)$. Acest orbital poate fi ocupat de doi

electroni cu spini antiparaleli. Considerațiile de mai sus ne permit să determinăm tipurile de stări care apar în moleculele biatomice și arată cum să scriem aproximativ orbitalii stărilor. Acestea nu vor da rezultatele corecte cantitativ.

CAPITOLUL 5

SPECTRELE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

5.1 Energia electronică, funcțiile de undă și suprafețele de potențial

Ca și în cazul moleculelor biatomice, în funcție de numerele cuantice ale electronilor vom avea diferite stări electronice ale moleculei.

Energia potențială sub care nucleii se mișcă într-o stare electronică dată este reprezentată de o hipersuprafață într-un spațiu $3N-6$ ($3N-5$) dimensional. Pot fi mari diferențe în forma acestor suprafețe de potențial pentru diferite stări electronice.

Dacă suprafața de potențial nu are minim, starea electronică respectivă este instabilă; dacă suprafața are cel puțin un minim, starea electronică este stabilă.

În general, minimele potențialului la stări electronice diferite se produc la valori diferite ale distanțelor internucleare; adesea simetria moleculară (grupul punctual) e diferită pentru diferite stări ..

Suprafața potențialului poate fi reprezentată în spațiul tridimensional dacă considerăm anumite coordonate fixe.

Funcția de undă totală și electronică

Ecuția Schrödinger pentru molecula poliatomică este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_i \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} \right) \right] - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_k^2} \right) + (V - E)\Psi = 0 \quad (1)$$

unde x_i, y_i, z_i sunt coordonatele electronilor, iar x_k, y_k, z_k coordonatele nucleilor.

Energia potențială este suma contribuțiilor electronilor și nucleilor:

$$V=V_e+V_n \quad (2)$$

unde V_e include energia potențială mutuală a electronilor și energia potențială a electronilor în câmpul nucleilor, iar V_n este energia potențială mutuală a nucleilor.

Într-o primă aproximație, soluția ecuației (1) se scrie

$$\Psi=\Psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots)\Psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots) \quad (3)$$

unde Ψ_e și Ψ_{vr} sunt soluțiile ecuațiilor:

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E^{el} - V_e) \Psi_e = 0 \quad (4)$$

$$\sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \Psi_{vr}}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \Psi_{vr}}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \Psi_{vr}}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E^{el} - V_n) \Psi_{vr} = 0 \quad (5)$$

respectiv.

Ecuția (4) pentru Ψ_e este ecuația Schrödinger pentru electronii care se mișcă în câmpul nucleilor ficși având energia potențială V_e (care e funcție de coordonatele electronice x_i, y_i, z_i).

Pentru diferite poziții ale nucleilor, V_e este diferită și astfel, funcția proprie Ψ_e și valorile proprii E^{el} depind de coordonatele nucleare ca parametri.

Ecuția (5) este ecuația Schrödinger pentru nucleii care se mișcă sub acțiunea potențialului $E^{cl} + V_n$. Astfel, în această aproximație, mișcarea poate fi separată într-o mișcare electronică într-un câmp al nucleilor mai mult sau mai puțin ficși, caracterizată de funcția Ψ_e și o mișcare nucleară (vibrație plus rotație) într-un câmp potențial $E^{cl} + V_n$ caracterizat de funcția Ψ_{vr} .

Ca și pentru moleculele biatomice, valoarea minimă a lui $E^{cl} + V_n$, adică, minimul suprafeței de potențial al unei stări electronice stabile dată, e considerată ca energie electronică a acestei stări și se notează cu E_c . Energia totală poate fi scrisă ca

$$E=E_c + E_{vr}.$$

unde $E_{v,r}$ este energia de vibrație- rotație determinată din (5).

5.2 Interacția dintre vibrație și mișcarea electronică

Într-o stare electronică dată, o moleculă poliatomică poate fi excitată la oricare din nivelele posibile de vibrație. Fiecare din aceste nivele poate defini o stare electronică de vibrație sau, pe scurt (după Mulliken) o stare vibronică.

(a) Stări electronice nedegenerate

Energia vibronică este suma energiei electronice E_c , corespunzând minimului funcției potențial, și energia de vibrație E_v .

$$E_{cv} = E_c + E_v \quad (6)$$

sau, utilizând termenii (E/hc) avem:

$$T_{cv} = T_c + G(v_1, v_2, \dots) \quad (7)$$

unde:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} \chi_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \dots \\ + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k + \dots \quad (8) [11]$$

În ecuația (8), v_i, v_k sunt numere cuantice de vibrație, ω_i sunt frecvențele de vibrație, pentru amplitudini infinitezimale, χ_{ik} și g_{ik} sunt constantele de anarmonicitate, d_i, d_k sunt degenerările (1, 2 sau 3) vibrațiilor i, k , iar l_i, l_k sunt numerele cuantice asociate momentului cinetic de vibrație: [10]

$$l_i = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 1 \text{ sau } 0. \quad (9)$$

Pentru vibrații nedegenerate, $l_i = 0$ și $g_{ik} = 0$.

Într-o primă aproximație, funcțiile proprii vibronice pot fi scrise ca:

$$\Psi_{cv} = \Psi_c(q, 0) \Psi_v(Q) \quad (10)$$

unde $\Psi_c(q, 0)$ este funcția proprie electronică pentru poziția de echilibru, iar $\Psi_v(Q)$ este funcția de undă de vibrație; q și Q sunt coordonatele electronice și nucleare

(normale), respectiv. Ambele funcții Ψ_e și Ψ_v au simetria uneia din reprezentările grupului punctual de simetrie al moleculei la configurația de echilibru.

(b) Stări electronice degenerate

Procedeul de obținere a reprezentărilor vibronice este acela de "multiplicare" a reprezentărilor vibraționale și electronice.

Astfel, când sunt excitate vibrații degenerate, vor rezulta câteva reprezentări vibronice, deci stări vibronice care în aproximația zero au aceeași energie.

De exemplu, pentru o moleculă lineară, dacă este excitată o vibrație de tip π într-o stare electronică π , reprezentările vibronice vor fi: $\pi \times \pi = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$.

Dacă, de exemplu, pentru o moleculă planară XY_3 (D_{3h}) este excitată o vibrație degenerată e' într-o stare electronică E'' , reprezentările vibronice vor fi: $E' \times E'' = A_1'' + A_2'' + E''$.

5.3 Interacția rotației cu mișcările de vibrație și electronică

În cazul moleculelor poliatomice, interacția vibrației cu rotația și mișcarea electronică este foarte importantă și produce modificări drastice ale nivelelor de rotație, numite uneori și ro vibronice.

Cel mai simplu caz este acela al nivelelor de rotație pentru stările $^1\Sigma$ în cazul moleculelor lineare deoarece interacția între rotație și mișcarea electronică poate fi neglijată.

În acest caz, pentru un nivel vibrațional $[v] \equiv v_1, v_2, v_3, \dots$ termenii de rotație (în cm^{-1}) vor fi:

$$F_{[v]}(J) = B_{[v]}J(J+1) - D_{[v]}J^2(J+1)^2 + \dots \quad (11)$$

unde J este numărul cuantic de rotație ($J=0, 1, 2, \dots$), iar $B_{[v]}$ e constantă de rotație dată de:

$$B_{[v]} = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} d_i \right) \quad (12)$$

În (12) suma este peste toate vibrațiile normale; constantele α_i sunt mici în comparație cu B și reprezintă interacția rotație- vibrație. B_e este constanta rotațională la echilibru definită de:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_B^e} \quad (13)$$

unde I_B^e este momentul de inerție la echilibru

$$I_B^e = \sum_i m_i r_i^2 \quad (14)$$

unde r_i este distanța nucleului i față de centrul de masă.

Constanta de rotație $D_{[v]}$ reprezintă efectul întinderii centrifugale, este întotdeauna mai mică decât $10^{-5} B_{[v]}$ și, deci, se neglijează.

Vom avea, similar cu (12):

$$D_{[v]} = D_e - \sum_i \beta_i \left(v_i + \frac{1}{2} d_i \right) \quad (15)$$

unde β_i e mic în comparație cu D_e .

Energia totală de vibrație- rotație a moleculei se obține sumând (11) cu (8). Fiecare nivel de vibrație va fi însoțit de o serie de nivele de rotație, distanța dintre aceste nivele fiind diferită în nivele de vibrație diferite.

Proprietățile de simetrie ale nivelelor de rotație sunt aceleași ca acelea discutate în capitolul 2. Avem nivele rotaționale pozitive (+) și negative (-) în cazurile în care, respectiv, funcția de undă totală rămâne neschimbată sau schimbă de semn la inversia particulelor (electroni și nuclei) în origine.

Nivelele rotaționale pare sunt pozitive, cele impare sunt negative.

Pentru moleculele simetrice lineare ($D_{\infty h}$) avem, în plus, nivele de rotație simetrice (s) și antisimetrice (a) în cazurile în care, respectiv, funcția de undă rămâne neschimbată sau schimbă de semn la schimbarea nucleilor identici dintr-o

parte a centrului de simetrie în cealaltă. La fel ca la moleculele biatomice homonucleare, nivelele rotaționale pozitive sunt simetrice, iar cele negative antisimetrice.

5.4 Tranzițiile electronice

Ca și în cazul moleculelor biatomice [7], tranzițiile de la nivelele de vibrație și rotație ale unei stări electronice la alta dau naștere unui sistem de benzi de structură foarte complicată.

Cele mai multe astfel de sisteme sunt observate doar în absorbție, câteva observându-se în emisie.

5.4.1 Tipuri de tranziții electronice. Reguli de selecție.

(a) Tranziții electronice permise

Considerăm, pentru început nucleii ficși.

Regula generală de selecție. Fie Ψ_e' și Ψ_e'' funcțiile electronice pentru starea superioară și inferioară, respectiv, ale unei tranziții electronice, ambele stări fiind nedegenerate.

Tranziția va fi asociată cu un moment electric dipolar M , și va fi permisă dacă elementul de matrice:

$$R_{e'e''} = \int \Psi_e'^* M \Psi_e'' d\tau_e \neq 0 \quad (16)$$

M este vectorul moment electric dipolar ale cărui componente sunt:

$$\sum_i e_i x_i, \sum_i e_i y_i, \sum_i e_i z_i.$$

Cu alte cuvinte, o tranziție electronică între stări nedegenerate este permisă dacă produsul

$$\Psi_e^* M \Psi_e \quad (17)$$

este total simetric.

Dacă una sau ambele stări sunt degenerate, produsul (17) nu va fi total simetric chiar pentru o tranziție permisă; dar, dacă tranziția e permisă, produsul va avea o componentă total simetrică.

Dacă nucleii nu sunt fiși, trebui să considerăm funcția de undă totală care include coordonatele nucleare. Neglijând momentan mișcarea de rotație putem scrie:

$$\Psi_{ev} = \Psi_e(q, Q) \Psi_v(Q) \quad (18)$$

Scriind Ψ_{ev} ca un produs de Ψ_e și Ψ_v , neglijăm interacția mai fină a mișcării electronice și de vibrație dar reținem acea parte a acestei interacții care poate fi exprimată prin dependența lui Ψ_e de Q . Discutând aceasta se convine a numi ultima parte interacție vibronică de tip (a), iar prima parte interacție vibronică de tip (b).

Scriem momentul electric dipolar ca sumă a două părți, una datorându-se electronilor, cealaltă nucleilor.

$$M = M_e + M_n \quad (19)$$

Momentul tranziției în cazul general (considerând doar stări nedegenerate) este dat de:

$$R_{e'v'e''v''} = \int \Psi_{ev'}^* M \Psi_{ev''} d\tau_{ev} = \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_v \int \Psi_e'^* M_e \Psi_e'' d\tau_e + \\ + \int \Psi_{v'}^* M_n \Psi_{v''} d\tau_v \int \Psi_e'^* \Psi_e'' d\tau_e \quad (20)$$

Dacă interacția mișcării electronice și de vibrație (tip b) e neglijată, avem:

$$\int \Psi_e'^* \Psi_e'' d\tau_e = 0 \quad (21)$$

deoarece funcțiile de undă electronice pentru o poziție dată a nucleilor Q sunt ortogonale.

Atunci vom avea:

$$R_{e'e''v'v''} = \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_v \int \Psi_e^* M_e \Psi_e d\tau_e \quad (22)$$

A doua integrală în (22)

$$R_{e'e''}(Q) = \int \Psi_e^*(q, Q) M_e \Psi_e''(q, Q) d\tau_e \quad (23)$$

este elementul de matrice al momentului dipolar pentru o configurație nucleară (Q) dată; el variază ușor cu Q . Dacă neglijăm dependența lui Ψ_e de coordonatele nucleare (adică neglijăm interacțiile vibronice de tip (a) și (b)), obținem:

$$R_{e'e''}(Q_0) = \int \Psi_e^*(q, Q_0) M_e \Psi_e''(q, Q_0) d\tau_0 \quad (24)$$

unde Q_0 este coordonată corespunzătoare configurației nucleilor la poziția de echilibru a uneia din cele două stări electronice. În această aproximație, obținem:

$$R_{e'e''v'v''} = R_{e'e''}(Q_0) \int \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau_0 \quad (25)$$

adică, probabilitatea de tranziție, care e proporțională cu R^2 , poate fi scrisă ca produs de doi factori, unul depinzând de mișcarea nucleară, altul depinzând doar de mișcarea electronică.

În această aproximație, este valabilă regula de selecție generală (16). Tranzițiile particulare de vibrație care fac ca momentul total al tranziției $R_{e'e''v'v''}$ să fie diferit de zero sunt acelea pentru care:

$$\int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_v \neq 0 \quad (25')$$

În cele de mai sus s-a presupus că molecula are aceeași simetrie în ambele stări electronice.

Dacă conformațiile moleculei în cele două stări sunt diferite (aceasta se întâmplă frecvent), se vor considera doar elementele comune celor două grupuri de simetrie.

De exemplu, pentru o moleculă XY_3 care e planară și simetrică (grup D_{3h}) într-o stare și neplanară (C_{3v}) în altă, problema tranziției trebuie decisă pe baza comportării lui Ψ_e^* , M_e^* față de elementele de simetrie ale grupului C_{3v} și nu D_{3h} .

Dacă considerăm și rotația, includem și funcția de undă de rotație și scriem

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \quad (26)$$

unde Ψ_r e funcție de unghiurile Euler care descriu rotirea axelor moleculei față de axele spațiale fixe.

Momentul dipolar M^f cu privire la axele fixate în spațiu are componentele:

$$M_x^f = M_x \cos \alpha_x + M_y \cos \alpha_y + M_z \cos \alpha_z \quad (27)$$

și similar pentru M_y^f și M_z^f .

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ sunt unghiurile între axele moleculei x, y, z și axa x fixă din spațiu (la fel, $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ față de y și $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ față de z).

Componenta x a momentului dipolar cu privire la axele fixe este acum:

$$R_{e'v'r'e''v''r''}^{(x)} = \int \Psi'^* M_x^f \Psi'' d\tau \quad (28)$$

Introducând în relația (28) expresiile (26) și (27) obținem:

$$\begin{aligned} R_{e'v'r'e''v''r''}^{(x)} &= \int \Psi_e'^* M_{ex} \Psi_e'' d\tau_e \int \Psi_v \Psi_v'' d\tau_v \int \Psi_r'^* \cos \alpha_x \Psi_r'' d\tau_r \\ &+ \dots + \int \Psi_e'^* M_{ez} \Psi_e'' d\tau_e \int \Psi_v \Psi_v'' d\tau_v \int \Psi_r'^* \cos \alpha_z \Psi_r'' d\tau_r \\ &+ \int \Psi_e' \Psi_e'' d\tau_e \int \Psi_v'^* M_{nx} \Psi_v'' d\tau_v \int \Psi_r'^* \cos \alpha_x \Psi_r'' d\tau_r \\ &+ \dots + \int \Psi_e' \Psi_e'' d\tau_e \int \Psi_v'^* M_{nz} \Psi_v'' d\tau_v \int \Psi_r'^* \cos \alpha_z \Psi_r'' d\tau_r \end{aligned} \quad (29)$$

și similar pentru $R^{(y)}$ și $R^{(z)}$.

Ultimii trei termeni în (29) sunt zero atâta timp cât (26) e validă. Integralele

$$\int \Psi_v'^* \Psi_v'' d\tau_v \int \Psi_r'^* \cos \alpha_x \Psi_r'' d\tau_r$$

sunt zero în afara condiției impuse de relația dintre numerele cuantice vibraționale și de rotație ale stărilor superioară și inferioară; cu alte cuvinte, ele determină regulile de selecție de vibrație și rotație.

Atâta timp cât interacția spin-orbită e mică, funcțiile de undă incluzând spinul pot fi scrise ca produs de funcții orbitale și de spin

$$\Psi_{es} = \Psi_e \beta \quad (30)$$

Astfel, avem pentru momentul tranziției incluzând spinul

$$\int \Psi_{es}'^* M_e \Psi_{es}'' d\tau_e d\sigma = \int \Psi_e'^* M_e \Psi_e'' d\tau_e \int \beta'^* \beta'' d\sigma \quad (31)$$

A doua integrală din dreapta e zero pentru stări cu spin diferit deoarece funcția de undă corespunzătoare diferitelor valori S sunt ortogonale. [9]

Astfel, avem regula de selecție:

$$\Delta S = 0$$

adică doar stări de aceeași multiplicitate se combină una cu alta; cu alte cuvinte, sunt interzise intercombinațiile.

b) Tranziții electronice interzise

Tranzițiile electronice interzise pot fi făcute posibile prin interacția dintre vibrație și mișcarea electronică (interacție vibronică).

Tranzițiile electronice interzise sunt acelea pentru care:

$$R_{e'e''}(Q_0) = \int \Psi_e'^*(q, Q_0) M_e \Psi_e''(q, Q_0) d\tau_e = 0$$

Dacă aceasta condiție nu este îndeplinită pentru o componentă a momentului dipolar M_e , tranziția este permisă.

Regula de selecție generală este ca funcția de undă vibronică să îndeplinească condiția:

$$\begin{aligned} R_{e'v'e''v''} &= \int \Psi_{ev'}^* M_e \Psi_{ev''} d\tau_{ev} = \\ &= \int \Psi_e'^* \Psi_e'' M_e \Psi_v'^* \Psi_v'' d\tau_{ev} \neq 0 \end{aligned}$$

Pentru ca relația de mai sus să fie îndeplinită trebuie ca reprezentarea produsului $\Psi_v'^* \Psi_v''$ să fie aceeași cu a produsului $\Psi_e'^* M_e \Psi_e''$. Este clar că acest tip de tranziții nu au loc în moleculele biatomice unde vibrațiile sunt totdeauna total simetrice și astfel reprezentările vibronice sunt totdeauna aceleași ca reprezentările electronice.

5.4.2 Structura de vibrație a tranzițiilor electronice

a) Cazul tranzițiilor electronice permise

Molecule nesimetrice

Dacă termenii vibraționali în starea superioară și inferioară sunt $G'(v_1', v_2' \dots)$ și $G''(v_1'', v_2'' \dots)$, respectiv, iar termenii electronici sunt T_e' și T_e'' , numerele de undă ale tuturor tranzițiilor vibraționale posibile pentru o tranziție dată vor fi:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + G'(v_1', v_2' \dots) - G''(v_1'', v_2'' \dots) \quad (32)$$

unde $\tilde{\nu}_e = T_e' - T_e''$ este o constantă pentru sistemul de benzi dat și se numește originea benzii.

Presupunând că toate vibrațiile sunt nedegenerate ($d_i = 1, l_i = 0$) (cazul general pentru o moleculă nesimetrică), ținând seama de (8) obținem:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_e + \sum_i \omega_i' \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}' \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) \left(v_k' + \frac{1}{2} \right) \\ & - \sum_i \omega_i'' \left(v_i'' + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}'' \left(v_i'' + \frac{1}{2} \right) \left(v_k'' + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

Pentru scopuri practice e, adesea, mult mai convenabil să ne raportăm la energia nivelului vibrațional cel mai jos în fiecare stare electronică și să rescriem relația (33) ca:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_{00} + \sum_i \omega_i^{0'} v_i' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0'} v_i' v_k' + \dots \\ & - \sum_i \omega_i^{0''} v_i'' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0''} v_i'' v_k'' + \dots \end{aligned} \quad (34)$$

unde:

$$\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} x_{ik} \quad (35a)$$

$$\tilde{\nu}_{00} = \tilde{\nu}_e + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i' + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}' - \frac{1}{2} \sum_i \omega_i'' - \frac{1}{4} \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}'' \quad (35b)$$

și unde x_{ik}^0 diferă de x_{ik} doar când termenii mai înalți ($y_{ijk} v_i' v_j' v_k'$) sunt incluși. $\tilde{\nu}_{00}$ este numărul de undă al tranziției 0 – 0, adică tranziția între nivelele vibraționale cele mai joase ale celor două stări. Frecvențele (în cm^{-1}) fundamentalelor (determinate din spectrul IR sau Raman pentru starea fundamentală) sunt legate de constantele din (33) și (34) prin:

$$\tilde{\nu}_i = \omega_i^0 + x_{ii} = \omega_i + 2x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} x_{ik} + \dots \quad (36)$$

Progresiile. În figura 12 sunt prezentate nivelele vibraționale pentru două stări electronice, presupunând că există doar două vibrații normale.

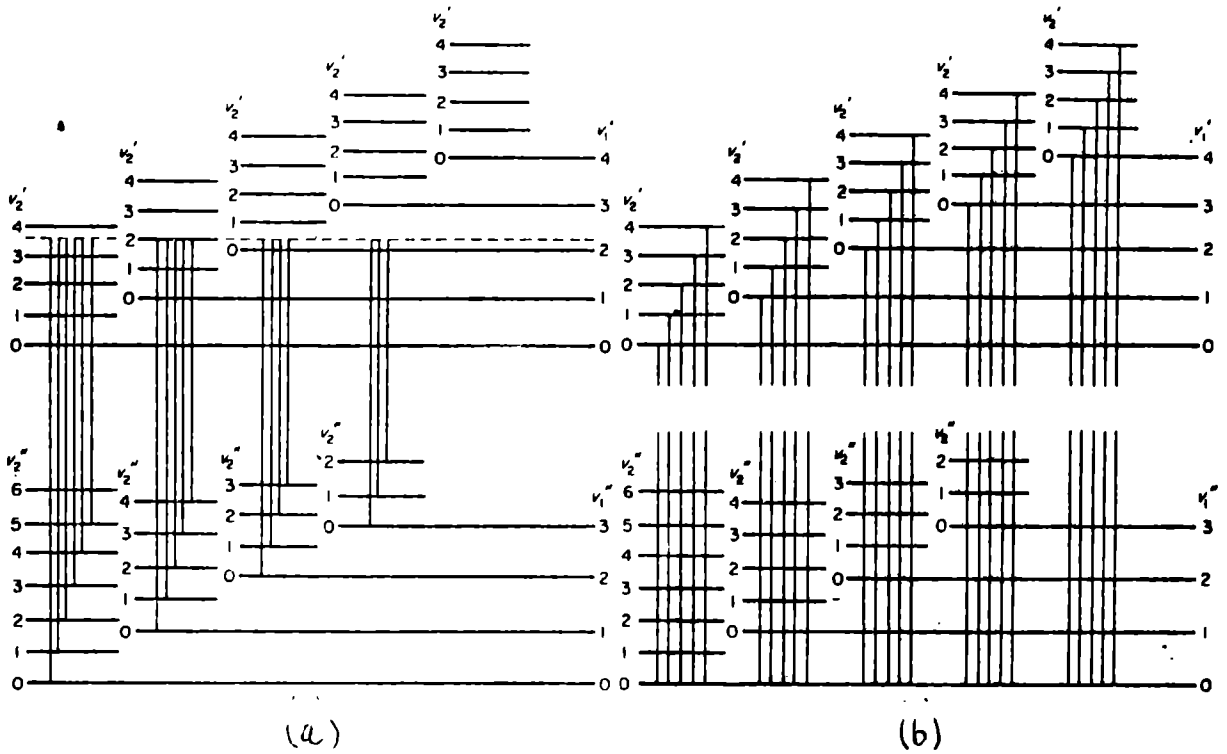


Figura 12

Începând cu orice nivel din starea electronică superioară, de exemplu $v_1' = 1$, $v_2' = 2$ și considerând tranzițiile posibile către starea mai joasă, nu vom obține doar o singură progresie v_2'' ca pentru moleculele biatomice, ci o întreagă progresie de progresii, una corespunzând la $v_1'' = 0$, una la $v_1'' = 1$, una la $v_1'' = 2$ ș.a.m.d. ca în fig.12.a. Deci fiecare membru al primei progresii e un punct de plecare al progresiei în a doua vibrație. Dacă o a treia vibrație e prezentă, fiecare membru din fiecare progresie în vibrația a doua va fi punct de plecare al unei progresii în a treia vibrație ș.a.m.d.

În același mod, în absorbție, plecând de la orice nivel vibrațional, al stării inferioare obținem nu o progresie ci o progresie de progresii. Aceasta se aplică, de asemenea, celui mai jos nivel vibrațional ($v_1=0, v_2=0$), adică absorbției la joase temperaturi. Figura 12.b arată tranzițiile în aceste caz, iar Figura 13 spectrul schematic.

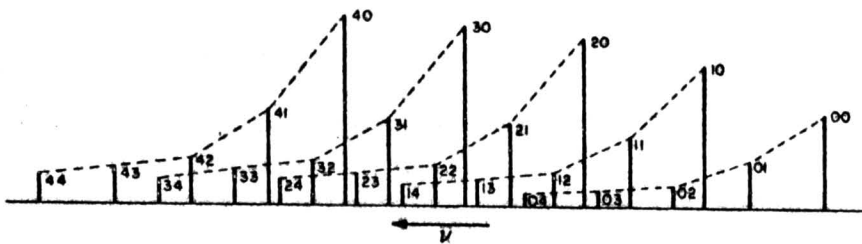


Figura 13

Pentru un sistem de benzi al moleculei biatomice, toate benzile se pot înscrie convenabil într-un tabel Deslandres [12].

Din cele arătate mai sus, e clar că acum *tranzițiile* din fiecare nivel vibrațional al unei stări electronice, să zicem cel mai de jos, umplu un întreg pătrat corespunzând valorilor diferite v_1' și v_2' și astfel benzile întregului sistem pot fi trecute sub forma unui tabel Deslandres de tabele Deslandres, câte unul pentru fiecare pereche de valori v_1'' , v_2'' . Alternativ, se poate scrie acest supertabel Deslandres în termeni de v_1' , v_1'' inserând în fiecare loc tabelul Deslandres corespunzător lui v_2' , v_2'' . Aceasta e arătat schematic în figura 14. Se poate vedea clar cum această schemă se poate dezvolta dacă sunt mai mult de două vibrații.

Dacă progresia principală v_1' , $0 \leftarrow 0,0$ e observată în absorbție (vezi fig 12.b), se obțin din ea imediat nivelele vibraționale corespunzătoare excitării lui v_1' prin diferite cuante în starea superioară și, astfel, mărimile ω_1^0 , χ_{41}^0 și chiar termeni mai înalți.

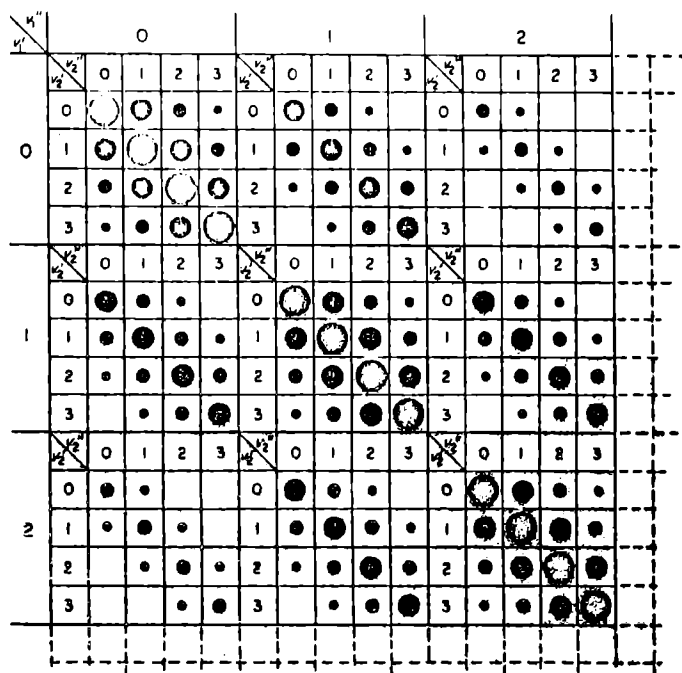


Figura 14

Similar, din progresia $0,0 - v_1''0$ (vezi fig. 12a) se obțin nivelele de vibrație ale stării inferioare corespunzătoare lui v_1'' și constantele $\omega_1^{0''}$, $x_{11}^{0''}$.

Aceleași nivele și constante sunt obținute din alte progresii $v_1',0 \leftarrow a,b$ și $c,d \leftarrow v_1'',0$, unde a, b, c, d sunt numerele cuantice vibraționale date ale stării inferioare sau superioare ale acestor progresii.

Cu excepția unor foarte mici efecte provocate de rotație, diferența numerelor de undă ale benzilor corespunzătoare în cele două progresii $v_1',0 - 0,0$ și $v_1',0 - a,b$ și, similar, $0,0 - v_1'',0$ și $c,d - v_1'',0$ trebuie să fie riguros egale; aceste diferențe sunt direct egale cu $G_0''(a,b)$ și $G_0'(c,d)$, respectiv.

Pe de altă parte, dacă se compară o progresie $v_1',0 \leftarrow 0,0$ cu o progresie $v_1',0 \leftarrow 0,0$ se găsește că diferența numerelor de undă ale benzilor corespunzătoare variază slab cu v_1' datorită termenului $x_{12}v_1'v_2'$ în formula energiei. Într-o primă aproximație, această variație e lineară în v_1 și va fi foarte mică deoarece $x_{12} \ll \omega_1$. În acest mod, constanta de anarmonicitate x_{12} poate fi determinată.

Secvențe. Pentru o moleculă biatomică sistemul de benzi poate fi considerat ca o serie de secvențe cu $\Delta v=0, \pm 1, \pm 2\dots$ corespunzând diagonalei și liniilor paralele cu diagonala în tabela Deslandres. Aceste secvențe formează grupuri foarte caracteristice în sistemul de benzi dacă frecvențele de vibrație în stările superioară și inferioară au cam aceleași mărimi și dacă un număr de nivele vibraționale sunt excitate în starea inițială.

Secvențe similare se produc într-un sistem de benzi ale unei molecule poliatomice cu excepția faptului că aici sunt câțiva parametri care disting o secvență de alta, $\Delta v_1=(v_1' - v_2'')$, $\Delta v_2, \Delta v_3\dots$

Din nou vom considera cazul a două vibrații normale. Pentru fiecare valoare a lui Δv_1 se produc toate valorile posibile ale lui Δv_2 , și pentru o pereche dată de valori $\Delta v_1, \Delta v_2$, atât v_1 , cât și v_2 pot varia pe tot domeniul de valori. Astfel, pentru $\Delta v_1=0, \Delta v_2=0$, corespunzând diagonalei principale a supertabelului Deslandres (fig. 14) există o serie de secvențe în v_2 , câte una pentru fiecare v_1 .

Liniile verticale pline în diagrama nivelelor de energie din figura 15 reprezintă aceste tranziții. Similar, o serie de secvențe provine din $\Delta v_1=+1, \Delta v_2=0$, ca și din $\Delta v_1=-1, \Delta v_2=0$ (liniile oblice punctate în figura 15) și din $\Delta v_1=0, \Delta v_2=+1$, ca și din $\Delta v_1=0, \Delta v_2=-1$ (liniile verticale punctate în fig. 15); așa și pentru alte perechi de valori $\Delta v_1, \Delta v_2$.

Dacă frecvențele vibraționale în starea electronică superioară și inferioară sunt aceleași, atunci toate benzile unui set dat de secvențe (un set $\Delta v_1, \Delta v_2$) vor coincide. Dacă frecvențele vibraționale sunt puțin diferite, atunci fiecare sub-secvență a unui set $\Delta v_1, \Delta v_2, \nu_1$ formează un grup de benzi apropiate și aproximativ echidistante, distanțate cu $\Delta \nu_2 (\approx \omega_2' - \omega_2'')$ și sub-secvențele de diferite v_1 formează grupuri echidistante, distanțate cu $\Delta \nu_1 (\approx \omega_1' - \omega_1'')$. Aceasta e arătat schematic pentru $\Delta v_1=0, \Delta v_2=0$ în figură 16. Diagrame similare se aplică la alte perechi de valori $\Delta v_1, \Delta v_2$.

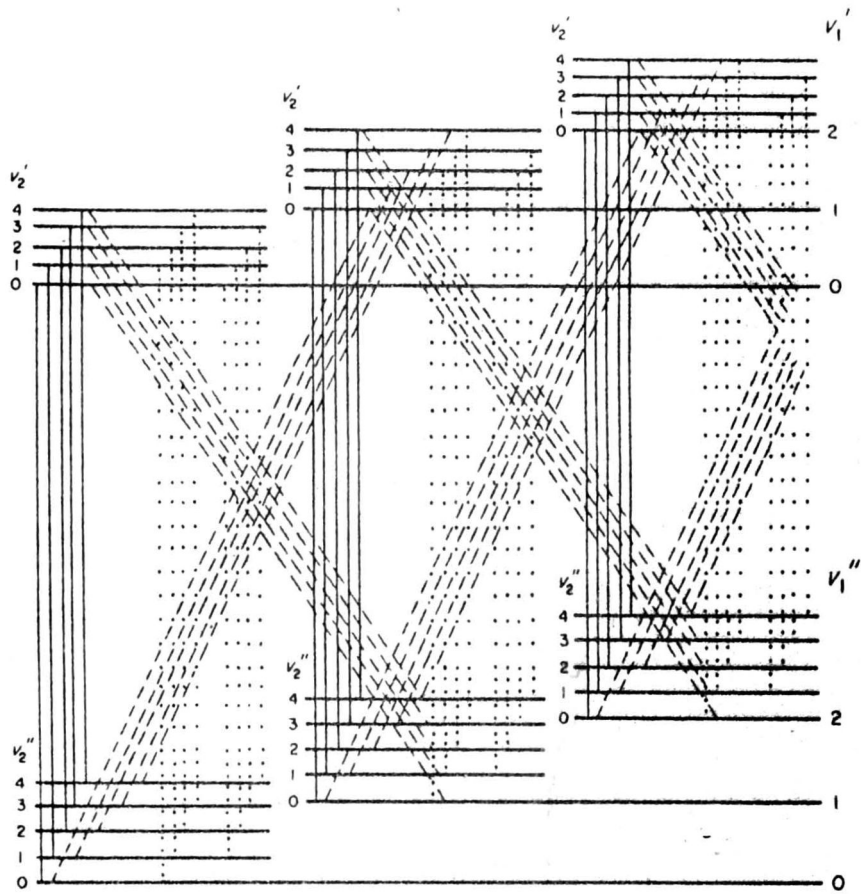


Figura 15

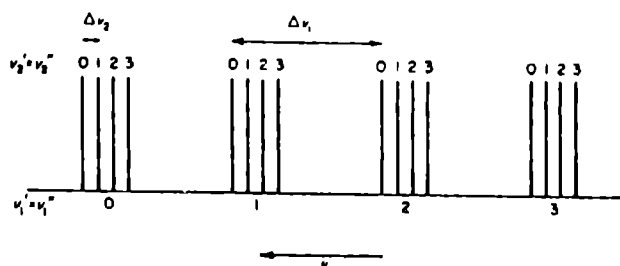


Figura 16

Dacă diferențele Δv_i între frecvențele vibraționale ale stărilor inițială și finală sunt mari, diferitele secvențe se vor suprapune și va fi o diagramă mai complicată. Într-un astfel de caz, conceptul de secvență nu va fi de mare ajutor în analizarea spectrului.

În absorbție, la temperaturi suficient de joase, când nici un nivel de vibrație cu $v_i > 0$ nu e termic excitat în starea electronică cea mai joasă, nu există nici o structură de secvențe deoarece nu se produce decât o bandă în oricare secvență.

La temperaturi moderate, când una sau mai multe vibrații de joase frecvențe sunt termic excitate, secvențele devin importante pentru acele vibrații.

O diferență între o secvență și o progresie este că în prima un termen pătratic poate (nu necesar însă) fi considerabil, în timp ce pentru ultima, acest termen e, de obicei, foarte mic. O secvență poate arăta o întoarcere, adică se poate produce un cap al capetelor de bandă [8]. Secvențe foarte bine dezvoltate sunt observate în spectrele de emisie ale moleculei NCN ca și în spectrele de absorbție ale moleculelor mai grele cu frecvențe fundamentale joase ca, de exemplu, în benzen [11].

Distribuția de intensitate. Principiul Franck-Condon

Chiar dacă pentru o moleculă nesimetrică nu există reguli de selecție puternice pentru numerele cuantice de vibrație, există diferențe enorme în intensitățile diferitelor tranziții vibraționale.

Pentru a înțelege aceste diferențe trebuie să aplicăm, ca și pentru moleculă biatomică, principiul Franck- Condon [7, 12].

Am văzut că, neglijând rotația, putem scrie pentru momentul de tranziție:

$$R_{e'v'e''v''} = R_{e'e''} R_{v'v''} \quad (37)$$

unde $R_{e'e''}$ e dat de (16) și $R_{v'v''}$, contribuția vibrației la momentul de tranziție, e dat de:

$$R_{v'v''} = \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_v \quad (38)$$

$R_{e'e''}$ e, în general, același pentru toate tranzițiile vibraționale, pentru o tranziție dată electronică. Al doilea factor, $R_{v'v''}$ este integrala de suprapunere a funcțiilor proprii de vibrație cu diferite numere cuantice de vibrație în stările superioară și inferioară, care determină intensitățile relative ale benzilor într-un sistem de benzi, exact ca în moleculele biatomice.

Dacă funcțiile potențial ale celor două stări electronice sunt asemănătoare și astfel distanțele internucleare și frecvențele vibraționale sunt aproape aceleași, atunci funcțiile proprii vibraționale cu diferite numere cuantice vibraționale în stările superioară și inferioară sunt ortogonale și, astfel, $R_{v'v''}$ va fi diferită de zero doar dacă niciunul din numerele cuantice de vibrație nu se schimbă.

Această situație corespunde considerațiilor semiclassical ale lui Franck potrivit căruia, după “saltul electronic” nucleii se vor găsi în aceeași poziție ca și înainte și, deoarece, energia potențială nu se schimbă, vor rămâne în repaus dacă au fost inițial în repaus, sau vor avea aceeași energie cinetică ca mai înainte.

Avem, astfel, $\Delta v_i = 0$ pentru toate numerele cuantice de vibrație.

În absorbție, la temperaturi joase, vom avea doar o bandă de intensitate remarcabilă, banda 0 – 0, iar la cea mai ridicată temperatură, benzile secvenței principale ($\Delta v_i = 0$) se vor produce cu intensități determinate, în principal, de factorul Boltzmann corespunzător.

Dacă poziția nucleelor se schimbă de la o stare electronică la alta și dacă acest schimb e predominant reprezentat de modul de vibrație ν_i , benzile cu $\Delta\nu_i \neq 0$ vor apare puternic.

Dacă schimbul poziției de echilibru e mare, maximul intensității nu va mai fi la $\nu_i' = 0$. Într-un astfel de caz, dacă molecula e inițial în poziția de echilibru a unei stări, după "salt" e, mai mult sau mai puțin, mai sus pe panta suprafeței potențiale a celeilalte stări și, clasic, va începe imediat să oscileze. Adesea această oscilație este o mișcare Lissajous corespunzând superpoziției a două sau mai multe vibrații normale ale stării excitate.

Maximul intensității într-o astfel de progresie va fi, în general, la valori $\nu_i' \neq 0$. Acestea sunt foarte asemănătoare celor discutate la molecula biatomică numai că acum avem de-a face cu suprafețe de potențial multidimensionale.

O formulă generală poate fi menționată pentru cazul în care poziția de echilibru rămâne aceeași în tranziția electronică, frecvența de vibrație schimbându-se din ω_i' în ω_i'' . Se găsește pentru raportul dintre intensitatea benzii 0 – 0 și suma intensităților tuturor benzilor $\nu_i - 0$ (inclusiv 0 – 0), adică pentru intensitatea fracțională a benzii 0 – 0 expresia:

$$\frac{I_{0-0}}{\sum_{\nu_i} I_{\nu_i-0}} = \frac{\sqrt{\omega_i' \omega_i''}}{\frac{1}{2}(\omega_i' + \omega_i'')} \quad (39)$$

Acest raport are o valoare foarte apropiată de 1 în afara cazului în care cele două frecvențe sunt mult diferite; cu alte cuvinte, banda 0 – 0 are intensitatea predominantă. Chiar pentru $\omega_i' = 1/2\omega_i''$ raportul de mai sus este $2\sqrt{2}/3 = 0,9426$.

Molecule simetrice

Structura vibrațională a tranzițiilor electronice este asemănătoare cu cea pentru moleculele nesimetrice cu excepția faptului că, în acest caz, există reguli specifice de selecție care elimină unele benzi.

Pentru o tranziție electronică permisă, $R_{e'e''} \neq 0$.

Dacă o tranziție dintr-un nivel de vibrație al stării superioare (v_i') la unul al stării inferioare (v_i'') se produce sau nu, aceasta depinde de integrala de suprapunere (38).

Pentru o moleculă simetrică, integrala este diferită de zero numai dacă integrandul ($\Psi_{v_i'}^* \Psi_{v_i''}$) este total simetric sau (pentru nivelele vibraționale degenerate) conține reprezentarea total simetrică.

În orice caz, (degenerat sau nedegenerat), regula de selecție este aceeași: numai nivelele vibraționale de aceeași reprezentare în starea superioară și inferioară se pot combina.

Deosebirea dintre această regulă și cea pentru spectrul pur de vibrație în IR este aceea că aici momentul dipolar nu intră în calcul deoarece el este conținut în momentul tranziției electronice $R_{e'e''}$.

Potrivit acestei reguli de selecție, în absorbție, la temperaturi joase, din starea fundamentală doar nivelele vibraționale total simetrice ale stării excitate pot fi atinse; similar, în emisia din cel mai de jos nivel al stării excitate, doar nivelele de vibrație total simetrice ale stării fundamentale pot fi atinse.

Tranziția între stări electronice nedegenerate

Deoarece nivelele superioare de vibrație ale unui mod de vibrație simetric sunt total simetrice, este clar că, în acord cu regula de selecție, progresiile corespunzând vibrațiilor total simetrice se produc absolut similar cu cele din cazul moleculelor asimetrice.

Nivelele de vibrație superioare ale unui mod de vibrație asimetric v_i (adică, un mod de vibrație care e antisimetric cu privire la cel puțin un element de

simetrie al grupului moleculei) sunt simetrice pentru v_k par și antisimetrice pentru v_k impar.

Astfel, în acord cu regula de selecție generală, vom avea pentru o tranziție permisă:

$$\Delta v_k = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (40)$$

Dacă există un mod de vibrație total simetric ν_i și unul ν_k antisimetric, atunci, în “dubla” tabelă a lui Deslandres toate secvențele cu $\Delta v_k = \pm 1, \pm 3, \pm 5$ vor lipsi. Tranzițiile cu $\Delta v_k = 0$ vor fi cele mai intense (cele situate pe diagonala principală a tabelii).

Dacă sunt prezente mai multe vibrații asimetrice ν_k, ν_l , pot apare tranziții cu $\Delta v_k = \pm 1, \pm 3$ sau $\Delta v_l = \pm 1, \pm 3$, în afară de cele pentru care $\Delta v_k = 0, \pm 2, \dots, \Delta v_l = 0, \pm 2$, existând condiția:

$$\Sigma \Delta v_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (41)$$

unde v_a este numărul cuantic al vibrației antisimetrice în raport cu un anumit element de simetrie.

Ca un exemplu, să considerăm o tranziție în molecula X_2Y_2 simetrică (D_{2h}) în care, în starea superioară sunt excitate stările vibraționale $\nu_4(a_u)$, $\nu_5(b_{1g})$ și $\nu_8(b_{2g})$, iar în starea inferioară $\nu_{12}(b_{3u})$, în afară de vibrații total simetrice.

Tranziția este permisă de regula de selecție generală deoarece produsul:

$$a_1 \times b_{1g} \times b_{2g} \times b_{3u} = A_g$$

Dacă un mod de vibrație degenerat este excitat, un astfel de nivel nu se poate combina cu unul în care nu este excitată nici o vibrație degenerată, adică tranzițiile 1 – 0 sau 0 – 1 pentru un mod de vibrație degenerat sunt totdeauna interzise.

b) Tranzitii electronice interzise

Tranzițiile electronice interzise pot fi făcute posibile prin interacția dintre vibrație și mișcarea electronică (interacție vibronică).

Tranzițiile electronice interzise sunt definite ca acelea pentru care:

$$R_{e'e''}(Q_0) = \int \Psi_e'^* (q, Q_0) M_e \Psi_e''(q, Q_0) d\tau_e = 0$$

Dacă această condiție nu e îndeplinită pentru o componentă a momentului dipolar M_e , avem o tranziție permisă.

Regula de selecție generală este ca funcția de undă vibronică să îndeplinească condiția:

$$R_{e'v'e''v''} \equiv \int \Psi_{ev}'^* M \Psi_{ev}'' d\tau_{ev} \neq 0$$

Dacă starea inferioară e total simetrică, tranziția e permisă când Ψ_{ev}' are aceeași reprezentare ca și una din componentele momentului dipolar M , ca și pentru tranzițiile electronice pure.

Deoarece tranziția electronică (sau o componentă), e interzisă urmează că integrandul $\Psi_e'^* M_e \Psi_e''$ nu e total simetric.

Pentru ca:

$$\int \Psi_{ev}'^* M \Psi_{ev}'' d\tau_{ev} = \int \Psi_e'^* \Psi_e'' M \Psi_v'^* \Psi_v'' d\tau_{ev} \neq 0$$

trebuie ca $\Psi_v'^* \Psi_v''$ să aibă aceeași simetrie ca $\Psi_e'^* M_e \Psi_e''$.

Cu alte cuvinte, acele tranziții de vibrație se produc într-o tranziție electronică interzisă (sau o componentă interzisă a unei tranziții permise) pentru care $\Psi_v'^* \Psi_v''$ are aceeași simetrie ca $\Psi_e'^* M_e \Psi_e''$ (sau una din componentele ei).

Urmează imediat că pentru o tranziție electronică interzisă, nici o tranziție vibrațională permisă pentru o tranziție electronică permisă nu se produce; dar asta

nu înseamnă că toate tranzițiile vibraționale interzise pentru tranziții electronice permise se pot produce pentru tranzițiile electronice interzise.

Pentru cazul tranzițiilor electronice interzise între stările electronice nedegenerate urmează imediat din regula generală de selecție că în toate tranzițiile electronice interzise făcute posibile prin interacții vibronice, banda 0 – 0 e absentă ca și celelalte tranziții vibraționale permise într-o tranziție electronică permisă.

Absența benzii 0 – 0 în tranzițiile electronice interzise de simetrie e riguroasă pentru radiația de dipol electric când interacția cu rotația e neglijată.

Dacă vibrații nedegenerate sunt excitate, regula de simetrie conduce imediat la condiția:

$$\sum \Delta v_a = \pm 1, \pm 3 \dots \quad (42)$$

suma e peste toate vibrațiile antisimetrice cu privire la orice operație de simetrie pentru care $\Psi_e'^* M_e \Psi_e''$ e antisimetrică.

Condiția (42) înlocuiește regula pentru tranzițiile electronice permise.

Dacă doar o vibrație antisimetrică e afectată într-o tranziție electronică interzisă, avem, în acord cu (42):

$$\Delta v_a = \pm 1, \pm 3 \dots$$

Tranzițiile cu $\Delta v_a = \pm 1$ sunt, în general, cele mai intense, în timp ce celelalte sunt foarte slabe.

Ca un exemplu, să considerăm o tranziție electronică $A_2 - A_1$ a unei molecule C_{2v} (H_2O).

Aceasta e interzisă deoarece nu există componente ale lui M pentru care $\Psi_e'^* M \Psi_e''$ să fie total simetric. Dar ținând seama de interacțiile vibronice, această tranziție se produce slab dacă $\Psi_v'^* \Psi_v''$ are simetria A_2 sau B_2 sau B_1 , adică e antisimetric cu privire la ambele plane de simetrie (A_2) sau dacă e antisimetric cu privire la $\sigma_v(xz)$ (B_2) sau la $\sigma_v(yz)$ (B_1).

Astfel, în general, toate nivelele netotal simetrice de vibrație ale stării superioare se pot combina cu nivelele total simetrice de vibrație ale stării inferioare (și vice versa), adică, în acest caz, toate tranzițiile de vibrație care sunt interzise într-o tranziție permisă electronică se pot produce, dar cele trei forme ale produsului $\Psi_v' \Psi_v''$ (A_2, B_2, B_1) se produc cu orientări diferite ale momentului dipolar (M_x, M_y, M_z).

Într-o moleculă ca H_2O doar nivelele de vibrație A_1 și B_2 se produc și, astfel, doar o orientare a momentului dipolar (M_x) se poate produce într-o tranziție electronică interzisă $A_2 - A_1$. Într-o moleculă planară ca H_2CO toate cele patru tipuri de nivele vibraționale se produc și, astfel, toate cele trei orientări ale momentului dipolar sunt posibile.

În figura 17 prezentăm un spectru schematic reprezentând structura

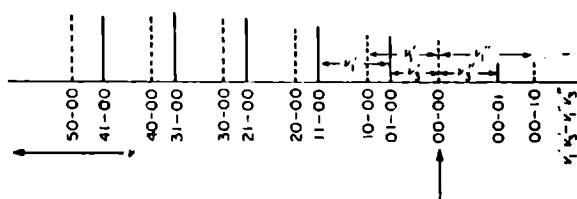


Figura 17

vibrațională a unei benzi $A_2 - A_1$ pentru o moleculă C_{2v} . Tranzițiile vibraționale care se produc într-o tranziție electronică permisă sunt indicate cu linii întrerupte, presupunând că doar un mod de vibrație total simetric, ν_1 , este puternic excitat.

Într-o astfel de tranziție permisă, prima bandă la temperaturi joase e banda $0 - 0$ (urmată de progresia în ν_1).

Din contră, în tranziția interzisă, prima bandă la temperaturi joase e una în care un mod de vibrație antisimetric, să zicem ν_3 este excitat, urmat apoi de o progresie în ν_1 (liniile pline din fig. 17).

5.4.3 Structura de rotație a tranzițiilor electronice

Structura fină a tranzițiilor vibraționale care se datorește tranzițiilor între nivele de rotație nu poate fi rezolvată frecvent la moleculele poliatomice datorită, în special, efectului Doppler care lărgeste mult liniile, mai ales în cazul moleculelor grele.

Structura de rotație a benzilor corespunzătoare tranzițiilor electronice e, în general, pentru moleculele lineare mult mai complicată decât pentru cele biatomice; de asemenea, această structură e mai complicată decât a benzilor în IR (vibrație- rotație) ale aceluiași molecule deoarece, în ultimele, constantele de rotație diferă foarte puțin în starea superioară și inferioară, în timp ce pentru primele există mari diferențe între acestea.

Cel mai simplu caz este cel al moleculei lineare, atât în starea superioară, cât și în starea inferioară și în care ambele stări sunt de singlet. În acest caz, structura benzii e, în întregime, similară cu cea de la molecula biatomică.

Regulile de selecție conduc la următoarele condiții pentru numărul cuantic J (asociat momentului cinetic total):

$$\Delta J=0, \pm 1, \quad J=0 \leftrightarrow J=0 \quad (43)$$

iar pentru proprietățile de simetrie + și -:

$$\begin{array}{lll} + \leftrightarrow - & + \leftrightarrow + & - \leftrightarrow - \\ s \leftrightarrow s & a \leftrightarrow a & s \leftrightarrow a \end{array} \quad (44)$$

Condiția (43) conduce la apariția celor trei ramuri P, Q și R în structura de rotație a benzii [13].

La moleculele poliatomice lineare pot să apară următoarele tipuri de benzi de singlet:

1. Benzi ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ corespund tranzițiilor pentru care $\Delta K=0$ cu $K=0$, unde K e numărul cuantic asociat proiecției momentului cinetic total pe axa

internucleară. $K = |\Lambda \pm 1|$, unde Λ e numărul cuantic electronic iar l de vibrație.

2. Benzile ${}^1\Pi - {}^1\Pi$, ${}^1\Delta - {}^1\Delta$... pentru care $\Delta K=0$ cu $K \neq 0$.
3. Benzile ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$, ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$, ${}^1\Delta - {}^1\Pi$... pentru care $\Delta K = \pm 1$.

În tranzițiile electronice permise doar stările vibraționale de aceeași reprezentare se pot combina, adică l e același în starea inferioară și superioară. Astfel, tipul de bandă depinde doar de reprezentările electronice, adică de $\Delta\Lambda$ ($=\Delta K$) ca și pentru moleculele biatomice.

Dacă $\Delta\Lambda = \pm 1$, toate benzile permise au ramuri Q puternice, în timp ce dacă $\Delta\Lambda = 0$, benzile ori n-au ramură Q (dacă $K=0$) sau o au foarte slabă (dacă $K \neq 0$).

Prin urmare, benzile de tip 1 nu au ramură Q; cele de tip 2 au ramura Q slabă, iar cele de tip 3 au ramura Q puternică.

În tranziția electronică $\Sigma - \Sigma$, de exemplu, în absorbție, la temperaturi joase, din starea fundamentală doar nivelele vibraționale superioare total simetrice vor fi atinse (cele cu $l=0$) și astfel, toate benzile de absorbție "reși" vor fi de tipul $\Sigma - \Sigma$, adică nu vor avea ramura Q.

Dacă în starea inferioară o vibrație degenerată este excitată, adică dacă $l' = 1$, atunci, de asemenea, în starea superioară va fi excitată o vibrație degenerată $l' = 1$ iar banda rezultată va avea o ramură Q slabă.

În nici un caz o bandă vibrațională permisă în tranziția electronică $\Sigma - \Sigma$ nu va avea o ramură Q puternică.

Considerații similare se aplică și la o tranziție $\Pi - \Sigma$ în care toate vibrațiile permise au ramuri Q.

Formula pentru numerele de undă ale liniilor în ramură este exact aceeași ca pentru benzile electronice ale moleculei biatomice.

Avem, deci, pentru ramurile P și Q o singură formulă:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{P,R} = & \tilde{V}_0 + (B_v' + B_v'')m + (B_v' - B_v'' - D_v' + D_v'')m^2 \\ & - 2(D_v' + D_v'')m^3 - (D_v' - D_v'')m^4 \end{aligned} \quad (45)$$

unde $m = -J$ pentru ramura P, $m = J+1$ pentru ramura R; v_0 este originea benzii.

Pentru ramura Q avem:

$$\tilde{V}_Q = \tilde{V}_0 + (B_v' - B_v'') J(J+1) - (D_v' - D_v'') J^2(J+1)^2 \quad (46)$$

Aici, deoarece $D \ll B$, termenul cubic și pătratic se neglijează pentru J mici.

Formarea capului de bandă se determină ca și pentru molecula biatomică. [13]

CAPITOLUL 6

DETERMINAREA STĂRILOR ELECTRONICE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Ca și în cazul moleculelor biatomice (vezi cap. 4), putem determina stările electronice ale unei molecule poliatomice pornind fie de la atomi separați, fie de la atomul unitar (sau moleculă).

Există, însă, și o a treia metodă și anume cea a configurațiilor electronice. Aceasta constă în obținerea diverselor configurații electronice adăugând electroni unul câte unul pe un nucleu dat.

6.1 Corelarea stărilor electronice

Pentru primele două metode, stabilirea regulilor de corelare pentru stările electronice e ceva mai complicată decât pentru molecula biatomică datorită faptului că pentru molecula poliatomică există câteva moduri în care ea poate fi separată în atomi sau grupuri de atomi și, de asemenea, câteva moduri în care atomii ei pot fi puși împreună în atomul unitar (sau moleculă).

De exemplu, molecula HCN poate fi construită din $H + CN$ sau $CH + N$ sau $H + C + N$.

Atomul unitar e Si (cu 14 electroni) dar putem considera și molecula unitară AlH (unind doar C și N) sau N_2 (unind doar H și C).

(a) Determinarea stărilor electronice moleculare din acelea ale atomului unitar (sau moleculă)

Atomul (molecula) unitar are, în general, simetrie mai înaltă decât molecula considerată (de exemplu, $H_2CO \rightarrow O_2 \rightarrow S$).

Pentru a obține stările electronice moleculare corespunzătoare unei stări date a atomului (moleculei) unitar va trebui să reducem reprezentările ultimului în reprezentările grupului căruia îi aparține molecula.

Pentru a ilustra aplicarea regulilor de corelare vom considera câteva exemple.

Pentru CH_4 atomul unitar este Ne. Presupunând simetria T_d pentru CH_4 obținem din stările inferioare ale neonului stările moleculare ale CH_4 (vezi tabela 18). Astfel, starea fundamentală a moleculei CH_4 va fi 1A_1 iar prima stare excitată 3T_2 . În același mod se obțin și stările electronice ale celorlalte molecule din tabel.

Tabela 18

Atomul unitar Ne	CH_4 (T_d)	NH_3 (C_{3v})	H_2O (C_{2v})
$1s^2 2s^2 2p^6 - ^1S_g$	1A_1	1A_1	1A_1
$1s^2 2s^2 2p^5 3s \quad ^3P_u$	3T_2	$^3A_1 + ^3E$	$^3A_1 + ^3B_1 + ^3B_2$
1P_u	1T_2	$^1A_1 + ^1E$	$^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
$1s^2 2s^2 2p^5 3p \quad ^3D_g$	$^3E + ^3T_2$	$^3A_1 + 2^3E$	$2^3A_1 + ^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$
1D_g	$^1E + ^1T_2$	$^1A_1 + 2^1E$	$2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2$
3P_g	3T_1	$^3A_2 + ^3E$	$^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$
1P_g	1T_1	$^1A_2 + ^1E$	$^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2$
3S_g	3A_1	3A_1	3A_1
1S_g	1A_1	1A_1	1A_1

(b) Determinarea stărilor electronice moleculare din cele ale atomilor (sau grupuri de atomi) separați

Cazul moleculelor lineare

Pentru moleculele nesimetrice ($C_{\infty v}$) putem utiliza modelul vectorial pentru a deriva stările electronice moleculare din acelea ale atomilor separați (sau grupuri de atomi).

Astfel:

$$\Lambda = \left| \sum M_{L_i} \right| \quad (1)$$

$$\vec{S} = \sum \vec{S}_i \quad (2)$$

Stările Σ rezultând din (1) apar perechi (Σ^+ și Σ^-) în afara cazului când toate M_{L_i} sunt zero când, ca și pentru molecula biatomică, poate fi sau Σ^+ sau Σ^- depinzând de paritatea sumei: $L_1+L_2+\dots+\Sigma_{l_1}+\Sigma_{l_2}+\dots$, unde suma Σ_{l_i} este peste toți electronii din fiecare atom; Σ_{l_i} par sau impar corespunde la g sau u .

Ca un exemplu, să construim molecula HCN din atomii ei în stările lor fundamentale, adică 2S_g , 3P_g și 4S_u , respectiv. Aplicând (1), obținem pentru Λ valoarea zero ($0+0+0$) sau 1 ($|0\pm 1+0|$), deci vom avea stări Σ sau Π .

Aplicând (2), obținem spinii rezultanți: $S=3, 2, 2, 1, 1, 0$.

Astfel, vom avea stări $^1\Sigma$, $^1\Pi$, două stări $^3\Sigma$, două stări $^3\Pi$, două stări $^5\Sigma$, două stări $^5\Pi$, $^7\Sigma$, $^7\Pi$. Toate stările Σ sunt Σ^+ , în acord cu regula de mai sus.

Pentru molecule simetrice ($D_{\infty h}$), dacă două grupuri lineare identice sunt strânse pentru a forma o moleculă lineară, stările rezultante se obțin similar cu cele tratate mai sus, dacă ele sunt în stări diferite, cu excepția faptului că orice stare se produce de două ori, odată g și odată u .

Dacă cele două grupuri sunt în aceeași stare electronică, se produc aceleași stări dar unele vor fi g și unele u , simetria alternând ca la moleculele biatomice.

De exemplu, să considerăm formarea moleculei lineare \underline{CH}_2 din trei atomi. Cei doi H au 2S ca stare fundamentală, iar atomul C este în starea fundamentală 3P_g . În simetria $D_{\infty h}$ vor fi stările moleculare $^1\Sigma_g^+$ și $^3\Sigma_u^+$ (pentru H_2) și $^3\Sigma_g^-$ și $^3\Pi_g$ (pentru C). Combinând stările atomilor H+H și C, vom obține următoarele stări $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_u$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^5\Sigma_u^-$, $^5\Pi_u$

Cazul moleculelor nelinare

Procedăm la fel ca în cazul moleculelor lineare, adică, mai întâi determinăm stările fiecărui set de atomi identici și apoi compunem rezultatele.

De exemplu, să considerăm formarea moleculei nelinare XY_2 (grup C_{2v}) din X și Y_2 . Vom considera doi atomi Y ca o moleculă biatomică și apoi reducem reprezentarea $D_{\infty h}$ în reprezentările grupului C_{2v} .

Dacă presupunem molecula H_2O , atomii Y sunt în starea fundamentală 2S_g iar X în 3P_g . Cei doi atomi H vor da stările $^1\Sigma_g^+$ și $^3\Sigma_u^+$; reducând în C_{2v} vom obține 1A_1 și 3B_2 (vezi tabela de corelare). Starea 3P_g dă în C_{2v} stările: 3A_2 , 3B_1 , 3B_2 .

Combinând stările lui Y_2 (H_2) și X (O), adică formând produsul direct vom obține:

$$^1A_1 \times (^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2) = ^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$$

$$\text{și } ^3B_2 \times (^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2) = ^3^1B_1 + ^5^3^1A_2 + ^5,^3,^1A_1$$

Astfel, obținem stările: 1A_1 , 1A_2 , 1B_1 , 1A_1 , 1A_2 (2), 3B_1 (2), 3B_2 , 5A_1 , 5A_2 , 5B_1 .

6.2 Determinarea stărilor electronice moleculare prin metoda configurațiilor electronice

Această metodă este cea mai utilă deoarece dă, fără calcule detaliate, informații în legătură cu ordinea stărilor electronice în scara energiilor. Ea formează baza metodei orbitalilor moleculari.

6.2.1. Clasificarea orbitalilor

Ca și pentru atomii moleculei biatomice, mișcările electronilor într-o moleculă poliatomică pot fi tratate, într-o foarte grosolană aproximație, ca independente una de alta. Cu alte cuvinte, putem considera separat mișcarea fiecărui electron în câmpul nucleilor și al unui câmp mediat al celorlalți electroni.

Pentru molecule biatomice, orbitalii moleculari sunt desemnați σ , π , δ ...depinzând de valoarea $\lambda=0, 1, 2...$ al numărului cuantic corespunzător componentei momentului cinetic orbital de-a lungul axei internucleare. Orbitalii pentru molecule lineare poliatomică sunt cu totul similari. Dacă există centru de simetrie (grup $D_{\infty h}$), orbitalii pot fi doar simetrici sau antisimetrici cu privire la acest centru, deci vom avea orbitali $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$. Calitativ, forma acestor orbitali este cea din figura 18.

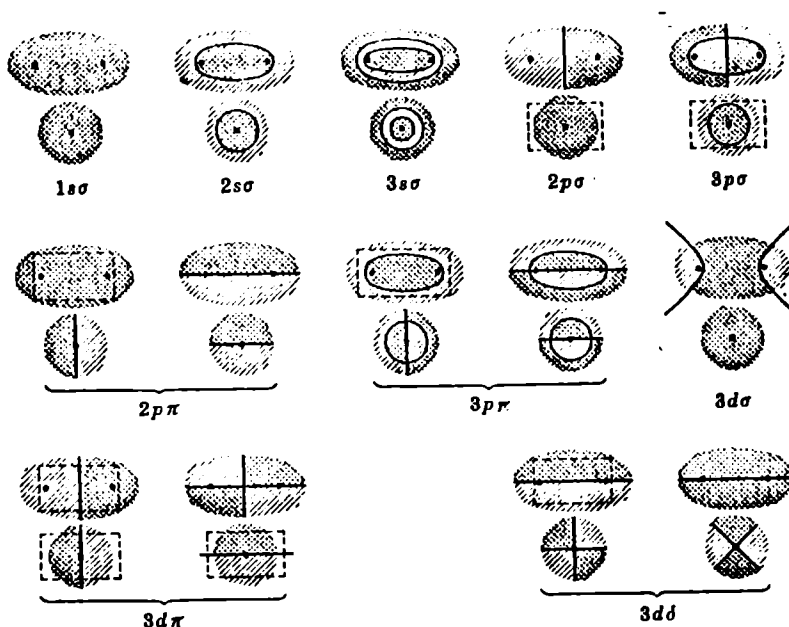


Figura 18

Este clar că pentru configurații neliniare ale nucleilor funcțiile proprii (orbitalii) corespunzătoare mișcării unui singur electron trebuie să aibă proprietățile de simetrie corespunzătoare unei reprezentări a grupului configurației nucleilor.

Deoarece pentru o moleculă dată există, în general, mai mulți orbitali de aceeași reprezentare, se înscrie un număr în fața simbolului în ordinea energiilor. Astfel, avem $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, \dots, 1\pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ la $C_{\infty v}$ sau $1a_1, 2a_1, 3a_1, \dots, 1a_2, 2a_2, \dots, 1b_1, 2b_1$ la C_{2v} , etc. (A nu se confunda cu numărul cuantic principal!!)

6.2.2 Orbitalii moleculari – formularea matematică

Ecuția de undă pentru un electron i care se mișcă în câmpul nucleilor (fiecși) și al celorlalți electroni este:

$$\Delta\Psi_i + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\epsilon_i - V_{ni} - \sum_{k \neq i} V_{ik} \right) \Psi_i = 0 \quad (3)$$

V_{ni} este potențialul produs de nucleii pe electronul i , V_{ik} e potențialul produs de electronul k pe i , iar ϵ_i este energia *totală*

Nu e posibil să se dea o soluție generală a acestei ecuații. Am văzut că pentru moleculele lineare soluția trebuie să fie de forma:

$$\Psi_i = \chi_i(z_i, \rho_i) e^{\pm i\lambda_i \varphi_i} \quad (4)$$

unde $\lambda_i = 0, 1, 2, \dots$ reprezintă numărul cuantic asociat momentului cinetic orbital de-a lungul axei moleculare corespunzând desemnării $\sigma, \pi, \delta, \dots$ a orbitalilor; φ_i este unghiul azimutal, iar χ_i e o funcție de coordonata z_i și distanța ρ_i pe perpendiculara pe axă. Când molecula e neliniară, nu poate fi găsită forma

generală Ψ_i , în afara faptului că dacă $\sum V_{ik}$ e potențialul mediat, Ψ_i are proprietățile de simetrie ale unei reprezentări a grupului moleculei.

Este, astfel, posibil să se obțină forme explicite ale orbitalilor moleculari în cazurile limită ale atomului unitar sau ale atomilor separați.

De exemplu, pentru orbitalii moleculei CH_2 , pornim de la atomul unitar O pentru care, în starea fundamentală, orbitalii Slater, scriși în termenii simetriei C_{2v} , sunt:

$$\begin{aligned}
 1s \rightarrow a_1 : \quad \Psi_1 &= \sqrt{\frac{\mu_1^3}{\pi}} e^{-\mu_1 r_0} \\
 2s \rightarrow a_1 : \quad \Psi_2 &= \sqrt{\frac{\mu_2^5}{3\pi}} r_0 e^{-\mu_2 r_0} \\
 2p_z \rightarrow a_1 : \quad \Psi_3 &= \sqrt{\frac{\mu_3^5}{\pi}} r_0 \cos \theta e^{-\mu_3 r_0} \\
 2p_y \rightarrow b_2 : \quad \Psi_5 &= \sqrt{\frac{\mu_5^5}{\pi}} r_0 \sin \theta \sin \varphi e^{-\mu_5 r_0} \\
 2p_x \rightarrow b_1 : \quad \Psi_7 &= \sqrt{\frac{\mu_7^5}{\pi}} r_0 \sin \theta \cos \varphi e^{-\mu_7 r_0}
 \end{aligned} \tag{5}$$

unde r_0 e distanța față de nucleul O (în raze Bohr), μ_i e o constantă care, în acord cu Slater, pentru oxigen are valorile: $\mu_1=7,7$; $\mu_2=\mu_3=\mu_5=\mu_7=2,175$ [14].

Aceiași orbitali, dar cu alte constante μ , pot fi utilizați pentru H_2O .

Dacă, pe de altă parte, începem cu atomii separați, vom utiliza aceiași orbitali dar vom utiliza parametrii Slater μ_i corespunzând atomului central și nu atomului unitar și va trebui să adăugăm la orbitalii (5) orbitalii proveniți din cei doi atomi H. Funcția de undă a unui atom H în starea fundamentală este [6]:

$$\varphi(1s_H) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_H}$$

unde r_H e distanța de la nucleul H (în raze Bohr).

Funcțiile de undă ale celor doi atomi H simetric plasați cu privire la C (sau O), pot fi doar simetrice sau antisimetrice cu privire la planul de simetrie (care e perpendicular pe planul moleculei), adică avem orbitalii moleculari:

$$1s_{H'}, 1s_{H''} \begin{cases} a_1 : \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (e^{-r_{H'}} + e^{-r_{H''}}) \\ b_2 : \Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (e^{-r_{H'}} - e^{-r_{H''}}) \end{cases} \quad (6)$$

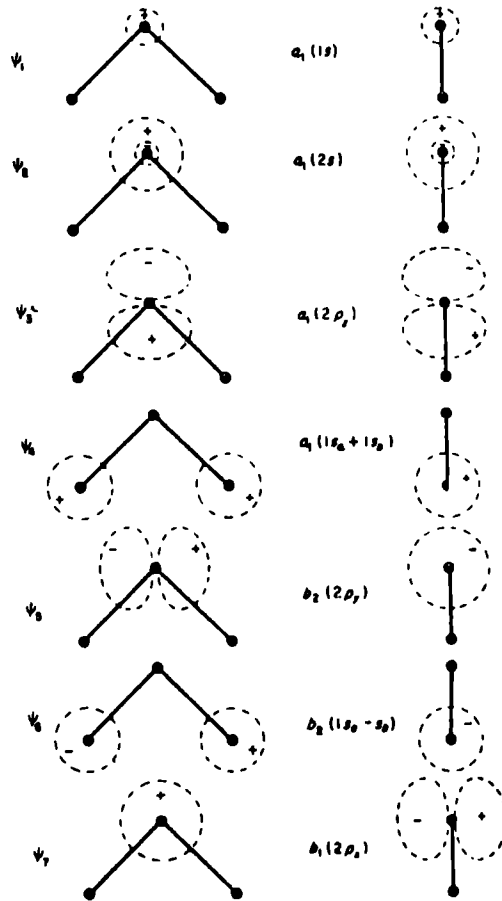


Figura 19

Cele șapte funcții Ψ_1, \dots, Ψ_7 sunt orbitalii moleculei CH_2 (sau H_2O) care provin din configurațiile stărilor fundamentale ale C, O și H, la separare mare a atomilor. În figura 19 aceștia sunt ilustrați schematic.

Când cei trei atomi nu mai sunt așa departe unul de altul, orbitalii se vor schimba.

Într-o primă aproximație, funcțiile de undă orbitale vor fi combinații lineare de cele vechi, dar numai cele de aceeași simetrie se combină. În acest fel, obținem șapte funcții de undă orbitale (orbitali moleculari):

$$\begin{aligned}
 \Psi_1(1a_1) &= c_{11}\Psi_1 + c_{12}\Psi_2 + c_{13}\Psi_3 + c_{14}\Psi_4 \\
 \Psi_2(2a_1) &= c_{21}\Psi_1 + c_{22}\Psi_2 + c_{23}\Psi_3 + c_{24}\Psi_4 \\
 \Psi_3(3a_1) &= c_{31}\Psi_1 + c_{32}\Psi_2 + c_{33}\Psi_3 + c_{34}\Psi_4 \\
 \Psi_4(4a_1) &= c_{41}\Psi_1 + c_{42}\Psi_2 + c_{43}\Psi_3 + c_{44}\Psi_4 \\
 \Psi_5(1b_2) &= c_{55}\Psi_5 + c_{56}\Psi_6 \\
 \Psi_6(2b_2) &= c_{65}\Psi_5 + c_{66}\Psi_6 \\
 \Psi_7(1b_1) &= \Psi_7
 \end{aligned} \tag{7}$$

Orbitalii moleculari astfel obținuți ca combinații lineare de orbitali atomici sunt, în literatură, numiți prescurtat LCAO MO.

Coeficienții pot fi calculați. Este necesar a rezolva ec. (3) pentru fiecare orbital Ψ , unde

$$V_{ik} = e^2 \int \frac{|\Psi_k|^2}{r_{ik}} d\tau_k \quad (\text{aproximație Hartree})$$

La trecerea de la orbitali atomici la orbitali moleculari prin metoda LCAO frecvent găsim că un orbital molecular e un amestec (un hibrid) de diferiți orbitali atomici provenind din același atom. Această amestecare se numește hibridizare.

Ca un exemplu, considerăm molecula de H_2O . Fie axele x și y în direcția celor două legături $O - H$, funcția de undă a unui electron $1s$ pe un atom H (H_a) este $\Psi(H_a, 1s)$, a doua $\Psi(H_b, 1s)$. Vom avea cu orbitalii de oxigen $\Psi(O, 2p_x)$ și $\Psi(O, 2p_y)$, patru orbitali atomici care în moleculă se reprezintă prin patru combinații lineare:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= c_{11}\Psi(H_a, 1s) + c_{12}\Psi(O, 2p_x) \\ \Psi_2 &= c_{21}\Psi(H_a, 1s) + c_{22}\Psi(O, 2p_x) \\ \Psi_3 &= c_{33}\Psi(H_b, 1s) + c_{34}\Psi(O, 2p_y) \\ \Psi_4 &= c_{43}\Psi(H_b, 1s) + c_{44}\Psi(O, 2p_y)\end{aligned}\quad (8)$$

Prima pereche de orbitali e localizată în jurul legăturii $H_a - O$, a doua în jurul legăturii $H_b - O$; cu alte cuvinte, acești orbitali sunt orbitali moleculari cu privire numai la cei doi nuclei. Prezența unui al treilea nucleu (și a oricăror electroni în celelalte legături) e considerată ca o mică perturbație care în această aproximație e neglijată.

În una din fiecare pereche de orbitali, să zicem Ψ_1 , Ψ_3 coeficienții au același semn, adică lobul pozitiv al funcției $2p$ suprapune peste funcție pozitivă a atomului H și, ca rezultat, energia e mai mică decât în atomii liberi; în altă pereche Ψ_2 și Ψ_4 , coeficienții au semne opuse, adică lobul negativ al funcției $2p$ se suprapune peste funcția pozitivă a atomului H și energia e mai mare decât în atomii liberi. Primul este un orbital de legătură, iar ultimul de antilegătură.

Orbitalii (8) nu au proprietățile de simetrie ale grupului C_{2v} . Ei au, totuși, proprietăți de echivalență, adică primii doi sunt, cu privire la legătura $H_a - O$, exact echivalentul a ceea ce ceilalți doi sunt cu privire la legătura $H_b - O$.

Astfel de orbitali echivalenți au fost introduși de Lennard - Jones. Din acești orbitali se pot construi orbitali moleculari care să aibă proprietățile de simetrie ale moleculei, formând combinații lineare $\Psi_1 + \Psi_3$ sau $\Psi_2 + \Psi_4$ care să aibă simetria a_1 sau formând $\Psi_1 - \Psi_3$ sau $\Psi_2 - \Psi_4$ care să aparțină reprezentării b_2 .

6.2.3 Ordinea și corelarea orbitalilor

Pentru moleculele biatomice (vezi cap 4) se poate estima ordinea orbitalilor moleculari în scara energiilor din corelarea orbitalilor în cazurile limită: atom unitar și atomi separați. Această metodă se aplică și în cazul moleculelor poliatomice chiar dacă, în acest caz, incertitudinile cantitative sunt ceva mai mari iar diagramele de corelare trebuie alcătuite pentru fiecare tip de moleculă separat.

Ca exemplu să considerăm o moleculă lineară XH_2 . În figura 20 sunt

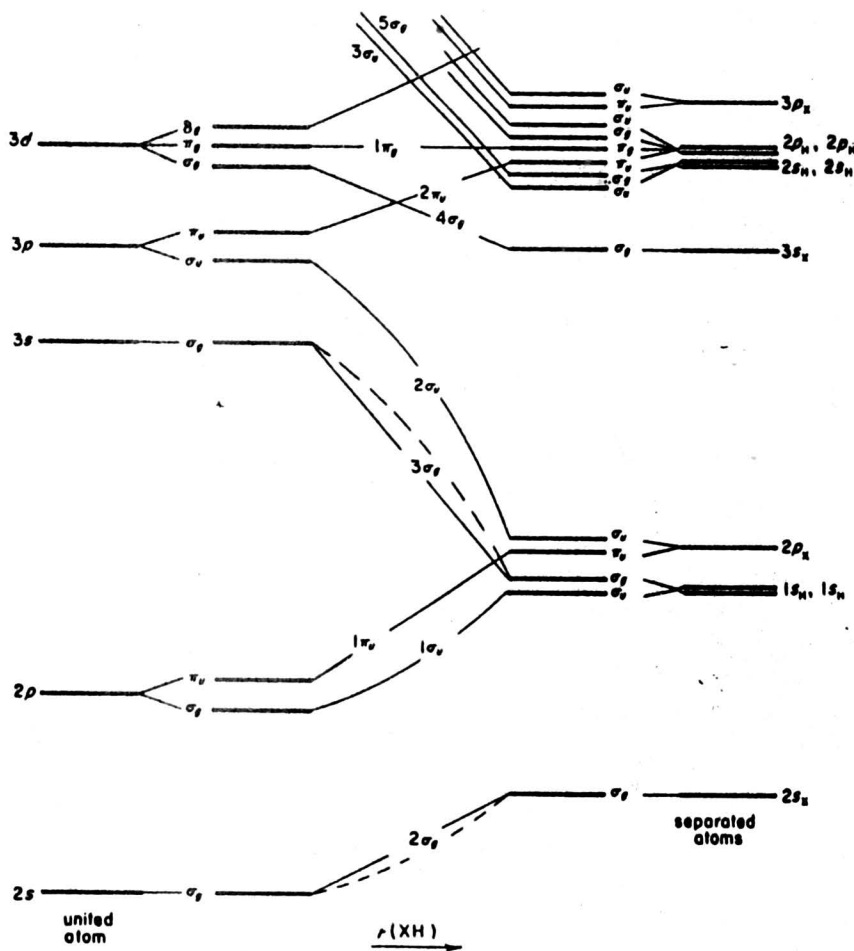


Figura 20

prezentate nivelele energetice ale orbitalilor atomului unitar (stânga) cu $n=2$ și $n=3$ ca și nivelele energetice ale atomilor separați (dreapta). De asemenea, sunt prezentate nivelele energetice ale atomului X cu $n=2$ și $n=3$.

Fiecare nivel al hidrogenului e dublu deoarece sunt doi atomi de H; lângă orbitalii atomici din stânga sunt prezentați orbitalii moleculari în care ei se transformă în simetria lineară ($D_{\infty h}$).

Lângă extrema dreaptă sunt prezentate nivelele orbitalilor moleculari corespunzători orbitalilor atomilor separați.

Orbitalii 1s ai celor doi atomi H dau doi orbitali moleculari σ_g și σ_u deoarece ei se pot combina ca:

$$\Psi(1s_{H^{\cdot}}) + \Psi(1s_{H^{\cdot\cdot}}) \quad \text{sau} \quad \Psi(1s_{H^{\cdot}}) - \Psi(1s_{H^{\cdot\cdot}})$$

($1\sigma_g$ corespunde la nivelul 1s al lui X care nu e arătat)

Ordinea în scara energiilor a orbitalilor în moleculă e dată de intersecția unei linii verticale cu liniile care corelează nivelele din dreapta cu cele din stânga. Aceste linii sunt trasate astfel încât să existe cât mai puține intersecții. Liniile ce unesc orbitalii de aceeași reprezentare nu se pot intersecta.

În cazul unei molecule nelineare XH_2 (C_{2v}), corelarea e prezentată în figura 21. Aici orbitalii p atomici din ambele laturi ale diagramei se despică în trei orbitali moleculari și anume a_1 , b_1 , b_2 corespunzând lui p_z , p_x , p_y . Cei doi orbitali 1s ai celor doi atomi de hidrogen formează orbitalii moleculari $\underline{a_1}$ și $\underline{b_2}$ corespunzând la $1s_{H^{\cdot}} + 1s_{H^{\cdot\cdot}}$ și $1s_{H^{\cdot}} - 1s_{H^{\cdot\cdot}}$, respectiv. Cei doi orbitali $3a_1$ și $4a_1$ și, similar, $1b_2$ și $2b_2$ se "resping" unul pe altul, fapt indicat de curbura opusă a liniilor de legătură.

Menționăm legătura între cazul linear și nelinear: în cazul nelinear, ambii orbitali ($3a_1$ și $1b_2$) care provin din cei doi orbitali H își coboară energia (sunt

orbitali de legătură) cînd atomii sunt puși împreună, în timp ce, în cazul linear, numai unul face acest lucru ($1\sigma_u$).

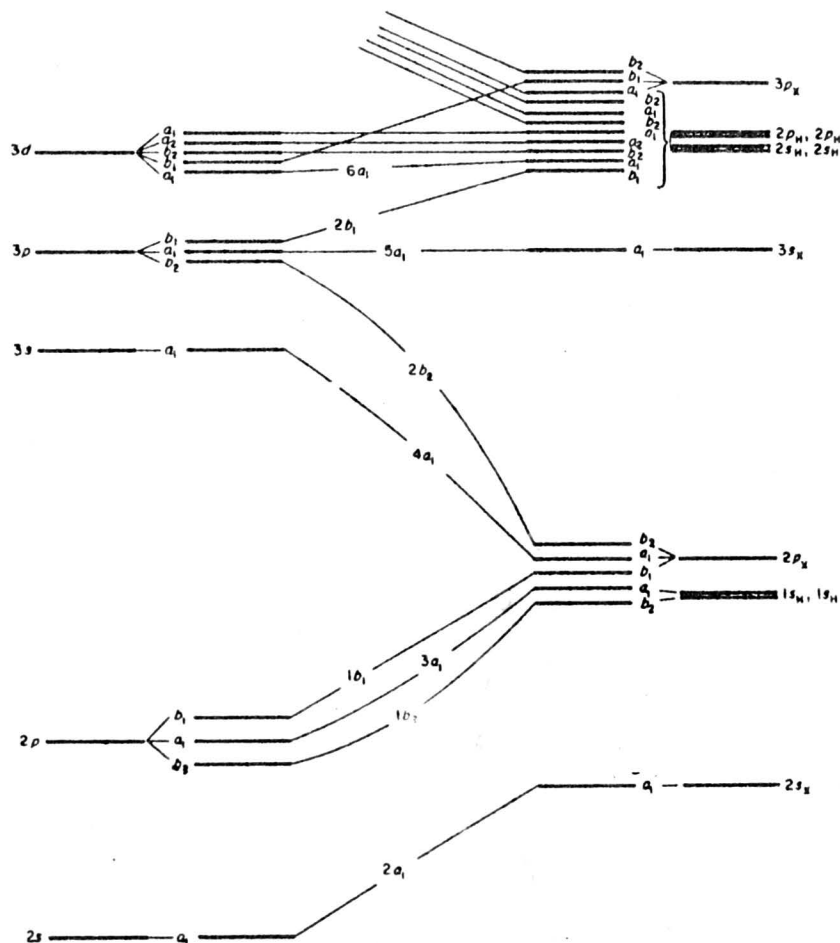


Figura 21

6.2.4. Determinarea stărilor electronice; exemple

Până acum am considerat numai funcțiile de undă orbitale ale electronilor izolați în câmpul nucleilor și al câmpului mediu al celorlalți electroni. Trebuie, acum, să considerăm modul în care funcția de undă a moleculei întregi e legată de cea a electronilor individuali. Sau, cu alte cuvinte, cunoscând orbitalii posibili ai

electronilor individuali putem să construim moleculă adăugând electronii unul câte unul.

Vom obține starea fundamentală electronică a moleculei dacă vom adăuga electronii în orbitalii cei mai joși posibili.

Aici, ca și în cazul atomilor și al moleculei biatomice, ne întâlnim cu restricția Pauli: cel mult doi electroni pot ocupa un orbital dat nedegenerat; cel mult patru electroni pot ocupa un orbital dublu degenerat; cel mult șase electroni un orbital triplu degenerat șamd.

a) Cazul electronilor neechivalenți

Dacă doi electroni sunt prezenți în doi orbitali diferiți (neechivalenți) χ_1 și χ_2 , funcția de undă rezultantă Ψ_e este, în primă aproximație, produsul celor două funcții orbitale: $\Psi_e = \chi_1 \chi_2$.

Similar, dacă mai mult de doi orbitali neechivalenți sunt ocupați cu un electron fiecare, funcția rezultantă este produsul funcțiilor electronilor individuali.

Spinii sunt sumați vectorial ca și pentru moleculele biatomice $S = \sum s_i$.

Pentru doi electroni în orbitali neechivalenți avem $S=0$ sau 1. Pentru trei electroni, $S=3/2$ sau $1/2$ sau $1/2$; pentru patru electroni, $S=2, 1, 1, 0, 0$.

Ca și pentru atomi sau molecule biatomice, pentru reprezentările orbitalilor unielectronici se folosesc litere mici, în timp ce literele mari se referă la starea electronică rezultantă, *multielectronică*.

De exemplu, dacă avem un electron a_1 și unul a_2 într-o moleculă de simetrie C_{2v} , deoarece $A_1 \times A_1 = A_2$, vom avea pentru moleculă două stări A_2 de multiplicități diferite 3 sau 1, adică 3A_1 și 1A_1 .

În particular, moleculele lineare au stări electronice identice cu cele ale moleculei biatomice.

b) Cazul electronilor echivalenți

Conform principiului Pauli, dacă doi electroni intră într-un orbital nedegenerat, doar o stare total simetrică singlet se obține deoarece cei doi electroni trebuie să aibă spini opuși.

Dacă există doi electroni într-un orbital dublu degenerat se obțin câteva stări singlet și triplet dar nu toate, ca în cazul electronilor neechivalenți. Stările de singlet sunt date de produsul simetric al reprezentărilor cu ele însele deoarece funcția de spin pentru doi electroni cu spini antiparaleli e antisimetrică iar funcția de undă totală trebuie să fie antisimetrică.

În contrast, stările de triplet (cu funcții de spin simetrice) sunt date de produsul antisimetric al reprezentărilor cu ele însele.

Astfel, dacă într-o moleculă de simetrie C_{3v} avem doi electroni echivalenți e, $E \times E = A_1 + A_2 + E$, stările electronice vor fi: 1A_1 , 1E și 3A_2 și similar pentru alte grupuri.

Dacă există trei electroni e într-un orbital dublu degenerat doar o stare 2E se obține șamd.

În cazul orbitalilor triplu degenerați, dacă doi electroni sunt într-un orbital t, trebuie să utilizăm din nou produsul simetric al reprezentărilor (t_1 sau t_2) cu ele însele pentru a găsi stările de singlet rezultante și produsul antisimetric pentru stările de triplet.

Astfel, se obțin, atât pentru t_1^2 , cât și pentru t_2^2 , stările 1A_1 , 1E , 1T_2 , 3T_1 . Aceleași stări se obțin și pentru t_1^4 și t_2^4 (doi electroni lipsă pe pătura t_1 sau t_2 – configurații echivalente).

Determinarea stărilor rezultante din trei electroni t e mai puțin simplă și va trebui utilizată relația cu atomul unitar pentru a obține stările rezultante.

Configurația p^3 dă stările atomice 4S_u , 2D_u , 2P_u . Pentru T_d , p^3 trece în t_2^3 și astfel, stările rezultante din t_2^3 sunt acele reprezentări T_d care corespund la 4S_u , 2D_u , 2P_u , adică 4A_2 , 2E , 2T_1 , 2T_2 . Similar, configurația t_1^3 dă stările corespunzătoare la 4S_g , 2D_g , 2P_g , adică 4A_1 , 2E , 2T_1 , 2T_2 .

Pentru grupurile cu centru de simetrie, stările rezultante sunt g și u depinzând, respectiv de numărul par sau impar al electronilor.

c) Cazul configurațiilor cu electroni echivalenți și neechivalenți

Stările electronice se găsesc formând, mai întâi, stările rezultante ale electronilor echivalenți și apoi formând produsul direct al reprezentărilor obținute astfel.

De exemplu, să considerăm configurația $a_1^2 a_2 e^4 e^2 t_1^6 t_2^2$ proprie unei molecule T_d . Neglijând păturile complet ocupate (care dau reprezentarea A_1 – total simetrică) rămâne configurația $a_2 e^2 t_2^2$. Configurațiile a_2, e^2, t_2^2 dau, respectiv, reprezentările ${}^2A_2; {}^1A_1, {}^1E, {}^3A_2; {}^1A_1, {}^1E, {}^1T_2, {}^3T_1$.

Multiplicând primele două seturi, obținem ${}^2A_2, {}^2E, {}^2A_1, {}^4A_1$. Fiecare din acestea trebuie multiplicată cu fiecare din reprezentările lui t_2^2 . Aceasta dă următoarele reprezentări: ${}^2A_1(2), {}^2A_2(2), {}^2E(4), {}^2T_1(5), {}^2T_2(4), {}^4A_1, {}^4E, {}^4T_1(3), {}^4T_2(3), {}^6T_1$. Numerele din paranteze arată de câte ori apar stările respective.

Pentru a obține starea fundamentală a moleculei trebuie să punem electronii în cei mai de jos orbitali posibili respectând principiul Pauli. Stările excitate ale moleculei sunt obținute luând un electron din cel mai de sus orbital ocupat și plasându-l în diverși orbitali neocupați sau, dacă în particular, cel mai de sus orbital ocupat este parțial ocupat ducem un electron dintr-un orbital mai jos la cel incomplet sau la orbitali mai înalți.

Stările electronice se determină pentru configurația obținută ca mai înainte.

Exemplu: pentru molecula de H_2O configurația electronică a stării fundamentale este $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$, starea fundamentală fiind 1A_1 .

Configurația primei stări excitate este $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)(4a_1)$, iar stările rezultante sunt ${}^3B_1, {}^1B_1$.

6.2.5. Seriile Rydberg ale stărilor

Stări din ce în ce mai înalt excitare se obțin luând un electron dintr-un orbital ocupat al stării fundamentale și plasându-l în orbitali din ce în ce mai înalți. Acești orbitali sunt din ce în ce mai mult asemănători cu orbitalii atomici și astfel dau naștere la serii Rydberg de stări electronice ale căror limite corespund limitei de ionizare a moleculei.

Desemnarea orbitalilor celor mai înalți (Rydberg), de obicei, se face desemnând orbitalii atomici corespunzători; de ex.: nsa_1 , npa_1 , npb_1 , npb_2 , npe , nda_1 , nde ..., unde n e numărul cuantic principal iar spd indică valorile lui l pentru atomul corespunzător.

Astfel, cel mai de jos orbital Rydberg al moleculei H_2O este $3sa_1$ care este identic cu $4a_1$ din configurația primei stări excitate.

În figura 22 stările electronice observate ale moleculei de H_2O sunt trasate într-o diagramă energetică.

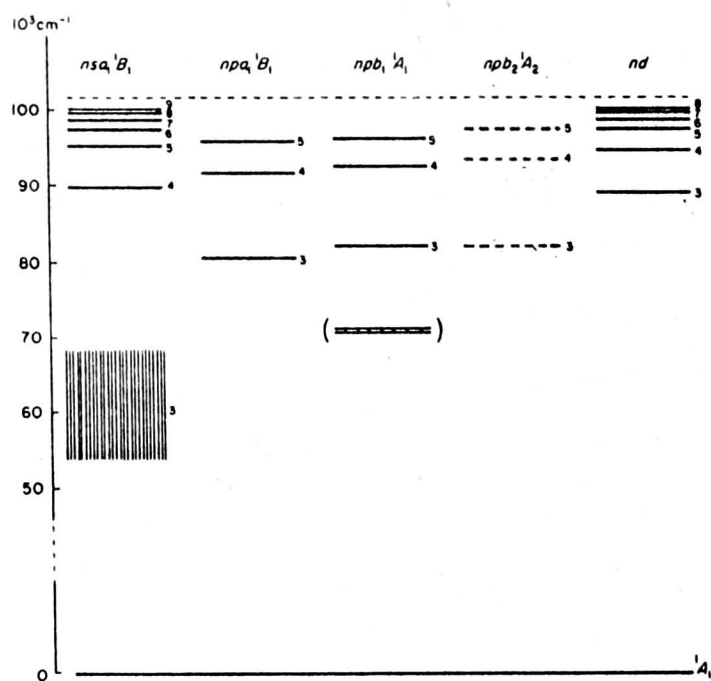


Figura 22

6.3 Stabilitatea stărilor moleculare electronice; valența

Până acum ne-am ocupat de obținerea stărilor moleculelor poliatomice din atomii constituenți sau din electronii proprii sau din atomul unitar (sau moleculă). Multe din numeroasele stări rezultante sunt nestabile și doar câteva sunt stabile, adică au un minim pronunțat al suprafeței de potențial.

Vom considera acum problema stabilității stărilor. Ea este în strânsă legătură cu problema valenței și cu forma moleculei în stări electronice diferite.

În principiu, stabilitatea unei stări electronice moleculare poate fi stabilită teoretic prin calcularea energiei electronice pentru un număr de distanțe internucleare și văzând dacă (după adăugarea repulsiei nucleare) rezultă un minim al energiei potențiale.

În practică însă aceste calcule sunt extrem de dificile, chiar pentru cel mai simplu sistem poliatomic H_3^+ nu pot fi făcute cu mare acuratețe. Există două metode foarte diferite care s-au dezvoltat și utilizat mult în înțelegerea stabilității stărilor electronice: metoda legăturii de valență (legătura prin perechi de electroni) care este o extensie a teoriei Heitler- London pentru molecula H_2 și teoria orbitalilor moleculari. [14, 15]

Presupunerea de bază ale acestor două metode aproximative reprezintă simplificări drastice ale rezolvării ecuației de undă și prin urmare trebuie să ne așteptăm la nepotriviri între predicțiile lor și experiment. În unele cazuri, metoda legăturii de valență conduce la o mai bună potrivire, în altele cea a orbitalilor moleculari.

În continuare, vom prezenta pe scurt ideile de bază ale metodei orbitalilor moleculari întrucât în paragrafele precedente ne-am familiarizat oarecum cu această teorie.

Într-o primă aproximație, noi am considerat în teoria orbitalilor moleculari contribuțiile electronilor individuali independent la energia totală și funcția proprie a fiecărei stări electronice astfel că va trebui să considerăm independent

contribuțiile electronilor individuali la legătură. Aceasta se poate face prin intermediul conceptului de electroni (sau orbitali) legați, antilegați sau nelegați

Dacă în formarea moleculei din atomi separați (sau grupuri de atomi) un electron ocupă un orbital al cărui energie descrește când distanța interatomică r crește, atunci acest electron dă o contribuție pozitivă la energia de legătură adică este un electron legat (de legătură); dacă energia orbitalului crește când r descrește electronul dă o contribuție negativă, adică e un electron antilegat (de antilegătură); dacă energia orbitalului nu se schimbă apreciabil cu distanța, electronul este nelegat (de nelegătură)

Astfel, pentru a stabili dacă o anumită stare electronică moleculară rezultată din atomi separați e stabilă sau nu, se stabilește configurația ei electronică pe baza schemelor de corelare descrise mai înainte și se vede dacă contribuția orbitalilor de legătură ocupați e mai mare ca mărime decât contribuția opusă a orbitalilor de antilegătură ocupați.

Aceste contribuții se calculează însă extrem de difieil. Cu toate acestea, în multe cazuri acțiunea de legătură a unui electron într-un orbital de legătură e opusă și relativ egală cu acțiunea de antilegătură a unui electron în orbitalul corespunzător antilegat. Frecvent este valabilă regula următoare: o legătură stabilă se formează dacă numărul de electroni legați n_l este mai mare decât numărul n_a de electroni antilegați, energia de legătură fiind cu atât mai mare cu cât diferența $n_l - n_a$ e mai mare.

Ca exemplu, să considerăm stările fundamentale ale unor molecule.

Starea fundamentală a moleculei H_2O

Cei doi orbitali $1s$ ai H formează orbitalii nelocalizați (care se extind pe toată molecula) a_1 și b_2 , în timp ce orbitalul $2p$ al atomului O formează orbitalii a_1 , b_1 , b_2 (vezi fig. 21)

Avem două perechi de orbitali rezonanți $\underline{a}_1 (1s_H + 1s_H)$, $\underline{a}_1 (2p_O)$ și

b_2 ($1s_H - 1s_H$), b_2 ($2p_O$) care dau naștere la două perechi de orbitali moleculari $3a_1$, $4a_1$ și $1b_2$, $2b_2$.

În fiecare pereche avem un orbital de legătură ($3a_1$ și $1b_2$), în timp ce celălalt e de antilegătură ($4a_1$ și $2b_2$). Al treilea orbital $1b_1$ provenind din $2p_O$ e nelegat fiindcă nu mai există alt orbital apropiat în scara energiilor de aceeași reprezentare, cu care să interacționeze. Astfel că, în starea fundamentală cu configurația (în afara păturii K ocupate complet) $K(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1a_1)^2$ există patru electroni legați. În acord cu regula enunțată, starea este stabilă. Există o pereche de electroni nelegați și anume cei doi electroni din orbitalul $1b_1$.

Starea fundamentală a CO_2

Ordinea orbitalilor este prezentată în figura 23. Cei doi orbitali σ_g și σ_u

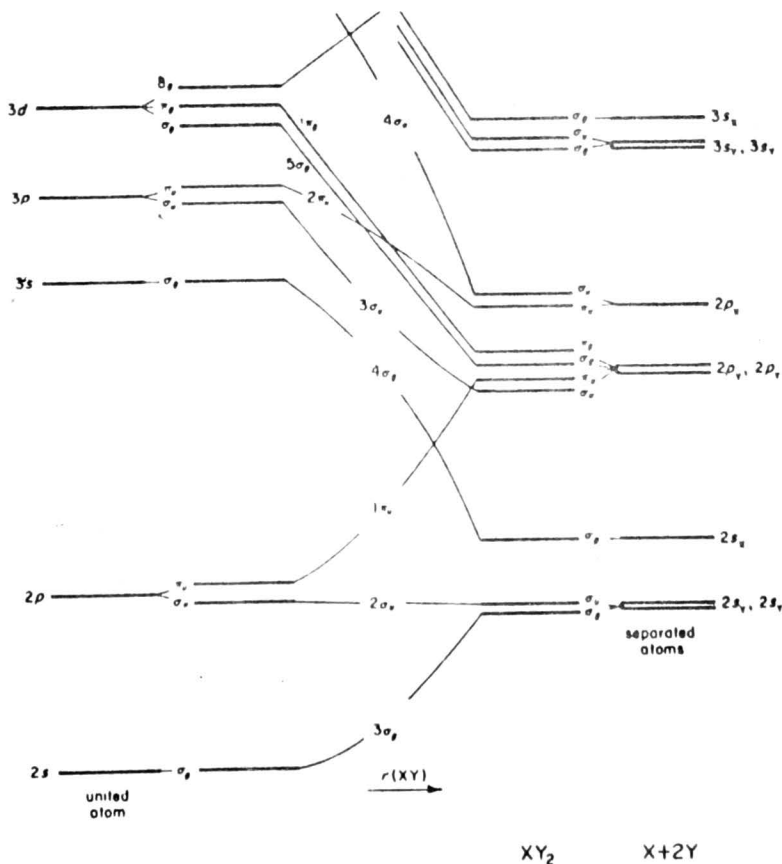


Figura 23

provenind din orbitalii 2s ai celor doi atomi de oxigen stau foarte jos și pot fi presupuși a interacționa foarte slab cu ceilalți orbitali σ_g și σ_u . Dar orbitalul σ_g provenind din $2s_C$ stă mai sus și interacționează puternic cu σ_g din $2p_{zO} + 2p_{zO}$ formând, astfel, orbitalul molecular legat $4\sigma_g$ și orbitalul antilegat $5\sigma_g$. Similar, orbitalul σ_u din $2p_{zO} - 2p_{zO}$ rezonază cu σ_u din $2p_{zC}$ formând altă pereche legat-antilegat: $3\sigma_u$ și $4\sigma_u$; și, în final, cei doi orbitali π_u provenind din $2p_O + 2p_O$ și $2p_C$ rezonază dând naștere la orbitalii legați $1\pi_u$ și antilegați $2\pi_u$. Orbitalul π_g provenind din $2p_O - 2p_O$, deoarece este singurul de acest fel cu $n=2$, este nelegat.

În starea fundamentală a CO_2 cei 16 electroni din afara păturii ocupate K ocupă orbitalii până la $1\pi_g$: $(K)(K)(K)(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$.

În afara orbitalilor de nelegătură, orbitalii de legătură $4\sigma_g$, $3\sigma_u$, $1\pi_u$ sunt ocupați: avem 8 electroni de legătură din care 4 sunt electroni π .

Constatăm, astfel, că starea fundamentală a moleculei lineare este mai puțin stabilă decât starea fundamentală a moleculei nelineare.

ANEXA

1.	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">C_1</td> <td style="padding: 2px 10px;">E</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">A</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> </tr> </table>	C_1	E	A	1
C_1	E				
A	1				

2.	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <th colspan="3" style="padding: 2px 10px;">C_2</th> <th style="padding: 2px 10px;">E</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_2</th> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">x^2, y^2, z^2, xy</td> <td style="padding: 2px 10px;">R_x, z</td> <td style="padding: 2px 10px;">A</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">xz, yz</td> <td style="padding: 2px 10px;">x, y R_x, R_y</td> <td style="padding: 2px 10px;">B</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">-1</td> </tr> </table>	C_2			E	C_2	x^2, y^2, z^2, xy	R_x, z	A	1	1	xz, yz	x, y R_x, R_y	B	1	-1
C_2			E	C_2												
x^2, y^2, z^2, xy	R_x, z	A	1	1												
xz, yz	x, y R_x, R_y	B	1	-1												

3.	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <th colspan="3" style="padding: 2px 10px;">C_3</th> <th style="padding: 2px 10px;">E</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_3</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_3^2</th> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">$x^2 + y^2, z^2$</td> <td style="padding: 2px 10px;">R_x, z</td> <td style="padding: 2px 10px;">A</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$</td> <td style="padding: 2px 10px;">(x, y) (R_x, R_y)</td> <td style="padding: 2px 10px;">E</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^2</td> </tr> <tr> <td colspan="3"></td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^2</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω</td> </tr> </table> <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">$(\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}})$</p>	C_3			E	C_3	C_3^2	$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A	1	1	1	(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$	(x, y) (R_x, R_y)	E	1	ω	ω^2				1	ω^2	ω
C_3			E	C_3	C_3^2																				
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A	1	1	1																				
(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$	(x, y) (R_x, R_y)	E	1	ω	ω^2																				
			1	ω^2	ω																				

4.	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <th colspan="3" style="padding: 2px 10px;">C_4</th> <th style="padding: 2px 10px;">E</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_2</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_4</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_4^3</th> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">$x^2 + y^2, z^2$</td> <td style="padding: 2px 10px;">R_x, z</td> <td style="padding: 2px 10px;">A</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">$x^2 - y^2, xy$</td> <td style="padding: 2px 10px;">(x, y)</td> <td style="padding: 2px 10px;">B</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">-1</td> <td style="padding: 2px 10px;">-1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">(xz, yz)</td> <td style="padding: 2px 10px;">(R_x, R_y)</td> <td style="padding: 2px 10px;">E</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">-1</td> <td style="padding: 2px 10px;">i</td> <td style="padding: 2px 10px;">-i</td> </tr> <tr> <td colspan="3"></td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">-1</td> <td style="padding: 2px 10px;">-i</td> <td style="padding: 2px 10px;">i</td> </tr> </table>	C_4			E	C_2	C_4	C_4^3	$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A	1	1	1	1	$x^2 - y^2, xy$	(x, y)	B	1	1	-1	-1	(xz, yz)	(R_x, R_y)	E	1	-1	i	-i				1	-1	-i	i
C_4			E	C_2	C_4	C_4^3																														
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A	1	1	1	1																														
$x^2 - y^2, xy$	(x, y)	B	1	1	-1	-1																														
(xz, yz)	(R_x, R_y)	E	1	-1	i	-i																														
			1	-1	-i	i																														

5.	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <th colspan="3" style="padding: 2px 10px;">C_5</th> <th style="padding: 2px 10px;">E</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_5</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_5^2</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_5^3</th> <th style="padding: 2px 10px;">C_5^4</th> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">$x^2 + y^2, z^2$</td> <td style="padding: 2px 10px;">R_x, z</td> <td style="padding: 2px 10px;">A</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">(xz, yz)</td> <td style="padding: 2px 10px;">(x, y)</td> <td style="padding: 2px 10px;">E'</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^2</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^3</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">$(x^2 - y^2, xy)$</td> <td style="padding: 2px 10px;">(R_x, R_y)</td> <td style="padding: 2px 10px;">E''</td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^4</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^3</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^2</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω</td> </tr> <tr> <td colspan="3"></td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^2</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^4</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^3</td> </tr> <tr> <td colspan="3"></td> <td style="padding: 2px 10px;">1</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^3</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^4</td> <td style="padding: 2px 10px;">ω^2</td> </tr> </table> <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">$(\omega = e^{\frac{2\pi i}{5}})$</p>	C_5			E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A	1	1	1	1	1	(xz, yz)	(x, y)	E'	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E''	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω				1	ω^2	ω^4	ω	ω^3				1	ω^3	ω	ω^4	ω^2
C_5			E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4																																										
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A	1	1	1	1	1																																										
(xz, yz)	(x, y)	E'	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4																																										
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E''	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω																																										
			1	ω^2	ω^4	ω	ω^3																																										
			1	ω^3	ω	ω^4	ω^2																																										

6.

C_6			E	C_6	C_3	C_2	C^2	C_6^5
$x^2 + y^2, z^2$	R_z, z	A	1	1	1	1	1	1
		B	1	-1	1	-1	1	-1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E'	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	ω^5 ($\omega = e^{\frac{2\pi i}{6}}$)
			1	ω^5	ω^4	ω^3	ω^2	ω
$(x^2 - y^2, xy)$		E''	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4
			1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2

7.

C_{2v}			E	C_2	σ_v	σ'_v
x^2, y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1
xy	R_z	A_2	1	1	-1	-1
xz	R_y, x	B_1	1	-1	1	-1
yz	R_x, y	B_2	1	-1	-1	1

8.

C_{3v}			E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	-1
$(x^2 - y^2, xy)$	(x, y)	E	2	-1	0
(xz, yz)	(R_x, R_y)				

9.

C_{4v}			E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	1	-1	-1
$x^2 - y^2$		B_1	1	1	-1	1	-1
xy		B_2	1	1	-1	-1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	-2	0	0	0

10.

C_{5v}			E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$
$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	1	-1 $x = \frac{2\pi}{5}$
(xz, yz)	(x, y)	E_1	2	$2 \cos x$	$2 \cos 2x$	0
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E_2	2	$2 \cos 2x$	$2 \cos 4x$	0

24.

$x^2 + y^2, z^2$	$R_{x,z}$	A_1	1	1	1	1	E
(x, yz)	(x, y)	(R_x, R_y)	A_2	1	1	1	$2C_1$
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E	B_1	2	$2 \cos 2x$	$2 \cos 2x$	$2C_2$
			B_2	2	$2 \cos 2x$	$2 \cos 4x$	$5C_3$

$x = \frac{2\pi}{5}$

23.

$x^2 + y^2, z^2$	$R_{x,z}$	A_1	1	1	1	1	E
(x, yz)	(x, y)	(R_x, R_y)	A_2	1	1	1	C_1
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E	B_1	1	1	1	$2C_2$
			B_2	1	1	1	$2C_3$

22.

$x^2 + y^2, z^2$	$R_{x,z}$	A_1	1	1	1	1	E
(x, yz)	(x, y)	(R_x, R_y)	A_2	1	1	1	$2C_1$
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E	B_1	2	1	1	$3C_2$
			B_2	2	1	1	$3C_3$

21.

$x^2 + y^2, z^2$	$R_{x,z}$	A_1	1	1	1	1	E
xy	$R_{x,z}$	B_1	1	1	1	1	C_1
xz	$R_{y,z}$	B_2	1	1	1	1	C_2
yz	$R_{x,x}$	B_3	1	1	1	1	C_3

20.

$S_6 = C_3^2$

19.

$x^2 + y^2, z^2$	R_x	A	1	1	1	1	E
(x, yz)	z	B	1	1	1	1	C_1
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E	1	1	1	1	S_1
			1	1	1	1	S_2

D_6			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A_1	1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	1	1	-1	-1
		B_1	1	-1	1	-1	1	-1
		B_2	1	-1	1	-1	-1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E_1	2	-2	-1	1	0	0
$(x^2 - y^2, xy)$			E_2	2	2	-1	-1	0

D_{2d}			E	C_2	$2S_4$	$2C_2'$	$2\sigma_d$
$x^2 + y^2, z^2$	R_x	A_1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	1	-1	-1
$x^2 - y^2$	z	B_1	1	1	-1	1	-1
xy		B_2	1	1	-1	-1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	-2	0	0	0

27. $D_{3d} = D_3 \times i$

28. $D_{2h} = D_2 \times i$

$D_{3h} = D_3 \times \sigma_h$			E	σ_h	$2C_3$	$2S_6$	$3C_2'$	$3\sigma_v$
$x^2 + y^2, z^2$	R_x	A_1'	1	1	1	1	1	1
		A_2'	1	1	1	1	-1	-1
		A_1''	1	-1	1	-1	1	-1
		A_2''	1	-1	1	-1	-1	1
$(x^2 - y^2, xy)$	(x, y) (R_x, R_y)	E'	2	2	-1	-1	0	0
(xz, yz)			E''	2	-2	-1	1	0

30. $D_{4h} = D_4 \times i$

31. $D_{6h} = D_6 \times \sigma_h$

32. $D_{3h} = D_3 \times i$

T			E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3'$
Active	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	A	1	1	1	1
Active		E	1	1	ω	ω^2
Active			1	1	ω^2	ω
Active		T	3	-1	0	0

$\left(\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}} \right)$

34. $T_h = T \times i$

35.

O			E	8C ₃	3C ₂	6C ₂	6C ₄
Active	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	A ₁	1	1	1	1	1
Inactive		A ₂	1	1	1	-1	-1
Active		E	2	-1	2	0	0
Active		T ₁	3	0	-1	-1	+1
Active		T ₂	3	0	-1	+1	-1

36. O_h = O × i

37.

T _d			E	8C ₃	3C ₂	6σ _d	6S ₄
Active	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	A ₁	1	1	1	1	1
Inactive		A ₂	1	1	1	-1	-1
Active		E	2	-1	2	0	0
Active		T ₁	3	0	-1	-1	+1
Active		T ₂	3	0	-1	+1	-1

38.

C _{∞v}			E	2C _φ	σ _v
x ² + y ² , z ²	z (x, y) (R_x, R_y)	A ₁	-1	1	1
		A ₂	1	1	-1
(xz, yz)		E ₁	2	2 cos φ	0
(x ² - y ² , xy)		E ₂	2	2 cos 2φ	0
			

39.

D _{∞h}			E	2C _φ	C' ₂	i	2iC _φ	iC' ₂
x ² + y ² , z ²	z (R_x, R_y) (x, y)	A _{1g}	1	1	1	1	1	1
		A _{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
		A _{2g}	1	1	-1	1	1	-1
(xz, yz)		A _{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
		E _{1g}	2	2 cos φ	0	2	2 cos φ	0
		E _{1u}	2	2 cos φ	0	-2	-2 cos φ	0
(x ² - y ² , xy)		E _{2g}	2	2 cos 2φ	0	2	2 cos 2φ	0
		E _{2u}	2	2 cos 2φ	0	-2	-2 cos 2φ	0
						

BIBLIOGRAFIE

1. W. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon- Press, London (1960)
2. Ath. Truția, *Spectroscopia Stărilor Condensate*, Ed. Univ. Buc. (1980)
3. Ath. Truția, F. Iova, I. Ioniță, *Caiet de Aplicații la Spectroscopia Stărilor Condensate*, Ed. Univ. Buc. (1998)
4. E. Wigner, *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, (cap X), Germany, 1931
5. H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, N.Y. (1965)
6. Floriana Iova, *Spectroscopie Atomică și Moleculară, Partea I*, Ed. Univ. Buc (1996)
7. Ath. Truția, *Spectroscopie Atomică și Moleculară*, Ed. Univ. Buc (1978)
8. G. Hertzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I – Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Co., Princeton, N.Y. (1959)
9. Viorica Florescu, *Mecanica Cuantică*, Ed. Univ. Buc. (1981)
10. M. Eliășevici, *Spectroscopie Atomică și Moleculară*, Ed. Academiei (1966)
11. G. Hertzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II – Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Co., Princeton, N.Y. (1959)
12. I. Iova, *Spectroscopie și Laseri*, Ed. Univ. Buc (1984)
13. Ath. Truția, F. Iova, I. Ioniță, D. Bejan, *Spectroscopie Optică Aplicată – Aparate și Metode*, Ed. Univ. Buc. (1995)
14. G. Hertzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III – Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Co., Princeton, N.Y. (1959)
15. V. Grecu, A. Ionescu, *Fizica Moleculii*, Ed. Univ. Buc. (1986)

Tiparul s-a executat sub cda 636/1999
la Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2007

VERIFICAT
2017

ISBN 973-575-391-X

Lei 250