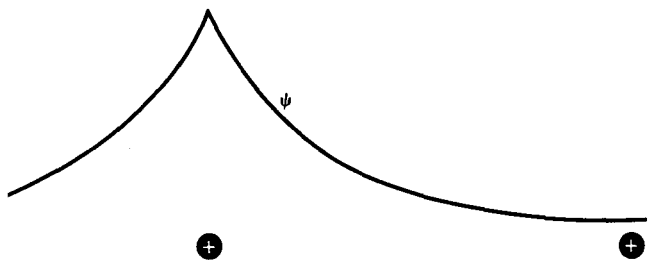


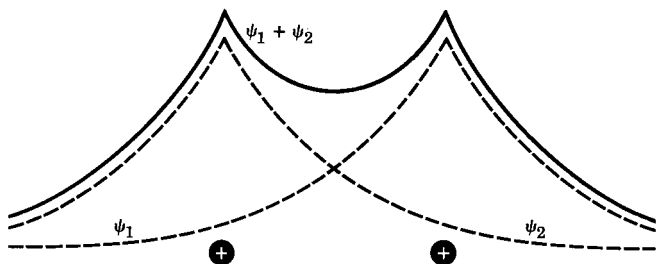
TFYA78 Molekylfysik
Föreläsning 8 – Bilder

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

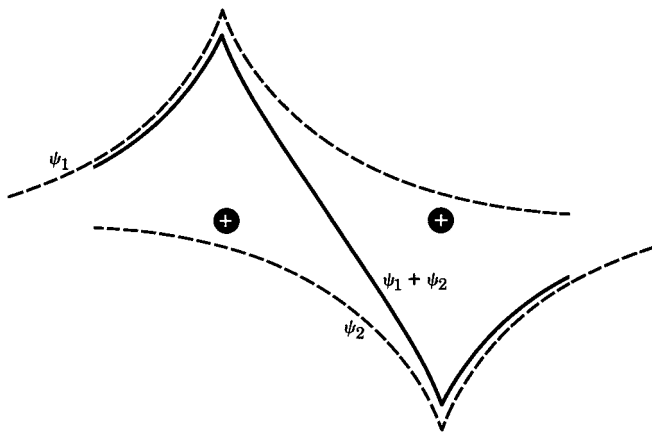
Vågfunktioner hos H_2^+



En-elektronvågfunktion
för $\text{H} + \text{H}^+$ (stort avstånd)

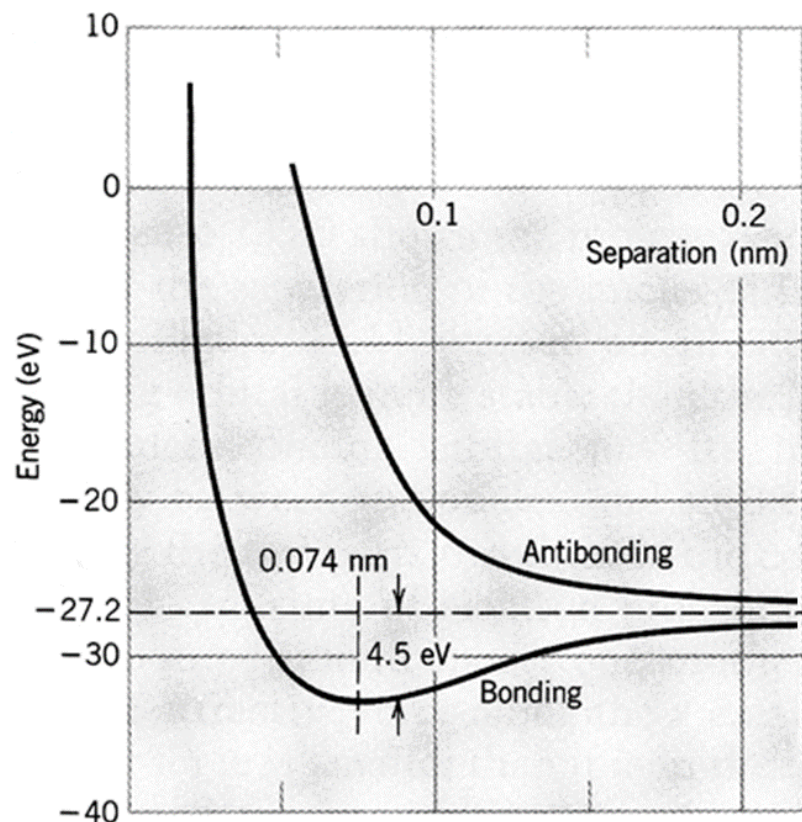
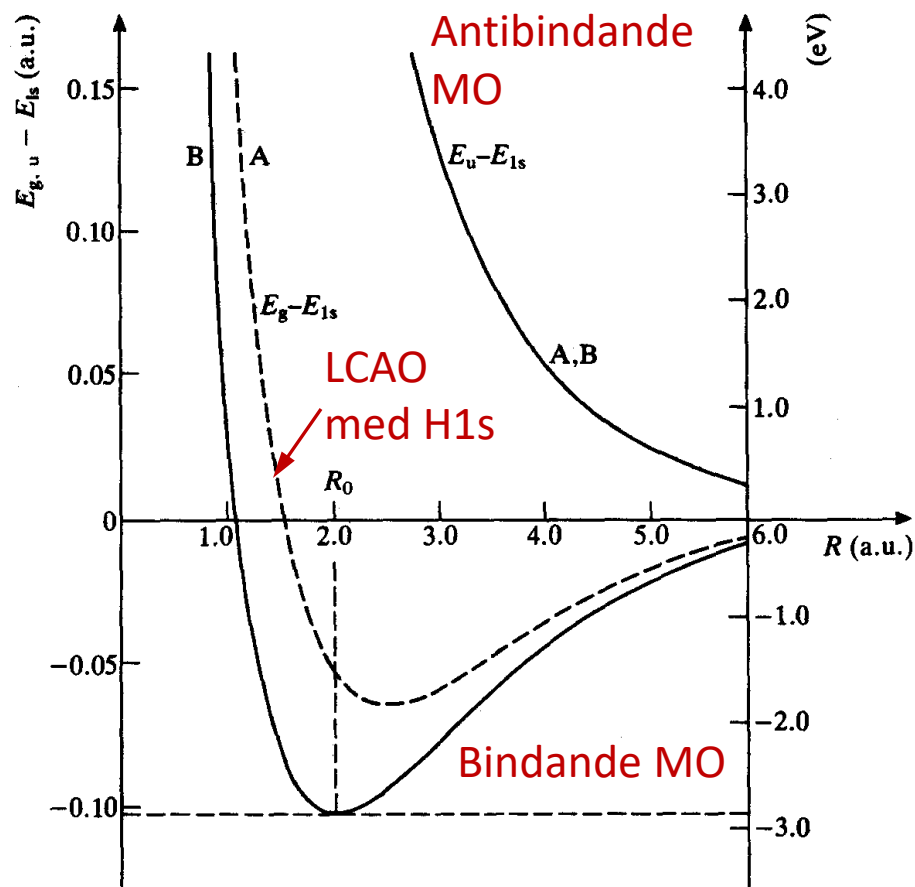


ψ_+ Bindande MO

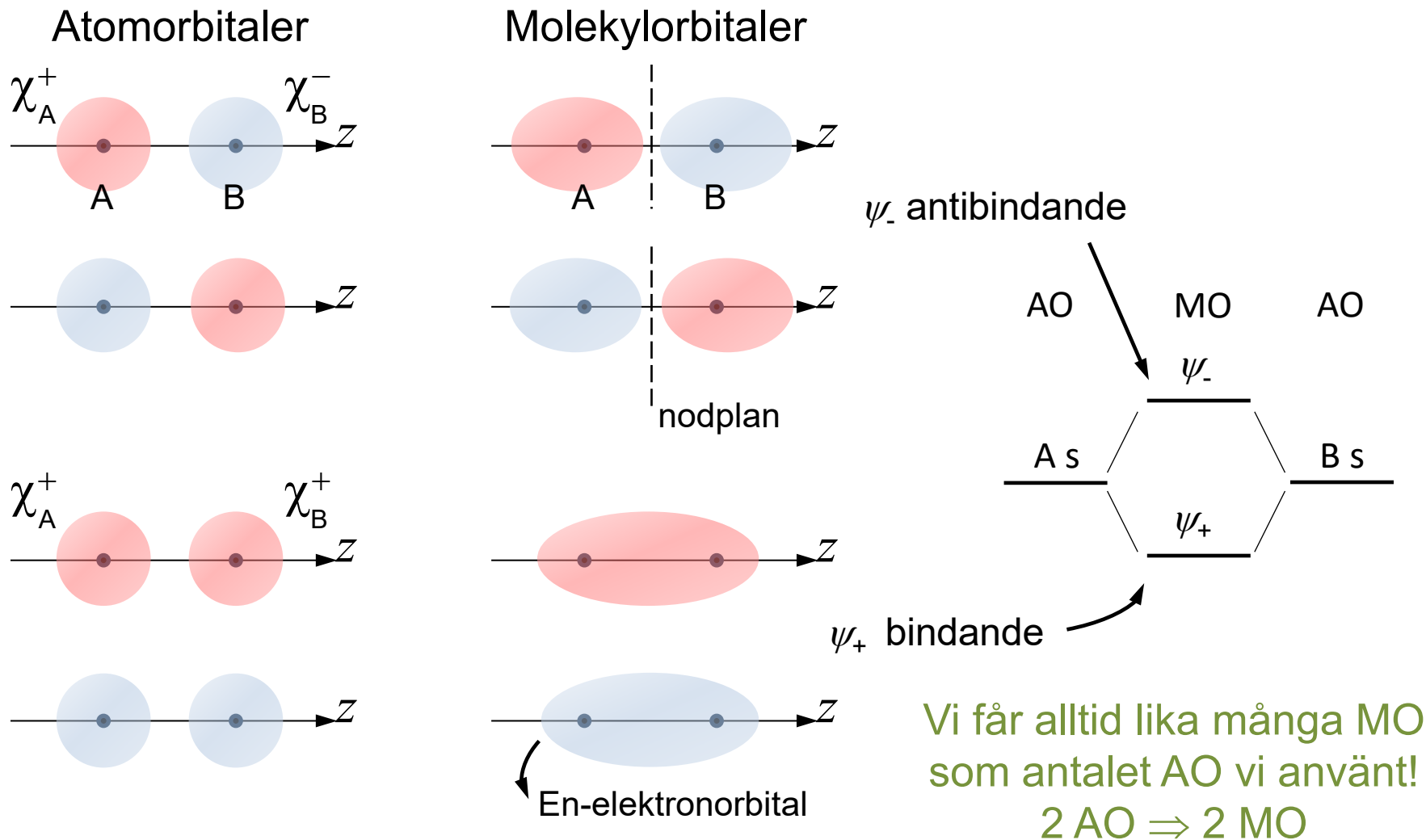


ψ_- Antibindande MO

Elektronpotentialer för H_2^+ och H_2



LCAO-metoden för s-orbitaler

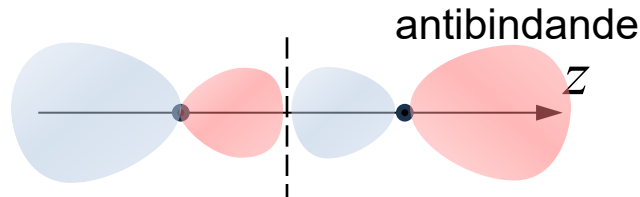
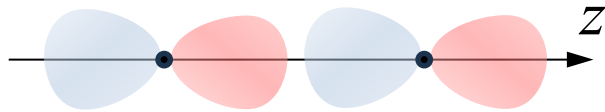
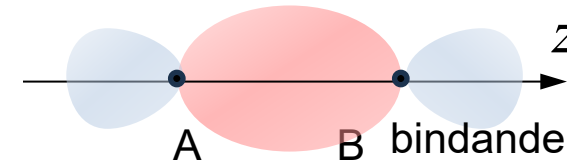
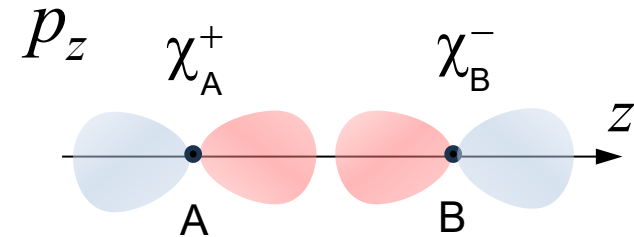


Alla MO är rotationssymmetriska kring z -axeln $\Rightarrow \sigma$ -orbitaler

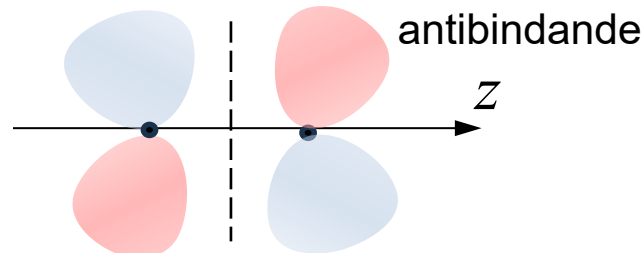
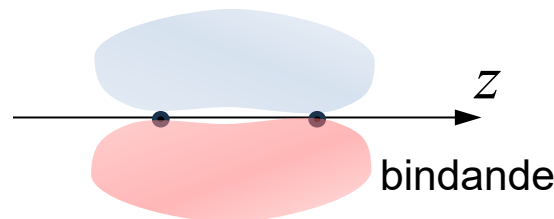
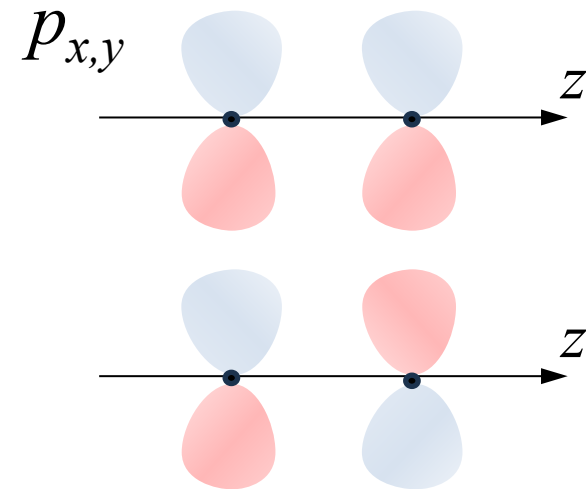
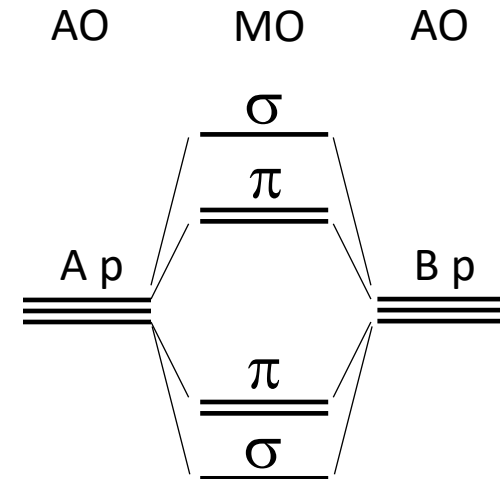
LCAO-metoden för p-orbitaler

Atomorbitaler

Molekylorbitaler



Rotationssymmetriska kring z-axeln $\Rightarrow$ σ - orbitaler



Ej rotationssymmetriska kring z-axeln $\Rightarrow$ π - orbitaler

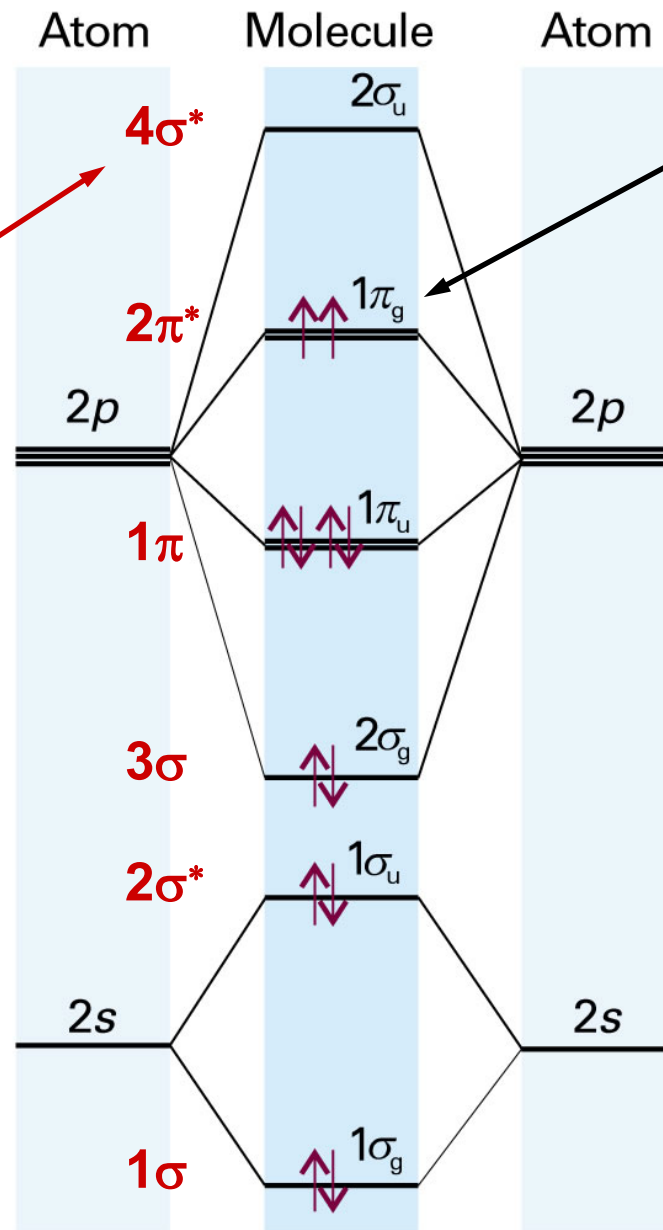
6 AO $\Rightarrow$ 6 MO

Notation för MO

Rött: allmän metod, kan användas för alla diatomära molekyler

Alla valens-AO bidrar till MO med samma symmetri.

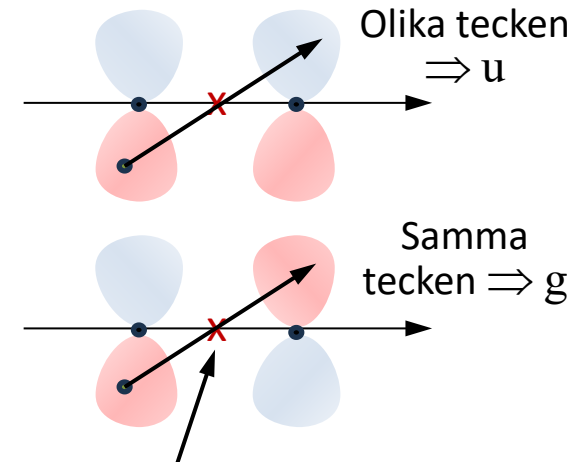
Fyll på elektroner i MO nerifrån, lika många som i de använda AO.



(Syre i detta exempel, [He]2s²2p⁴)

Svart: Notation med g/u enbart för homonukleära diatomära molekyler!

g = gerade (jämn)
u = ungerade (udda)



"Inversionscentrum"

Multiplisera ihop för alla fyllda orbitaler:

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

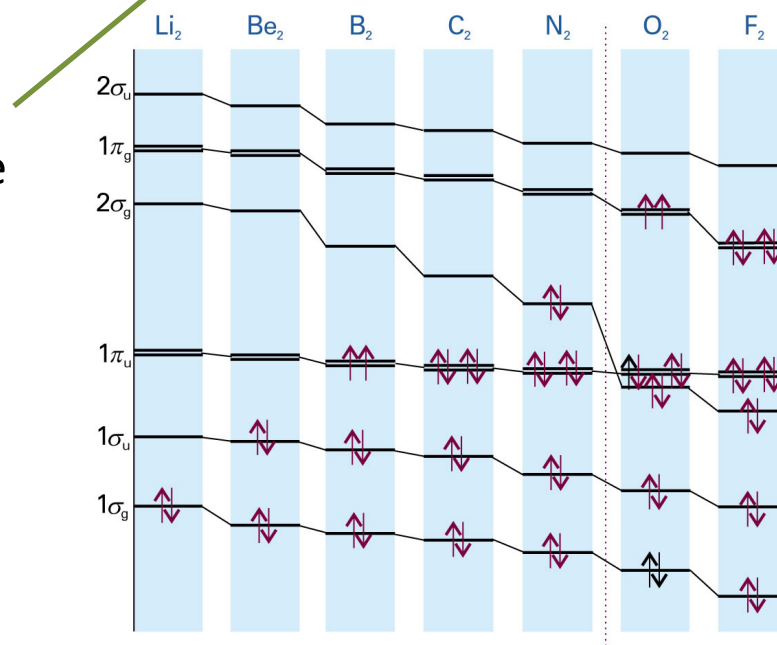
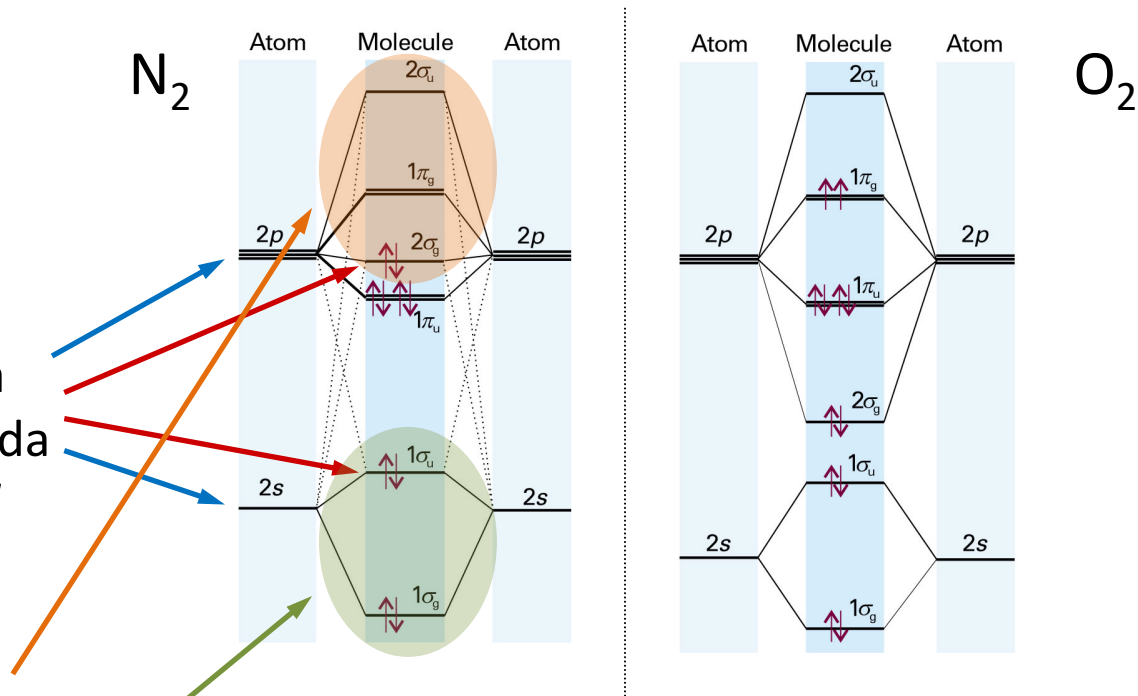
$$g \times u = u$$

Blandade orbitaler

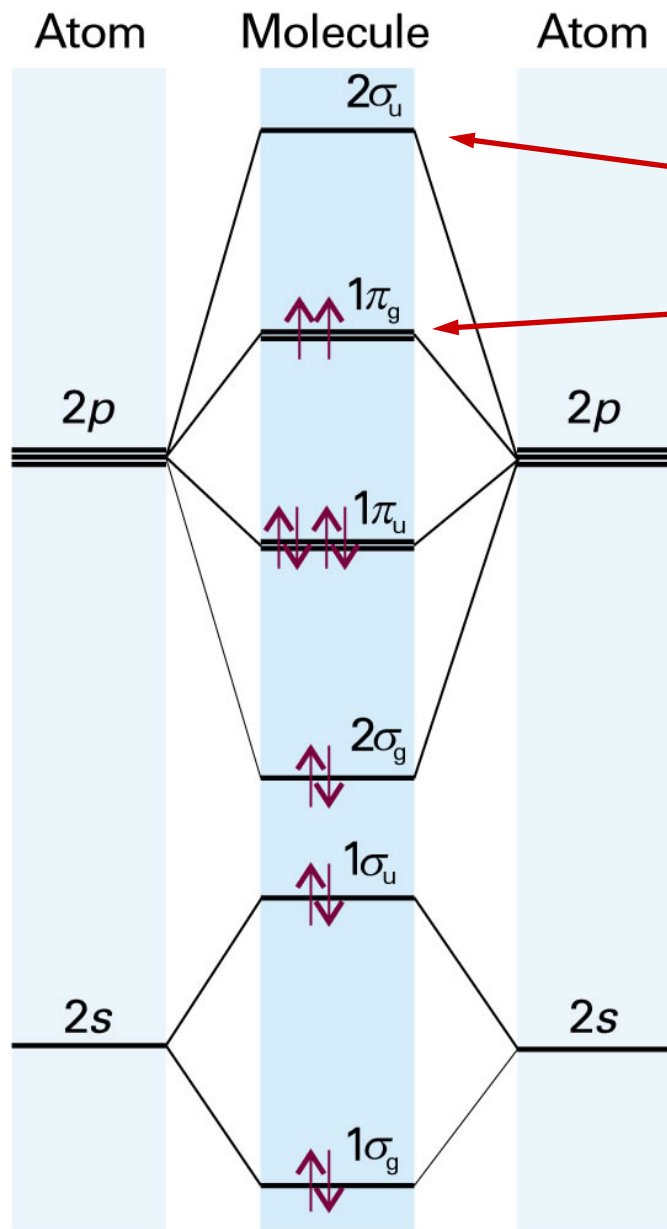
2s och 2p_z har samma symmetri, och kan bilda blandade MO (*orbital mixing*)

- Höjer energin för de högre orbitalerna

- Sänker energin för de lägre orbitalerna



Bindningar innehåller alltid *någon* typ av σ – orbitaler!



LUMO = Lowest Unoccupied MO

HOMO = Highest Occupied MO

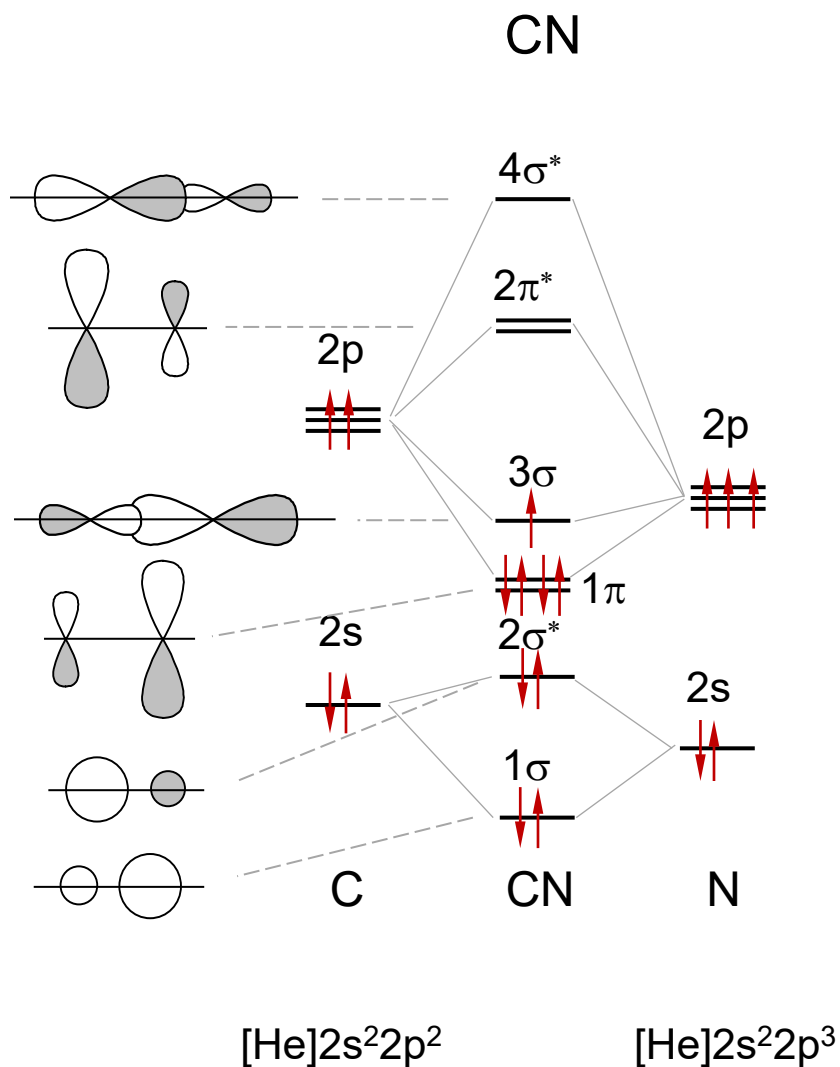
LUMO
HOMO } "Frontier orbitals"

Bindningsordning, b :

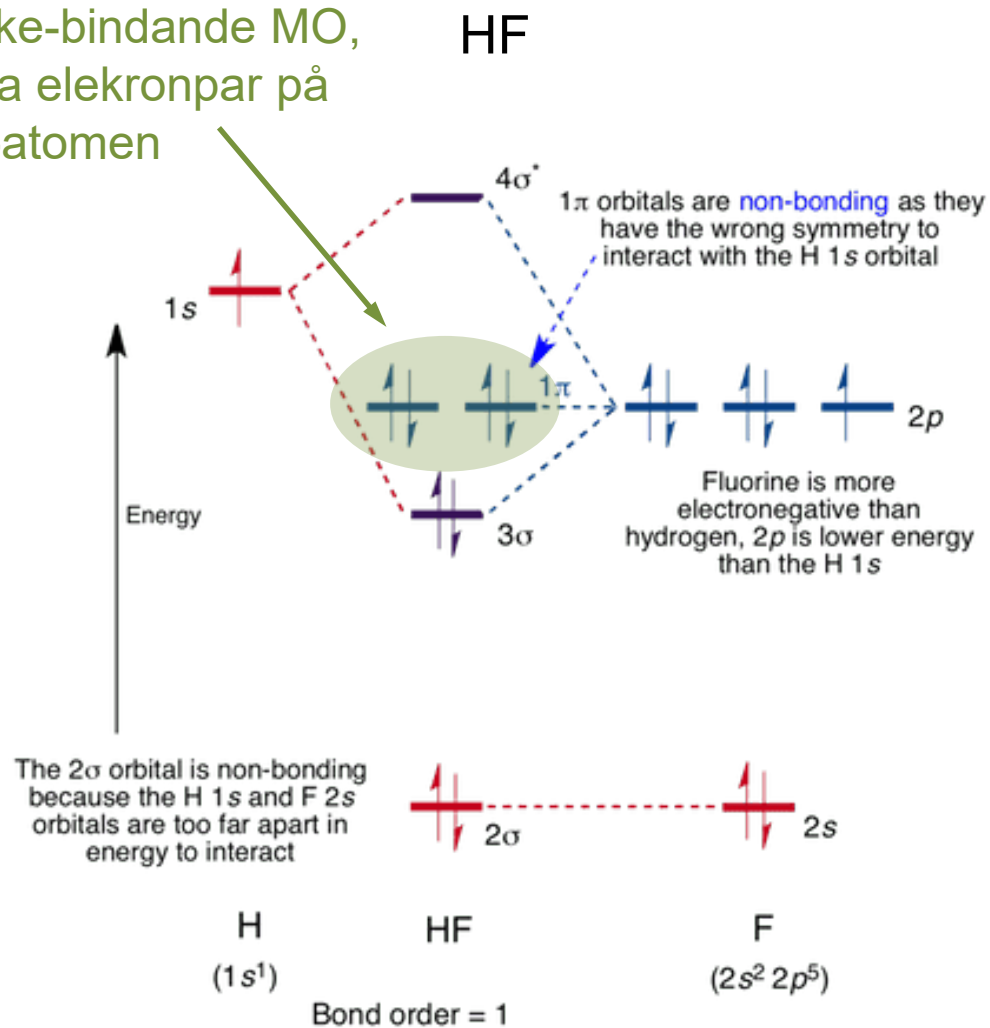
$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

Antal elektroner i bindande (n)
resp. antibindande (n^*) MO
(ignorera icke-bindande MO)

Heterodiatomära molekyler - asymmetri

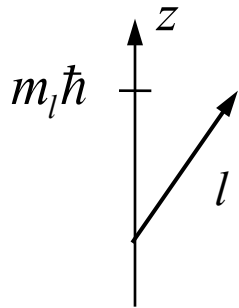


Icke-bindande MO,
fria elektronpar på
F-atomen

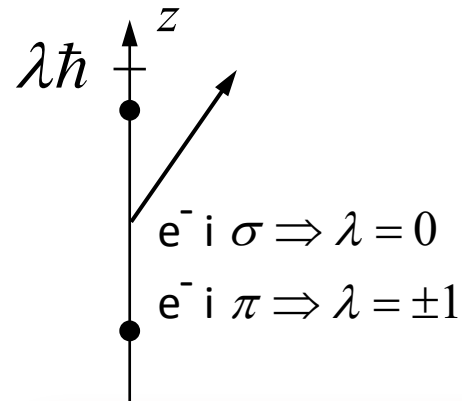


Rörelsemängdsmoment i molekyler

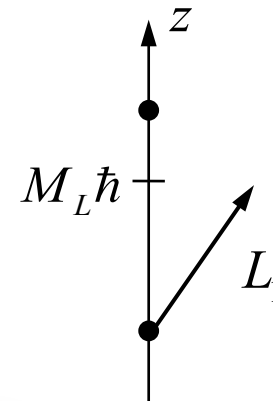
En elektron i en atom



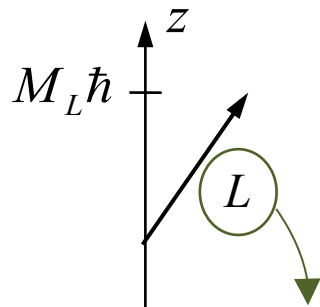
I) För en *elektron* i en MO
i en diatomär molekyl



II) För en *atom* i en
diatomär molekyl

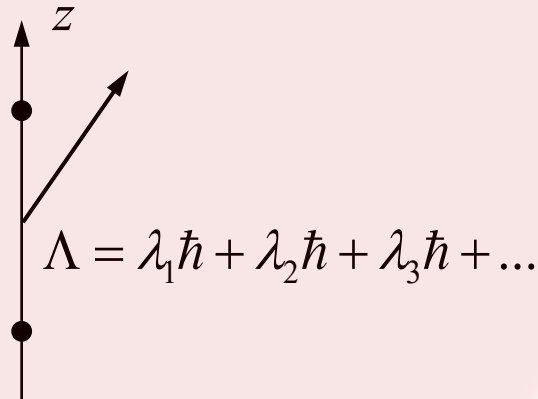


Summan från flera
elektroner i en atom

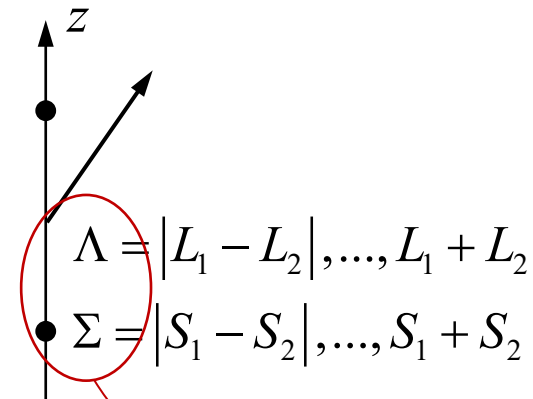


Möjliga värden fås via
Clebsch-Gordan-serier

För flera elektroner i
en diatomär molekyl



För flera *atomer* i en
diatomär molekyl



Till nästa bild!

Termer för (diatomära) molekyler

$$^{2\Sigma+1}\Lambda_{\Omega,u/g}^{+/-}$$

Totala orbitala rörelsemängdsmomentet, Λ ,
projicerat på symmetriaxeln (z-axeln):

$$\Lambda = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \end{matrix}$$

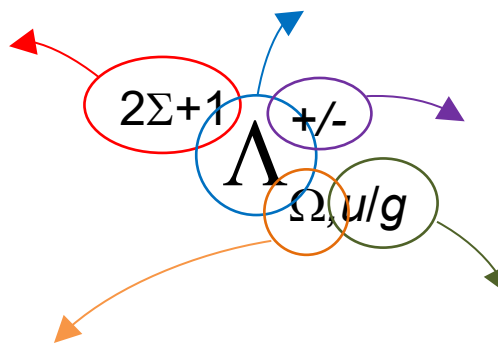
Multipliciteten, $M = 2\Sigma+1$:

Σ	M	
0	1	Singlett
$\frac{1}{2}$	2	Dublett
1	3	Triplet

Totala rörelsemängdsmomentet, Ω ,
projicerat på symmetriaxeln (z-axeln):

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

(Anges sällan!)



Symmetri m.a.p. reflektion i ett
plan innehållande symmetriaxeln.
Anges endast för Σ -tillstånd.

Paritet, symmetri m.a.p. inversion.
**Anges endast for homonukleära
molekyler.** Slutna skal bidrar med
g, övriga kombineras:

$$g \times u = u$$

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

Urvalsregler

En elektron: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ($\Delta s = 0$)

En atom: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$
men $J = 0 \rightarrow J = 0$ är förbjuden

En molekyl: $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta \Sigma = 0$, $\Delta \Omega = 0, \pm 1$
($\Omega = \Lambda + \Sigma$)
 $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ och $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ tillåtna

Totalt rörelse-
mängdsmoment

För centrosymmetriska molekyler krävs
 $u \rightarrow g$ eller $g \rightarrow u$ (Laportes regel)

(MEN förbjudna $u \rightarrow u$ eller $g \rightarrow g$ kan bli tillåtna om molekydens inversionscentrum elimineras av en asymmetrisk vibration...)

Starka urvalsregler

- $\Delta\ell = \pm 1$ för en-elektronövergångar
- $\Delta J = 0, \pm 1$ (men inte $0 \rightarrow 0$) för fotonabsorption
Svag om J inte är väldefinierad;
 - I externa elektriska eller magnetiska fält
 - Om J inte är det totala rörelsemängdsmomentet (koppling med kärnspinn)

Livstider för He-tillstånd:

$1s2p(^1P_1)$ 0,5 ns

$1s2s(^1S_0)$ 20 ms

$1s2s(^3S_1)$ 8000 s

Svaga urvalsregler

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$

Gäller bara strikt så länge S och L är väldefinierade kvanttal,
och försvagas successivt med ökande spinn-bankoppling.

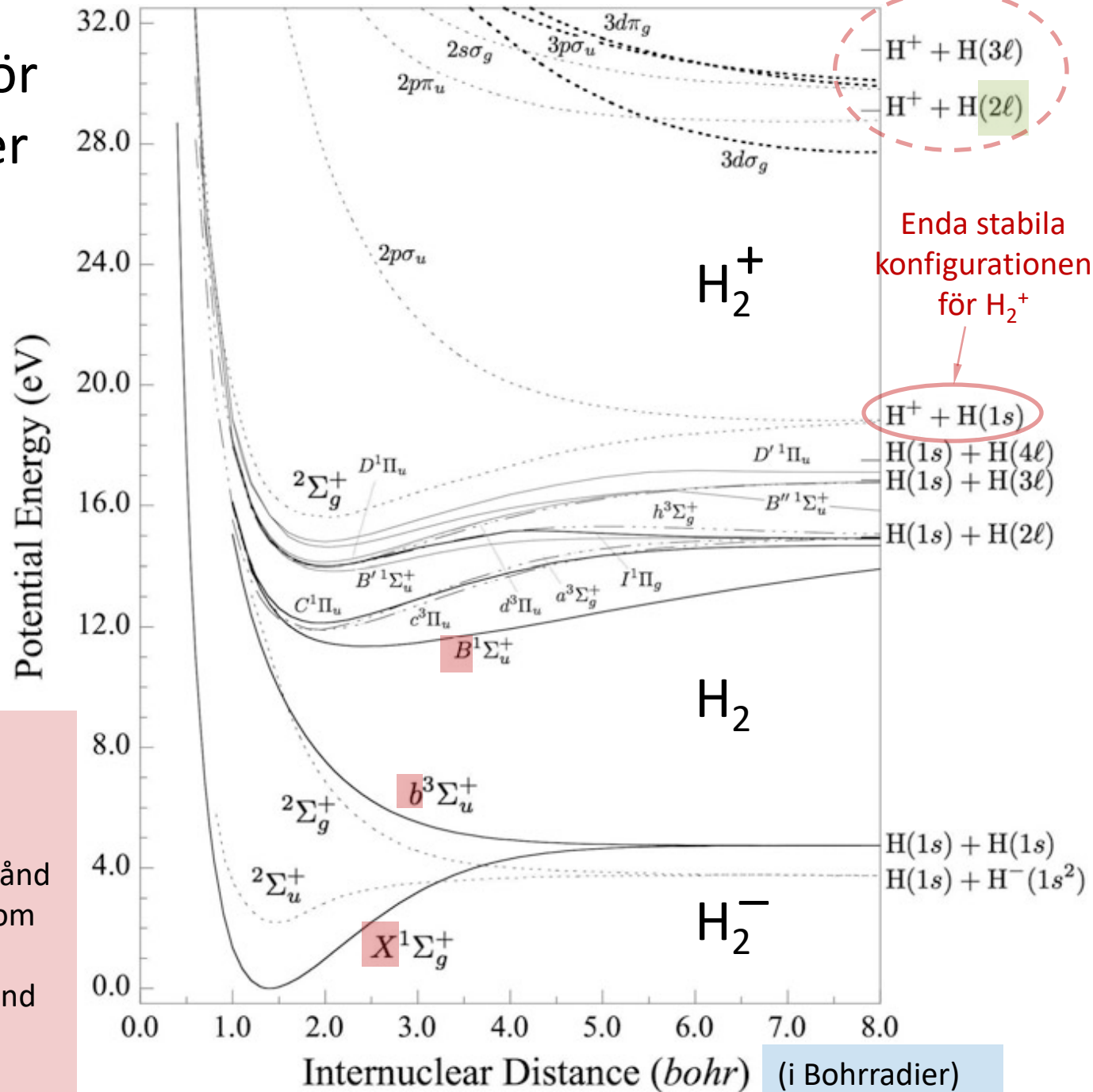
Påminner om att urvalsregler bara gäller vid energiutbyte med fotoner!

Energidiagram för H_2 och dess joner

$H(2l)$ indikerar flera tillstånd med samma n men olika l .

Bokstavsnotation ("Empirisk notation")

- X är grundtillstånd.
- $A, B, C, \dots$ är exciterade tillstånd med samma multiplicitet som grundtillståndet.
- $a, b, c, \dots$ är exciterade tillstånd med annan multiplicitet än grundtillståndet.

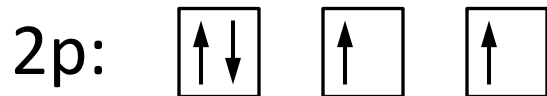


Termer för syreatomen

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^4$ ← Orbital med 2 vakanser ger samma termer som motsvarande orbital med 2 elektroner; $2p^4 \Leftrightarrow 2p^2$

Fyllda, bidrar inte! ($L = S = 0$)

Grundtillstånd



$$m_l = -1 \quad 0 \quad +1$$

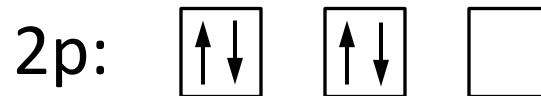
$$M_L = -1 -1 +0 +1 = -1$$

$$M_S = +1/2 -1/2 +1/2 +1/2 = 1$$

$$L = \max|M_L| = 1 ; S = \max|M_S| = 1$$

⇒ 3P - term

Exciterat tillstånd



$$m_l = -1 \quad 0 \quad +1$$

$$M_L = -1 -1 +0 +0 = -2$$

$$M_S = +1/2 -1/2 +1/2 -1/2 = 0$$

$$L = \max|M_L| = 2 ; S = \max|M_S| = 0$$

⇒ 1D - term

Molekylära tillstånd för O₂

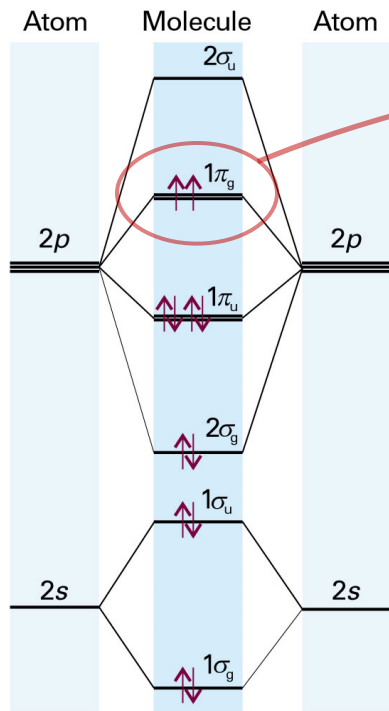
Vilka tillstånd hos O₂ är möjliga från 2 O-atomer i ³P-tillståndet?

$$L_1 = L_2 = 1, S_1 = S_2 = 1$$

$$\Lambda = |L_1 - L_2|, \dots, L_1 + L_2 = 0, 1, 2$$

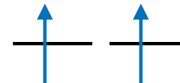
$$\Sigma = |S_1 - S_2|, \dots, S_1 + S_2 = 0, 1, 2$$

Pauliprincipen utesluter de flesta kombinationer av Λ och S .



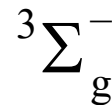
$g \times g = g$
Alla är g-tillstånd

$2\pi^*/1\pi_g$



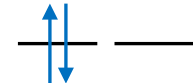
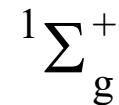
$$\Lambda = 0$$

$$\Sigma = 1$$



$$\Lambda = 0$$

$$\Sigma = 0$$



$$\Lambda = 2$$

$$\Sigma = 0$$



Energier: $3\Sigma < 1\Delta < 1\Sigma$

(Följer ur Hunds regler!):

Molekylära tillstånd för O₂

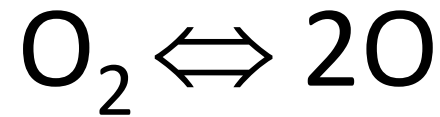
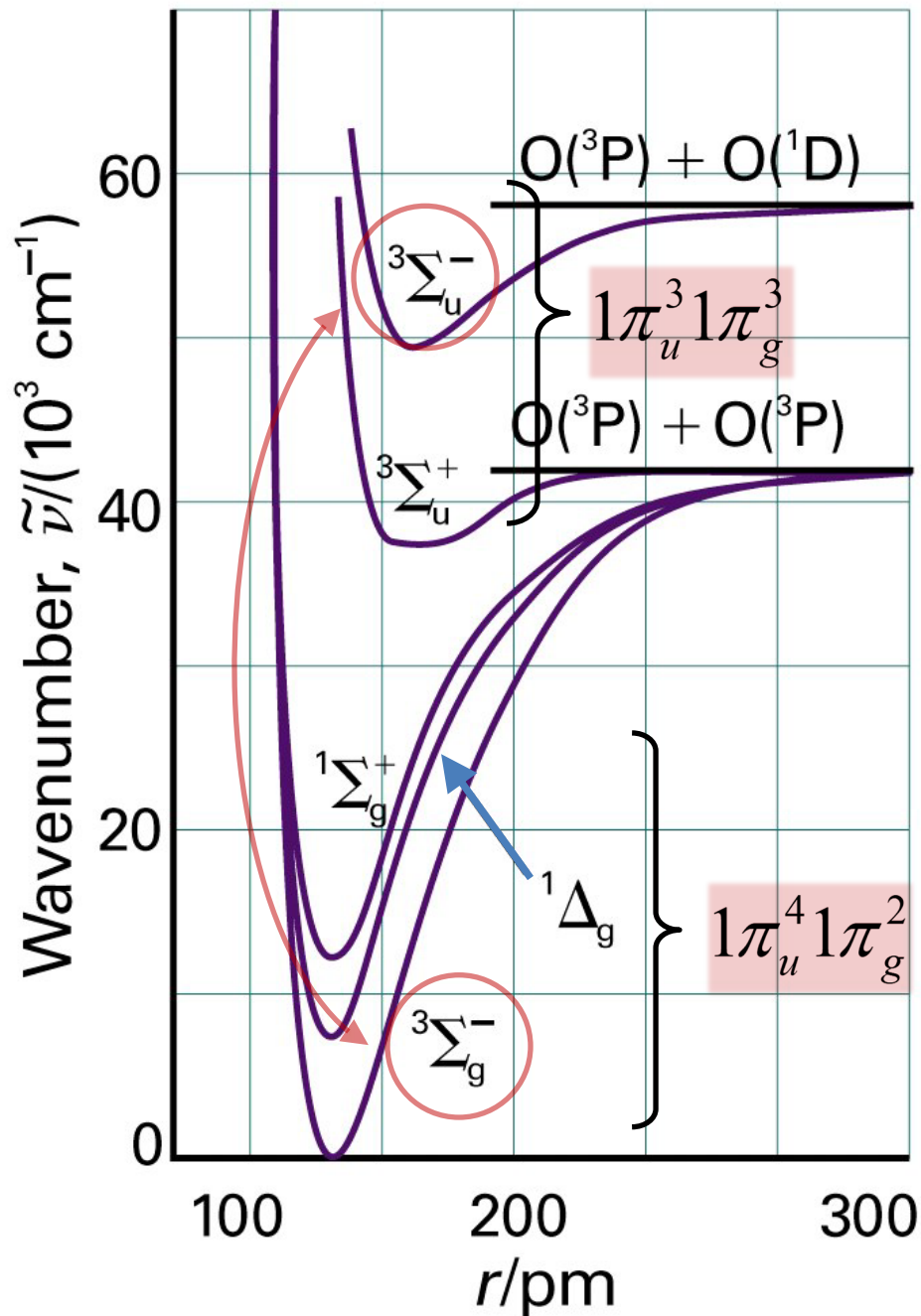
Vilka tillstånd hos O₂ är möjliga från 2 O-atomer i ³P-tillståndet?
Alternativt, betrakta de enskilda elektronerna:

π -orbital $\Leftrightarrow M_L = \pm 1, M_S = \pm 1/2$

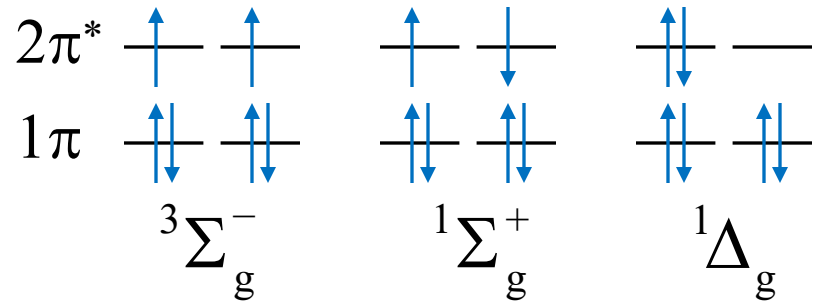
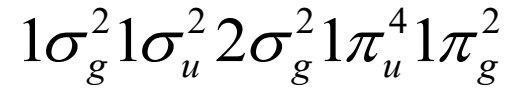
M_{L1}	M_{L2}	M_{S1}	M_{S2}	$\Lambda = M_{L1} + M_{L2}$	$\Sigma = M_{S1} + M_{S2}$	
1	1	+1/2	-1/2	2	0	} ¹ Δ
-1	-1	+1/2	-1/2	-2	0	
1	-1	+1/2	+1/2	0	1	} ³ Σ
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	
1	-1	+1/2	-1/2	0	0	} ¹ Σ
1	-1	-1/2	+1/2	0	0	

$g \times g = g$ Alla är g-tillstånd

Energi: ³ Σ < ¹ Δ < ¹ Σ



Grundtillståndets konfiguration:



Urvalsregler:

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

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta\Sigma = 0$$

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

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

Centrosymmetriska
molekyler:

$u \rightarrow g$ eller $g \rightarrow u$

Av de möjliga övergångarna i figuren
är endast $3\Sigma_g^- \leftrightarrow 3\Sigma_u^-$ tillåten!