

Klasifikacija energetskih termova dvoatomskih molekula

Electronski termovi dvoatomskog molekula zavise od svega jednog parametra - rastojanja između nukleusa.

Osnovni princip klasifikacije atomskih termova je klasifikacija po vrednosti ukupnog orbitalnog momenta L .

Kod molekula više ne važi zakon održanja L -a, jer električno polje nekoliko jezgara ne poseduje sfernu simetriju.

Međutim kod dvoatomskih mol. postoji aksijalna simetrija.

Zbog toga važi održanje projekcije orb. momenta na osu simetrije koja prolazi kroz oba nukleusa.

Electronске svoj. f-je Φ_s dvoat. mol. su simultano sv. f. Heil.

$$L_z \Phi_s = M_L \hbar \Phi_s, \quad M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$$

$$= \pm \Lambda \hbar \Phi_s, \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots, L, \quad \Lambda = |M_L|$$

Po analogiji uvode se oznake:

Λ	0	1	2	3	...
	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	...
OZNAKA	Σ	Π	Δ	Φ	...

Ako se radi o jednom elektronu koristi se notacija $\lambda = |m_\ell|$

λ	0	1	2	3	...
	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	...
OZNAKA	s	p	d	f	...

Dalje, electronska stanja molekula karakteriše se i ukupnim spinom S svih elektrona u molekulu, $2S+1$ naziva se

multiplicitet termova i piše se gore levo. Pr. ${}^3\Pi \Rightarrow \Lambda=1; S=1$.

U osnovi ideje o formiranju molekula AB od atoma A i B jeste činjenica da se njihove atomske orbitale približavaju i transformišu u molekulske orbitale. Pri tom se javljaju sledeće promene:

- centralna simetrija Kulonovog potencijala se gubi. Na elektrone deluje dodatno električno polje usmereno duž molekulske ose (z-pravac).
- elektroni su pridruženi na oba atoma u isto vreme,
- elektronski termovi koji su originalno degenerisani se cepaju.

Ovo ima sledeće posledice: pre svega na kv. brojeve koji karakterišu stanja.

Na beskonačnom rastojanju, atomski elektroni su opisani svojstvenim f-jama sa 4 kv. broja n, l, m_l i m_s

Na bliskom rastojanju jezgara, gde Kulonovo polje gubi centralnu simetriju, kv. broj orbitelnog momenta l nije više dobar kvantni broj, dok magn. kv. broj m_l u odnosu na međuatomske osu, kao osu kvantizacije, zadržava svoju važnost. Orbitalni moment impulsa precesira oko međuatomske ose z sa kvantovanom z-komponentom

$$l_z = m_l \hbar \quad \text{sa} \quad m_l = l, l-1, \dots, -l$$

Energija ovih stanja u osno simetričnom polju jezgara, ista za orijentaciju l_z duž pozitivnog i negativnog z-pravca, pošto je efekat

električnog polja na elektron koji precesira nezavisan od smera precesionog kretanja.

Drugim rečima, energija zavisi samo od parnih stepena od m .

Iz tog razloga, uvodi se novi uslov kvantovanja u fizici molekula, opisan kvantnim brojem $\lambda = |m_l| = l, l-1, \dots, 0$

Orbitalne tal. fije elektronskih stanja sa $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ nazivaju se $\sigma, \pi, \delta, \dots$ orbitalama. Molekulske orbitale sa $\lambda \neq 0$ su dvostruko degenerisane, što odgovara kv. brojevima $\pm m_l$. I ovde važe relacije $l \leq n-1, \lambda \leq l$

Daće, izuzev σ -stanja, stanja sa većim momentima impulsa su dvostruko degenerisana. Pored toga, svako od ovih stanja ima dve moguće orijentacije spina u odnosu na osu kvantizacije $m_s = \pm 1/2$.

Prema tome, σ -stanja mogu da imaju 2 elektrona a sva ostala po 4 elektrona

Ukoliko uradimo ogledanje (refleksiju) u odnosu na ravan koja sadrži oba jezgurna energija molekula ostaje ista, a tal. f-ja ili ostaje ista ili promeni znak (dvostruka degeneracija). Znači razlikujemo upr. Σ^+ stanja koja ostaju nepromenjena i Σ^- stanja koja menjaju znak pri refleksiji.

U slučaju homonuklearnih dvoatomskih molekula (pr. H_2, N_2, O_2, \dots) postoji i centar simetrije u tački na sredini između jezgura. Uzimajući ovu tačku za koord. početak, onda Hamiltonijan je invarijantan u odnosu na refleksiju koordinata svih elektrona tj. u odnosu na $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$. Razlikujemo dva skupa t. f-ja.

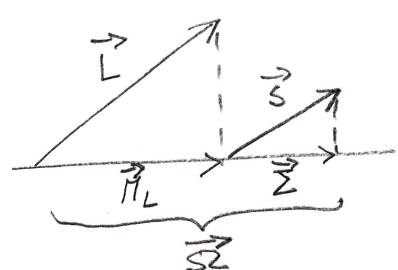
- Parnih (koje se ne menjaju pri $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$) \rightarrow gerade stanja
- Neparnih (koje menjaju znak pri $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$) \rightarrow ungerade stanja

Ta oznaka se piše dole desno $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u, \dots$

Primitimo da homonuklearni molekuli ima 4 nedegenerisana Σ stanja: $\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-$.

\rightarrow Neka je \vec{S} rezultujući spin individualnih elektronskih spinova. Kao i kod atoma, svaki elektronski term je okarakterisani multiplicitetom $2S+1$, Λ .

Projekcija ukupnog spina $\vec{S} = \sum \vec{S}_i$ na osu simetrije koje spajaju jezgurna jezgure je Σ . Vector M_L se slaže sa vektorom Σ čime je $\vec{S} = \Lambda + \Sigma$



$\vec{S} = \Lambda + \Sigma$

U optičaju je oznaka $^{2S+1}\Lambda_{\Sigma}$

Primer: Dvoelektronsko stanje tipa $\Delta \Rightarrow \Lambda=2$

Rezultujući spm može da uzima vrednosti 0 i 1.

Za $s=0$, ($\Sigma=0$), Tada je $S_2=\Lambda$ $^1\Delta$ (za $s=0$ S_2 se ne piše dol)

za $s=1$ $\Sigma=-1, 0, 1 \Rightarrow S_2=1, 2, 3$

Znači spm dovodi do cepanja energ. nivoa tzv. multipletno cepanje $^3\Delta_3, ^3\Delta_2, ^3\Delta_1$

Stanje $^3\Pi \Rightarrow (\Lambda=1, s=1)$ ima komponente $^3\Pi_2, ^3\Pi_1, ^3\Pi_0$

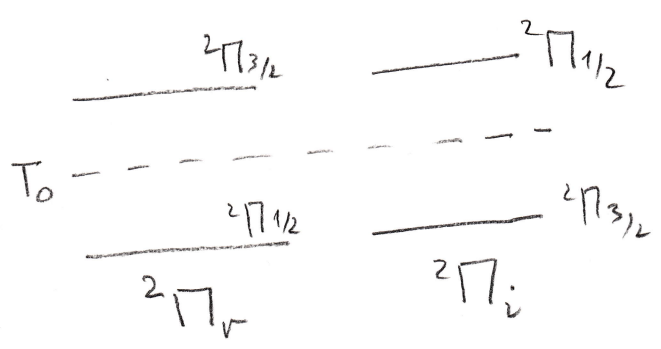
U slučaju kada $S > \Lambda$, kv. broj S_2 može da dobija negativne vrednosti. Pr. $\Lambda=1; S=3/2$ to $2S+1=4$ tj. imamo kvartetno stanje $^4\Pi$.

Vrednosti za Σ u tom slučaju $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ a komponente multipleta $^4\Pi_{5/2}, ^4\Pi_{3/2}, ^4\Pi_{1/2}, ^4\Pi_{-1/2}$

Energija komponente multipleta u prvoj aproksimaciji (dovoljno dobroj) može da se predstavi:
$$T = T_0 + A\Lambda\Sigma$$

T_0 - energija "centra težine" multipleta
 A - konstanta spm orbitelne interakcije.

Ako je $A > 0$ energija raste sa porastom Σ (i S_2)
takva stanja se nazivaju regularna (normalna) - oznaka (v)
ukoliko je $A < 0$ obrnuto - oznaka (i) inverted.



Pr. za molekul CNC $A=26,41 \text{ cm}^{-1}$
a za CS_2^+ , $A=440,39 \text{ cm}^{-1}$

Generalno A dosta raste porastom naelektrisanja jezgara molekula

Handwritten notes at the bottom right corner.