

# ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

## ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

6α. Μοριακά τροχιακά

6β. Ηλεκτρονική φασματοσκοπία



# Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία

## I. Μοριακά τροχιακά

- Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (LCAO)

## II. Φασματοσκοπία διατομικών

- Αρχή Franck-Condon
- Δονητική υφή ηλεκτρονικού φάσματος
- (Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων)

## III. Φασματοσκοπία πολυατομικών μορίων

- Απορρόφηση, φθορισμός, φωσφορισμός
- (Πειραματικές τεχνικές)

Βιβλιογραφία για μελέτη

ΑτΦΧ Κεφ. 9, 10, 11

ΑτΦΧ-2014 Κεφ. 10, 11, 13

ER\_Κεφ. 23, 24, 25

HB\_Κεφ. 4, 5

MKT\_Κεφ. 5, 6

TR\_Κεφ. 12

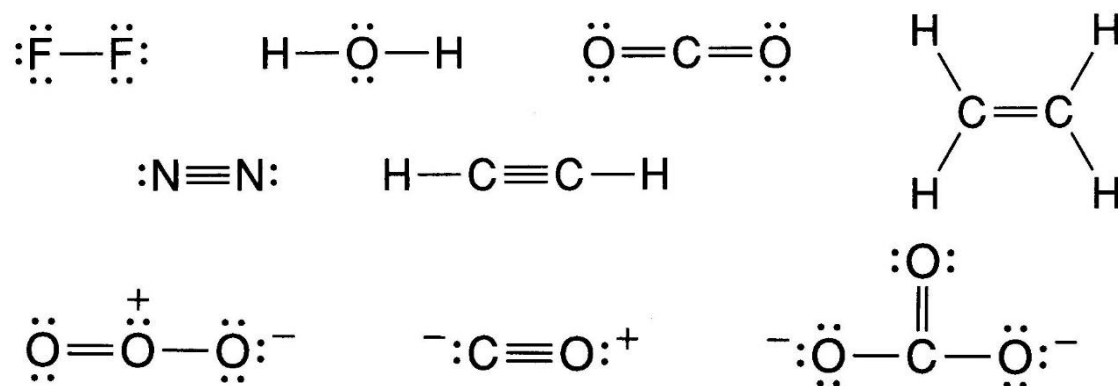


# Χημικός Δεσμός

## «Θεωρία» Χημικού Δεσμού κατά G.N. Lewis (1916)

Ο σχηματισμός ομοιοπολικού χημικού δεσμού μεταξύ 2 ατόμων περιλαμβάνει την από κοινού συνεισφορά (**σύζευξη**) ηλεκτρονίων σθένους στην περιοχή μεταξύ των ατόμων.

Κανόνας οκτάδας : Κατά τη δημιουργία δεσμού/ών τα άτομα τείνουν να σχηματίσουν συμπληρωμένη στοιβάδα σθένους (δομή ευγενούς αερίου).



Κάποιες (αρκετές) εξαιρέσεις :  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$



και αδυναμίες στην πρόβλεψη (εκτίμηση) της ισχύος δεσμού, του μήκους δεσμού

# Διατομικά μόρια : $H_2$

Σύστημα 4 σωματιδίων (το μόριο του υδρογόνου,  $H_2$ )

- 2 Πυρήνες (πρωτόνια)
- 2 Ηλεκτρόνια

Εξίσωση Schrödinger :  $H\Psi = E\Psi$

Χαμιλτωνιανή

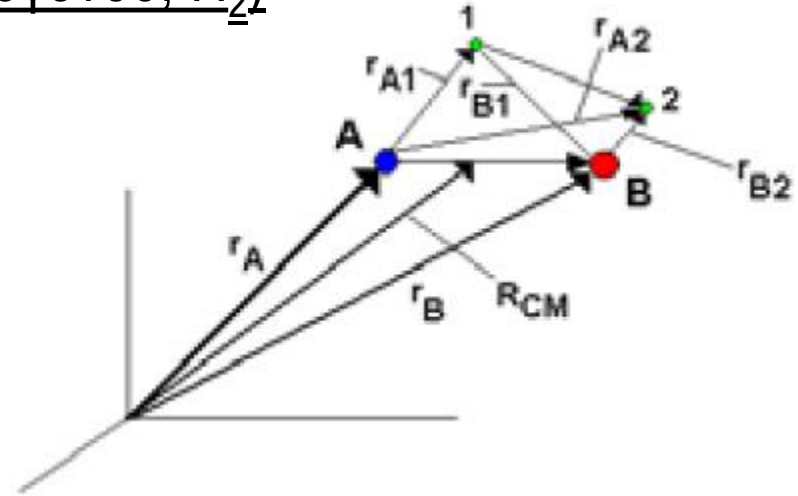
Κινητική ενέργεια πυρήνων :  $T_N = T_{NA} + T_{NB}$

Κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων :  $T_e = T_{e1} + T_{e2}$

Ηλεκτροστατική (Coulomb) αλληλεπίδραση  $N-N$ ,  $e-N$  και  $e-e$

Σύζευξη σπιν-τροχιακής στροφορμής

$$\hat{H} = T_{NA} + T_{NB} + T_{e1} + T_{e2} + V_{N-N} + \sum V_{e-N} + V_{e-e} (+ \hat{H}_{s-o})$$



Να αναγράψετε την αντίστοιχη έκφραση για τη χαμιλτωνιανή του μοριακού κατιόντος  $H_2^+$ , ομοίως και του ανιόντος,  $H_2^-$ .



# Διατομικά μόρια : $H_2$

Θεωρούμε το κέντρο μάζας του μορίου (αγνοώντας τα e)

Περιγράφουμε την κίνηση ως μεταφορική κίνηση του κέντρου μάζας (δλδ του μορίου στο σύνολό του) και ως εσωτερική κίνηση (δλδ τη σχετική κίνηση των πυρήνων [δόνηση δεσμού] και την κίνηση των ηλεκτρονίων ως προς τους πυρήνες).

Κινητική (μεταφορική) ενέργεια του μορίου  
θεωρώντας την κίνηση του ΚΜ  
(και αγνοώντας τα ηλεκτρόνια):

$$T_M = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2$$

Ολική μάζα:  $M = m_A + m_B$

Ανηγμένη μάζα:  $\mu = \frac{m_A + m_B}{M}$

Κατά τη μελέτη της εσωτερικής κίνησης δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν οι κινήσεις των πυρήνων και των e εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων Coulomb. Ως εκ τούτου δεν προκύπτει αναλυτική λύση της εξίσωσης Schrödinger, ούτε για το απλούστερο μόριο,  $H_2^+$ .



# Διατομικά μόρια : H<sub>2</sub>

## Προσέγγιση Born - Oppenheimer

Επίλυση του προβλήματος σε βήματα :

1. Θεωρούμε τους **πυρήνες ακίνητους** ( $m_p = 1850 m_e$ ).

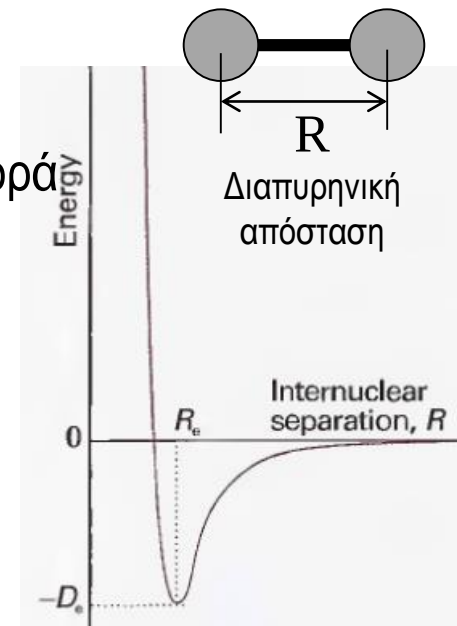
Προσεγγίζουμε την ολική κυματοσυνάρτηση,  $\Psi$ , ως γινόμενο δύο όρων: μιας κυματοσυνάρτησης,  $\Psi_N$ , που περιγράφει τη συμπεριφορά των πυρήνων του διατομικού και μιας,  $\Psi_e$ , που περιγράφει τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων.

$$\Psi \cong \Psi_N(R, \vartheta_N, \varphi_N) \Psi_e(r_e; R)$$

Η Χαμιλτωνιανή εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες  $r_e$  των  $e$  δεδομένου ότι οι πυρήνες διατηρούνται ακίνητοι.

$$\hat{H} = \cancel{T_{NA}} + \cancel{T_{NB}} + T_{e1} + T_{e2} + V_{N-N}(R) + \sum V_{e-N} + V_{e-e}$$

Επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger λαμβάνουμε ως λύσεις τις ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις,  $\Psi_e$ , και την αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων,  $E_e$ , για δεδομένη απόσταση των πυρήνων ( $R$ ).



Καμπύλη μοριακής  
δυναμικής ενέργειας



# Διατομικά μόρια : H<sub>2</sub>

## Προσέγγιση Born - Oppenheimer

2. Επαναλαμβάνουμε το στάδιο 1 για διάφορες τιμές της διαπυρηνικής απόστασης,  $R$ , και προσδιορίζουμε την ολική ενέργεια

$$E(R) = E_e(r_e; R) + V_{N-N}(R) ,$$

ενέργεια του μορίου ως συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης,  $R$ .

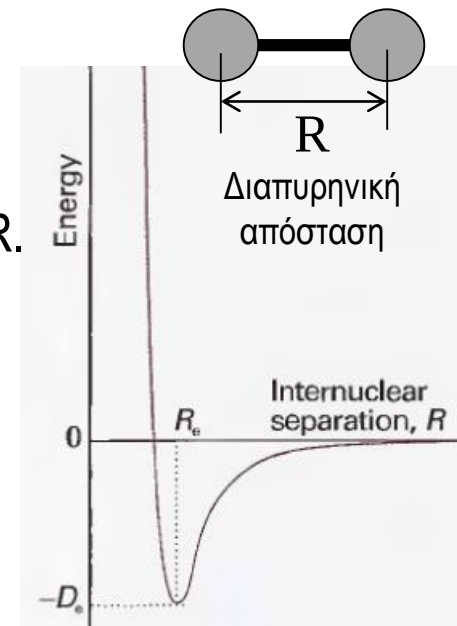
Στη θέση ισορροπίας,  $R = R_e$ , έχουμε τη χαμηλότερη ενέργεια και το  $R_e$  αναφέρεται ως το μήκος του χημικού δεσμού στη θέση ισορροπίας.

3. Λύνουμε το πλήρες πρόβλημα της κίνησης των πυρήνων σε ένα **μέσο** (ως προς τα  $e$ ) διαπυρηνικό δυναμικό,  $\langle E(R) \rangle_e$ .

Η Χαμιλτωνιανή της κίνησης των πυρήνων είναι:

$$T_{NA} + T_{NB} + E(R)$$

και αποτελεί συνάρτηση της θέσης των πυρήνων ( $R, \theta, \phi$ ).



Καμπύλη μοριακής  
δυναμικής ενέργειας



# Διατομικά μόρια : H<sub>2</sub>

## Προσέγγιση Born - Oppenheimer

4. Ως λύση προκύπτει ο πυρηνικός όρος της κυματοσυνάρτησης,  $\Psi_N$ , που αναλύεται σε γινόμενο ενός ταλαντωτικού όρου και ενός περιστροφικού

$$[T_N + E(R)]\Psi_N = E\Psi_N$$

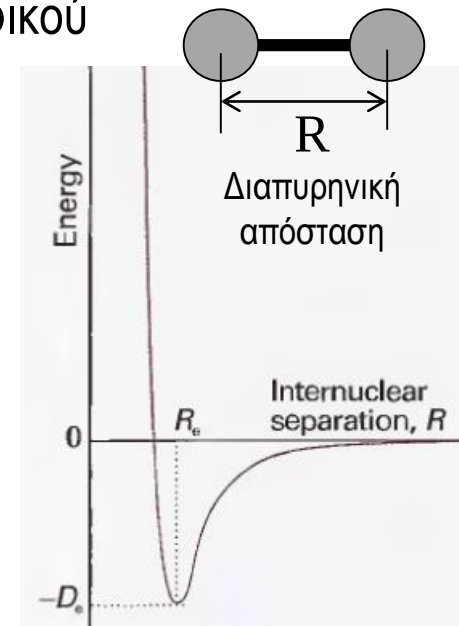
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_N^2 + E(R)\right]\Psi_N = E\Psi_N$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\underbrace{\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\right)\frac{\partial}{\partial R}}_{\text{Ταλαντωτική κίνηση}} + \underbrace{E(R) + \frac{1}{R^2}\Lambda^2}_{\text{Περιστροφική κίνηση *}}\right]\Psi_N = E\Psi_N$$

$$\Psi_N = \Psi_{vib}(R)\Psi_{rot}(\vartheta_N, \varphi_N) = \Psi_{vib}(R)Y_{\ell m}(\vartheta_N, \varphi_N)$$

Μοριακή κυματοσυνάρτη  
Born-Oppenheimer

$$\Psi = \psi_e(r_e; R_e)\psi_{vib}(R)\psi_{rot}(\vartheta_N, \varphi_N)\psi_{spin}$$



Καμπύλη μοριακής  
δυναμικής ενέργειας



# Μέθοδοι για την επίλυση της εξ. Schrödinger

## Θεωρία Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory)

Θεωρούμε ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο καταλαμβάνουν τα ατομικά τροχιακά σε καθένα από τα άτομα του μορίου και ο χημικός δεσμός σχηματίζεται με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους.

## Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory)

Θεωρούμε, κατ' αναλογία των ατομικών τροχιακών, **Μοριακά Τροχιακά**, τα οποία περιγράφουν την κατανομή των ηλεκτρονίων στο σύνολο της μοριακής δομής, Μια προσέγγιση είναι η έκφραση των μοριακών τροχιακών ως γραμμικών συνδυασμών ατομικών τροχιακών.

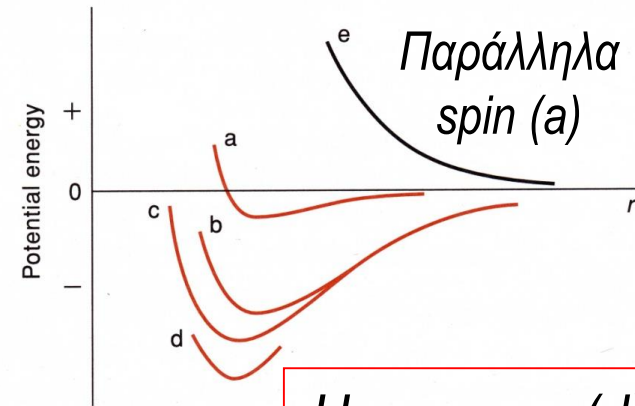
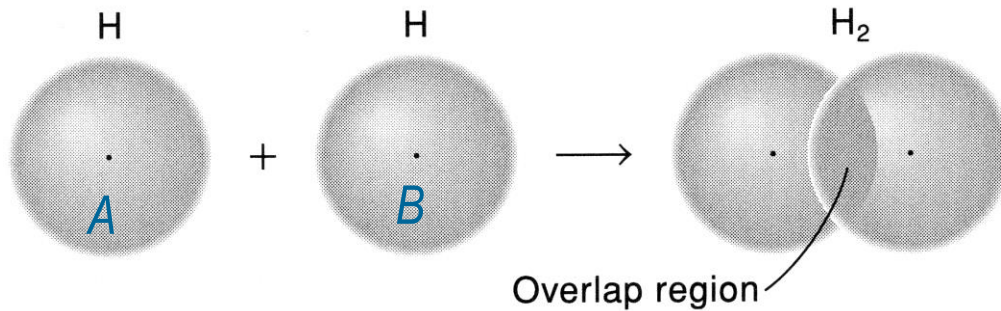


# Θεωρία δεσμού σθένους

## Θεωρία Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory)

Θεωρούμε ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο καταλαμβάνουν τα ατομικά τροχιακά σε καθένα από τα άτομα του μορίου και ο χημικός δεσμός σχηματίζεται με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους.

Όταν η αλληλεπίδραση αυτή είναι ενεργειακά ευνοϊκή σχηματίζεται χημικός δεσμός μεταξύ των ατόμων. Η απόσταση ισορροπίας αποτελεί το μήκος του χημικού δεσμού.



### Προσεγγιστικές Κυματοσυναρτήσεις

$$\psi_e = 1s_A(1)1s_B(2) \quad 24 \text{ kJ mol}^{-1} (0,25 \text{ eV}) \quad 1 \text{ \AA} \quad (a)$$

$$\psi_e = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1) \quad 300 \text{ kJ mol}^{-1} (3,1 \text{ eV}) \quad 0.9 \text{ \AA} \quad (b)$$

$$\psi_e = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1) + \lambda[1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)]$$

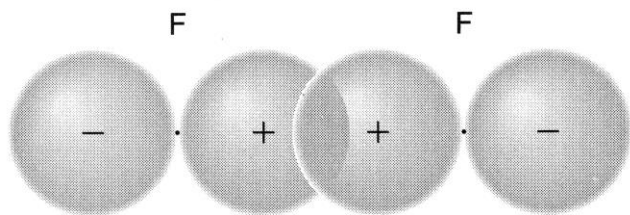
$H_2$  πειραμ. (d)

$432 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(4.48 eV)

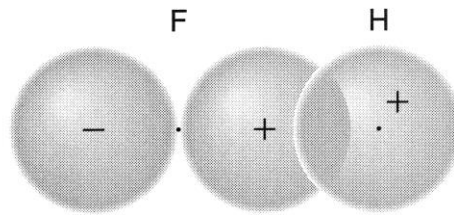
0.74 \AA

# Θεωρία δεσμού σθένους

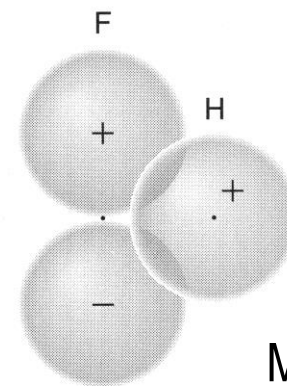
## Δεσμός σ (Αξονική επικάλυψη)



(a)



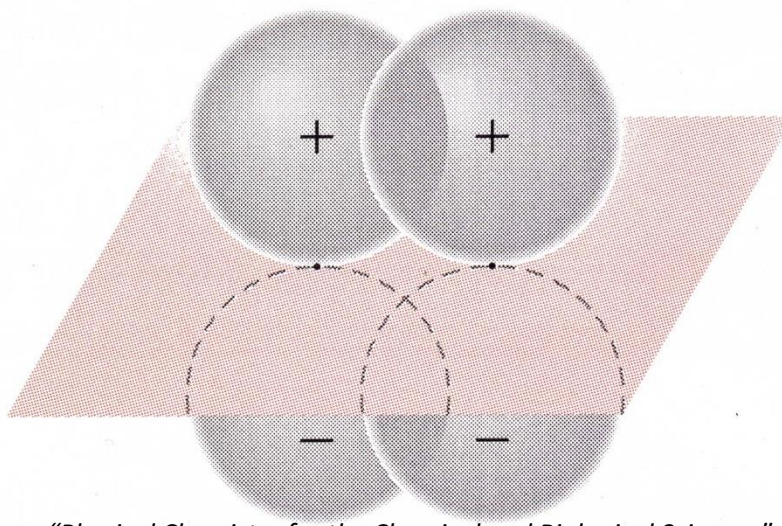
(b)



(c)

Μηδενική  
επικάλυψη

## Δεσμός π (Παράλληλη επι



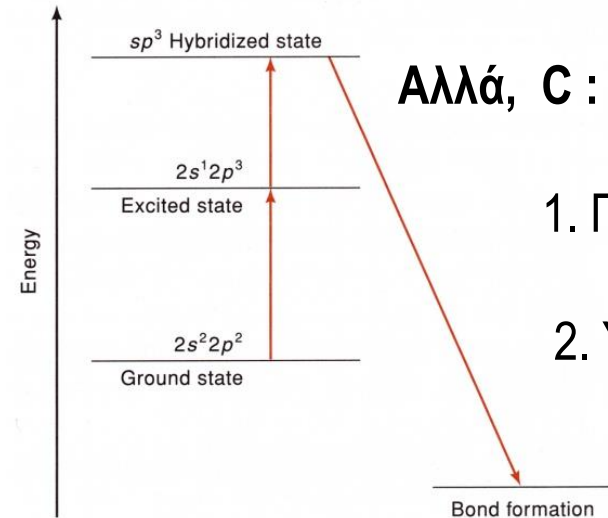
R. Chang "Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences"



# Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

Το παράδειγμα του μεθανίου,  $\text{CH}_4$

4 ισοδύναμοι δεσμοί (C-H) σ σε τετραεδρική διάταξη



Αλλά, C :  $1s^2 2s^2 2p^2$

1. Προώθηση e ( $s \rightarrow p$ )

2. Υβριδισμός :  
4 όμοια τροχιακά  $sp^3$

$$h_1 = 1/2 (s + p_x + p_y + p_z)$$

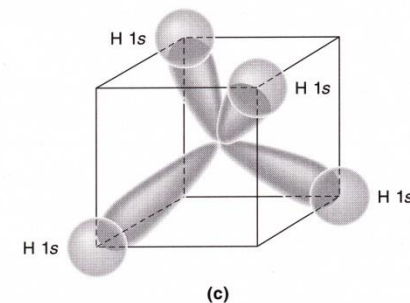
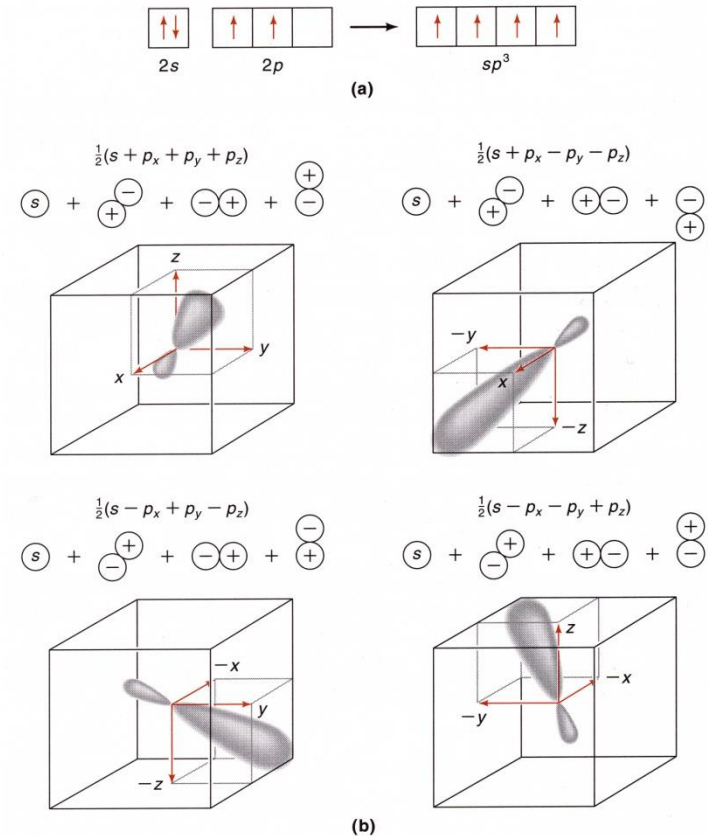
$$h_2 = 1/2 (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = 1/2 (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = 1/2 (s - p_x - p_y + p_z)$$

α) Να επιβεβαιώσετε ότι ο προσανατολισμός των υβριδικών τροχιακών στο σύστημα xyz είναι όντως αυτός που υποδεικνύεται σχηματικά (δεξιά).

β) Να ελέγξετε αν οι κυματοσυναρτήσεις  $h_1, \dots, h_4$  είναι κανονικοποιημένες.

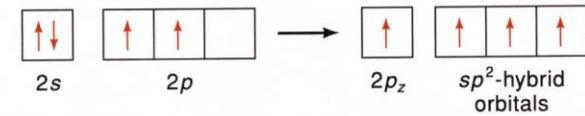


# Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

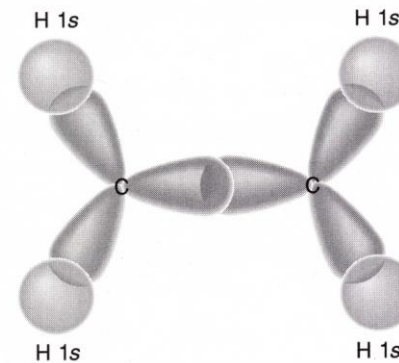
Το παράδειγμα του αιθυλενίου,  $C_2H_4$

3 δεσμοί  $\sigma$  σε επίπεδη τριγωνική γεωμετρία

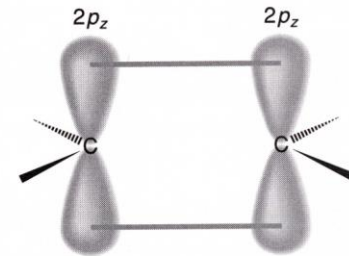
1 δεσμός  $\pi$



(a)



(b)



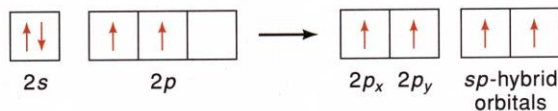
(c)

R. Chang "Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences"

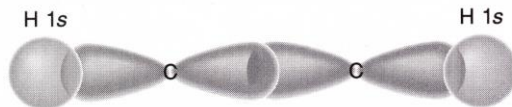
Το παράδειγμα του ακετυλενίου,  $C_2H_2$

ισοδύναμοι δεσμοί  $\sigma$  σε ευθύγραμμη διάταξη

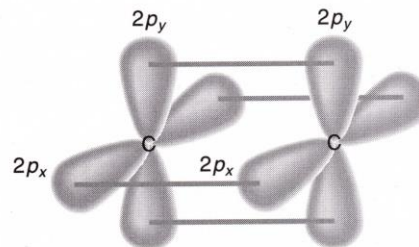
2 δεσμοί  $\pi$



(a)



(b)



(c)

# Θεωρία μοριακών τροχιακών

## Μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (LCAO)

Θεωρούμε ότι κατά προσέγγιση τα **μοριακά τροχιακά** εκφράζονται ως γραμμικός συνδυασμός των **ατομικών τροχιακών** κάθε ατόμου του μορίου.

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Για αποτελεσματικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών πρέπει :

1. Οι τιμές ενέργειας των ατομικών τροχιακών να είναι συγκρίσιμες
2. Τα ατομικά τροχιακά να έχουν μέγιστη επικάλυψη
3. Να έχουν την κατάλληλη **συμμετρία**



# Διατομικά μόρια – Μοριακά τροχιακά

## H<sub>2</sub>, He<sub>2</sub>

Θεωρούμε ως πρότυπο μόριο το : H<sub>2</sub><sup>+</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \Psi = E(R) \Psi$$

Προσεγγιστική λύση (LCAO) :

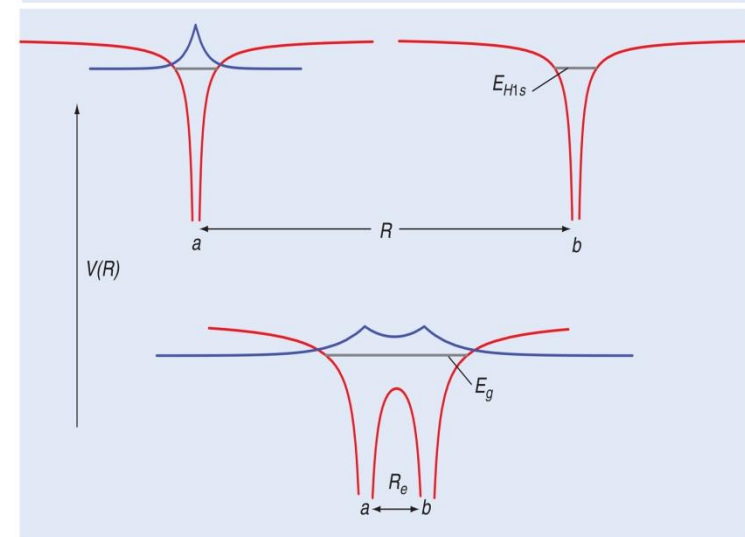
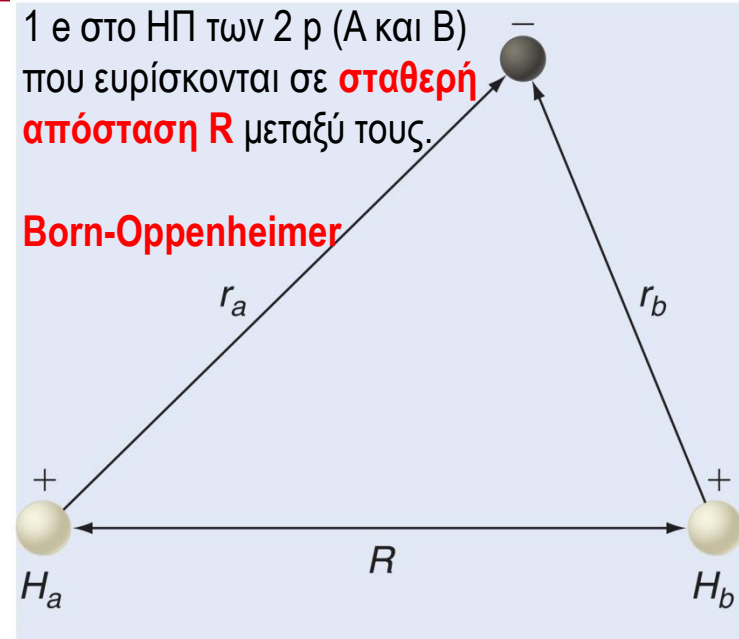
$$\Psi_{\pm} = N(\varphi_{1s}(A) \pm \varphi_{1s}(B))$$

Φ<sub>1s</sub> : Κυματοσυνάρτηση ατομικού τροχιακού 1s του H

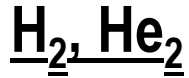
N : Συντελεστής κανονικοποίησης

1 e στο ΗΠ των 2 p (A και B)  
που ευρίσκονται σε **σταθερή**  
**απόσταση R** μεταξύ τους.

**Born-Oppenheimer**



# Διατομικά μόρια – Μοριακά τροχιακά



Θεωρούμε ως πρότυπο μόριο το : H<sub>2</sub><sup>+</sup>

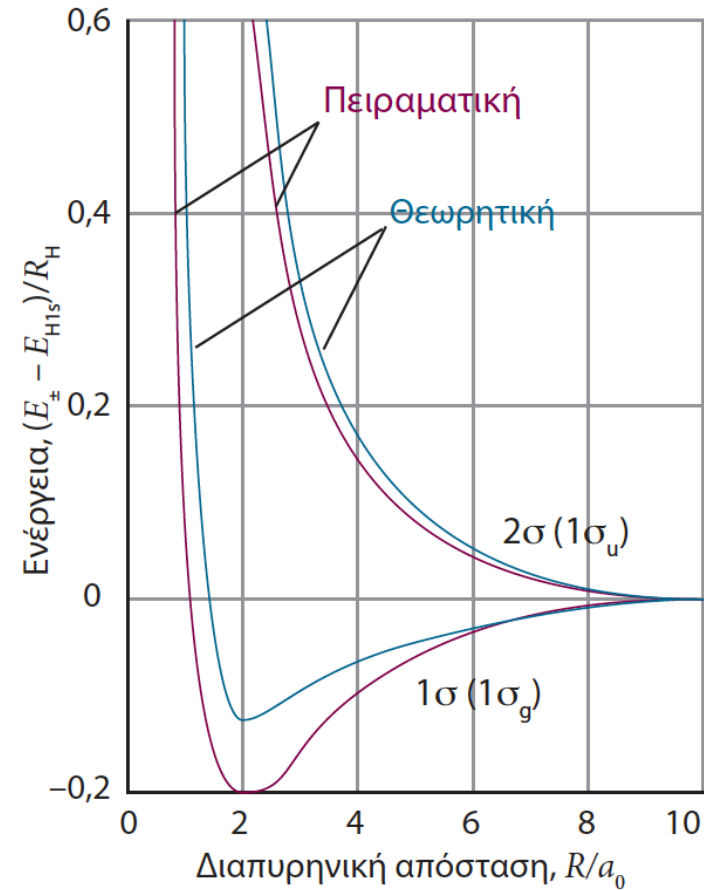
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \Psi = E(R) \Psi$$

Προσεγγιστική λύση (LCAO) :

$$\Psi_{\pm} = N(\varphi_{1s}(A) \pm \varphi_{1s}(B))$$

Φ<sub>1s</sub> : Κυματοσυνάρτηση ατομικού τροχιακού 1s του H

N : Συντελεστής κανονικοποίησης



**Σχ. 10.17** Η θεωρητική και η πειραματική καμπύλη δυναμικής ενέργειας για το μοριακό ιόν του υδρογόνου που δείχνουν τη μεταβολή της ενέργειας του μορίου καθώς μεταβάλλεται το μήκος του δεσμού. Ο εναλλακτικός συμβολισμός g, u εισάγεται στην Ενότητα 10.3γ.



# Διατομικά μόρια – Μοριακά τροχιακά

## H<sub>2</sub>, He<sub>2</sub>

Θεωρούμε ως πρότυπο μόριο το : H<sub>2</sub><sup>+</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \Psi = E(R) \Psi$$

Προσεγγιστική λύση (LCAO) :

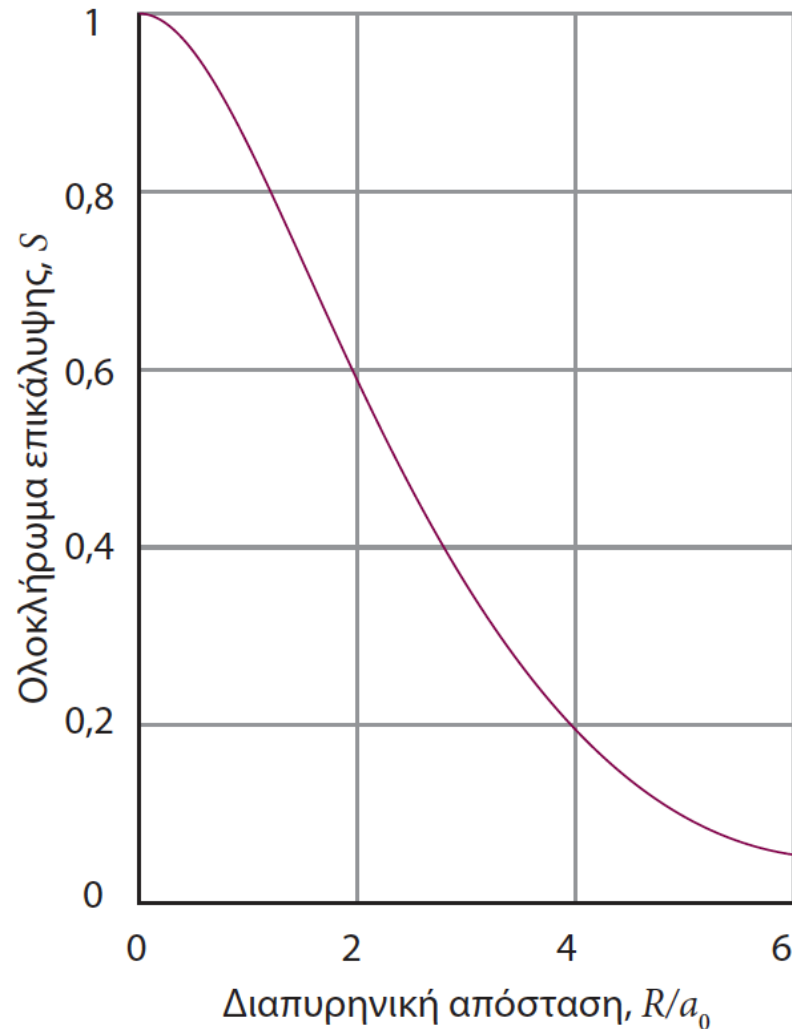
$$\Psi_{\pm} = N(\varphi_{1s}(A) \pm \varphi_{1s}(B))$$

Προσδιορισμός συντελεστή κανονικοποίησης, N

$$\Psi_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2(1 \pm S)}} (\varphi_{1s}(A) \pm \varphi_{1s}(B))$$

$$S = \langle \varphi_{1s}(A) | \varphi_{1s}(B) \rangle$$

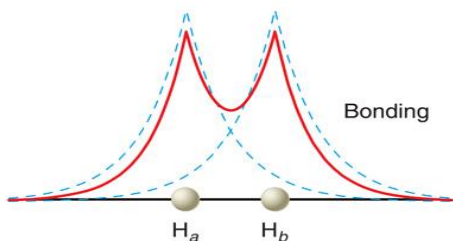
Ολοκλήρωμα  
επικάλυψης



**Σχ. 10.30** Το ολοκλήρωμα επικάλυψης, S, μεταξύ δύο τροχιακών H1s συναρτήσει της απόστασής τους, R.

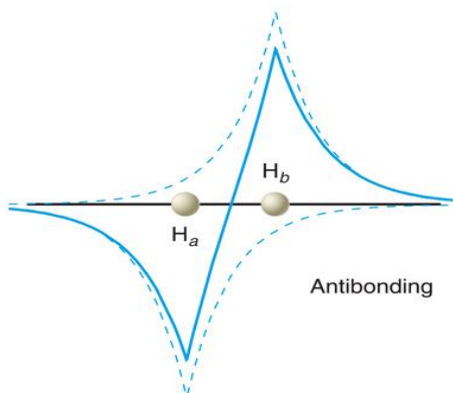


# Διατομικά μόρια-Μοριακά τροχιακά



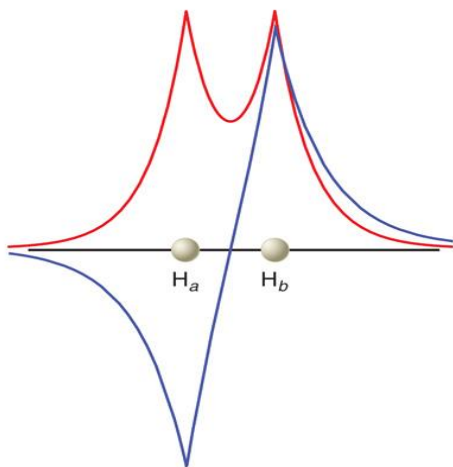
$$\Psi_+$$
  

$$\phi_{1s}(A), \phi_{1s}(B)$$



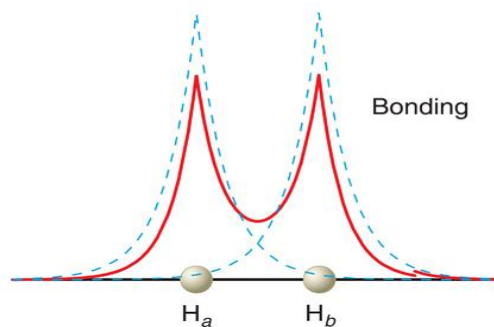
$$\Psi_-$$
  

$$-\phi_{1s}(A), \phi_{1s}(B)$$



$$\Psi_+ (N_+ = 0.56)$$
  

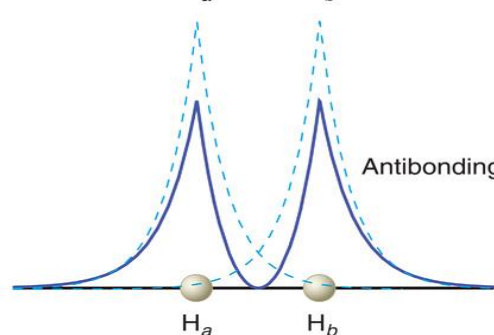
$$\Psi_- (N_- = 1.10)$$



$$(\Psi_+)^2$$
  

$$0.5[\phi_{1s}(A)]^2,$$
  

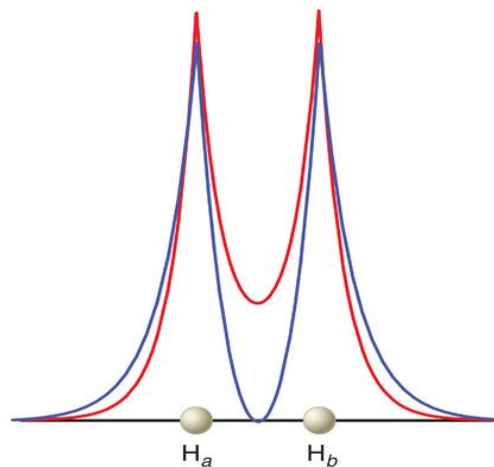
$$0.5[\phi_{1s}(B)]^2$$



$$(\Psi_-)^2$$
  

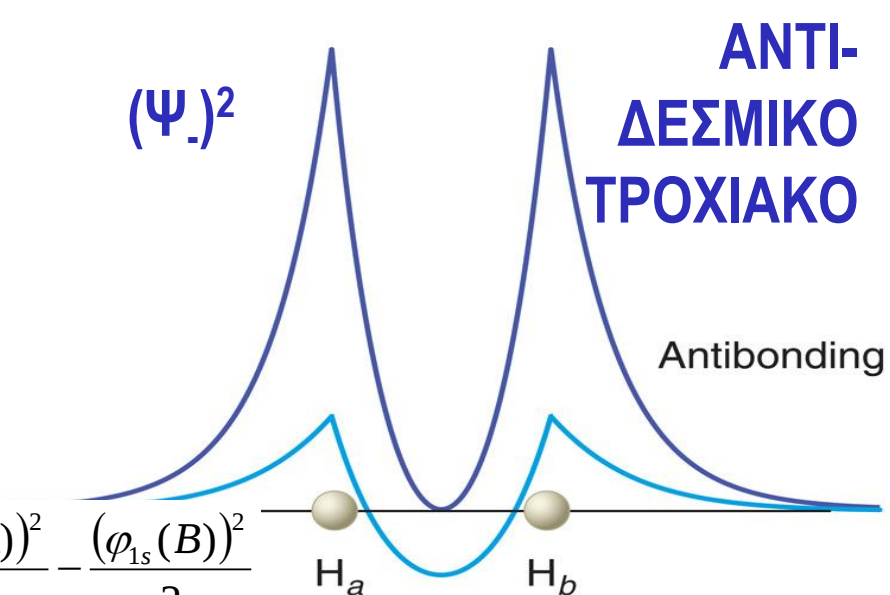
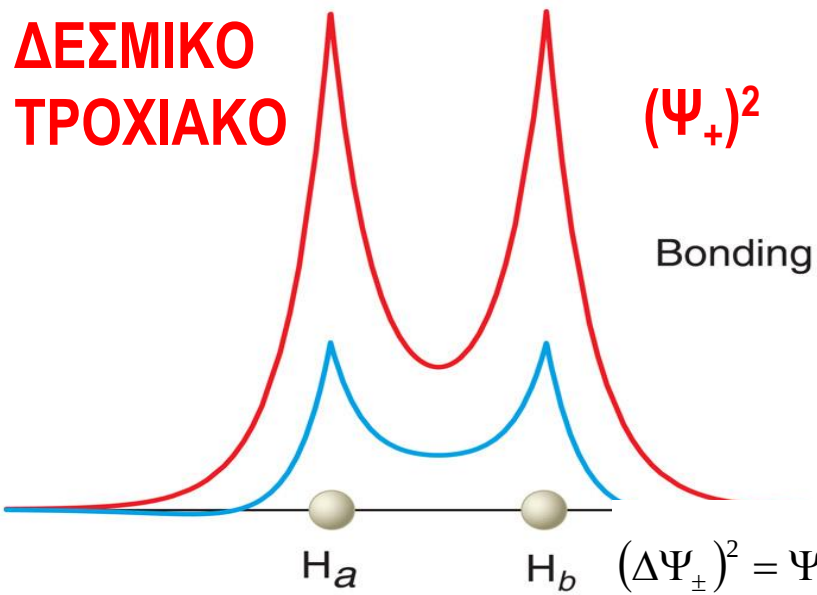
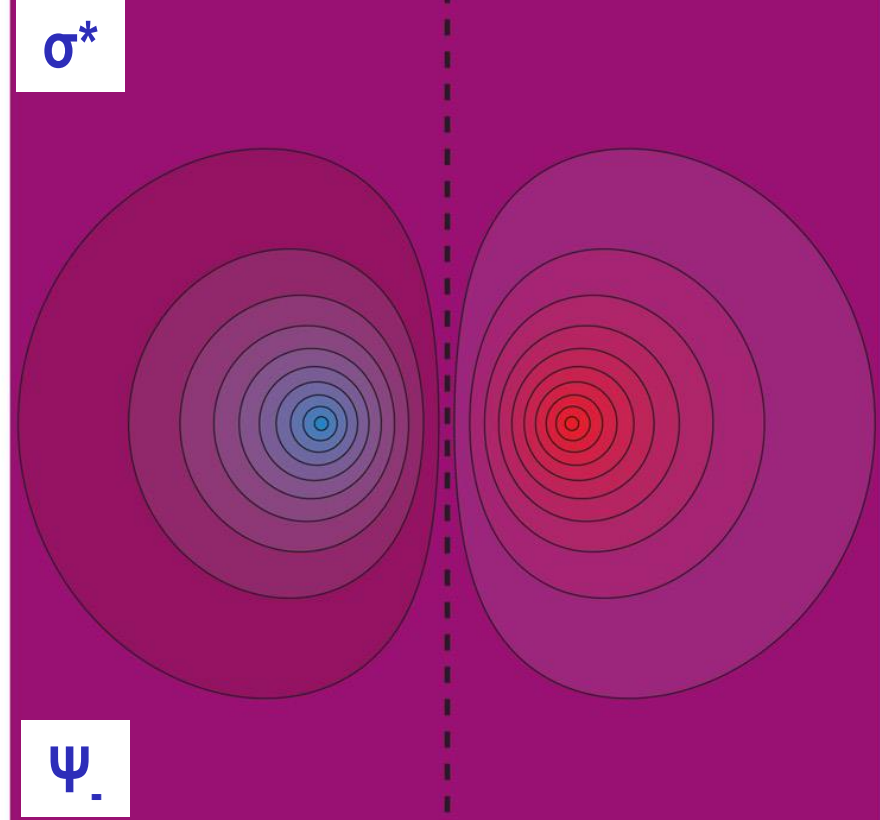
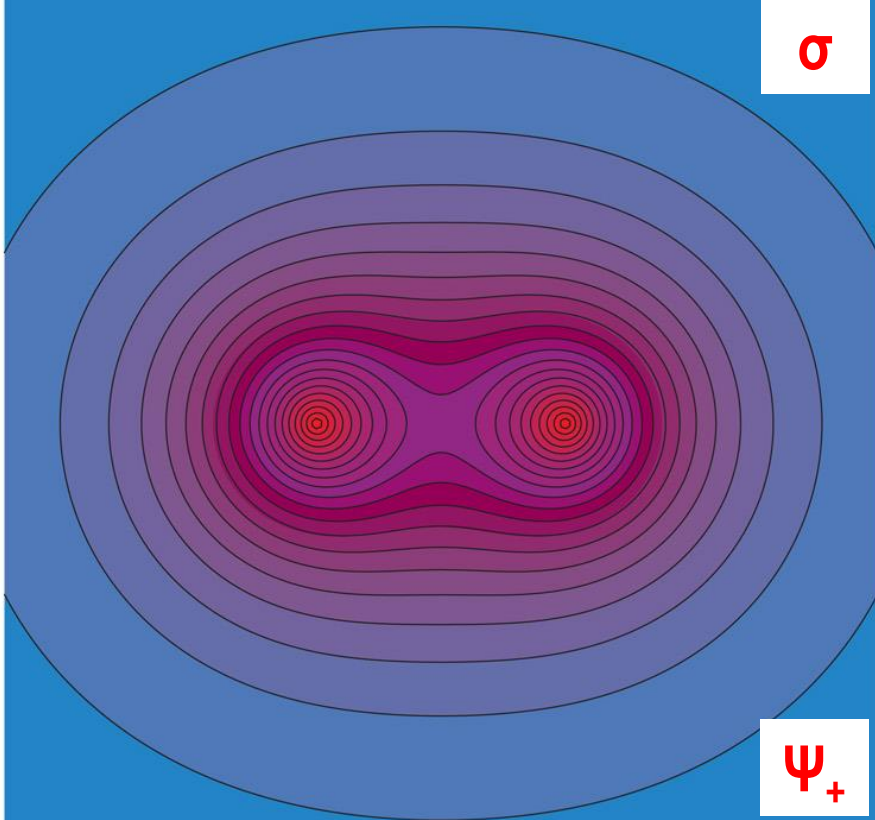
$$0.5[\phi_{1s}(A)]^2,$$
  

$$0.5[\phi_{1s}(B)]^2$$



$$(\Psi_+)^2$$
  

$$(\Psi_-)^2$$



# Ενέργεια μοριακών τροχιακών

$$E_{\pm} = \frac{\int \Psi_{\pm} \hat{H} \Psi_{\pm} d\tau}{\int \Psi_{\pm} \Psi_{\pm} d\tau} = \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (\varphi_{1s}^A \pm \varphi_{1s}^B) \hat{H} (\varphi_{1s}^A \pm \varphi_{1s}^B) d\tau =$$

$$\frac{1}{2(1 \pm S)} \left( \int \varphi_{1s}^A \hat{H} \varphi_{1s}^A d\tau + \int \varphi_{1s}^B \hat{H} \varphi_{1s}^B d\tau \pm 2 \int \varphi_{1s}^A \hat{H} \varphi_{1s}^B d\tau \right) = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{(1 \pm S)} \Rightarrow$$

.....

$$E_{\pm} = H_{AA} \mp \frac{K - JS}{1 \pm S}$$

J : Ολοκλήρωμα Coulomb

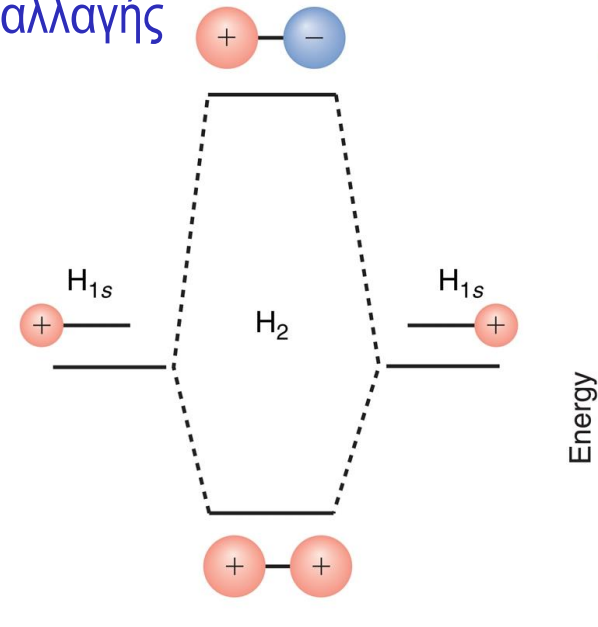
K : Ολοκλήρωμα συντονισμού / εναλλαγής

S : Ολοκλήρωμα επικάλυψης

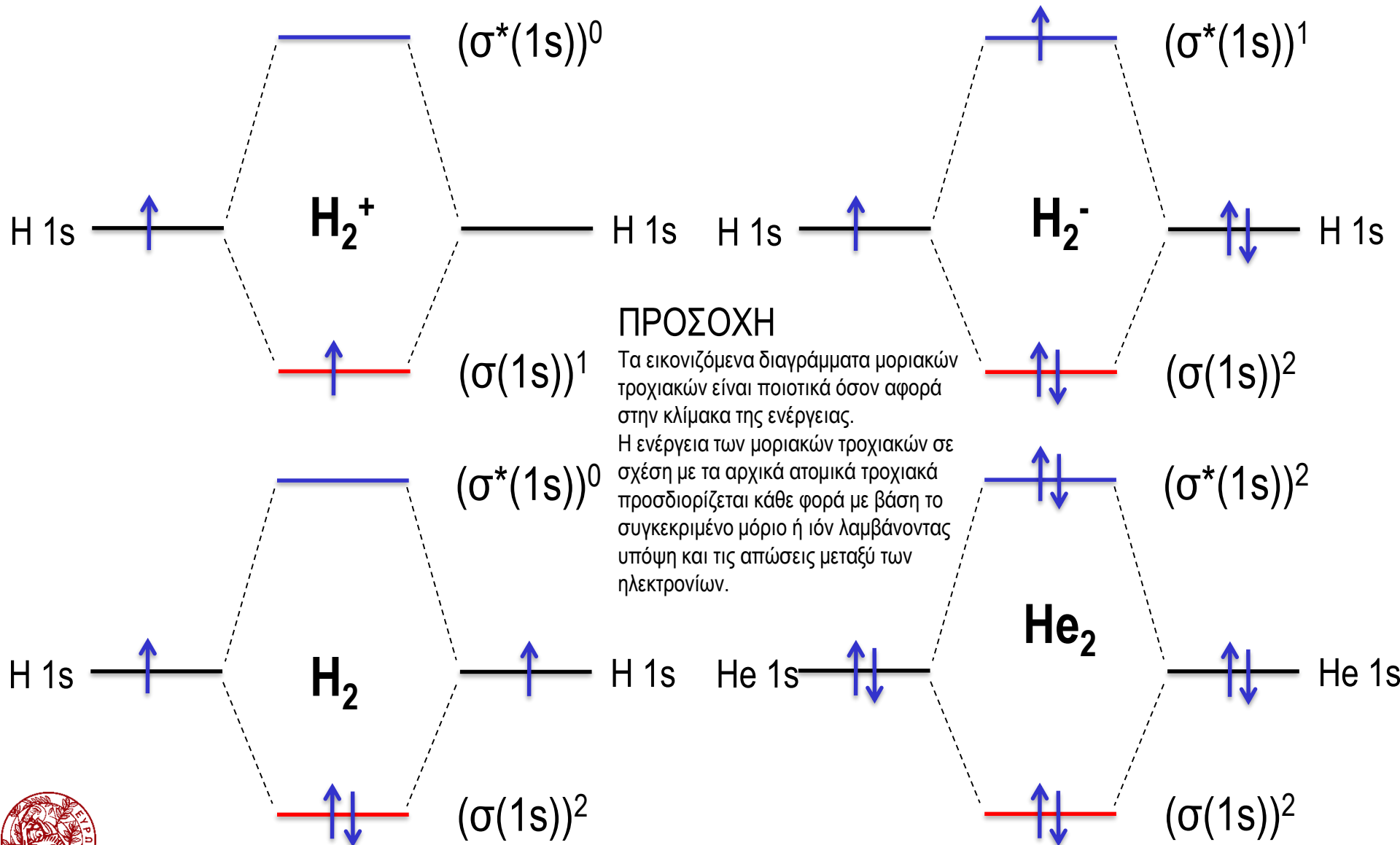
Ενέργεια (απο)σταθεροποίησης μοριακών τροχιακών  
σε σχέση με τα ατομικά

$$\Delta E_{+} = E_{+} - H_{AA} = -\frac{K - JS}{1 + S}$$

$$\Delta E_{-} = E_{-} - H_{AA} = \frac{K - JS}{1 - S} \quad | \Delta E_{+} | < | \Delta E_{-} |$$



# Πλήρωση μοριακών τροχιακών (δόμηση)



# Αρχή Δόμησης Διατομικών Μορίων

## Αρχή δόμησης (Aufbau)

Θεωρητικά μελετάμε όλα τα μοριακά τροχιακά που σχηματίζονται από τα διαθέσιμα ατομικά τροχιακά, δηλ.  $1s, 2s, 2p, \dots$  ανεξαρτήτως του συνολικού αριθμού ηλεκτρονίων στο σύστημα (*αριθμός MO = αριθμός AO*).

Στην πράξη λαμβάνοντας υπ' όψη τα ατομικά τροχιακά της στιβάδας σθένους παράγεται μια ποιοτικά αξιόπιστη εικόνα των μοριακών τροχιακών.

Προς σχηματισμό των μοριακών τροχιακών συνδυάζουμε εκείνα τα ατομικά τροχιακά τα οποία έχουν την *κατάλληλη συμμετρία*.

π.χ.  $s-s, p_z - p_z$  (κυλινδρική συμμετρία ως προς το διαπυρηνικό άξονα)  
 $p_x - p_x, p_y - p_y$  (κάθετα ως προς το το διαπυρηνικό άξονα)

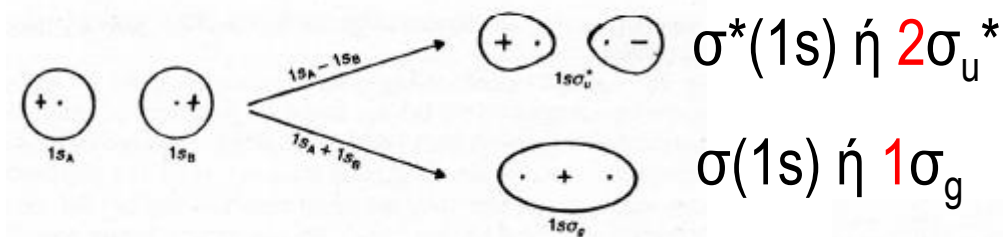
Για τα στοιχεία της 2<sup>ης</sup> περιόδου προκύπτουν :

*τροχιακά σ*:  $s-s \rightarrow \sigma 2s \text{ και } \sigma^* 2s, \quad p_z - p_z \rightarrow \sigma 2p \text{ και } \sigma^* 2p$   
*τροχιακά π*:  $p_x - p_x, p_y - p_y \rightarrow \pi 2p \text{ και } \pi^* 2p$

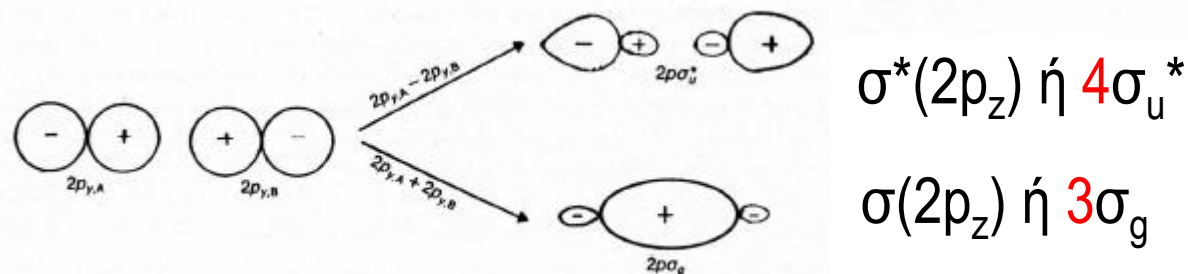
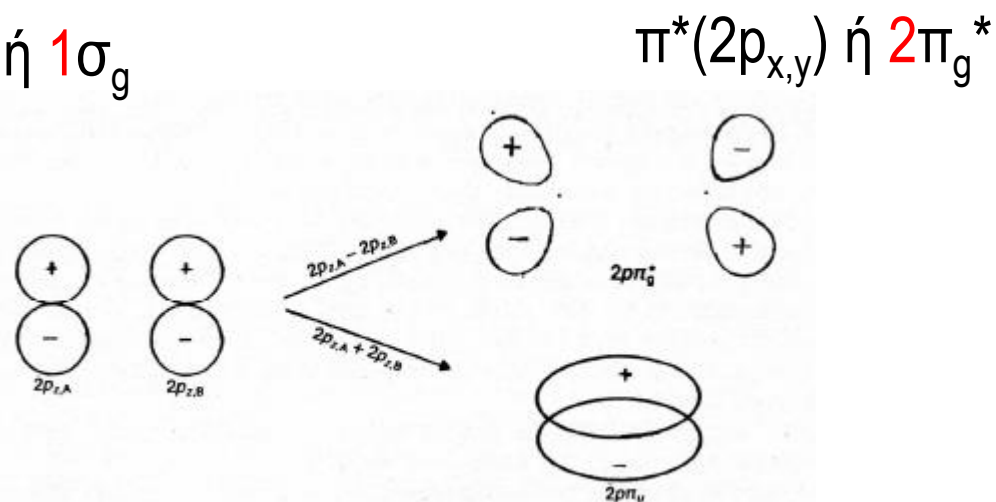
Διατάσσουμε τα μοριακά τροχιακά κατ' αύξουσα ενέργεια και τοποθετούμε μέχρι 2 e (με συζευγμένα spin) σε κάθε MO.

# Διατομικά μόρια-Μοριακά τροχιακά

## Δεσμοί σ



## Δεσμοί π



# Διατομικά μόρια-Αρχή Δόμησης

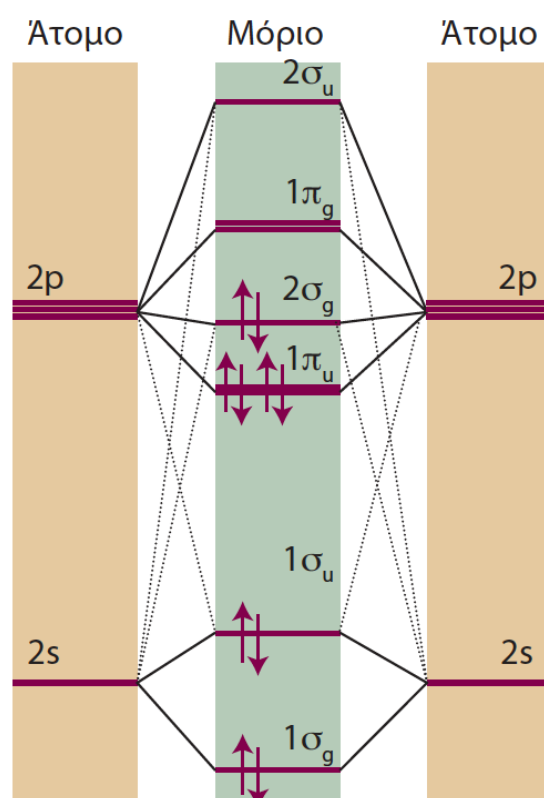
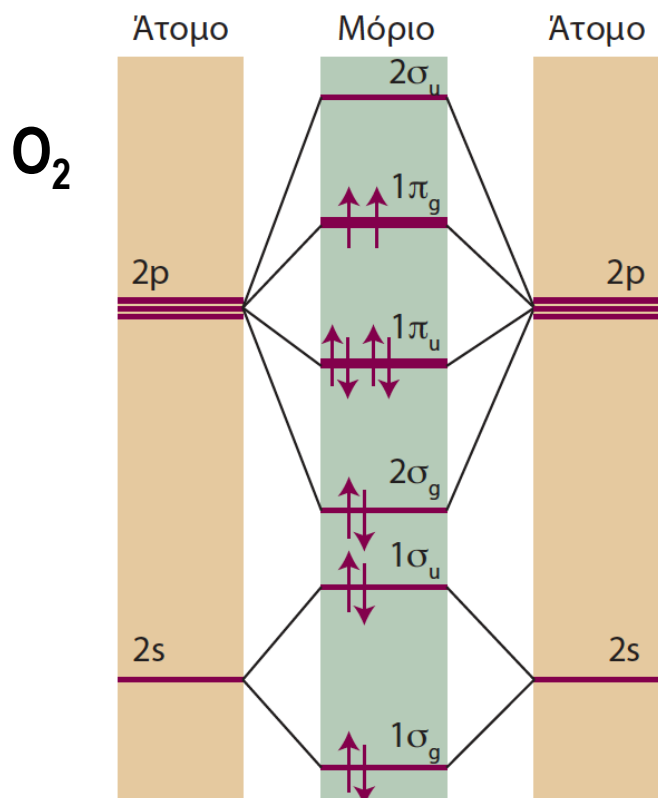
## Αρχή δόμησης (Aufbau)

O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \sigma_g 2p < \pi_u 2p < \pi_g^* 2p < \sigma_u^* 2p$$

Li<sub>2</sub>, ..., N<sub>2</sub>

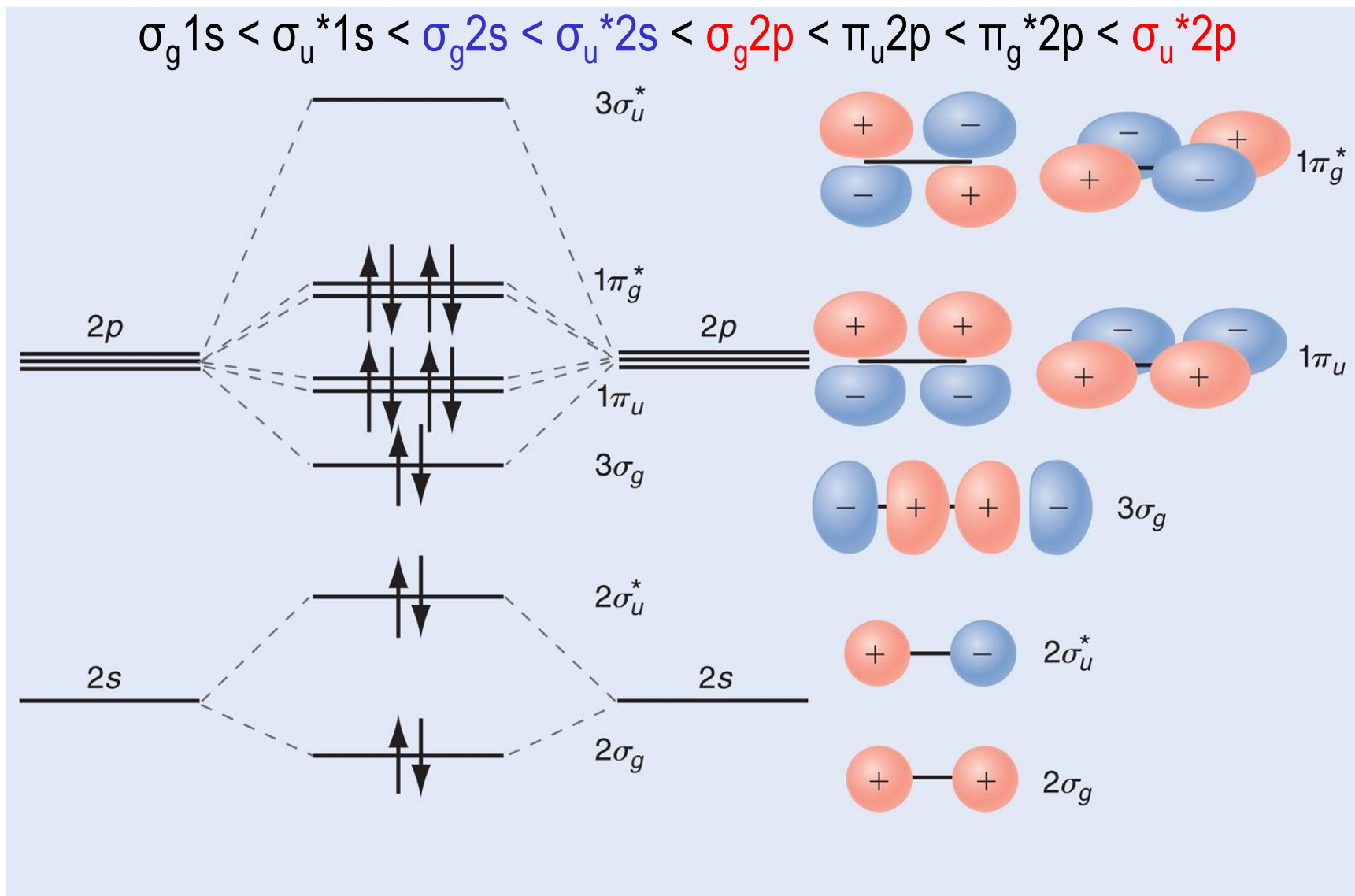
$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p < \sigma_u^* 2p$$



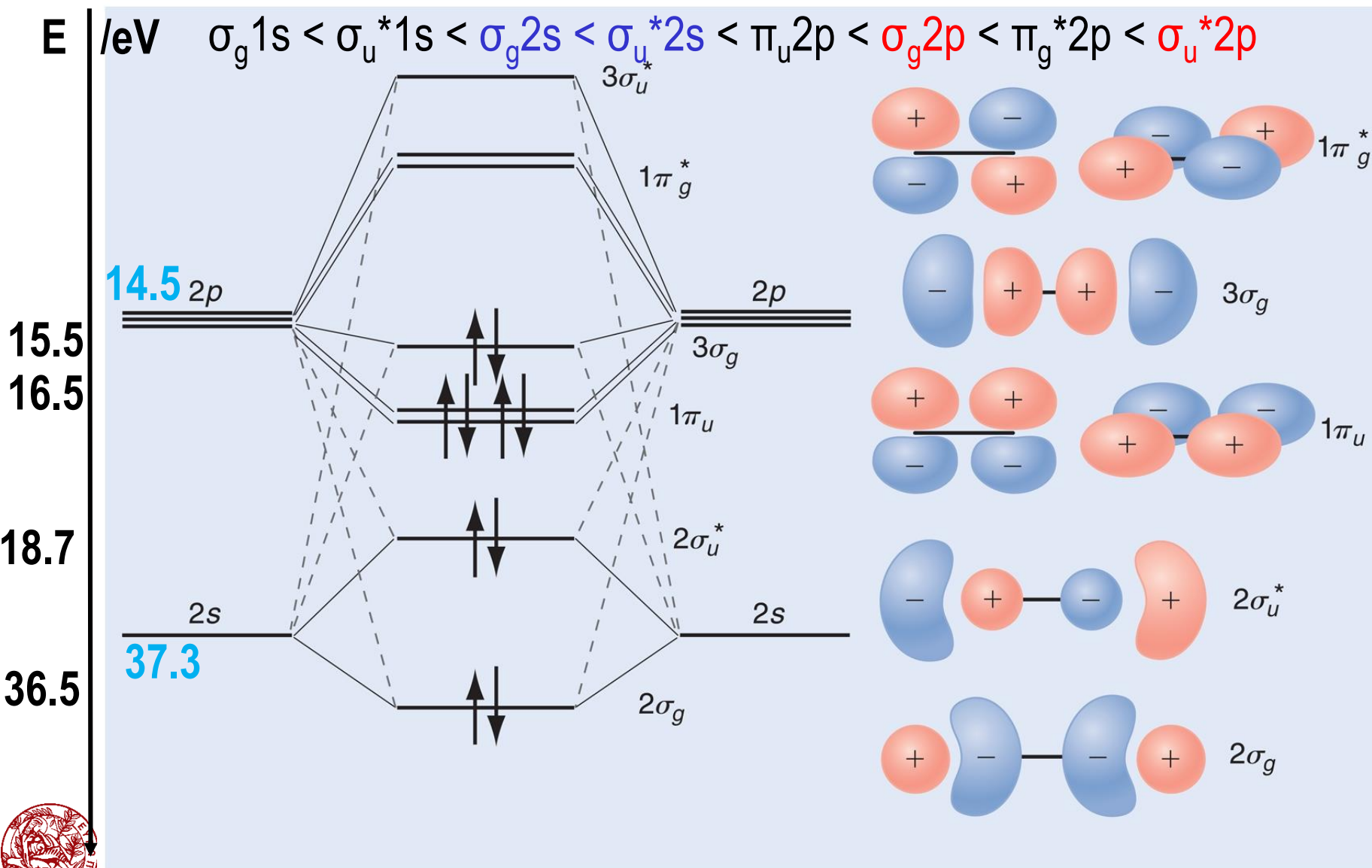
Ποια είναι η ενέργεια των τροχιακών 2s και 2p στα άτομα N και O?



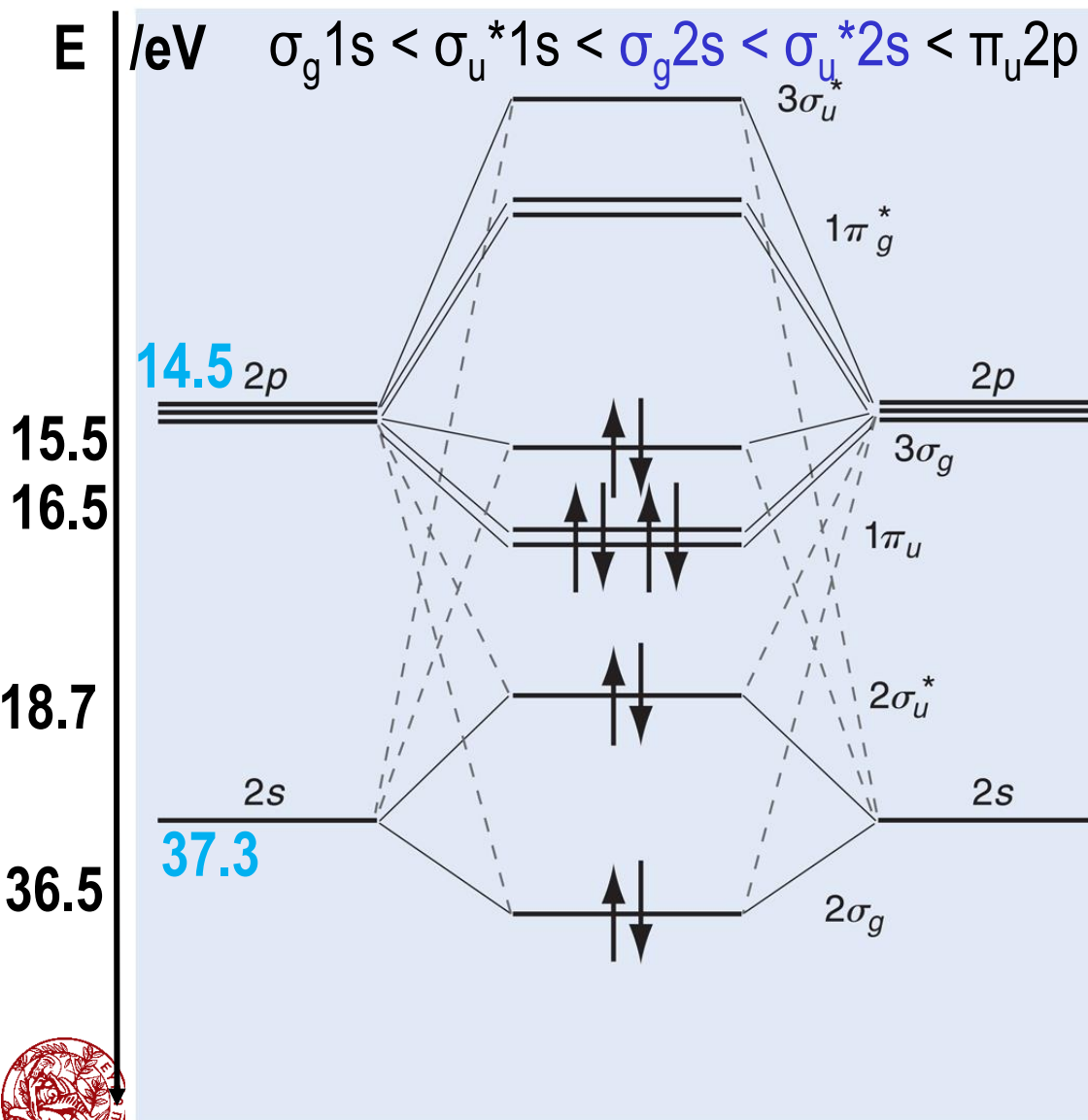
# Μοριακά τροχιακά F<sub>2</sub>



# Μοριακά τροχιακά N<sub>2</sub>



# Μοριακά τροχιακά N<sub>2</sub>



Η αλληλεπίδραση μεταξύ τροχιακών σ που προκύπτουν από ατομικά τροχιακά s και p είναι γνωστή ως ανάμειξη s-p. Η **ανάμειξη s-p** οδηγεί στη σταθεροποίηση των τροχιακών  $2\sigma_g$  και  $2\sigma_u^*$  και στην αποσταθεροποίηση των τροχιακών  $3\sigma_g$  και  $3\sigma_u^*$ . Η αποσταθεροποίηση του τροχιακού  $3\sigma_g$  είναι ιδιαίτερα σημαντική για το N<sub>2</sub>, καθώς το ωθεί ενεργειακά υψηλότερα σε σχέση με τα τροχιακά  $1\pi_u$ . Τα τροχιακά π δεν επηρεάζονται από την ανάμειξη s-p καθώς έχουν τέτοια συμμετρία που δεν επιτρέπει την αλληλεπίδραση με τα τροχιακά σ που προκύπτουν από ατομικά τροχιακά s.

# Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

## Πειραματικός προσδιορισμός ενέργειας τροχιακών

Η **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων** εκμεταλλεύεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο με σκοπό τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης (ατόμων, μορίων, στερεών)

Η περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής ατόμων/μορίων βασίζεται στην προσέγγισή των τροχιακών.

π.χ. Al :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  , O<sub>2</sub> :  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$

$$\Psi = \prod_i^N \phi_i$$

**Άσκηση:** Με βάση την προσέγγιση των τροχιακών να αναγράψετε την πλήρη έκφραση της κυματοσυνάρτησης για το άτομο του He ( $1s^2$  και  $1s^1 2s^1$ ), λαμβάνοντας υπόψη και το spin.  
Η επίλυση θα σας βοηθήσει στην κατανόηση του όρου  $\phi_i$ .  
Στη συνέχεια να αναγράψετε την ολική κυματοσυνάρτηση για το άτομο του Li ( $1s^2 2s^1$ ) κάνοντας χρήση των οριζουσών Slater.

### Θεώρημα Koopmans

Η ενέργεια (κατα Hartree-Fock) κατειλημμένου τροχιακού ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για τον ιοντισμό ενός ηλεκτρονίου από το τροχιακό αυτό.

$$(I.E.)_i = -\epsilon(\phi_i) = E_b$$

T. C. Koopmans, "Ordering of Wave Functions and Eigenvalues to the Individual Electrons of an Atom." Physica, 1, 104 (1933)

$$M \rightarrow M^+ + e^-$$

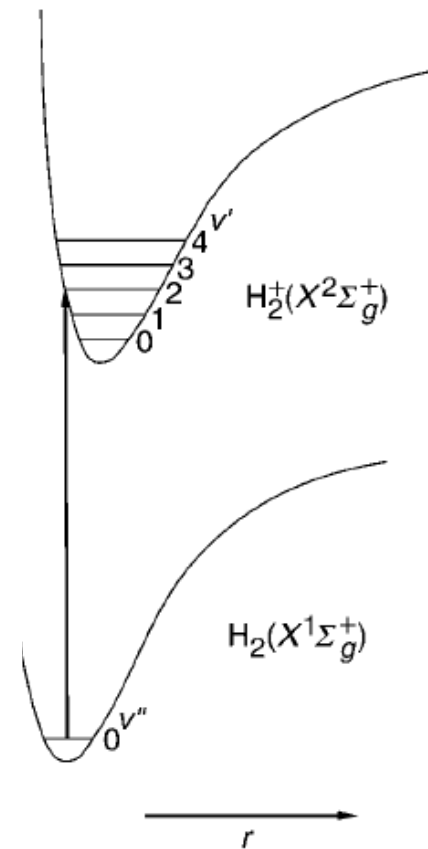
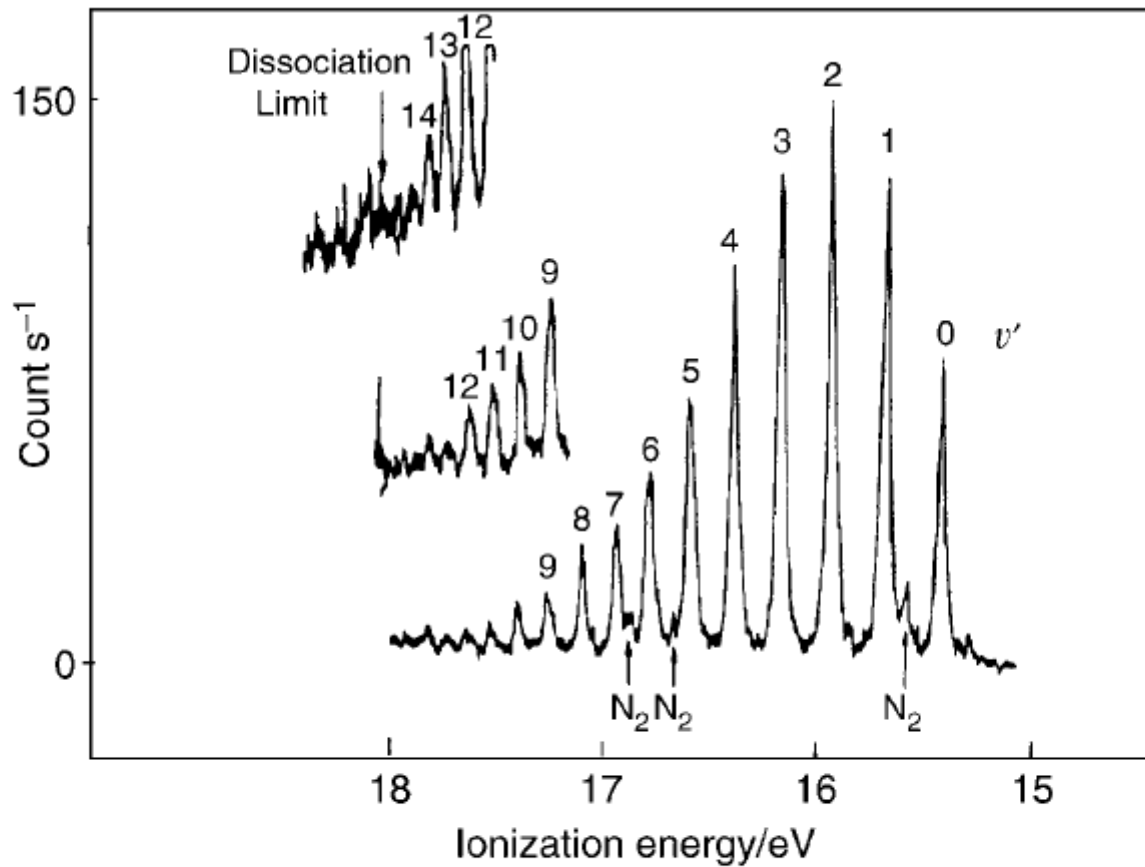
Η διεργασία ιοντισμού αποτελεί μετάβαση μεταξύ μίας ενεργειακής κατάστασης του αρχικού ατόμου ή μορίου και μίας κατάστασης του ιόντος που προκύπτει.  
Το θ. Koopmans στηρίζεται στην προσέγγιση (Frozen-orbital approximation) ότι η ενέργεια των τροχιακών δεν μεταβάλλεται κατά τον ιοντισμό.

$$E_b = E_{M^+}^{(N-1e's)} - E_M^{(Ne's)}$$

Η πειραματικώς μετρούμενη ενέργεια δέσμευσης λαμβάνει υπόψη την όποια αναδιάταξη ηλεκτρονίων και ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του ιοντισμένου συστήματος.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι: ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

# Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)



**Figure 8.7** The He I ultraviolet photoelectron spectrum of H<sub>2</sub>. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 44, John Wiley, London, 1970)

## Άσκηση

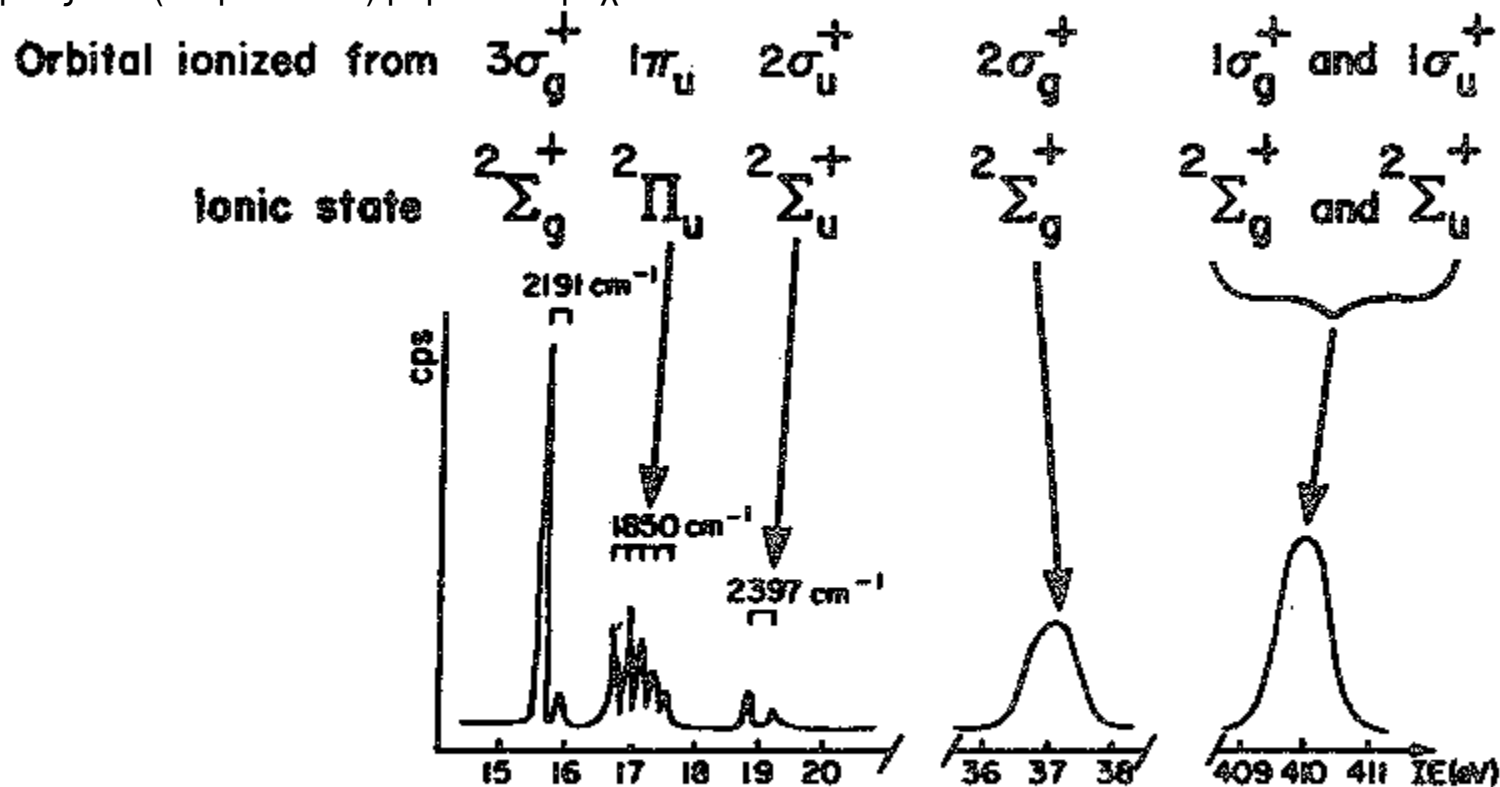
Με βάση το φάσμα φωτοηλεκτρονίων να καταρτίσετε κατάλληλο διάγραμμα Birge-Sponer και να προσδιορίσετε την ενέργεια διάσπασης του δεσμού στο  $\text{H}_2^+$ , τη συχνότητα του αναρμονικού ταλαντωτή και την παράμετρο αναρμονικότητας. Να συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με τα αντίστοιχα μεγέθη του ουδέτερου  $\text{H}_2$  (βλ. AtΦΧ).

# Ενέργεια μοριακών τροχιακών N<sub>2</sub>

## Ενέργεια τροχιακών

Για να κατατάξουμε τα μοριακά τροχιακά με βάση την ενέργεια, αυτή πρέπει να υπολογιστεί, δηλ, να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger.

Από πειραματικής πλευράς η **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων** αποτελεί το πλέον αποτελεσματικό εργαλείο για τη μέτρηση της ενέργειας των (ατομικών και) μοριακών τροχιακών.



He I photoelectron spectrum of N<sub>2</sub> reproduced from H. Bock and P.D. Mollère, *J. Chem. Ed.* 51, 506 (1974).



# Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

$N_2$

${}_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$   
 K L  
 $E_b : 409.9 \text{ eV}$   
 37.3 eV  
 ~14.5 eV

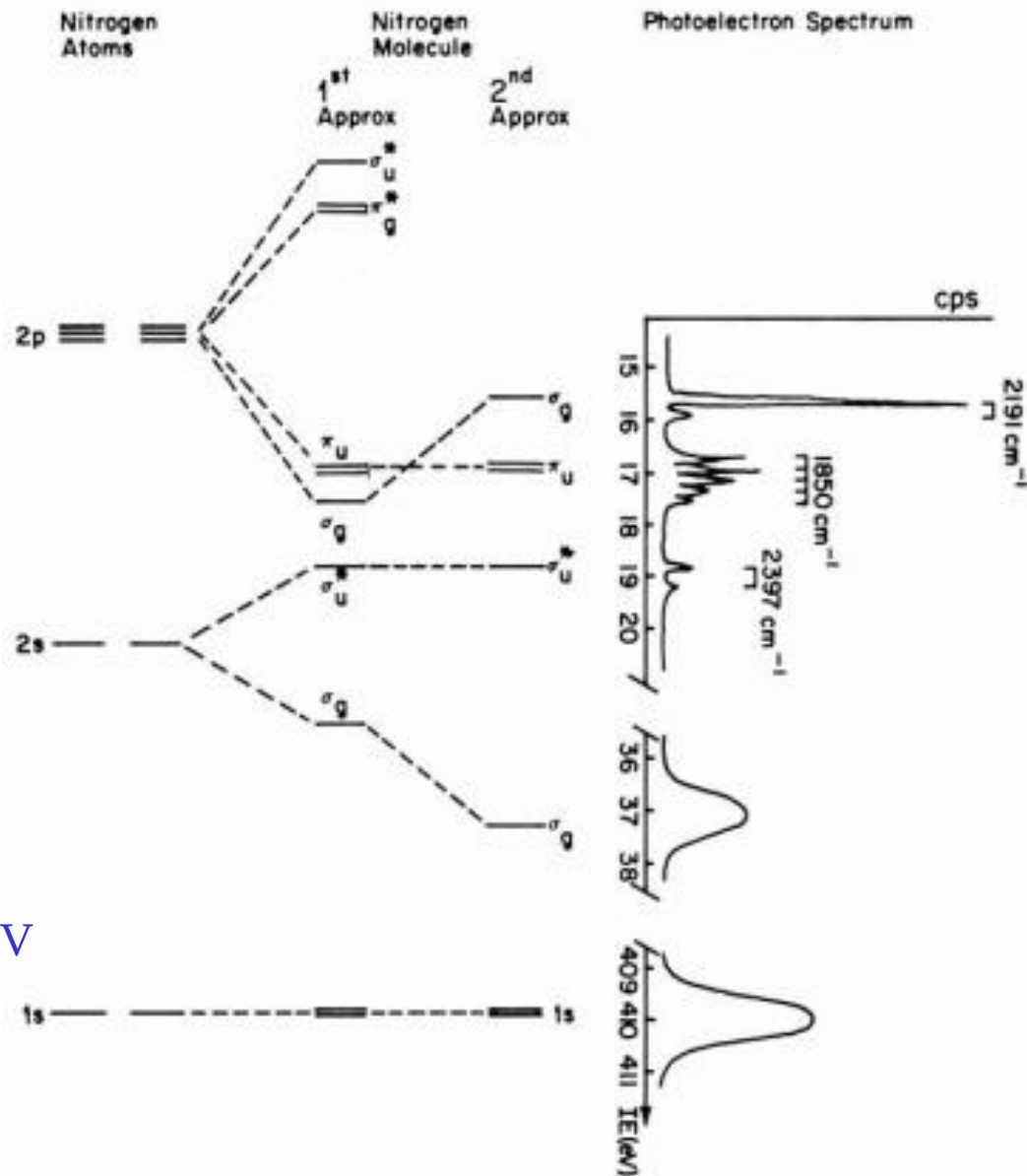


Figure 5. Nitrogen molecule comparison of qualitative MO scheme with the photoelectron spectrum.

# Ενέργεια μοριακών τροχιακών N<sub>2</sub>

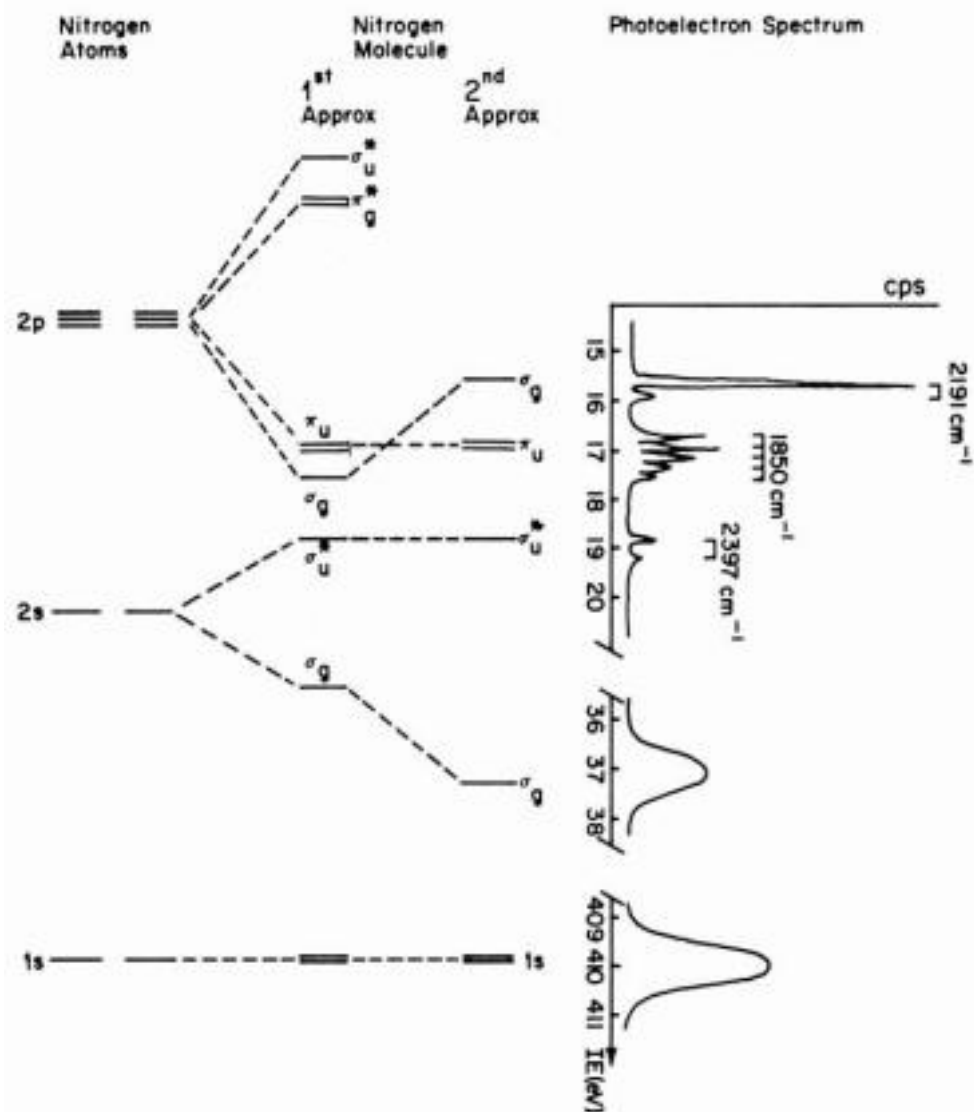


Figure 5. Nitrogen molecule comparison of qualitative MO scheme with the photoelectron spectrum.

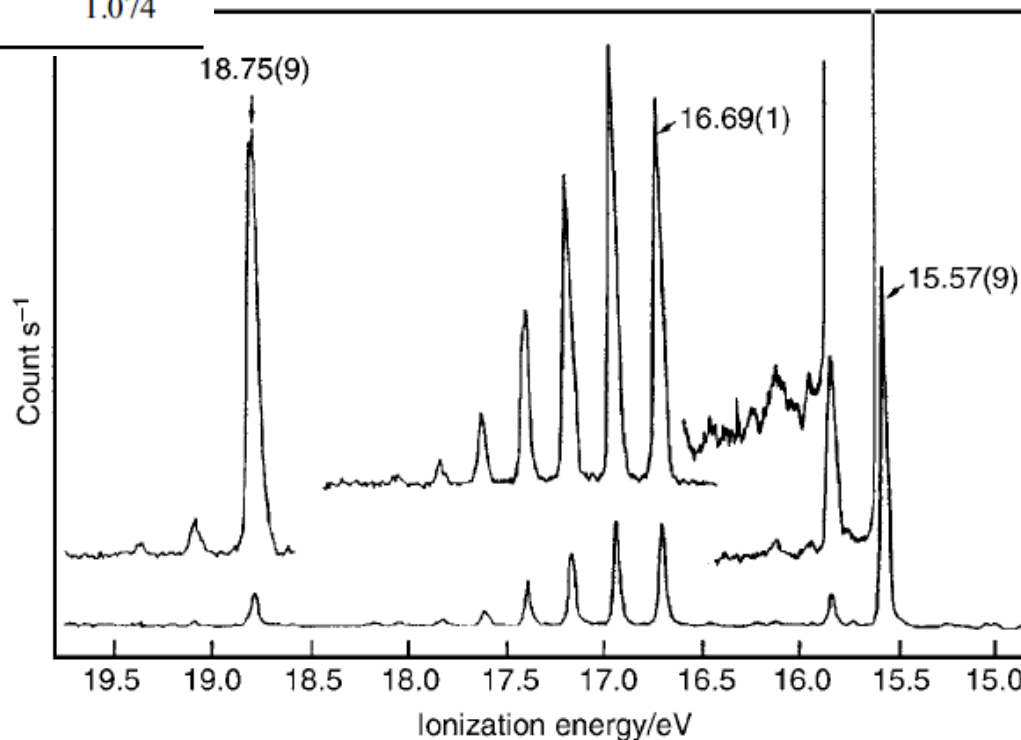
${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$   
 K L  
 $E_b : 409.9 \text{ eV}$   
 37.3 eV  
 ~14.5 eV



# Ενέργεια μοριακών τροχιακών N<sub>2</sub>

**Table 8.2** Bond lengths,  $r_e$ , of N<sub>2</sub><sup>+</sup> and N<sub>2</sub> in various electronic states

| Molecule                    | MO configuration                                 | State           | $r_e/\text{\AA}$ |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|------------------|
| N <sub>2</sub>              | $\dots(\sigma_u^*2s)^2(\pi_u2p)^4(\sigma_g2p)^2$ | $X^1\Sigma_g^+$ | 1.097 69         |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | $\dots(\sigma_u^*2s)^2(\pi_u2p)^4(\sigma_g2p)^1$ | $X^2\Sigma_g^+$ | 1.116 42         |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | $\dots(\sigma_u^*2s)^2(\pi_u2p)^3(\sigma_g2p)^2$ | $A^2\Pi_u$      | 1.174 9          |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | $\dots(\sigma_u^*2s)^1(\pi_u2p)^4(\sigma_g2p)^2$ | $B^2\Sigma_u^+$ | 1.074            |

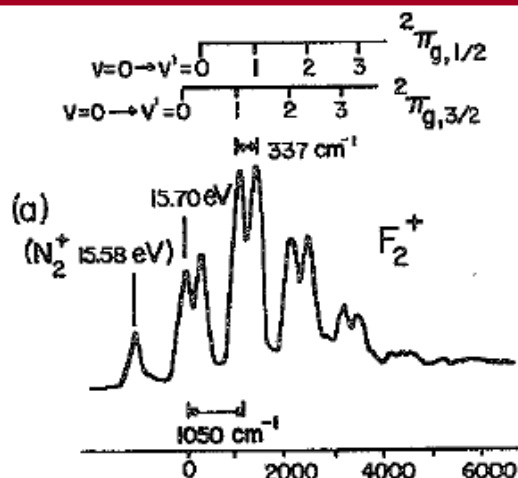


**Figure 8.9** The He I ultraviolet photoelectron spectrum of N<sub>2</sub>. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 46, John Wiley,



# Ενέργεια μοριακών τροχιακών $F_2$ , $Br_2$

$F_2$



D.C. Harris, M.D. Bertolucci,  
'Symmetry and Spectroscopy' 1978)

$Br_2$

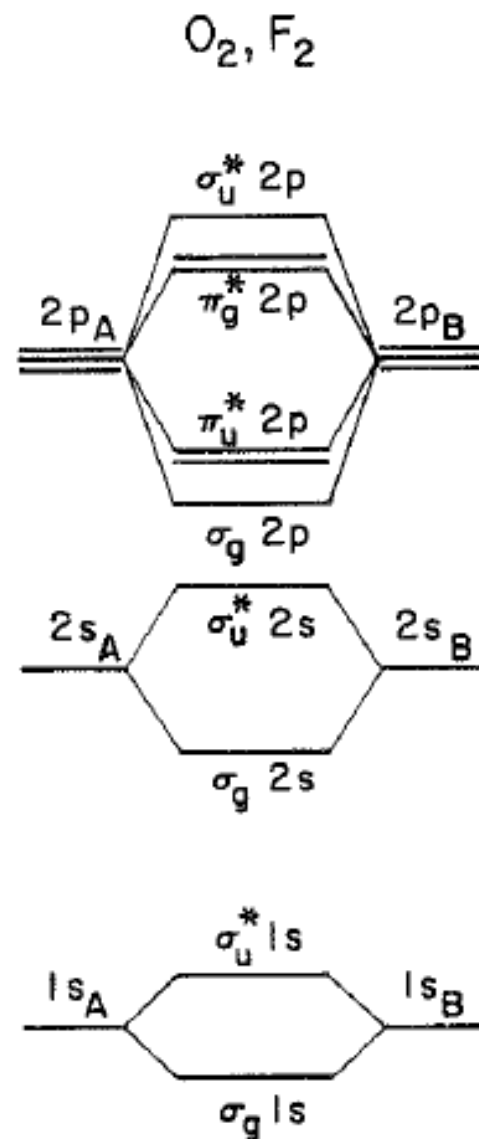
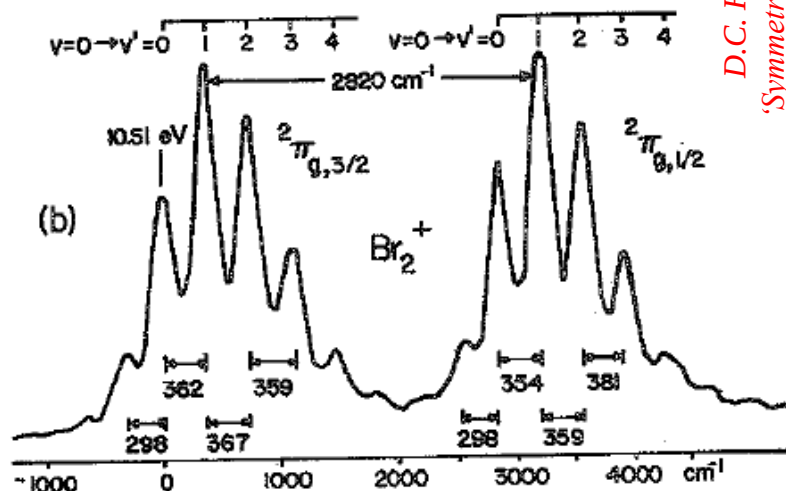
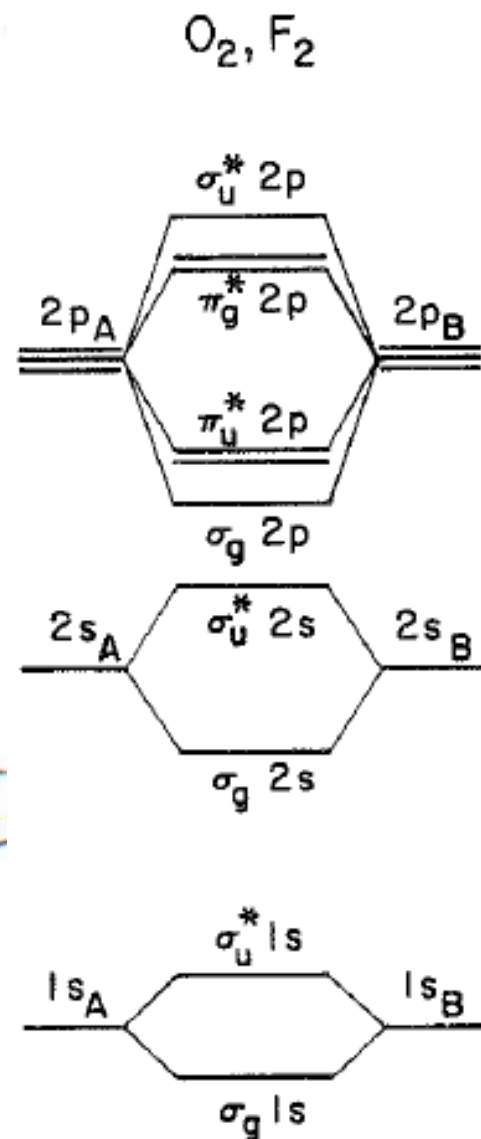
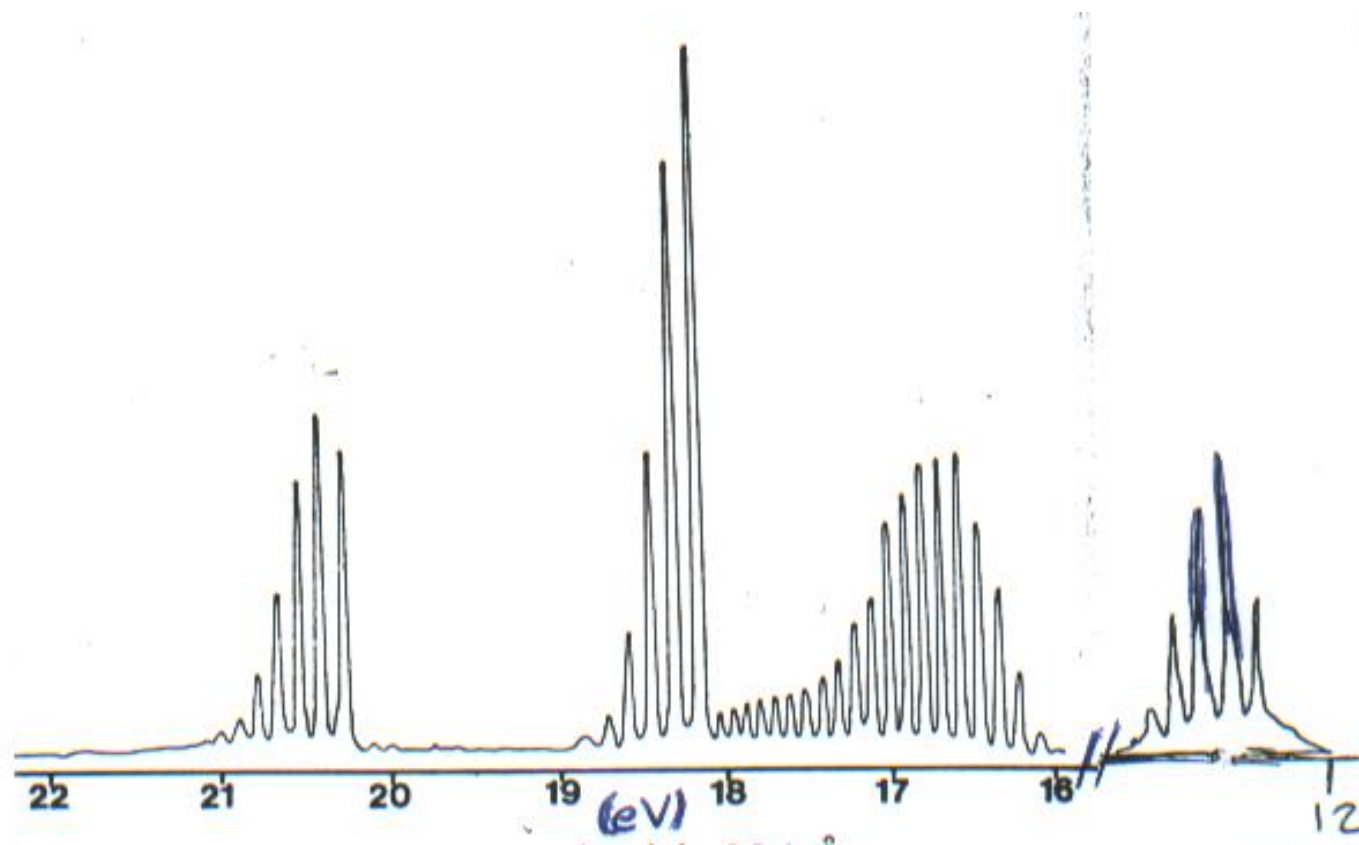


Fig. 5-18. He I photoelectron spectra of (a)  $F_2$  and (b)  $Br_2$ , showing fine structure of the lowest ionic states. From A.B. Conford, D.C. Frost, C.A. McDowell, J.L. Ragle, and I.A. Stenhouse, *J. Chem. Phys.*, 54, 2651 (1971).

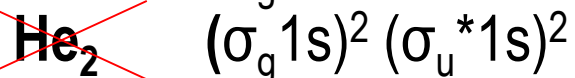
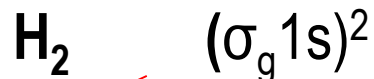


# Ενέργεια μοριακών τροχιακών $O_2$

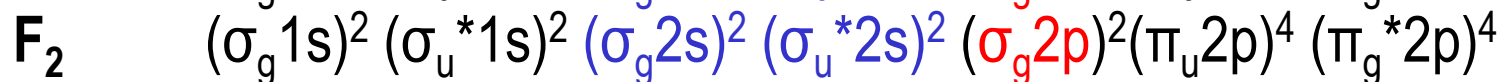
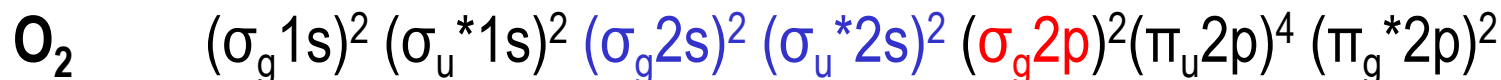
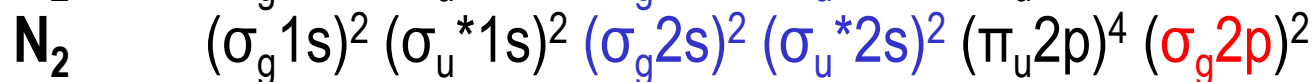
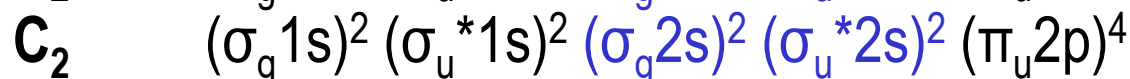
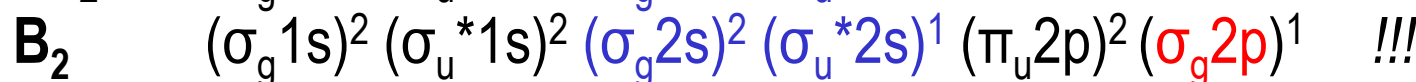
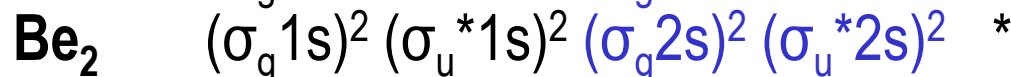
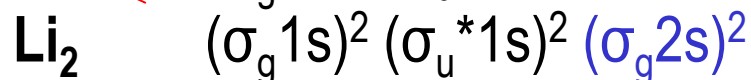


# Διατομικά μόρια-Ηλεκτρονιακή διάταξη

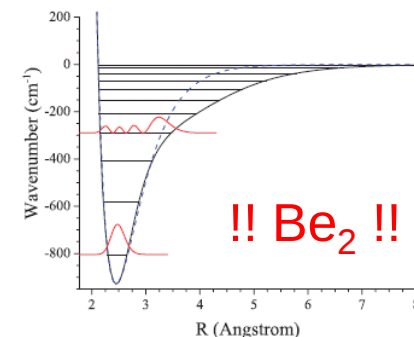
## Ηλεκτρονιακή διάταξη (configuration) ομοπυρηνικών διατομικών



δεν σχηματίζει δεσμό ( $b=0$ )



δεν σχηματίζει δεσμό ( $b=0$ )



\* Με βάση την παραπάνω διάταξη το  $\text{Be}_2$  δεν είναι σταθερό. Στην πραγματικότητα το μόριο υφίσταται επειδή ατομικά τροχιακά  $p$  συνεισφέρουν στο σχηματισμό των τροχιακών παρέχοντας ένα επι πλέον μοριακό τροχιακό



Τάξη δεσμού:  $b = (1/2) * (n - n^*)$

# Διατομικά μόρια-Ηλεκτρονιακή διάταξη

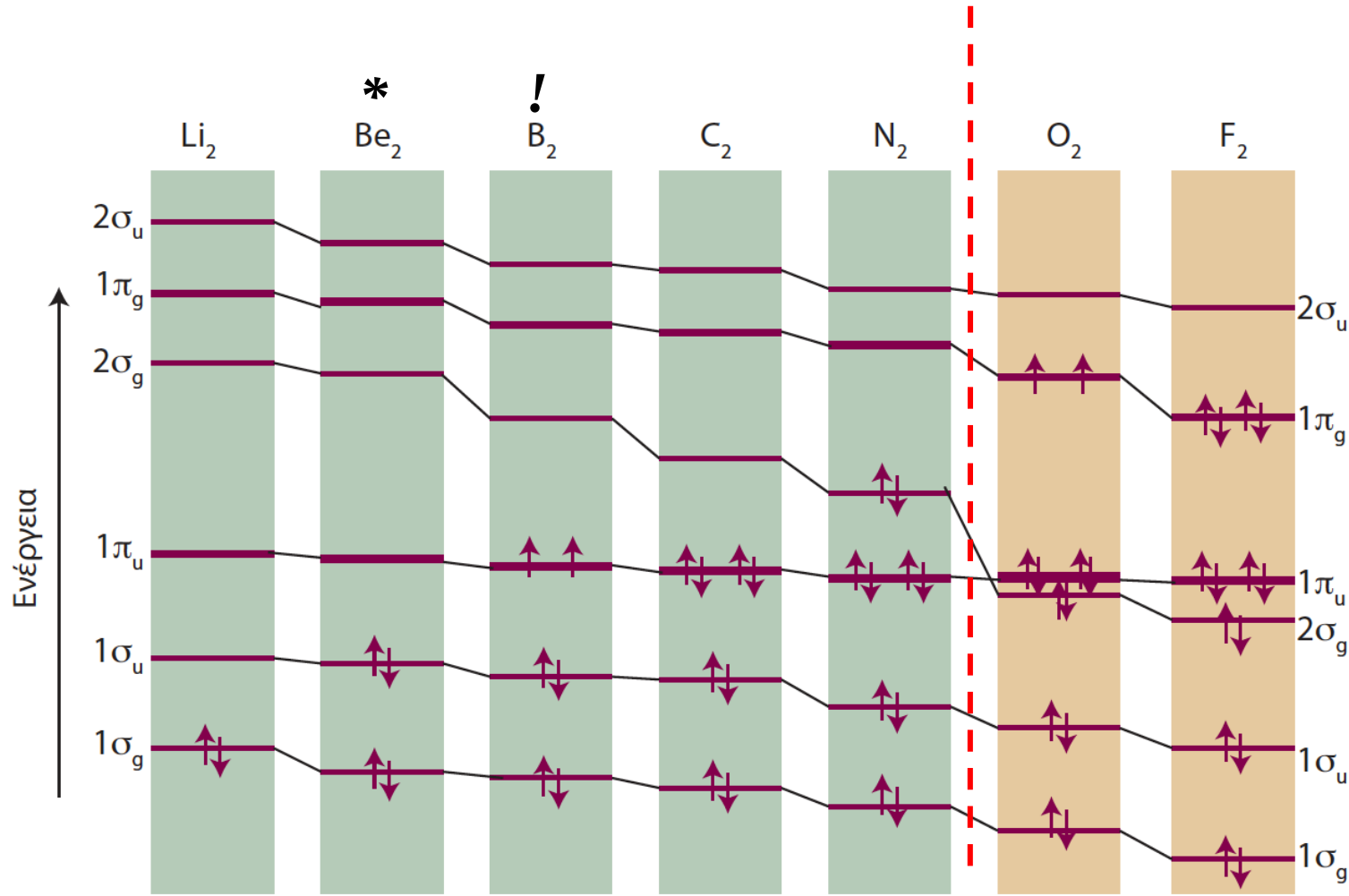
Table 4-9. Properties of Homonuclear Diatomic Molecules

| Molecule                     | Predictions                                                                                                             | Observations |                           |                                             |        |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------------------------|--------|
|                              |                                                                                                                         | Bond Order   | Bond Length ( $r_e$ ) (Å) | Bond Enthalpy ( $D_0$ ) (kcal/mol) (kJ/mol) |        |
| Li <sub>2</sub>              | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2$                                                                       | 1            | 2.672                     | 26                                          | 111    |
| Be <sub>2</sub>              | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2$                                                       | 0            | 2.5                       |                                             | 0.1 eV |
| B <sub>2</sub>               | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^1 (1\pi_u)^2 (3\sigma_g^+)^1$ (see text)                 | 2            | 1.589                     | 69                                          | 290    |
| C <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (1\pi_u)^3$                                            | 1½           | -----                     | 130                                         | 544    |
| C <sub>2</sub>               | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (1\pi_u)^4$                                            | 2            | 1.3117                    | 150                                         | 628    |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g^+)^1$                            | 2½           | 1.116                     | 204                                         | 854    |
| N <sub>2</sub>               | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g^+)^2$                            | 3            | 1.0976                    | 225                                         | 941    |
| O <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^1$                 | 2½           | 1.1227                    | 156                                         | 653    |
| O <sub>2</sub>               | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2$                 | 2            | 1.20741                   | 118                                         | 494    |
| O <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3$                 | 1½           | 1.26                      | 90                                          | 380    |
| O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$                 | 1            | 1.49                      | ---                                         | ---    |
| F <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3$                 | 1½           | -----                     | 65                                          | 270    |
| F <sub>2</sub>               | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$                 | 1            | 1.418                     | 36                                          | 150    |
| Ne <sub>2</sub>              | $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4 (3\sigma_u^+)^2$ | 0            | ---                       | ---                                         | ---    |

From "Symmetry and Spectroscopy" D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Dover, 1989



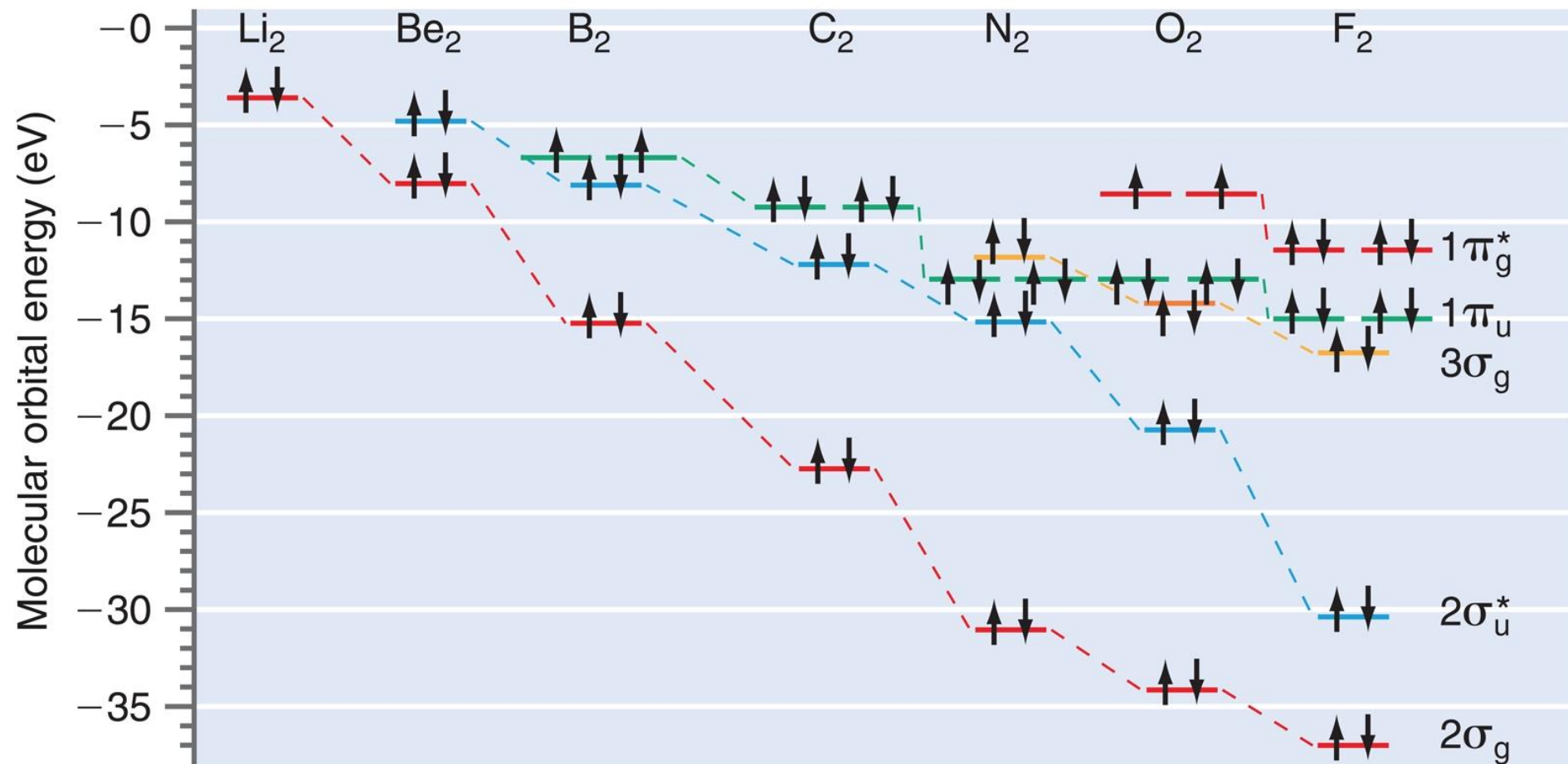
# Διατομικά μόρια-Ενέργεια μοριακών τροχιακών



\* Με βάση το παραπάνω διάγραμμα το  $\text{Be}_2$  δεν είναι σταθερό. Στην πραγματικότητα το μόριο υφίσταται επειδή ατομικά τροχιακά  $p$  συνεισφέρουν στο σχηματισμό των τροχιακών παρέχοντας ένα επι πλέον μοριακό τροχιακό



# Διατομικά μόρια-Ενέργεια μοριακών τροχιακών



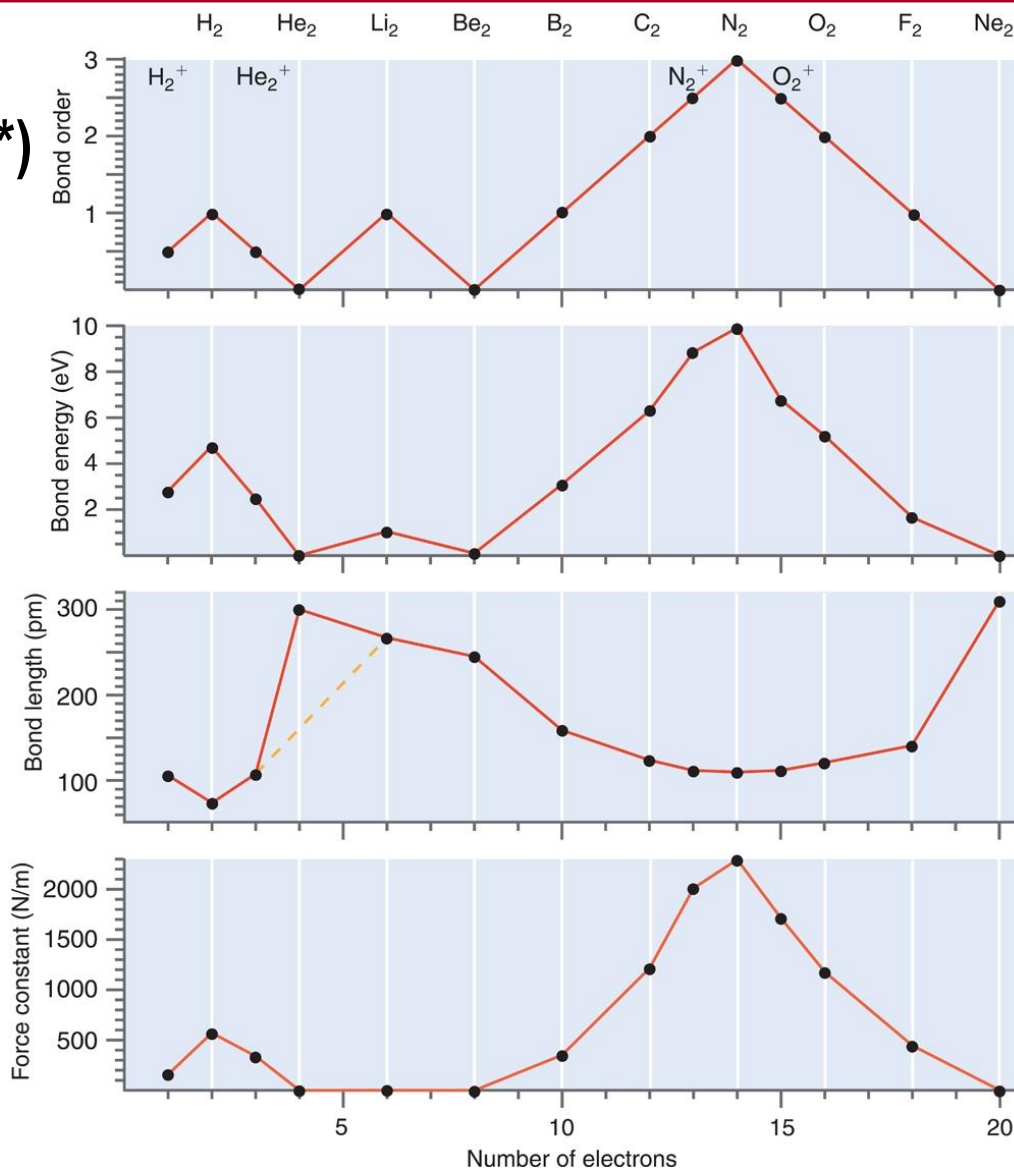
© 2010 Pearson Education, Inc.

\* Με βάση το παραπάνω διάγραμμα το  $\text{Be}_2$  δεν είναι σταθερό. Στην πραγματικότητα το μόριο υφίσταται επειδή ατομικά τροχιακά p συνεισφέρουν στο σχηματισμό των τροχιακών παρέχοντας ένα επι πλέον μοριακό τροχιακό



# Διατομικά μόρια-Ενέργεια μοριακών τροχιακών

Τάξη δεσμού:  $b = (1/2)*(n-n^*)$



# Ετεροπυρηνικά Διατομικά - Ηλεκτρονιακή διάταξη

Table 4-10. Properties of Heteronuclear Diatomic Molecules

| Molecule        | Predictions                                                                                 |                | Observations              |                                    |          |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------|------------------------------------|----------|
|                 | Electronic Configuration                                                                    | Bond Order     | Bond Length ( $r_e$ ) (Å) | Bond Enthalpy ( $D_0$ ) (kcal/mol) | (kJ/mol) |
| BeO             | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4$                          | 2              | 1.3308                    | 124                                | 519      |
| BeF             | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^1$            | $2\frac{1}{2}$ | 1.3614                    | 92                                 | 380      |
| BN              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^3 (5\sigma^+)^1$ (see text) | 2              | 1.281                     | 92                                 | 380      |
| BO              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^1$            | $2\frac{1}{2}$ | 1.2049                    | 185                                | 774      |
| BF              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^2$            | 3              | 1.262                     | 195                                | 816      |
| CN <sup>+</sup> | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4$                          | 2              | 1.1727                    | 130                                | 544      |
| CN              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^1$            | $2\frac{1}{2}$ | 1.1718                    | 188                                | 787      |
| CN <sup>-</sup> | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^2$            | 3              | 1.14                      | —                                  | —        |
| CO <sup>+</sup> | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^1$            | $2\frac{1}{2}$ | 1.1151                    | 195                                | 816      |
| CO              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^2$            | 3              | 1.1282                    | 256                                | 1070     |
| CF              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^2 (2\pi)^1$   | $2\frac{1}{2}$ | 1.270                     | 106                                | 444      |
| NO <sup>+</sup> | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^2$            | 3              | 1.0619                    | 254                                | 1060     |
| NO              | $(1\sigma^+)^2 (2\sigma^+)^2 (3\sigma^+)^2 (4\sigma^+)^2 (1\pi)^4 (5\sigma^+)^2 (2\pi)^1$   | $2\frac{1}{2}$ | 1.150                     | 162                                | 678      |

From "Symmetry and Spectroscopy" D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Dover, 1989



# Μοριακά τροχιακά HF

Στα ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια, τα ατομικά τροχιακά έχουν διαφορετική ενέργεια, οπότε το ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών δεν είναι συμμετρικό (σε σχέση με τα ατομικά τροχιακά) όπως στην περίπτωση των ομοπυρηνικών.

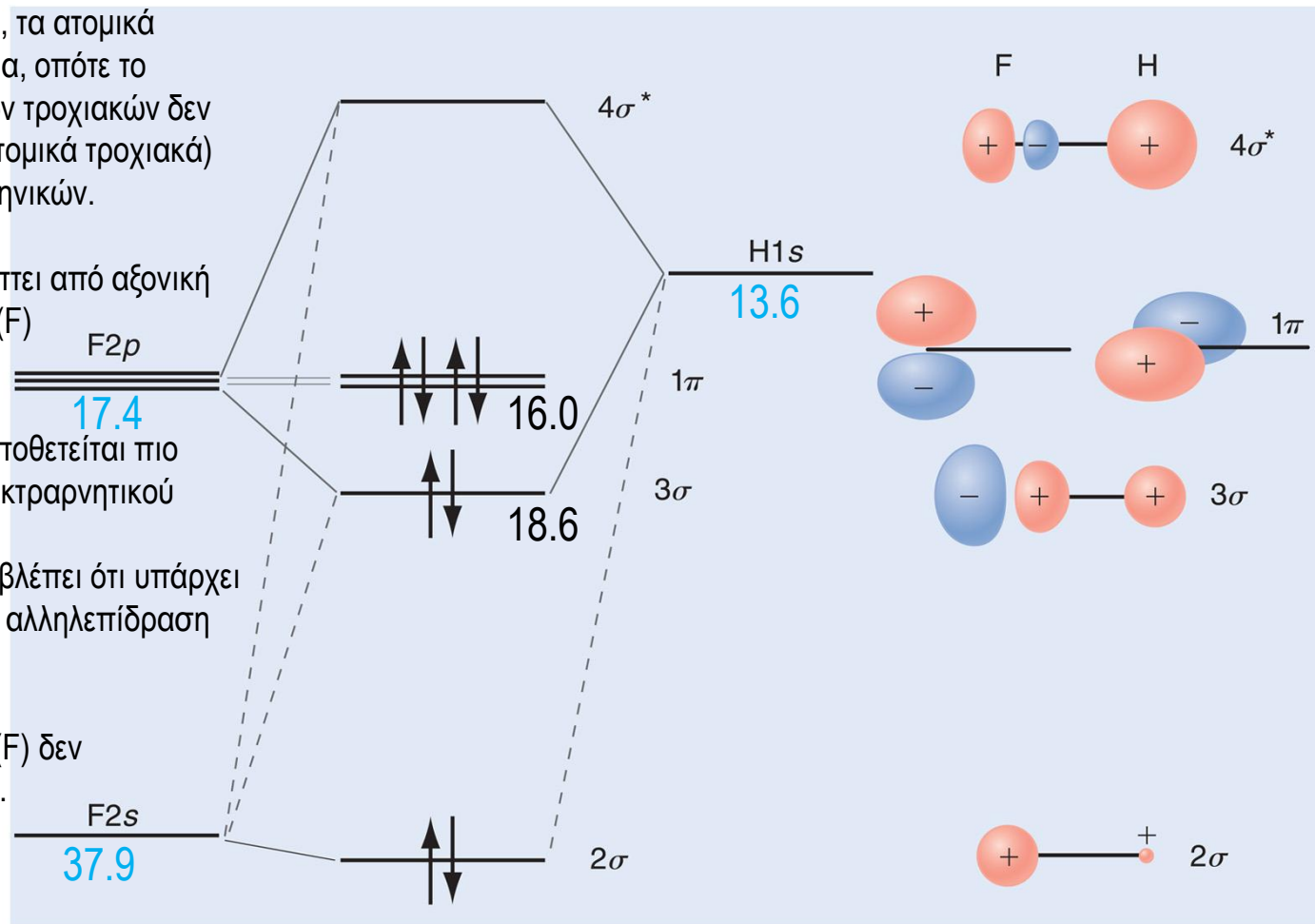
Στο HF το δεσμικό τροχιακό προκύπτει από αξονική αλληλεπίδραση του  $1s(H)$  με το  $2p_z(F)$  όπως και το αντιδεσμικό  $\sigma^*$ .

Ενεργειακά το μοριακό τροχιακό τοποθετείται πιο κοντά στο ατομικό τροχιακό του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου.

Η θεωρία μοριακών τροχιακών προβλέπει ότι υπάρχει μικρή δεσμική συνεισφορά και από αλληλεπίδραση μεταξύ  $1s(H)$  με το  $2s(F)$ .

Τα ατομικά τροχιακά  $2p_x(F)$  και  $2p_y(F)$  δεν αλληλεπιδρούν δεσμικά με το  $1s(H)$ . Κατά συνέπεια αποτελούν 2 μη δεσμικά τροχιακά.

Να ερμηνεύσετε το μη σχηματισμό δεσμικού τροχιακού με βάση τη συμμετρία των τροχιακών  $2p_x(F)$ ,  $2p_y(F)$  και



© 2010 Pearson Education, Inc.



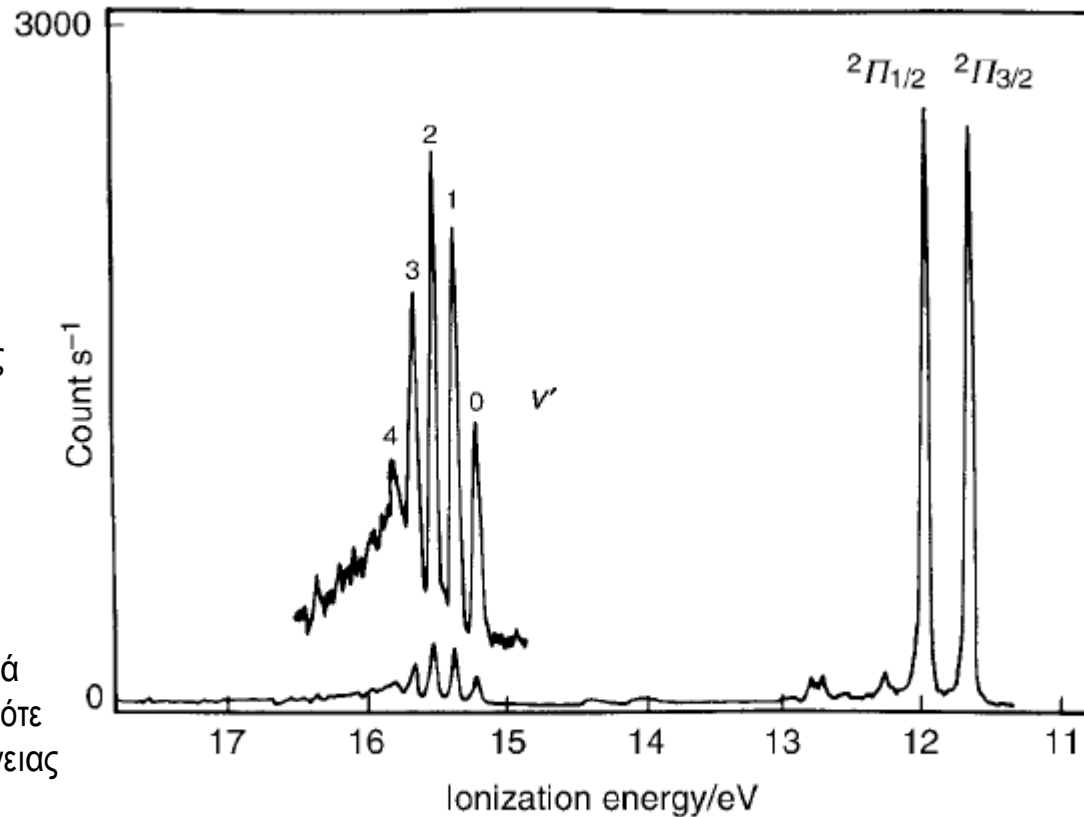
# Ενέργεια μοριακών τροχιακών HBr

## HBr

Συγκρίνετε τη μορφή του φάσματος με το διάγραμμα μοριακών τροχιακών του HF.

Οι δύο κορυφές στα 11,7 και 12 eV υποδεικνύουν ιοντισμό του HBr από τα μη δεσμικά τροχιακά π ( $p_x$ ,  $p_y$  του Br) και αποτυπώνουν τις δύο διαφορετικές καταστάσεις του κατιόντος του HBr<sup>+</sup>, που προκύπτουν από τη σύζευξη της τροχιακής στροφορμής με το spin του ασύζευκτου ηλεκτρονίου.

Η ταινία στα 15-17 eV εμφανίζει έντονο δονητικό προφίλ Franck-Condon υποδεικνύοντας απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από δεσμικό τροχιακό και κατά συνέπεια εξασθένηση του δεσμού H-Br οπότε το ελάχιστο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας (Morse) του κατιόντος ευρίσκεται μετατοπισμένο σε σχέση με εκείνο του ουδετέρου HBr..



**Figure 8.10** The He I ultraviolet photoelectron spectrum of HBr. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 57, John Wiley, London, 1970)

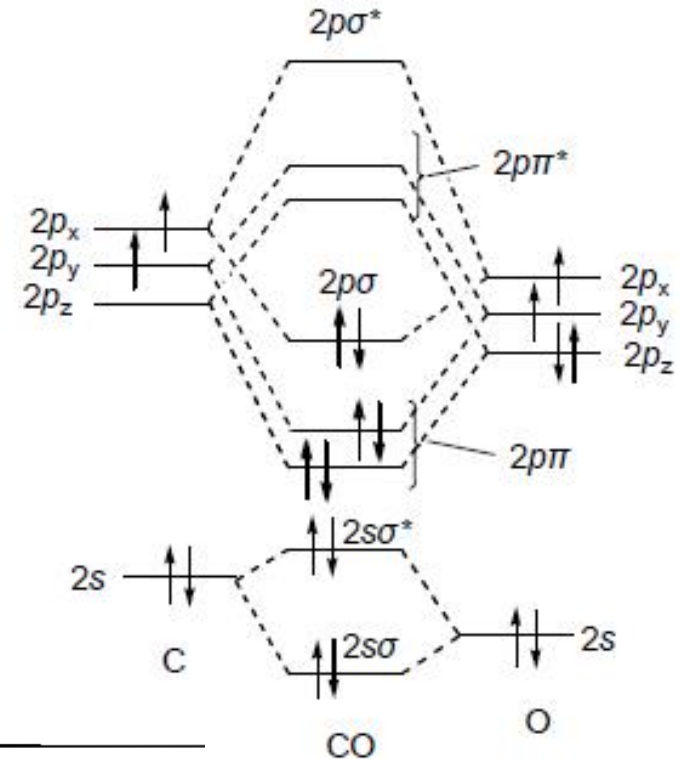
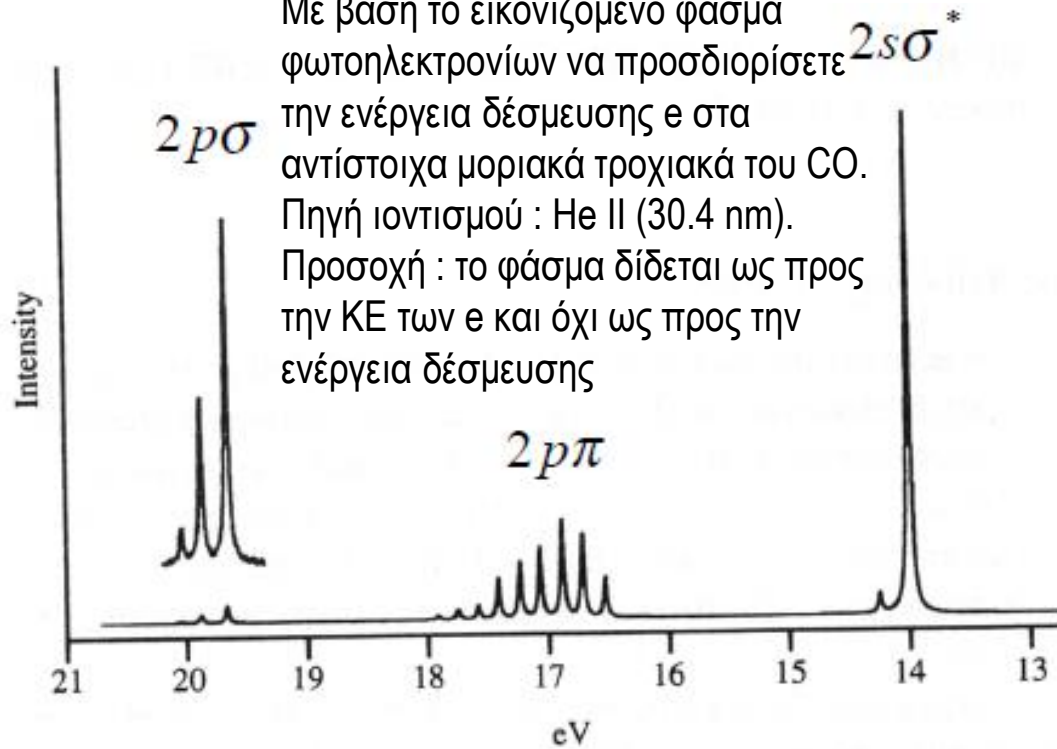
J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)



# Μοριακά τροχιακά CO

## ΑΣΚΗΣΗ

Με βάση το εικονιζόμενο φάσμα φωτοηλεκτρονίων να προσδιορίσετε την ενέργεια δέσμευσης  $\epsilon$  στα αντίστοιχα μοριακά τροχιακά του CO. Πηγή ιοντισμού : He II (30.4 nm). Προσοχή : το φάσμα δίδεται ως προς την ΚΕ των  $\epsilon$  και όχι ως προς την ενέργεια δέσμευσης



## ΑΣΚΗΣΗ

Να αναγράψετε την ηλεκτρονιακή διάταξη των CO, CO<sup>+</sup>, CO<sup>-</sup> και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους.

| $C_{\infty v}$  | $\hat{E}$ | $2\hat{C}(\phi)$ | ... | $\infty\hat{\sigma}_v$ |                      |                   |
|-----------------|-----------|------------------|-----|------------------------|----------------------|-------------------|
| $\Sigma^+(A_1)$ | 1         | 1                | ... | 1                      | $z$                  | $x^2 + y^2; z^2$  |
| $\Sigma^-(A_2)$ | 1         | 1                | ... | -1                     | $R_z$                |                   |
| $\Pi(E_1)$      | 2         | $2 \cos \phi$    | ... | 0                      | $(x, y); (R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$        |
| $\Delta(E_2)$   | 2         | $2 \cos 2\phi$   | ... | 0                      |                      | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| $\Phi(E_3)$     | 2         | $2 \cos 3\phi$   | ... | 0                      |                      |                   |
| ...             | ...       | ...              | ... | ...                    |                      |                   |

# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

| $D_{\infty h}$       | $E$      | $\infty C_2'$ | $2C_\phi$      | $i$      | $\infty \sigma_v$ | $2S_\phi$       | $h = \infty$ |                   |
|----------------------|----------|---------------|----------------|----------|-------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| $A_{1g}(\Sigma_g^+)$ | 1        | 1             | 1              | 1        | 1                 | 1               |              | $z^2, x^2 + y^2$  |
| $A_{1u}(\Sigma_u^+)$ | 1        | -1            | 1              | -1       | 1                 | -1              | $z$          |                   |
| $A_{2g}(\Sigma_g^-)$ | 1        | -1            | 1              | 1        | -1                | 1               | $R_z$        |                   |
| $A_{2u}(\Sigma_u^-)$ | 1        | 1             | 1              | -1       | -1                | -1              |              |                   |
| $E_{1g}(\Pi_g)$      | 2        | 0             | $2 \cos \phi$  | 2        | 0                 | $-2 \cos \phi$  | $(R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$        |
| $E_{1u}(\Pi_u)$      | 2        | 0             | $2 \cos \phi$  | -2       | 0                 | $2 \cos \phi$   | $(x, y)$     |                   |
| $E_{2g}(\Delta_g)$   | 2        | 0             | $2 \cos 2\phi$ | 2        | 0                 | $2 \cos 2\phi$  |              | $(xy, x^2 - y^2)$ |
| $E_{2u}(\Delta_u)$   | 2        | 0             | $2 \cos 2\phi$ | -2       | 0                 | $-2 \cos 2\phi$ |              |                   |
| $\vdots$             | $\vdots$ | $\vdots$      | $\vdots$       | $\vdots$ | $\vdots$          | $\vdots$        |              |                   |

Τα μοριακά τροχιακά αποτελούν βάσεις κάποιας ΜΑΠ της ομάδας συμμετρίας του μορίου



# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

## I. Μέθοδος προσδιορισμού των ΜΑΠ που αντιστοιχούν στα μοριακά τροχιακά

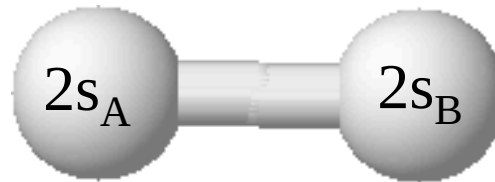
1. Προσδιορίζουμε την ομάδα συμμετρίας του μορίου
2. Για κάθε πράξη συμμετρίας προσδιορίζουμε τη μεταβολή των ατομικών τροχιακών (δηλ. ποιά παραμένουν αμετάβλητα)
3. Αθροίζοντας τους αντίστοιχους χαρακτήρες υπολογίζουμε την αναπαράσταση  $\Gamma_{MO}$
4. Αναλύουμε την αναπαράσταση  $\Gamma_{MO}$  στις συνιστώσες ΜΑΠ, που εκφράζουν τη συμμετρία των μοριακών τροχιακών

Τα μοριακά τροχιακά αποτελούν βάσεις κάποιας ΜΑΠ της ομάδας συμμετρίας του μορίου



# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

I. Προσδιορισμός των ΜΑΠ που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά s



| $D_{\infty h}$    | E | $2 C_{\infty}$ | $\infty \sigma_v$ | i  | $2 S_{\infty}$ | $\infty C_2$ | ΜΑΠ                       |
|-------------------|---|----------------|-------------------|----|----------------|--------------|---------------------------|
| $\Sigma_g^+$      | 1 | 1              | 1                 | 1  | 1              | 1            |                           |
| $\Sigma_u^+$      | 1 | 1              | 1                 | -1 | -1             | -1           |                           |
|                   |   |                |                   |    |                |              |                           |
| $2s_A$            | 1 | 1              | 1                 | 0  | 0              | 0            |                           |
| $2s_B$            | 1 | 1              | 1                 | 0  | 0              | 0            |                           |
| $\Gamma_{MO}(2s)$ | 2 | 2              | 2                 | 0  | 0              | 0            | $\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$ |

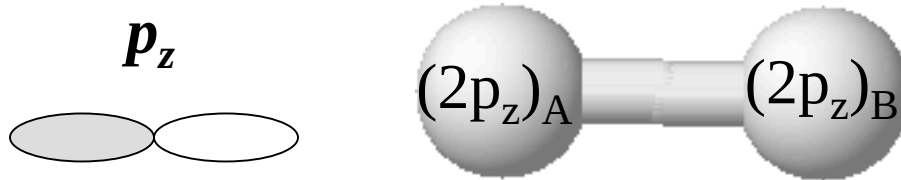
Συνδυασμός των **δύο** ατομικών τροχιακών 2s παράγει αντίστοιχα **δύο** μοριακά τροχιακά συμμετρίας :  $\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$

Τα μοριακά τροχιακά αναπαρίστανται ως :  **$\sigma_g^+$  και  $\sigma_u^+$  ή  $\sigma_g^+(2s)$  ,  $\sigma_u^+(2s)$**



# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

Ι. Προσδιορισμός των ΜΑΠ που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά  $p_z$



| $D_{\infty h}$      | E | $2 C_{\infty}$ | $\infty \sigma_v$ | i  | $2 S_{\infty}$ | $\infty C_2$ | ΜΑΠ                       |
|---------------------|---|----------------|-------------------|----|----------------|--------------|---------------------------|
| $\Sigma_g^+$        | 1 | 1              | 1                 | 1  | 1              | 1            |                           |
| $\Sigma_u^+$        | 1 | 1              | 1                 | -1 | -1             | -1           |                           |
|                     |   |                |                   |    |                |              |                           |
| $(2p_z)_A$          | 1 | 1              | 1                 | 0  | 0              | 0            |                           |
| $(2p_z)_B$          | 1 | 1              | 1                 | 0  | 0              | 0            |                           |
| $\Gamma_{MO}(2p_z)$ | 2 | 2              | 2                 | 0  | 0              | 0            | $\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$ |

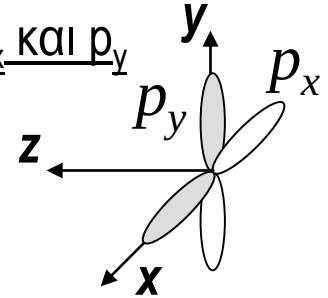
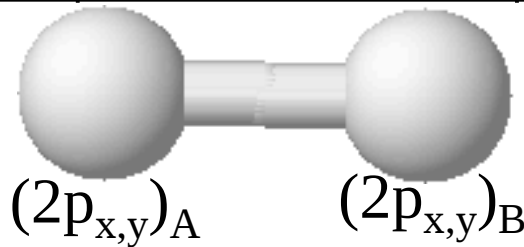
Συνδυασμός των **δύο** ατομικών τροχιακών  $2p_z$  παράγει αντίστοιχα **δύο** μοριακά τροχιακά συμμετρίας :  $\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$

Τα μοριακά τροχιακά αναπαρίστανται ως :  **$\sigma_g^+$  και  $\sigma_u^+$  ή  $\sigma_g^+(2p_z)$  ,  $\sigma_u^+(2p_z)$**



# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

I. Προσδιορισμός των ΜΑΠ που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά  $p_x$  και  $p_y$



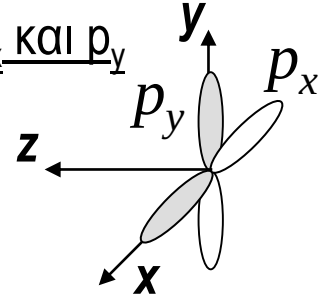
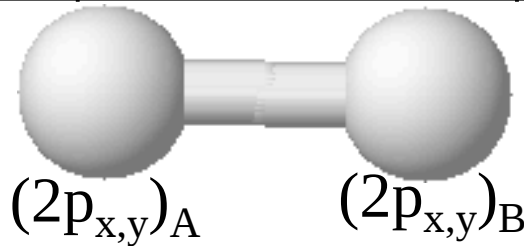
| $D_{\infty h}$                 | E | $2 C_{\infty}$                            | $\infty \sigma_v$ | i  | $2 S_{\infty}$    | $\infty C_2$ | ΜΑΠ             |
|--------------------------------|---|-------------------------------------------|-------------------|----|-------------------|--------------|-----------------|
| $\Pi_g$                        | 2 | $2 \cos \varphi$                          | 0                 | 2  | $-2 \cos \varphi$ | 0            |                 |
| $\Pi_u$                        | 2 | $2 \cos \varphi$                          | 0                 | -2 | $2 \cos \varphi$  | 0            |                 |
|                                |   |                                           |                   |    |                   |              |                 |
| $(2p_x)_A$                     | 1 | $(p_x) \cos \varphi - (p_y) \sin \varphi$ | -1                | 0  | 0                 | 0            |                 |
| $(2p_x)_B$                     | 1 | $(p_x) \cos \varphi - (p_y) \sin \varphi$ | -1                | 0  | 0                 | 0            |                 |
| $(2p_y)_A$                     | 1 | $(p_x) \sin \varphi + (p_y) \cos \varphi$ | 1                 | 0  | 0                 | 0            |                 |
| $(2p_y)_B$                     | 1 | $(p_x) \sin \varphi + (p_y) \cos \varphi$ | 1                 | 0  | 0                 | 0            |                 |
| $\Gamma_{MO}(2p_x, 2p_y)_{AB}$ | 4 | $2 \cos \varphi + 2 \cos \varphi$         | 0                 | 0  | 0                 | 0            | $\Pi_g + \Pi_u$ |

$(p_x, p_y) \rightarrow$  μοριακά τροχιακά :  $\pi_u$  και  $\pi_g$  ή  $\pi_u(2p)$ ,  $\pi_g(2p)$



# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

I. Προσδιορισμός των ΜΑΠ που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά  $p_x$  και  $p_y$

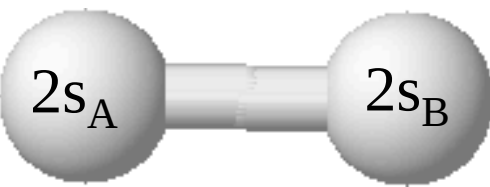


Γιατί ο χαρακτήρας της πράξης  $C_\infty$  στις ΜΑΠ  $\Pi_g$  και  $\Pi_u$  είναι  $2\cos\varphi$  ?

$C_\infty$  : στροφή περί άξονα  $z$  αντιθέτως της φοράς των δεικτών του ωρολογίου

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = D(C_\infty) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$





# Συμμετρία μοριακών τροχιακών

## II. Μέθοδος προσδιορισμού των προσαρμοσμένων στη συμμετρία μοριακών τροχιακών

1. Προσδιορίζουμε την ομάδα συμμετρίας του μορίου
2. Θεωρούμε την (αλληλο)μετατροπή των ατομικών τροχιακών κάτω από τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας για μια συγκεκριμένη ΜΑΠ

$$\Psi_{\Gamma_i} \propto \sum_R \chi_{\Gamma_i}^R \hat{R} \varphi_k$$

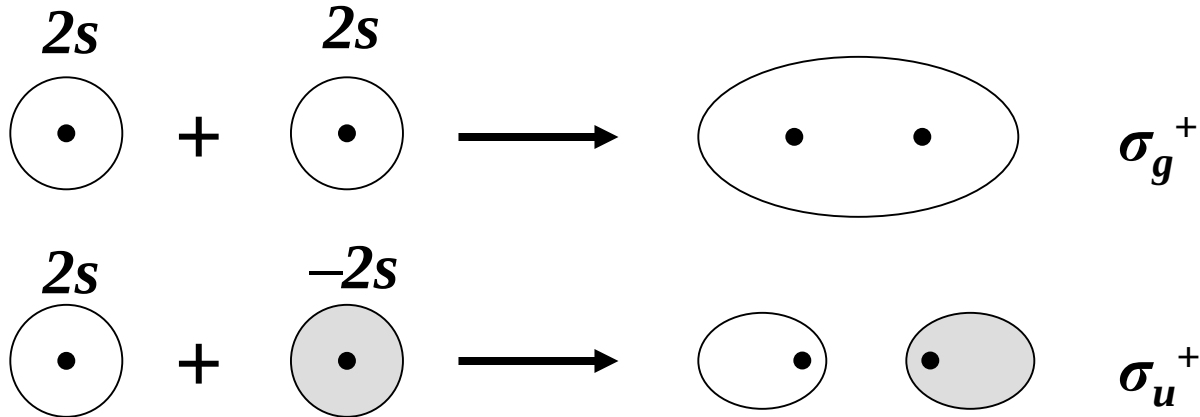
3. Το αποτέλεσμα εκφράζει τον τρόπο γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών

| $D_{\infty h}$      | E      | $2 C_{\infty}$ | $\infty \sigma_v$ | i       | $2 S_{\infty}$ | $\infty C_2$ | $\Psi_{\Gamma_i}$ |
|---------------------|--------|----------------|-------------------|---------|----------------|--------------|-------------------|
| $\Sigma_g^+$        | 1      | 1              | 1                 | 1       | 1              | 1            |                   |
| $\Sigma_u^+$        | 1      | 1              | 1                 | -1      | -1             | -1           |                   |
|                     |        |                |                   |         |                |              |                   |
| $2s_A / \Sigma_g^+$ | $2s_A$ | $2s_A$         | $2s_A$            | $2s_B$  | $2s_B$         | $2s_B$       | $2s_A + 2s_B$     |
| $2s_A / \Sigma_u^+$ | $2s_A$ | $2s_A$         | $2s_A$            | $-2s_B$ | $-2s_B$        | $-2s_B$      | $2s_A - 2s_B$     |

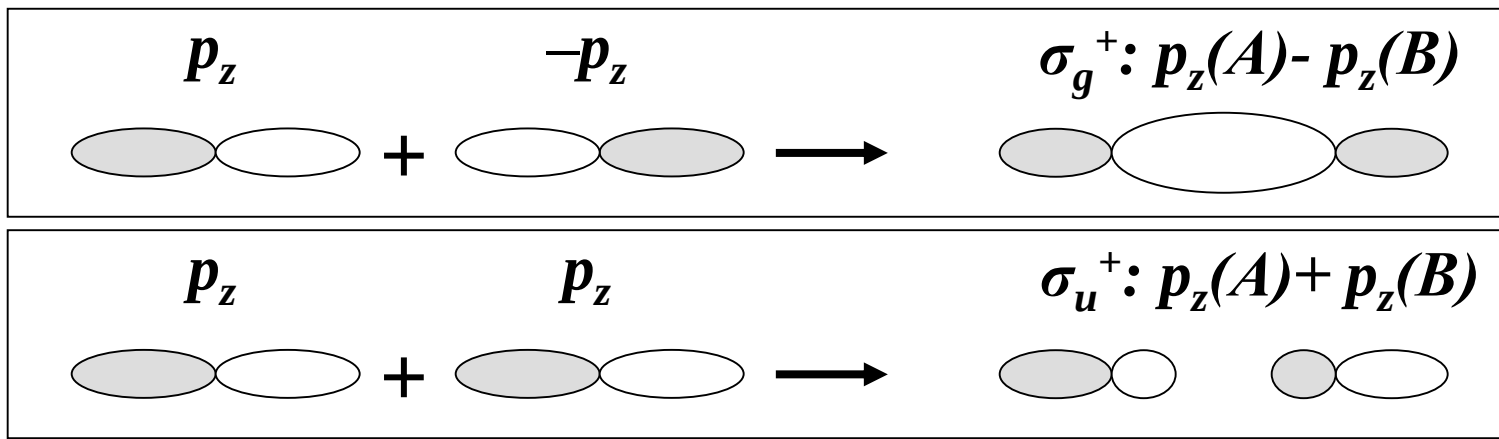
$$\Psi_{\pm} = N(\varphi_{2s}(A) \pm \varphi_{2s}(B))$$



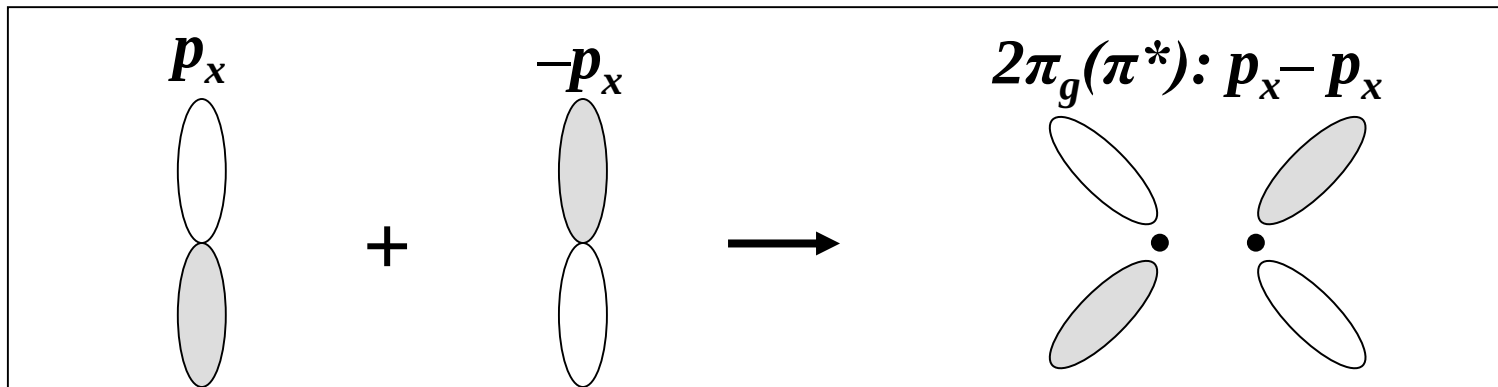
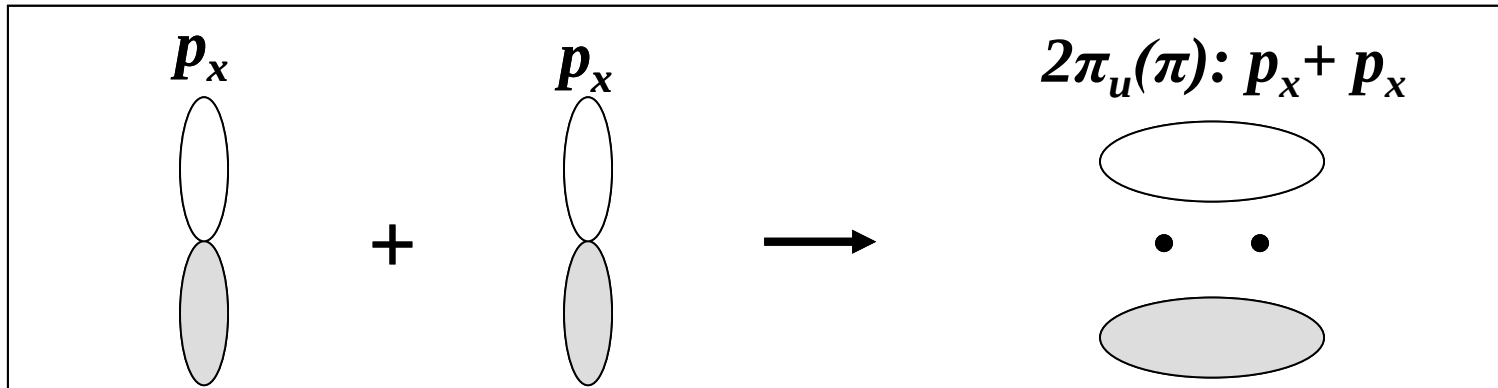
# Συμμετρία μοριακών τροχιακών



$$\Psi_{\pm} = N(\varphi_{2s}(A) \pm \varphi_{2s}(B))$$



# Συμμετρία μοριακών τροχιακών



# Μοριακά τροχιακά πολυατομικών μορίων

- Όπως και στα διατομικά μόρια, προσδιορίζουμε την αναγώγιμη παράσταση για την ομάδα συμμετρίας με βάση τα ατομικά τροχιακά, που συμμετέχουν στους δεσμούς.  
*Συνήθως ομαδοποιούμε τα ατομικά τροχιακών με βάση το άτομο από το οποίο προέρχονται (π.χ. H, O, C, ...) και τον τύπο τους ( $s, p_x, p_y, p_z$ )*
- Προσδιορίζουμε τις ΜΑΠ για κάθε τέτοια ομάδα ατομικών τροχιακών.
- Προσδιορίζουμε τις βάσεις ατομικών τροχιακών προσαρμοσμένες στη συμμετρία (δηλ. γραμμικούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών ίδιας συμμετρίας).  
 $\Psi_{\Gamma_1}, \Psi_{\Gamma_2}, \Psi_{\Gamma_3} \dots$  (αριθμός ατομικών τροχιακών = αριθμός μοριακών τροχιακών)
- Ο τρόπος συνδυασμού ατομικών τροχιακών εξάγεται μέσω της εφαρμογής της προβολικής σχέσης (βλέπε παράδειγμα  $C_2H_4$ ):  
Σε μικρά μόρια συχνά ο συνδυασμός είναι προφανής (βλέπε παράδειγμα  $H_2O$ )
- Οι τιμές των συντελεστών υπολογίζονται με βάση την ελαχιστοποίηση ενέργειας κάθε μοριακού τροχιακού και τη συνθήκη κανονικοποίησης.

$$\Psi_{\Gamma_i} \propto \sum_R \chi_{\Gamma_i}^R \hat{R} \phi_k$$

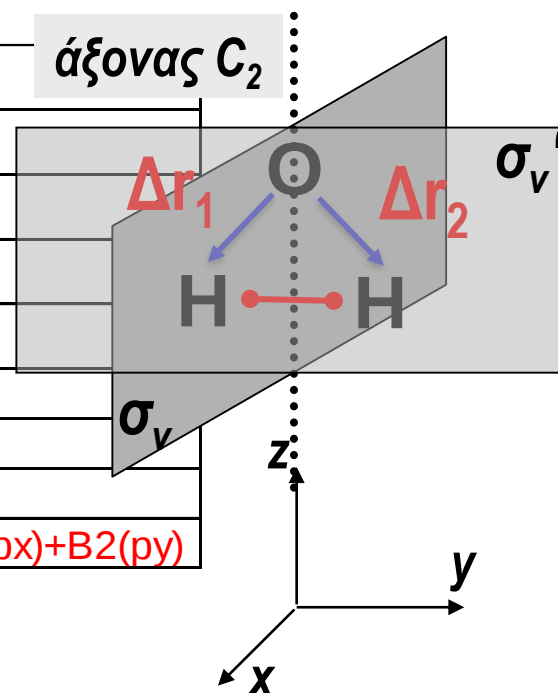


# Μοριακά τροχιακά, H<sub>2</sub>O



- Προσδιορίζουμε την αναγώγιμη παράσταση για την ομάδα συμμετρίας με βάση τα ατομικά τροχιακά, που συμμετέχουν στους δεσμούς.

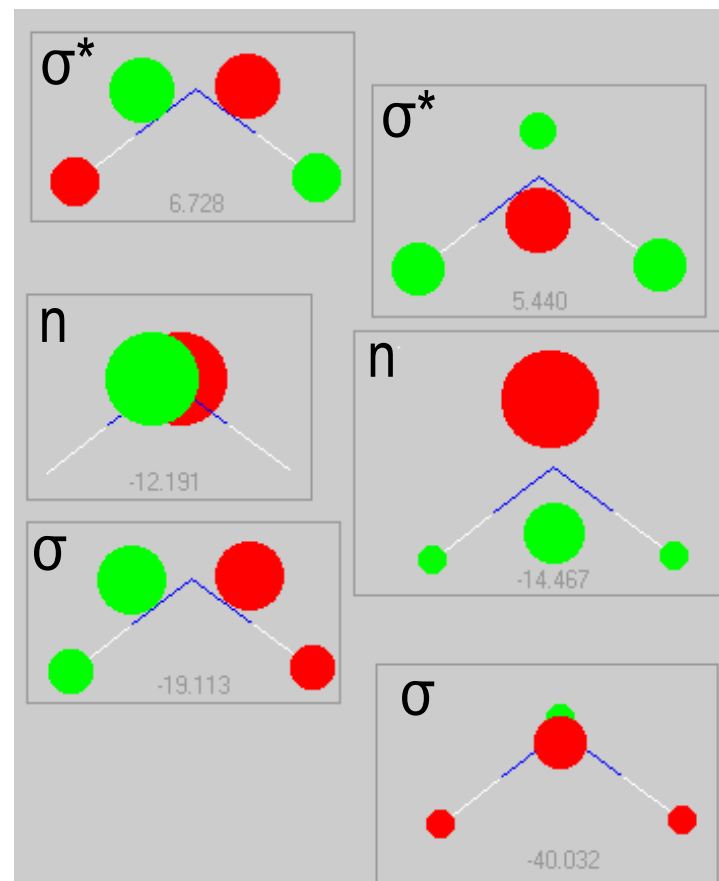
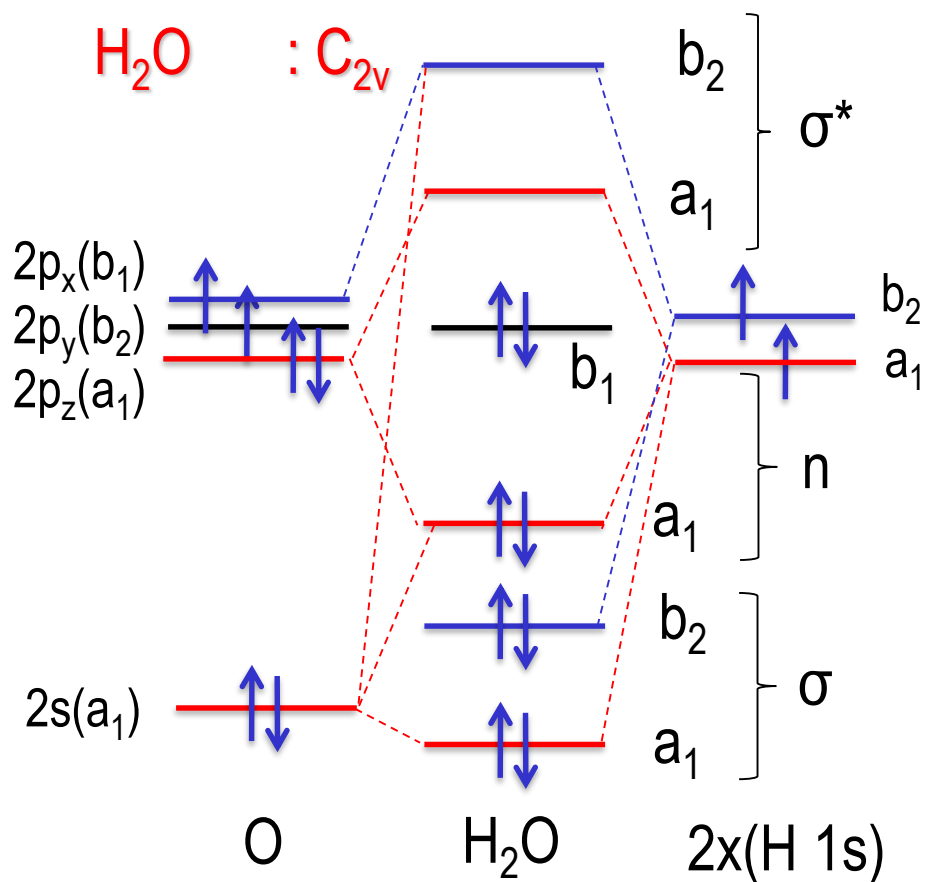
| C <sub>2v</sub>  | E | C <sub>2</sub> | σ <sub>v</sub> (xz) | σ <sub>v</sub> (yz) |                      |
|------------------|---|----------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| A <sub>1</sub>   | 1 | 1              | 1                   | 1                   | z                    |
| A <sub>2</sub>   | 1 | 1              | -1                  | -1                  | R <sub>z</sub>       |
| B <sub>1</sub>   | 1 | -1             | 1                   | -1                  | x, R <sub>y</sub>    |
| B <sub>2</sub>   | 1 | -1             | -1                  | 1                   | y, R <sub>x</sub>    |
| Γ(1sH(A)+1sH(B)) | 1 | 1              | 1                   | 1                   | A1                   |
| Γ(1sH(A)-1sH(B)) | 1 | -1             | -1                  | 1                   | B2                   |
| Γ(2sO)           | 1 | 1              | 1                   | 1                   | A1                   |
| Γ(2pO)           | 3 | -1             | 1                   | 1                   | A1(pz)+B1(px)+B2(py) |



- Στη συνέχεια συνδυάζουμε ατομικά τροχιακά προσαρμοσμένα στη συμμετρία (δηλ. κατασκευάζουμε γραμμικούς συνδυασμούς με τροχιακά ίδιας συμμετρίας) και προκύπτουν μοριακά τροχιακά αντίστοιχης συμμετρίας.



# Μοριακά τροχιακά, H<sub>2</sub>O



$$\Psi(A_1) \sim c_1[1sH(A) + 1sH(B)] + c_2[2sO] + c_3[2p_zO]$$

$$\Psi(B_2) \sim c_4[1sH(A) - 1sH(B)] + c_5[2p_yO]$$

$$\Psi(B_1) \sim c_6[2p_xO]$$

σ : δεσμικά  
 σ\* : αντι-δεσμικά  
 n : μη δεσμικά



Φάσμα φωτοηλεκτρονίων των μοριακών τροχιακών του H<sub>2</sub>O.

Πηγή ιοντισμού : He I (58.4 nm).

# Μοριακά τροχιακά H<sub>2</sub>O

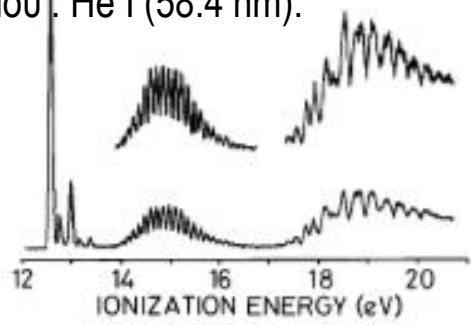
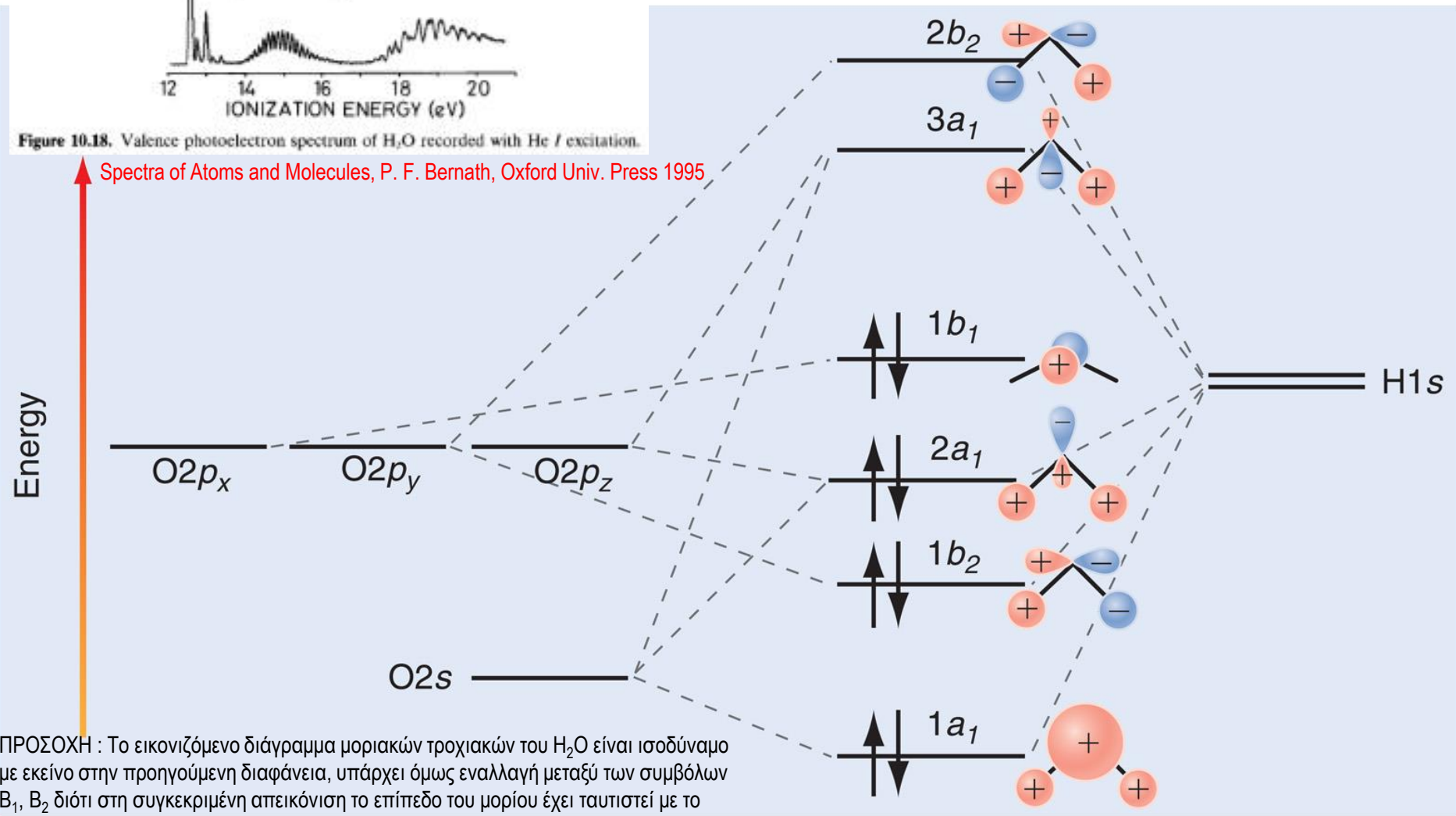


Figure 10.18. Valence photoelectron spectrum of H<sub>2</sub>O recorded with He I excitation.

Spectra of Atoms and Molecules, P. F. Bernath, Oxford Univ. Press 1995



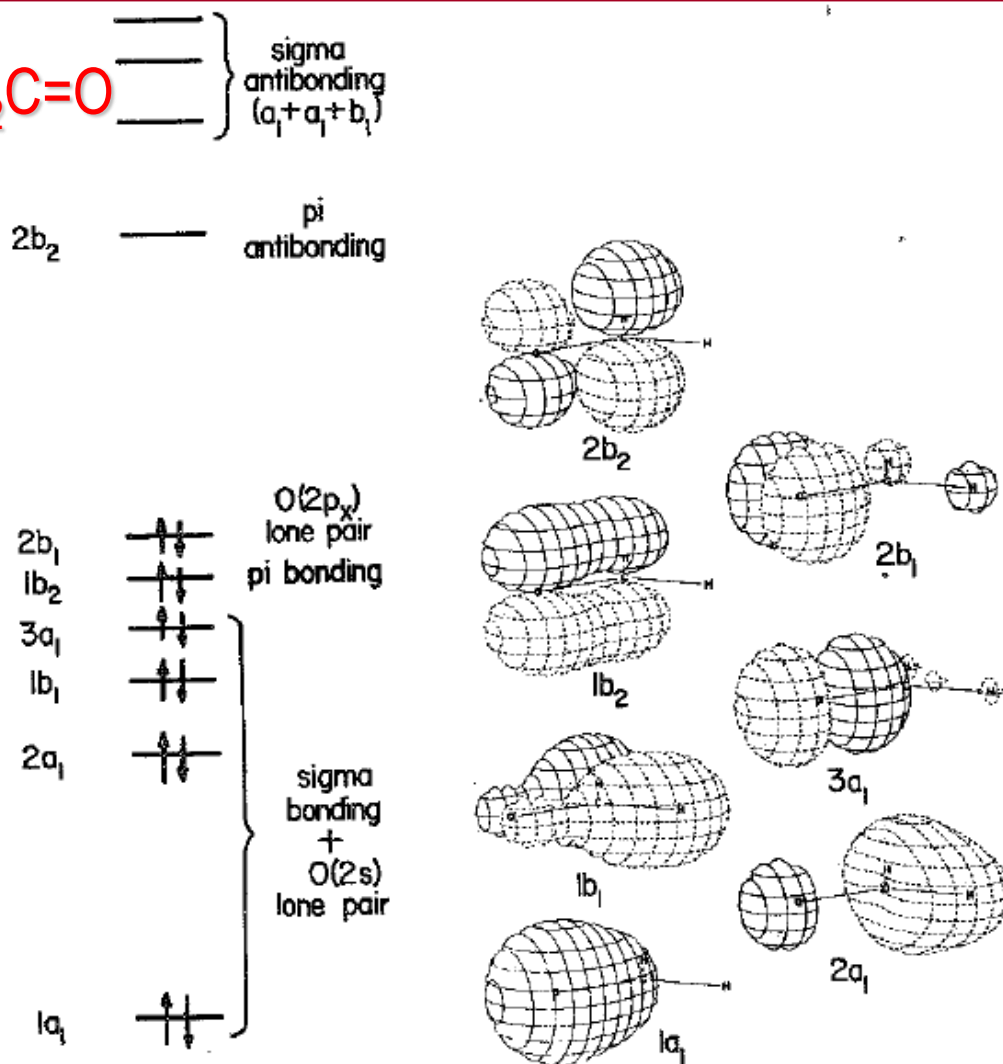
ΠΡΟΣΟΧΗ : Το εικονιζόμενο διάγραμμα μοριακών τροχιακών του H<sub>2</sub>O είναι ισοδύναμο με εκείνο στην προηγούμενη διαφάνεια, υπάρχει όμως εναλλαγή μεταξύ των συμβόλων B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> διότι στη συγκεκριμένη απεικόνιση το επίπεδο του μορίου έχει ταυτιστεί με το επίπεδο xz αντί του yz που κατά σύμβαση επιλέγουμε.

© 2010 Pearson Education, Inc.



# Μοριακά τροχιακά φορμαλδεΐδης, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

From "Symmetry and Spectroscopy" D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Dover, 1989



## Ενέργεια τροχιακών

Όπως και στα διατομικά, για να κατατάξουμε τα μοριακά τροχιακά με βάση την ενέργεια, αυτή πρέπει να υπολογιστεί, δηλ, να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger.

Από πειραματικής πλευράς η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων αποτελεί το πλέον αποτελεσματικό εργαλείο για τη μέτρηση της ενέργειας των (ατομικών και) μοριακών τροχιακών.

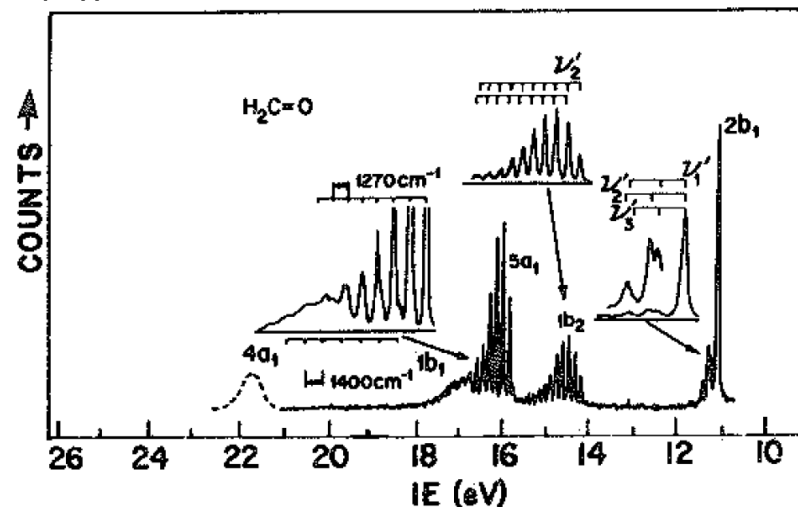


Fig. 4-36. Valence molecular orbitals of formaldehyde. Contour diagrams are as described in Fig. 4-27 and reproduced from W.L. Jorgensen and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, N.Y., 1973.

Φάσμα φωτοηλεκτρονίων μοριακών τροχιακών της  $\text{H}_2\text{CO}$ . Πηγή ιοντισμού : He II (30.4 nm).

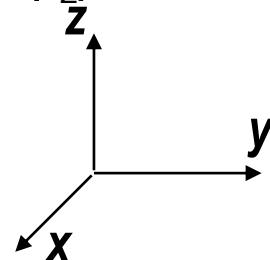
# Μοριακά τροχιακά φορμαδεΐδης, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

| $\text{C}_{2v}$              | E | $\text{C}_2(z)$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v'(zy)$ |   |              |                                        |
|------------------------------|---|-----------------|----------------|-----------------|---|--------------|----------------------------------------|
| $\text{A}_1$                 | 1 | 1               | 1              | 1               | z |              | $x^2, y^2, z^2$                        |
| $\text{A}_2$                 | 1 | 1               | -1             | -1              |   | $\text{R}_z$ | xy                                     |
| $\text{B}_1$                 | 1 | -1              | 1              | -1              | x | $\text{R}_x$ | xz                                     |
| $\text{B}_2$                 | 1 | -1              | -1             | 1               | y | $\text{R}_y$ | yz                                     |
| $\text{C}(2s), \text{O}(2s)$ | 1 | 1               | 1              | 1               |   |              | $\text{A}_1 + \text{A}_1$              |
| $\text{C}(2p)$               | 3 | -1              | -1             | -1              |   |              | $\text{B}_1 + \text{B}_2 + \text{A}_1$ |
| $\text{O}(2p)$               | 3 | -1              | -1             | -1              |   |              | $\text{B}_1 + \text{B}_2 + \text{A}_1$ |
| $(\text{H}_A, \text{H}_B)$   | 2 | 0               | 0              | 2               |   |              | $\text{A}_1 + \text{B}_2$              |

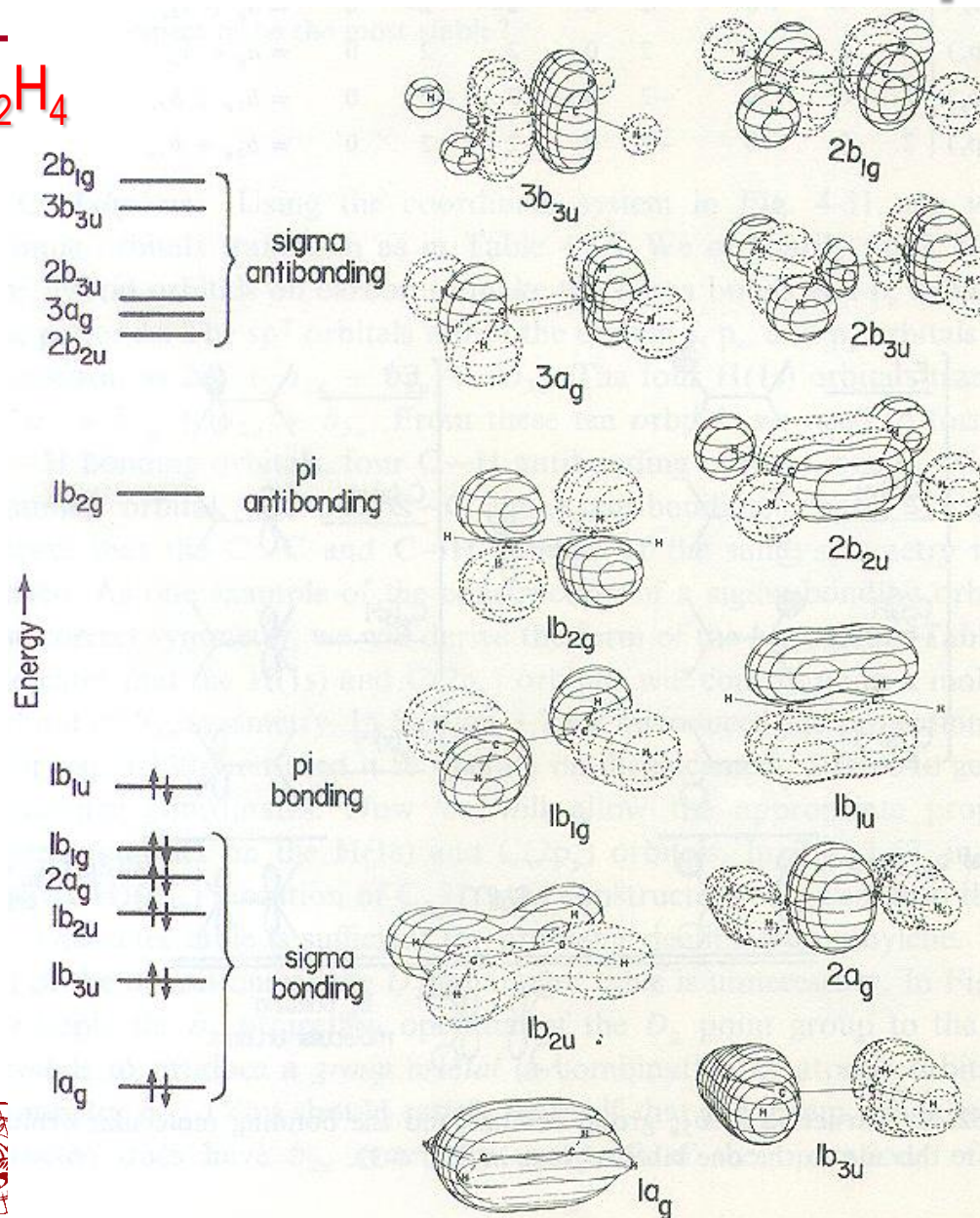
$$\Psi(\text{A}_1) = c_1[\phi(\text{H}_A 1s) + \phi(\text{H}_B 1s)] + c_2\phi(\text{C}2s) + c_3\phi(\text{O}2s) + c_4(\text{C}2p_z) + c_5\phi(\text{O}2p_z)$$

$$\Psi(\text{B}_1) = c_6\phi(\text{C}, 2p_x) + c_7\phi(\text{O}, 2p_x)$$

$$\Psi(\text{B}_2) = c_8[\phi(\text{H}_A 1s) - \phi(\text{H}_B 1s)] + c_9(\text{C}2p_y) + c_{10}\phi(\text{O}2p_y)$$



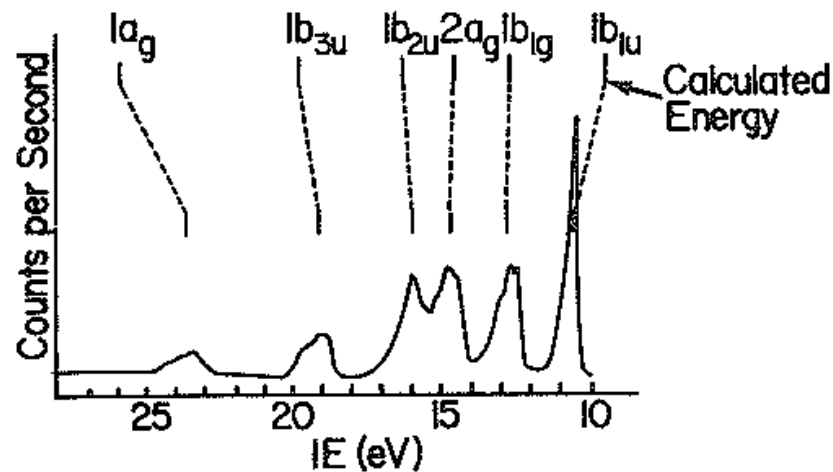
# Μοριακά τροχιακά, $C_2H_4$



## Ενέργεια τροχιακών

Όπως και στα διατομικά, για να κατατάξουμε τα μοριακά τροχιακά με βάση την ενέργεια, αυτή πρέπει να υπολογιστεί, δηλ, να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger.

Από πειραματικής πλευράς η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων αποτελεί το πλέον αποτελεσματικό εργαλείο για τη μέτρηση της ενέργειας των (ατομικών και) μοριακών τροχιακών.



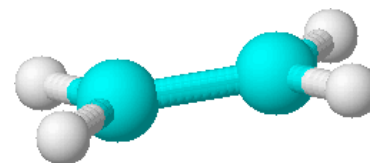
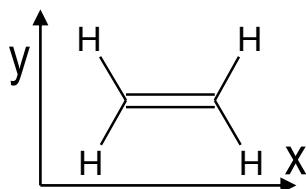
Φάσμα φωτοηλεκτρονίων μοριακών τροχιακών του  $C_2H_4$ . Πηγή ιοντισμού : He II (30.4 nm).



# Μοριακά τροχιακά, $C_2H_4$

**Αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ) :  $D_{2h}$**

- Όπως και στα διατομικά προσδιορίζουμε την αναγώγιμη παράσταση για την ομάδα συμμετρίας με βάση τα ατομικά τροχιακά, που συμμετέχουν στους δεσμούς.
- Προσδιορίζουμε τις ΜΑΠ.
- Προσδιορίζουμε τις βάσεις ατομικών τροχιακών προσαρμοσμένες στη συμμετρία.



$D_{2h}$

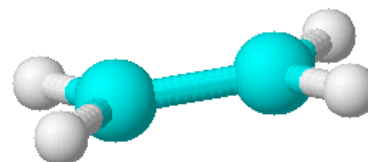
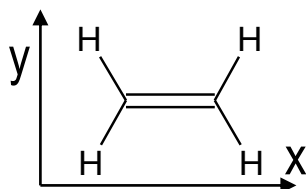
| $D_{2h}$ | $E$ | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $i$ | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ |       |                 |
|----------|-----|----------|----------|----------|-----|--------------|--------------|--------------|-------|-----------------|
| $A_g$    | 1   | 1        | 1        | 1        | 1   | 1            | 1            | 1            |       | $x^2, y^2, z^2$ |
| $B_{1g}$ | 1   | 1        | -1       | -1       | 1   | 1            | -1           | -1           | $R_z$ | $xy$            |
| $B_{2g}$ | 1   | -1       | 1        | -1       | 1   | -1           | 1            | -1           | $R_y$ | $xz$            |
| $B_{3g}$ | 1   | -1       | -1       | 1        | 1   | -1           | -1           | 1            | $R_x$ | $yz$            |
| $A_u$    | 1   | 1        | 1        | 1        | -1  | -1           | -1           | -1           |       |                 |
| $B_{1u}$ | 1   | 1        | -1       | -1       | -1  | -1           | 1            | 1            | $z$   |                 |
| $B_{2u}$ | 1   | -1       | 1        | -1       | -1  | 1            | -1           | 1            | $y$   |                 |
| $B_{3u}$ | 1   | -1       | -1       | 1        | -1  | 1            | 1            | -1           | $x$   |                 |



# Μοριακά τροχιακά, $C_2H_4$

**Αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ) :  $D_{2h}$**

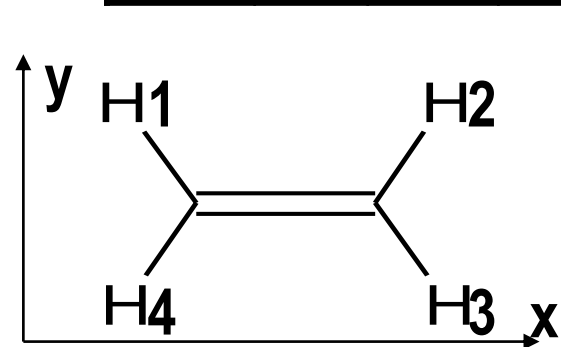
- Όπως και στα διατομικά προσδιορίζουμε την αναγώγιμη παράσταση για την ομάδα συμμετρίας με βάση τα ατομικά τροχιακά, που συμμετέχουν στους δεσμούς.
- Προσδιορίζουμε τις ΜΑΠ.
- Προσδιορίζουμε τις βάσεις ατομικών τροχιακών προσαρμοσμένες στη συμμετρία.



$D_{2h}$

| $D_{2h}$    | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ |                                  |
|-------------|---|----------|----------|----------|---|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| 4H(1s)      | 4 | 0        | 0        | 0        | 0 | 4            | 0            | 0            | $a_g + b_{1g} + b_{2u} + b_{3u}$ |
| 2C(2s)      | 2 | 0        | 0        | 2        | 0 | 2            | 2            | 0            | $a_g + b_{3u}$                   |
| 2C( $p_x$ ) | 2 | 0        | 0        | 2        | 0 | 2            | 2            | 0            | $a_g + b_{3u}$                   |
| 2C( $p_y$ ) | 2 | 0        | 0        | -2       | 0 | 2            | -2           | 0            | $b_{1g} + b_{2u}$                |
| 2C( $p_z$ ) | 2 | 0        | 0        | -2       | 0 | -2           | 2            | 0            | $b_{2g} + b_{1u}$                |

| D <sub>2h</sub>    | s <sub>1H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>1C</sub> | s <sub>2C</sub> | p <sub>x1</sub>  | p <sub>x2</sub>  | p <sub>y1</sub>  | p <sub>y2</sub>  | p <sub>z1</sub>  | p <sub>z2</sub>  |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| E                  | s <sub>1H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>1C</sub> | s <sub>2C</sub> | p <sub>x1</sub>  | p <sub>x2</sub>  | p <sub>y1</sub>  | p <sub>y2</sub>  | p <sub>z1</sub>  | p <sub>z2</sub>  |
| C <sub>2</sub> (z) | s <sub>3H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>1H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>2C</sub> | s <sub>1C</sub> | -p <sub>x2</sub> | -p <sub>x1</sub> | -p <sub>y2</sub> | -p <sub>y1</sub> | p <sub>z2</sub>  | p <sub>z1</sub>  |
| C <sub>2</sub> (y) | s <sub>2H</sub> | s <sub>1H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>2C</sub> | s <sub>1C</sub> | -p <sub>x2</sub> | -p <sub>x1</sub> | p <sub>y2</sub>  | p <sub>y1</sub>  | -p <sub>z2</sub> | -p <sub>z1</sub> |
| C <sub>2</sub> (x) | s <sub>4H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>1H</sub> | s <sub>1C</sub> | s <sub>2C</sub> | p <sub>x1</sub>  | p <sub>x2</sub>  | -p <sub>y1</sub> | -p <sub>y2</sub> | -p <sub>z1</sub> | -p <sub>z2</sub> |
| i                  | s <sub>3H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>1H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>2C</sub> | s <sub>1C</sub> | -p <sub>x2</sub> | -p <sub>x1</sub> | -p <sub>y2</sub> | -p <sub>y1</sub> | -p <sub>z2</sub> | -p <sub>z1</sub> |
| σ(xy)              | s <sub>1H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>1C</sub> | s <sub>2C</sub> | p <sub>x1</sub>  | p <sub>x2</sub>  | p <sub>y1</sub>  | p <sub>y2</sub>  | -p <sub>z1</sub> | -p <sub>z2</sub> |
| σ(xz)              | s <sub>4H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>2H</sub> | s <sub>1H</sub> | s <sub>1C</sub> | s <sub>2C</sub> | p <sub>x1</sub>  | p <sub>x2</sub>  | -p <sub>y1</sub> | -p <sub>y2</sub> | p <sub>z1</sub>  | p <sub>z2</sub>  |
| σ(yz)              | s <sub>2H</sub> | s <sub>1H</sub> | s <sub>4H</sub> | s <sub>3H</sub> | s <sub>2C</sub> | s <sub>1C</sub> | -p <sub>x2</sub> | -p <sub>x1</sub> | p <sub>y2</sub>  | p <sub>y1</sub>  | p <sub>z2</sub>  | p <sub>z1</sub>  |



$A_g \sim s_{1H} + s_{2H} + s_{3H} + s_{4H}$  (στήλες 1-4)  
 $s_{1C} + s_{2C}$  (στήλες 5-6)  
 $p_{x1} - p_{x2}$  (στήλες 7-8)  
 $0$  (στήλες 9-10)  
 $0$  (στήλες 11-12)

$$\Psi_{\Gamma_i} \propto \sum_R \chi_{\Gamma_i}^R \hat{R} \varphi_k$$

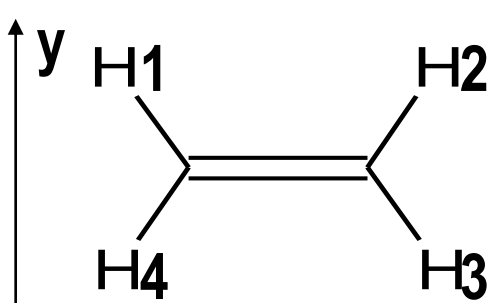
$$\Psi(A_g) = c_1(s_{1H} + s_{2H} + s_{3H} + s_{4H}) + c_2(s_{1C} + s_{2C}) + c_3(p_{x1} - p_{x2})$$

Με κατάλληλους συνδυασμούς των συντελεστών, που προκύπτουν από τη συνθήκη κανονικοποίησης και ελαχιστοποίησης ενέργειας, προκύπτουν 3 μοριακά τροχιακά με συμμετρία  $A_g$





| $\text{D}_{2h}$ | E        | $\text{C}_2(\text{z})$ | $\text{C}_2(\text{y})$ | $\text{C}_2(\text{x})$ | i         | $\sigma(\text{xy})$ | $\sigma(\text{xz})$ | $\sigma(\text{yz})$ |
|-----------------|----------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| H: $s_{1H}$     | $s_{1H}$ | $s_{3H}$               | $s_{2H}$               | $s_{4H}$               | $s_{3H}$  | $s_{1H}$            | $s_{4H}$            | $s_{2H}$            |
| C: $p_{y1}$     | $p_{y1}$ | $-p_{y2}$              | $p_{y2}$               | $-p_{y1}$              | $-p_{y2}$ | $p_{y1}$            | $-p_{y1}$           | $p_{y2}$            |
| $\text{B}_{1g}$ | 1        | 1                      | -1                     | -1                     | 1         | 1                   | -1                  | -1                  |



$$\begin{array}{ll} \text{B}_{1g} \sim s_{1H} - s_{2H} + s_{3H} - s_{4H} & (\text{στήλες 1-4}) \\ 0 & (\text{στήλες 5-6}) \\ 0 & (\text{στήλες 7-8}) \\ p_{y1} - p_{y2} & (\text{στήλες 9-10}) \\ 0 & (\text{στήλες 11-12}) \end{array}$$

$$\Psi(\text{B}_{1g}) = c_5(s_{1H} - s_{2H} + s_{3H} - s_{4H}) + c_6(p_{y1} - p_{y2})$$

- Με την ίδια διαδικασία προσδιορίζουμε και τα υπόλοιπα μοριακά τροχιακά.
- Οι συντελεστές  $c_i$  προσδιορίζονται από την σχέση ορθοκανονικότητας μεταξύ των μοριακών τροχιακών. (2 MO συμμετρίας  $\text{B}_{1g}$ )

$$\langle \Psi(\Gamma_i) | \Psi(\Gamma_j) \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} 1, & \text{όταν } i = j \\ 0, & \text{όταν } i \neq j \end{cases}$$

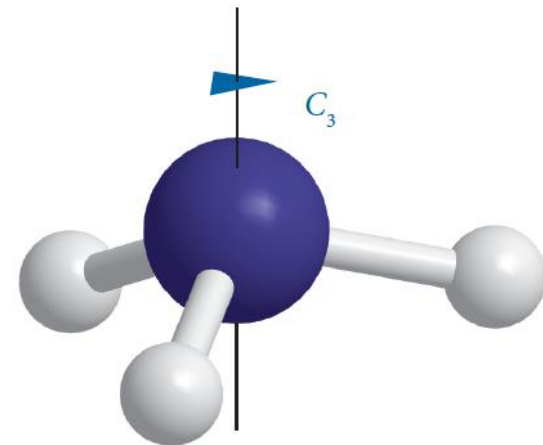


# Μοριακά τροχιακά, NH<sub>3</sub>

| C <sub>3v</sub>                                     | E | 2C <sub>3</sub> | 3σ <sub>v</sub> |                   |                                   |                                 |
|-----------------------------------------------------|---|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| A <sub>1</sub>                                      | 1 | 1               | 1               | z                 |                                   | z <sup>2</sup>                  |
| A <sub>2</sub>                                      | 1 | 1               | -1              |                   | R <sub>z</sub>                    |                                 |
| E                                                   | 2 | -1              | 0               | (x,y)             | (R <sub>x</sub> ,R <sub>y</sub> ) | x <sup>2</sup> — y <sup>2</sup> |
| N(2s)                                               | 1 | 1               | 1               | A <sub>1</sub>    |                                   |                                 |
| N(2p <sub>x,y,z</sub> )                             | 3 | 0               | 1               | A <sub>1</sub> +E |                                   |                                 |
| (H <sub>A</sub> , H <sub>B</sub> , H <sub>C</sub> ) | 3 | 0               | 1               | A <sub>1</sub> +E |                                   |                                 |

7 ατομικά τροχιακά (8 e), 7 μοριακά τροχιακά

$$\Gamma_{\text{MO}} = 3A_1 + 2E$$



(α)



# Μοριακά τροχιακά, NH<sub>3</sub>

| C <sub>3v</sub>                                     | E | 2C <sub>3</sub> | 3σ <sub>v</sub> |                   |                                   |                                 |
|-----------------------------------------------------|---|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| A <sub>1</sub>                                      | 1 | 1               | 1               | z                 |                                   | z <sup>2</sup>                  |
| A <sub>2</sub>                                      | 1 | 1               | -1              |                   | R <sub>z</sub>                    |                                 |
| E                                                   | 2 | -1              | 0               | (x,y)             | (R <sub>x</sub> ,R <sub>y</sub> ) | x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> |
| N(2s)                                               | 1 | 1               | 1               | A <sub>1</sub>    |                                   |                                 |
| N(2p <sub>x,y,z</sub> )                             | 3 | 0               | 1               | A <sub>1</sub> +E |                                   |                                 |
| (H <sub>A</sub> , H <sub>B</sub> , H <sub>C</sub> ) | 3 | 0               | 1               | A <sub>1</sub> +E |                                   |                                 |

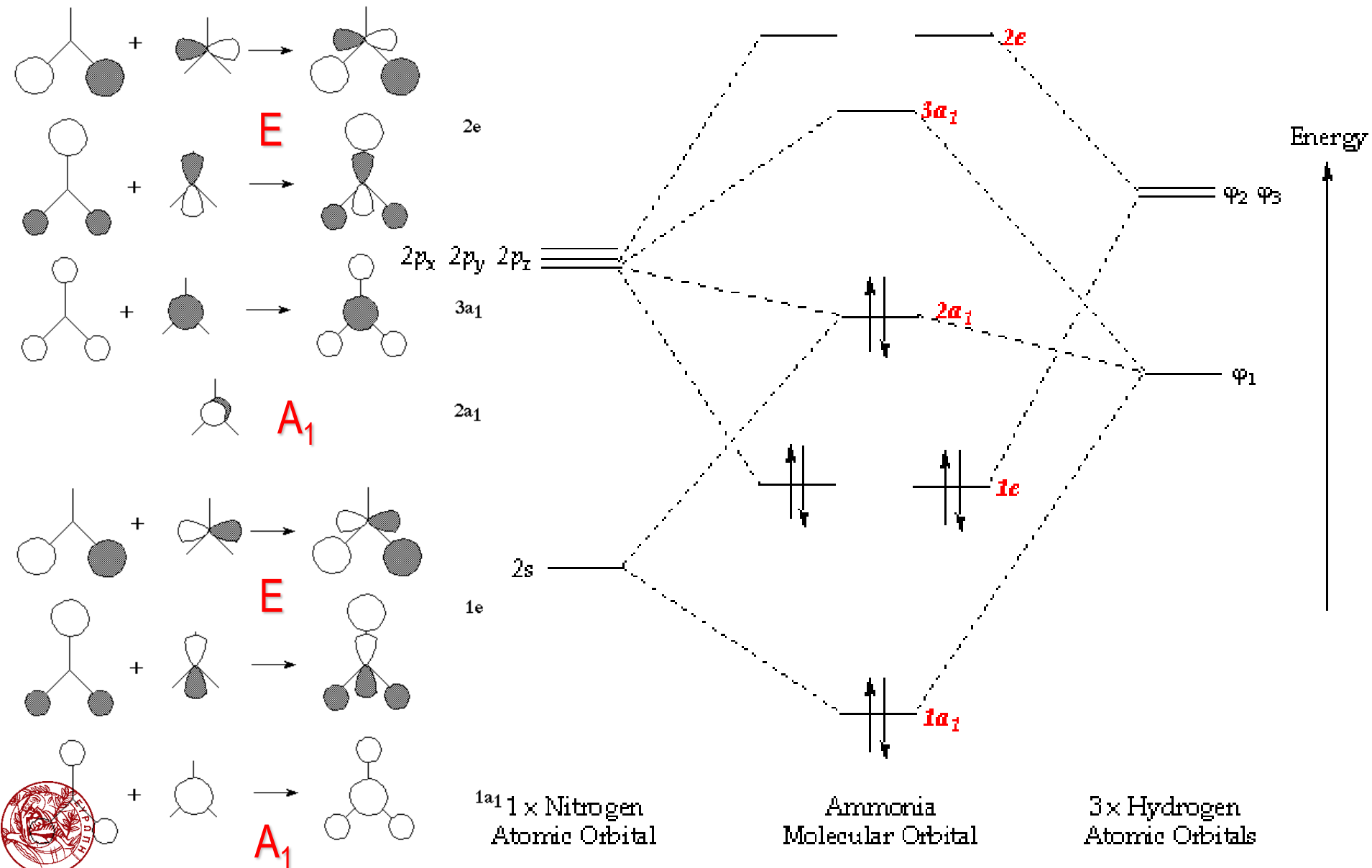
$$\Psi(A_1) = c_1[\varphi(H_A 1s) + \varphi(H_B 1s) + \varphi(H_C 1s)] + c_2 \varphi(N 2s) + c_3 \varphi(N 2p_z)$$

$$\Psi(E) = c_4\{g(\varphi(H_A 1s), \varphi(H_B 1s), \varphi(H_C 1s))\} + c_5 f(N, \varphi(N 2p_x), \varphi(N 2p_y))\}$$

Λόγω της συμμετρίας E (δισδιάστατη ΜΑΠ), για κάθε σετ τροχιακών, δηλ αφενός τα 1s στα άτομα H και αφετέρου τα 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, στο άτομο του N, προκύπτουν δύο γραμμικοί συνδυασμοί, που υποδεικνύονται γραφικά στο διάγραμμα μοριακών τροχιακών που ακολουθεί. (Βλ. ΑτΦΧ, Κεφ. 10Γ.2, σελ 412, ΑτΦΧ-2014, Κεφ. 11.5(γ), σελ. 481).



# Μοριακά τροχιακά, $\text{NH}_3$



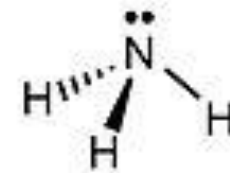
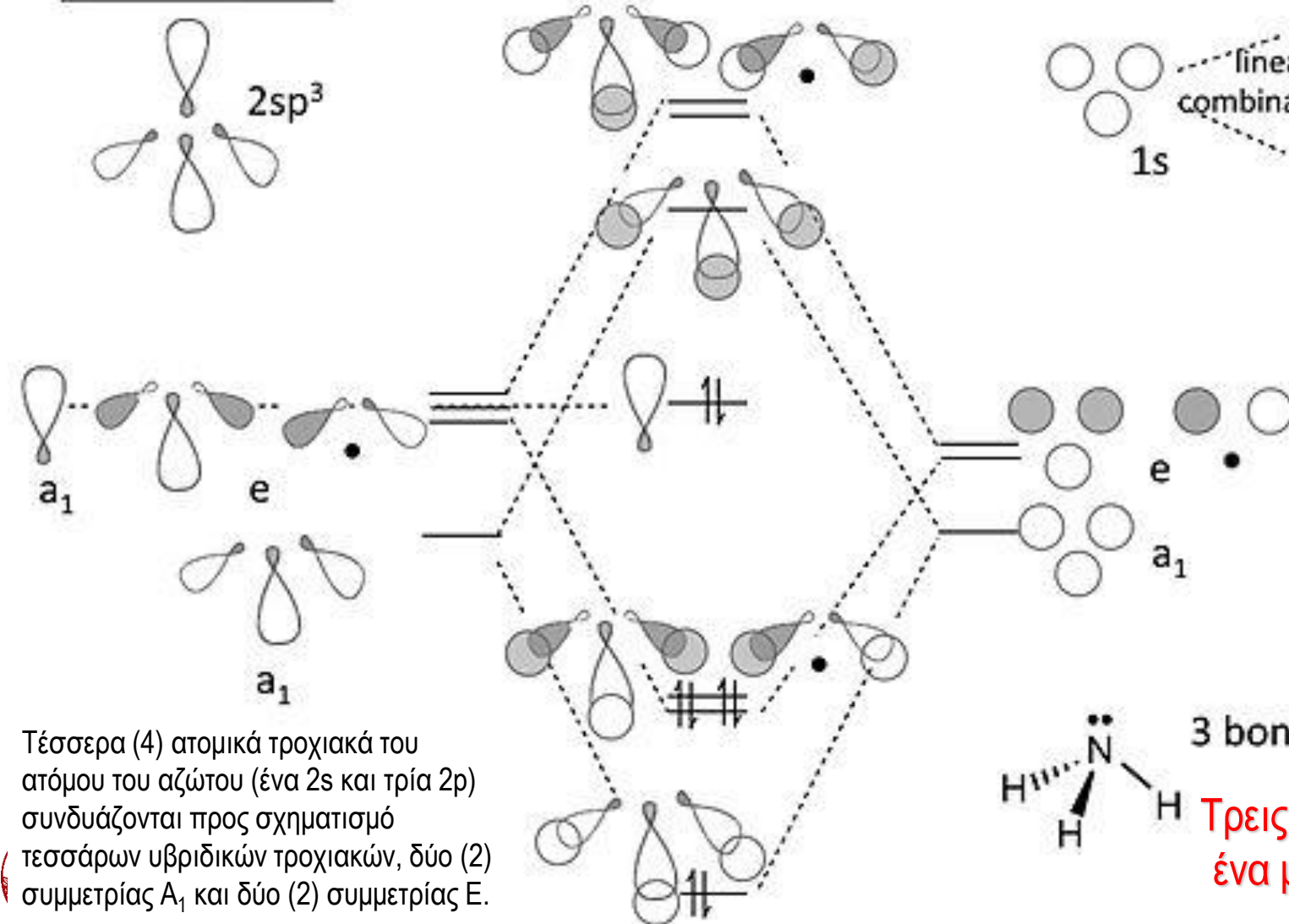
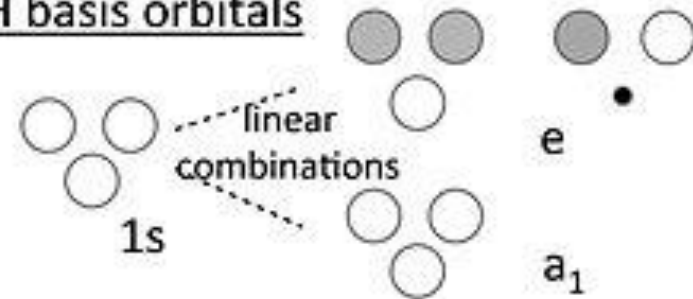
# Μοριακά τροχιακά, $\text{NH}_3$ – Υβριδισμός

## Υβριδισμός $sp^3$ στο N

N basis orbitals



H basis orbitals



3 bonds, 1 lone pair

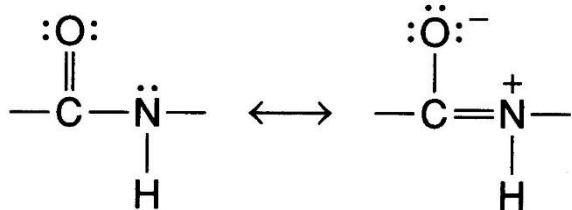
Τρεις δεσμοί N-H και  
ένα μονήρες ζεύγος

Τέσσερα (4) ατομικά τροχιακά του  
ατόμου του αζώτου (ένα  $2s$  και τρία  $2p$ )  
συνδυάζονται προς σχηματισμό  
τεσσάρων υβριδικών τροχιακών, δύο (2)  
συμμετρίας  $A_1$  και δύο (2) συμμετρίας  $E$ .

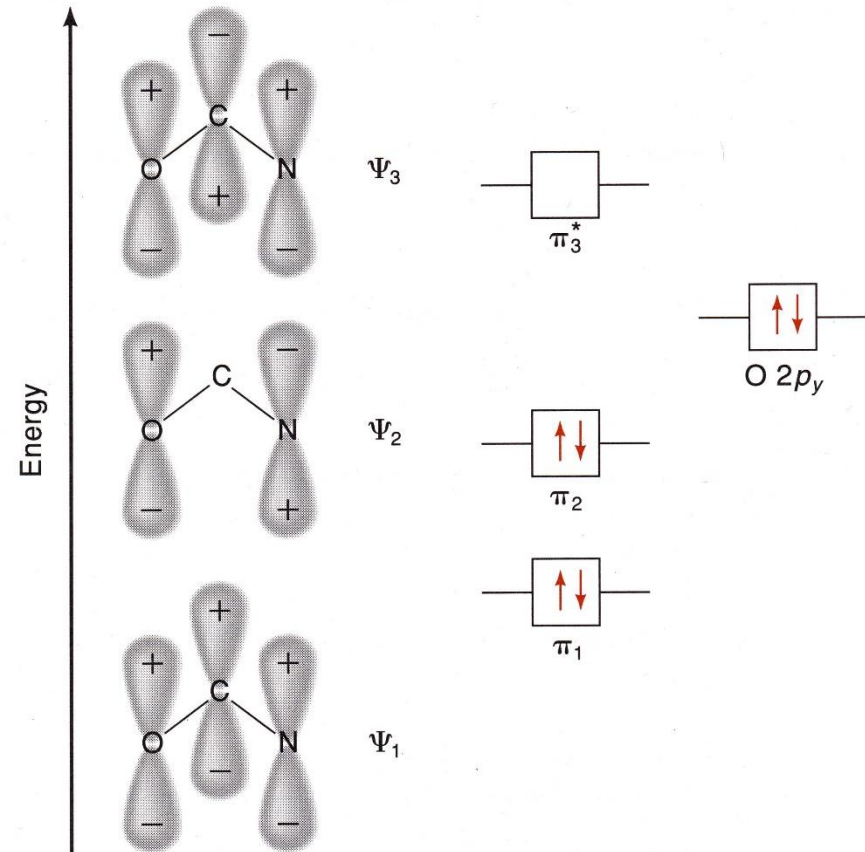
# Μοριακά τροχιακά – πεπτιδικός δεσμός

Σύμφωνα με τους κανόνες Lewis ο πεπτιδικός δεσμός παρουσιάζει διπλό δεσμό C=O και απλό δεσμό C-N.

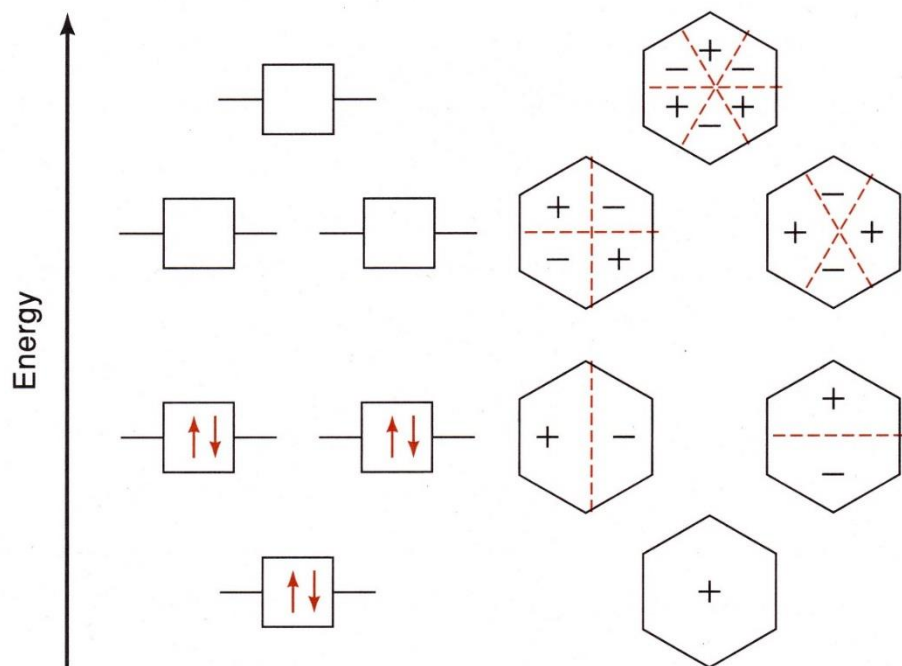
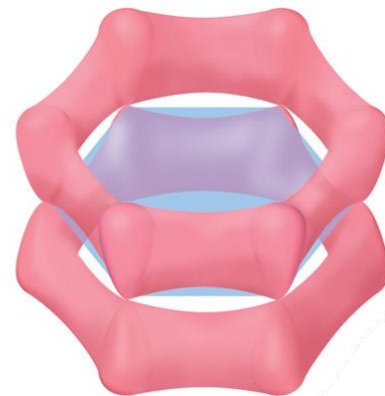
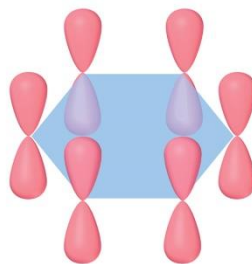
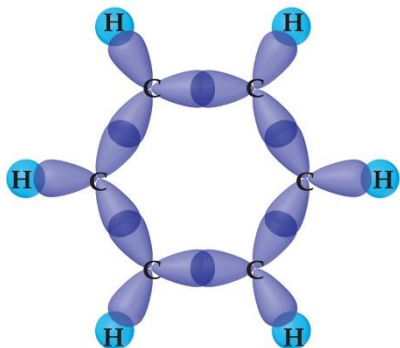
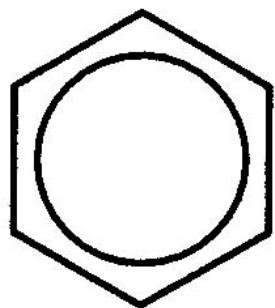
Θεωρώντας δομές συντονισμού, εμφανίζεται η πιθανότητα ύπαρξης διπλού δεσμού C=N. Ο συνδυασμός αυτών των 2 δομών οδηγεί στην επίπεδη γεωμετρία του πεπτιδικού δεσμού.



Στη θεωρία μοριακών τροχιακών, λαμβάνοντας υπόψη τα 3 ατομικά τροχιακά  $p_z$  για τα άτομα C, N, O, προκύπτουν 3 μοριακά τροχιακά, δεσμικό  $\pi_1$  (που υποδεικνύει την επίπεδη γεωμετρία), μη δεσμικό  $\pi$  (ή  $\pi_2$ ) και αντιδεσμικό  $\pi_3^*$ .



# Μοριακά τροχιακά – βενζόλιο (συντονισμός)



Ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του βενζολίου που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά  $2p_z$  των 6 ατόμων άνθρακα. Ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων σε όλο τον εξαγωνικό σκελετό ερμηνεύει το γεγονός ότι όλοι οι δεσμοί στο βενζόλιο είναι όμοιοι και κατά συνέπεια η δομή του δακτυλίου είναι ένα κανονικό εξάγωνο.



# Μοριακά τροχιακά – βενζόλιο (συντονισμός)

Τα π μοριακά τροχιακά του βενζολίου προκύπτουν μέσω γραμμικών συνδυασμών των ατομικών τροχιακών  $2p_z$  των έξι (6) ατόμων C.

Οι γραμμικοί συνδυασμοί παράγονται με βάση τη συμμετρία ( $D_{6h}$ ).

$$\Psi_{\pi}(B_{2g}) = -\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6$$

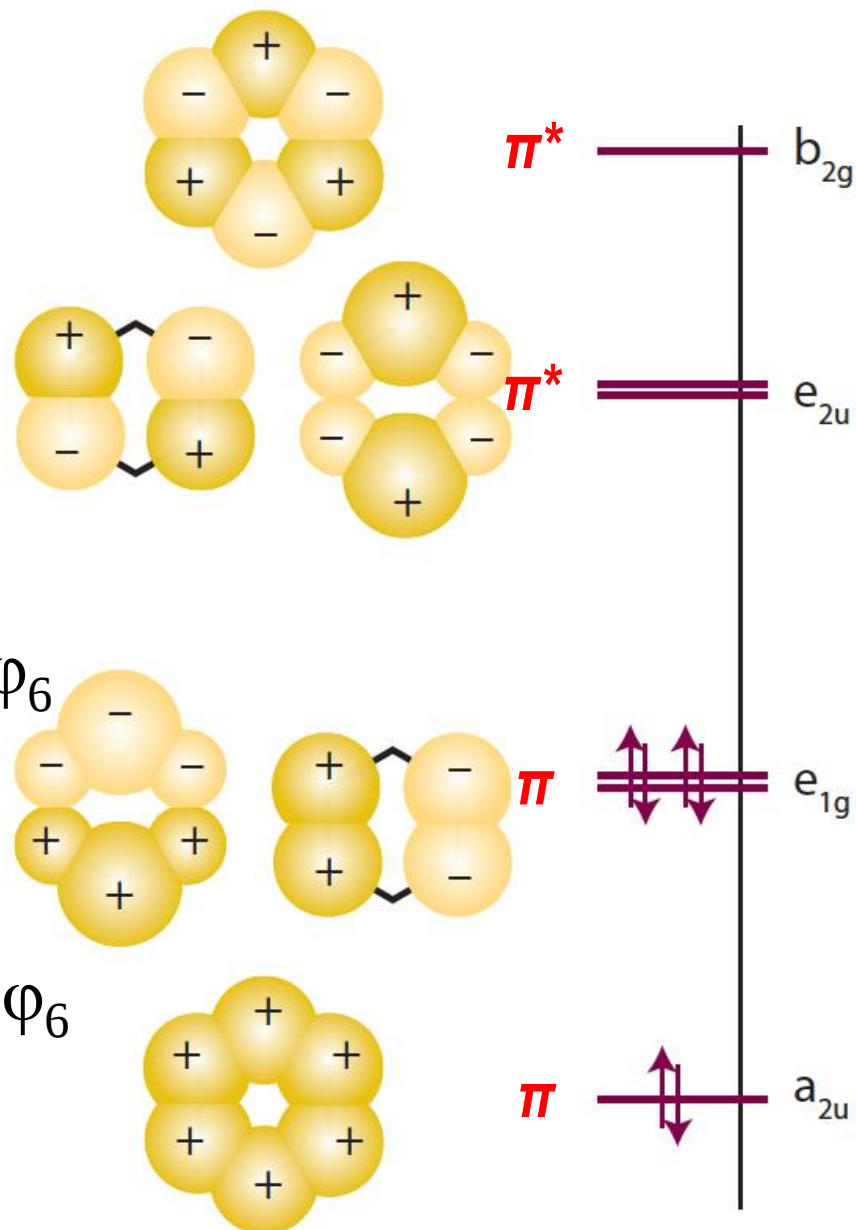
$$\Psi_{\pi}(E_{2u}) = -\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6$$

$$\Psi_{\pi}(E_{2u}) = 2^{1/2}\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2^{1/2}\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6$$

$$\Psi_{\pi}(E_{1g}) = \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6$$

$$\Psi_{\pi}(E_{1g}) = 2^{1/2}\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2^{1/2}\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6$$

$$\Psi_{\pi}(A_{2u}) = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6$$



## Ενεργειακά επίπεδα (Φασματοσκοπικοί όροι)

Ηλεκτρ. διάταξη  $\rightarrow$  Φασμ. Όροι  $\rightarrow$  Ενεργ. Επίπεδα  $\rightarrow$  Ενεργ. καταστάσεις

### Φασματοσκοπικοί όροι

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

$\Lambda$  : Ολική τροχιακή στροφορμή κατά μήκος μοριακού άξονα

|           |          |       |          |        |
|-----------|----------|-------|----------|--------|
| $\Lambda$ | 0        | 1     | 2        | 3      |
|           | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ | $\Phi$ |

$\Sigma$  : Ολικό spin ( $2\Sigma+1$  : πολλαπλότητα spin)

$g/u$  : Ισοτιμία κυματοσυνάρτησης (συμμετρία μοριακού τροχιακού ως προς κέντρο)

$+/-$  : Συμμετρία ως προς επίπεδο που περιέχει το μοριακό άξονα



# Διατομικά μόρια

## Ενεργειακά επίπεδα (Φασματοσκοπικοί όροι)

### Στροφορμή

Η διεύθυνση του δεσμού στα γραμμικά μόρια αποτελεί και άξονα κβάντωσης της κάθε μορφής στροφορμής του μορίου (τροχιακής, περιστροφικής και spin)

### Τροχιακή Στροφορμή

Η προβολή της τροχιακής στροφορμής ( $L$ ) στον άξονα του δεσμού συμβολίζεται με το γράμμα  $\Lambda$  και λαμβάνει 2 τιμές,  $+\Lambda$  και  $-\Lambda$ .

| $\Lambda$            | 0        | 1     | 2        |
|----------------------|----------|-------|----------|
| Φασματοσκοπικός όρος | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ |

### Στροφορμή Spin

Η προβολή του συνολικού spin ( $S$ ) στον άξονα του δεσμού συμβολίζεται με το γράμμα  $\Sigma$ , και λαμβάνει τιμές από  $S \dots -S$ .



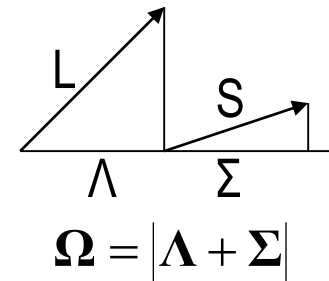
# Διατομικά μόρια

## Ενεργειακά επίπεδα (Φασματοσκοπικοί όροι)

### Στροφορμή

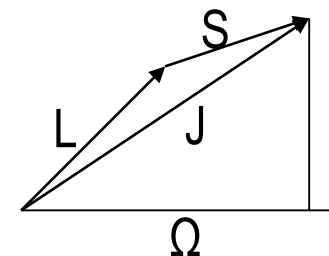
#### Hund's case (a)

Όταν υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ της τροχιακής στροφορμής και του spin με τον άξονα του δεσμού



#### Hund's case (c)

Όταν υπάρχει ισχυρή σύζευξη τροχιάς και spin τότε έχουμε πρώτα σύζευξη μεταξύ τους και στην συνέχεια προβολή της συνολικής στροφορμής στο άξονα του μορίου



$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

- Οι δύο περιπτώσεις Hund ομοιάζουν με τις διαδικασίες προσδιορισμού φασματοσκοπικών όρων για τα άτομα δηλ. σύζευξης LS (Russel-Saunders) και jj αντίστοιχα.
- Όταν δύο άτομα ενώνονται για να σχηματίσουν ένα δεσμό, η στροφορμή του μορίου (spin και τροχιάς) ως προς τον δεσμό πρέπει να είναι ίση με το άθροισμα των στροφορμών των δύο ατόμων (spin και τροχιάς).



# Προσδιορισμός ενεργειακών καταστάσεων

Οι ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες προσδιορίζονται με βάση την ομάδα συμμετρίας σημείου που ανήκει το μόριο

1. Πλήρως συμπληρωμένα μοριακά τροχιακά :  $\Sigma_g^+$  ( $D_{\infty h}$ )  $\Sigma^+$  ( $C_{\infty v}$ )
2. Για μη πλήρως κατειλημμένα μοριακά τροχιακά οι φασματοσκοπικοί όροι των ηλεκτρονιακών καταστάσεων προκύπτουν από τα ευθέα γινόμενα\* των ΜΑΠ στις οποίες αντιστοιχούν αυτά τα τροχιακά

$$\Gamma(\Psi_{MO}) = \prod_i \Gamma_i(\psi_i) = \Gamma_1(\psi_1) \otimes \Gamma_2(\psi_2) \otimes \dots$$

- \* Τα ευθέα γινόμενα των ΜΑΠ υπολογίζονται με βάση τους πίνακες χαρακτήρων ή λαμβάνονται από τους πίνακες των ευθέων γινομένων. Ο ακόλουθος πίνακας αφορά στις  $D_{\infty h}$  και  $C_{\infty v}$ .

|            | $\Sigma^+$ | $\Sigma^-$ | $\Pi$                            | $\Delta$                         | ... |
|------------|------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|-----|
| $\Sigma^+$ | $\Sigma^+$ | $\Sigma^-$ | $\Pi$                            | $\Delta$                         | ... |
| $\Sigma^-$ |            | $\Sigma^+$ | $\Pi$                            | $\Delta$                         | ... |
| $\Pi$      |            |            | $\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$ | $\Pi + \Phi$                     | ... |
| $\Delta$   |            |            |                                  | $\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Gamma$ | ... |
| ...        |            |            |                                  |                                  | ... |



# Διατομικά μόρια

## Ενεργειακά επίπεδα (Φασματοσκοπικοί όροι)

### Φασματοσκοπικοί όροι – e σε διαφορετικά τροχιακά

Για ηλεκτρόνια σε διαφορετικά (μη εκφυλισμένα) μοριακά τροχιακά οι φασματοσκοπικοί όροι των ηλεκτρονικών καταστάσεων προκύπτουν από τα ευθέα γινόμενα μεταξύ των ΜΑΠ των ηλεκτρονίων σθένους.

Π.χ. 1e  $(\pi_g)^1 \rightarrow {}^2\Pi_g,$

$(\sigma_g^+)^1 \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$

$(\sigma_g^+)^1(\pi_g)^1 \rightarrow {}^1\Pi_g, {}^3\Pi_g$

2e

$(\pi_u)^1(\pi_g)^1 \rightarrow {}^1\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u, {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_u^-, {}^3\Delta_u$

$$g \otimes g = g$$

$$g \otimes u = u$$

$$u \otimes u = g$$

$$+ \otimes + = +$$

$$+ \otimes - = -$$

$$- \otimes - = +$$

spin

$$s \otimes s / d / t = s / d / t$$

$$d \otimes d = s + t$$

$$d \otimes t = d + q$$

$$t \otimes t = s + t + q$$

$$2S+1$$

$$s=1$$

$$d=2$$

$$t=3$$

$$q=4$$

$$q=5$$

singlet

doublet

triplet

quartet

quintet

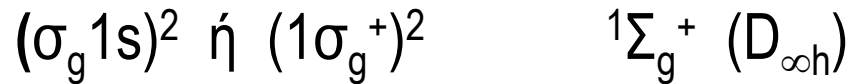
- Η ενεργειακή κατάταξη των ηλεκτρονικών καταστάσεων απαιτεί μέτρηση ή τουλάχιστον υπολογισμό της ενέργειας.
- Εμπειρικά, όπως και στην περίπτωση των ατόμων ισχύει ο 1<sup>ος</sup> κανόνας του Hund, και για ηλεκτρονικές καταστάσεις με την ίδια τροχιακή στροφορμή, η κατάσταση με την μεγαλύτερη πολλαπλότητα θα είναι χαμηλότερη σε ενέργεια.

Π.χ.  ${}^1\Pi_g > {}^3\Pi_g, {}^1\Sigma_u^+ > {}^3\Sigma_u^+$



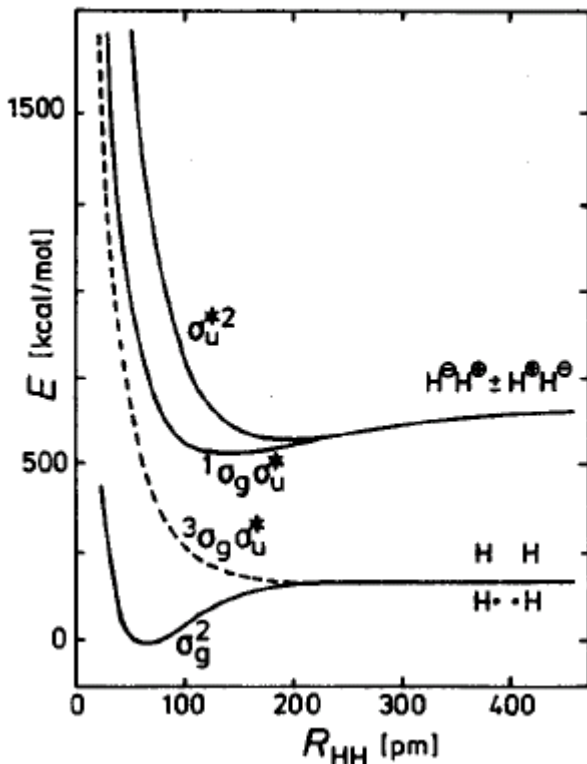
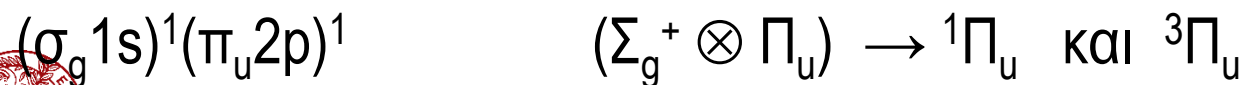
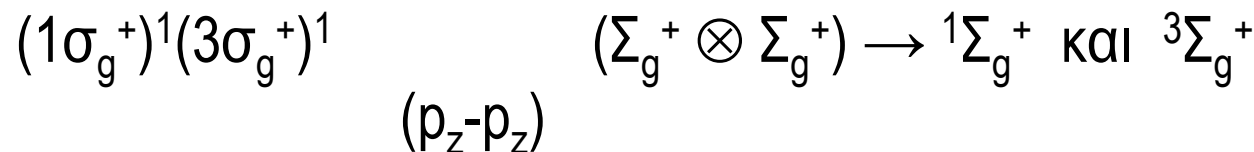
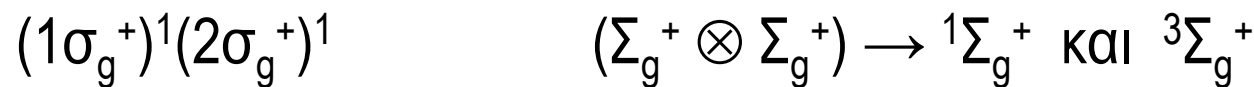
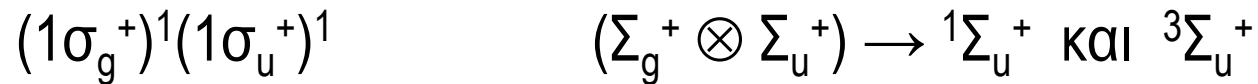
# Ενεργειακές καταστάσεις H<sub>2</sub>

# Θεμελιώδης



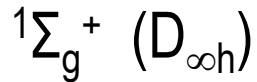
$$\Psi_{\text{H}_2}((1\sigma_g^+)^2) = 2^{-1/2}(1\sigma_g^+(1)1\sigma_g^+(2))[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] = 2^{-1/2}\begin{vmatrix}\psi_{1\sigma}^\alpha(1) & \psi_{1\sigma}^\beta(1) \\ \psi_{1\sigma}^\alpha(2) & \psi_{1\sigma}^\beta(2)\end{vmatrix}$$

## Διεγερμένες



# Ενεργειακές καταστάσεις H<sub>2</sub>

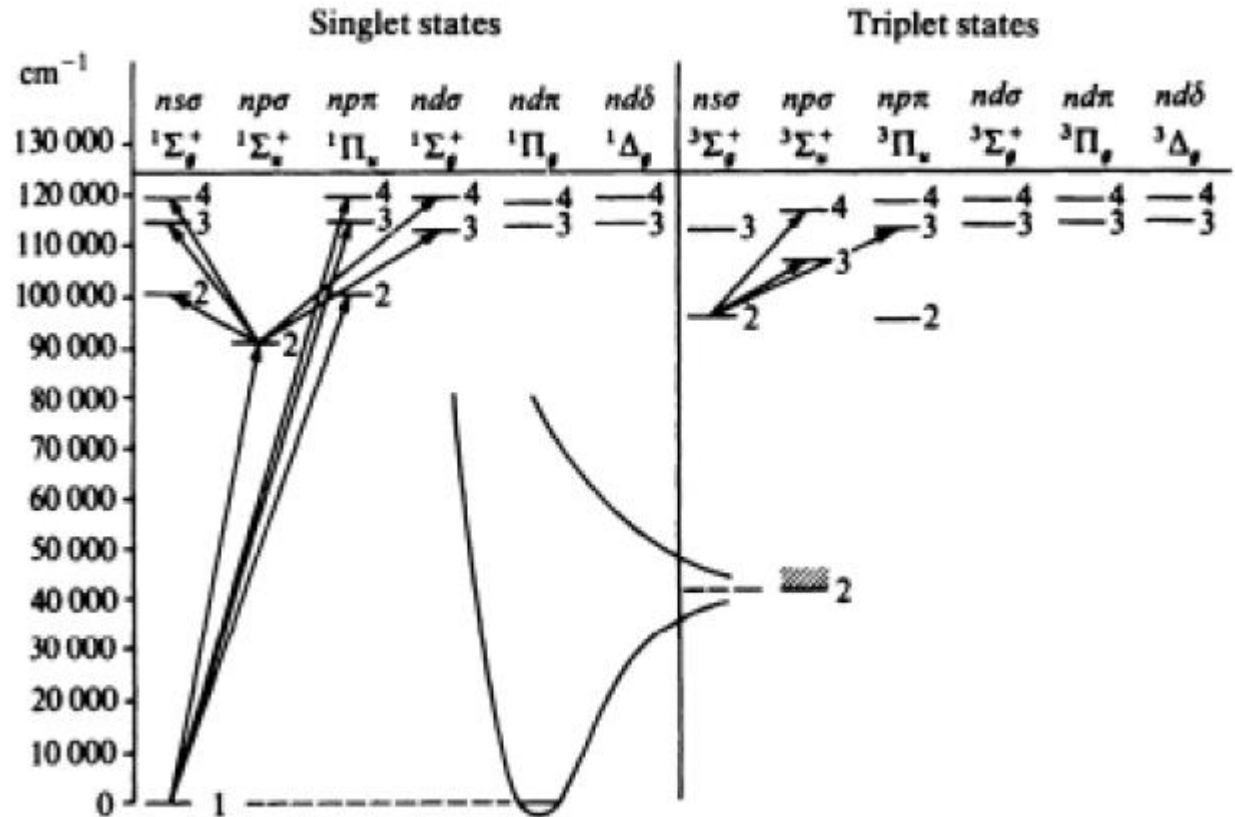
## Θεμελιώδης



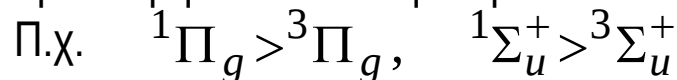
## Διεγερμένες



.....



- Η ενεργειακή κατάταξη των ηλεκτρονικών καταστάσεων απαιτεί μέτρηση ή τουλάχιστον υπολογισμό της ενέργειας.
- Κανόνας Hund : μεταξύ ηλεκτρονικών καταστάσεων με την ίδια τροχιακή στροφορμή, η κατάσταση με την μεγαλύτερη πολλαπλότητα spin θα είναι χαμηλότερη σε ενέργεια.



## Ενεργειακά επίπεδα (Φασματοσκοπικοί όροι)

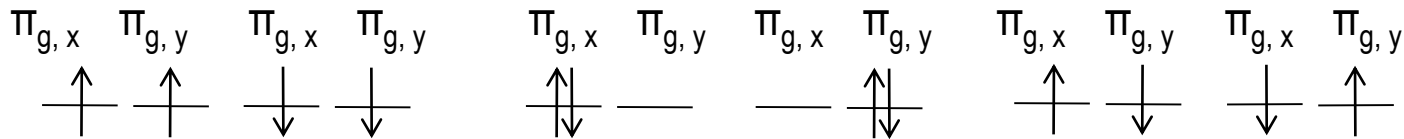
### Φασματοσκοπικοί όροι – Παραδείγματα

|                                          |                                                                                                                   |                                       |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Li}_2$                            | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$                                                               | $1\Sigma_g^+$                         |
| $\text{Li}_2^+, \text{Li}_2^*$           | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^1 (\pi_u 2p)^1$                                                  |                                       |
| $\text{B}_2$                             | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^1 (\pi_u 2p)^2 (\sigma_g 2p)^1$ !!!            | $1\Sigma_g^+, 3\Sigma_g^+$            |
| $\text{C}_2$                             | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$                                | $1\Sigma_g^+$                         |
| $\text{C}_2^+,$                          |                                                                                                                   |                                       |
| $\text{N}_2$                             | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$                | $1\Sigma_g^+$                         |
| $\text{N}_2^+, \text{N}_2^*$             |                                                                                                                   |                                       |
| $\text{O}_2$                             | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$ | $3\Sigma_g^-, 1\Delta_g, 1\Sigma_g^+$ |
| $\text{O}_2^*$                           |                                                                                                                   |                                       |
| $\text{F}_2$                             | $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4$ | $1\Sigma_g^+$                         |
| $\text{F}_2^+ \text{ και } \text{O}_2^-$ |                                                                                                                   |                                       |

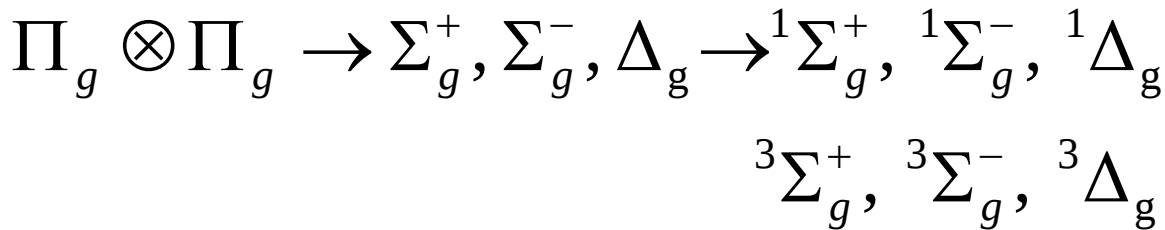


# Ενεργειακές καταστάσεις O<sub>2</sub>

## Φασματοσκοπικοί όροι – e σε εκφυλισμένα τροχιακά



6 καταστάσεις



16 καταστάσεις  
?????

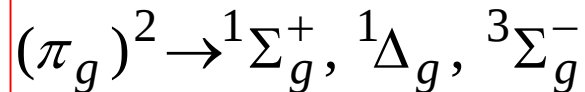
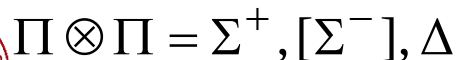
### ΠΡΟΣΟΧΗ !!!

Στον προσδιορισμό των φασματοσκοπικών όρων των ηλεκτρονιακών καταστάσεων λαμβάνουμε υπόψη και την **αρχή του Pauli**.

Η συνολική κυματοσυνάρτηση (ηλεκτρονική και spin) πρέπει να είναι αντισυμμετρική ως προς την ανταλλαγή θέσεων (συντεταγμένων) μεταξύ δύο ηλεκτρονίων.

Στους πίνακες ευθέων γινομένων, οι ΜΑΠ που εμφανίζονται με αγκύλες [ ] είναι **αντισυμμετρικές**.

Στην περίπτωση του O<sub>2</sub> έχουμε :



6 καταστάσεις

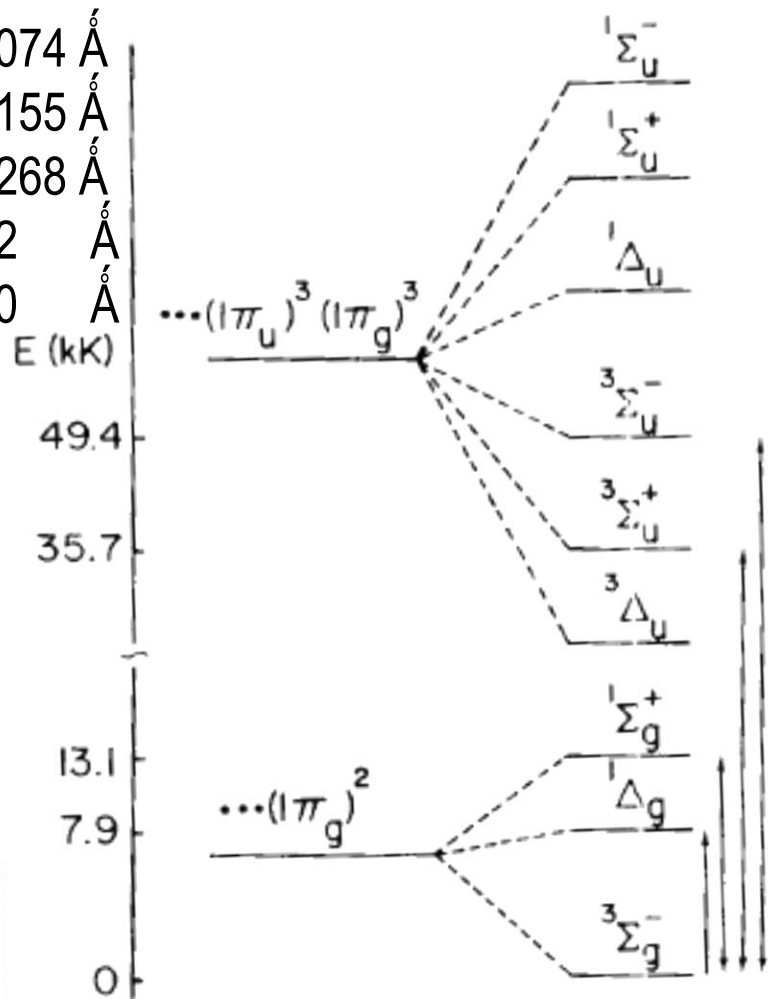
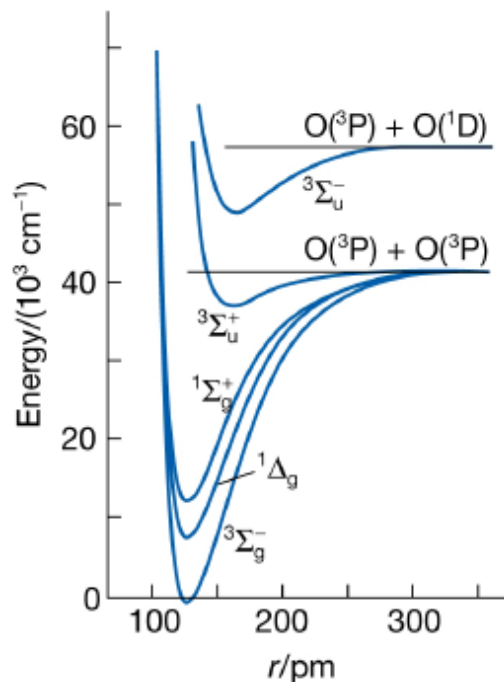


# Ενεργειακές καταστάσεις O<sub>2</sub>

| Κατάσταση      | Ηλεκτρονική διάταξη  | Ενέργεια στάθμης $u = 0$ | $\tilde{\nu}_e$       | $r_e$    |
|----------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|----------|
| $^3\Sigma_g^-$ | $(\pi_u)^4(\pi_g)^2$ | 0 cm <sup>-1</sup>       | 1580 cm <sup>-1</sup> | 1.2074 Å |
| $^1\Delta_g$   | $(\pi_u)^4(\pi_g)^2$ | 7882,39 cm <sup>-1</sup> | 1509 cm <sup>-1</sup> | 1.2155 Å |
| $^1\Sigma_g^+$ | $(\pi_u)^4(\pi_g)^2$ | 13120,9 cm <sup>-1</sup> | 1433 cm <sup>-1</sup> | 1.2268 Å |
| $^3\Sigma_u^+$ | $(\pi_u)^3(\pi_g)^3$ | 35713 cm <sup>-1</sup>   | 819 cm <sup>-1</sup>  | 1.42 Å   |
| $^3\Sigma_u^-$ | $(\pi_u)^3(\pi_g)^3$ | 49363 cm <sup>-1</sup>   | 700 cm <sup>-1</sup>  | 1.60 Å   |

Κάθε ηλεκτρονική κατάσταση στο O<sub>2</sub> (π.χ.  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g^+$ , ...) είναι σαν ένα «διαφορετικό» μόριο και χαρακτηρίζεται επιπροσθέτως από τη δυναμική ενέργεια Morse, η οποία παρέχει πληροφορίες για το μήκος του δεσμού ( $R_e$ ), τη συχνότητα ταλάντωσης, την αναρμονικότητα και τη σταθερότητα του μορίου (μέσω της ενέργειας διάσπασης,  $D_0$ ).

P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

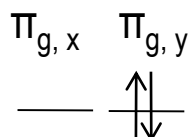
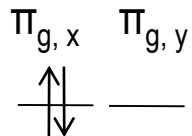
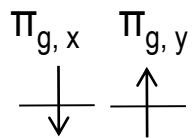
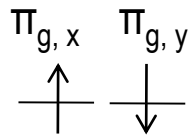
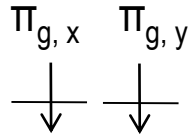
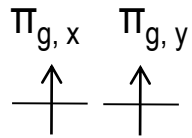


D.C. Harris, M.D. Bertolucci, *'Symmetry and Spectroscopy' 1978)*



# Ενεργειακές καταστάσεις O<sub>2</sub>

Κυματοσυναρτήσεις που προκύπτουν από τη διάταξη ...( $\pi_{gx}, \pi_{gy}$ )<sup>2</sup>



$3\Sigma_g^-$

$$\Psi(3\Sigma_g^-) = 2^{-1/2}[\pi_{g,x}(1)\pi_{g,y}(2) - \pi_{g,x}(2)\pi_{g,y}(1)] \cdot 2^{-1/2} \begin{array}{c} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array}$$

$1\Sigma_g^+$

$$\Psi(1\Sigma_g^+) = 2^{-1/2}[\pi_{g,x}(1)\pi_{g,y}(2) + \pi_{g,x}(2)\pi_{g,y}(1)] \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$1\Delta_g$

$$\Psi(1\Delta_{g,x}) = \pi_{g,x}(1)\pi_{g,x}(2) \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi(1\Delta_{g,y}) = \pi_{g,y}(1)\pi_{g,y}(2) \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$



# Διατομικά μόρια – Κανόνες επιλογής

## Φασματοσκοπικοί όροι

$$2S+1 \Lambda_{g/u}^{+/-}$$

$\Lambda$  : Ολική τροχιακή στροφορμή κατά μήκος μοριακού άξονα

|           |          |       |          |        |
|-----------|----------|-------|----------|--------|
| $\Lambda$ | 0        | 1     | 2        | 3      |
|           | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ | $\Phi$ |

$S$  : Ολικό spin ( $2S+1$  : πολλαπλότητα spin)

$g/u$  : Ισοτιμία κυματοσυνάρτησης (συμμετρία μοριακού τροχιακού ως προς κέντρο)

$+/-$  : Συμμετρία ως προς επίπεδο που περιέχει το μοριακό άξονα

## Κανόνες επιλογής

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad \Sigma - \Sigma, \Pi - \Sigma, \Delta - \Pi$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{ισχύει λιγότερο καθώς το } Z \text{ αυξάνει})$$

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

$$+ \leftrightarrow + \quad - \leftrightarrow - \quad (+ \leftrightarrow - : \text{απαγ.}) \quad \Sigma^+ - \Sigma^+, \Sigma^- - \Sigma^-$$

$$g \leftrightarrow u \quad (g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u : \text{απαγ.})$$



# Κανόνες επιλογής ηλεκτρονιακών μεταβάσεων

Θεωρούμε ηλεκτρονικές μεταβάσεις με δονητική υφή (ηλεκτροδονητικές μεταβάσεις)

Υποθέτουμε πάλι ότι το μόριο συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικό δίπολο

Η διπολική ροπή έχει δύο ανεξάρτητους όρους, την διπολική ροπή των πυρήνων του μορίου ( $\mu_N$ ) και αυτήν των ηλεκτρονίων ( $\mu_e$ )

$$\begin{aligned} \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu} | e''v''s'' \rangle &= \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu}_N + \boldsymbol{\mu}_e | e''v''s'' \rangle \\ &= \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu}_N | e''v''s'' \rangle + \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu}_e | e''v''s'' \rangle \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu} | e''v''s'' \rangle &= \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu}_N + \boldsymbol{\mu}_e | e''v''s'' \rangle \\ &= \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu}_N | e''v''s'' \rangle + \langle e'v's' | \boldsymbol{\mu}_e | e''v''s'' \rangle \right\} \begin{array}{l} \text{Προσέγγιση Born} \\ \text{Oppenheimer} \end{array}$$

$\langle e' || e'' \rangle = 0$  Λόγω  
Ορθοκανονικότητας

$$\approx \langle v' | \boldsymbol{\mu}_N | v'' \rangle \langle e' | e'' \rangle \langle s' | s'' \rangle + \langle e' | \boldsymbol{\mu}_e | e'' \rangle \langle v' | v'' \rangle \langle s' | s'' \rangle$$

$$= \underbrace{\langle e' | \boldsymbol{\mu}_e | e'' \rangle}_{\text{παράγοντας Franck-Condon}} \underbrace{\langle v' | v'' \rangle}_{\text{Franck-Condon}} \underbrace{\langle s' | s'' \rangle}_{\Delta S = 0, \Delta \Sigma = 0}$$

παράγοντας  
Franck-Condon

$$\Delta S = 0, \Delta \Sigma = 0$$

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

$$g \leftrightarrow u$$

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$$

$$A_g \in \Gamma(e') \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes \Gamma(e'')$$

Π.χ. Επιτρεπτές:  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi, ^3\Pi \rightarrow ^3\Delta, ^1\Delta \rightarrow ^1\Delta, ^1\Delta_u \rightarrow ^1\Delta_g$

Π.χ. Απαγορευμένες  $^1\Sigma \nrightarrow ^3\Pi, ^1\Sigma \nrightarrow ^1\Delta, ^3\Sigma \nrightarrow ^1\Sigma, ^1\Sigma_g \nrightarrow ^1\Sigma_g$



# Κανόνες επιλογής ηλεκτρονιακών μεταβάσεων

Μοριακή κυματοσυνάρτηση Born Oppenheimer  
βάσει των ηλεκτρονιακών, δονητικών και spin  
συντεταγμένων (βαθμών ελευθερίας).  
Για απλούστευση έχει παραληφθεί η περιστροφική  
συνιστώσα  $\mathbf{Y}_{\Omega, \mathbf{M}\Omega}$ .

$$\Psi_{e'v's'} = \psi_{e'} \chi_{v'} \xi_{s'}$$

$$d\tau = d\tau_e d\tau_v d\tau_s$$

$$\mu_{J'J''} = \int \Psi_{e'v's'}^* \hat{\mu} \Psi_{e''v''s''} d\tau = \int \Psi_{e'v's'}^* (\hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N) \Psi_{e''v''s''} d\tau$$

$$\int \Psi_{e'v's'}^* (\hat{\mu}_N) \Psi_{e''v''s''} d\tau = \int \cancel{\psi_{e'}^* \psi_{e''}}_{=0} d\tau_e \int \chi_{v'}^* \hat{\mu}_N \chi_{v''} d\tau_v \int \xi_{s'}^* \xi_{s''} d\tau_s$$

$$\int \Psi_{e'v's'}^* (\hat{\mu}_e) \Psi_{e''v''s''} d\tau = \int \psi_{e'}^* \hat{\mu}_e \psi_{e''} d\tau_e \int \chi_{v'}^* \chi_{v''} d\tau_v \int \xi_{s'}^* \xi_{s''} d\tau_s$$

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

$$g \leftrightarrow u$$

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$$

$$A_g \in \Gamma(e') \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes \Gamma(e'')$$

παράγοντας  
Franck-Condon

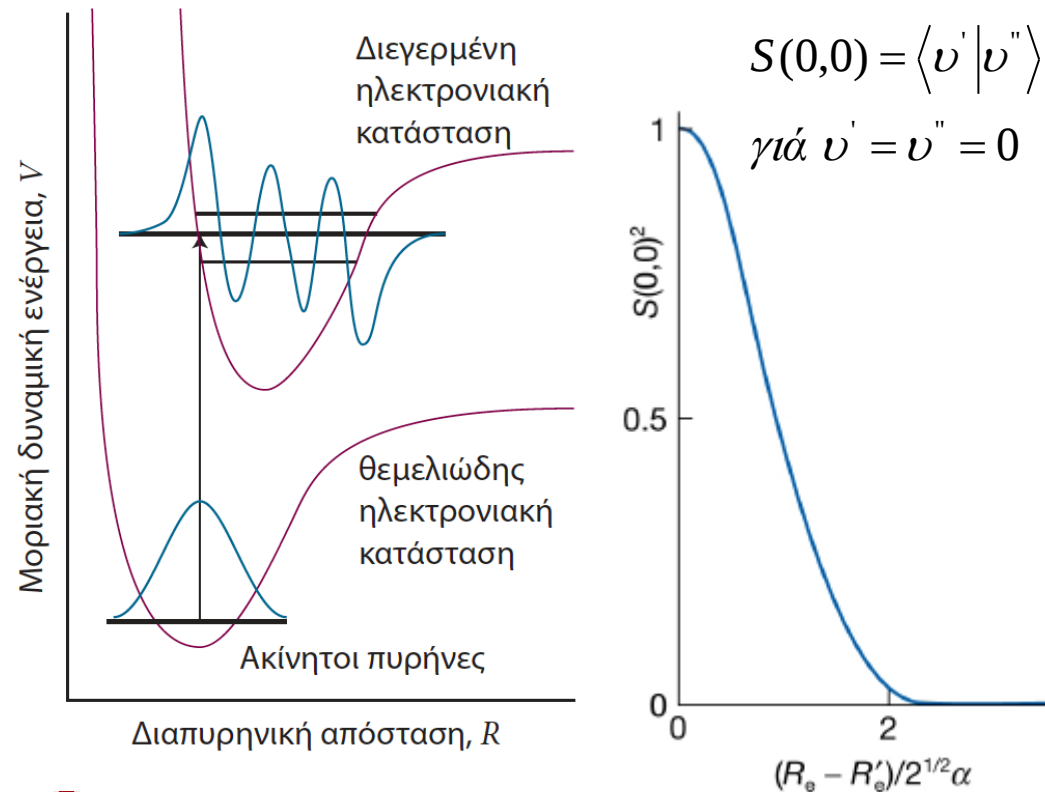
$$\Delta S = 0, \Delta \Sigma = 0$$



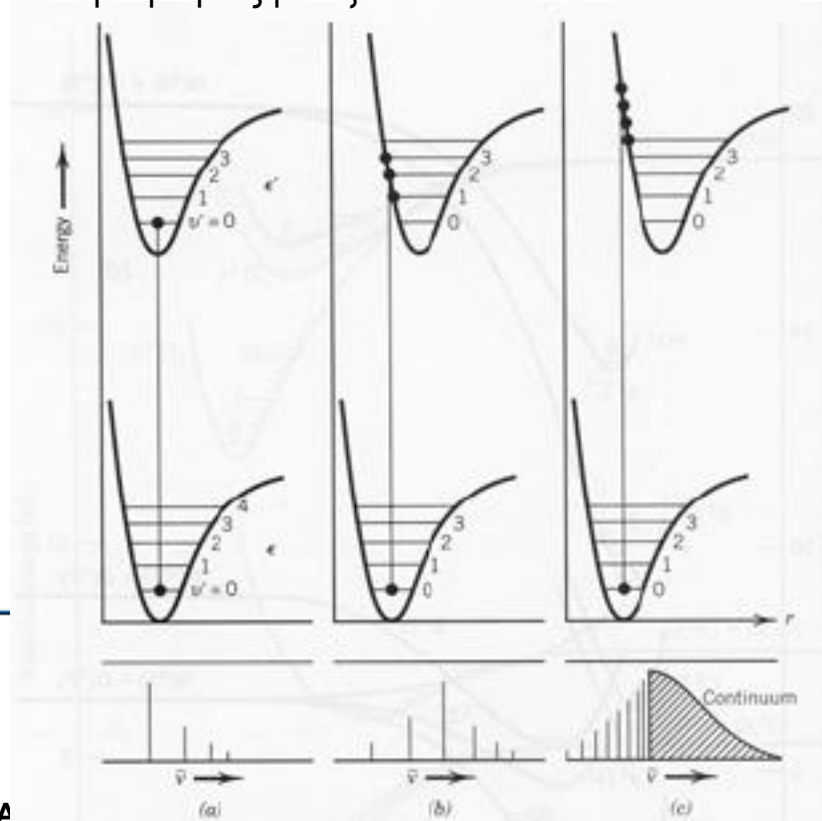
# Αρχή Franck-Condon

Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις λαμβάνουν χώρα «κατακόρυφα», δηλαδή χωρίς μεταβολή της μοριακής γεωμετρίας της θεμελιώδους κατάστασης.

Αυτό είναι συνέπεια της μεγάλης διαφοράς μάζας μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίου.



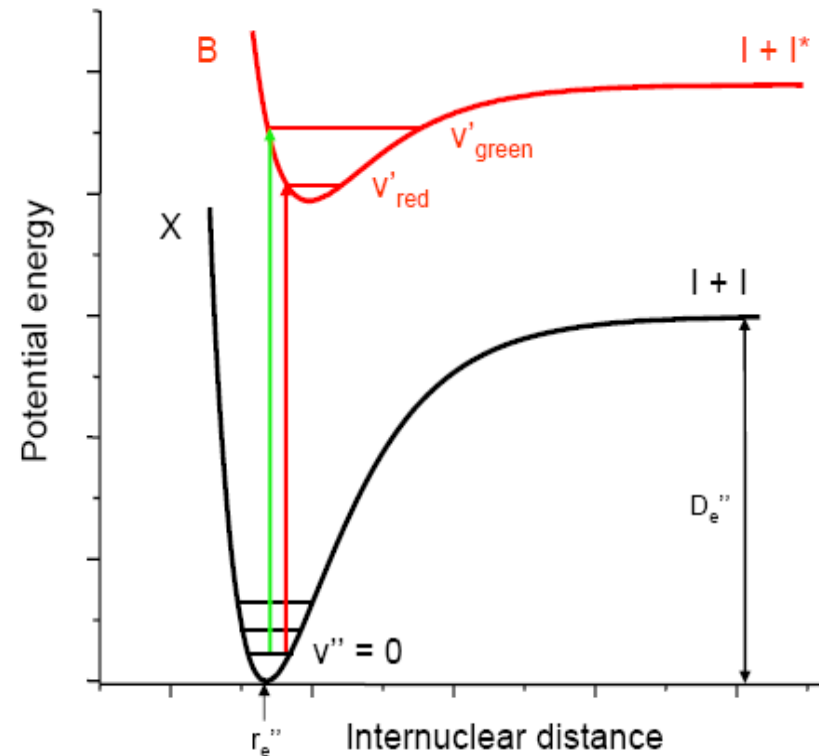
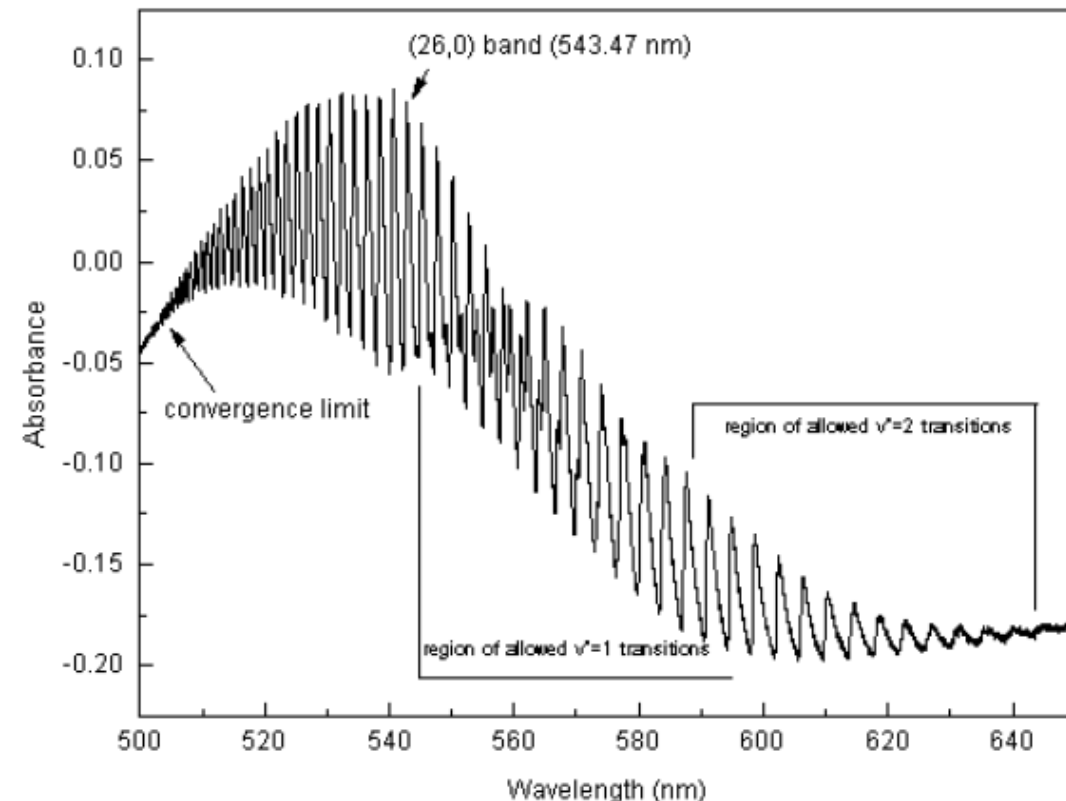
Η μορφή των ηλεκτροδονητικών φασμάτων αντανακλά τη μεταβολή της μοριακής γεωμετρίας μεταξύ των δύο καταστάσεων



# Αρχή Franck-Condon

## Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του ιωδίου ( $I_2$ ) Δονητική υφή της ηλεκτρονικής μετάβασης

Visible band system of  $I_2$

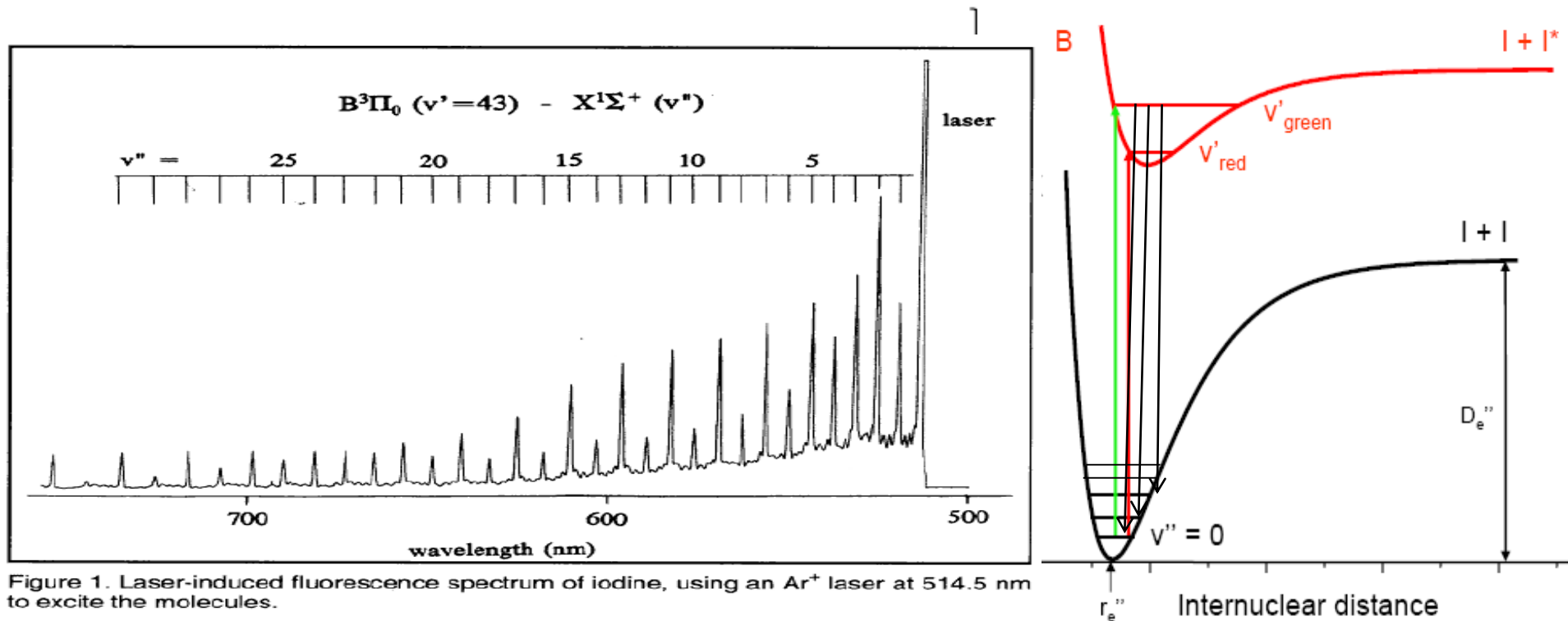


Το φάσμα απορρόφησης αποτυπώνει τη δονητική υφή της ηλεκτρονικώς διεγερμένης κατάστασης προς την οποία λαμβάνει χώρα η μετάβαση.



# Αρχή Franck-Condon

## Ηλεκτρονικό φάσμα εκπομπής φθορισμού του ιωδίου ( $I_2$ ) Δονητική υφή της ηλεκτρονικής μετάβασης

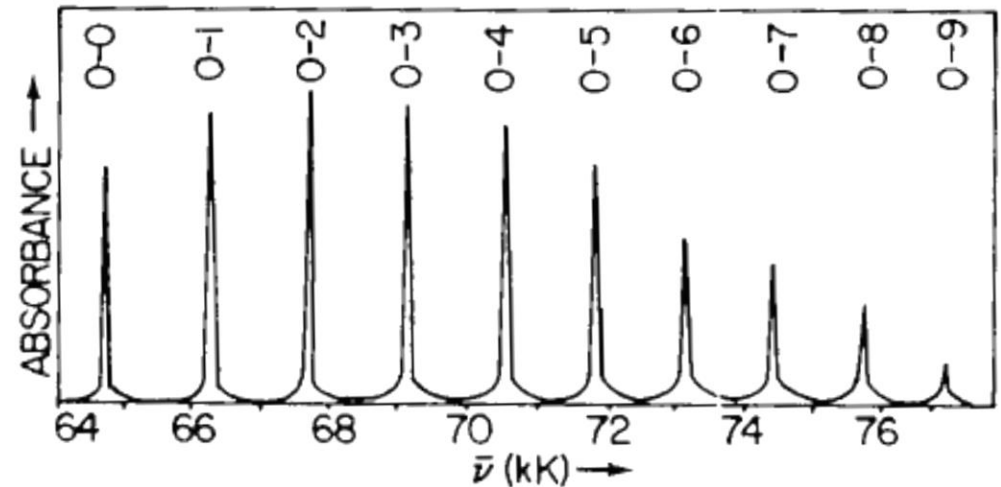
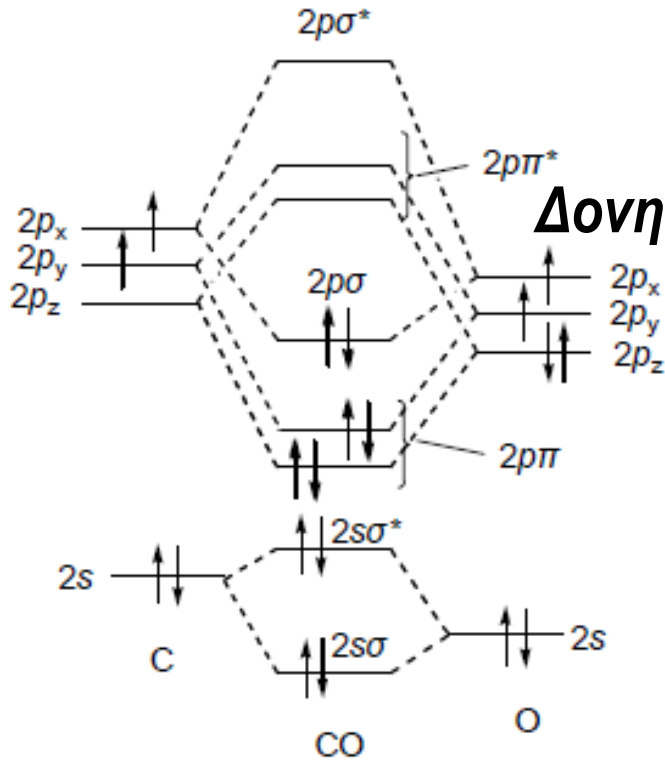


Το φάσμα εκπομπής φθορισμού αποτυπώνει τη δονητική υφή της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης του μορίου.



# Αρχή Franck-Condon

Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του CO  
Δονητική υφή της ηλεκτρονικής μετάβασης  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$



| $C_{\infty v}$  | $\hat{E}$ | $2\hat{C}(\phi)$ | ... | $\infty \hat{\sigma}_v$ |                      |                   |
|-----------------|-----------|------------------|-----|-------------------------|----------------------|-------------------|
| $\Sigma^+(A_1)$ | 1         | 1                | ... | 1                       | $z$                  | $x^2 + y^2; z^2$  |
| $\Sigma^-(A_2)$ | 1         | 1                | ... | -1                      | $R_z$                |                   |
| $\Pi(E_1)$      | 2         | $2 \cos \phi$    | ... | 0                       | $(x, y); (R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$        |
| $\Delta(E_2)$   | 2         | $2 \cos 2\phi$   | ... | 0                       |                      | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| $\Phi(E_3)$     | 2         | $2 \cos 3\phi$   | ... | 0                       |                      |                   |
| ...             | ...       | ...              | ... | ...                     |                      |                   |

— Το φάσμα απορρόφησης αποτυπώνει τη δονητική υφή της ηλεκτρονικώς διεγερμένης κατάστασης προς την οποία λαμβάνει χώρα η μετάβαση. —



# Χαρακτηριστικά του παράγοντα Franck-Condon

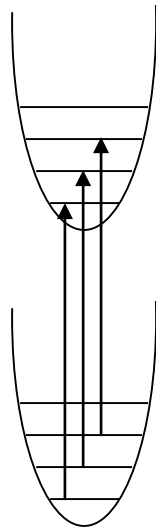
Οι πλέον πιθανές δονητικές μεταβάσεις κάποιου τρόπου δόνησης είναι εκείνες για τις οποίες οι μεταβολές στα μήκη των δεσμών είναι ελάχιστες

$$\left. \begin{aligned} \Delta r = r' - r'' \approx 0 \\ \Delta v = v' - v'' \approx 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

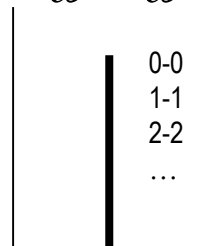
$$0 \rightarrow 0$$

$$1 \rightarrow 1$$

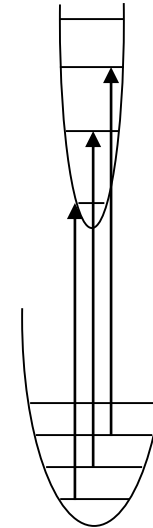
$$2 \rightarrow 2$$



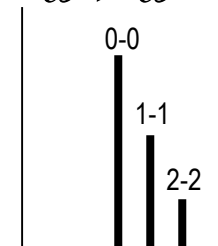
$$\omega' \approx \omega''$$



Αρχή της Ταινίας  
(band head)



$$\omega' > \omega''$$



Ταινία  
Ακολουθίας  
Τι συμβαίνει στην  
περίπτωση  $\omega' < \omega''$

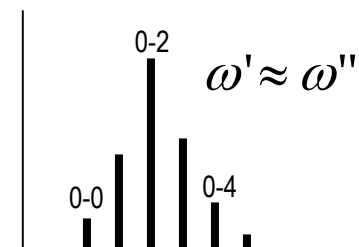
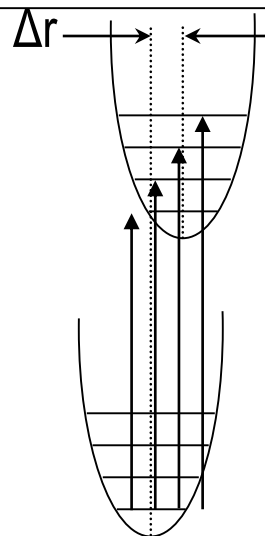
$$\Delta r = r' - r'' \neq 0 \Rightarrow$$

$$\Delta v = v' - v'' \neq 0$$

$$0 \rightarrow 1$$

$$0 \rightarrow 2$$

$$1 \rightarrow 2$$



$$\omega' \approx \omega''$$

Ταινία Αρμονικών  
Δονητική πρόοδος



# Πιθανότητα ηλεκτροδονητικών μεταβάσεων με βάση τη συμμετρία των κυματοσυναρτήσεων

Σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι ρεαλιστικός ο διαχωρισμός της δονητικής από την ηλεκτρονιακή συνιστώσα της κυματοσυνάρτησης. Αυτό συμβαίνει σε **πολυ-ατομικά μόρια** στα οποία οι ταλαντώσεις προκαλούν αλλαγή στη μοριακή γεωμετρία (συμμετρία).

Κατά συνέπεια ισχύει :  $\langle e'v's' | \mu_e | e''v''s'' \rangle = \langle e'v' | \mu_e | e''v'' \rangle \langle s' | s'' \rangle$

Μία τέτοια ηλεκτρονική μετάβαση έχει μη μηδενική πιθανότητα όταν στα ευθέα γινόμενα των ΜΑΠ που αντιστοιχούν στην αρχική και τελική κυματοσυνάρτηση (εκτός του spin) υπάρχει κάποια ΜΑΠ που έχει ως βάση τα x, y, z.

$$A_g \in (\Gamma(e') \otimes \Gamma(v')) \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes (\Gamma(e'') \otimes \Gamma(v''))$$

Αρίθμηση κανονικών τρόπων ταλάντωσης :  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_{3N-6}$

- Οι δονήσεις αριθμούνται με βάση τις ΜΑΠ ( $\Gamma_i$ ) αρχίζοντας από την πλήρως συμμετρική.

- Σε περίπτωση κατά την οποία πλέον του ενός κανονικοί τρόποι ταλάντωσης αποτελούν βάση της ίδιας ΜΑΠ αυτοί διατάσσονται με φθίνουσα συχνότητα.

Φορμαλδεΰδη ( $H_2CO$ )

$\nu_1$  : 2766.4  $cm^{-1}$  ( $A_1$ )  $\nu_2$  : 1746.1  $cm^{-1}$  ( $A_1$ )  $\nu_3$  : 1500.6  $cm^{-1}$  ( $A_1$ )  $\nu_4$  : 1167.3  $cm^{-1}$  ( $B_1$ )

$\nu_5$  : 2843.4  $cm^{-1}$  ( $B_2$ )  $\nu_6$  : 1251.2  $cm^{-1}$  ( $B_2$ )



# Πιθανότητα ηλεκτροδονητικών μεταβάσεων με βάση τη συμμετρία των κυματοσυναρτήσεων

Για την σημειακή συμμετρία  $D_{2h}$  (π.χ. αιθυλένιο) έστω μετάβαση μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων  $^1A_g$  και  $^1B_{2u}$  με παράλληλη δονητική διέγερση του τρόπου δόνησης  $\nu_8$  από  $u''=0$  στο  $u'=1$  (παρατήρηση:  $\Delta S=0, g \leftrightarrow u$ )

Η δονητική μετάβαση από  $u''=0$  στο  $u'=1$  του τρόπου δόνησης  $\nu_8$  συμβολίζεται

Τρόπος δόνησης

$8_0^1$

$u'$

$u''$

Ο τρόπος δόνησης  $\nu_8$  έχει ΜΑΠ  $b_{2g}$  ενώ η βασική δονητική κατάσταση είναι πάντα πλήρως συμμετρική δηλ. η ΜΑΠ είναι η  $a_{1g}$

Επομένως ισχύει :

$$\langle e'v' | = ^1B_{2u} \otimes b_{2g} = A_u$$

$$| e''v'' \rangle = ^1A_g \otimes a_g = A_g$$

$$\langle e'v' | | e''v'' \rangle = A_u \otimes A_g = A_u$$

Η δονητική κυματοσυνάρτηση κάθε κανονικού τρόπου ταλάντωσης στη θεμελιώδη του κατάσταση ( $u=0$ ) είναι βάση της πλήρως συμμετρικής ΜΑΠ

Η μετάβαση είναι απαγορευμένη διότι η ΜΑΠ  $A_u$  δεν περιέχει την βάση  $x, y, z$

Η μετάβαση  $8_0^2$  είναι όμως επιτρεπτή διότι :

$$\langle e'v' | = ^1B_{2u} \otimes (b_{2g})^2 = A_u \otimes b_{2g} = B_{2u}$$

$$| e''v'' \rangle = ^1A_g \otimes a_g = A_g$$

$$\langle e'v' | | e''v'' \rangle = B_{2u} \otimes A_g = B_{2u}$$

Και η ΜΑΠ  $B_{2u}$  έχει βάση το  $y$



# Πιθανότητα ηλεκτροδονητικών μεταβάσεων με βάση τη συμμετρία των κυματοσυναρτήσεων

Αντίστοιχα στο ίδιο σύστημα για τη μετάβαση μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων  $^1A_g$  και  $^1B_{2g}$  με παράλληλη δονητική διέγερση από  $u''=0$  στο  $u'=2$  του τρόπου δόνησης  $\nu_7$  (ΜΑΠ :  $b_{2u}$ )

- Παρατηρούμε ότι εάν δεν υπήρχε δονητική διέγερση, η καθαρά ηλεκτρονική μετάπτωση  $^1A_g \rightarrow ^1B_{2g}$  απαγορεύεται από την συμμετρία αναστροφής :  $g \leftrightarrow g$  απαγορευμένη
- Λόγω δονητικής σύζευξης έχουμε όμως :

$$\langle e'v' | = ^1B_{2g} \otimes (b_{2u})^2 = B_{2u}$$

$$| e''v'' \rangle = ^1A \otimes a_g = A_g$$

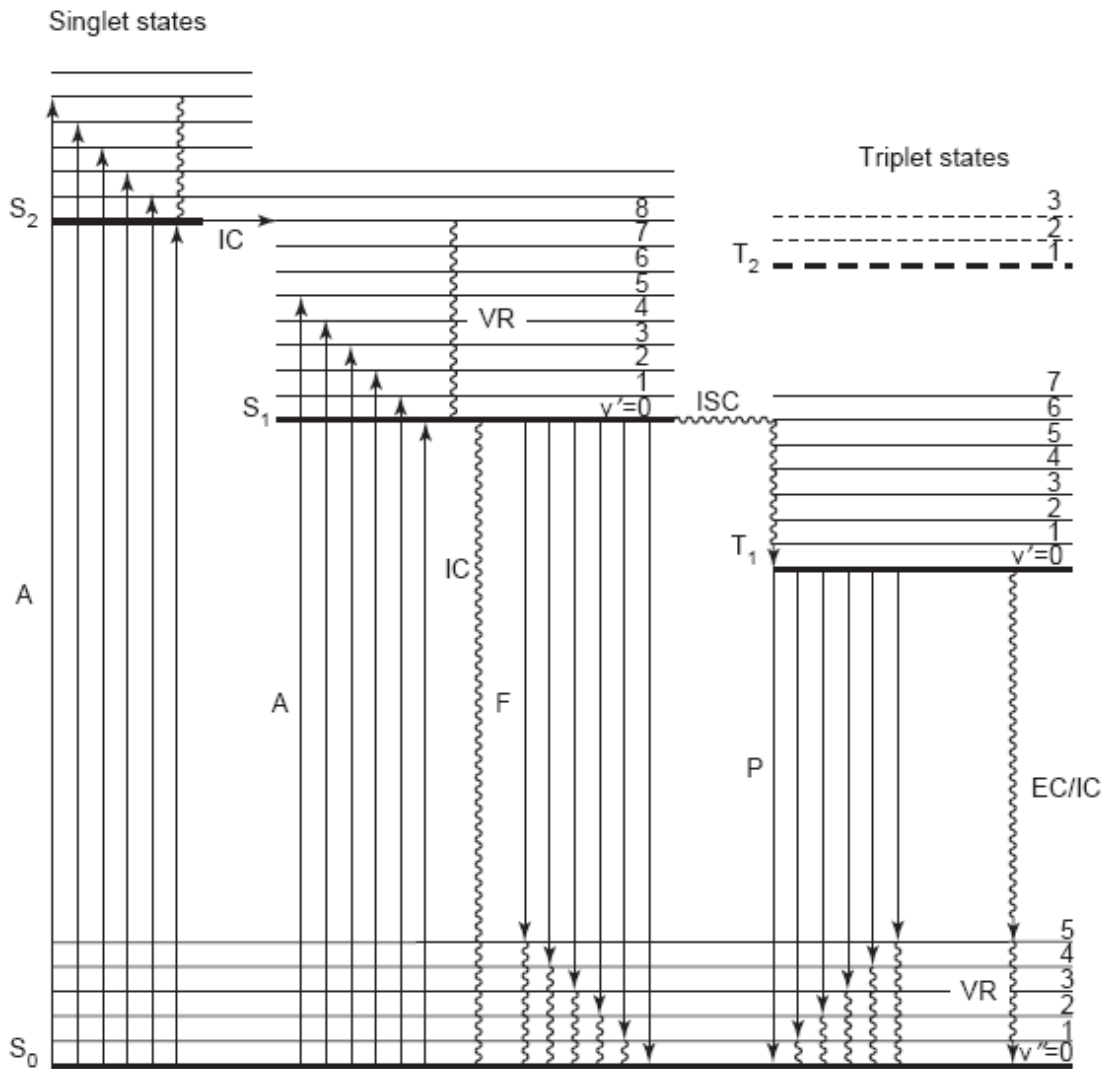
$$\langle e'v' || e''v'' \rangle = B_{2u} \otimes A_g = B_{2u} \quad \text{Και η ΜΑΠ } B_{2u} \text{ έχει βάση το } y$$

Άρα : καθαρά ηλεκτρονικές μεταβάσεις που είναι απαγορευμένες, επιτρέπονται μέσω συζεύξεων με δονήσεις (ή ακόμη και περιστροφές). Τέτοιες μεταβάσεις ονομάζονται ηλεκτροδονητικές [vibronic = vib-rational + elect-ronic]



# Ηλεκτρονική φασματοσκοπία πολυατομικών μορίων

## Διάγραμμα Jablonski



### Βασικές φωτοφυσικές διεργασίες

**A : Απορρόφηση (Διέγερση)**

**Ακτινοβολική αποδιέγερση**

F : Φθορισμός ( $\Delta S=0$ )

P : Φωσφορισμός ( $\Delta S \neq 0$ )

**Μη-ακτινοβολική αποδιέγερση**

VR : Δονητική χαλάρωση

IC : Εσωτερική μετατροπή

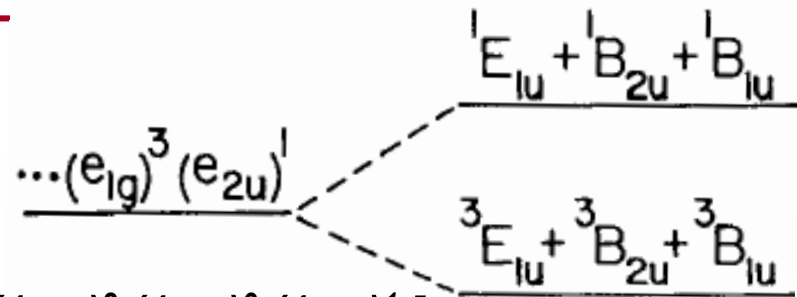
ISC : Δια-συστηματική διασταύρωση

**Φωτοχημεία**

Διάσπαση δεσμών ή χημικές αντιδράσεις μέσω διεγερμένων καταστάσεων

# Μοριακά τροχιακά, ενεργειακές καταστάσεις, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

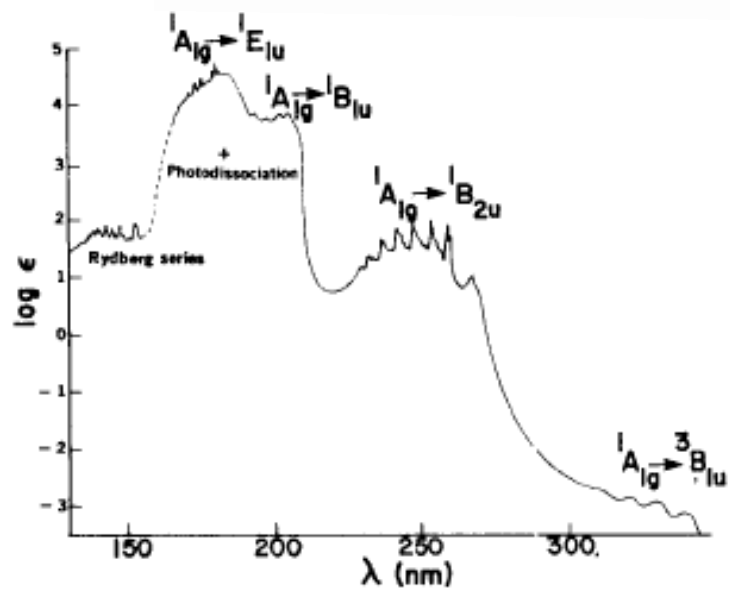
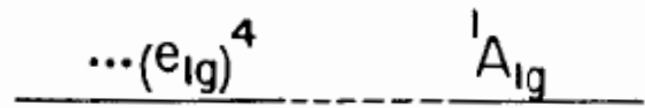
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>



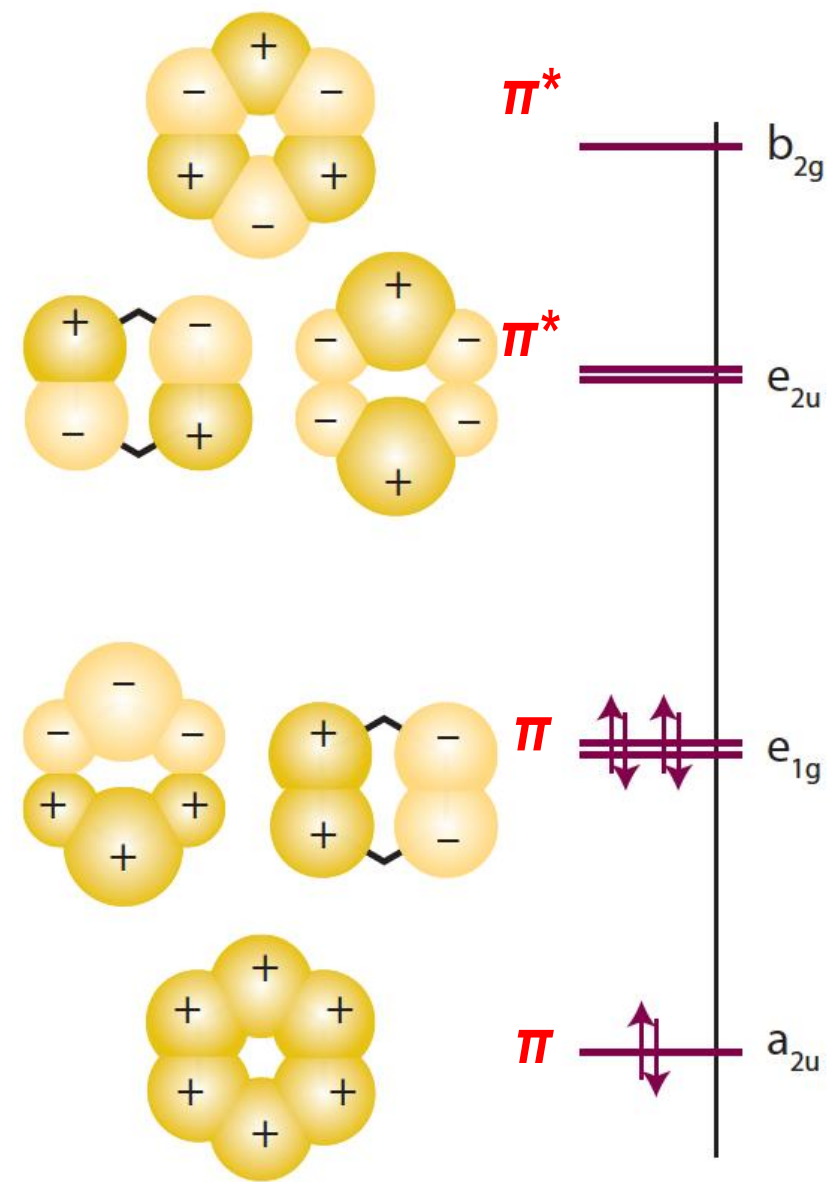
$S_n, T_n : [\dots(1\alpha_{2u})^2 (1e_{1g})^3 (1e_{2u})^1]$

$E_{1g} \times E_{2u} \rightarrow {}^{1,3}B_{1u}, {}^{1,3}B_{2u}, {}^{1,3}E_{1u}$

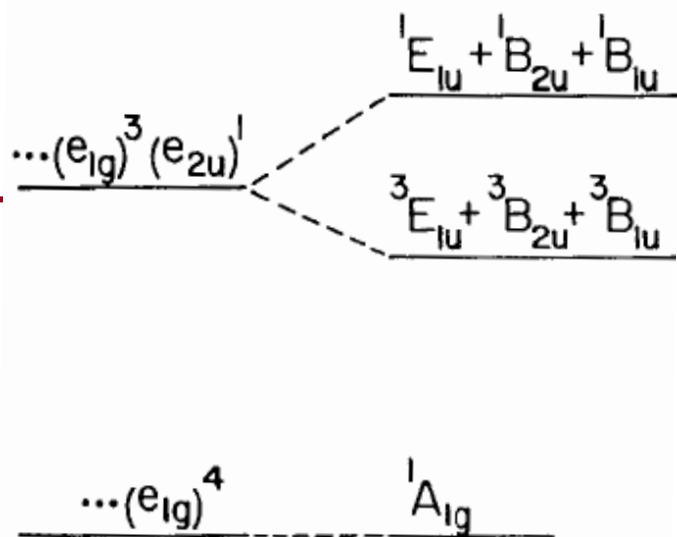
$S_0 : [\dots(1\alpha_{2u})^2 (1e_{1g})^4] \rightarrow {}^1A_{1g}$



ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑ



# Ενεργειακές μεταβάσεις, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>



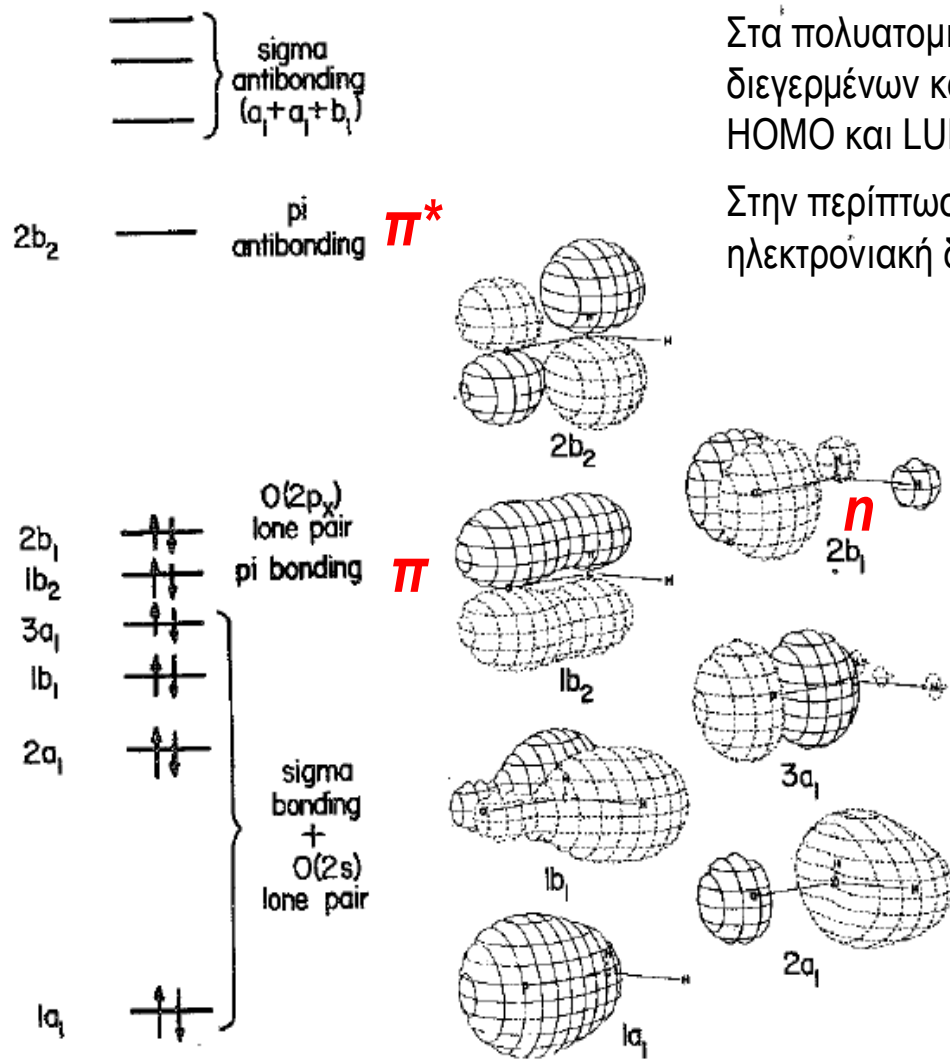
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$       ×      απαγορευμένη

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$       ×      απαγορευμένη

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$       (x,y)      επιτρεπτή

| $D_{6h}$ | $E$ | $2C_6$ | $2C_3$ | $C_2$ | $3C_2'$ | $3C_2''$ | $i$ | $2S_3$ | $2S_6$ | $\sigma_h$ | $3\sigma_d$ | $3\sigma_v$ |              |                   |
|----------|-----|--------|--------|-------|---------|----------|-----|--------|--------|------------|-------------|-------------|--------------|-------------------|
| $A_{1g}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | 1       | 1        | 1   | 1      | 1      | 1          | 1           | 1           | $R_z$        | $x^2 + y^2, z^2$  |
| $A_{2g}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | -1      | -1       | 1   | 1      | 1      | 1          | -1          | -1          |              |                   |
| $B_{1g}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | 1       | -1       | 1   | -1     | 1      | -1         | 1           | -1          |              |                   |
| $B_{2g}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | -1      | 1        | 1   | -1     | 1      | -1         | -1          | 1           |              |                   |
| $E_{1g}$ | 2   | 1      | -1     | -2    | 0       | 0        | 2   | 1      | -1     | -2         | 0           | 0           | $(R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$        |
| $E_{2g}$ | 2   | -1     | -1     | 2     | 0       | 0        | 2   | -1     | -1     | 2          | 0           | 0           |              |                   |
| $A_{1u}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | 1       | 1        | -1  | -1     | -1     | -1         | -1          | -1          | $z$          | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| $A_{2u}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | -1      | -1       | -1  | -1     | -1     | -1         | 1           | 1           |              |                   |
| $B_{1u}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | 1       | -1       | -1  | 1      | -1     | 1          | -1          | 1           |              |                   |
| $B_{2u}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | -1      | 1        | -1  | 1      | -1     | 1          | 1           | -1          |              |                   |
| $E_{1u}$ | 2   | 1      | -1     | -2    | 0       | 0        | -2  | -1     | 1      | 2          | 0           | 0           | $(x, y)$     |                   |
| $E_{2u}$ | 2   | -1     | -1     | 2     | 0       | 0        | -2  | 1      | 1      | -2         | 0           | 0           |              |                   |

# Μοριακά τροχιακά, ενεργειακές καταστάσεις, H<sub>2</sub>CO



Στα πολυατομικά μόρια, η φύση και οι ιδιότητες της βασικής και των διεγερμένων καταστάσεων προσδιορίζεται από τα μοριακά τροχιακά HOMO και LUMO και τη συμμετρία αυτών.

Στην περίπτωση της φορμαλδεΐδης (ομάδα συμμετρίας C<sub>2v</sub>) η ηλεκτρονική διάταξη στη βασική κατάσταση είναι:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(2b_1)^2$$

Η βασική κατάσταση συμβολίζεται ως:  $^1A_1$

Οι διεγερμένες καταστάσεις προσδιορίζονται με βάση το τροχιακό LUMO στο οποίο καταλήγει το e, όμως σε κάθε περίπτωση προκύπτουν δύο καταστάσεις ίδιας συμμετρίας αλλά διαφορετικής πολλαπλότητας spin: singlet και triplet.

$$\text{π.χ.: } (1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(2b_1)^1(2b_2)^1$$

Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι :  $^1A_2$  και  $^3A_2$  και ισχύει:  $E(^1A_2) > E(^3A_2)$

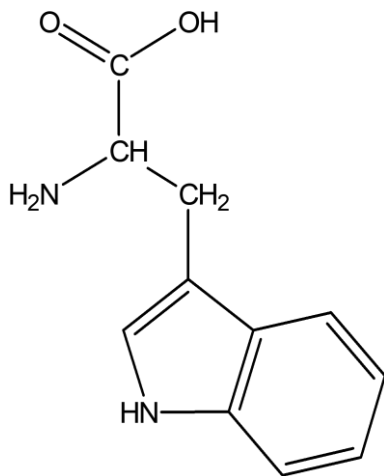
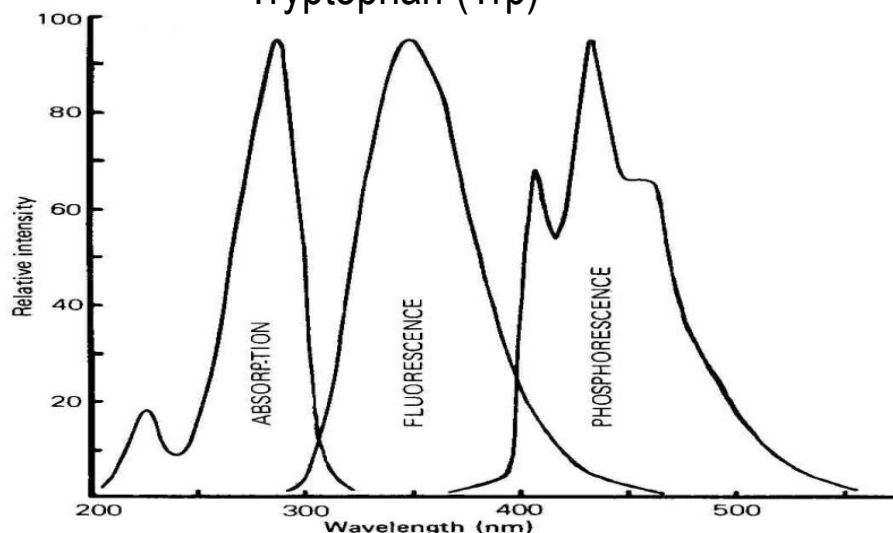
Συχνά η μετάβαση υποδηλώνεται με τον τύπο των τροχιακών που εμπλέκονται και αντίστοιχα οι διεγερμένες καταστάσεις.

$$\text{π.χ.: } n \rightarrow \pi^* \text{ και } ^1(n\pi^*) \text{ ή } ^3(n\pi^*)$$

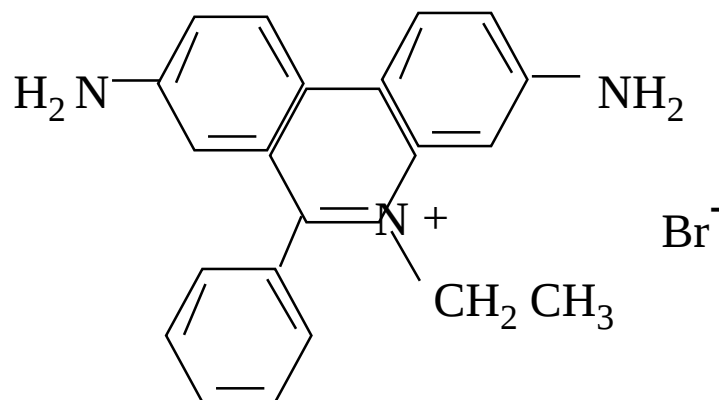
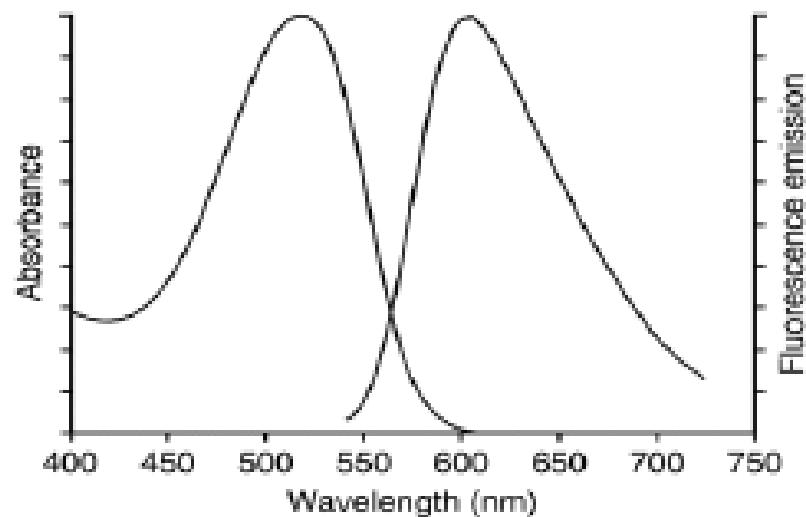
Fig. 4-36. Valence molecular orbitals of formaldehyde. Contour diagrams are as described in Fig. 4-27 and reproduced from W.L. Jorgensen and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, N.Y., 1973.

# Απορρόφηση – Φθορισμός - Φωσφορισμός

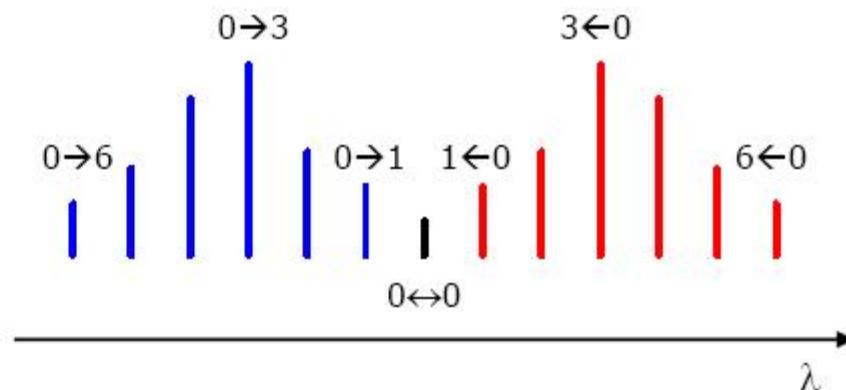
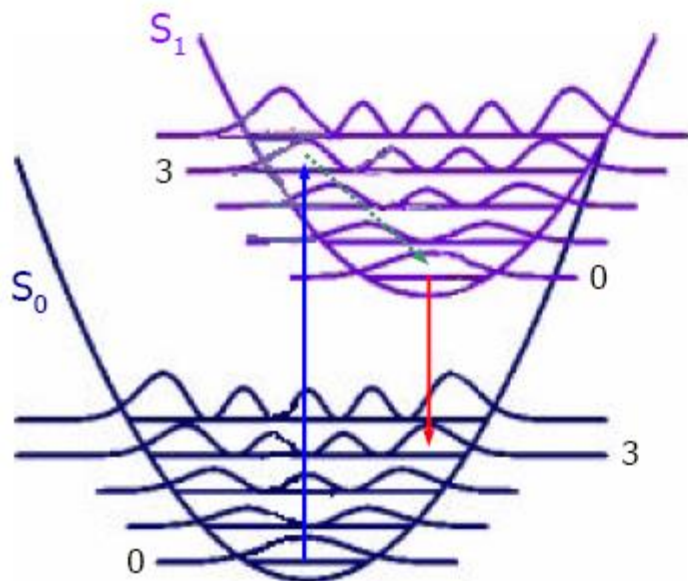
Tryptophan (Trp)



Ethidium Bromide (DNA bound)



# Απορρόφηση – Φθορισμός - Φωσφορισμός

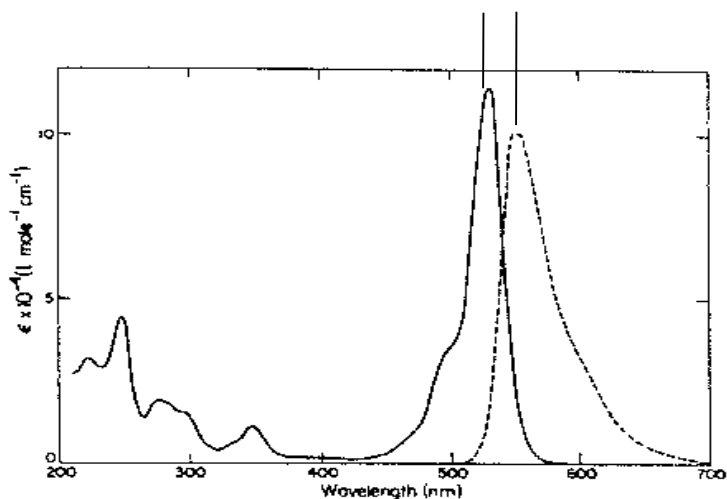


Ηλεκτροδονητικές μεταπτώσεις σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής (συμμετρία καταστάσεων) και την αρχή Franck-Condon.

## Κανόνας του Kasha

Στα οργανικά μόρια παρατηρείται εκπομπή φθορισμού μόνο από την χαμηλότερη ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση

Εξ αιτίας των «κατακόρυφων» μεταβάσεων απορρόφησης και φθορισμού παρατηρείται μετατόπιση στο μέγιστο του φάσματος φθορισμού προς μεγαλύτερα  $\lambda$



Μετατόπιση Stokes :  $(\tilde{\nu}_F)_{\max} - (\tilde{\nu}_{abs})_{\max}$

# Χρωμοφόρες ομάδες σε οργανικά μόρια

**TABLE 25.2** CHARACTERISTIC PARAMETERS FOR COMMON CHROMOPHORES

| Chromophore                             | Transition                    | $\lambda_{max}$ (nm) | $\epsilon_{max}$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| N=O                                     | $n \rightarrow \pi^*$         | 660                  | 200                                                               |
| N=N                                     | $n \rightarrow \pi^*$         | 350                  | 100                                                               |
| C=O                                     | $n \rightarrow \pi^*$         | 280                  | 20                                                                |
| NO <sub>2</sub>                         | $n \rightarrow \pi^*$         | 270                  | 20                                                                |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzene) | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 260                  | 200                                                               |
| C=N                                     | $n \rightarrow \pi^*$         | 240                  | 150                                                               |
| C=C—C=O                                 | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 220                  | $2 \times 10^5$                                                   |
| C=C—C=C                                 | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 220                  | $2 \times 10^5$                                                   |
| S=O                                     | $n \rightarrow \pi^*$         | 210                  | $1.5 \times 10^3$                                                 |
| C=C                                     | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 180                  | $1 \times 10^3$                                                   |
| C—C                                     | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | <170                 | $1 \times 10^3$                                                   |
| C—H                                     | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | <170                 | $1 \times 10^3$                                                   |

# Φθορισμός πολυατομικών μορίων

Κβαντική απόδοση φθορισμού,  $\varphi_F$

$$\varphi_F = \frac{k_F^o}{k_F^o + k_{ic} + k_{isc} + k_Q}$$

Χρόνος ζωής φθορισμού,  $\tau_F$

$$I_F(t) = I_F(t=0)e^{-k_F t} = I_F(t=0)e^{-t/\tau_F}$$

Φασματοφωτομετρία φθορισμού

$$-\log \left[ \frac{I}{I_0} \right] = -\log T = A = \varepsilon b C$$

$$\Delta I = I_0 (1 - 10^{-\varepsilon b C})$$

$$I_F = k I_0 \varphi_F (\varepsilon b C)$$

Άσκηση

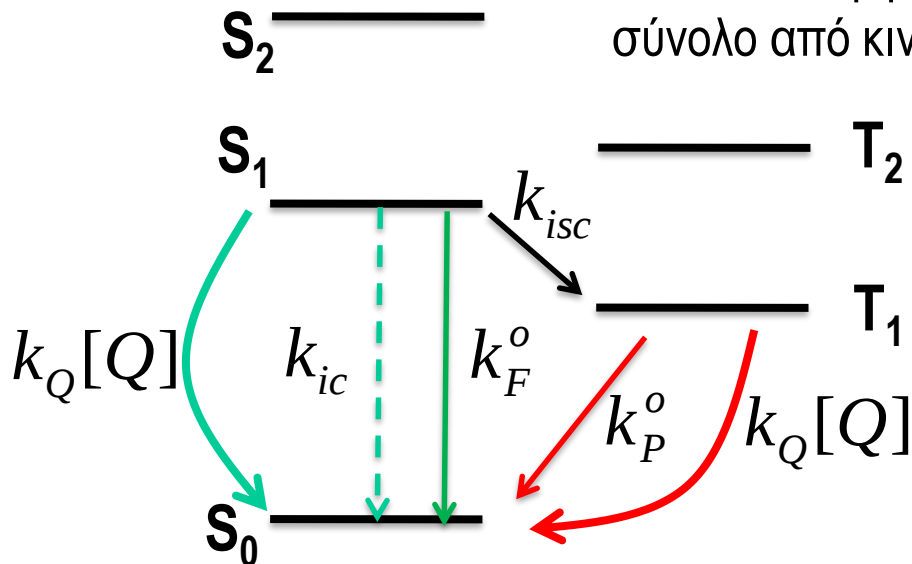
Η οργανική ένωση, 1-μέθυλο-ναφθαλένιο έχει  $k_F^o = 5,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  και  $k_{isc} = 1,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Να υπολογισθεί η κβαντική απόδοση φθορισμού ( $k_{ic}$  και  $k_Q$  αμελητέα) και ο χρόνος ζωής φθορισμού.



# Φθορισμός πολυατομικών μορίων

Η αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης  $S_1$  είναι ένα σύνολο από κινητικές διεργασίες 1<sup>ης</sup> τάξης (ή ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης)



Ακτινοβολική αποδιέγερση

F : Φθορισμός ( $\Delta S=0$ )

P : Φωσφορισμός ( $\Delta S \neq 0$ )

Μη-ακτινοβολική αποδιέγερση

VR : Δονητική χαλάρωση

IC : Εσωτερική μετατροπή

ISC : Δια-συστηματική διασταύρωση

Q : Άλλες διεργασίες αποδιέγερσης (π.χ. Κρούσεις, μεταφορά ενέργειας)

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = k_F[S_1] \Rightarrow [S_1]_t = [S_1]_{t=0} e^{-k_F t}$$

$$\tau_F = \frac{1}{k_F} = \frac{1}{k_F^o + k_{ic} + k_{isc} + k_Q[Q]}$$

$$\varphi_F = \frac{k_F^o}{k_F} = \tau_F k_F^o$$

$$\varphi_P = ? \quad \varphi_{ISC} = ?$$



$$I_F(t) = I_F(t=0)e^{-k_F t} = I_F(t=0)e^{-t/\tau_F}$$

# Φθορισμός πολυατομικών μορίων

## Μέτρηση χρόνου ζωής φθορισμού, $\tau_F$

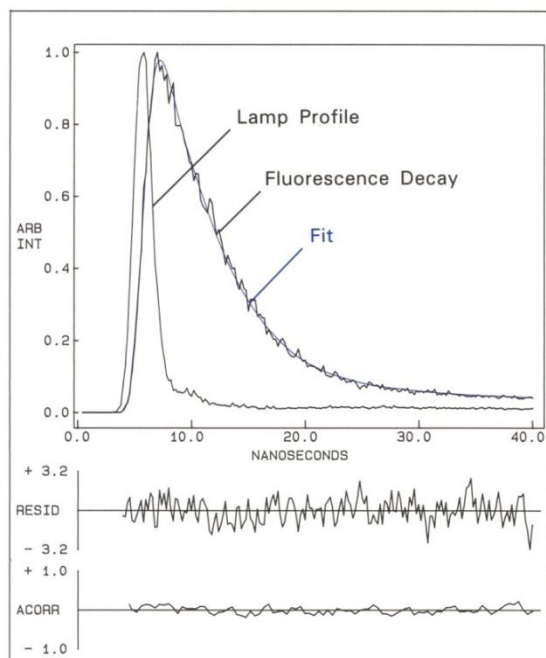


Figure 1. Rapid fluorescence lifetime determination of perylene with the StrobeMaster. The entire data set was collected in less than 25 seconds! The lifetime is measured as 5.07 ns. Excitation: 405 nm. Emission: 465 nm.  $\chi^2 = 1.04$ . Note the excellent agreement with the results in Figure 2. The residuals and the autocorrelation function appear in each TimeMaster plot.

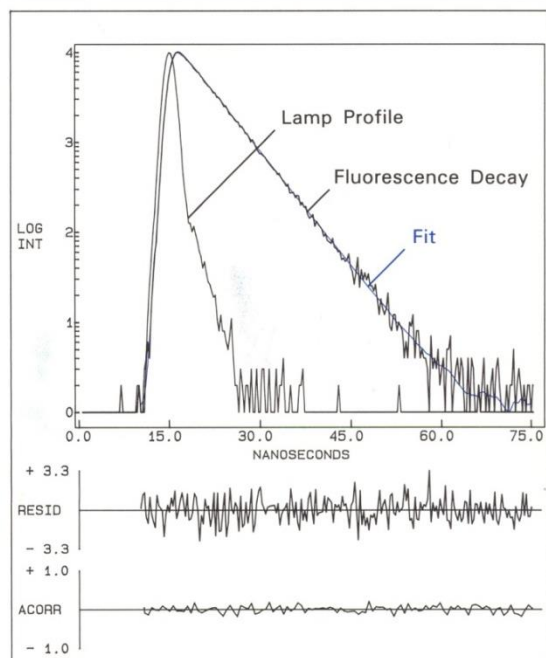


Figure 2. Fluorescence lifetime determination of perylene with the TCSPC-1000. The lifetime is 5.03 ns. Excitation: 405 nm. Emission: 465 nm.  $\chi^2 = 1.06$ . Several minutes were required for the collection of the data. The results are presented as log intensity vs. time.

$$I_F(t) = I_F(t=0)e^{-k_F t} = I_F(t=0)e^{-t/\tau_F}$$



# Φθορισμός πολυατομικών μορίων

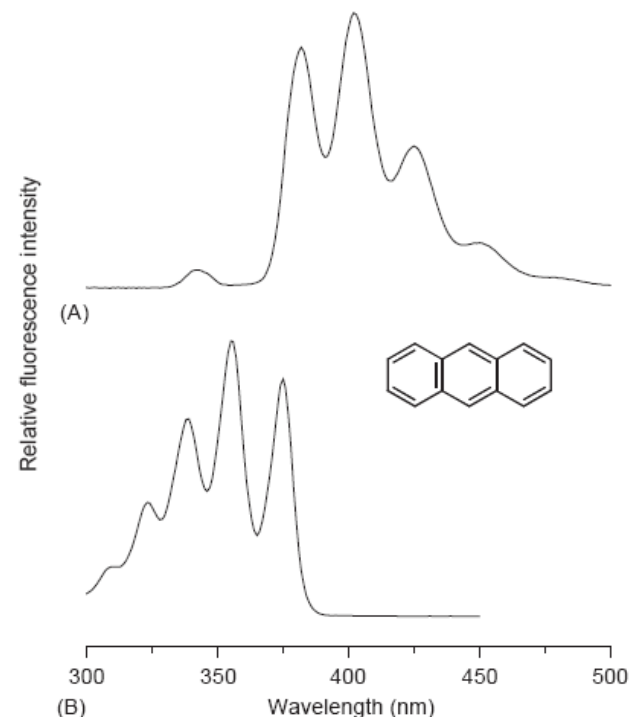
## Μέτρηση χρόνου ζωής φθορισμού, $\tau_F$

### Άσκηση

Κατόπιν διέγερσης διαλύματος ανθρακενίου σε κυκλοεξάνιο με πηγή λέιζερ που εκπέμπει παλμούς χρονοδιάρκειας 5 ns στα 355 nm (3<sup>η</sup> αρμονική Nd:YAG) καταγράφεται η ένταση του εκπεμπόμενου φθορισμού στα 400 nm με τη βοήθεια φωτοπολλαπλασιαστή και παλμογράφου ταχείας απόκρισης.

Από τις τιμές της έντασης να προσδιορισθεί ο χρόνος ζωής φθορισμού του ανθρακενίου.

| t (ns) | $I_F$ |
|--------|-------|
| 10     | 36000 |
| 20     | 28000 |
| 30     | 23000 |
| 40     | 18500 |
| 50     | 14500 |
| 70     | 9500  |
| 100    | 4900  |
| 150    | 1600  |
| 200    | 500   |



**Figure 4** Fluorescence spectra of anthracene ( $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) in ethanol. The emission spectrum (A) was obtained with  $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$  and the excitation spectrum (B) was obtained with  $\lambda_{\text{em}} = 379 \text{ nm}$ .

