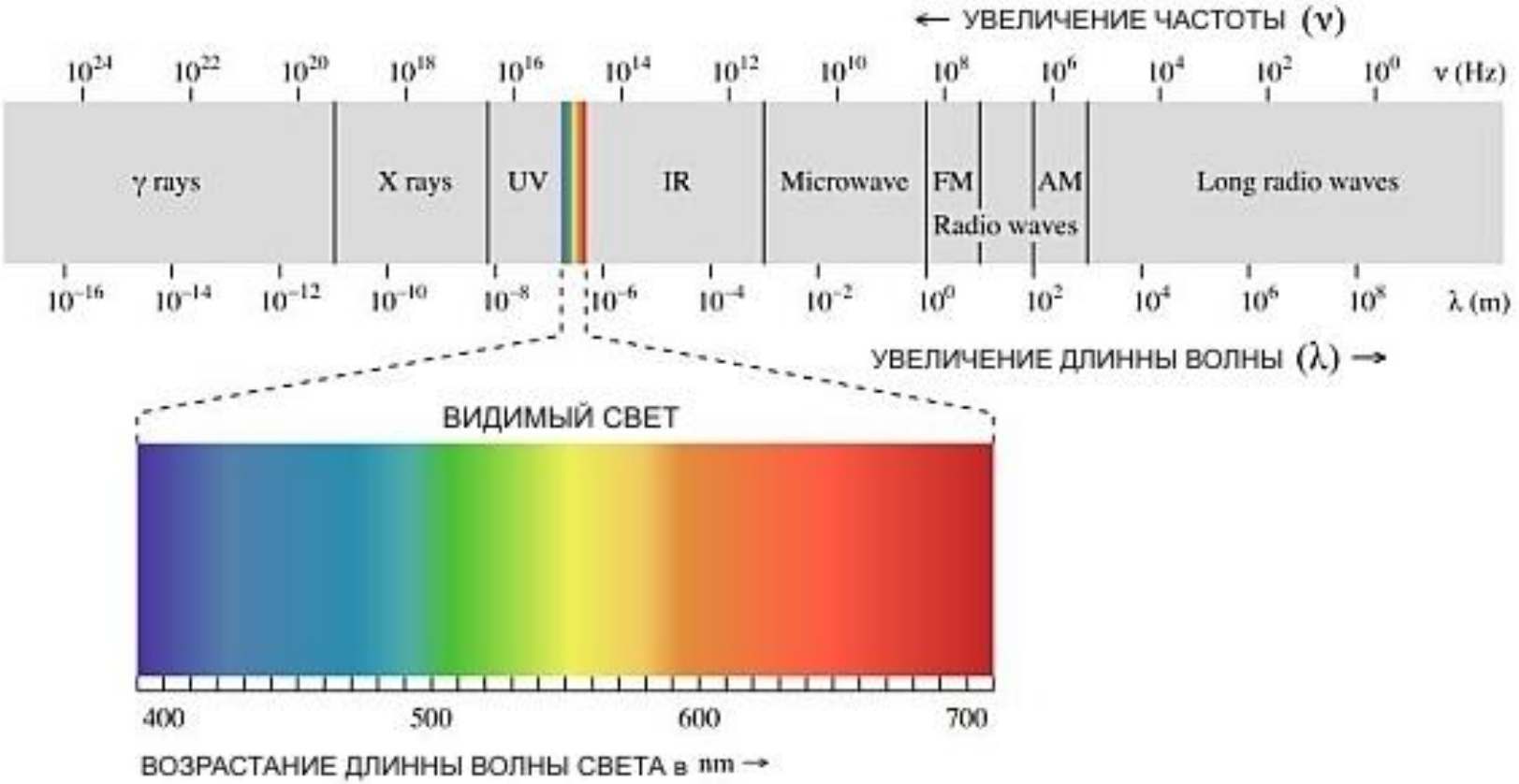
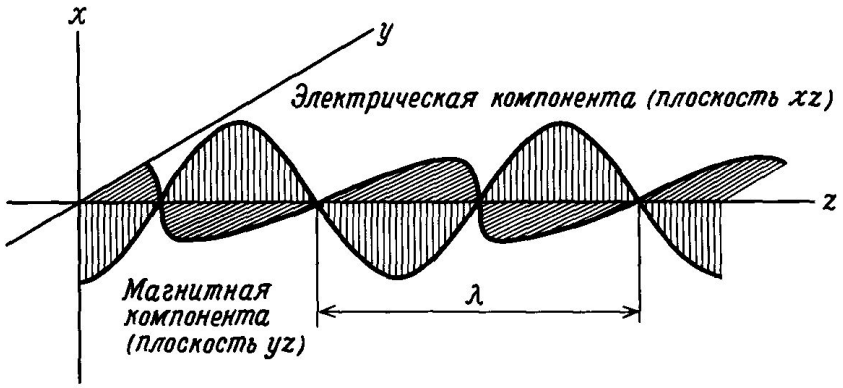
Электронная абсорбционная спектроскопия

Электромагнитное излучение





$$E = h\nu = h\frac{c_0}{\lambda}$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-37}\ кДж \cdot с$$

$$c_0 = 3 \cdot 10^8\ м/с$$

Виды молекулярной спектроскопии

Излучение	λ, см	E, эв	Процессы, происходящие при поглощении или излучении
γ-Лучи	10^{-11}- 10^{-8}	~ 10^{7}	Изменения в энергетическом состоянии ядер (спектроскопия γ-резонанса)
Рентгеновские лучи	10^{-8}- 10^{-6}	~ 10^{5}	Изменения в энергетическом состоянии внутренних электронов атомов (рентгеноспектроскопия)
Уф и видимое	10^{-6}- 10^{-4}	~ 10	Изменение энергетического состояния внешних электронов (электронная спектроскопия)
Инфракрасное	10^{-4}- 10^{-2}	~ 10^{-1}	Колебание атомов в молекуле (ИК-спектроскопия)
Микроволновое	10^{-1}- 10	~ 10^{-3}	Колебание атомов в кристаллической решетке; изменение вращательного энергетического состояния
Радиоволны	> 10	~ 10^{-6}	Изменение энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР и ЭПР)

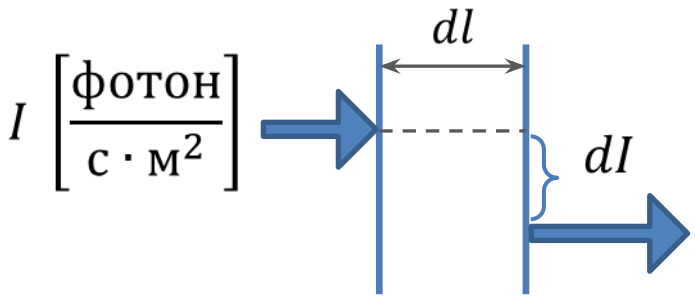
Вывод закона Ламберта-Бугера-Бэра

молекул ← $\sigma\ [\text{см}^2]$ - сечение поглощения – площадь, попадая в которую фотон со 100%-й вероятностью поглощается

(σ зависит от длины волны излучения)

Число молекул dN в поглощающем слое толщиной dl:

$$\mathrm{d}N = N_\mathrm{a} c S\,\mathrm{d}l$$



S – сечение проходящего пучка света?

c – концентрация вещества (моль/л), N_a – число Авогадро

$$-\frac{\mathrm{d}I}{I} = \frac{\sigma\,\mathrm{d}N}{S} = N_\mathrm{a}\sigma c\,\mathrm{d}l$$

$$\ln\frac{I_0}{I} = N_\mathrm{a}\sigma c l$$

или

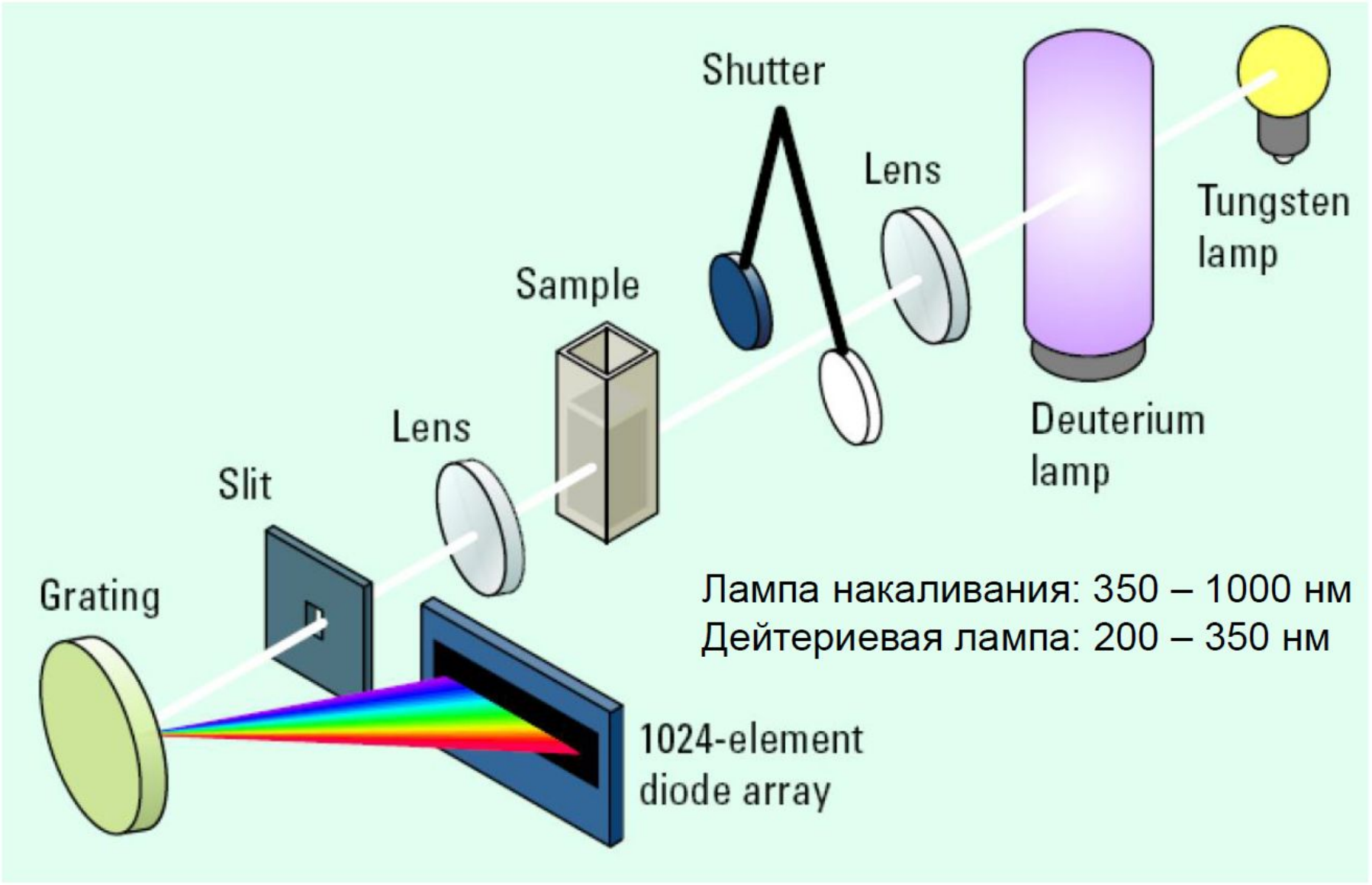
Оптическая плотность (D или A)

Коэффициент экстинкции ε

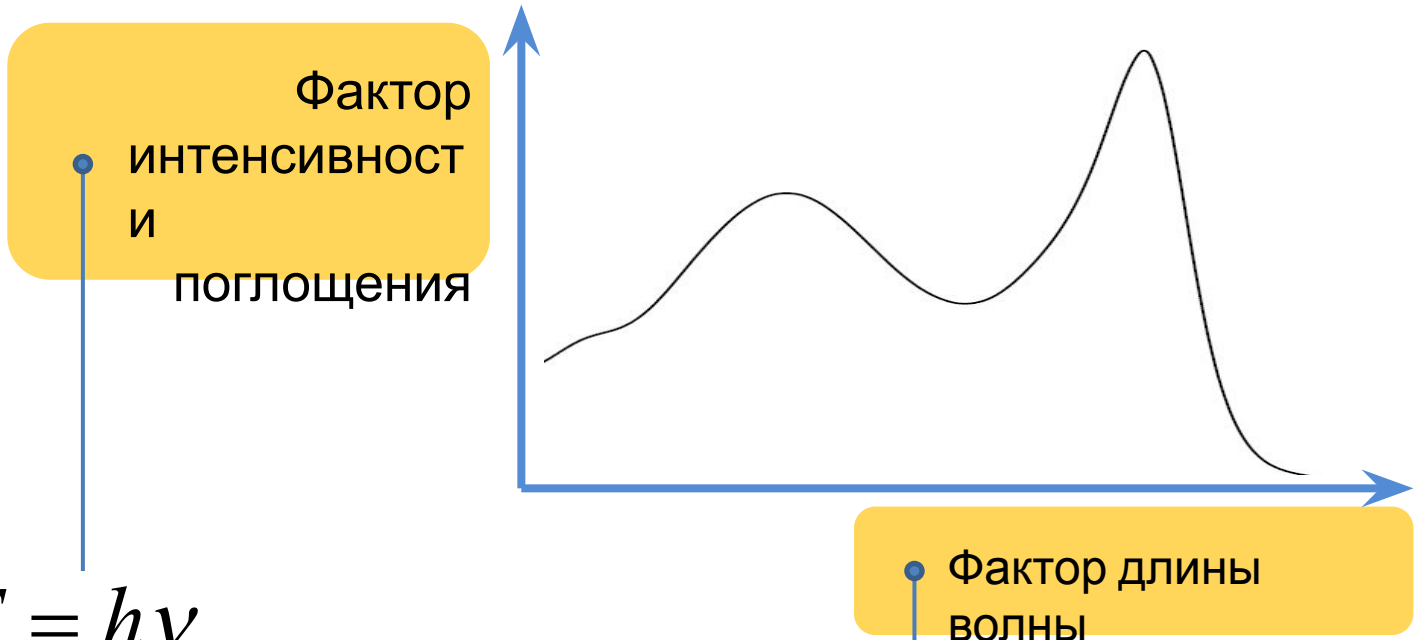
$$\log\frac{I_0}{I} = \frac{1}{2.303} N_\mathrm{a}\sigma c l$$

$$D = \varepsilon c l$$

Регистрация электронных спектров поглощения



Графическое представление электронных спектров поглощения



$$E = h\nu$$

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \, м/с$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-37} \, кДж \cdot с$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_0}$$

$D = \varepsilon c l$ – закон ЛББ

УФ-спектроскопия – метод низких концентраций

M ~100 г/моль
ε ~ 10000
l = 1 см
A = 0.3 – 0.9

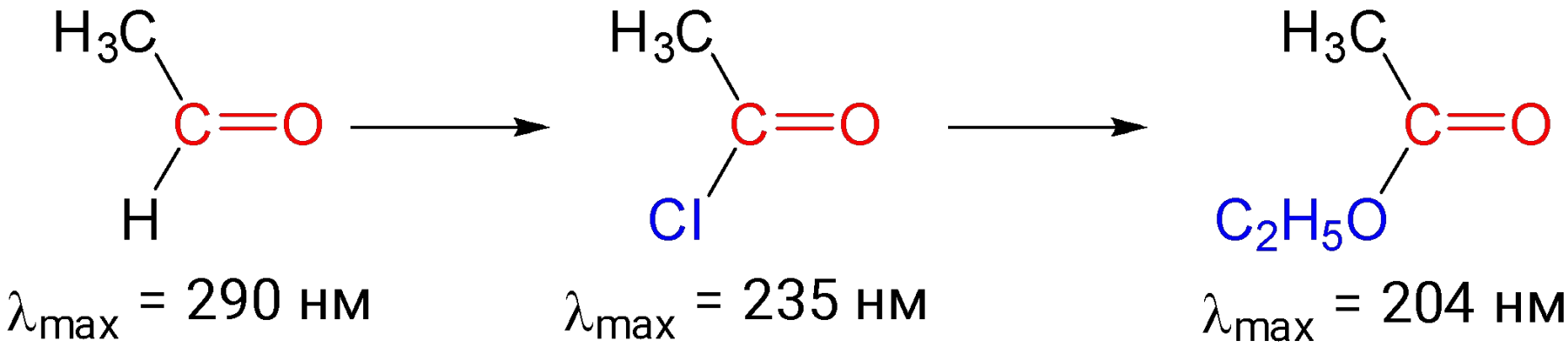
Концентрация раствора 10^{-4} -10^{-6} M
Объем кюветы 2-3 мл
Навеска < 1 мг

Растворитель	Нижняя* граница прозрачности в слое 1 см, нм	Растворитель	Нижняя граница прозрачности в слое 1 см, нм
Ацетон	326	Пиридин	305
Ацетонитрил	210	Пропанолы	210
Бензол	276	Сероуглерод	376
Вода	200	Тетрахлорметан	265
н-Гексан	210	Уксусная кислота, лед.	248
Диметиловый эфир	210	Формамид	270
N,N-Диметилформамид	270	Хлороформ	245
1,4-Диоксан	213	Циклогексан	210
1,2-Дихлорэтан	235	Этанол, 95%-ный	210
Изооктан	210	Этилацетат	251
Метанол	215	Этилформиат	260

* – верхняя граница 380 нм.

Общие понятия

Теория О. Витта (1876): окрашенные соединения содержат ненасыщенные группы, избирательно поглощающие электромагнитное излучение в УФ диапазоне - хромофоры (**N=N, NO_2, NO, CH = CH, C = O**), и группы, имеющие несвязывающие электроны, орбитали которых перекрываются с орбиталями хромофора - ауксохромы (**OH, SH, NH_2, Hal**).

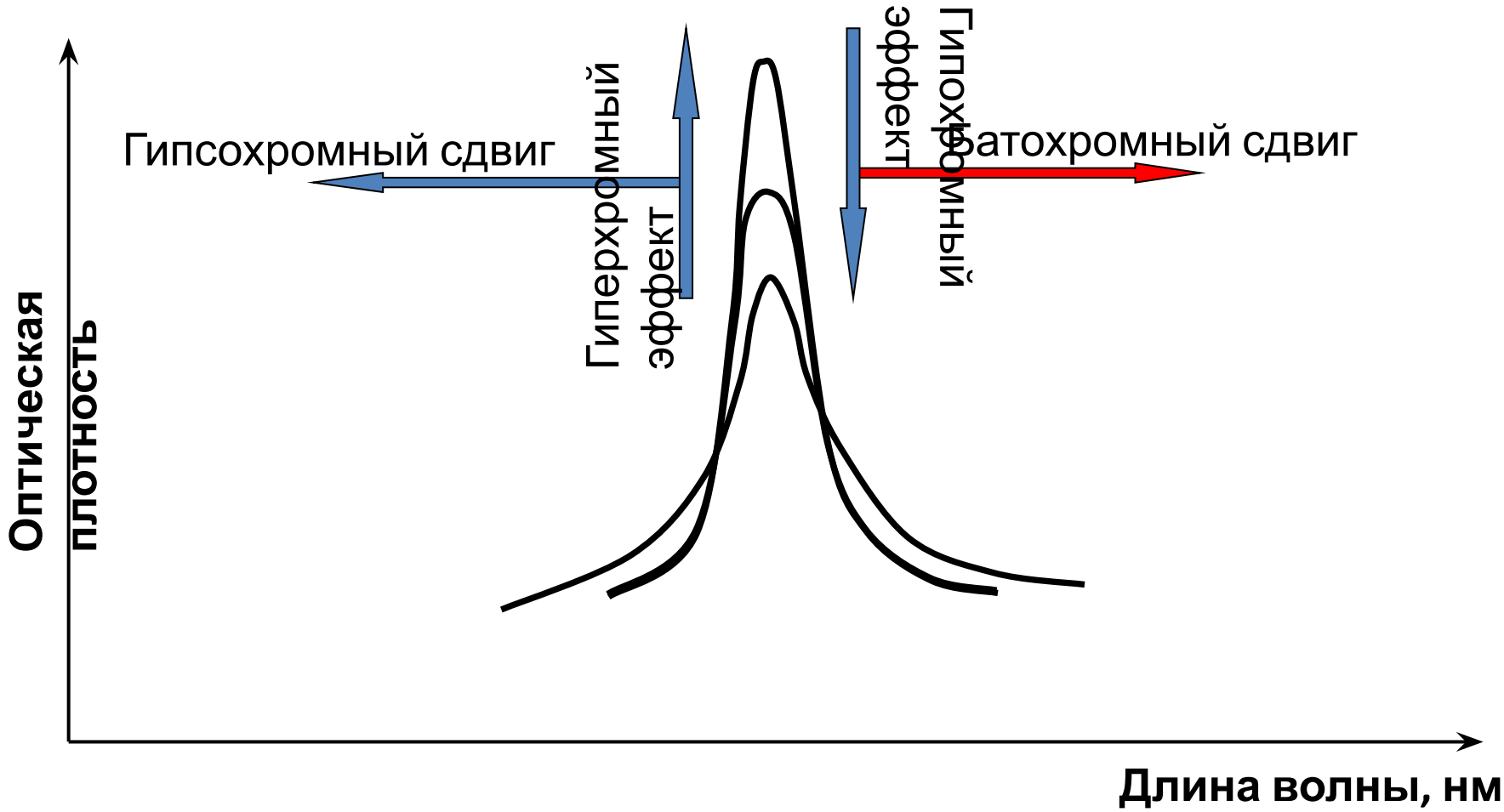


λ_{max} = 290 нм

λ_{max} = 235 нм

λ_{max} = 204 нм

Общие понятия



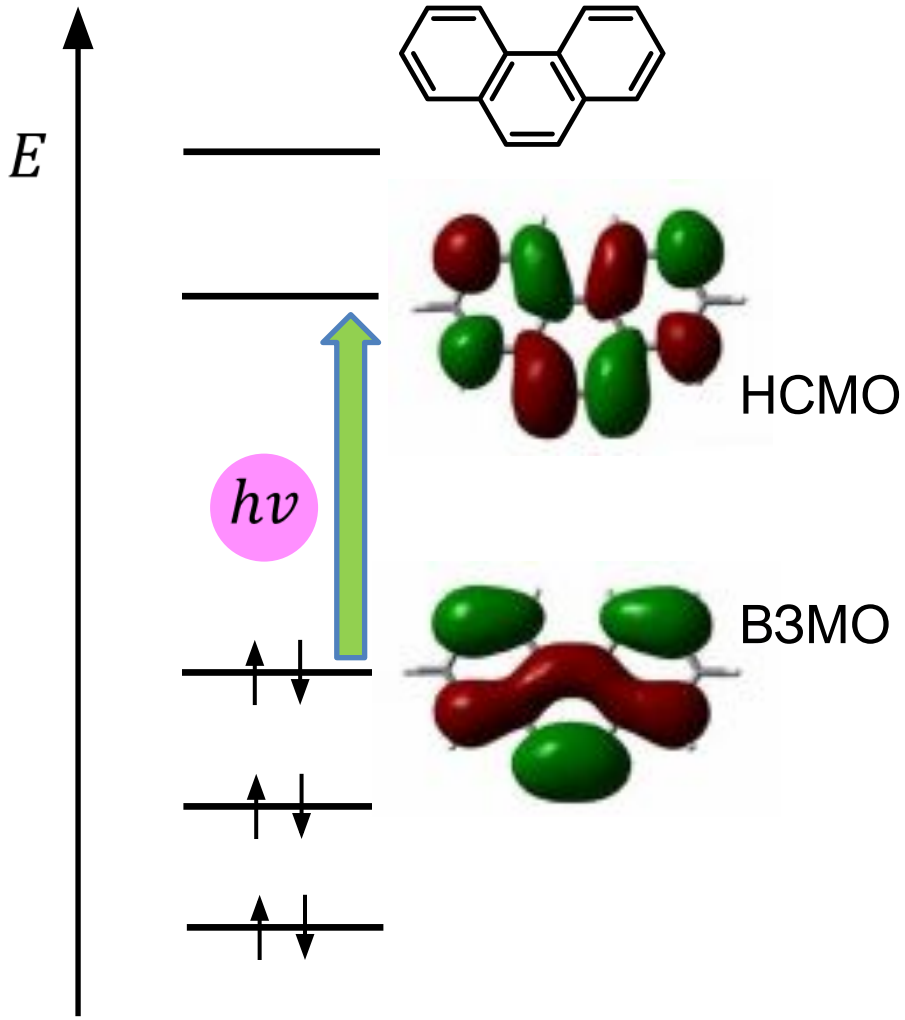
Гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) – для смещения полос поглощения в коротковолновую область спектра;

Батохромный сдвиг (красный сдвиг) – для смещения полос поглощения в область длинных волн;

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения;

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения

Природа электронных спектров поглощения: электронно-колебательно-вращательные переходы

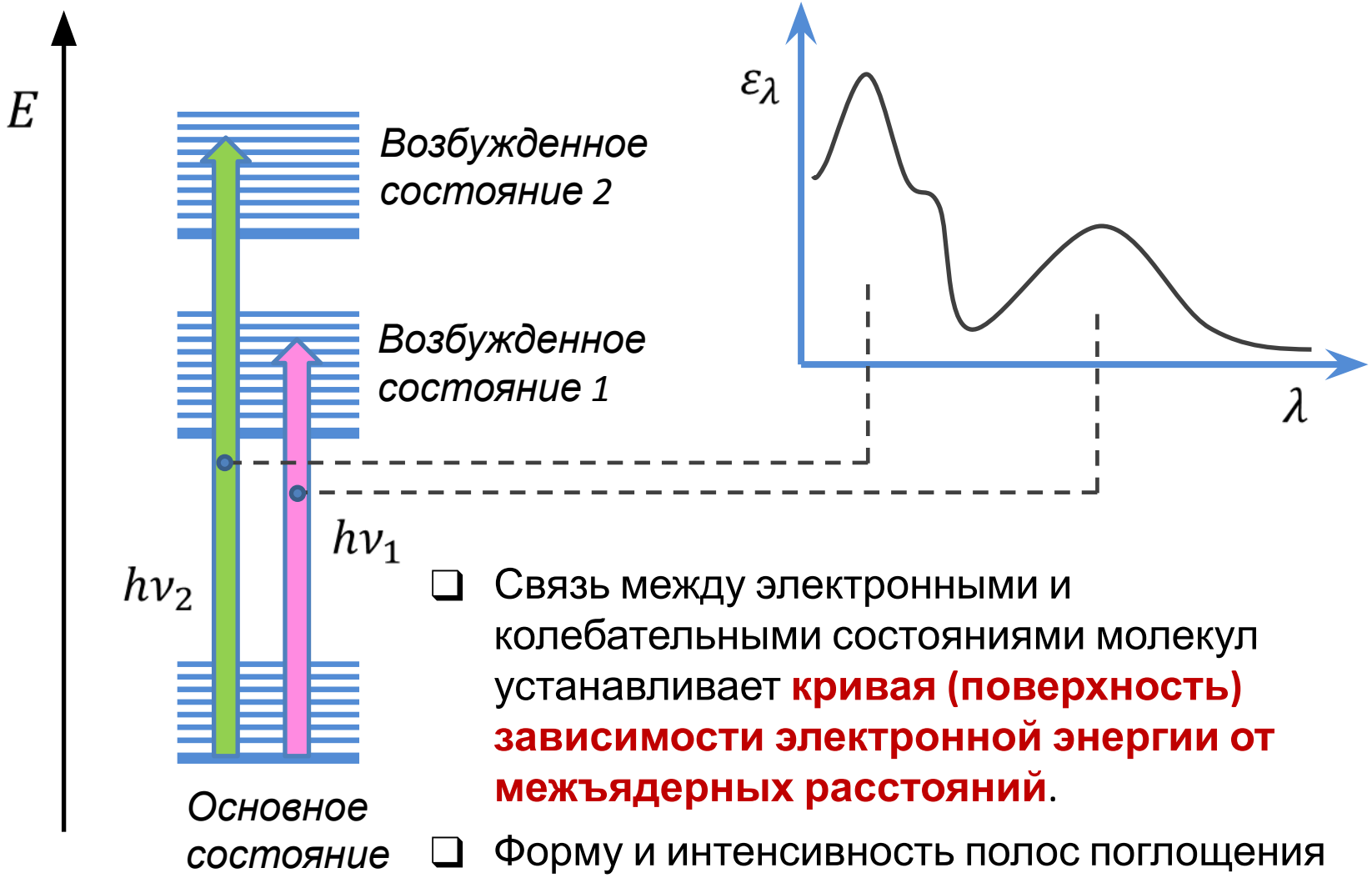


Поглощение фотона

Значительное изменение энергии молекулы, **перераспределение электронной плотности**

Интенсификация колебаний ядер молекулы

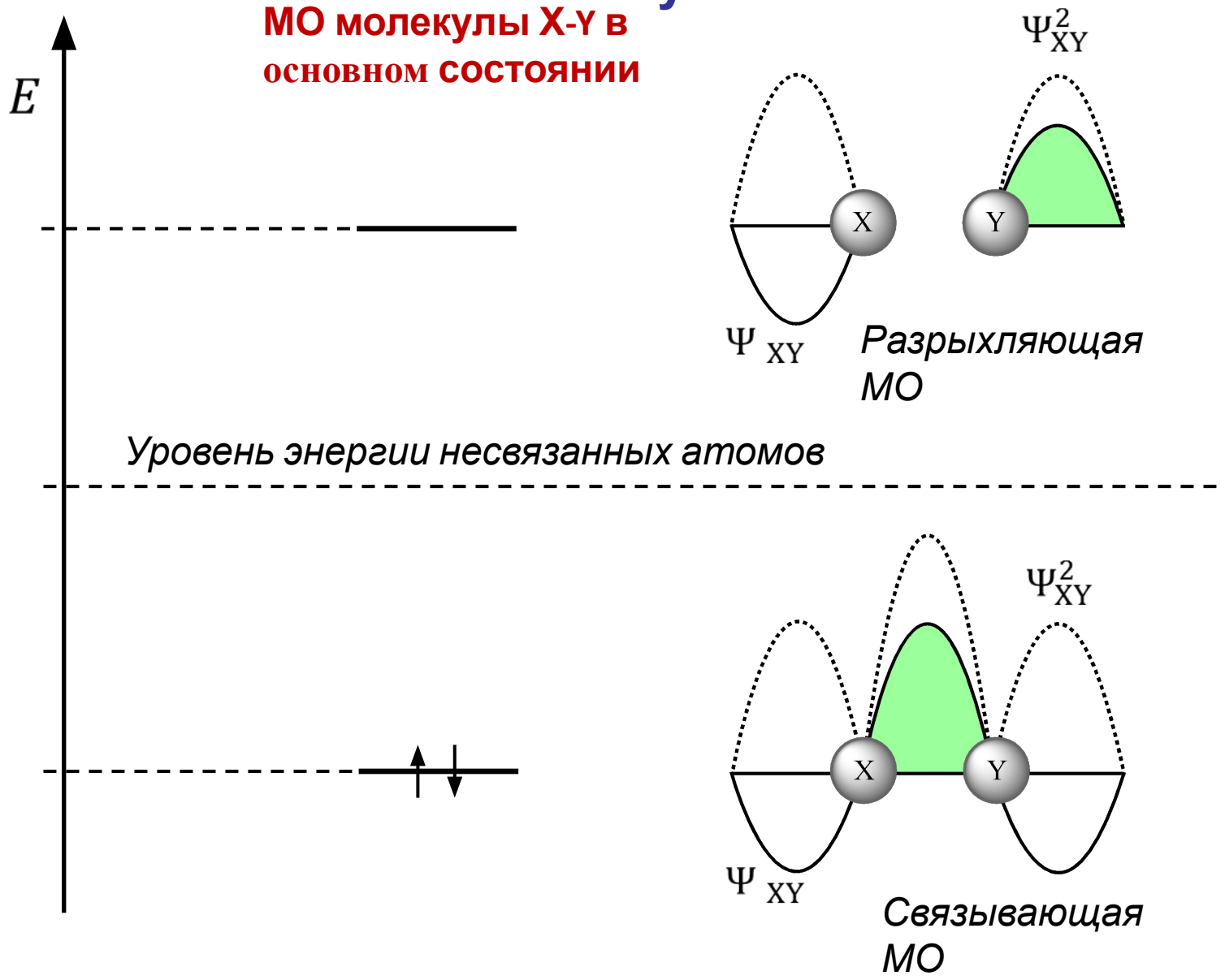
Природа электронных спектров поглощения: электронно-колебательно-вращательные переходы



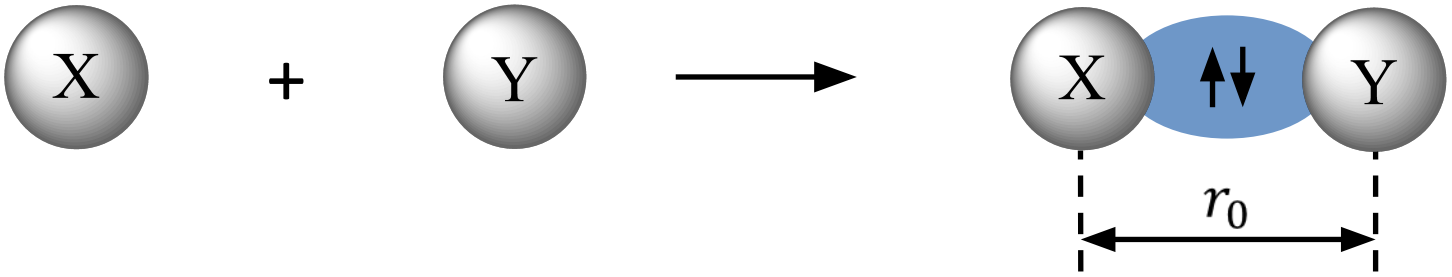
- Связь между электронными и колебательными состояниями молекул устанавливает **кривая (поверхность) зависимости электронной энергии от межъядерных расстояний**.
- Форму и интенсивность полос поглощения определяет **принцип Франка-Кондона**.

Конфигурация электронно-колебательных уровней двухатомной молекулы

Образование ковалентной связи в двухатомной молекуле



Образование ковалентной связи в двухатомной молекуле

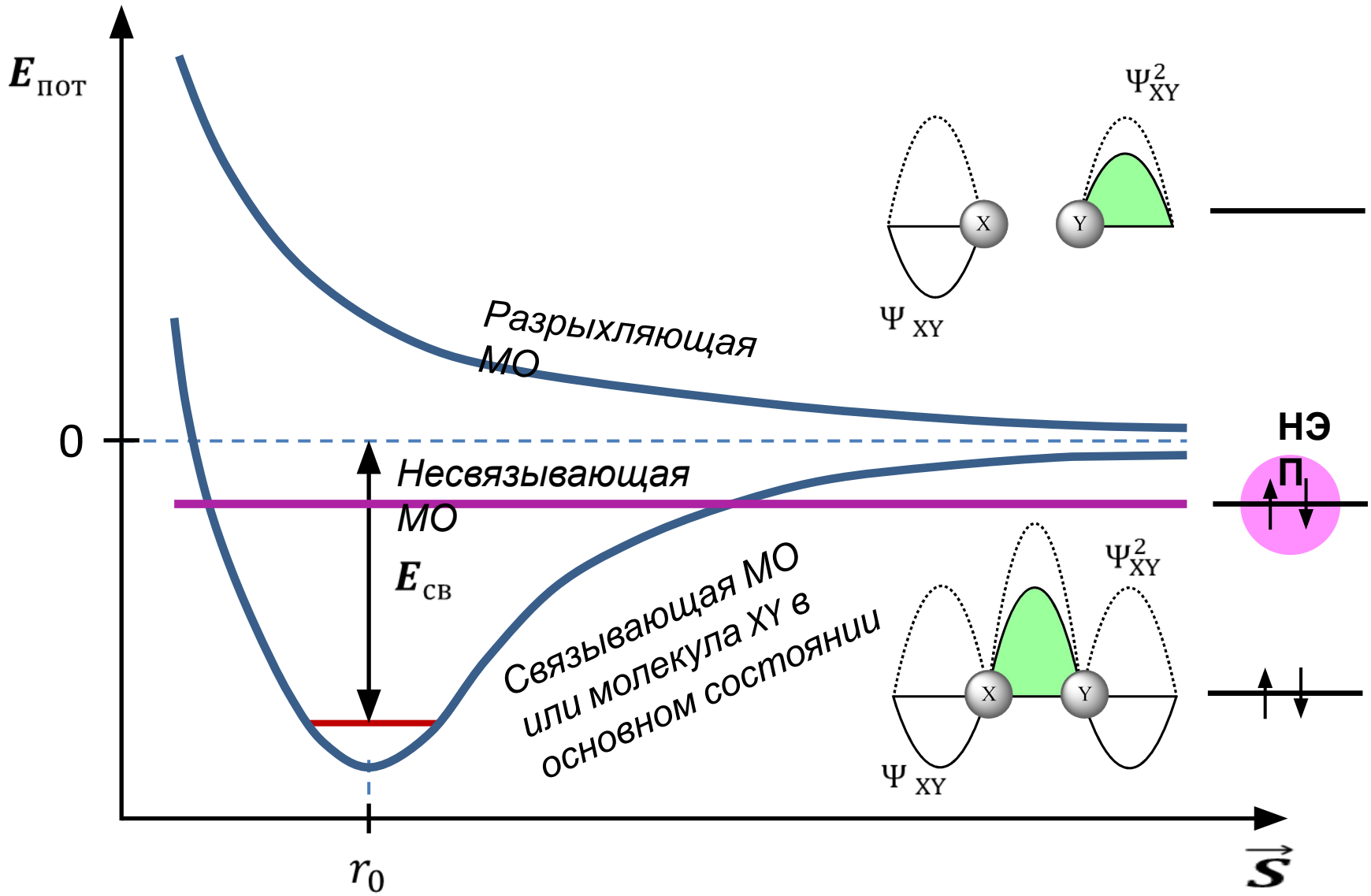


Образование связи между атомами X и Y сопровождается:

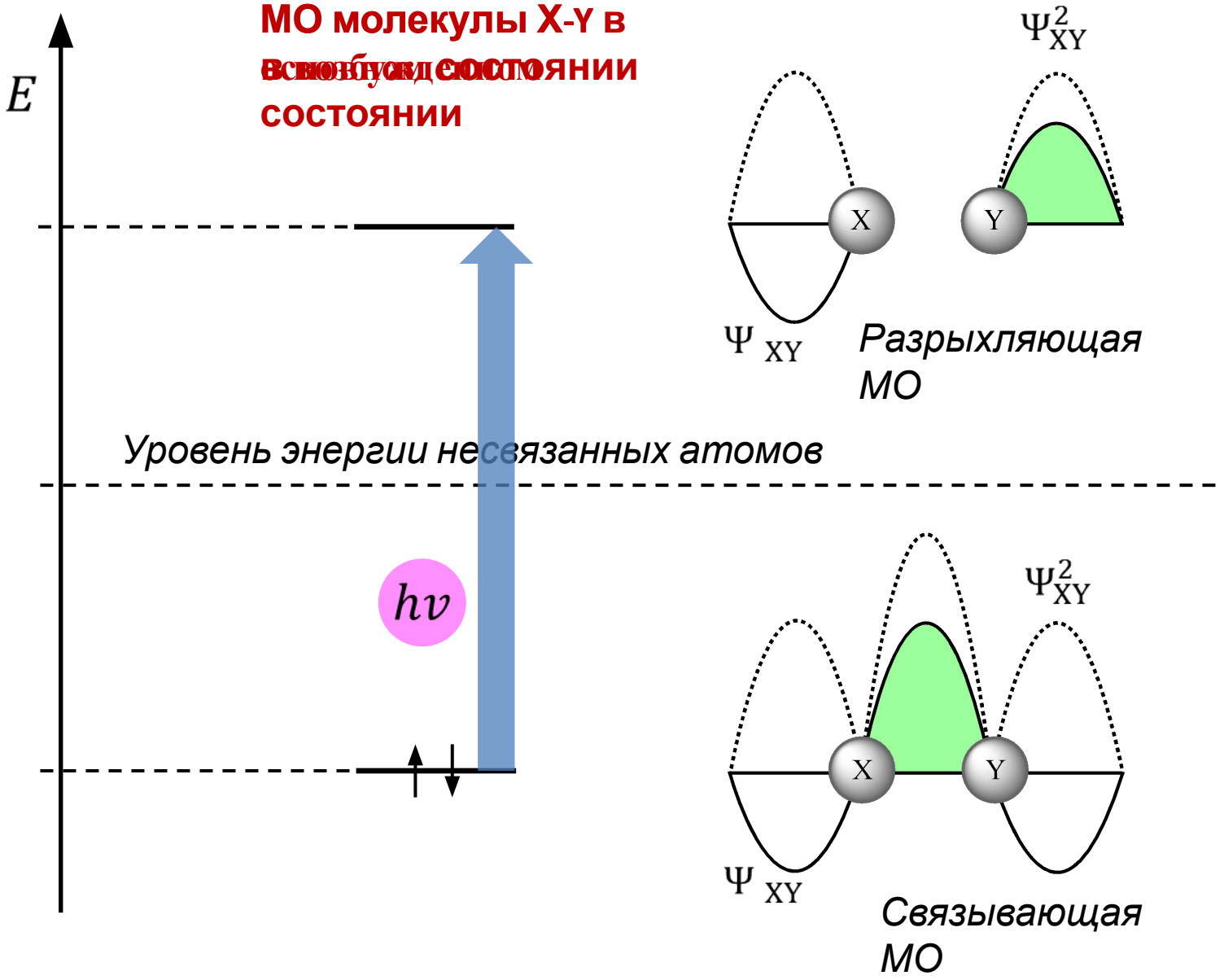
1. Повышением электронной плотности в области между ядрами в результате образования связывающей МО.
2. Сближение атомов и их фиксацией на определенном равновесном расстоянии r_0, соответствующем длине связи.
3. Понижением энергии системы на величину, равную энергии связи $E_{св}$.

$$E_{пот} = f(r_{X-Y})$$

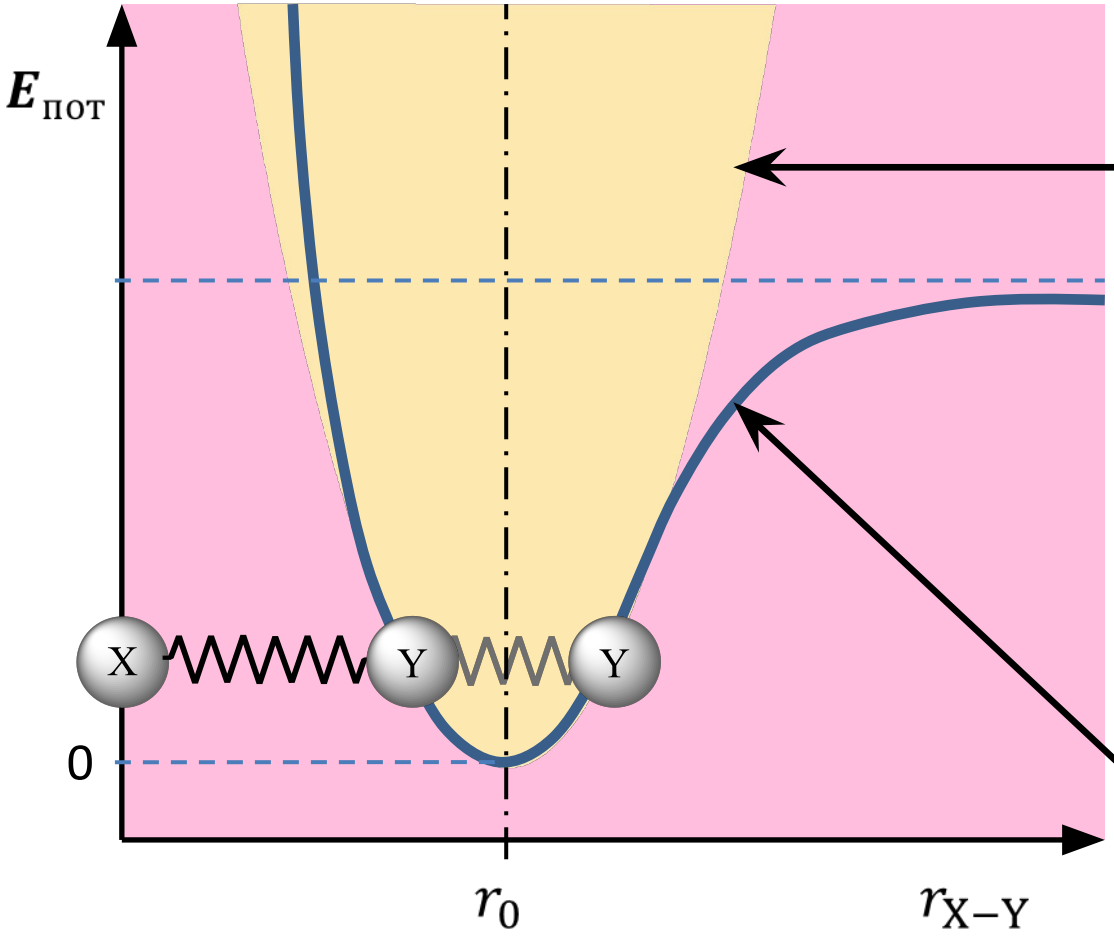
Кривые потенциальной энергии для молекулы XY



Образование возбужденного состояния X-Y*



Механическая модель двухатомной молекулы



Гармонический осциллятор (параболический закон)

$$E_{пот} = 2\pi^2 \underbrace{\frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y}}_{\text{Приведенная масса } (\mu)} \omega^2 z^2$$

$z = (r_{X-Y} - r_0)$ – смещение

Ангармонический осциллятор (потенциал Морзе)

$$E_{пот} = E_0[1 - \exp(-\alpha z)]^2$$

α – коэффициент, определяющий ширину потенциальной ямы

Гармонический закон колебаний справедлив для малых отклонений ядра Y от положения равновесия r_0. Гораздо лучшим приближением к истинной кривой $E_{пот} = f(r_{X-Y})$ является потенциал Морзе

Квантово-механическая модель двухатомной молекулы

Уравнение Шредингера для одномерного осциллятора:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi_{\text{кол}} + E_{\text{пот}}\Psi_{\text{кол}} = E_{\text{кол}}\Psi_{\text{кол}}$$

$E_{\text{кол}}$ – полная колебательная энергия молекулы (квантована).

$$E_{\text{кол}} = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}$$

$\Psi_{\text{кол}}$ – колебательная волновая функция

$$E_{\text{пот}} = E_0[1 - \exp(-\alpha z)]^2$$

Потенциал Морзе

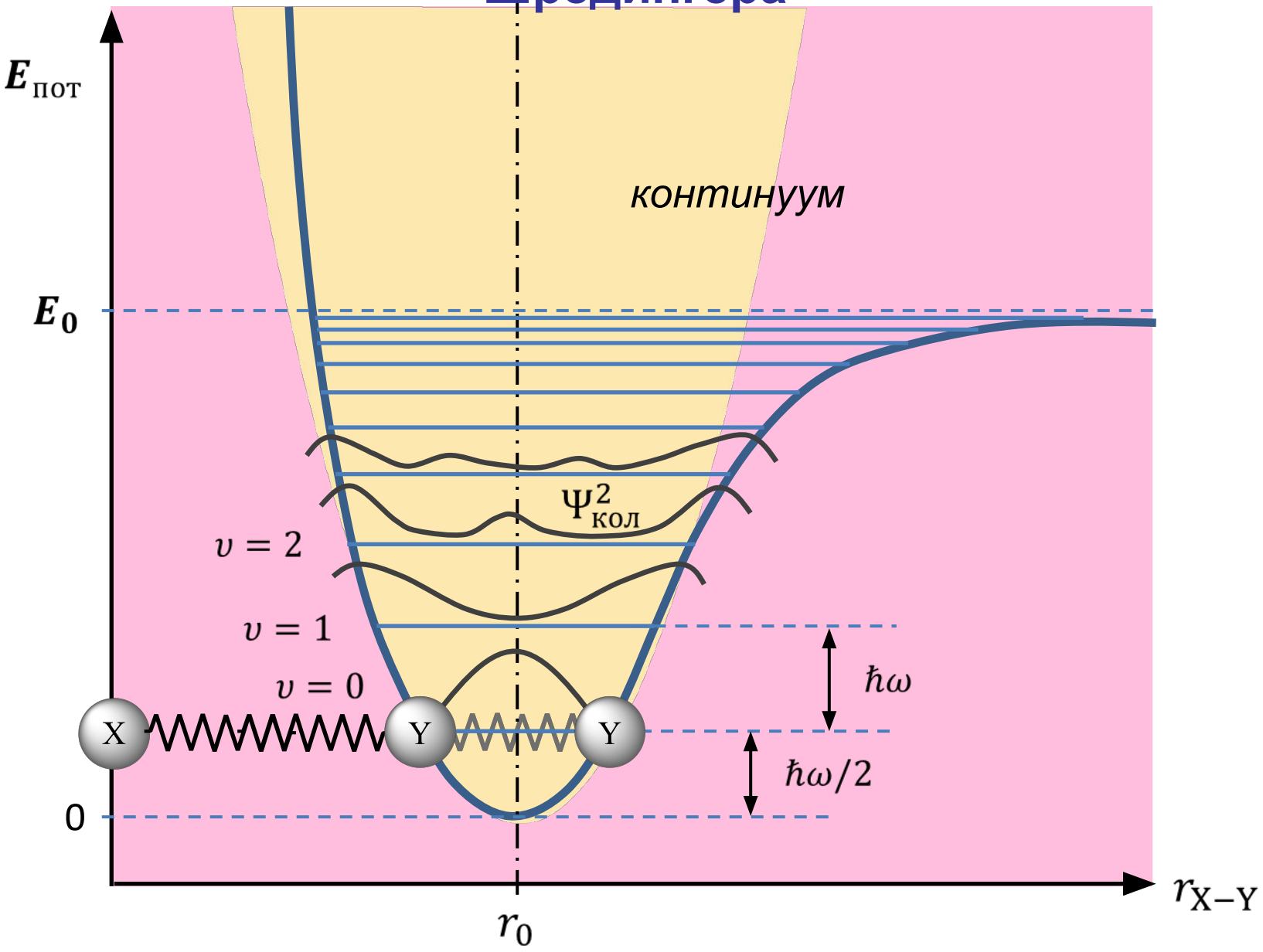
Результат решения (Уравнение Морзе):

$$E_{\text{кол}}(v) = \hbar\omega\left(v + {}^1/_2\right) - \frac{\hbar^2\omega^2\left(v + {}^1/_2\right)^2}{4D}$$

$$E_{\text{кол}}(0) = \frac{\hbar\omega}{2} \neq 0$$

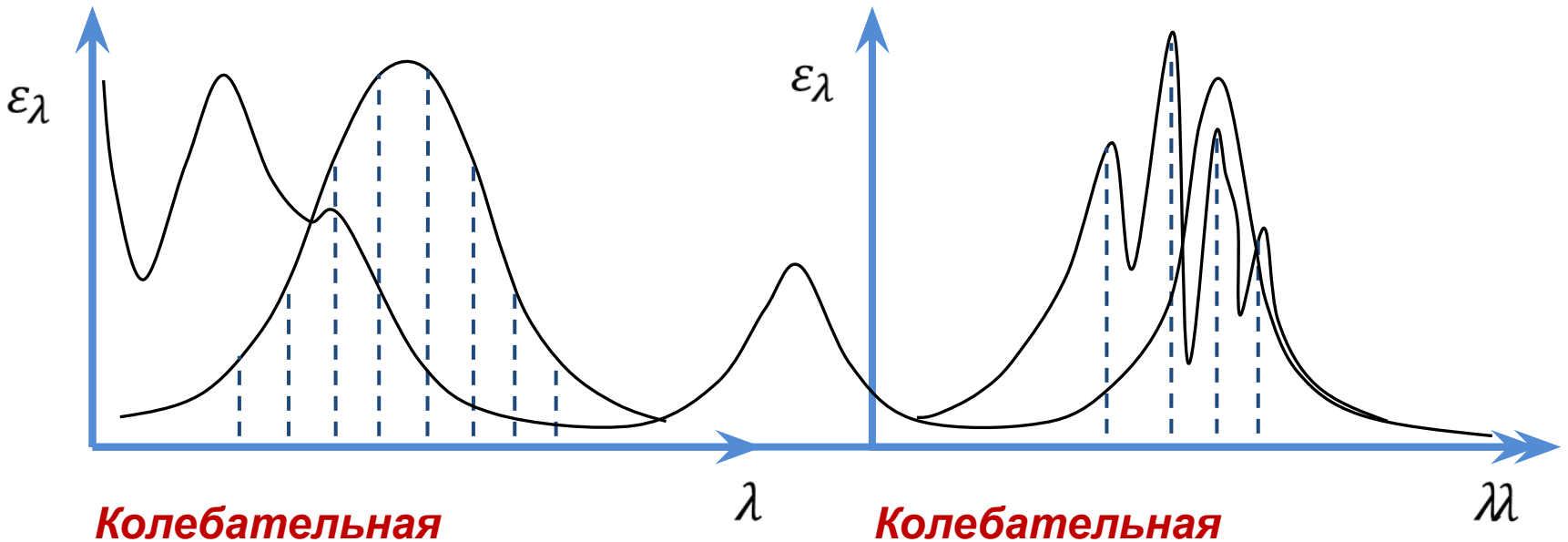
D – энергия диссоциации связи (энергия связи, взятая с обратным знаком)

Графическое представление решений уравнения Шредингера



Принцип Франка-Кондона и форма полос поглощения в электронных спектрах

Форма полос в электронных спектрах поглощения



Колебательная структура полосы не разрешена

Колебательная структура полосы проявляется

Форма полос (ширина и структура) в спектре поглощения существенно **зависит от избыточной колебательной энергии**, которую молекула получает при электронном возбуждении.

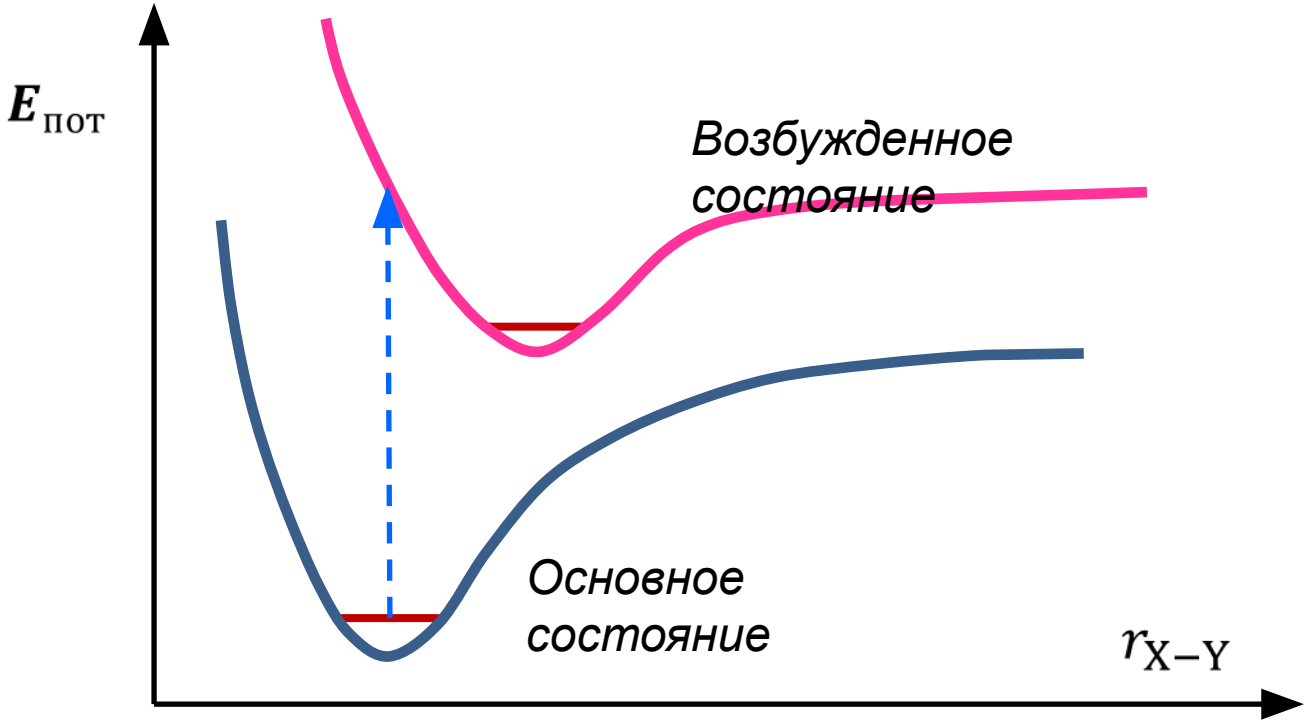
Происхождение этой избыточной колебательной энергии **устанавливает принцип Франка-Кондона**.

Принцип Франка-Кондона

Поскольку электронный переход происходит гораздо быстрее ($10^{-15} \div 10^{-14}$ с), чем первое колебание ядер, то за время электронного возбуждения относительное расположение ядер в молекуле практически не изменяется.

Если процессы фотовозбуждения изображать как переход с одной потенциальной кривой на другую, то принцип Франка-Кондона приводит к следующим правилам

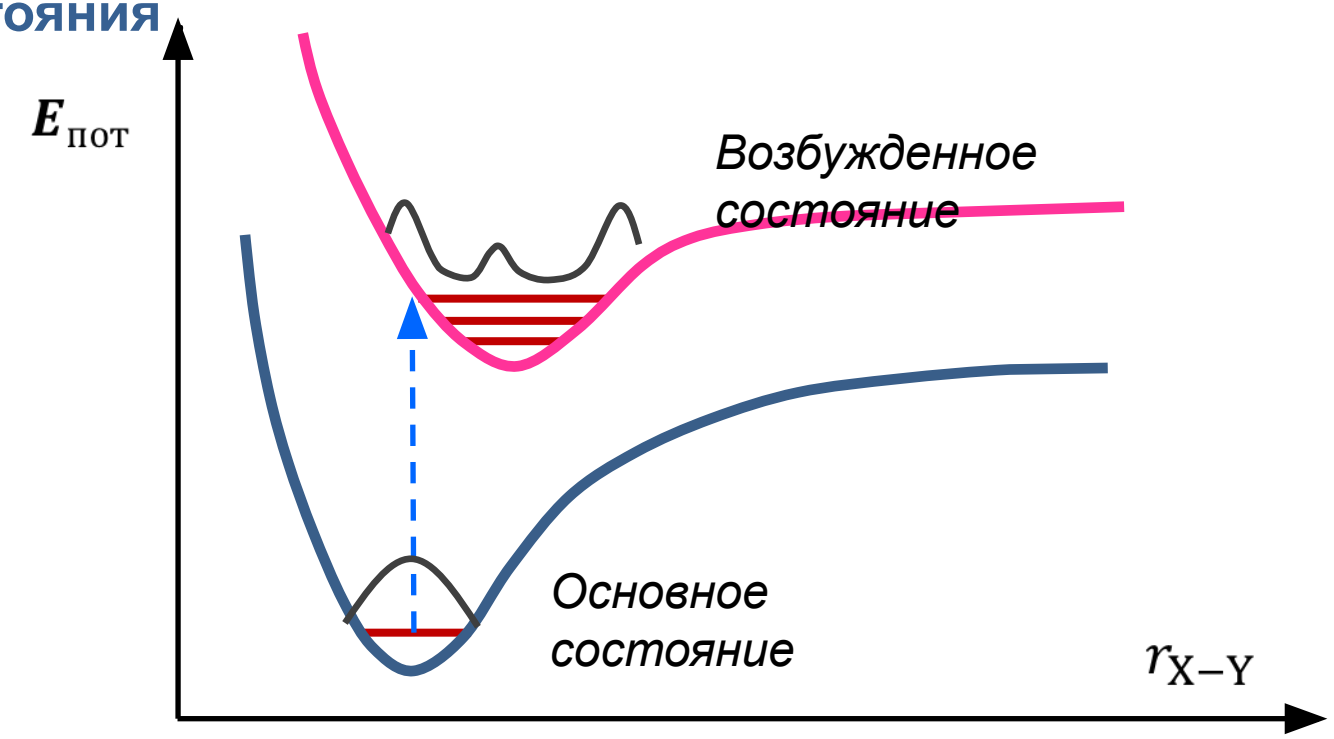
Первое. Электронно-колебательные переходы происходят **вертикально** при неизменных межъядерных расстояниях r_{X-Y} исходного состояния.



Выражение “вертикальный переход” используется **для обозначения изменений энергии молекулярной системы при сохранении геометрии её ядерного остова**, то есть внутренняя энергия молекулы возрастает по вертикальной линии.

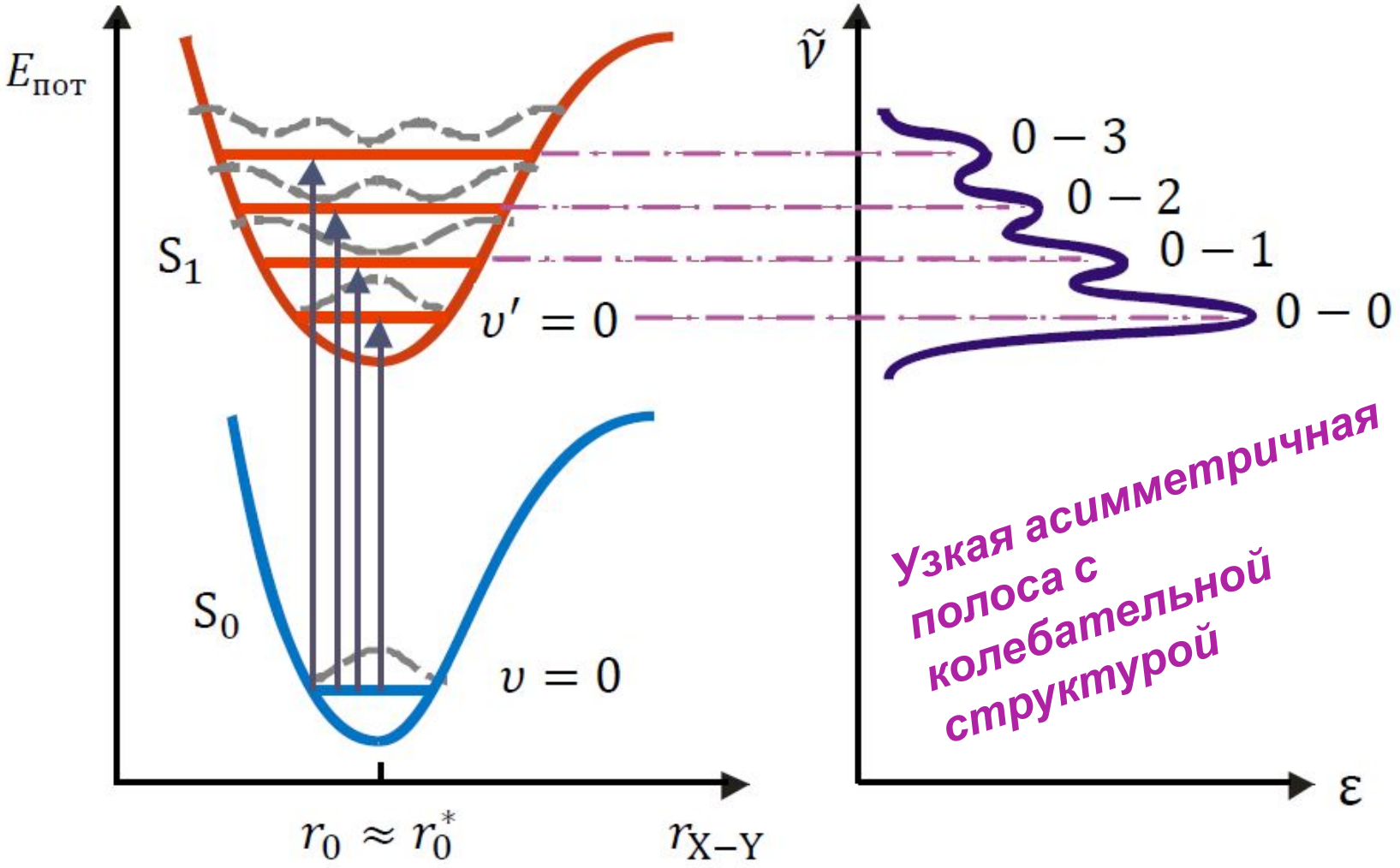
Второе. При прочих равных условиях наиболее интенсивны такие переходы, **которые заканчиваются в области максимальной вероятности нахождения ядер на соответствующем колебательном уровне нового, возбужденного состояния**.

Поэтому электронный переход **обычно заканчивается вблизи точки пересечения соответствующего колебательного уровня с левой ветвью потенциальной кривой этого возбужденного состояния**



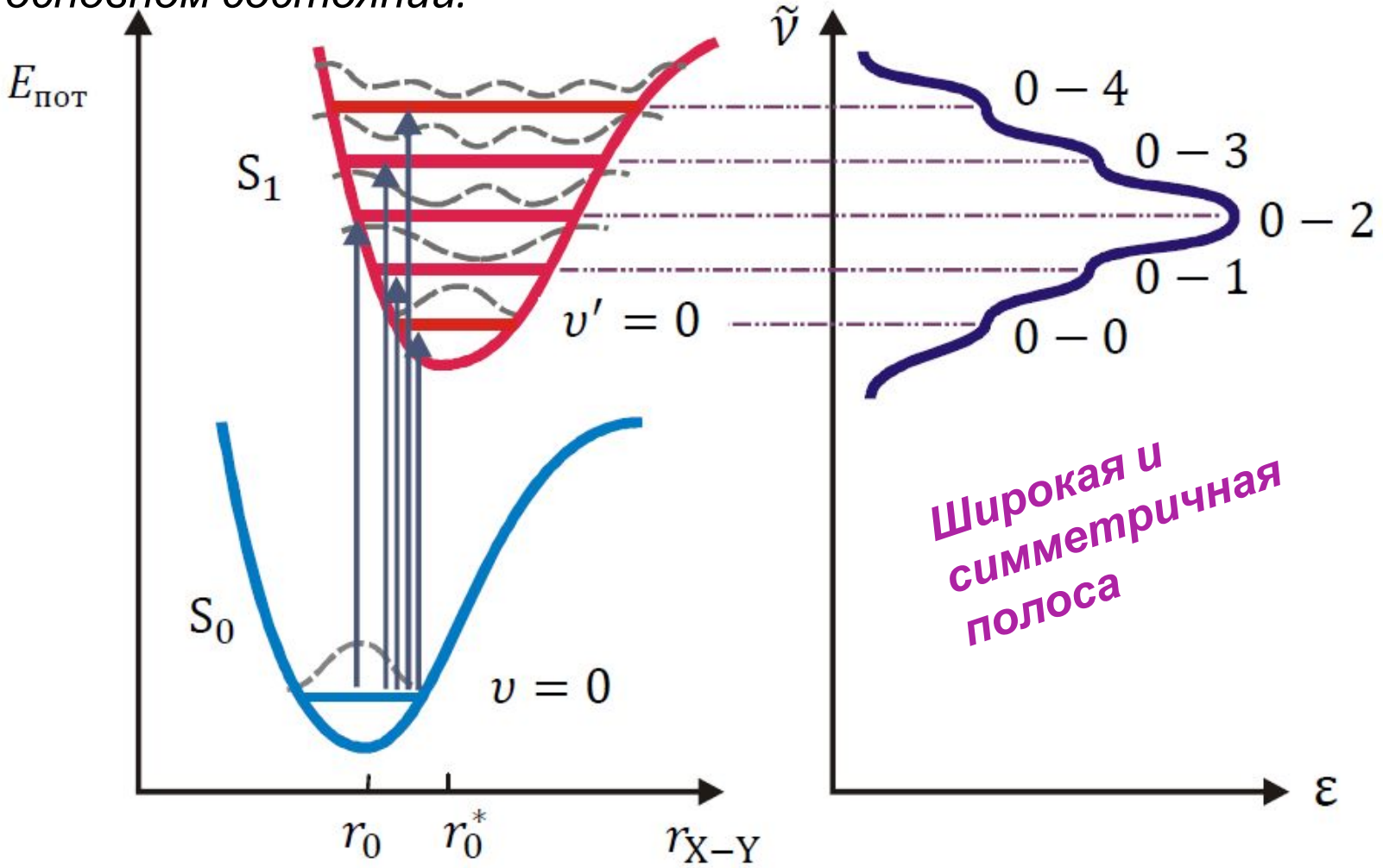
Первый крайний случай

При поглощении света минимум потенциальной кривой возбужденного состояния остается на том же месте, как в основном состоянии.



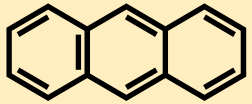
Второй крайний случай

При поглощении света происходит ослабление связи. Минимум потенциальной кривой возбужденного состояния соответствует большему межъядерному расстоянию, чем в основном состоянии.

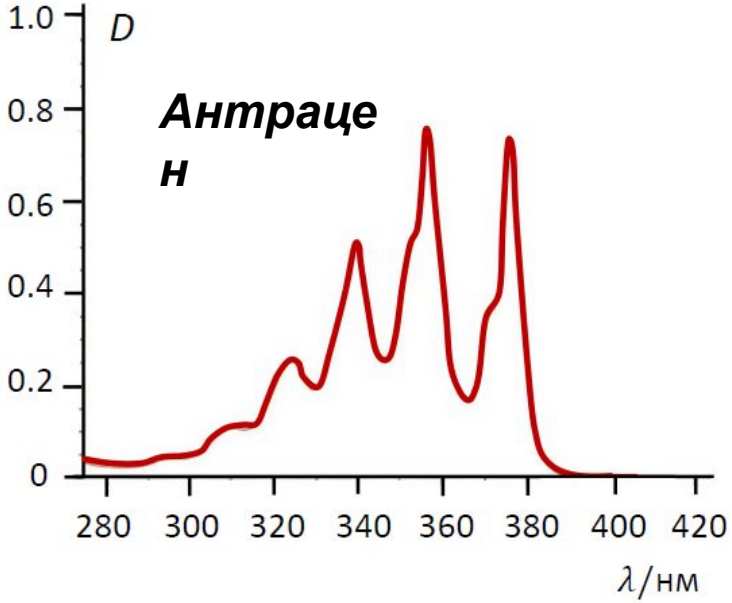


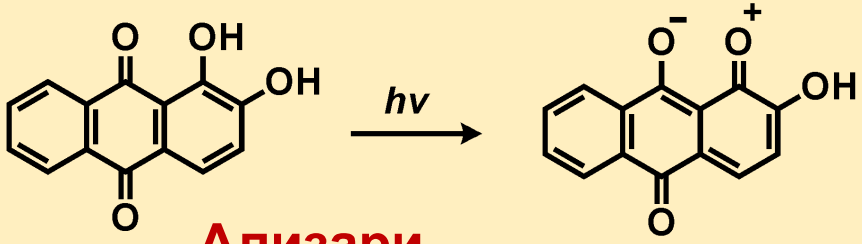
Примеры спектров поглощения, иллюстрирующие два крайних случая

Антрацен



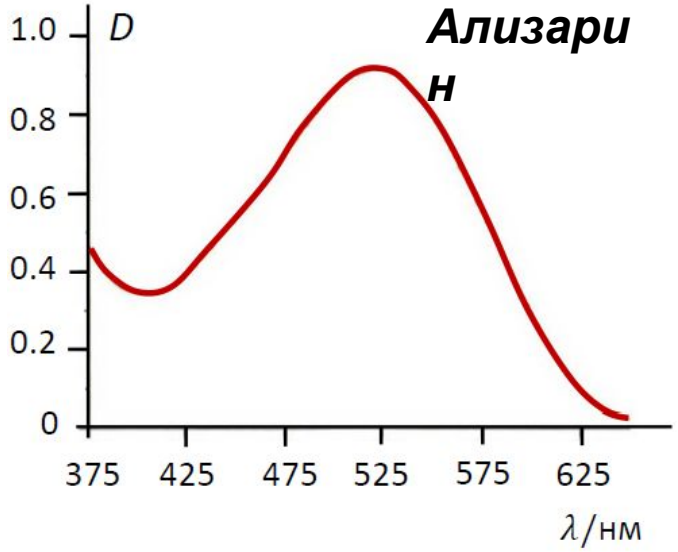
Длины связей в более или менее выравнены и слабо меняются при поглощении света. Это структурно жесткая молекула.



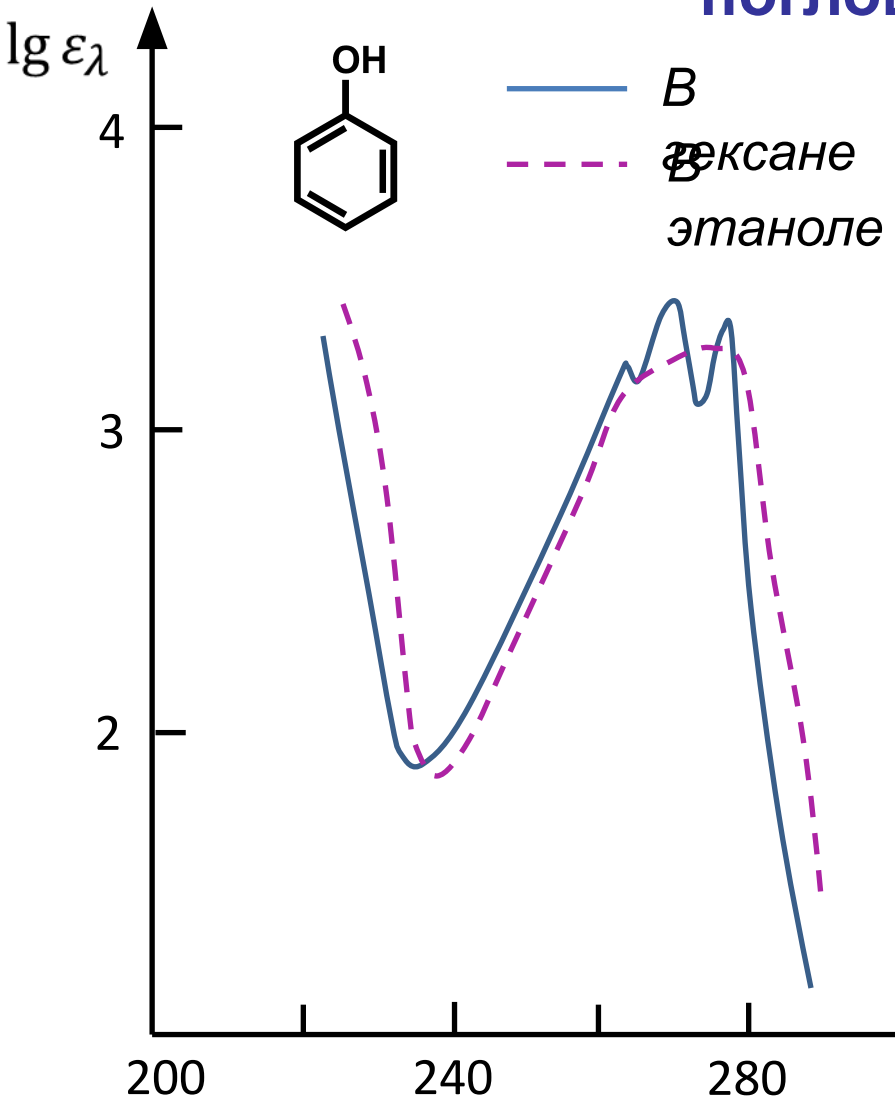


Ализарин

Значительная поляризация молекулы при фотовозбуждении, большое изменение длин и порядков связей.



Факторы, влияющие на проявление тонкой структуры полос в электронных спектрах поглощения



При записи спектра в растворе, особенно в **полярных раство-рителях**, тонкая структура полос поглощения размывается или вообще не наблюдается.

Повышение температуры также способствует исчезновению ко-лебательной структуры

Формирование МО и основные типы электронных переходов

Используя метод ВМО на примере молекулы формальдегида покажем, как **формируются различные типы МО** в молекуле, оценим их энергетическое состояние и **электронную конфигурацию**, то есть заполнение МО электронами.

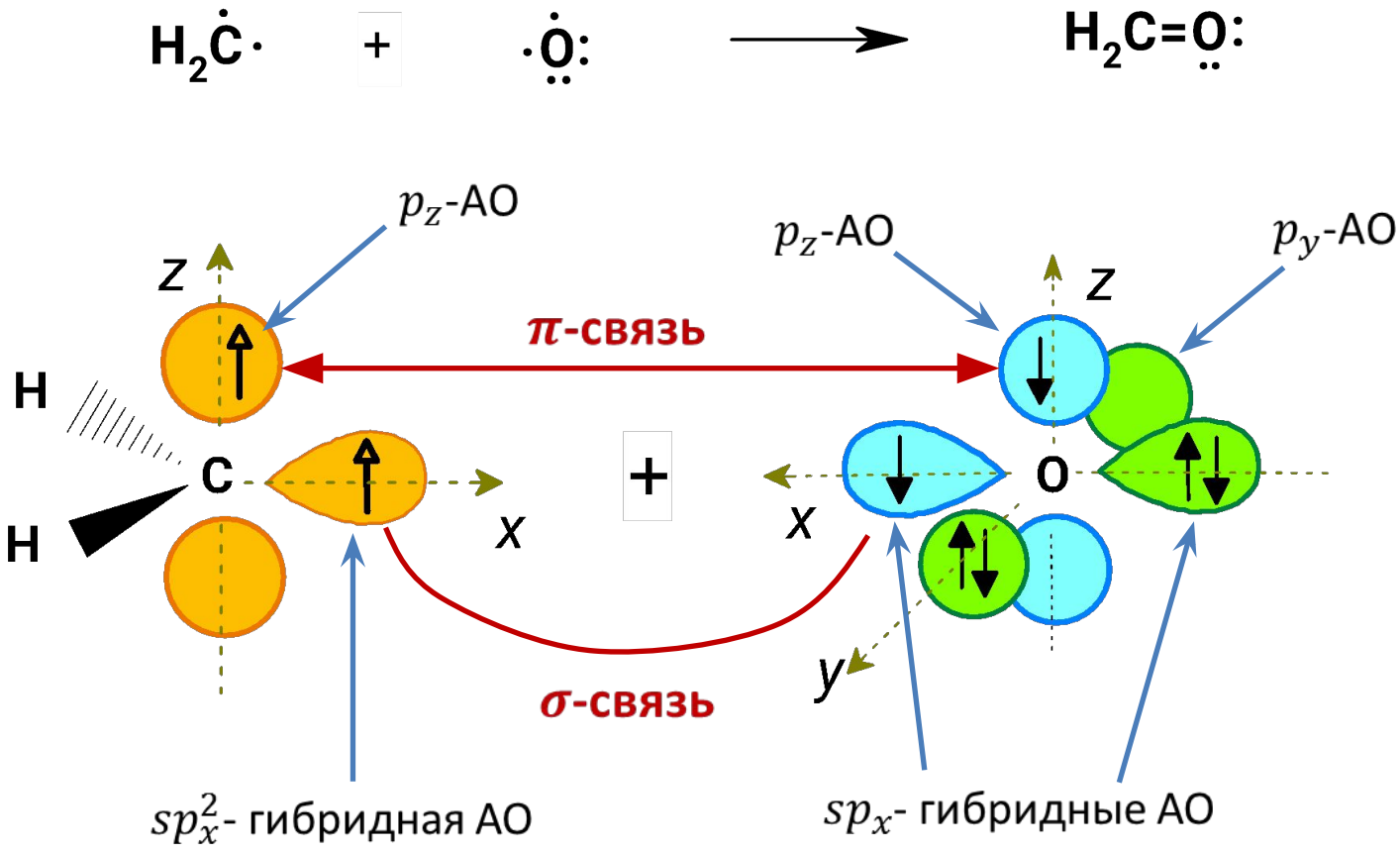
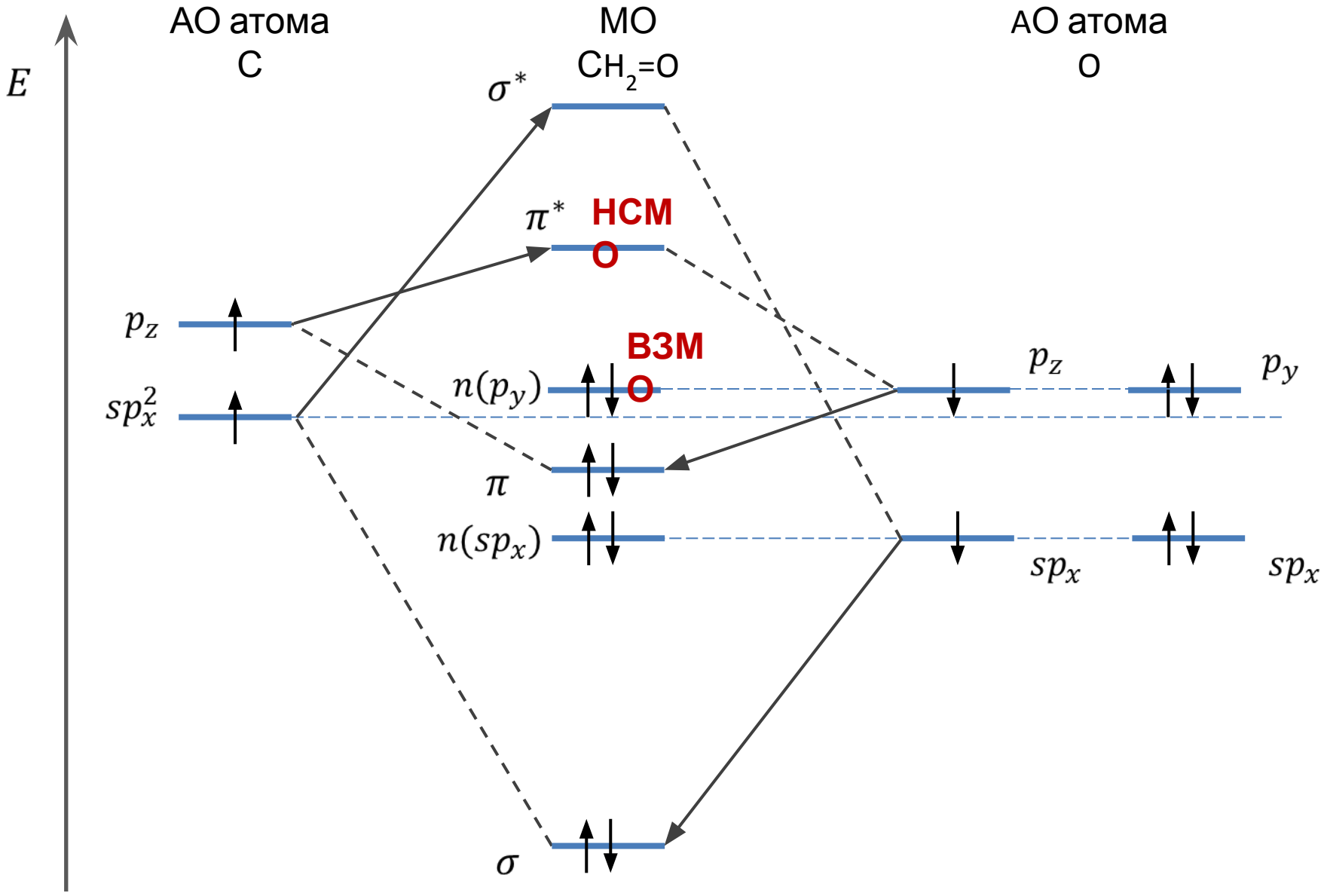
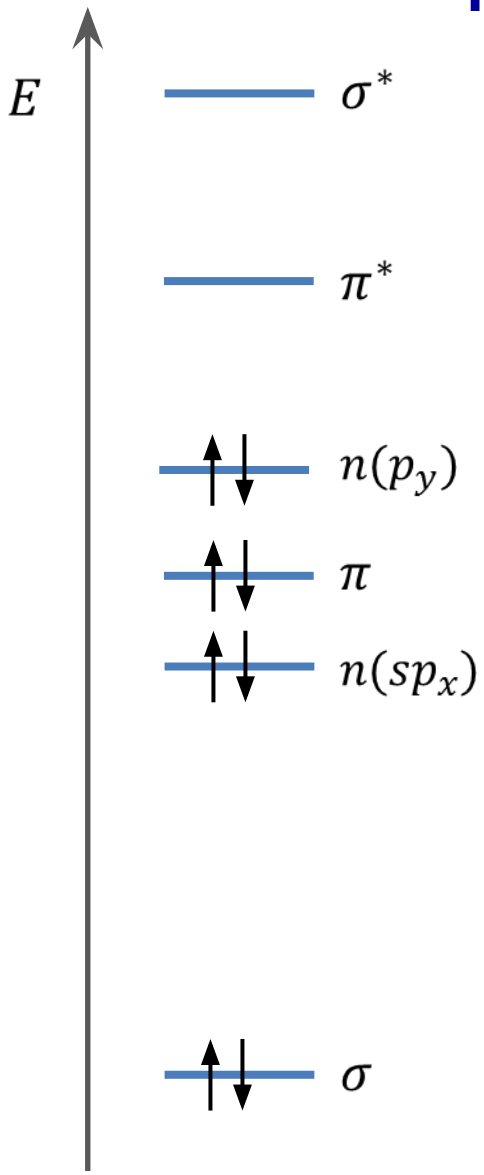


Диаграмма МО молекулы формальдегида



Параметры и отнесение полос в электронном спектре поглощения формальдегида



Описанная схема расположения орбиталей молекулы формальдегида подтверждается данными эксперимента

		Тип перехода (обозначение Каши)
295 (5)	407	
175 (18 000)	647	
156 (23 000)	750	
132 (30 000)	895	

Разрешенные переходы

Запрещенные переходы

$\pi \rightarrow \sigma^*$

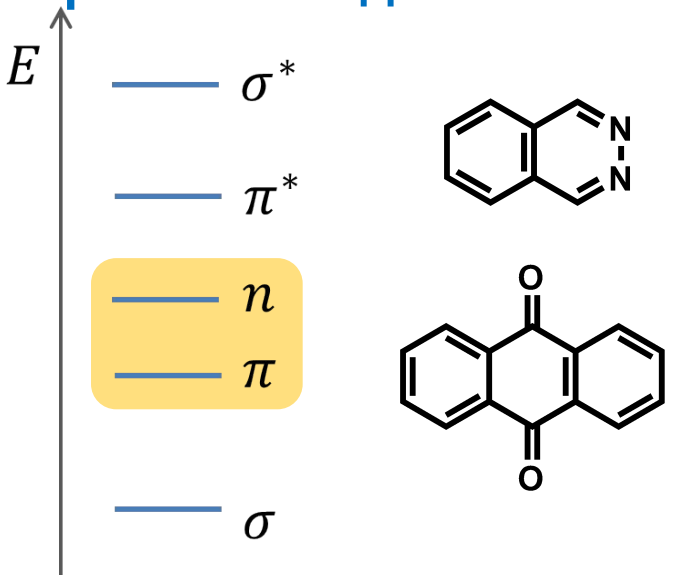
$n(sp_x) \rightarrow \pi^*$

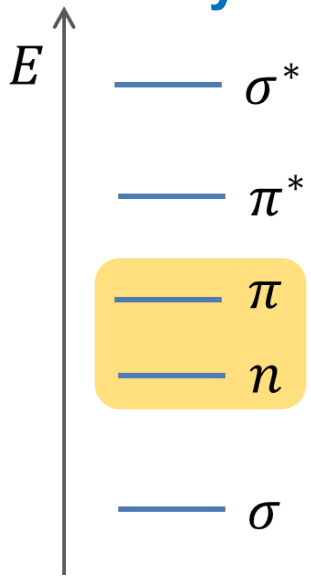
$n(sp_x) \rightarrow \sigma^*$

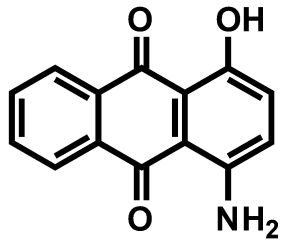
Соответствующие полосы поглощения перекрываются более интенсивными полосами $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов.

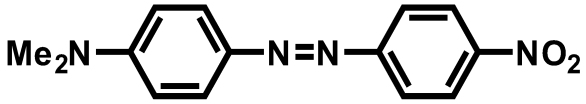
Общий порядок расположения МО

Т.о. орбитальное строение формальдегида дает общее представление об основных видах молекулярных орбиталей и типах электронных переходов. **Найденный для формальдегида, порядок расположения МО различных видов на координате энергии сохраняется и для более сложных молекул**.





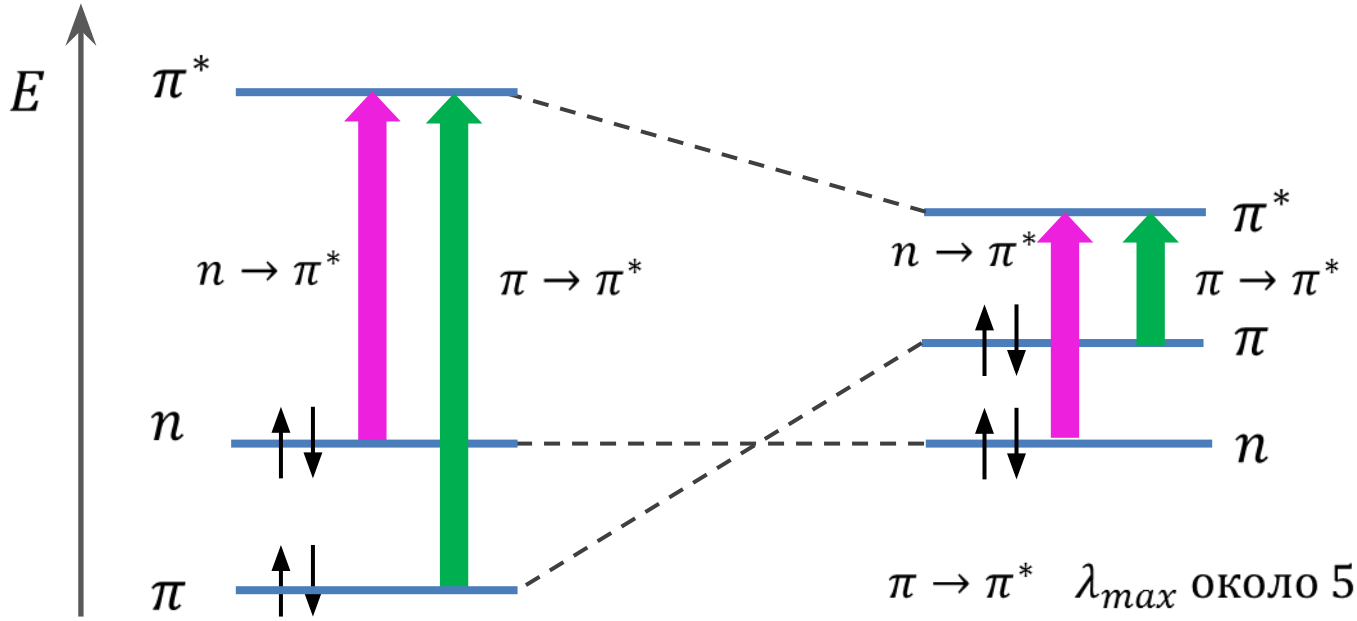




Однако при переходе к соединениям с очень развитой π-электронной системой, как, например, в красителях может происходить **инверсия *n*- и π-уровней**, то есть ВЗМО становится π-МО.

Объяснить изменение окраски при переходе от азобензола к 4-гидрокси-4’-нитроазобензолу:

Бледно-желтый *Красный*



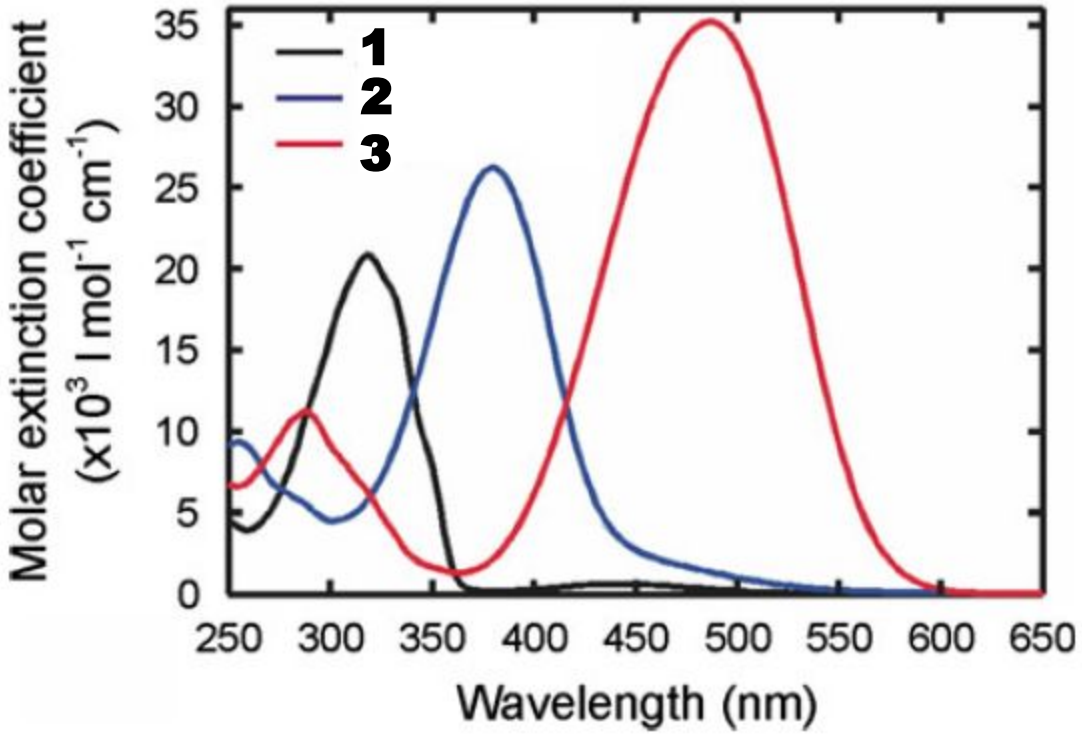
$\pi \rightarrow \pi^*$ λ_{max} около 500 нм

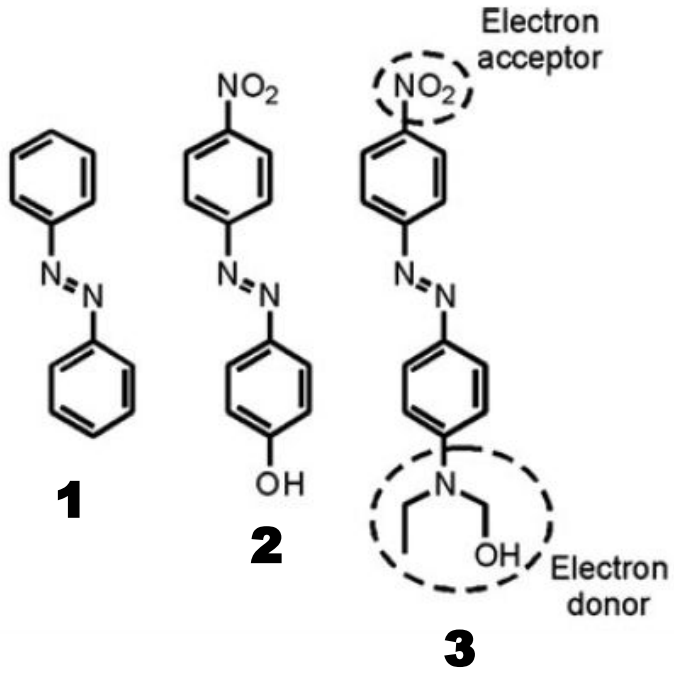
$n \rightarrow \pi^*$ перекрыта полосой $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max} = 312$ нм (интенсивная)

$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max} = 440$ нм (слабая)

Спектры поглощения соединений 1, 2 и 3 в тетрагидрофуране





Электронные конфигурации и электронные состояния

Электронная конфигурация – распределение электронов по орбиталям в системе

Электронное состояние – те свойства системы, которые определяются электронной конфигурацией. Эти свойства можно измерить в эксперименте.

Спин электрона

Электрон обладает собственным моментом количества движения – спином $\vec{s}$. Спин не связан никаким образом с движением $\bar{e}$ на орбитали.

$|\vec{s}_i| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ $\quad s = \frac{1}{2}$ $\quad s -$ спиновое квантовое число

$s_{iz} = \hbar m_{si}$ $\quad m_{si} = \pm\frac{1}{2}$ $\quad m_{si} -$ магнитное спиновое квантовое число i-го $\bar{e}$ -на

Так как существует спин, ВФ должна содержать спиновые переменные $\vec{\sigma}_i$:

$\psi_i(r_i, \sigma_i)$ – спин-орбиталь

Поскольку $\hat{h}_i$ не зависит от спиновых переменных, то:

$\psi_i(r_i, \sigma_i) = \psi_i(r_i) \cdot \lambda_i(\sigma_i)$ $\quad \lambda_i(\sigma_i)$ – спиновая ВФ $\quad \psi_i(r_i)$ – пространственная ВФ

Если $m_s = +\frac{1}{2}$, то $\sigma_i = 1$ (спиновая ВФ обозначается α)

Если $m_s = -\frac{1}{2}$, то $\sigma_i = -1$ (спиновая ВФ обозначается β)

Спиновые характеристики многоэлектронной системы

Для молекулы (многоэлектронного атома) содержащей(его) N электронов:

1. ***Суммарный спин*** $\vec{S}$ – сумма спиновых магнитных моментов всех электронов.

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \qquad \left|\vec{S}\right| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \qquad S - \text{полное спиновое квантовое число}$$

$S = 0, 1, 2, \ldots$ (при четном N) $\qquad S = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots$ (при нечетном N)

Для данной электронной конфигурации: $\qquad S = \left|\sum_i m_{si}\right|$

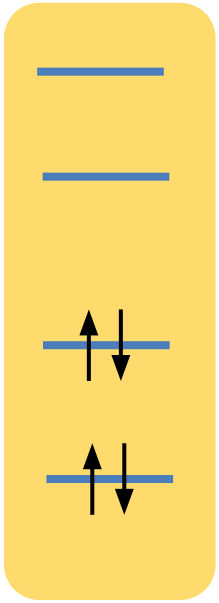
2. ***Мультиплетность состояния*** $M -$ число возможных проекций суммарного спина $\vec{S}$ на направление внешнего магнитного поля.

$$S_{iz} = \hbar M_s \qquad M_s - \text{полное магнитное спиновое квантовое число}$$

$M_s = S,\ S-1,\ S-2,\ \ldots\ ,\ -S$ (всего $2S+1$ значений)

$$M = 2S + 1$$

Система с замкнутой электронной оболочкой

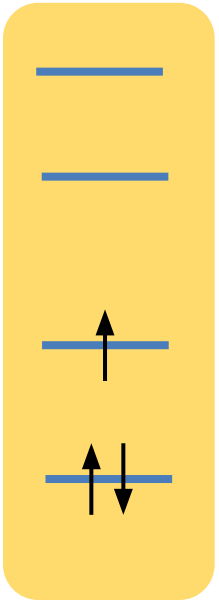


$S = 0$

$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

Синглетное состояние (обозначается **S**)

Система с незамкнутой электронной оболочкой (радикал, ион-радикал)

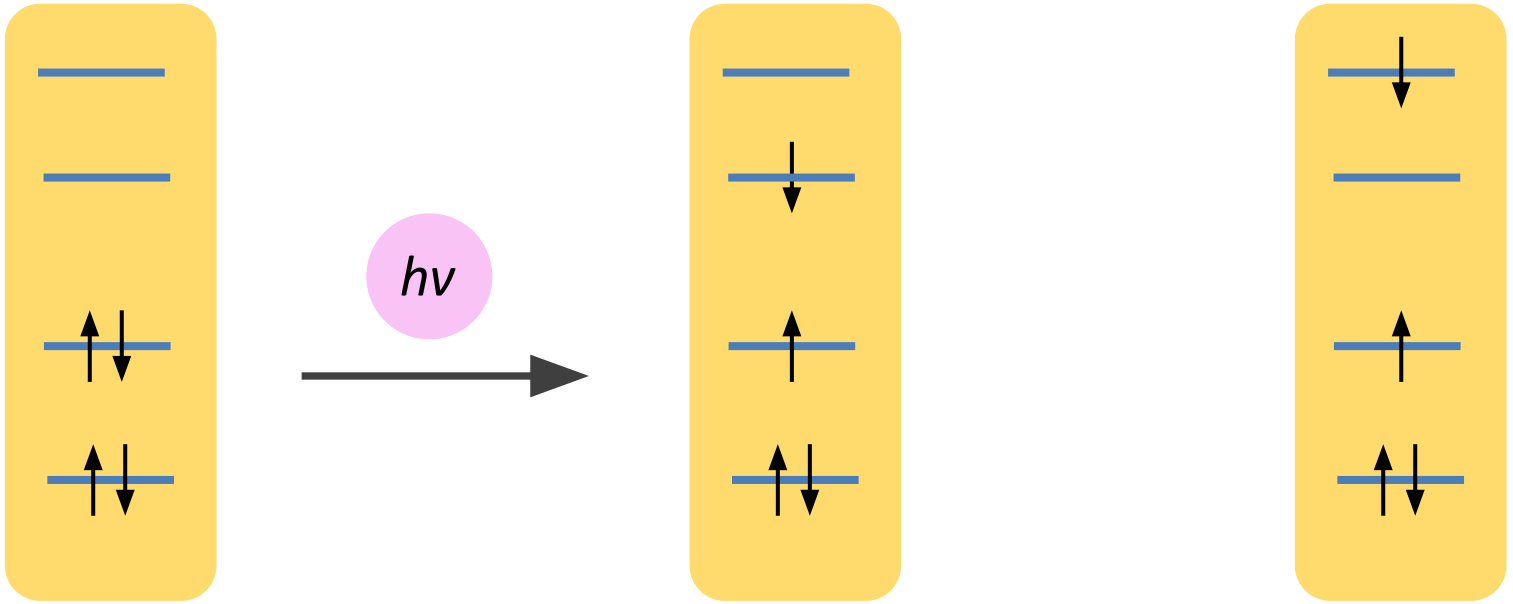


$S = {}^{1}/_{2}$

$M = 2 \cdot {}^{1}/_{2} + 1 = 2$

Дублетное состояние (обозначается **D**)

Системы с двумя неспаренными электронами



$S = 0$

$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

Основное синглетное состояние (обозначается S_0)

$S = 0$

$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

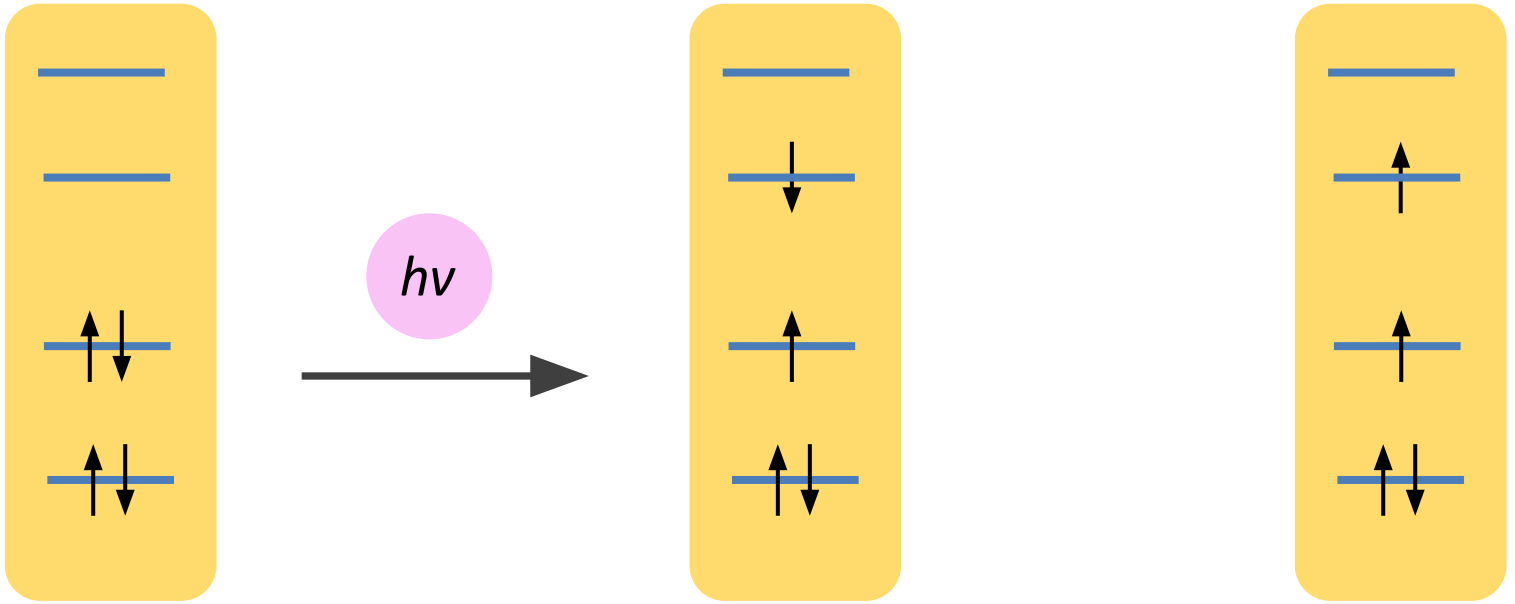
Первое возбужденное синглетное состояние (обозначается S_1)

$S = 0$

$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

Второе возбужденное синглетное состояние (обозначается S_2)

Системы с двумя неспаренными электронами



$S = 0$

$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

Основное синглетное состояние (обозначается $\mathbf{S_0}$)

$S = 0$

$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

Первое возбужденное синглетное состояние (обозначается $\mathbf{S_1}$)

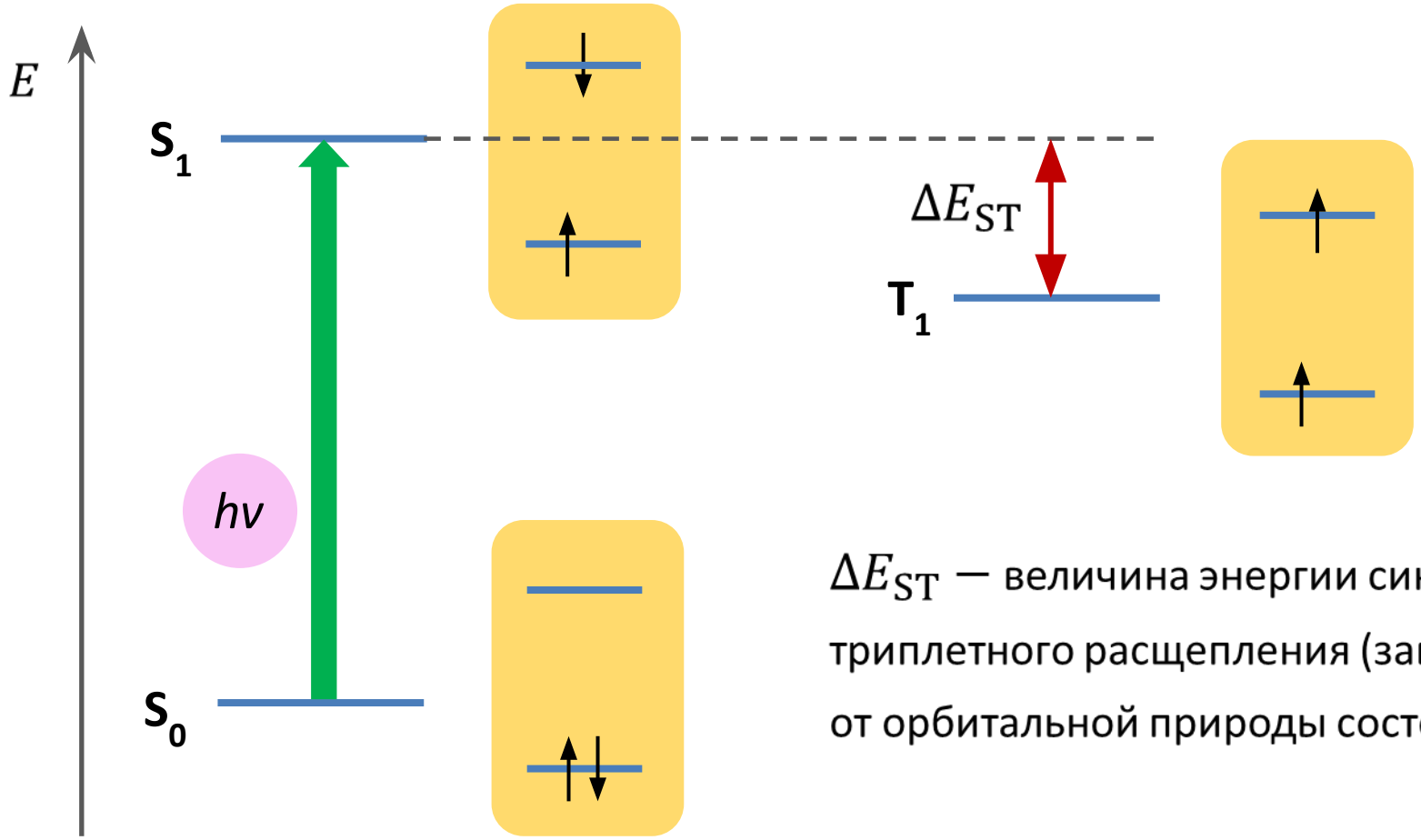
$S = 1$

$M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$

Первое возбужденное триплетное состояние (обозначается $\mathbf{T_1}$)

Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

В соответствии с правилом Гунда ***триплетное*** *состояние имеет* ***более низкое значение энергии*** *по сравнению с* ***синглетным*** *состоянием той же электронной конфигурации*



ΔE_{ST} — величина энергии синглет-триплетного расщепления (зависит от орбитальной природы состояния)

Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

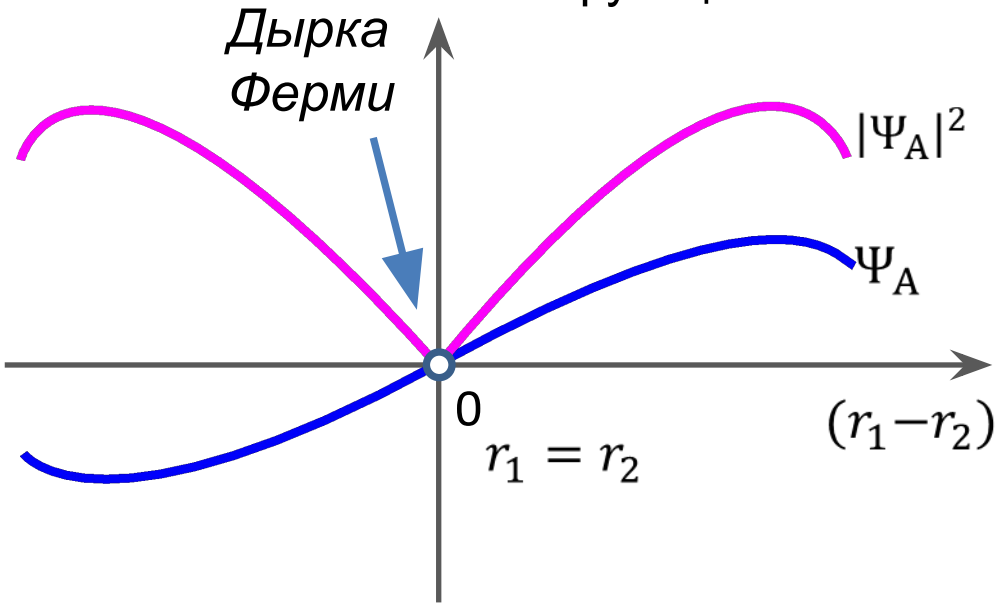
Пространственные ВФ могут быть либо симметричными (Ψ_S), либо антисимметричными (Ψ_A) по отношению к обмену координат двух электронов:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\cdot\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\cdot\psi_2(r_1)]$$ *(детерминант Слейтера)*

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\cdot\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\cdot\psi_2(r_1)]$$

$\Psi_A = 0$ при $r_1 = r_2$

В силу непрерывности волновых функций:

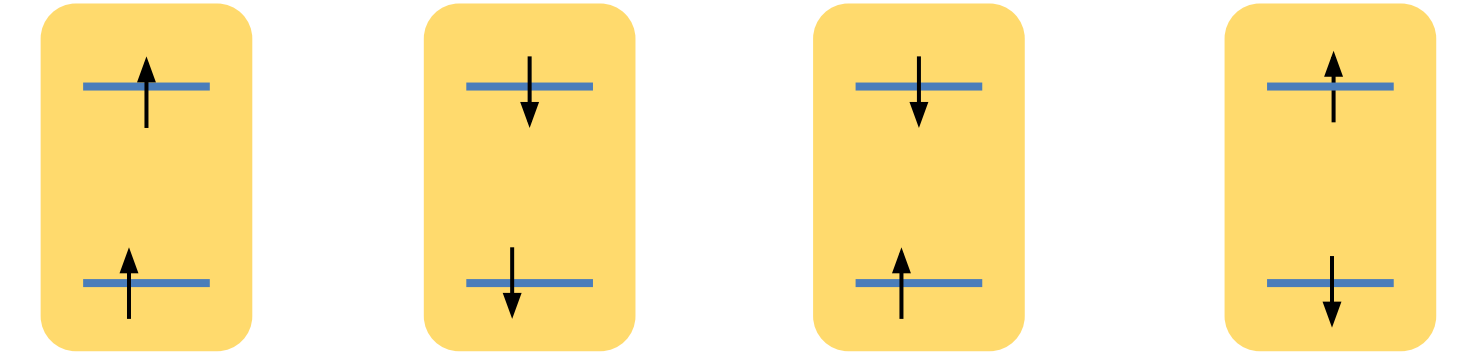


Для Ψ_S нет никакой дырки Ферми. Поэтому в системах, описываемых Ψ_A, электроны в среднем находятся дальше друг от друга. Это приводит к понижению кулоновского отталкивания. Поэтому системы с Ψ_A будут иметь более низкую энергию, чем с Ψ_S.

Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

Возможные комбинации спинов двух электронов:

$\alpha(1)\alpha(2)$ $\beta(1)\beta(2)$ $\alpha(1)\beta(2)$ $\beta(1)\alpha(2)$



Симметричны по отношению к обмену электронами

Ни симметричны ни антисимметричны по отношению к обмену электронами

Линейные комбинации, удовлетворяющие условиям симметрии:

$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$ *Симметричная спиновая ВФ*

$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ *Антисимметричная спинова ВФ*

Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

Триплетная спиновая ВФ (симметричная)

$\alpha(1)\alpha(2)$ $\beta(1)\beta(2)$

$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$

Синглетная спиновая ВФ (антисимметрияная)

$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$

По принципу Паули полная ВФ в виде произведения пространственной (Ψ) и спиновой части (Λ) должна быть антисимметричной:

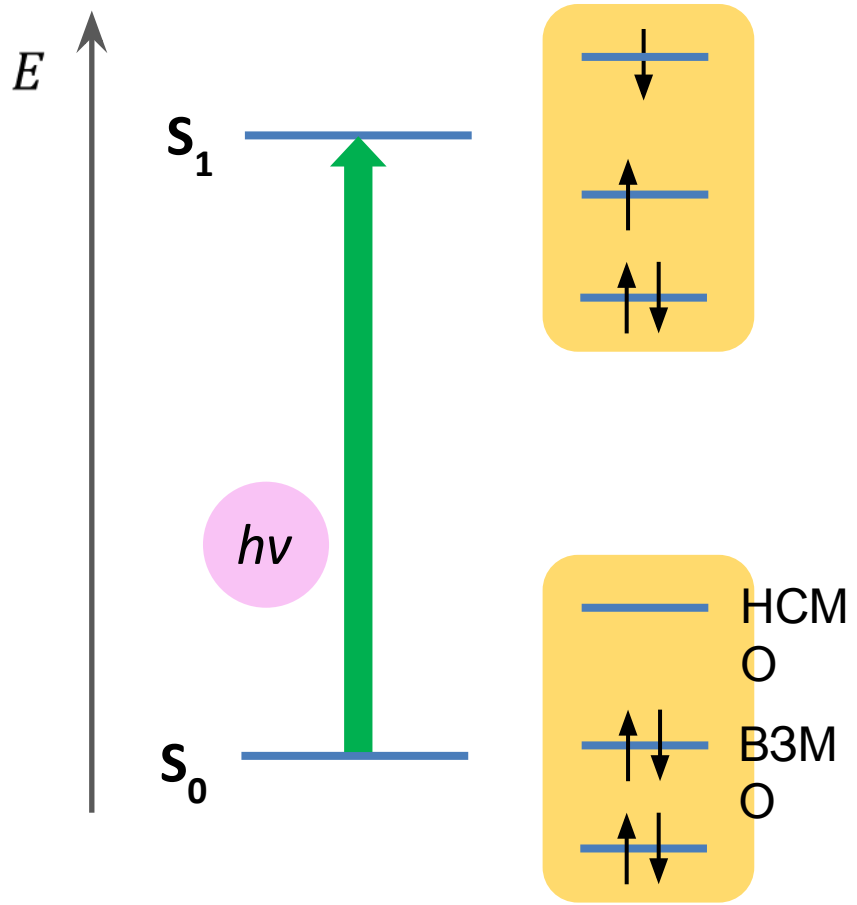
$$^1\Psi = \Psi_S \cdot \Lambda_A \qquad ^3\Psi = \Psi_A \cdot \Lambda_S$$

Поэтому у синглетной полной ВФ пространственная часть симметричная, а полной триплетной ВФ – антисимметричная.

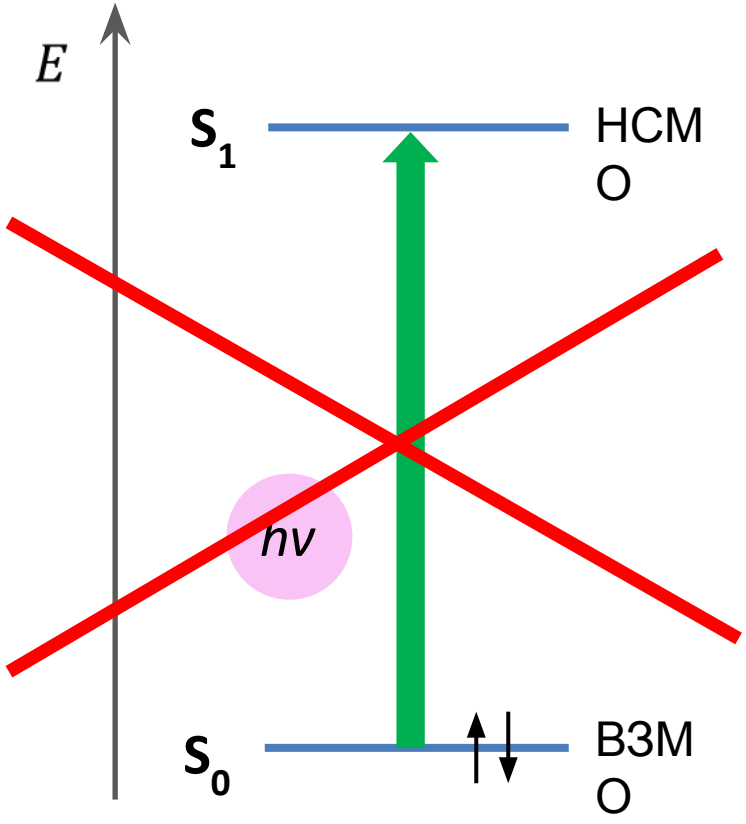
В триплетном состоянии из-за дырки Ферми движение электронов скоррелировано так, что между ними среднее расстояние больше. Это объясняет более низкую энергию триплетного уровня.

Энергия орбитали и энергия электронного состояния

Не следует путать энергию *орбитали* и энергию *электронного состояния*. Энергия электронного состояния может рассматриваться как суммарная энергия всех электронов на всех занятых МО.



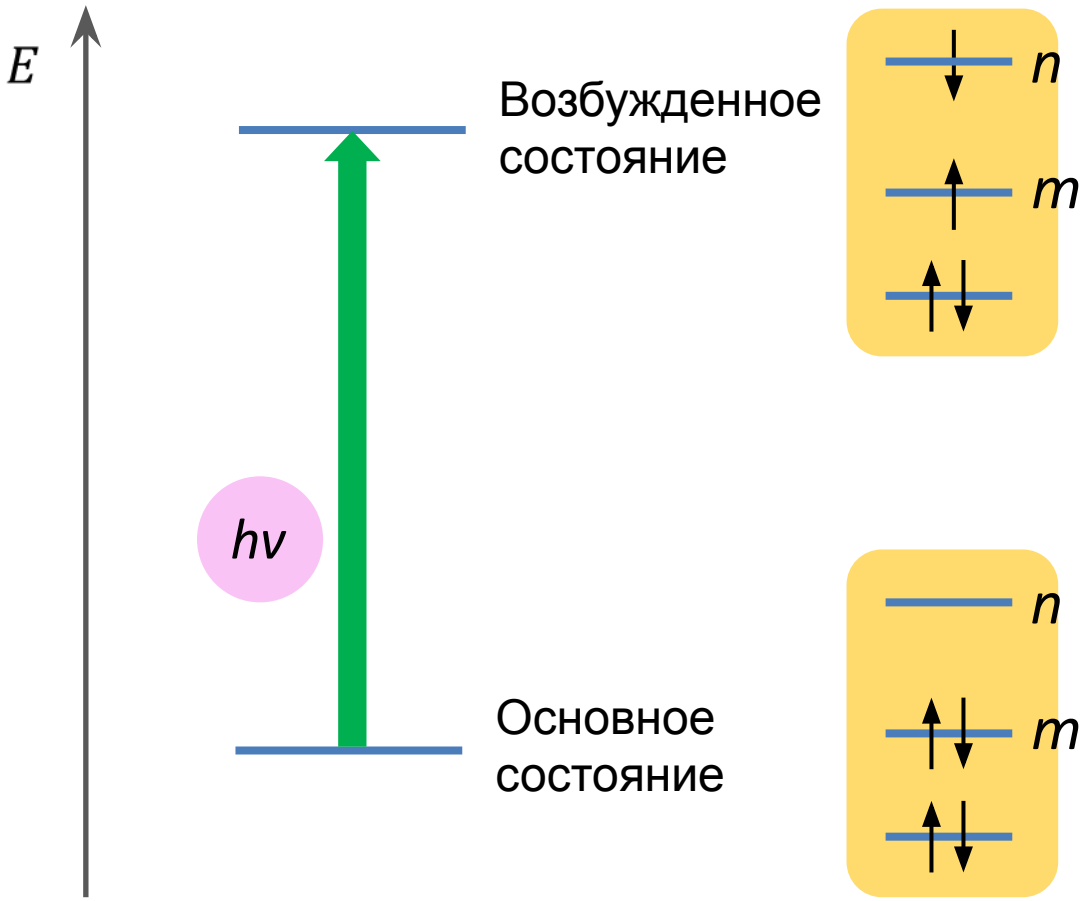
Правильно



Неправильно

Оценка энергии электронного перехода

$$E_{\text{перехода}} = h\nu = E_{\text{возб.сост.}} - E_{\text{осн.сост.}} \approx \varepsilon_n - \varepsilon_m$$



Одноконфигурационное приближение

Выполнимо только для систем, где граничные орбитали достаточно удалены от ближайших занятых и вакантных МО