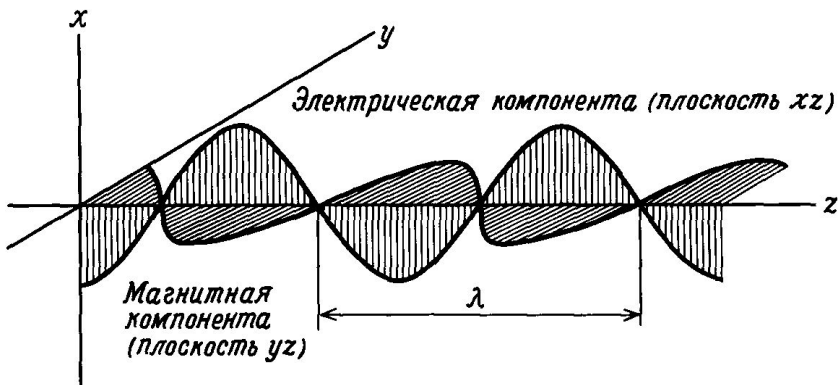
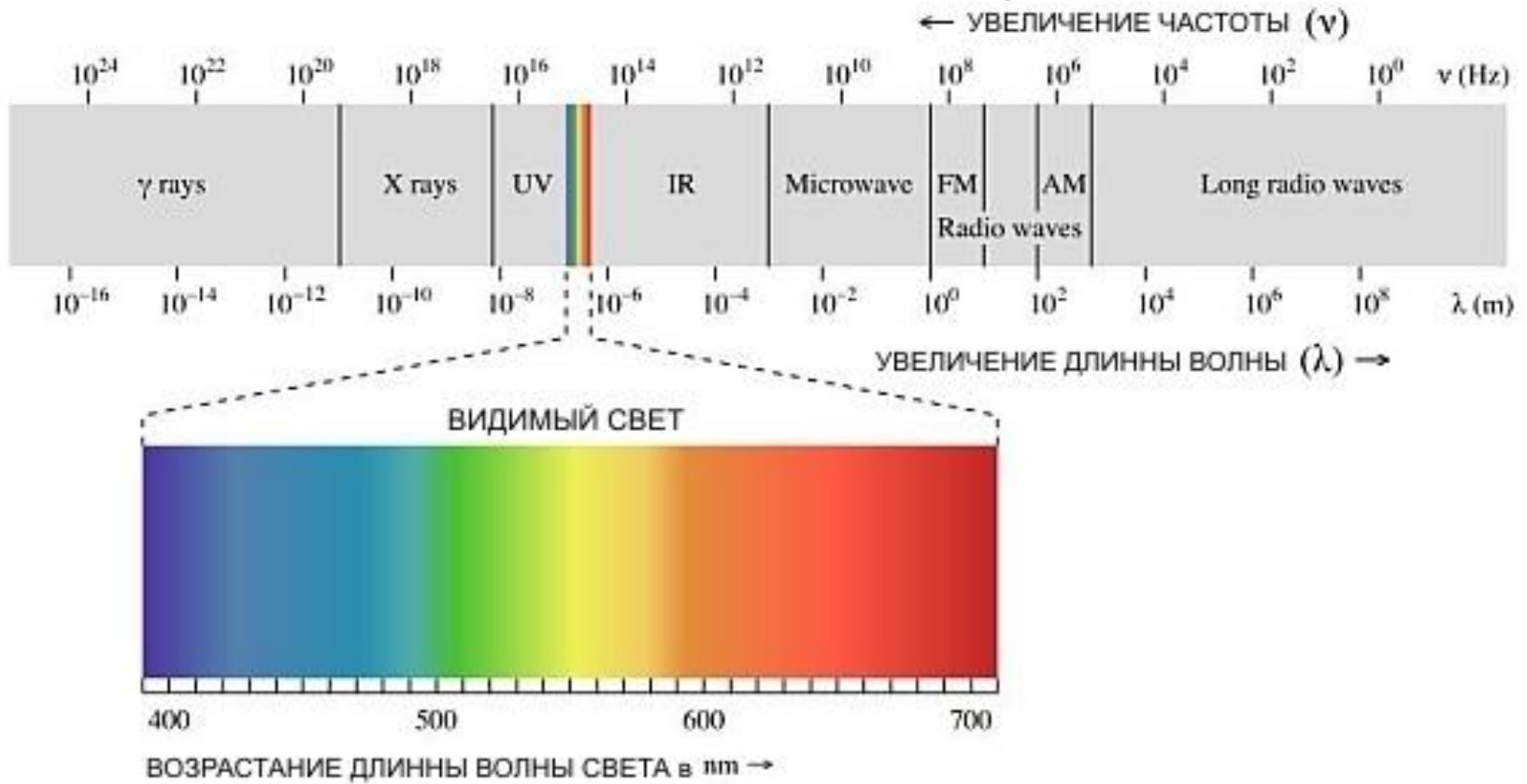


Электронная абсорбционная спектроскопия

Электромагнитное излучение



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

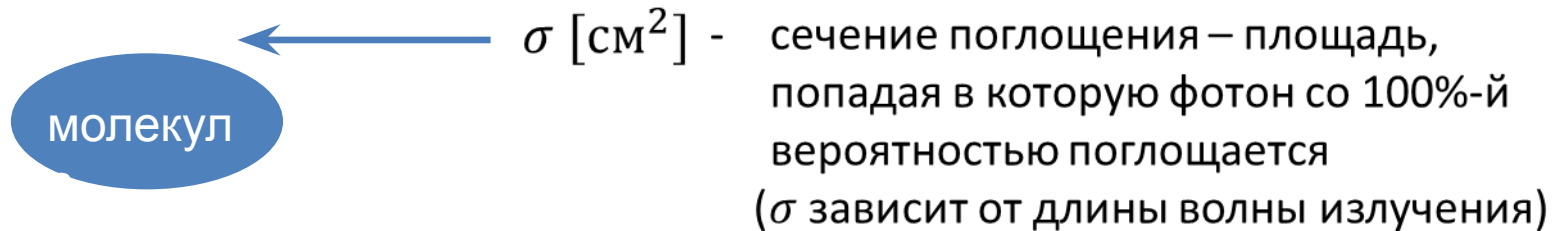
$$h = 6.62 \cdot 10^{-37} \text{ кДж} \cdot \text{с}$$

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Виды молекулярной спектроскопии

Излучение	λ, см	E, эВ	Процессы, происходящие при поглощении или излучении
γ -Лучи	10^{-11} - 10^{-8}	$\sim 10^7$	Изменения в энергетическом состоянии ядер (спектроскопия γ -резонанса)
Рентгеновские лучи	10^{-8} - 10^{-6}	$\sim 10^5$	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}	$\sim 10^{-1}$	Колебание атомов в молекуле (ИК-спектроскопия)
Микроволновое	10^{-1} - 10	$\sim 10^{-3}$	Колебание атомов в кристаллической решетке; изменение вращательного энергетического состояния
Радиоволны	> 10	$\sim 10^{-6}$	Изменение энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР и ЭПР)

Вывод закона Ламберта-Бугера-Бэра



Число молекул dN в поглощающем слое толщиной dl :

$$dN = N_a c S dl$$

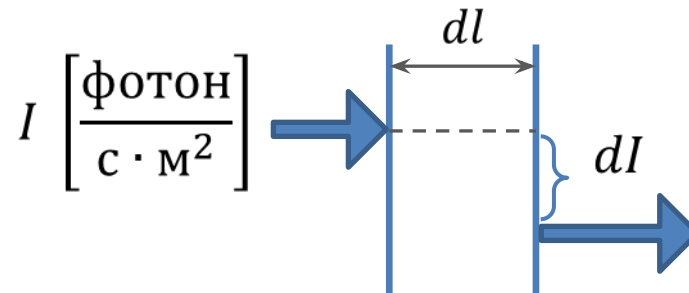
S – сечение проходящего пучка света?

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

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} = N_a \sigma c dl$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = N_a \sigma c l$$

ил
и



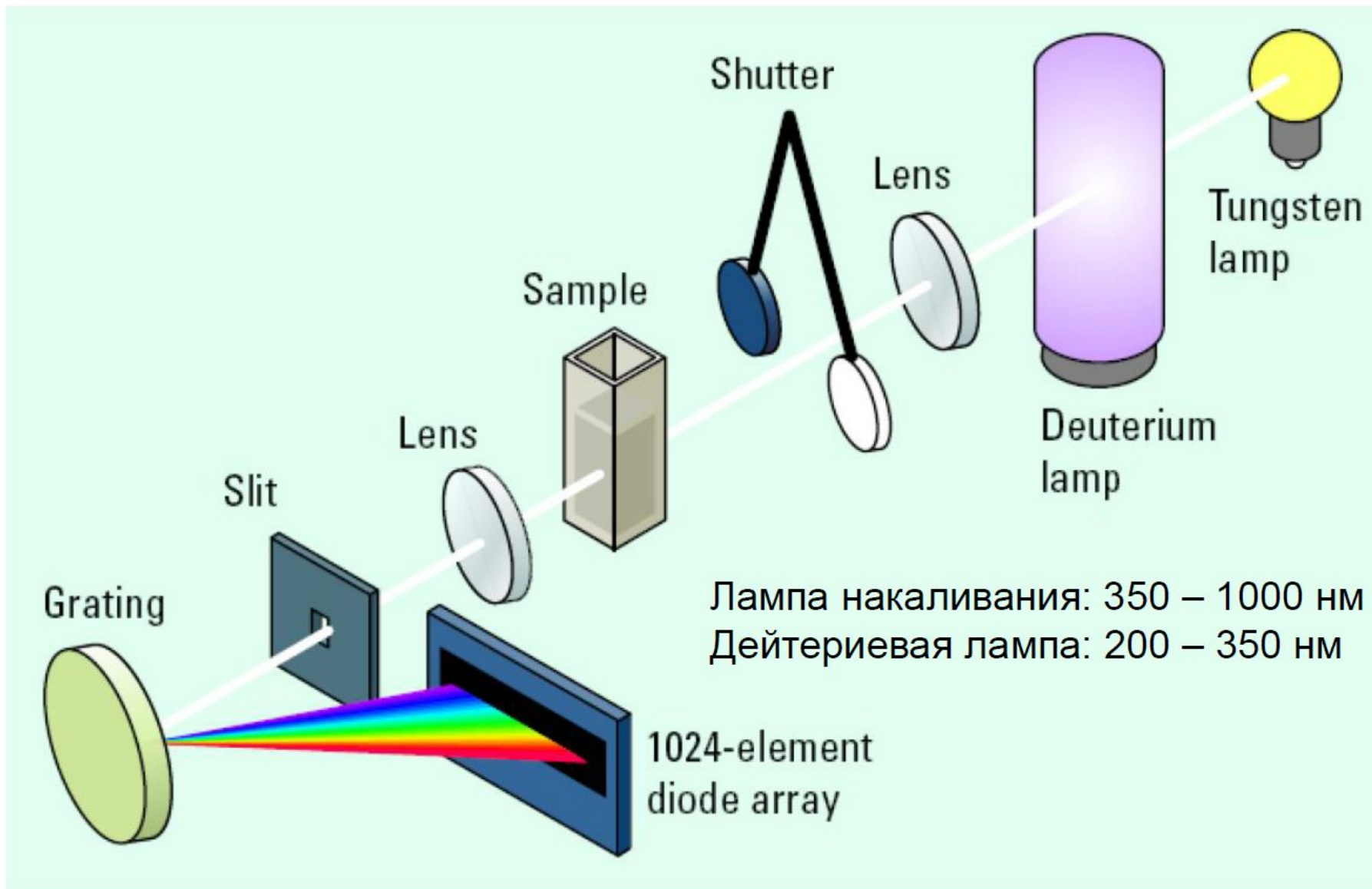
Оптическая плотность (D или A)

Коэффициент экстинкции ϵ

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{1}{2.303} N_a \sigma c l$$

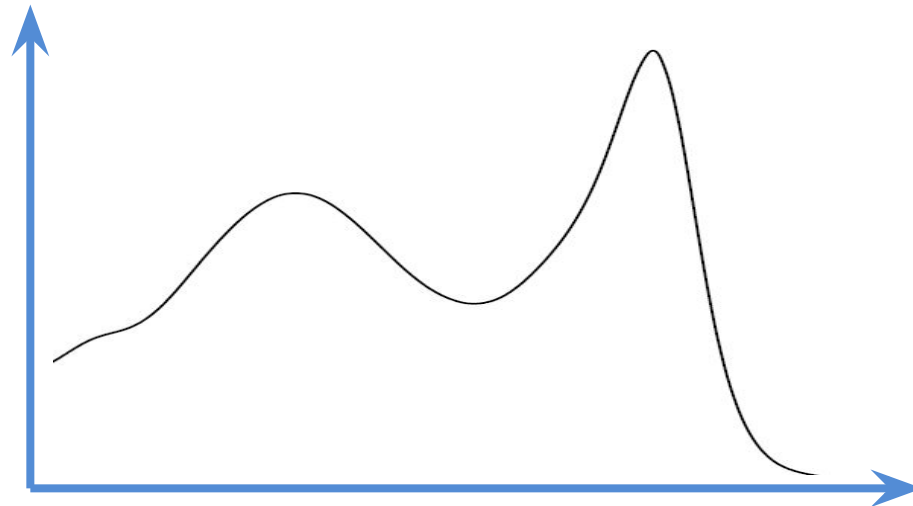
$$D = \epsilon c l$$

Регистрация электронных спектров поглощения



Графическое представление электронных спектров поглощения

Фактор
ИНТЕНСИВНОСТ
И
ПОГЛОЩЕНИЯ



Фактор длины
волны

$$E = h\nu$$

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

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

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

$D = \varepsilon c l$ – закон ЛББ

УФ-спектроскопия – метод низких концентраций

$M \sim 100$

г/моль

$\epsilon \sim 10000$

$l = 1 \text{ см}$

$A = 0.3 - 0.9$

Концентрация раствора $10^{-4} - 10^{-6}$

M

Объем кюветы 2-3 мл

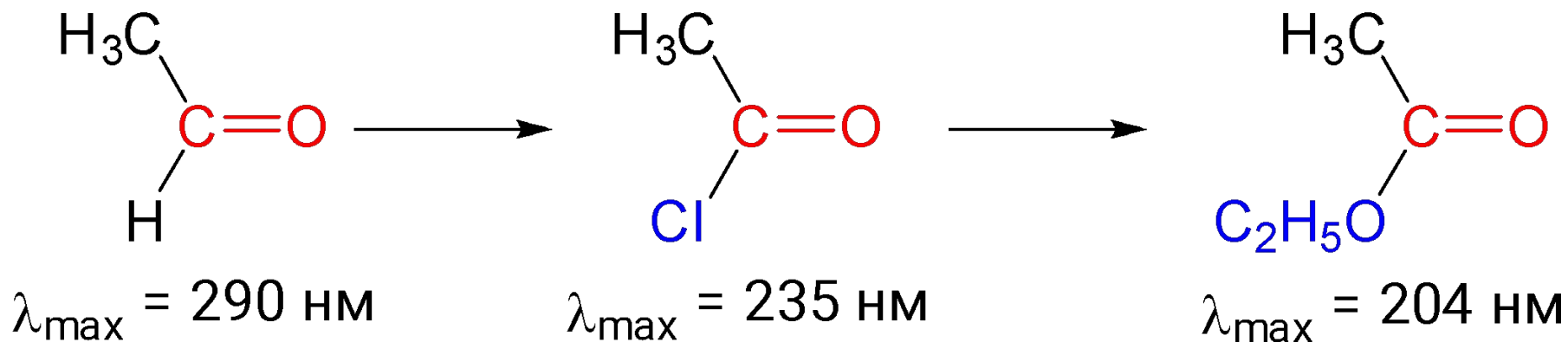
Навеска < 1 мг

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
n-Гексан	210	Уксусная кислота, лед.	248
Диметиловый эфир	210	Формаид	270
N,N-Диметилформаид	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

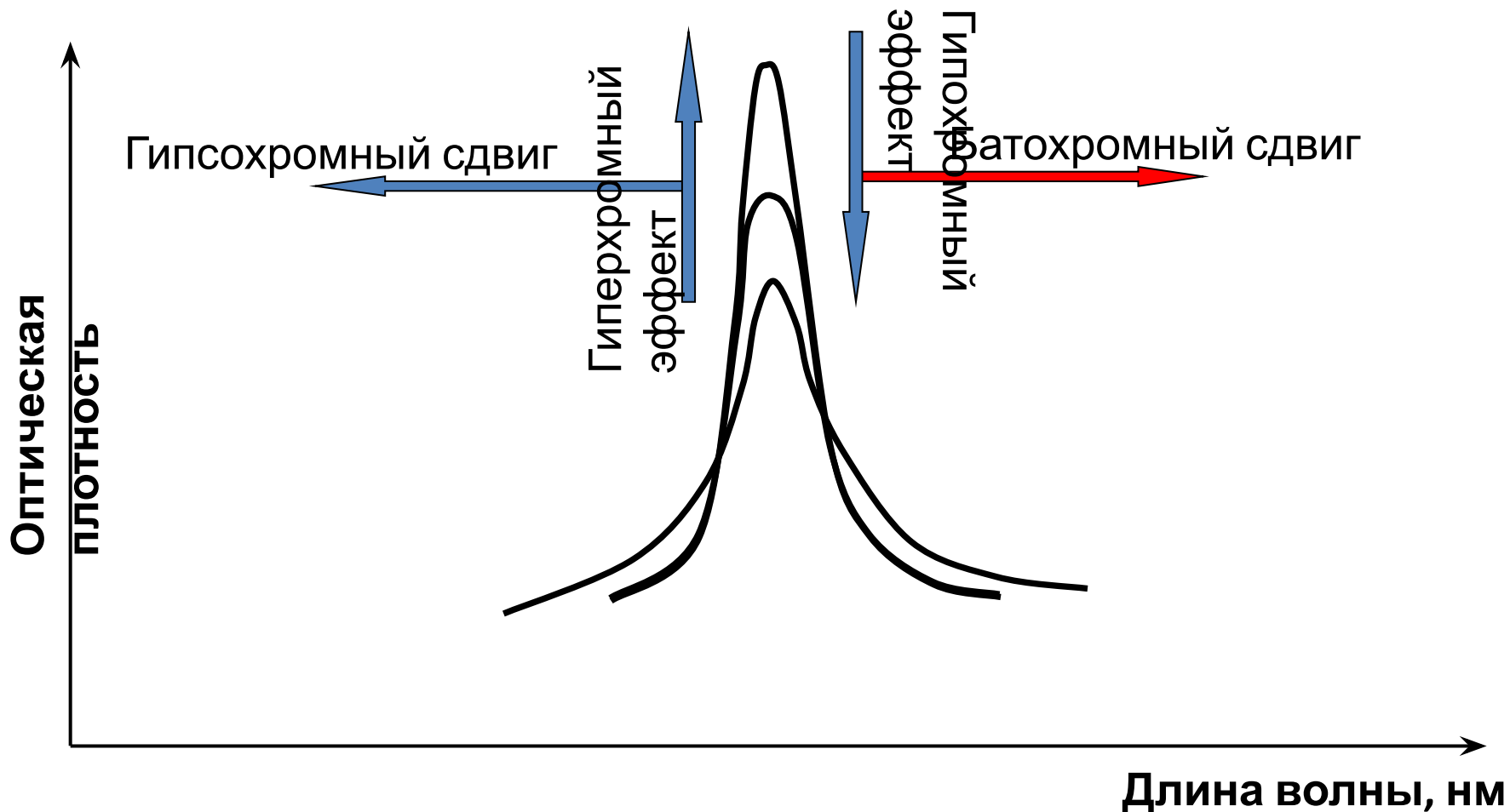
* – верхняя граница 380 нм.

Общие понятия

Теория О. Витта (1876): окрашенные соединения содержат ненасыщенные группы, избирательно поглощающие электромагнитное излучение в УФ диапазоне - хромофоры (**N=N**, **NO₂**, **NO**, **CH = CH**, **C = O**), и группы, имеющие несвязывающие электроны, орбитали которых перекрываются с орбиталями хромофора - ауксохромы (**OH**, **SH**, **NH₂**, **Hal**).



Общие понятия



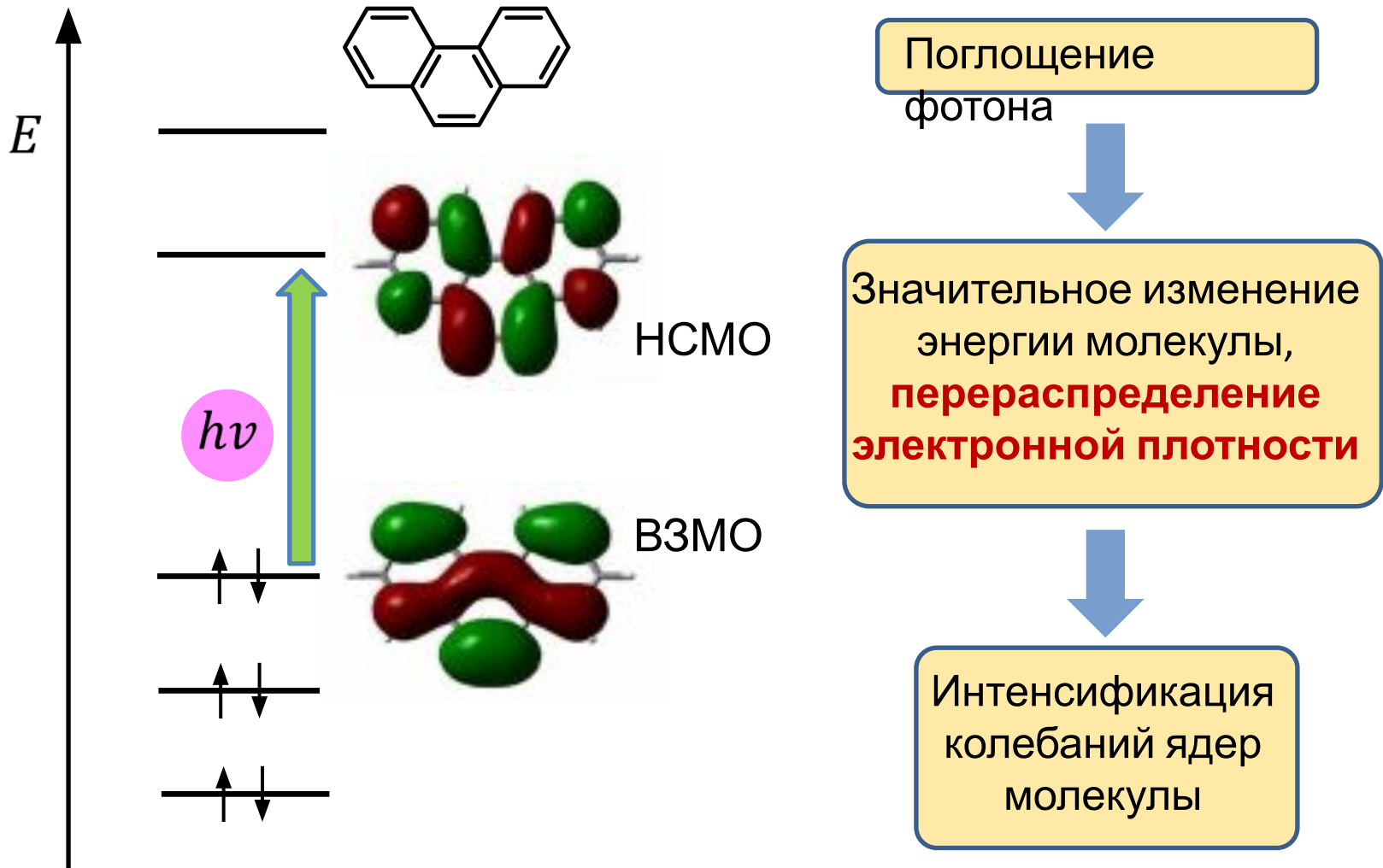
Гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) – для смещения полос поглощения в коротковолновую область спектра;

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



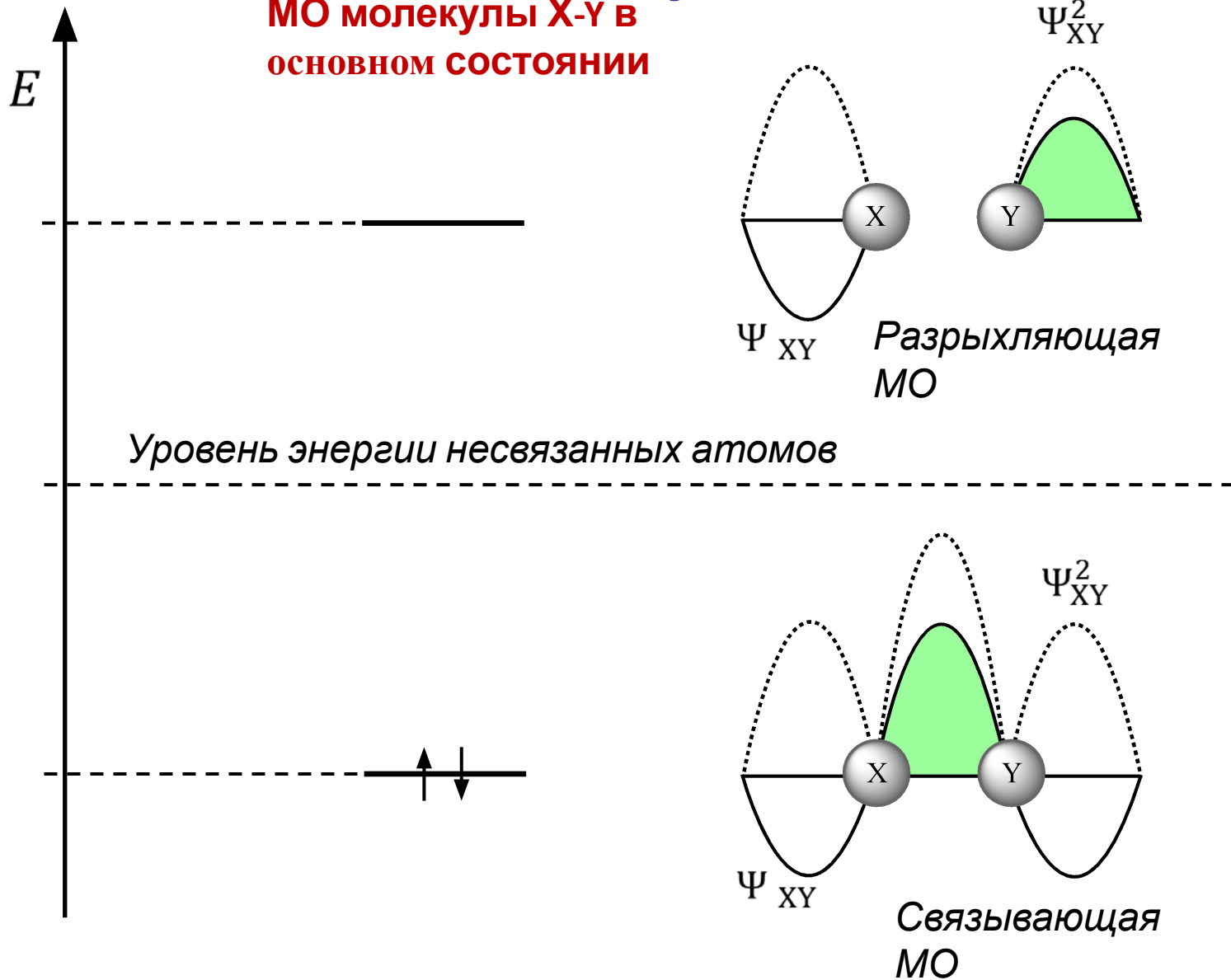
Природа электронных спектров поглощения: электронно-колебательно-вращательные переходы



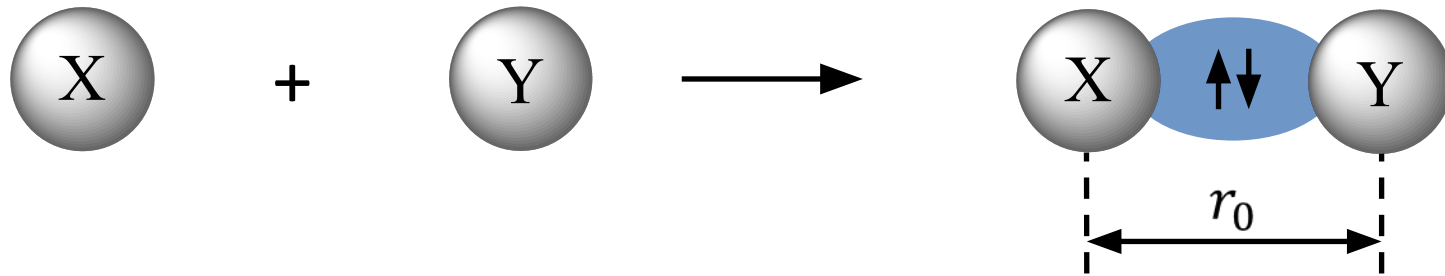
Конфигурация электронно-колебательных уровней двухатомной молекулы

Образование ковалентной связи в двухатомной молекуле

МО молекулы X-Y в основном состоянии



Образование ковалентной связи в двухатомной молекуле



Образование связи между атомами X и Y

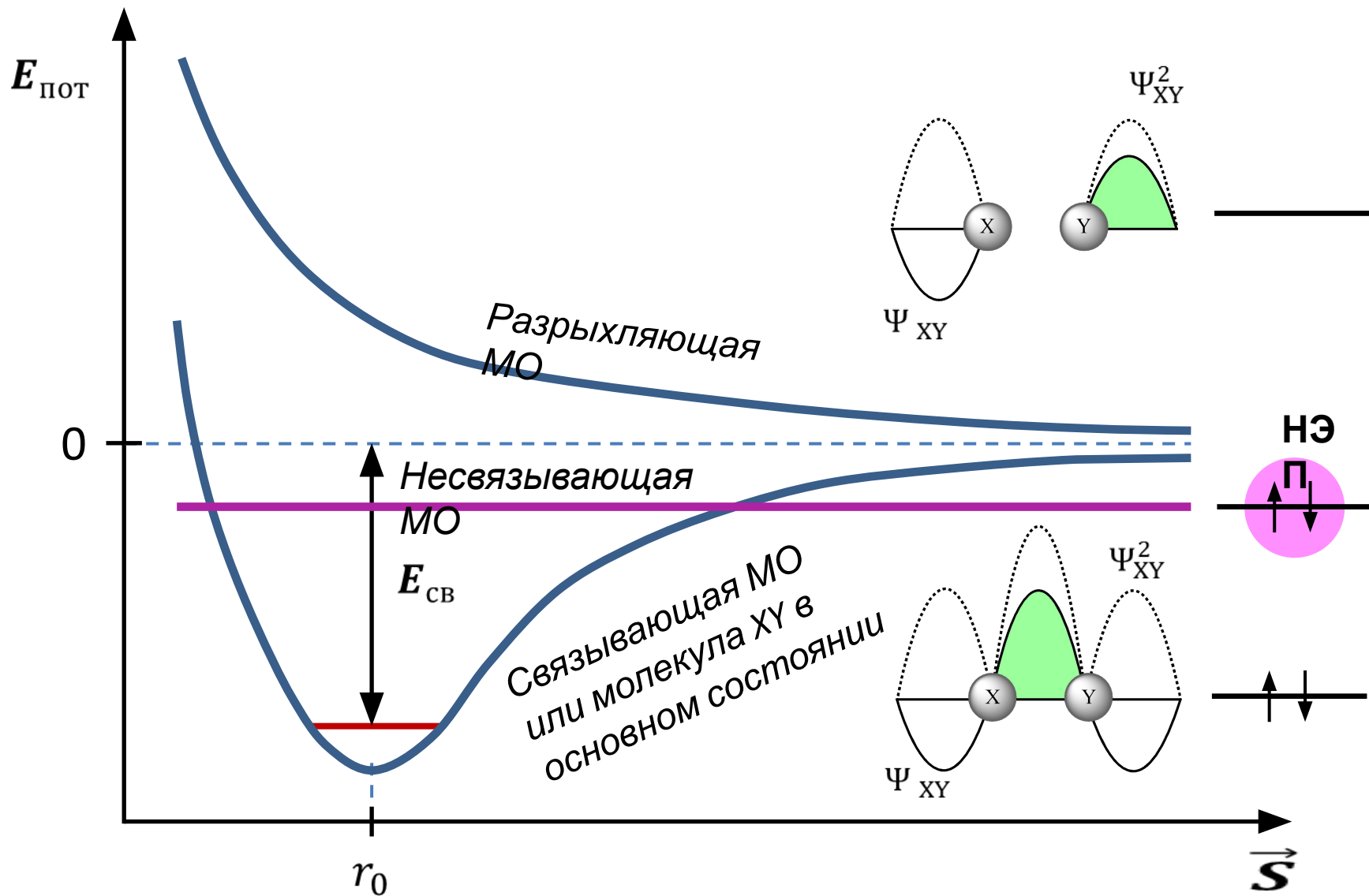
сопровождается:

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 $E_{\text{св}}$.

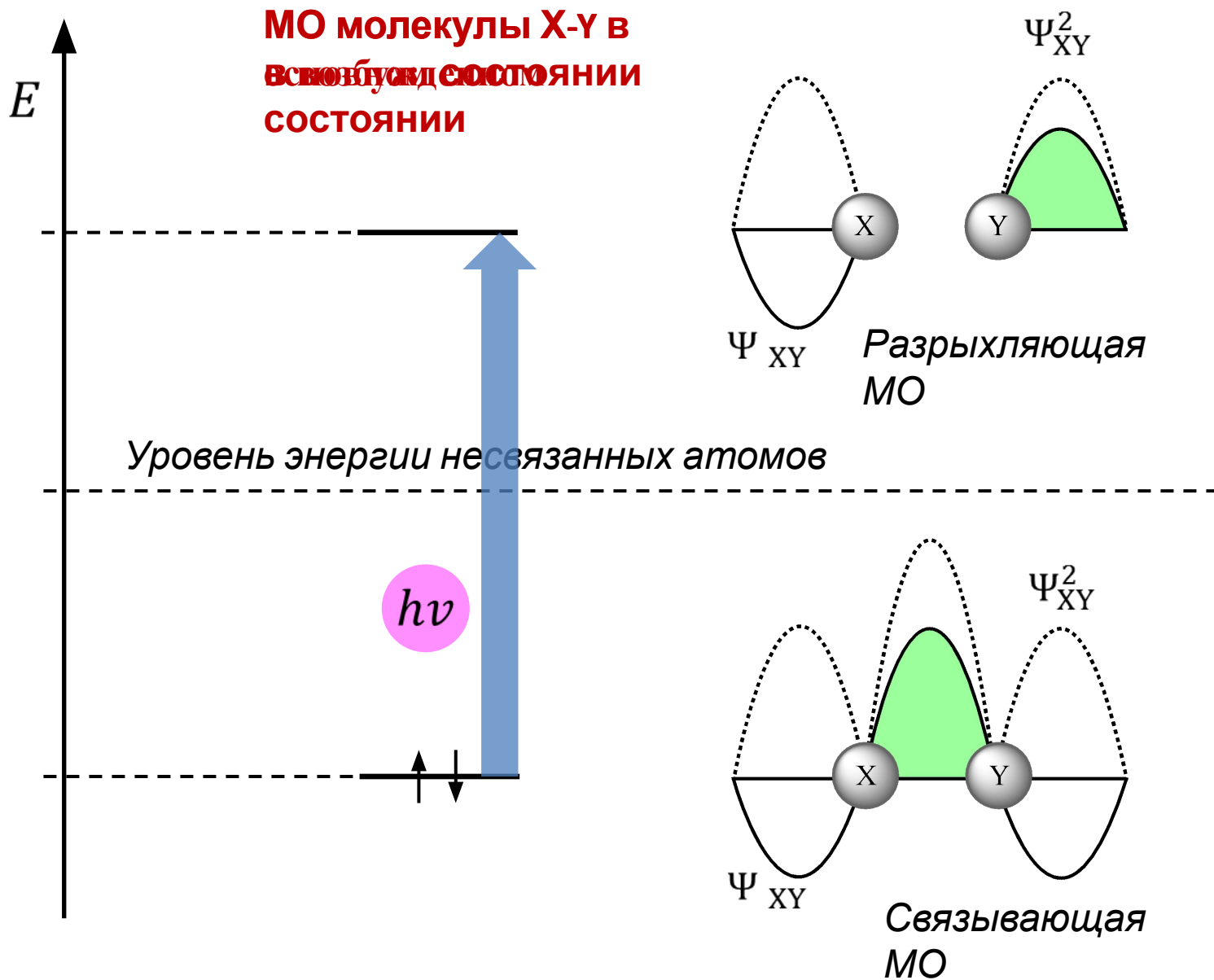


$$E_{\text{пот}} = f(r_{X-Y})$$

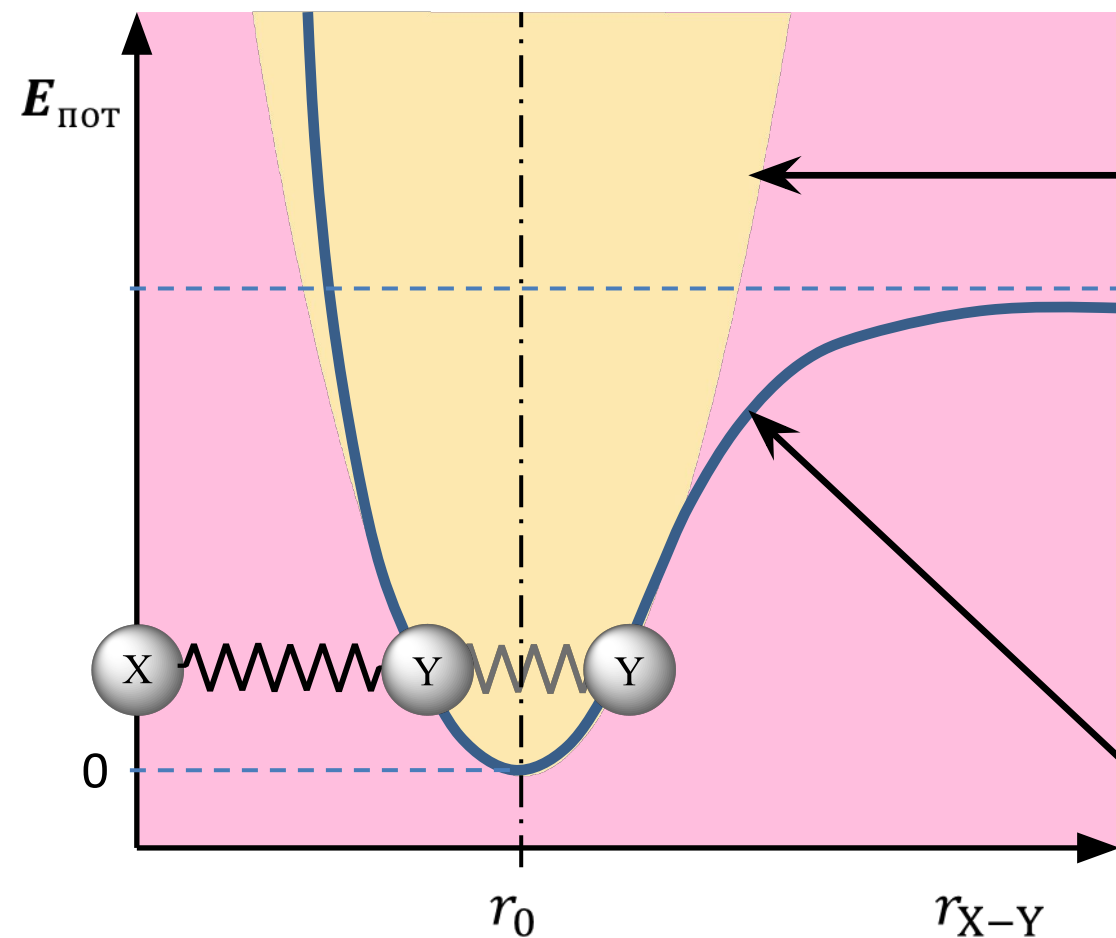
Кривые потенциальной энергии для молекулы XY



Образование возбужденного состояния X-Y*



Механическая модель двухатомной молекулы



Гармонический осциллятор (параболический закон)

$$E_{\text{пот}} = 2\pi^2 \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y} \omega^2 z^2$$

Приведенная масса (μ)

$z = (r_{X-Y} - r_0)$ — смещение

Ангармонический осциллятор (потенциал Морзе)

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

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 $E_{\text{пот}} = f(r_{X-Y})$ является потенциал Морзе

Квантово-механическая модель двухатомной молекулы

Уравнение Шредингера для одномерного осциллятора:

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

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

Потенциал

Морзе

Результат решения (Уравнение Морзе):

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

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

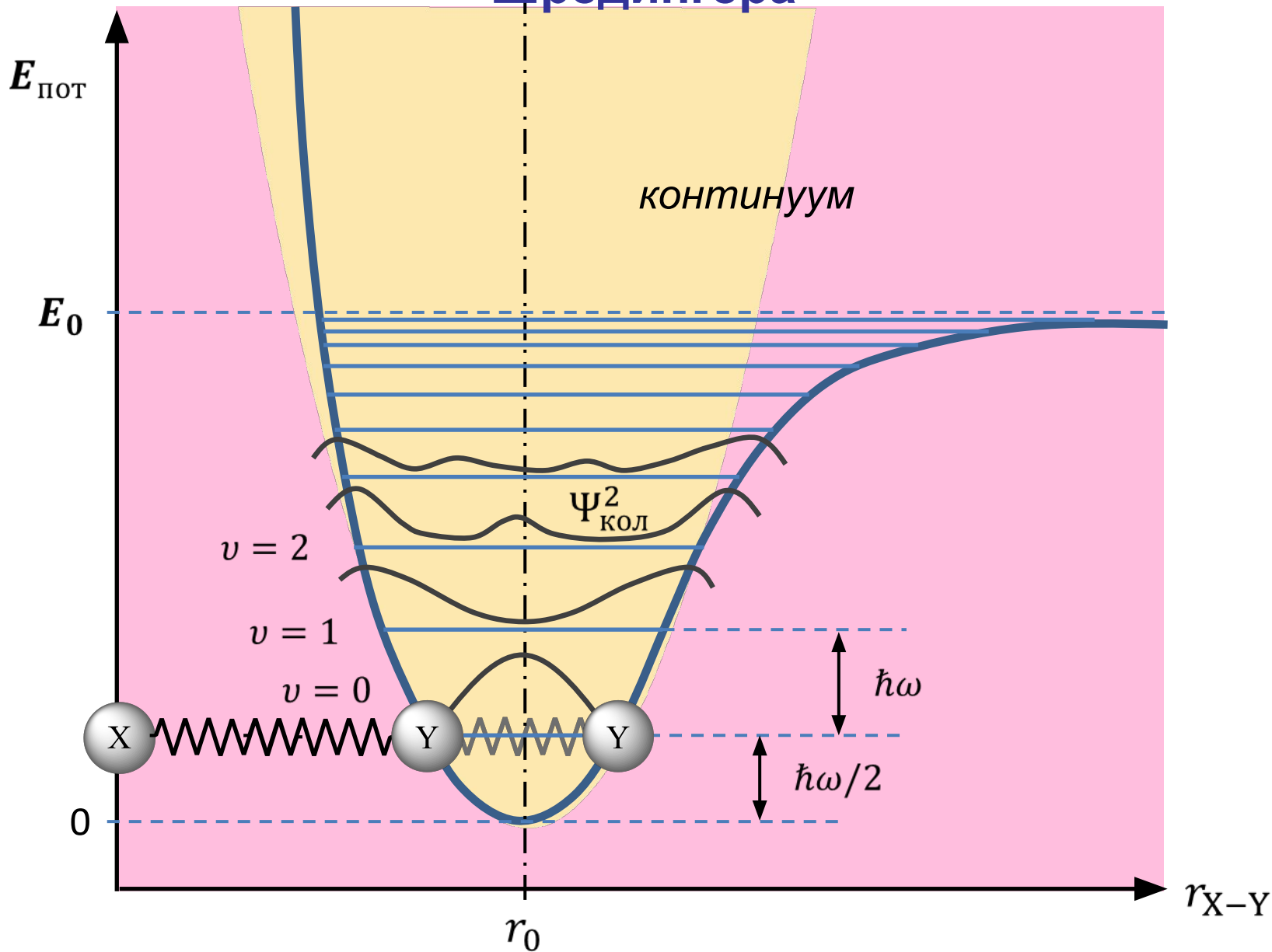
$E_{\text{кол}}$ — полная колебательная энергия молекулы (квантована).

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

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

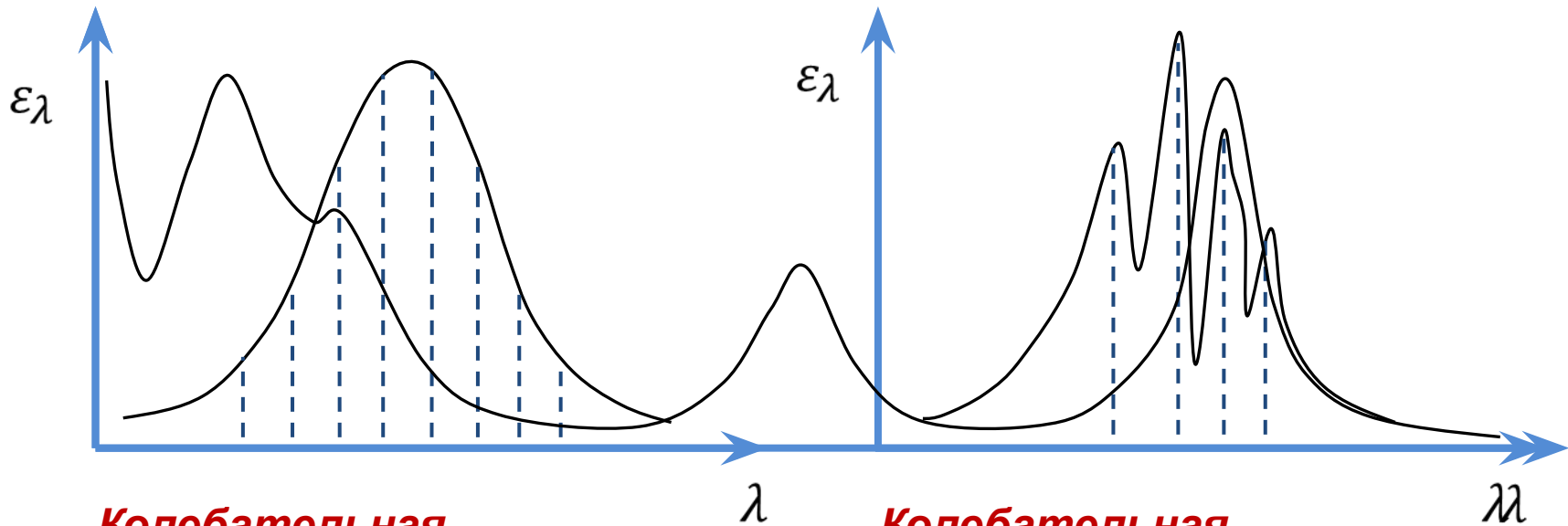
D — энергия диссоциации связи (энергия связи, взятая с обратным знаком)

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.

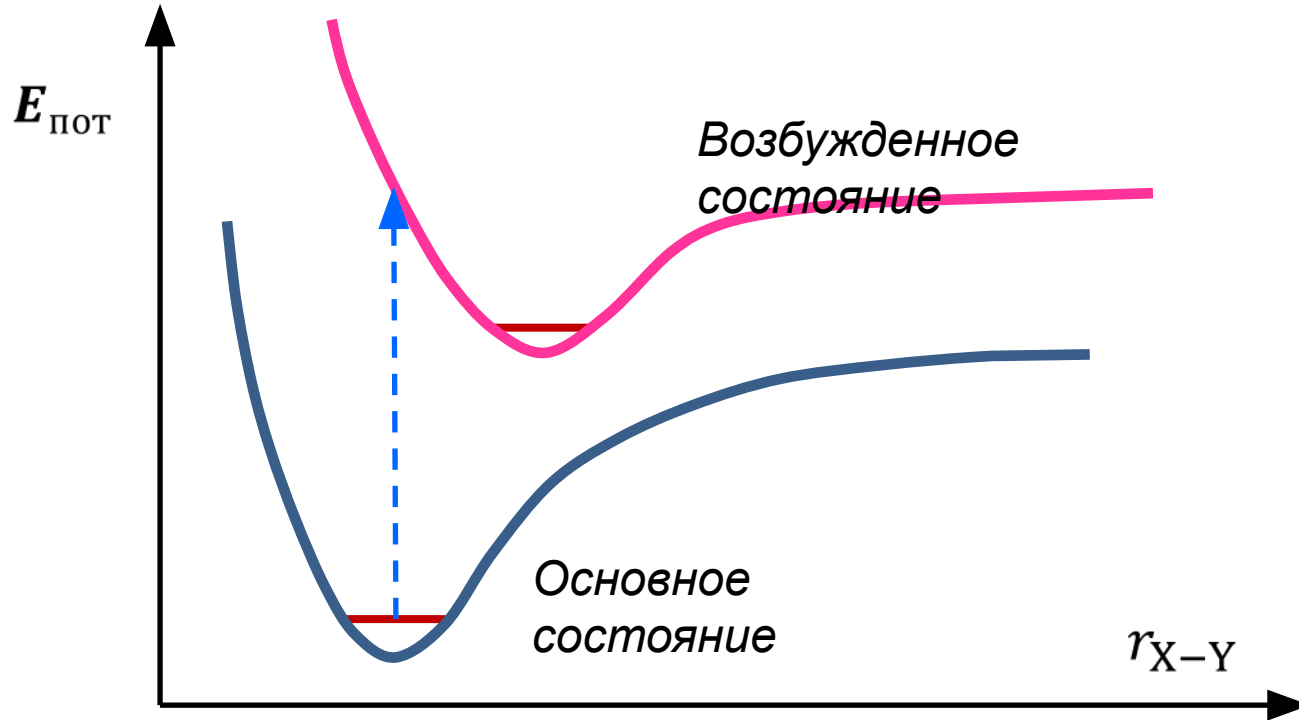
Происхождение этой избыточной колебательной энергии устанавливает принцип **Франка-Кондона**.

Принцип Франка-Кондона

Поскольку вероятность перехода зависит от разности энергий уровней, то для перехода с одного уровня на другой необходимо, чтобы энергия фотона была близка к разности энергий уровней. Если процесс фотовозбуждения изображать как переход с одной потенциальной кривой на другую, то принцип Франка-Кондона приводит к следующим правилам.

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

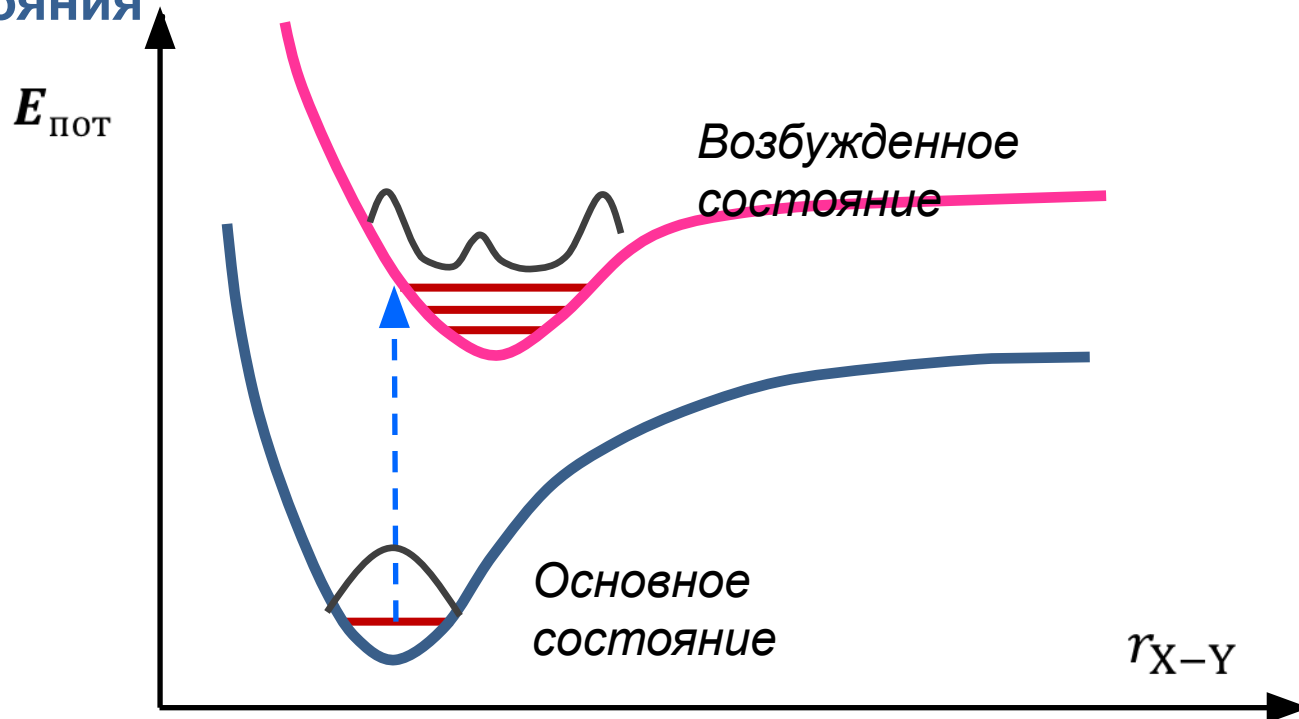
Первое. Электронно-колебательные переходы происходят **вертикально** при неизменных межъядерных расстояниях r_{X-Y} исходного состояния.



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.

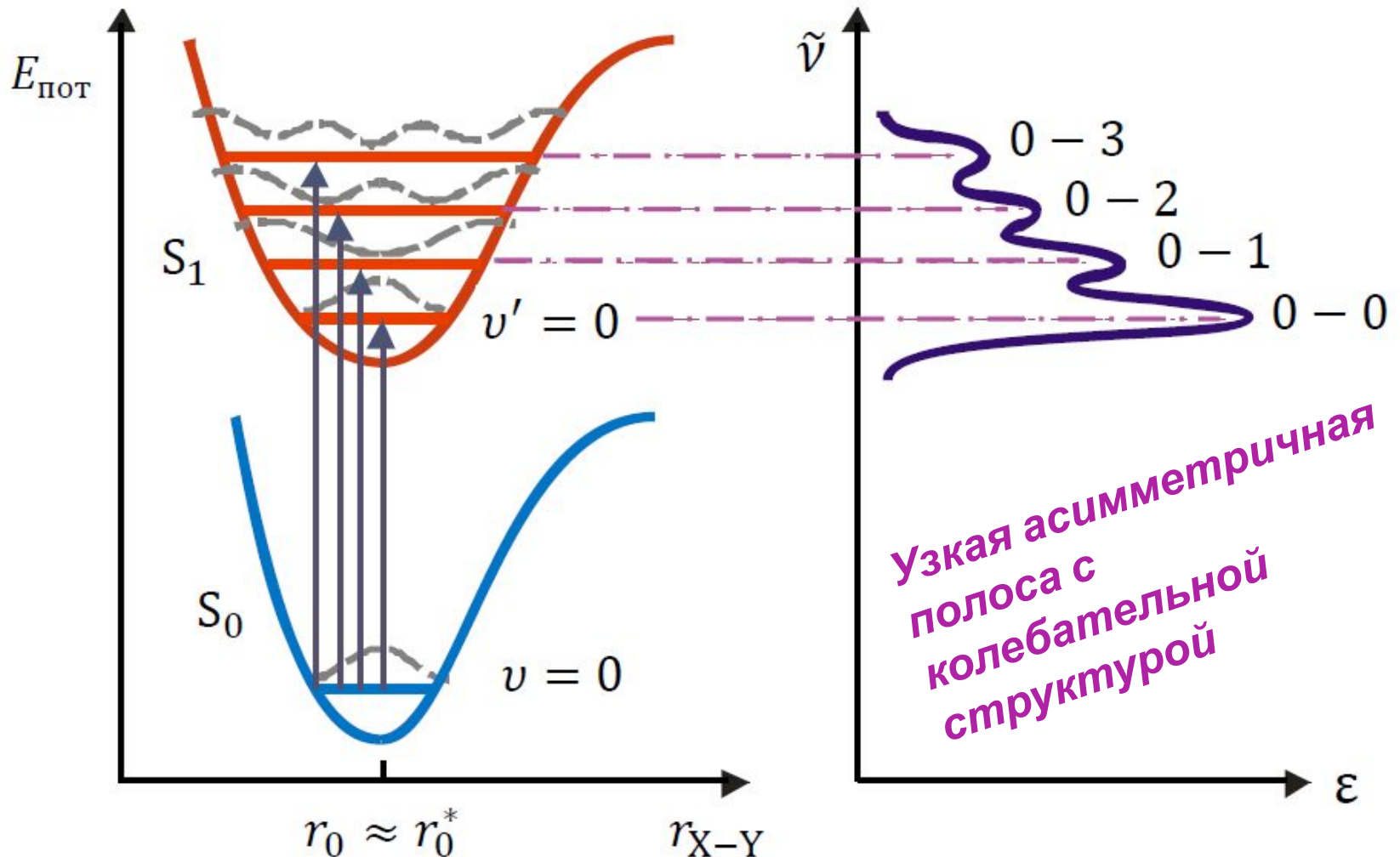
Поэтому электронный переход обычно заканчивается вблизи точки пересечения соответствующего колебательного уровня с левой ветвью потенциальной кривой этого возбужденного состояния



Первый крайний

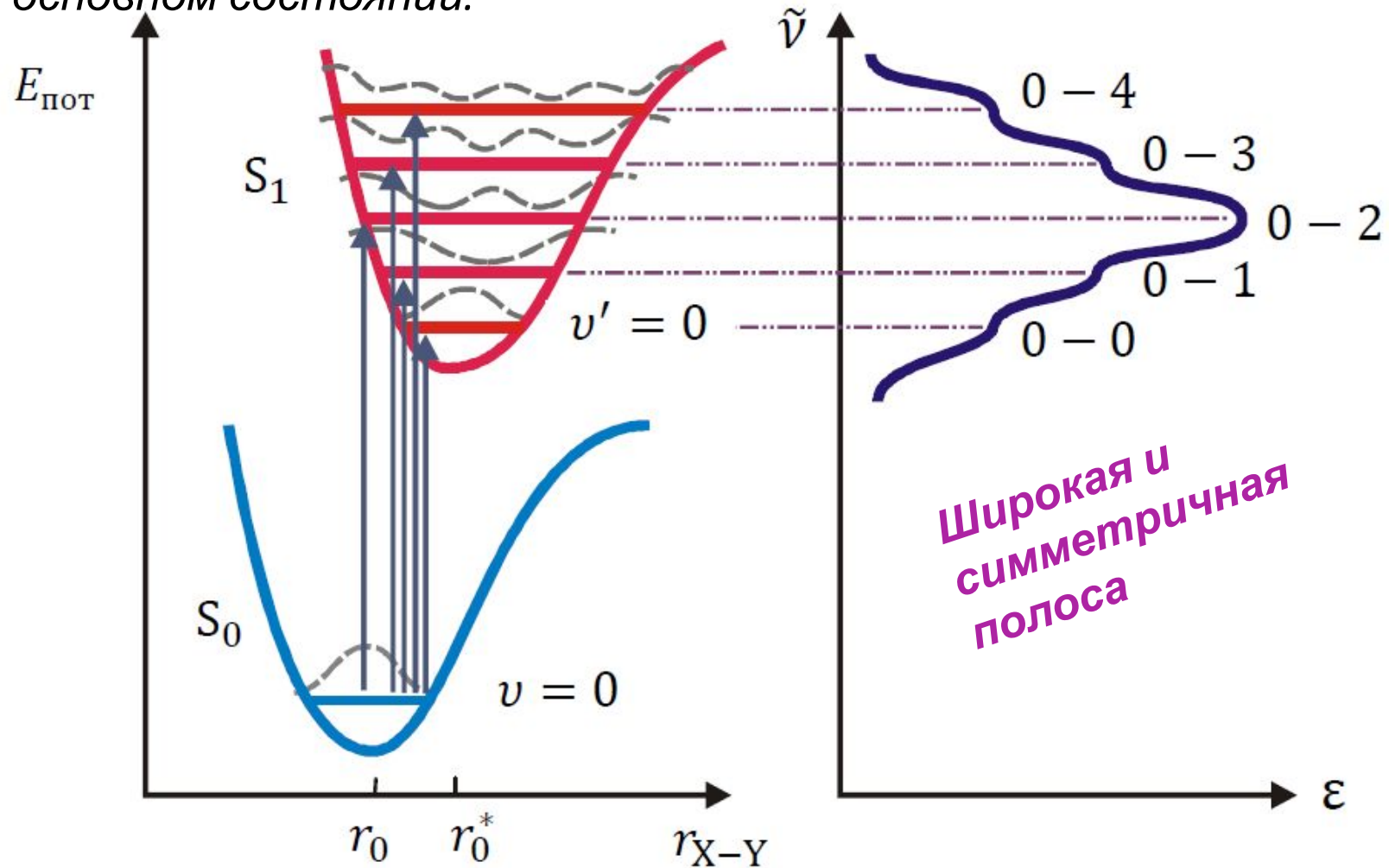
случай

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



Второй крайний случай

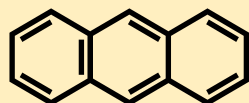
При поглощении света происходит ослабление связи. Минимум потенциальной кривой возбужденного состояния соответствует большему межъядерному расстоянию, чем в основном состоянии.



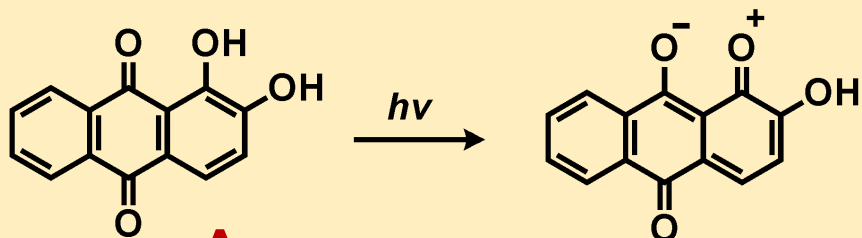
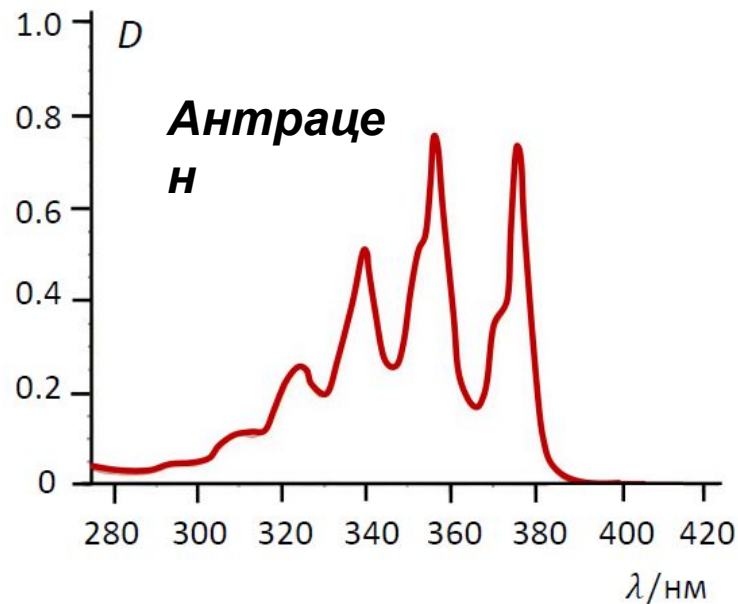
Примеры спектров поглощения, иллюстрирующие два крайних случая

Антраце

H



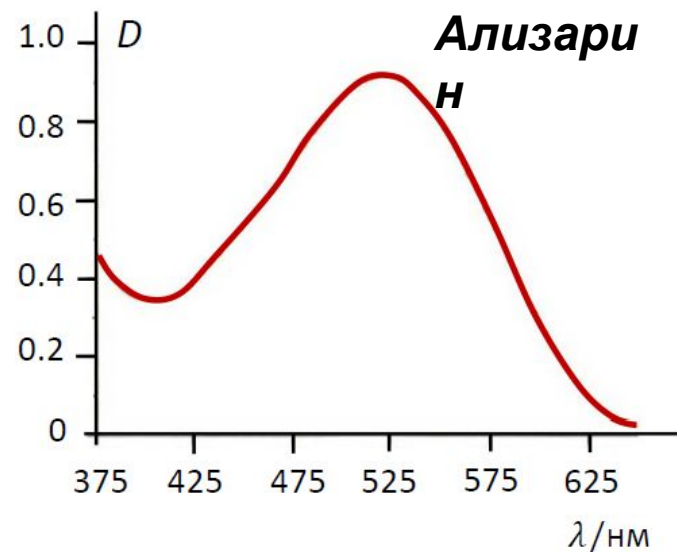
Длины связей в более или менее выравнены и слабо меняются при поглощении света. Это структурно жесткая молекула.



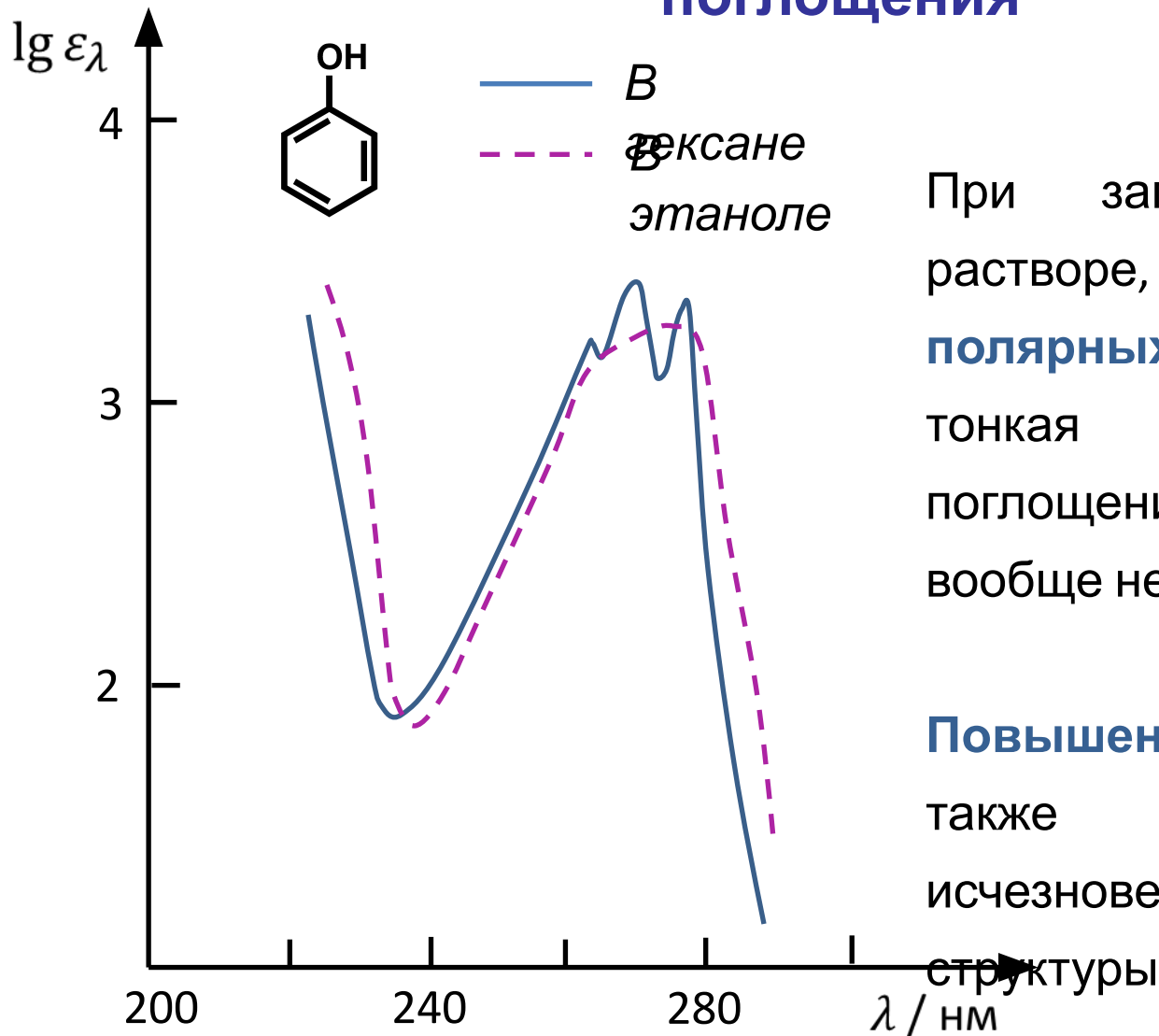
Ализари

H

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 растворителях**, тонкая структура полос поглощения размывается или вообще не наблюдается.

Повышение температуры также способствует исчезновению колебательной

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.

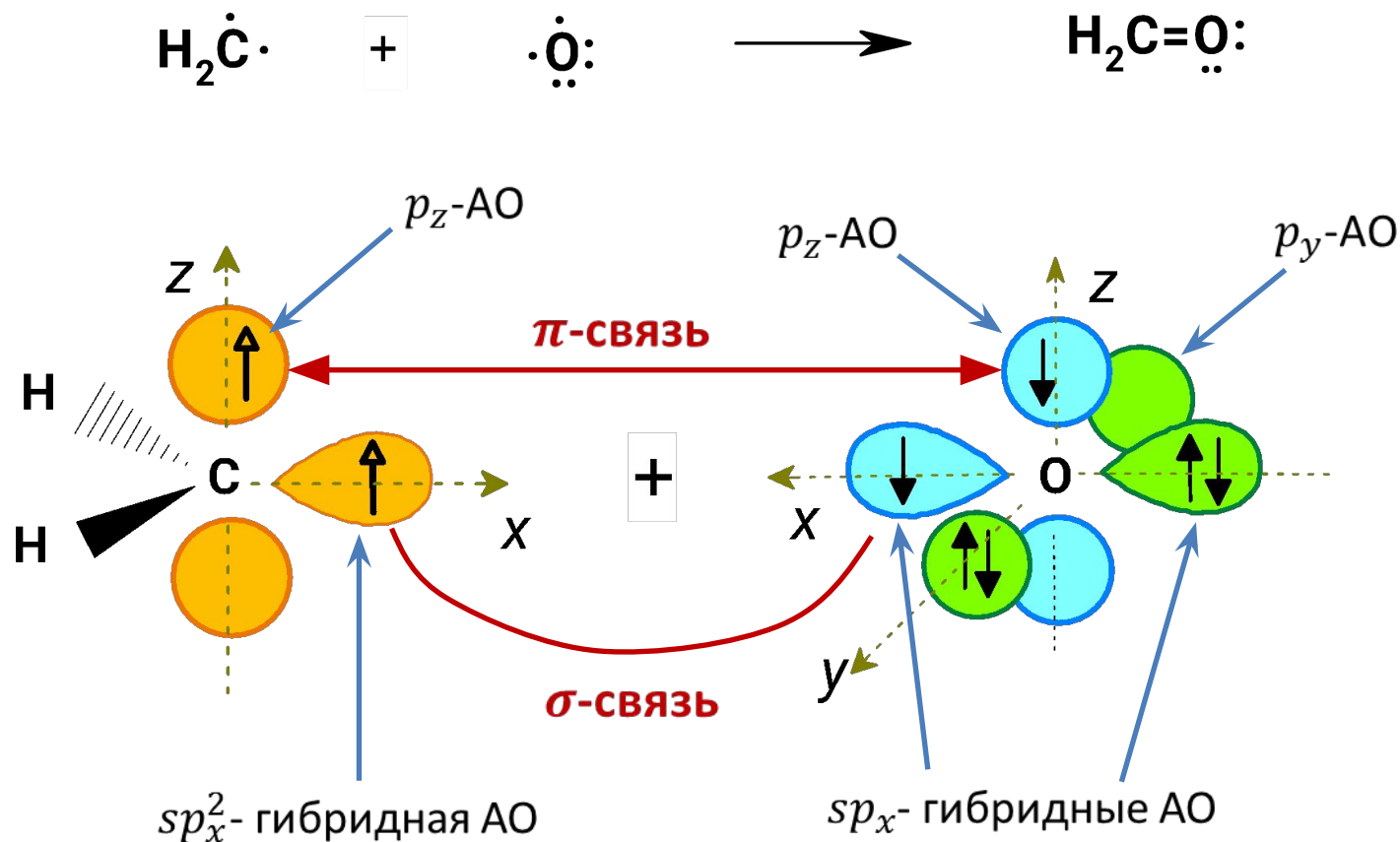
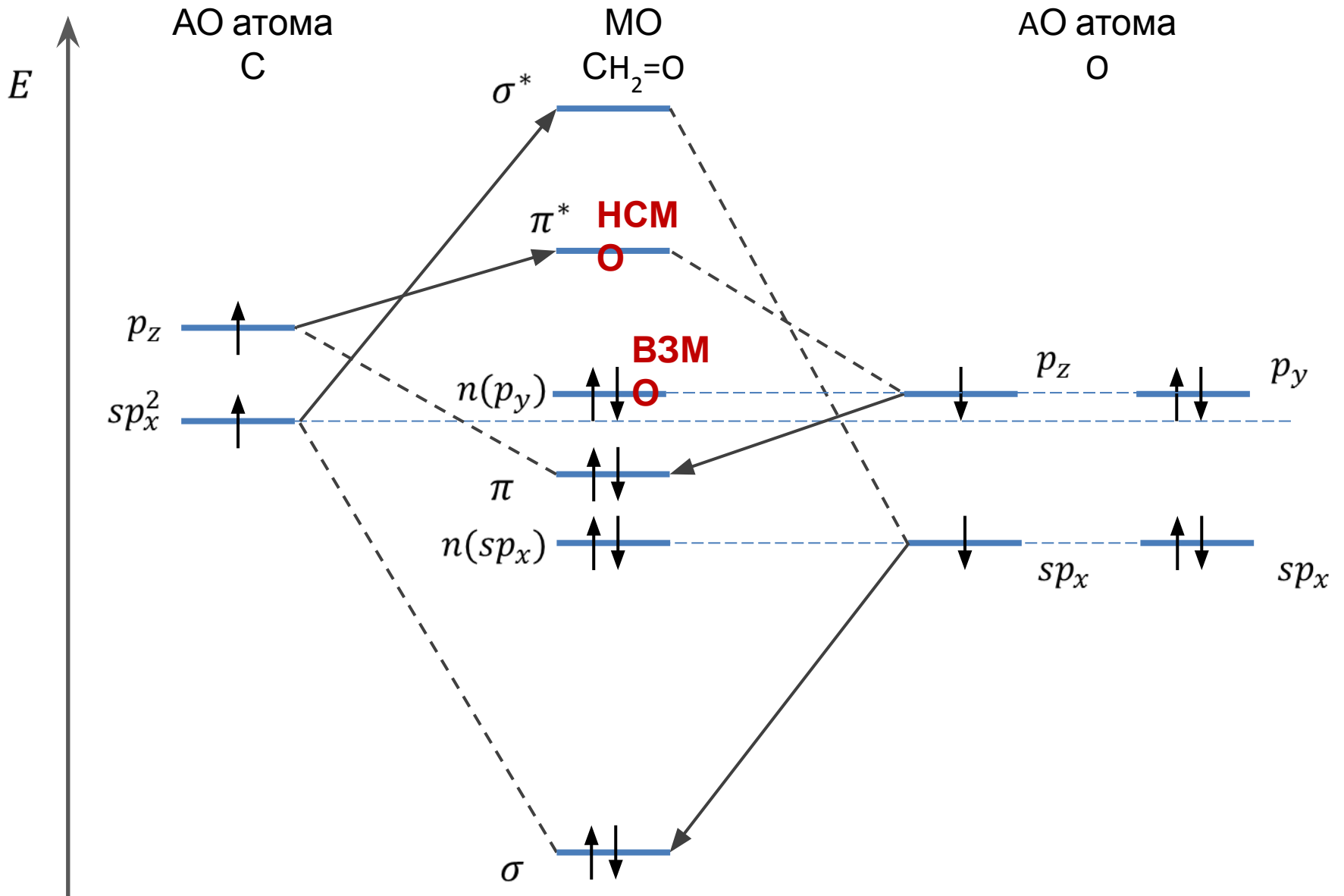
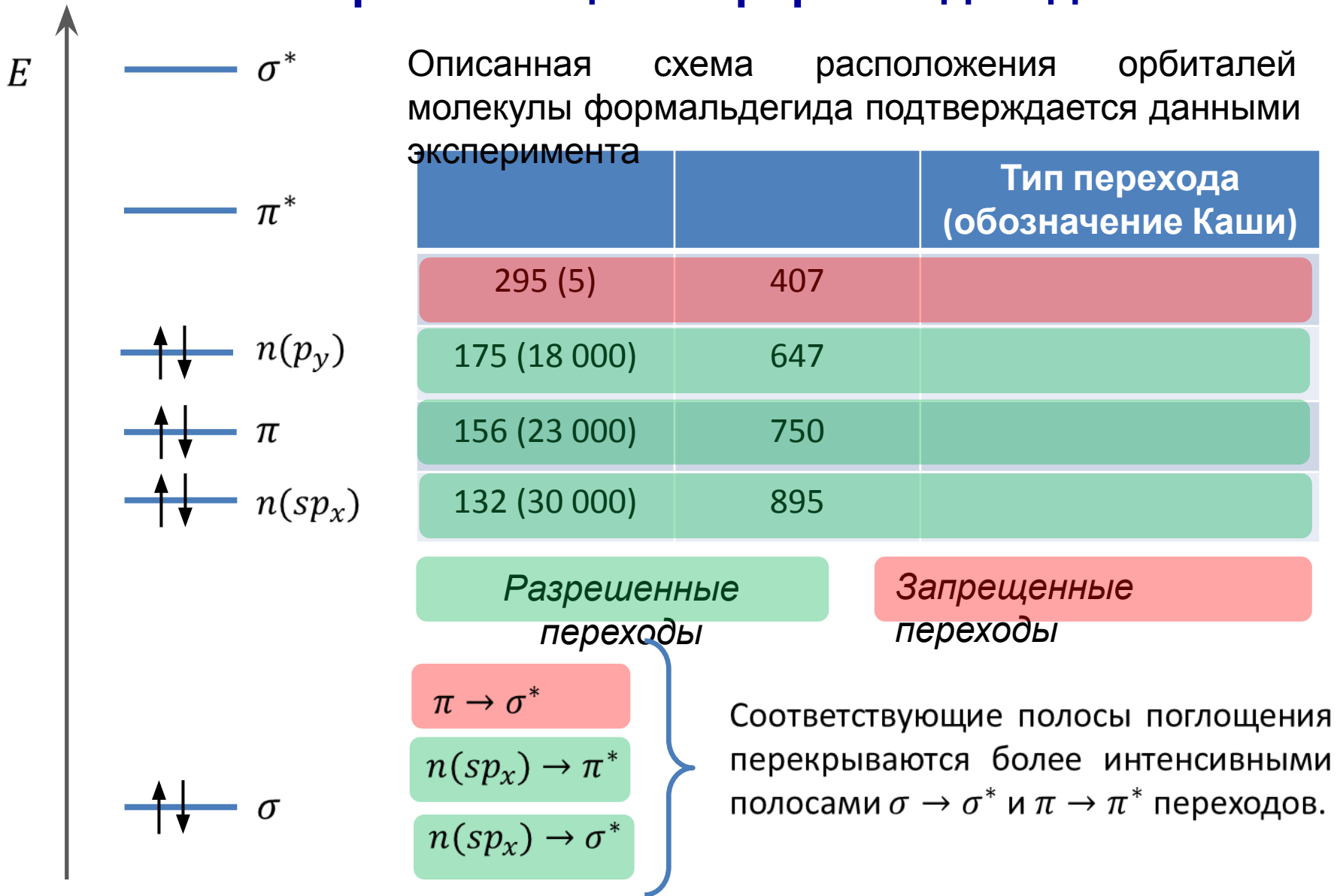


Диаграмма МО молекулы формальдегида

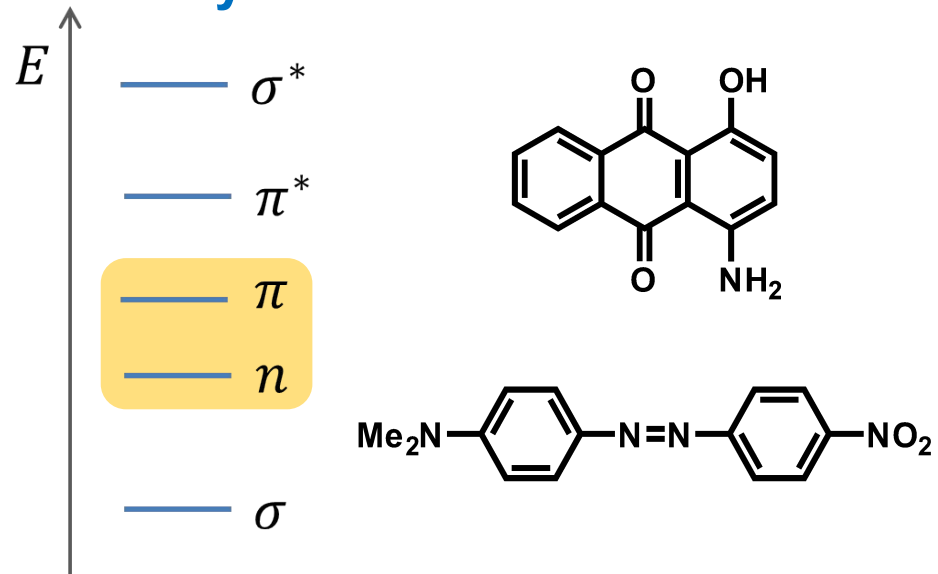
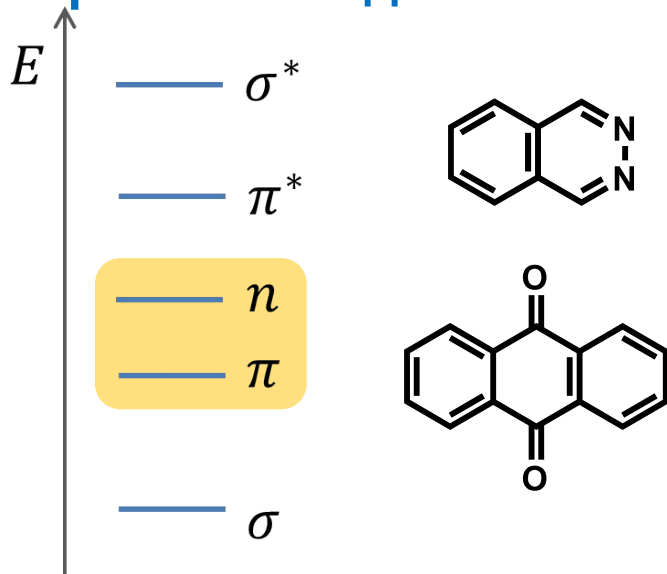


Параметры и отнесение полос в электронном спектре поглощения формальдегида



Общий порядок расположения МО

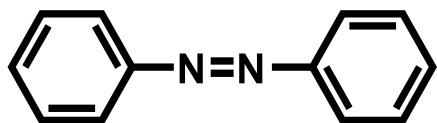
Т.о. орбитальное строение формальдегида дает общее представление об основных видах молекулярных орбиталей и типах электронных переходов. **Найденный для формальдегида, порядок расположения МО различных видов на координате энергии сохраняется и для более сложных молекул.**



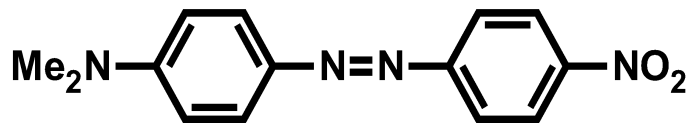
Однако при переходе к соединениям с очень развитой π -электронной системой, как, например, в красителях может происходить **инверсия n - и π -уровней**, то есть ВЗМО становится π -МО.

Объяснить изменение окраски при переходе от азобензола к

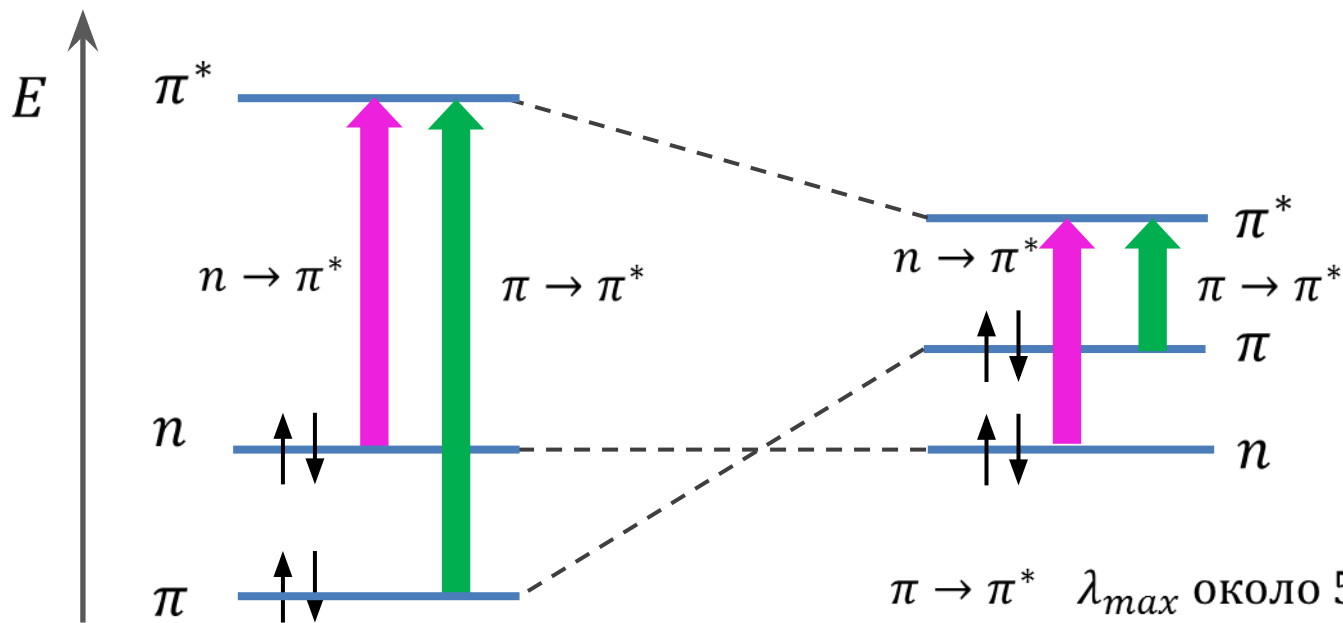
4-гидрокси-4'-нитроазобензолу:



Бледно-желтый



Красный



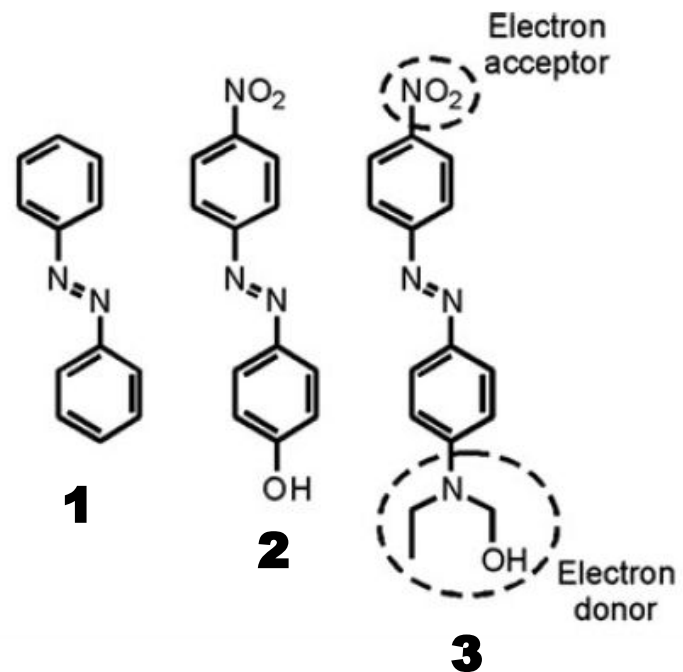
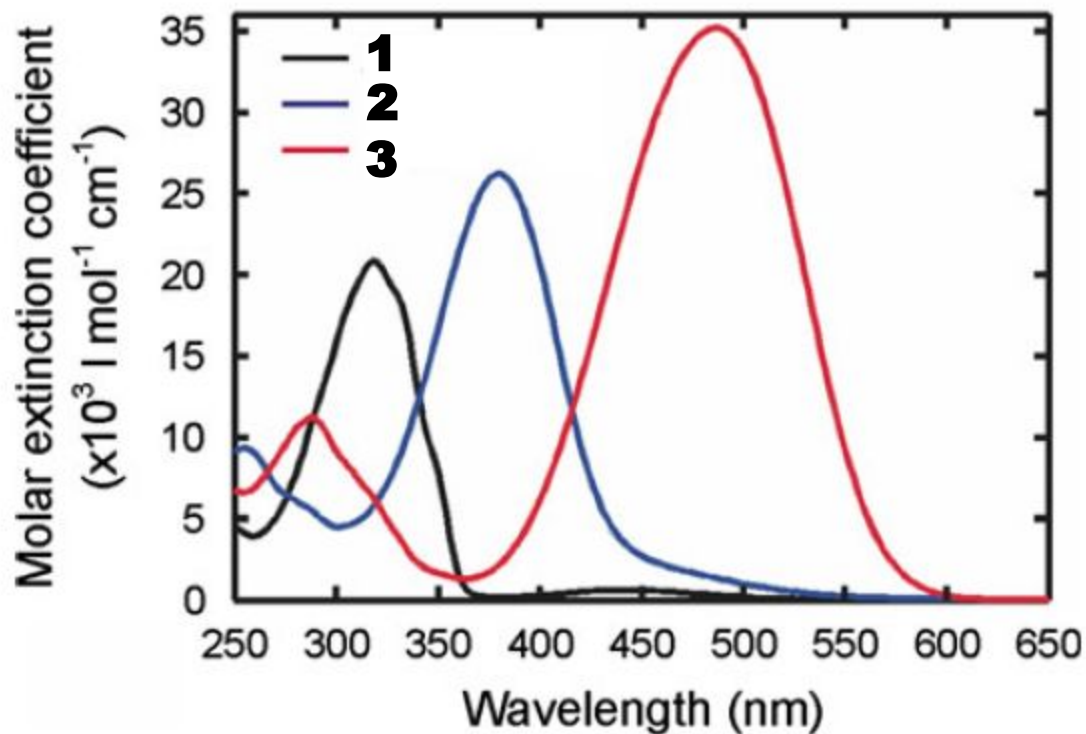
$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max} = 312$ нм (интенсивная)

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

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

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

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 \vec{e} на орбитали.

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

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

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:

$$\psi_i(r_i, \sigma_i) = \psi_i(r_i) \cdot \lambda_i(\sigma_i) \quad \lambda_i(\sigma_i) - \text{спиновая ВФ} \quad \psi_i(r_i) - \text{пространственная ВФ}$$

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.

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

$$S = 0, 1, 2, \dots \text{ (при четном } N) \quad S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \text{ (при нечетном } N)$$

Для данной электронной конфигурации:

$$S = \left| \sum_i m_{si} \right|$$

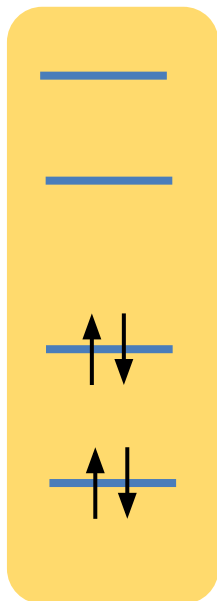
2. Мультиплетность состояния M – число возможных проекций суммарного спина \vec{S} на направление внешнего магнитного поля.

$$S_{iz} = \hbar M_S \quad M_S - \text{ полное магнитное спиновое квантовое число}$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (\text{всего } 2S+1 \text{ значений})$$

$$M = 2S + 1$$

Система с замкнутой
электронной оболочкой

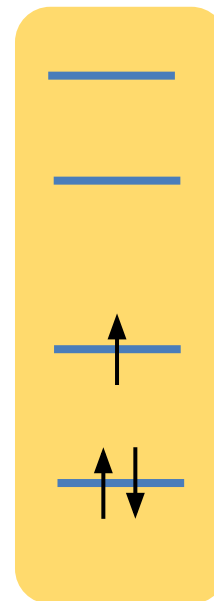


$$S = 0$$

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

Синглетное
состояние
(обозначается **S**)

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

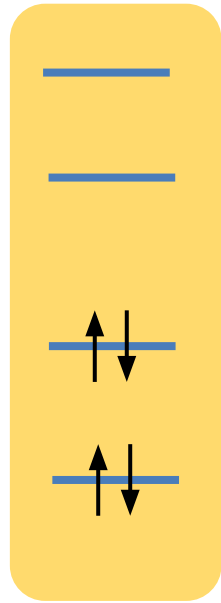


$$S = 1/2$$

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

Дублетное
состояние
(обозначается **D**)

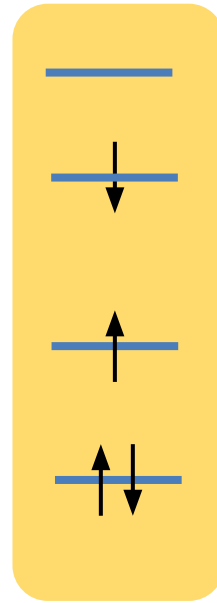
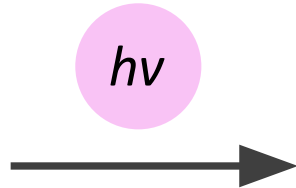
Системы с двумя неспаренными электронами



$$S = 0$$

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

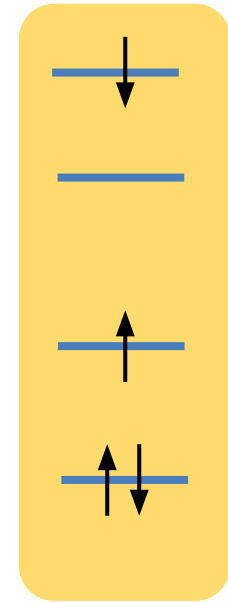
**Основное
синглетное
состояние**
(обозначается
 S_0)



$$S = 0$$

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

**Первое
возбужденное
синглетное
состояние**
(обозначается S_1)

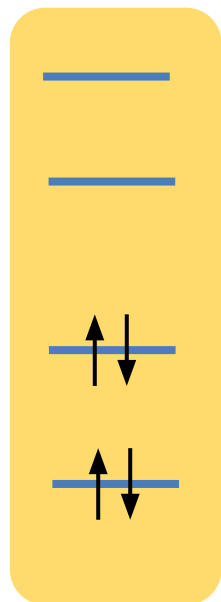


$$S = 0$$

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

**Второе
возбужденное
синглетное
состояние**
(обозначается S_2)

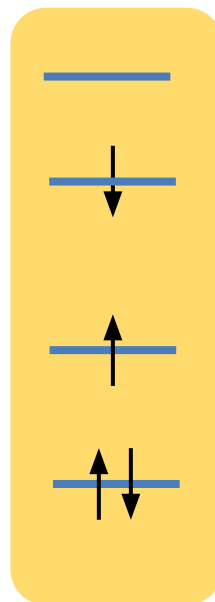
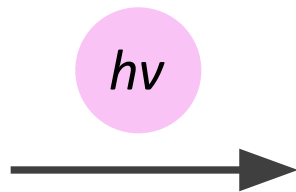
Системы с двумя неспаренными электронами



$$S = 0$$

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

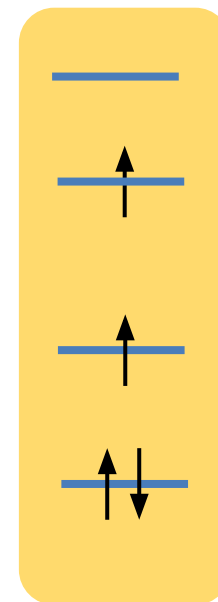
**Основное
синглетное
состояние**
(обозначается
 S_0)



$$S = 0$$

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

**Первое
возбужденное
синглетное
состояние**
(обозначается S_1)



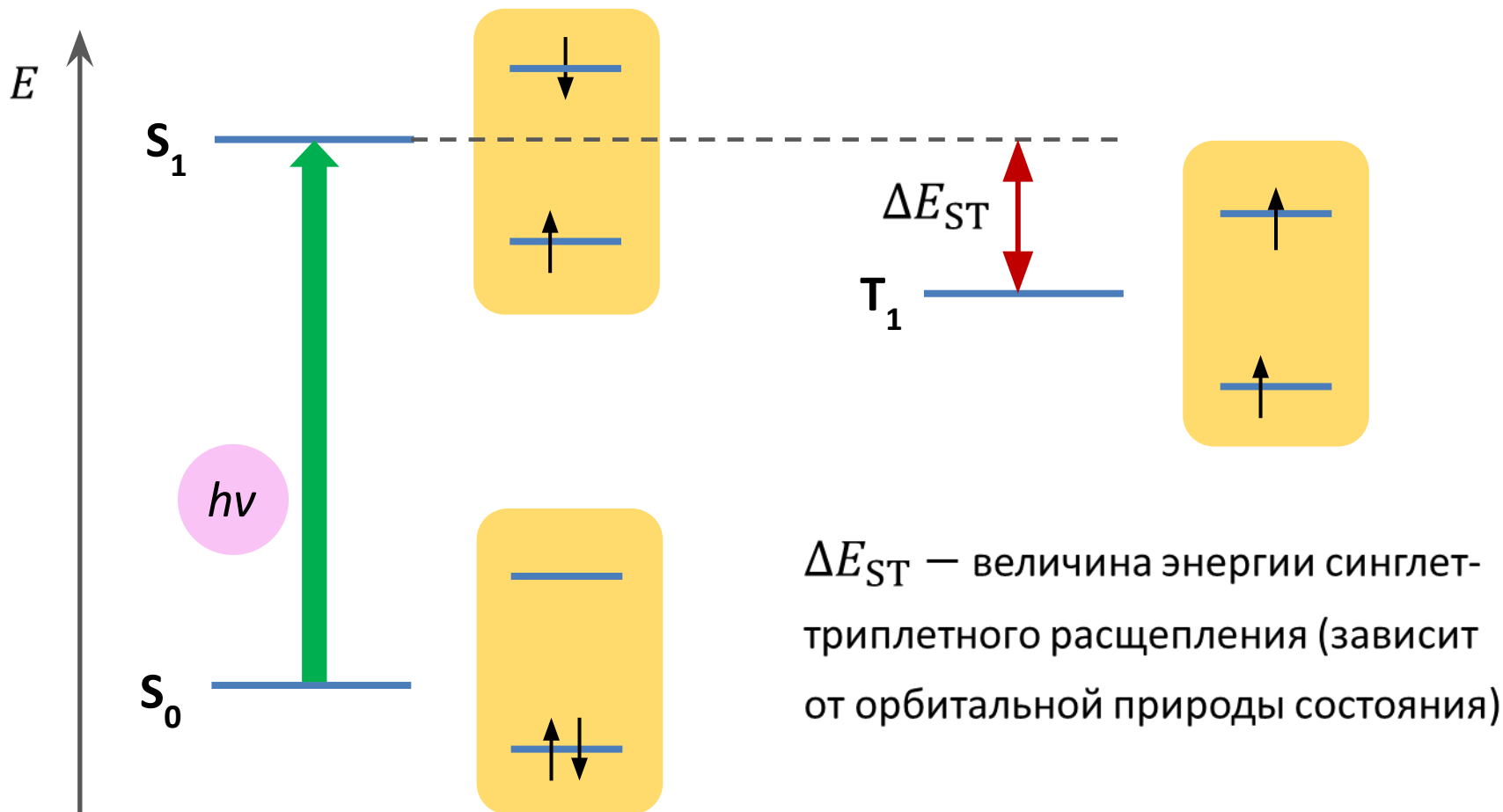
$$S = 1$$

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

**Первое
возбужденное
триплетное
состояние**
(обозначается 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



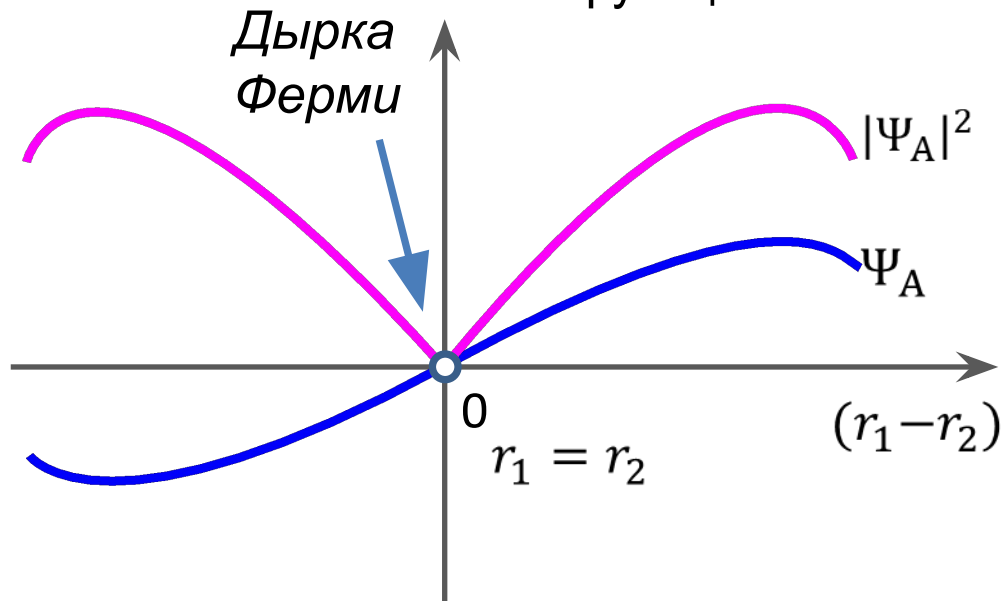
Относительная энергия синглетных и триплетных состояний

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

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

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

$\Psi_A = 0$ 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

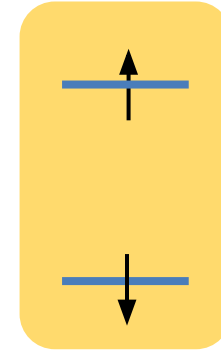
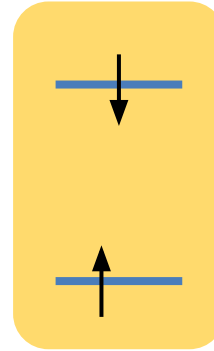
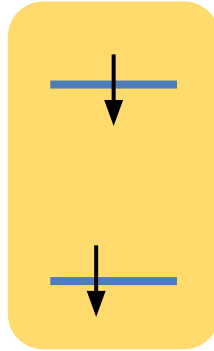
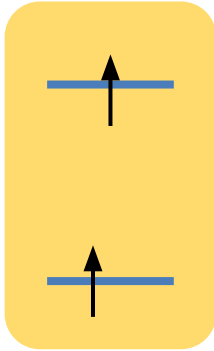
электронов:

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

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

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

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



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 спиновая 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

(антисимметричная)

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

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

$${}^1\Psi = \Psi_S \cdot \Lambda_A$$

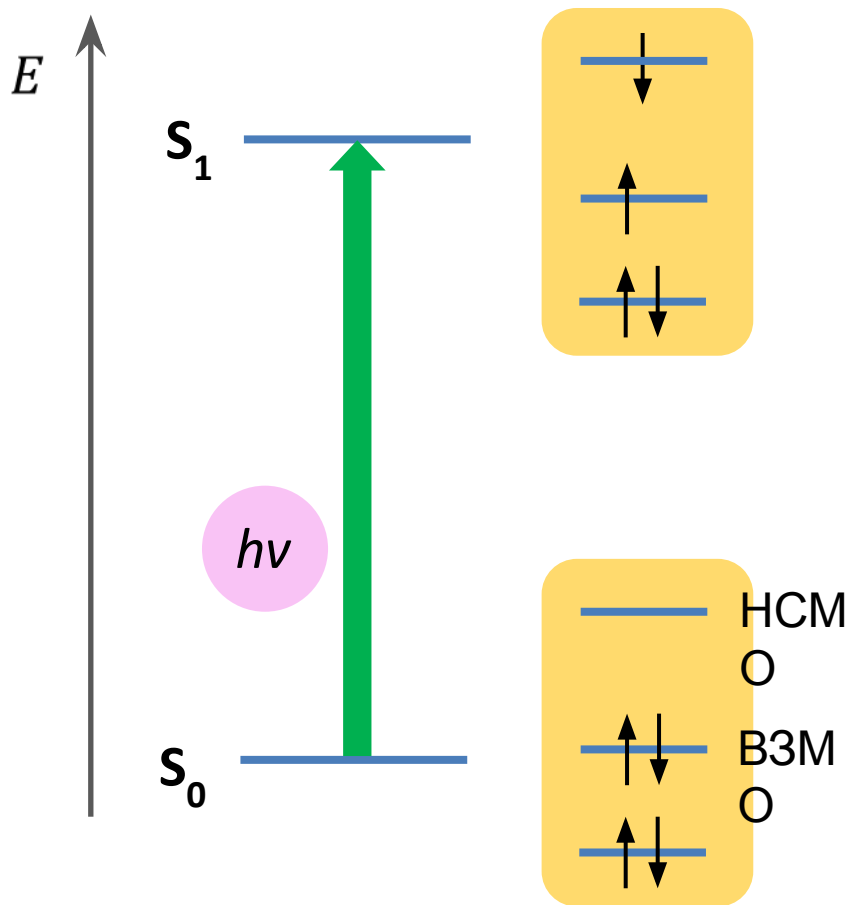
$${}^3\Psi = \Psi_A \cdot \Lambda_S$$

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

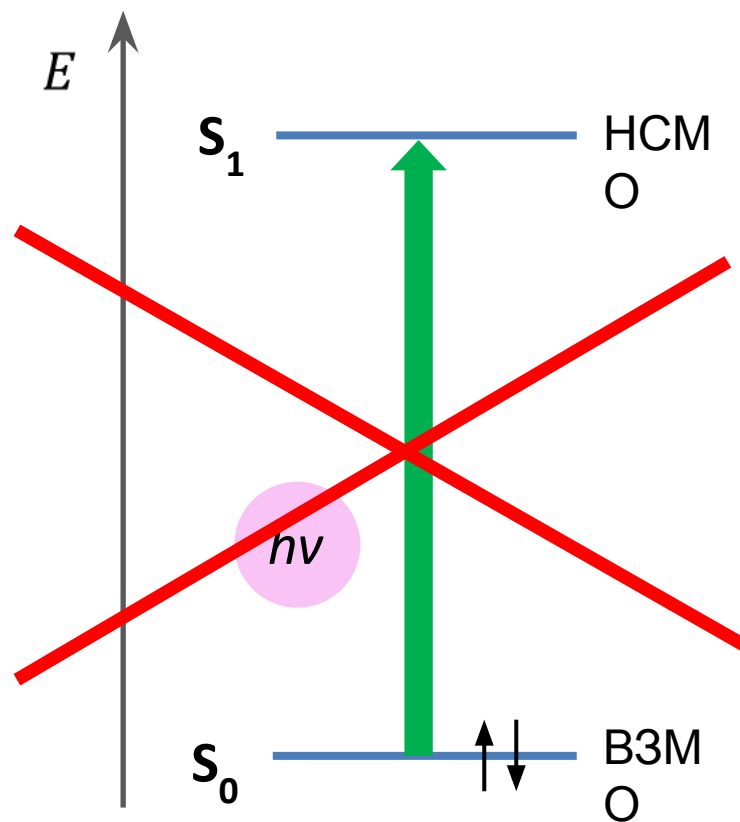
В триплетном состоянии из-за дырки Ферми движение электронов скоррелировано так, что между ними среднее расстояние больше. Это объясняет более низкую энергию триплетного уровня.

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.



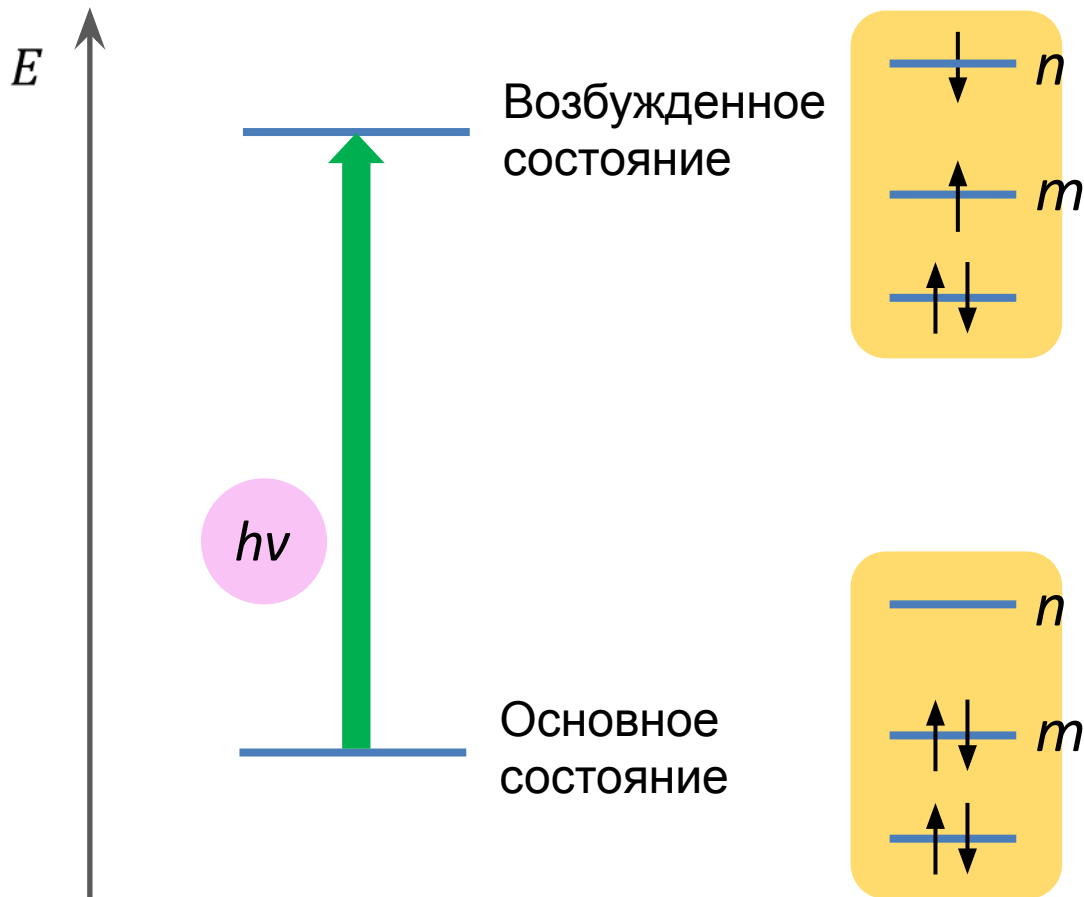
Правильно



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

