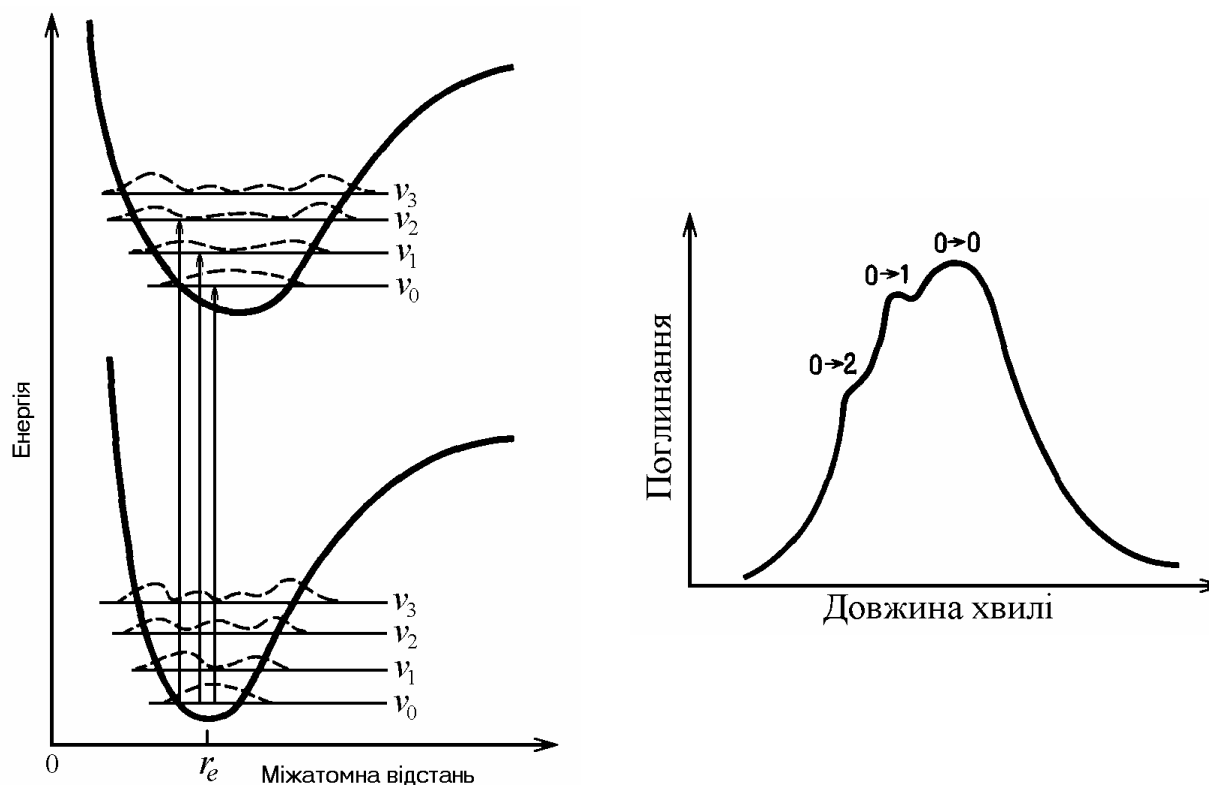


## ЛЕКЦІЯ №10

### МЕТОДИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ. ЧАСТИНА 2

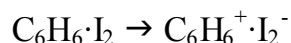
#### Вібронні і чисто електронні переходи

Якщо електронні переходи супроводжуються зміною електронного і коливального стану молекули, тобто є електронно-коливальними, то такі переходи називаються **вібронними**, а смуги – вібронними смугами. Вони характерні для будь-яких електронних переходів. На рисунку (зліва) перші два переходи є вібронними, а третій – чисто електронний. Часто тонка коливальна структура проявляється у спектрах (рис. справа), особливо це характерно для газуватого стану та при низьких температурах.



Фактично смуги в електронних спектрах потрібно вважати вібронними.

В електронній спектроскопії розрізняють ще т.з. **переходи з переносом заряду**. До них належать переходи електрона з орбіталі, яка локалізована в одній частині молекули на орбіталь, які локалізована в іншій. Такі переходи можуть відбуватись з *внутрішньомолекулярним переносом заряду* (наприклад перенос заряду з аміногрупи на розрихляючу молекулярну орбіталь ароматичного кільця) та у *комплексах з переносом заряду*. Прикладом другого типу може бути перенос заряду у комплексі бензолу з Йодом:



## Хромофорна група як осцилятор

В електронній спектроскопії для характеристики інтенсивності смуг використовують поняття "**сила осцилятора**" ( $f$ ), що ґрунтується на простій класичній моделі осцилюючого заряду, який здійснює затухаючі коливання даної частоти.

Під величиною  $f_{mn}$  розуміють ефективне число електронів, перехід яких з основного стану  $m$  у стан  $n$  дає смугу поглинання в електронному спектрі. Величина  $f_{mn}$  є безрозмірною і переважно нормується до одиниці. Тобто для повністю дозволених переходів з  $\epsilon_{\max} = 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  приймається  $f_{mn} = 1$ .

Інтенсивність електронних переходів, що вимірюється в абсорбційних спектрах, є в межах 10 порядків:

$$\begin{array}{ll} \epsilon = 10^5 \dots 10^{-5} & \lg \epsilon = 5 \dots -5 \\ f = 1 \dots 10^{-9} & \lg f = 0 \dots -9 \end{array}$$

## Правила відбору в електронній спектроскопії

**1. Загальне правило.** Різниця енергій станів, між якими відбувається перехід, повинна дорівнювати енергії кванта випромінювання:  $\Delta E = h\nu$ .

**2. Одноелектронність переходу.** При поглинанні молекулою фотона відбувається перехід лише одного електрона.

**3. Спінове правило.** Дозволені є переходи без зміни мультиплетності. Тобто в процесі переходу спін електрона не повинен змінюватись. У цьому відношенні

$$\begin{array}{ll} \text{такі переходи є дозволеними:} & S_0 \rightarrow S_1 \quad T_0 \rightarrow T_1, \\ \text{а такий заборонений:} & S_0 \rightarrow T_1 \end{array}$$

Спінова заборона є відносно найбільш строга з усіх правил відбору. Якщо такі інтеркомбінаційні переходи (між станами різної мультиплетності) і відбуваються, то у спектрі їм відповідають дуже слабкі смуги. Значення  $\epsilon_{\max}$  для таких смуг є дуже малі:  $1 \dots 10^{-5}$ . Спінова заборона може порушуватись внаслідок спін-орбітальної взаємодії, яка є особливо сильною в молекулах з атомами важких елементів. Наприклад в комплексах важких перехідних металів  $\epsilon_{\max}$  може досягати  $\sim 10^2$ .

**4. Правила відбору, зумовлені принципом Франка-Кондона.** Принцип Франка-Кондона визначає коливальну структуру електронних переходів, тобто між якими коливальними підрівнями двох електронних станів переходи є найбільш імовірними.

Принцип Франка-Кондона: *Електронні переходи відбуваються без зміни міжядерних віддалей у молекулі (без зміни геометрії молекули).*

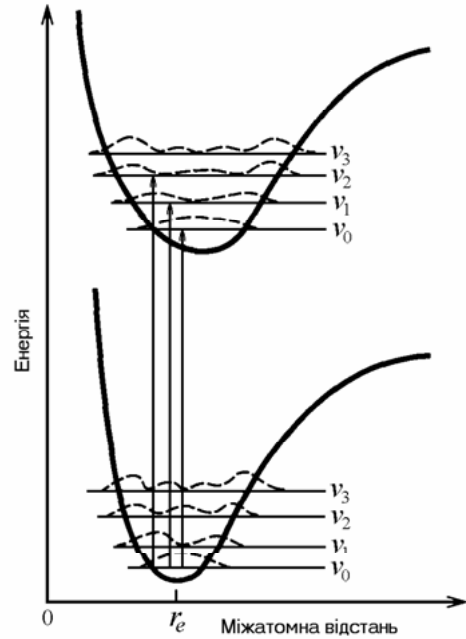
Електронний перехід відбувається за дуже короткий час – приблизно  $10^{-15}$  с, а період коливань є значно більшим –  $10^{-12} \dots 10^{-13}$  с. Тому за час електронного переходу відносне розміщення ядер практично не змінюється.

Правила відбору, які є наслідками принципу Франка-Кондона:

**4.1.** Електронно-коливальні переходи відбуваються "вертикально", тобто при незмінених міжядерних віддальх.

**4.2.** Найімовірніші є переходи з основного коливального стану, які відбуваються в момент, коли міжядерна відстань є близькою до рівноважної ( $r_e$ ).

**4.3.** При рівних інших умовах найбільш імовірні переходи, які закінчуються в областях максимальної густини ймовірності знаходження ядер на відповідному коливальному рівні збудженого стану.



**5. Правило відбору за симетрією (орбітальне правило).** Це правило стосується лише чисто електронних переходів.

В електронній спектроскопії важливим поняттям є момент переходу ( $M$ ), а його квадрат ( $M^2$ ) характеризує імовірність переходу, а отже і інтенсивність відповідної смуги у спектрі. Момент переходу має три складові (проекції на осі  $x$ ,  $y$ , і  $z$ ), які визначаються такими інтегралами:

$$M_x = \int \psi'_e \hat{\mu}_{x,e} \psi''_e d\tau$$

$$M_y = \int \psi'_e \hat{\mu}_{y,e} \psi''_e d\tau$$

$$M_z = \int \psi'_e \hat{\mu}_{z,e} \psi''_e d\tau$$

$$M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$$

де  $\psi'_e$  і  $\psi''_e$  – хвильові функції електронних станів, між якими відбувається перехід.  $\hat{\mu}_{i,e}$  – складові оператора дипольного моменту переходу.

Електронний перехід буде дозволеним, якщо  $M \neq 0$ . Розрахунок відповідних інтегралів є затрудненим, однак є просте правило симетрії, яке дає можливість передбачити, коли інтеграл відмінний від нуля.

Якщо хоча б один з цих трьох підінтегральних виразів є повносиметричним ( $A_1$ ) або за симетрією характеризується звідним представленням, яке містить  $A_1$ , то відповідний інтеграл не дорівнює нулю:

якщо  $\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_{x,e} \psi''_e) = A_1$

або  $\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_{y,e} \psi''_e) = A_1$

або  $\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_{z,e} \psi''_e) = A_1$

то  $M \neq 0$  і відповідний електронний перехід є

**ДОЗВОЛЕНИМ !**

Як же встановити тип симетрії цих підінтегральних виразів? А дуже просто:

Тип симетрії добутку функцій дорівнює добутку типів симетрії цих функцій

наприклад  $\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_{x,e} \psi''_e) = \Gamma(\psi'_e) \cdot \Gamma(\hat{\mu}_{x,e}) \cdot \Gamma(\psi''_e)$

Тип симетрії хвильової функції основного електронного стану переважно є  $A_1$  !

Тип симетрії складової оператора електронного дипольного моменту співпадає з типом симетрії відповідних функцій – x, y і z:

$$\Gamma(\hat{\mu}_{x,e}) = \Gamma(x) \quad \Gamma(\hat{\mu}_{y,e}) = \Gamma(y) \quad \Gamma(\hat{\mu}_{z,e}) = \Gamma(z)$$

Отже, якщо нам відомий тип симетрії хвильової функції збудженого електронного стану (тобто фактично тип симетрії цього стану), то ми можемо встановити дозволеність такого переходу.

**Приклад 1.** Чи дозволений за симетрією електронний перехід  $A_1 \rightarrow B_1$  для молекули точкової групи  $C_{2v}$ ?

Для встановлення типів симетрії функцій x, y і z скористаємось таблицею характерів для цієї точкової групи:

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zy}$	Базисні функції
$A_1$	1	1	1	1	$z \quad x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$xy \quad R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x \quad xz \quad R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y \quad yz \quad R_x$

Знаходимо тип симетрії підінтегральних виразів:

$$\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_x \psi''_e) = A_1 \cdot B_1 \cdot B_1 = A_1 \quad \text{отже} \quad M_x = \int \psi'_e \hat{\mu}_x \psi''_e d\tau \neq 0$$

$$\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_y \psi''_e) = A_1 \cdot B_2 \cdot B_1 = A_2 \quad \text{отже} \quad M_y = \int \psi'_e \hat{\mu}_y \psi''_e d\tau = 0$$

$$\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_z \psi''_e) = A_1 \cdot A_1 \cdot B_1 = B_1 \quad \text{отже} \quad M_z = \int \psi'_e \hat{\mu}_z \psi''_e d\tau = 0$$

Оскільки одна з складових моменту переходу ( $M_x$ ) відмінна від нуля, то і загалом момент переходу (M) є відмінним від нуля і сам перехід дозволений за симетрією.

**Приклад 2.** Чи дозволений за симетрією електронний перехід  $A_1 \rightarrow E$  для молекули точкової групи  $C_{3v}$ ?

Для встановлення типів симетрії функцій x, y і z скористаємось таблицею характерів для цієї точкової групи:

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції
$A_1$	1	1	1	$z \quad x^2+y^2; z^2; 2z^2-x^2-y^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
E	2	-1	0	$(x, y) \quad (x^2-y^2, xy); (xz, yz) \quad (R_x, R_y)$

Тепер знову знаходимо тип симетрії підінтегральних виразів:

$$\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_{x,y} \psi''_e) = A_1 \cdot E \cdot E = \Gamma(4 \ 1 \ 0) = A_1 + A_2 + E \quad \text{отже} \quad M_{x,y} \neq 0$$

$$\Gamma(\psi'_e \hat{\mu}_z \psi''_e) = A_1 \cdot A_1 \cdot E = E \quad \text{отже} \quad M_z = 0$$

Оскільки симетрія складової моменту переходу  $M_{x,z}$  визначається звідним представленням, яке містить  $A_1$ , то момент переходу відмінний від нуля і відповідний перехід є дозволеним за симетрією.

Заборона електронних переходів за симетрією не є такою строгою, як спінова. Вона порушується внаслідок електронно-коливальної взаємодії – взаємодії електронних хвильових функцій з коливальними хвильовими функціями різної симетрії. Значення  $\epsilon_{\max}$  для заборонених за симетрією електронних переходів може досягати  $10^3$ .

Взагалі слід зазначити, що ймовірність того, що електронний перехід буде заборонений за симетрією є тим вищою, чим вищою відповідно є сама симетрія молекули. Це й зрозуміло, адже при цьому знижується ймовірність того, що тип симетрії збудженого стану співпаде з типом симетрії компонентів оператора дипольного моменту.

**6. Вібронне правило відбору.** Як вже зазначалось заборона електронних переходів за симетрією може порушуватись внаслідок електронно-коливальної взаємодії. Внаслідок такої взаємодії можливими стають електронно-коливальні переходи (вібронні переходи), яких власне і стосується це правило:

*Вібронний перехід є дозволеним, якщо прямиий добуток типів симетрії електронних і коливальних хвильових функцій основного і збудженого станів і хоча б однієї з складових оператора електронного дипольного моменту ( $\hat{\mu}_x$ ,  $\hat{\mu}_y$  чи  $\hat{\mu}_z$ ) є повносиметричним –  $A_1$  або містить  $A_1$ , як компонента повного представлення.*

Покажемо це правило формулами:

$$\text{якщо} \quad \Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{x,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1$$

$$\text{або} \quad \Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{y,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1$$

$$\text{або} \quad \Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{z,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1$$

то  $M \neq 0$  і відповідний вібронний перехід є

**ДОЗВОЛЕНИМ !**

Визначення дозволеності таких переходів встановлюється аналогічно, як і для чисто електронних (див. вище [прикладі 1-2](#)). При цьому приймають, то тип симетрії коливальної хвильової функції основного стану ( $\psi'_v$ ) є  $A_1$ .

Якщо чисто електронний перехід є забороненим за симетрією, то можна легко встановити, коли він буде дозволеним, як вібронний. Розглянемо відповідний приклад.

**Приклад 3.** Для молекули точкової групи  $C_{2v}$  електронний перехід  $A_1 \rightarrow A_2$  є забороненим за симетрією. За яких умов він буде дозволеним, як вібронний?

Щоб вібронний перехід був дозволеним, повинна виконуватись така вимога:

$$\Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{i,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1$$

Симетрія окремих компонентів нам відома:

$$\Gamma(\psi'_e) = A_1, \quad \Gamma(\psi'_v) = A_1, \quad \Gamma(\psi''_e) = A_2$$

З таблиці характерів знаходимо типи симетрії функцій  $x, y$  і  $z$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zy}$	Базисні функції
$A_1$	1	1	1	1	$z \quad x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$xy \quad R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x \quad xz \quad R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y \quad yz \quad R_x$

$$\Gamma(\hat{\mu}_x) = \Gamma(x) = B_1$$

$$\Gamma(\hat{\mu}_y) = \Gamma(y) = B_2$$

$$\Gamma(\hat{\mu}_z) = \Gamma(z) = A_1$$

Тепер можна скласти рівняння, розв'язок яких покаже, при якій симетрії коливальної хвильової функції збудженого стану ( $\psi''_v$ ) виконається вимога дозволених вібронного переходу:

$$\Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{x,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1 \cdot A_1 \cdot B_1 \cdot A_2 \cdot \Gamma(\psi''_v) = A_1 \quad \text{при} \quad \Gamma(\psi''_v) = B_2$$

$$\Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{y,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1 \cdot A_1 \cdot B_2 \cdot A_2 \cdot \Gamma(\psi''_v) = A_1 \quad \text{при} \quad \Gamma(\psi''_v) = B_1$$

$$\Gamma(\psi'_e \psi'_v \hat{\mu}_{z,e} \psi''_e \psi''_v) = A_1 \cdot A_1 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot \Gamma(\psi''_v) = A_1 \quad \text{при} \quad \Gamma(\psi''_v) = A_2$$

Отже, цей вібронний перехід буде дозволеним, якщо тип симетрії коливальної хвильової функції збудженого стану буде  $B_2, B_1$  або  $A_2$ . Фактично цей перехід буде забороненим лише у випадку симетрії коливальної хвильової функції збудженого стану  $A_1$ .

**7. Правило Лапорта.** Це правило стосується лише молекул, які мають центр інверсії ( $i$ ). Забороненими є електронні переходи між станами, хвильові функції яких мають однакову симетрію щодо центру інверсії ( $i$ ).

Дозволені переходи типу  $g \leftrightarrow u$

Заборонені переходи типу  $g \leftrightarrow g$  чи  $u \leftrightarrow u$

(буквами  $g$  і  $u$  показують симетрію чи антисиметрію щодо центру інверсії у символах незвідних представлень – див. лекцію №3, С.7)