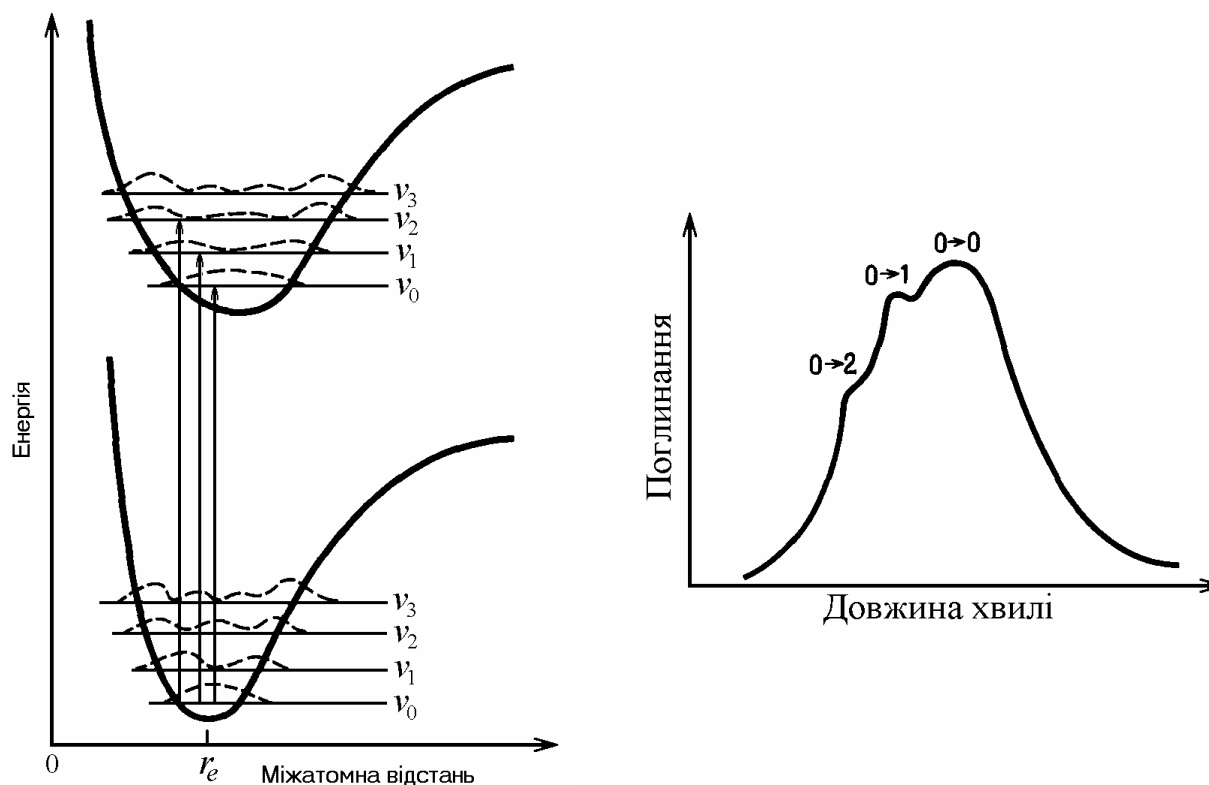


ЛЕКЦІЯ №10

МЕТОДИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ. ЧАСТИНА 2

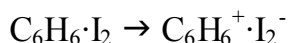
Вібронні і чисто електронні переходи

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. Дозволеними 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 ϵ_{\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 ϵ_{\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).*

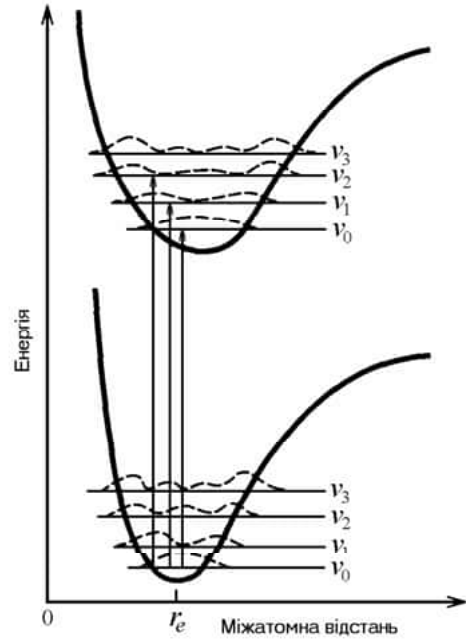
Електронний перехід відбувається за дуже короткий час – приблизно 10^{-15} с, а період коливань є значно більшим – $10^{-12} \dots 10^{-13}$ с. Тому за час електронного переходу відносно розміщення ядер практично не змінюється.

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 ψ'_e і ψ''_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	σ_{zx}	σ_{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 ϵ_{\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:

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

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

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

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

ДОЗВОЛЕНИМ !

Визначення дозволених 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 (ψ'_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	σ_{zx}	σ_{zy}	Базисні функції
A_1	1	1	1	1	z x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y yz 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 (ψ''_v) виконається вимога дозволених вібронних переходів:

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

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

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

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 $\mathbf{g} \leftrightarrow \mathbf{u}$

Заборонені переходи типу $\mathbf{g} \leftrightarrow \mathbf{g}$ чи $\mathbf{u} \leftrightarrow \mathbf{u}$

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