

ЛЕКЦІЯ №9

МЕТОДИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ. ЧАСТИНА 1

Методи електронної спектроскопії ґрунтуються на електронних переходах, тобто на переходах між різними електронними станами частинок. Є два основні види цього методу – *абсорбційна* та *емісійна* електронна спектроскопія.

Вид електронного спектру залежить від природи частинок, які взаємодіють з електромагнітним випромінюванням. Спектри вільних атомів є лінійчастими і використовуються насамперед для якісного та кількісного елементного аналізу. Атомна спектроскопія детальніше вивчалась в курсі аналітичної хімії, тому ми не будемо розглядати цей метод. В курсі ФМД предметом вивчення є метод *молекулярної електронної спектроскопії*.

Електронні спектри молекул

Досліджують як спектри поглинання так і емісійні спектри молекул. При поглинанні квантів випромінювання відбуваються переходи молекул з основного електронного стану у збуджені. Для одержання спектрів емісії молекули попередньо слід перевести в електронозбуджений стан. Здебільшого для цього використовують потужні УФ лампи. Електронні переходи в молекулах відповідають *оптичній ділянці* спектру:

оптична ділянка:	200-400 нм	ближній ультрафіолет
200-1000 нм	400-800 нм	видима ділянка
	800-1000 нм	ближня ІЧ ділянка

Електронна молекулярна спектроскопія використовується хіміками вже понад 100 років, насамперед в аналізі – для кількісного визначення. Порівняно з спектроскопією ІЧ чи КР цей метод є менш характеристичним, однак у поєднанні з методами коливальної спектроскопії (та іншими) його теж використовують для дослідження структури хімічних сполук. Крім цього метод молекулярної спектроскопії широко використовується для дослідження хімічних рівноваг та кінетики реакцій.

Основи теорії електронних спектрів молекул

Молекулярні спектри зумовлені переходами молекули між різними електронними станами. Електронні стани молекули описуються рівнянням Шредінгера:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e ,$$

де H_e – гамільтоніан (оператор Гамільтона);

E_e – електронна енергія;

ψ_e – хвильова функція.

Гамільтоніан та хвильова функція описують стан електронів молекули в полі ядерного скелету у стані рівноваги. Строгий розв'язок рівняння Шредінгера для багатоатомних молекул неможливий, тому часто використовують спрощені методи розрахунку – метод молекулярних орбіталей, метод Хартрі-Фока і т.п.

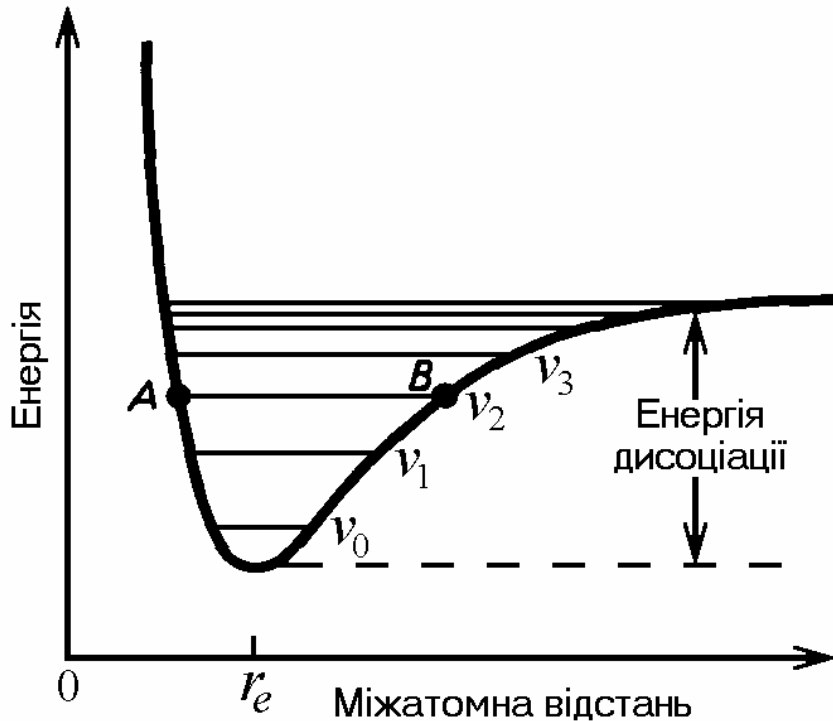
Навіть для двохатомної молекули немає якогось загального виразу для енергії електронного стану як функції квантових чисел (на відміну від коливальної чи обертальної енергії).

Розглянемо основні характеристики електронних станів молекул.

Потенціальна енергія. Вона є функцією ядерної конфігурації. Мінімальне значення енергії відповідає рівноважній конфігурації ядер молекули – основному стану. Вищі значення енергії відповідають збудженим станам – першому, другому, третьому і т.д.

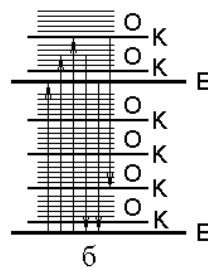
Для двохатомної молекули функція потенціальної енергії може бути апроксимована функцією Морса:

$$V = D \{ 1 - \exp [- v_0 (2\pi^2 \mu D)^{1/2} (r - r_e)] \}^2$$



Для багатоатомної молекули функція потенціальної енергії є гіперповерхнею n-го порядку, де n – число внутрішніх ступенів свободи ($n = 3N-6$ чи $3N-5$).

Для кожного електронного стану є свій набір коливальних та обертальних рівнів:



Хвильова функція. Ψ_e фактично є розв'язком рівняння Шредінгера. Вона є функцією просторових та спінових координат електронів. Квадрат хвильової функції вказує на ймовірність "знаходження" електрона для певних координат (її аргументів). Отже, інтеграл квадрату хвильової функції для заданої області координат вказує на електронну густину.

Кожен електронний стан молекули описується своєю хвильовою функцією, яка в свою чергу визначає усі параметри молекули в цьому стані – електронну енергію, дипольний момент, поляризованість, магнітні властивості і т.д.

Іншою важливою характеристикою електронного стану є **ступінь виродження**. Якщо одному значенню електронної енергії E_e відповідає декілька різних хвильових функцій, то такий стан є виродженим.

Отже, ступінь виродження – це кількість хвильових функцій, яким відповідає одне значення електронної енергії.

Виродженні електронні стани зустрічаються лише у молекул середньої та високої симетрії – тих, які мають хоча б одну вісь власного обертання, порядок якої (n) більший за 2.

Мультиплетність (M). На енергію електронного стану впливає сумарний спін електронів (S). Тому кожен електронний стан характеризується спіноюю мультиплетністю (M):

$$S = \sum s_i \quad M = 2 \cdot |S| + 1,$$

де s_i – спін i -го електрона ($\pm 1/2$).

Мультиплетність електронного стану показує на скільки компонентів може розщеплюватись електронний стан при спін-орбітальній взаємодії, тобто взаємодії власного магнітного моменту електрона з магнітним моментом його орбітального руху.

Якщо електронний стан має лише спарені електрони, то сумарний їхній спін рівний нулю, а мультиплетність $M = 1$. Такий стан називається *синглетним* і позначається символом S :

S_0 – основний синглетний стан;

S_1, S_2, S_3 – збуджені синглетні стани;

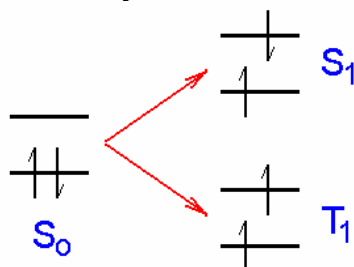
Слід зазначити, що незбуджений стан більшості молекул є синглетним.

Якщо є два неспарені електрони, то мультиплетність може бути

$M = 1$ (при антипаралельній орієнтації спінів цих електронів);

$M = 3$ (при паралельній орієнтації спінів) – *триплетний* стан (позн. літ. T)

При збудженні молекули мультиплетність може змінюватись (хоч далі ми переконаємось, що переходи із зміною мультиплетності є забороненими):



Для радикалів (один неспарений електрон) електронні стани можуть мати парну мультиплетність: $M=2$ (дублетний стан) $M=4$ (квартетний стан).

Часто у символі хвильової функції у верхньому-лівому індексі зазначають мультиплетність відповідного стану:

$^1\Psi$ – хвильова функція синглетного стану;

$^3\Psi$ – хвильова функція триплетного стану;

Середній час життя (τ_n) – середня тривалість перебування молекули в n -му електронному стані. Ця величина є обернено пропорційною до ймовірності спонтанного випромінювання молекули (ймовірності її переходу у нижчі стани):

$$\tau_n = \frac{1}{A_n} = \frac{1}{\sum_m A_{nm}},$$

де A_{nm} – ймовірність переходу молекули зі стану n у нижчий стан m ;

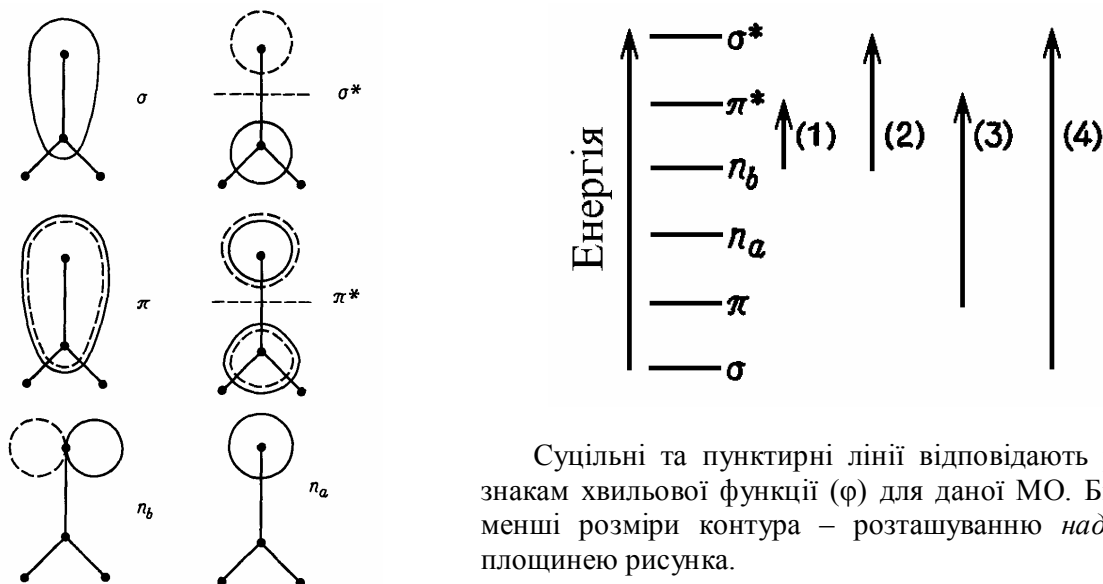
A_n – сумарна ймовірність переходу молекули зі стану n у нижчі стани.

Зрозуміло, що для основного (незбудженого) стану час життя безмежно великий: $\tau_0 = \infty$. Типове значення τ для збуджених станів молекул є в межах $10^{-7} \dots 10^{-9}$ с. Однак є т.з. *метастабільні* (довгоживучі) стани, для яких $\tau = 10^{-4} \dots 10^2$ с, які зумовлюють явища фосфоресценції (тривалого світіння) окремих сполук.

Дуже важливою характеристикою електронного стану є його **симетрія**.

Тип симетрії електронного стану визначається прямим добутком типів симетрії молекулярних орбіталей кожного електрона молекули.

Тип симетрії молекулярної орбіталі позначають символами незвідних представлень точкової групи молекули, однак з маленької літери: a_1, b_2, e, t_2 і т.д. А тип симетрії електронного стану – з великої літери. Щоб з'ясувати тип симетрії молекулярної орбіталі, потрібно встановити як змінюється відповідна хвильова функція. Розглянемо це на прикладі молекулярних орбіталей (МО) молекули формальдегіду, які в основному злокалізовані на карбонільній групі:

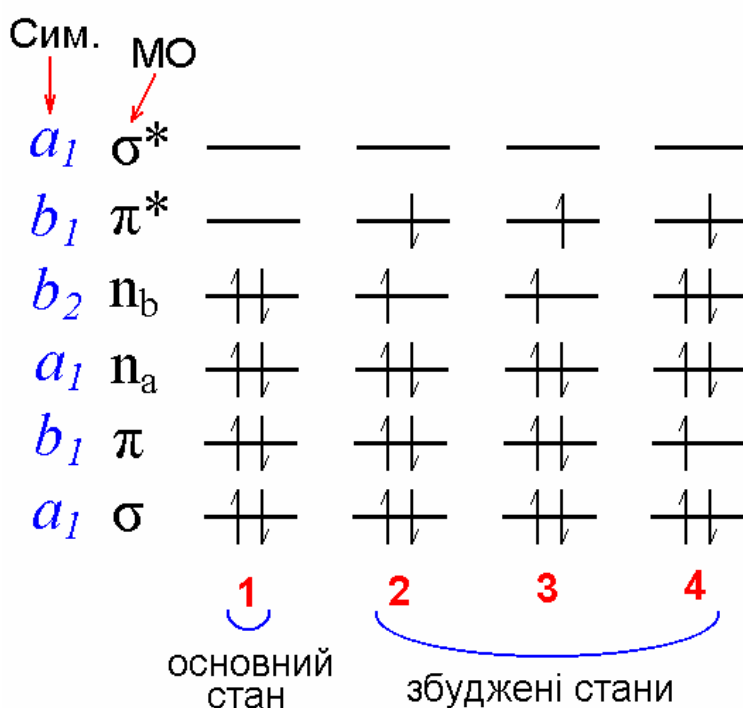


Суцільні та пунктирні лінії відповідають різним знакам хвильової функції (ϕ) для даної МО. Більші і менші розміри контура – розташуванню *над* і *під* площиною рисунка.

Типи симетрії молекулярних орбіталей (точкова група – C_{2v})

МО	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	Тип симетрії
σ	1	1	1	1	a_1
σ^*	1	1	1	1	a_1
π	1	-1	1	-1	b_1
π^*	1	-1	1	-1	b_1
n_b	1	-1	-1	1	b_2
n_a	1	1	1	1	a_1

Типи симетрії електронних станів



Стан **1**: $\Gamma(\text{стану}) = \Gamma(\Psi) = a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot a_1^2 \cdot b_2^2 = A_1$ (з врахув. мультиплетності – 1A_1)

Стан **2**: $\Gamma(\text{стану}) = \Gamma(\Psi) = a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot a_1^2 \cdot b_2 \cdot b_1 = A_2$ (з врахув. мультиплетності – 1A_2)

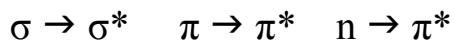
Стан **3**: $\Gamma(\text{стану}) = \Gamma(\Psi) = a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot a_1^2 \cdot b_2 \cdot b_1 = A_2$ (з врахув. мультиплетності – 3A_2)

Стан **4**: $\Gamma(\text{стану}) = \Gamma(\Psi) = a_1^2 \cdot b_1 \cdot a_1^2 \cdot b_2^2 \cdot b_1 = A_1$ (з врахув. мультиплетності – 1A_1)

Класифікація і номенклатура електронних переходів

Є декілька систем класифікації і номенклатури електронних переходів:

Система Каша. Зазначають молекулярні орбіталі, між якими відбувається перехід електрона:



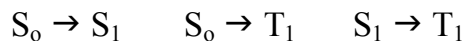
Система Малікена. Зазначають типи молекулярних орбіталей, між якими відбувається перехід електрона:

N → V переходи із зв'язуючих на розпушуючі МО
($\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$)

N → Q переходи із незв'язуючих на розпушуючі МО
($n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$)

N → R т.з. рідбергівські переходи, які відбуваються із внутрішніх електронних оболонок (спостерігаються у дальній УФ ділянці)

Мультиплетна система. Зазначають мультиплетність станів, між якими відбувається перехід:



Система по симетрії. Зазначають типи симетрії електронних станів, між якими відбувається перехід. Також часто у верхньому-лівому індексі вказують мультиплетність:

