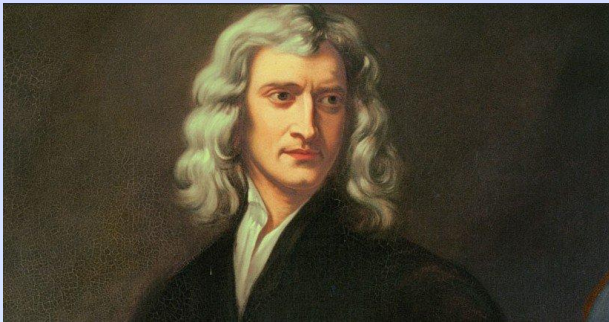


Электронная спектроскопия

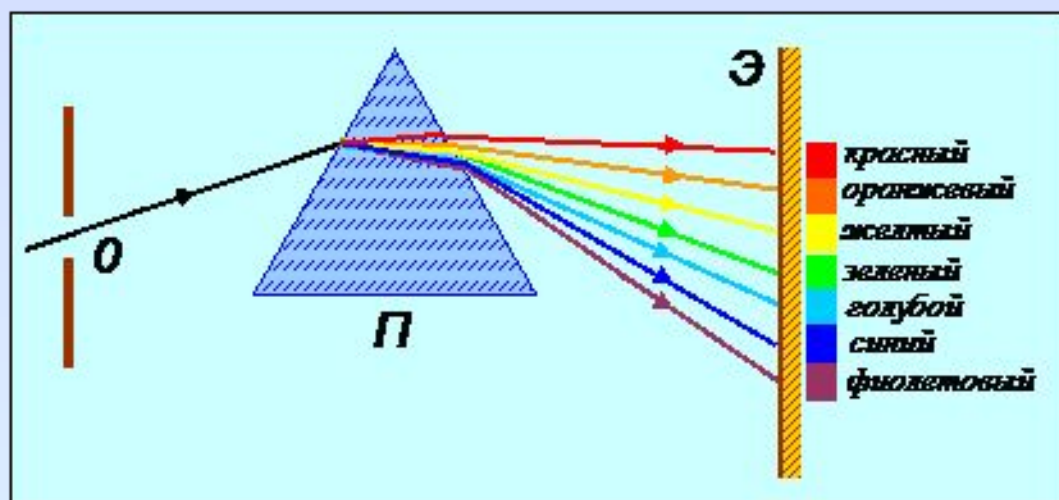
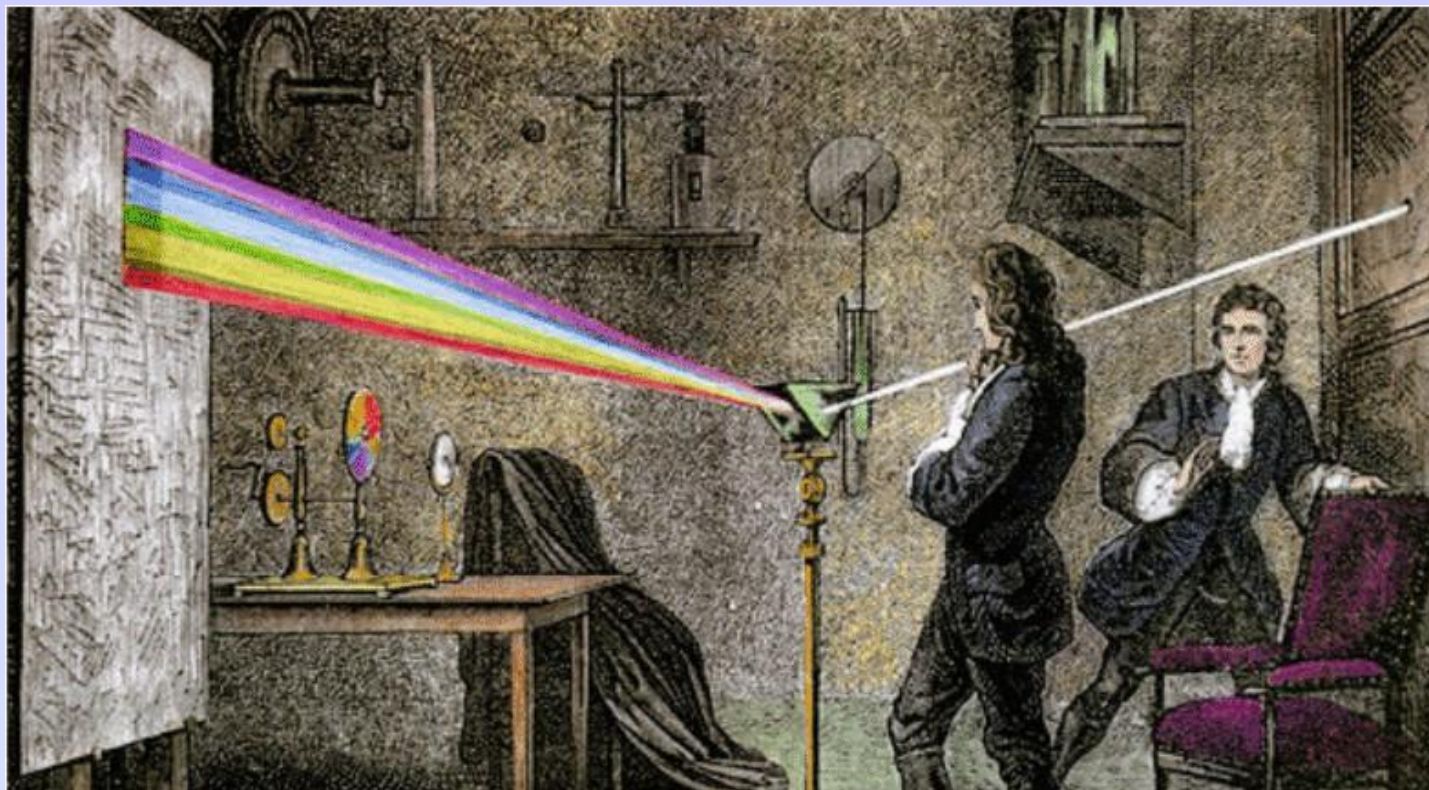
Спектр - в физике — распределение значений физической величины.

Обычно под спектром подразумевается электромагнитный спектр — распределение энергии электромагнитного излучения по частотам или по длинам волн.



Исаак Ньютон

В научный обиход термин «спектр» ввёл Ньютон в 1671—1672 годах для обозначения многоцветной полосы, похожей на радугу, которая получается при прохождении солнечного луча через треугольную стеклянную призму.



При исследовании строения химических соединений, наибольшую информацию можно получить при изучении взаимодействия вещества с электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение - простая гармоническая волна, распространяющаяся от источника в отсутствие отражения или преломления по прямым линиям.

Излучение состоит из энергетических пакетов (квантов), называемых *фотонами*, которые движутся со скоростью света.

Различные виды излучения характеризуются различной энергией

- энергия излучения, поглощаемая молекулой, при взаимодействии с ней электрической компоненты поглощения – регистрируется вращательной, колебательной, электронной спектроскопией



Условия поглощения излучения:

энергия излучения должна совпадать с разностью энергий квантованных уровней ΔE , соответствующих различным состояниям молекулы

Длину волны λ такого излучения можно определить из уравнения Бора:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\check{\nu}$$

E_0 – энергия основного состояния;

E^* – энергия возбужденного состояния;

h – постоянная Планка

$\check{\nu}$ – частота излучения, $\check{\nu} = c / \lambda$

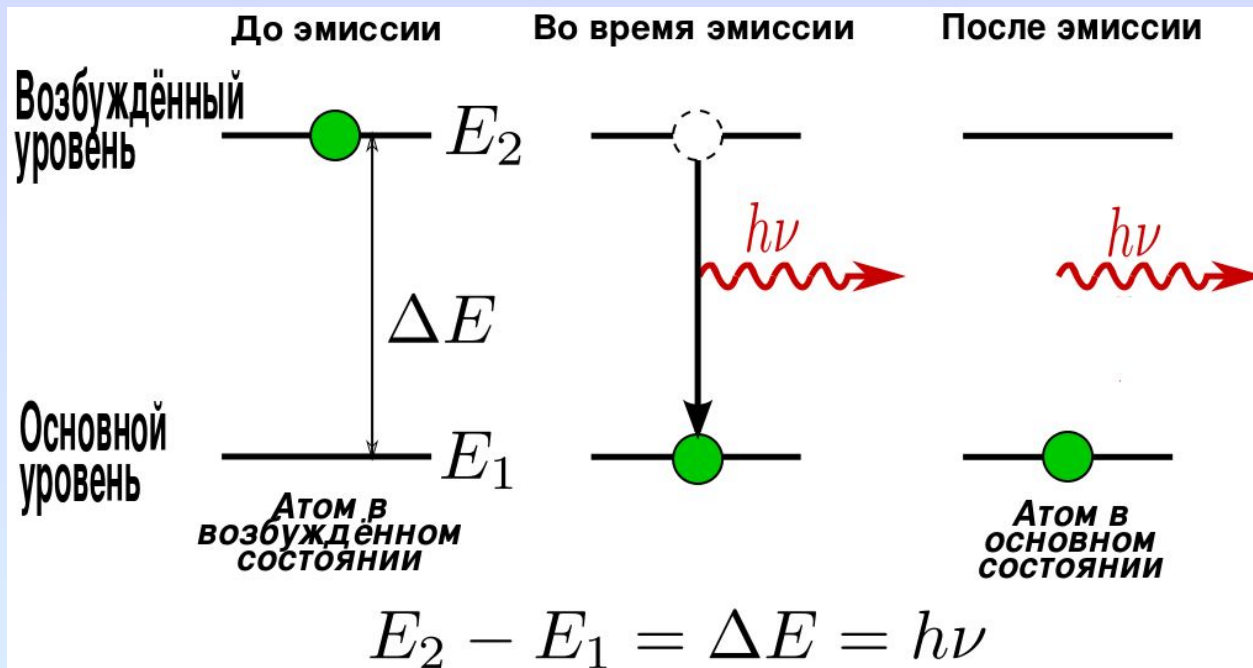
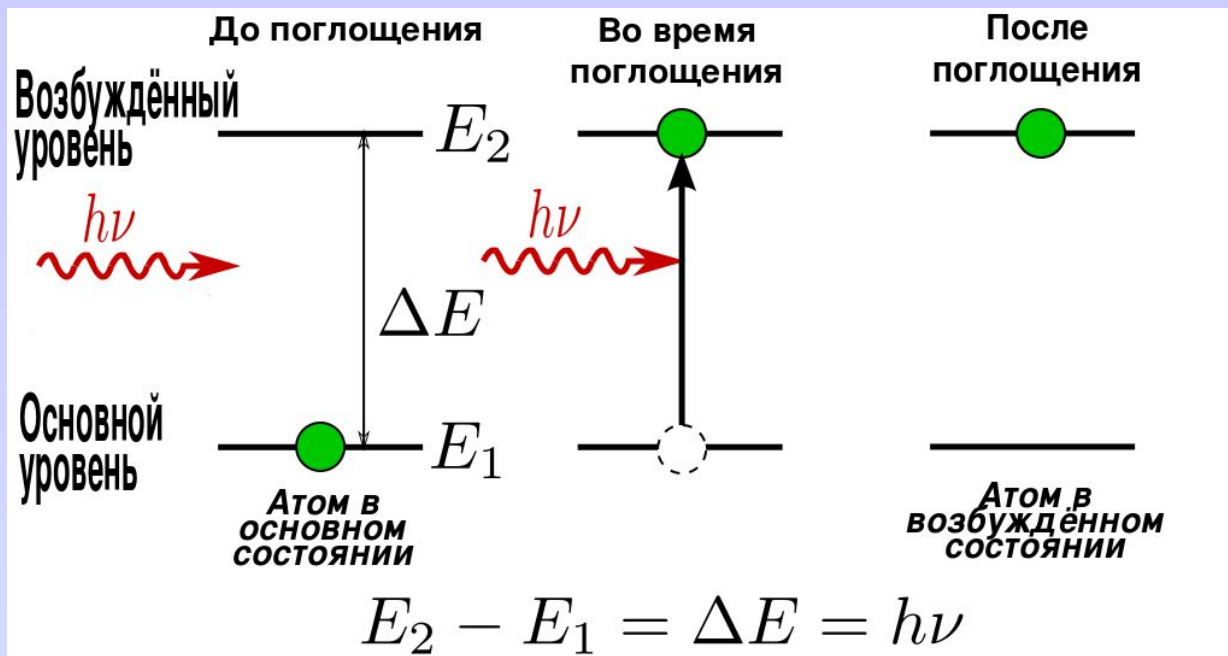
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

- при поглощении одного кванта энергии молекула переходит в состояние с более высокой энергией.

Данное уравнение объединяет волновую и корпускулярную теории света.

$E^* > E_0$ происходит поглощение света – *спектры поглощения*

$E_0 > E^*$ происходит излучение энергии - *эмиссионные спектры*



Излучение можно охарактеризовать:

- длиной волны λ
- волновым числом ν
- частотой $\tilde{\nu}$

Эти параметры связаны между собой уравнениями:

$$\tilde{\nu} \text{ (с}^{-1}\text{)} \frac{c \text{ (см/с)}}{\lambda \text{ (см)}} \quad \nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (см)}} \quad \Delta E = h c \nu$$

При описании полос поглощения прибегают к разным единицам измерения:

$$\nu : \text{см}^{-1}$$

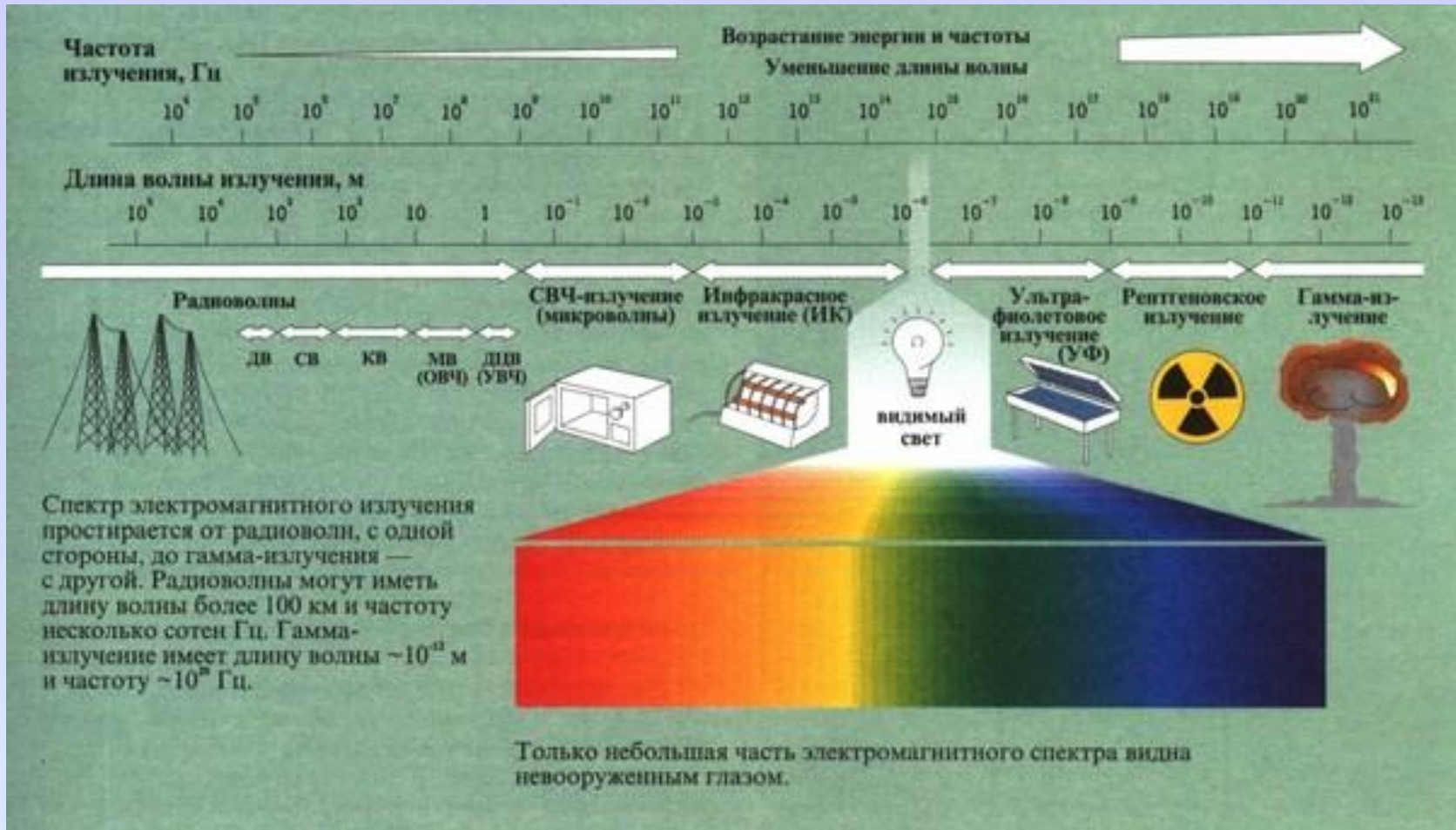
$$\lambda: 1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ нм} = 10^4 \text{ мкм}$$

$$\tilde{\nu}: 1 \text{ с}^{-1} = \text{Гц}$$

$$E: 1 \text{ см}^{-1} = 2,858 \text{ ккал/моль} = 1,986 \text{ эрг/молекула} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/моль.}$$

$$\Delta E \text{ (ккал/моль)} \cdot \lambda \text{ (\AA)} = 2,858 \cdot 10^5$$

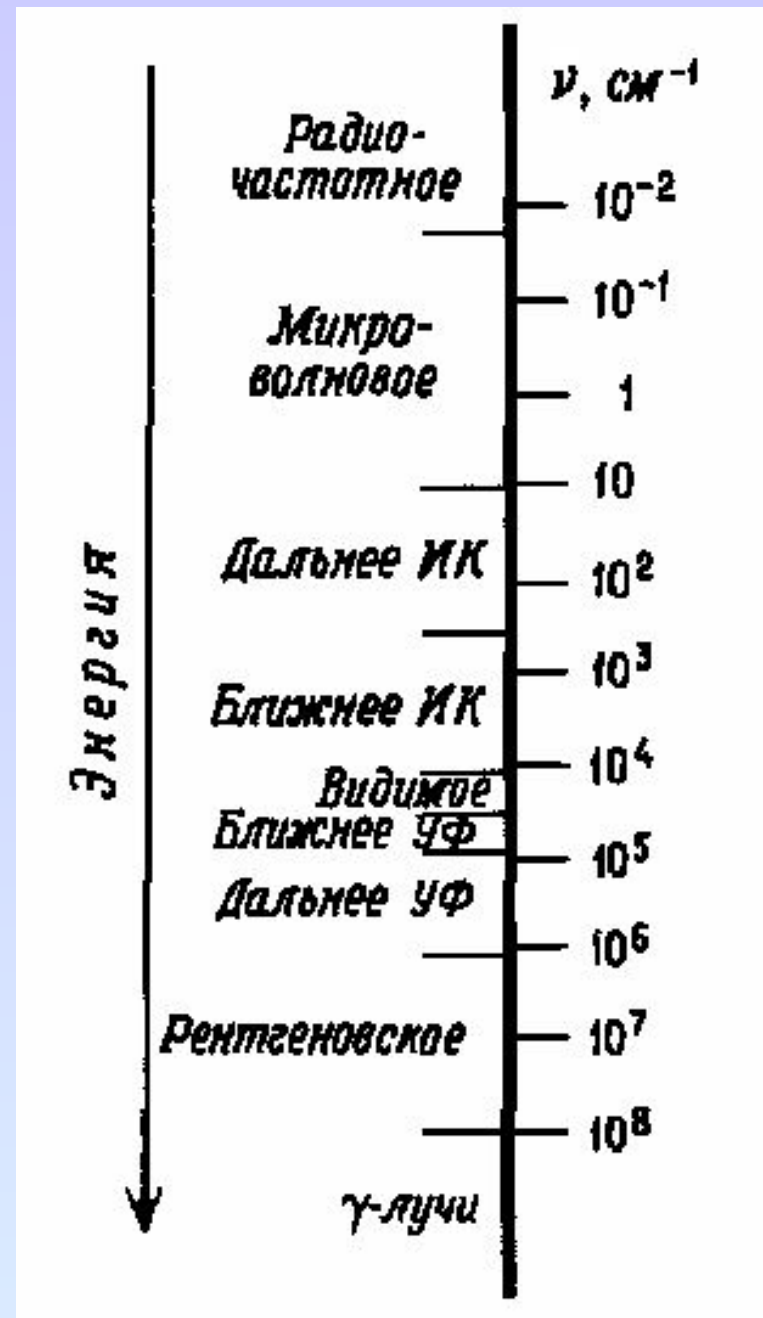
Электромагнитный спектр



Электромагнитный спектр

Излучение	λ , см	ν , см ⁻¹	E, эв	Процессы
γ -лучи	10^{-11} - 10^{-8}	10^8 - 10^{11}	$\sim 10^7$	Изменения в энергетическом состоянии ядер (спектроскопия γ -резонанса)
Рентгеновские лучи	10^{-8} - 10^{-6}	10^6 - 10^8	$\sim 10^5$	Изменения в энергетическом состоянии внутренних электронов атомов (рентгеноспектроскопия)
УФ- и видимое	10^{-6} - 10^{-4}	10^4 - 10^6	~ 10	Изменения в энергетическом состоянии внешних электронов (электронные спектры)
Инфракрасное	10^{-4} - 10^{-2}	10^2 - 10^4	$\sim 10^{-1}$	Колебание атомов в молекуле (колебательные спектры)
Микроволновое	10^{-1} - 10	10 - 10^1	$\sim 10^{-3}$	Колебание атомов в кристаллической решетке; изменение вращательного энергетического состояния
Радиоволны	>100	<100	< 10^{-6}	Изменения энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР, ЭПР)

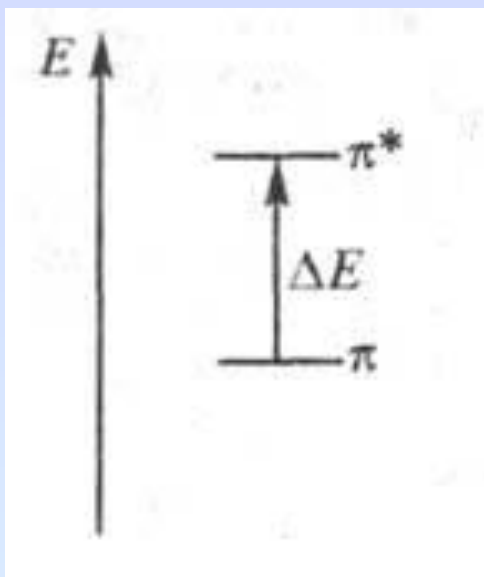
Чем выше энергия излучения,
тем меньше длинна волны и
больше частота и волновое число.
Энергия излучения падает в ряду:
ультрафиолетовое > *видимое* >
инфракрасное > *микроволновое*
> *радиочастотное*



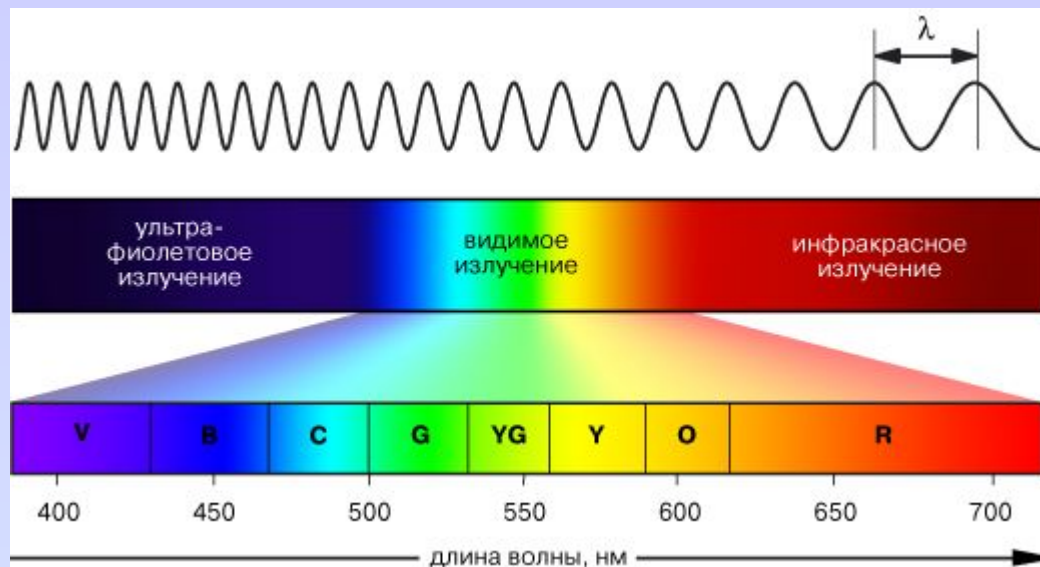
*Электронные спектры поглощения возникают в результате **переходов электронов из основного в возбужденное состояние.***

Для возбуждения электрона от одного энергетического состояния до другого в большинстве случаев необходима энергия в интервале **60 – 150 ккал/моль.**

Для такого возбуждения требуется видимый или УФ свет.



Электронные спектры относятся к УФ, видимой и ближней ИК области электромагнитного спектра (120 – 1000 нм).



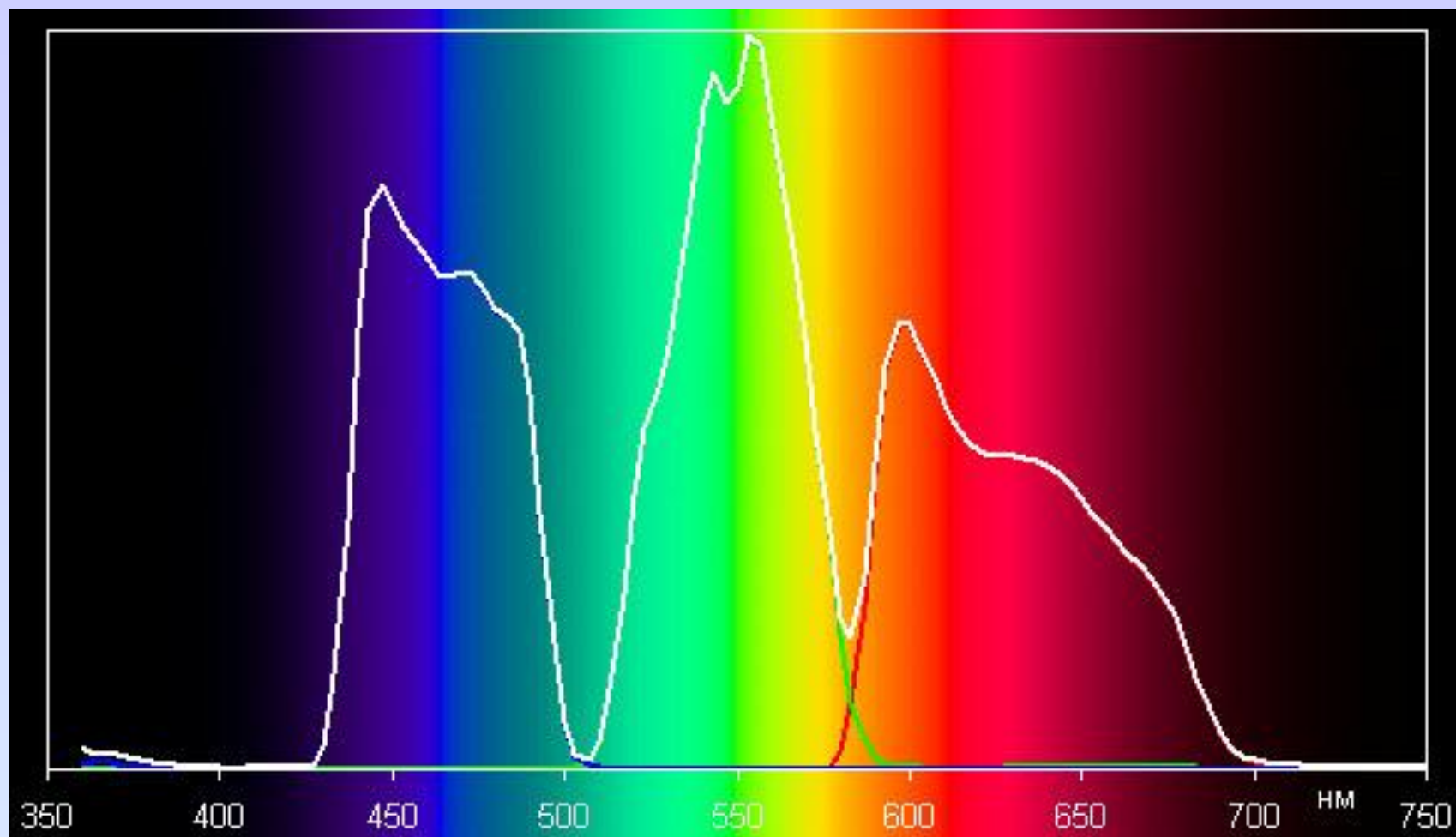
УФ часть спектра относится к области длин волн **120 – 400 нм**.

Ее можно разделить на:

- **далекая или вакуумная (120-200 нм)**;
- **средняя (200-300 нм)**;
- **ближняя (300 – 400 нм)**.

Видимая часть спектра: 400 – 750 нм

Ближняя ИК часть спектра: 750 – 1000 нм.



Законы поглощения света

Для оптических спектров имеются общие законы поглощения излучения, дающие соотношение между величиной поглощения и количеством поглощающего вещества. Все они справедливы для монохроматического излучения.



Август
Бер



Пьер
Бугер



Иоганн
Генрих
Ламберт

Первый закон выражает зависимость между интенсивностью прошедшего излучения и толщиной слоя поглощающего вещества.

Поток параллельных лучей монохроматического света при прохождении через однородную поглощающую среду ослабляется по экспоненциальному закону

$$I = I_0 \cdot e^{-k'l} \quad \text{- закон Бугера - Ламберта}$$

I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения;

I – интенсивность прошедшего монохроматического излучения;

k' – коэффициент поглощения, являющийся индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны.

l - толщина поглощающего слоя

$$\lg \frac{I_0}{I} = kl \quad k = 0,434k'$$

Второй закон выражает связь между интенсивностью прошедшего излучения и концентрацией поглощающего вещества в растворе: *поток параллельных лучей монохроматического излучения при прохождении через раствор поглощающего вещества концентрацией с ослабляется по закону:*

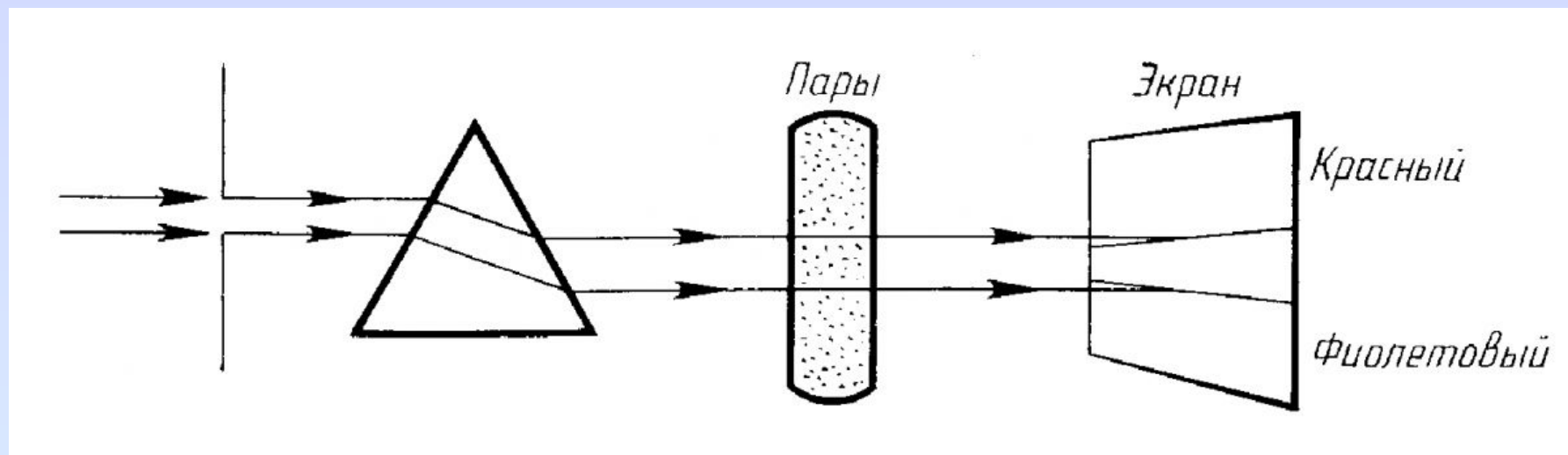
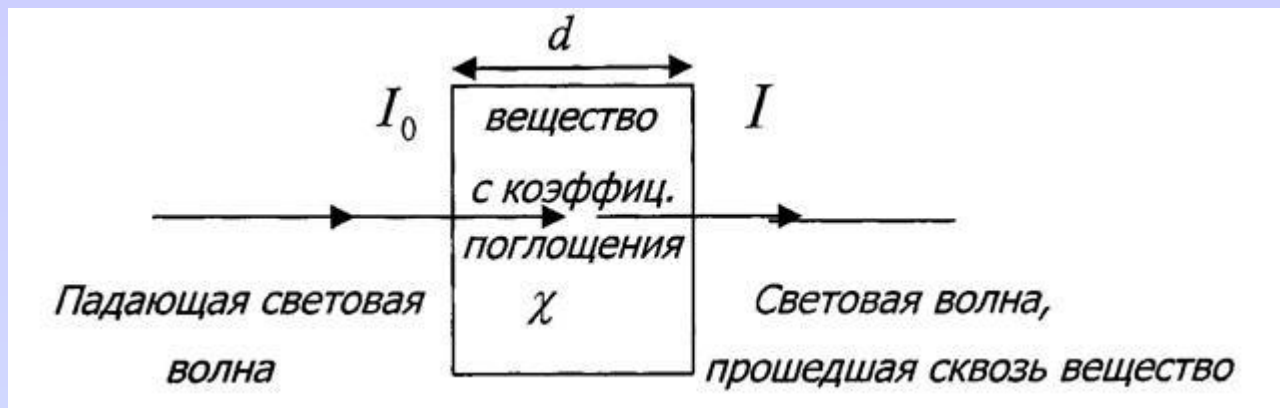
$$I = I_0 \cdot e^{-kcl} \quad D = \lg \frac{I_0}{I} = kcl \quad - \text{закон Бера}$$

Если концентрацию выражается в моль/л, l – см, то коэффициент поглощения называется *молярным коэффициентом поглощения (молярной экстинкцией)* и обозначается ε

$$D = \varepsilon c l$$

ε – мера поглощающей способности вещества

Зависимость всегда является линейной при соблюдении условия монохроматического излучения и отсутствия превращений вещества в растворе (ассоциация или диссоциация).



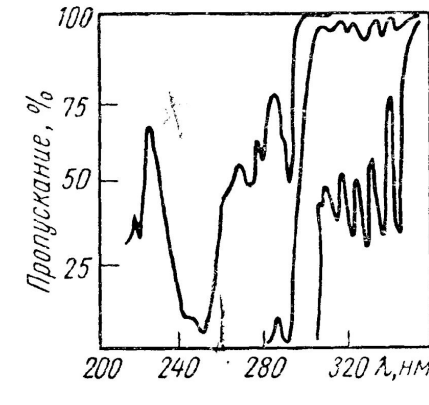
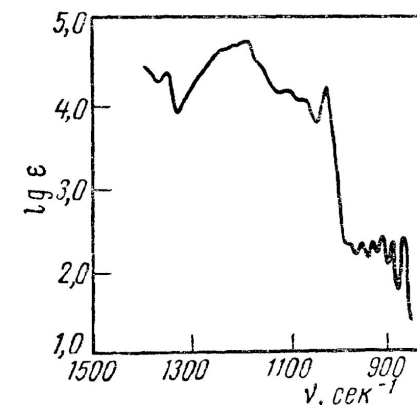
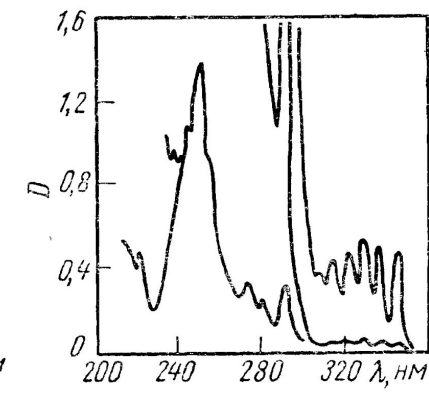
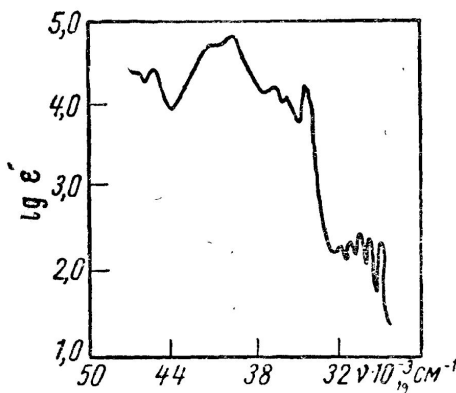
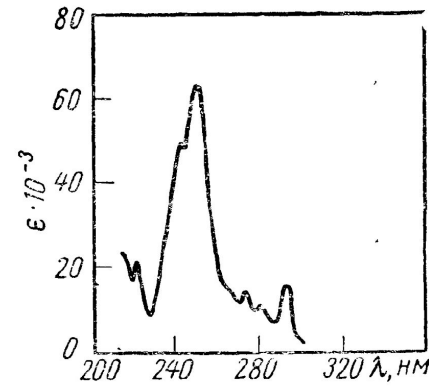
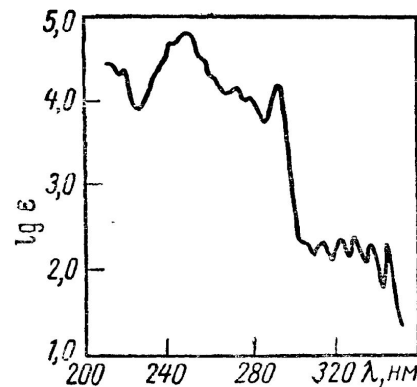
Способы изображения электронных спектров

Электронные спектры поглощения записываются в виде зависимости двух переменных величин – **фактора интенсивности** (оптическая плотность, молярный коэффициент экстинкции и т.д.) и **фактора длины волны** (длина волны, волновое число).

Если необходимо охарактеризовать УФ - спектр не прибегая к его изображению, то принято перечислять координаты максимумов кривой поглощения, например:

λ_{\max} метанол, нм (ϵ): **220 (13900), 272 (21600)**

Электронный спектр фенантрена в различных координатах



Природа электронных спектров

При обработке молекулярных спектров пользуются приближением Борна – Оппенгеймера: полная энергия системы рассматривается как сумма трех независимых энергий - электронной, колебательной, вращательной.

$$E = E_{\text{эл.}} + E_{\text{к.}} + E_{\text{вр.}}$$

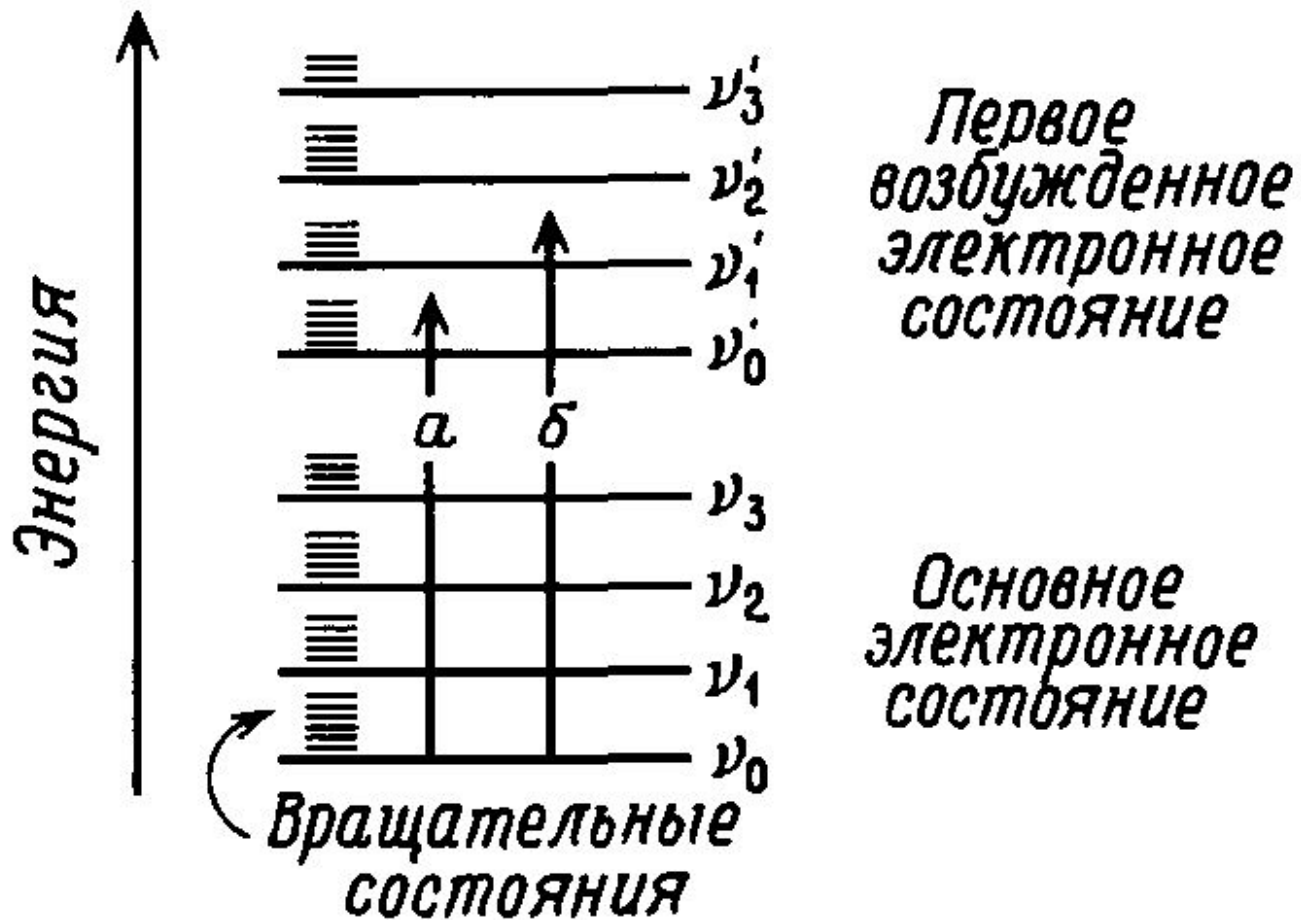
Полная волновая функция молекулы является произведением функций электронного, колебательного и вращательного состояний.

$$\Psi = \Psi_{\text{эл.}} \Psi_{\text{к.}} \Psi_{\text{вр.}}$$

Изменения в *электронном состоянии молекулы* происходит при возбуждении связывающего или несвязывающего электрона от основного состояния до вакантной МО более высокой энергии.

Колебательные энергетические состояния характеризуются колебанием атомов в молекуле.

Вращательные состояния соответствуют квантовым молекулярным вращениям вокруг оси (вращение вокруг оси C_2 в молекуле SO_2) без заметного изменения длин связей или валентных углов.

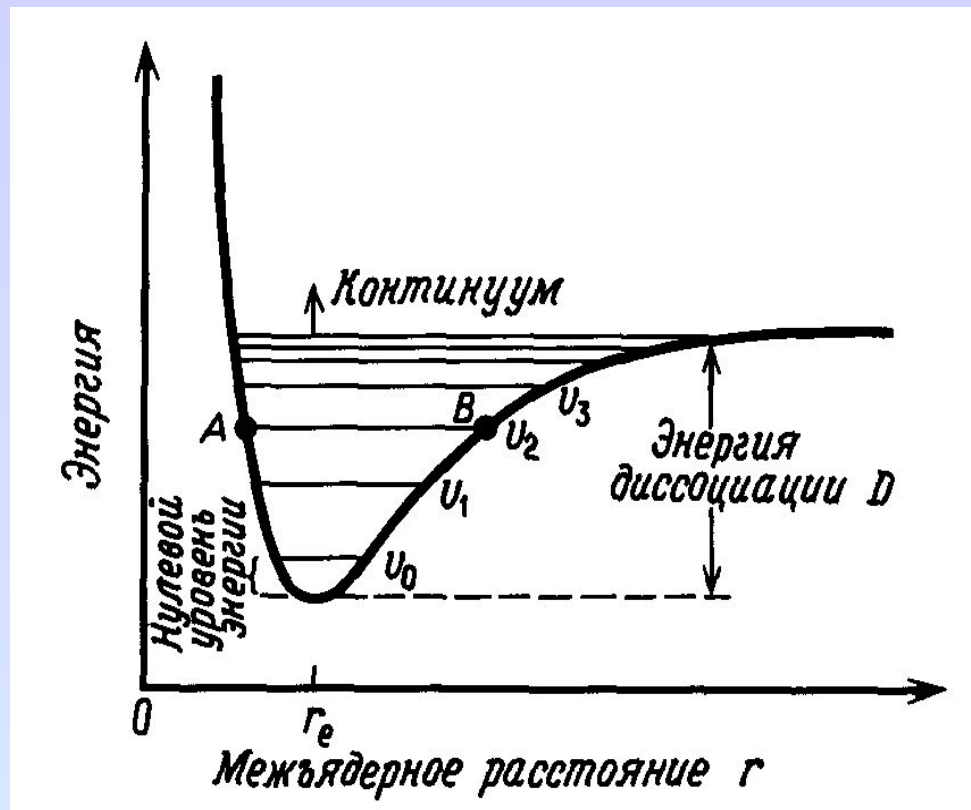


Энергетические состояния двухатомной молекулы.

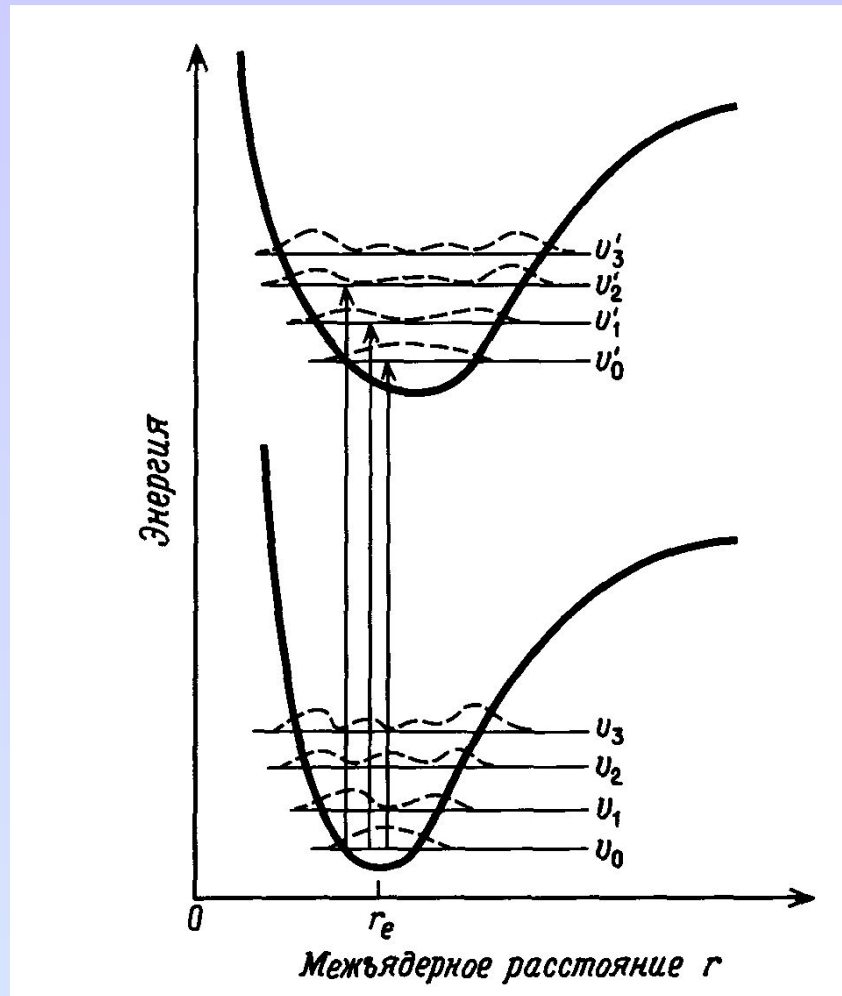
$\nu_0, \nu_1, \nu_0', \nu_1'$ - обозначают колебательные уровни одного колебания в основном и первом возбужденном состояниях

Колебательные и электронные энергетические уровни двухатомной молекулы

Для каждого электронного состояния характерна своя функция потенциальной энергии. У двухатомной молекулы она может быть представлена *функцией Морзе*, т. е. имеется зависимость от *расстояния между ядрами r* . Каждая горизонтальная линия соответствует своему колебательному энергетическому состоянию. Основное состояние обозначается как ν_0 , а возбужденные – как ν_1, ν_2 и т.д.



Энергетическая кривая Морзе для двухатомной молекулы.



Если колебания могут поглотить достаточно энергии, молекула возбуждается до континуума и диссоциирует

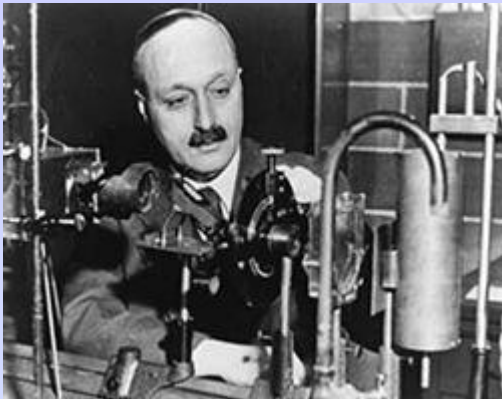
ψ_{vib} - колебательная волновая функция, описывающая свой колебательный уровень

ψ_{vib}^2 показывает вероятностные межъядерные расстояния для отдельного колебательного состояния (штриховые линии). Чем выше походит линия тем, более вероятно соответствующее ей межъядерное расстояние.

Кривые Морзе для основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы; штриховыми линиями показаны вероятностные колебательные функции

Основные положения электронный спектроскопии

1. Принцип Франка – Кондона.

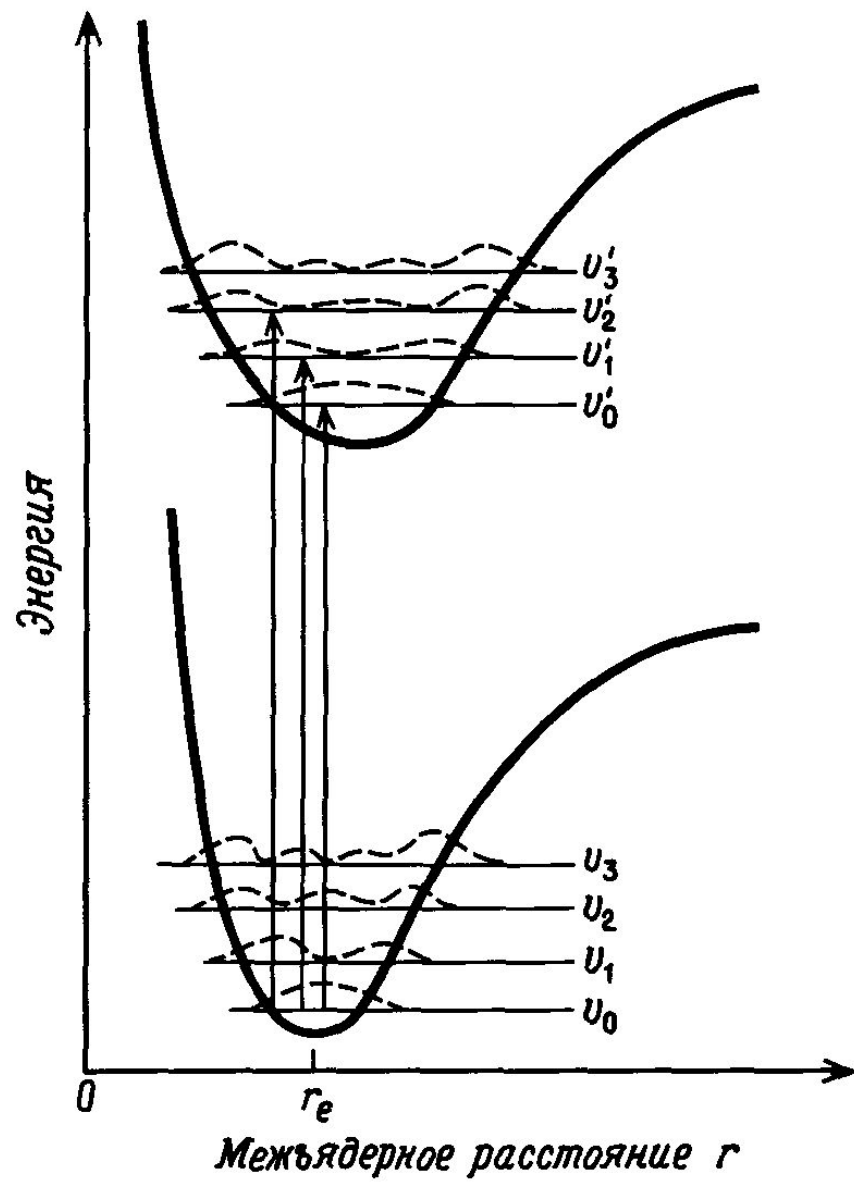


Джеймс Франк



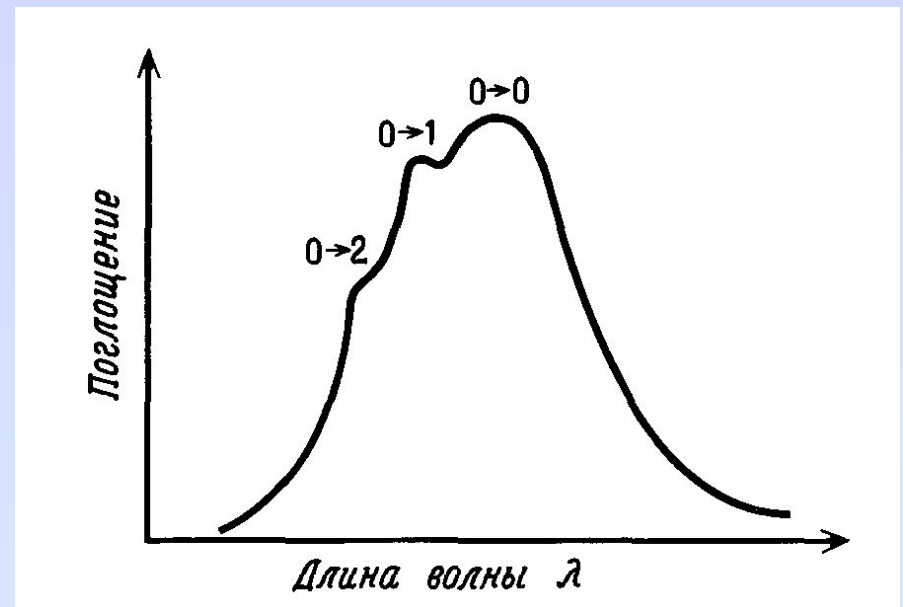
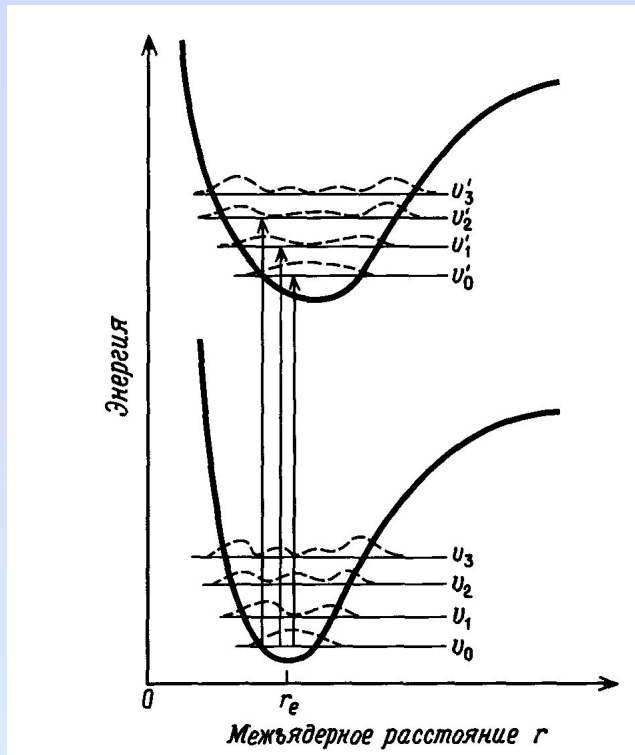
Эдвард Улер Кондон

За то очень короткое время, которое необходимо для электронного перехода (10^{-15} с), атомы в молекуле не успевают заметно изменить свои положения. Поскольку электронный переход очень быстр, молекула в возбужденном состоянии будет иметь ту же самую молекулярную конфигурацию и колебательную кинетическую энергию, как и в момент поглощения фотона в основном состоянии. В результате все электронные переходы на кривой потенциальной энергии Морзе можно обозначить вертикальными линиями, связывающими основное и возбужденные состояния, т. е. во время перехода расстояния между ядрами не меняются.

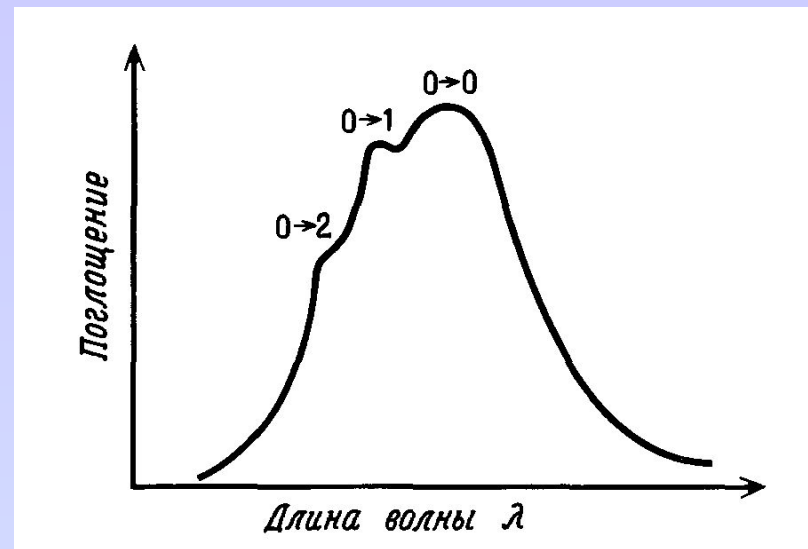
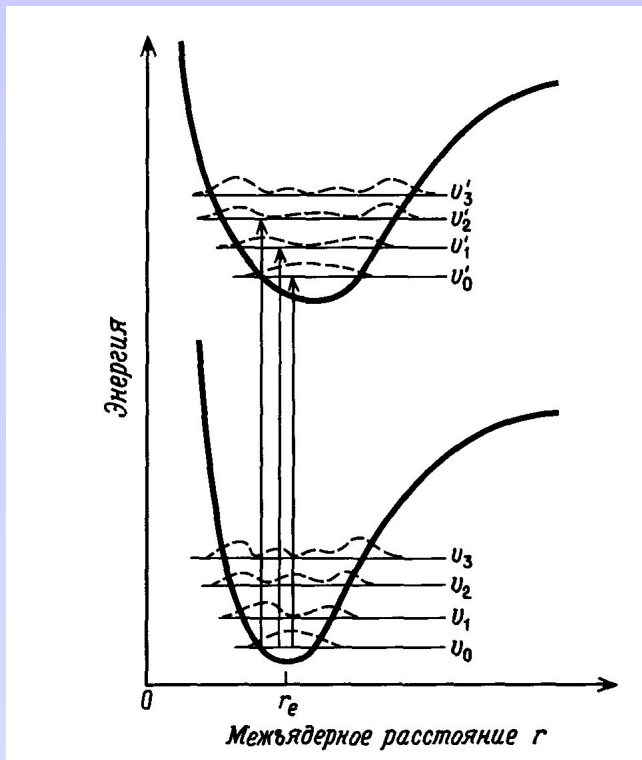


2. Правило отбора

Общего правила отбора, которое налагало бы ограничения на изменения в колебательном состоянии, сопровождающие электронный переход не существует. Часто электронные переходы происходят с основного колебательного уровня основного электронного состояния на многочисленные колебательные уровни данного возбужденного состояния. Такие переходы могут дать колебательную тонкую структуру основной полосы электронного перехода.



Три перехода могут привести к трем линиям. Переходы с основного уровня (v_0) на v'_0, v'_1, v'_2 обозначаются как переходы $0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$ соответственно.

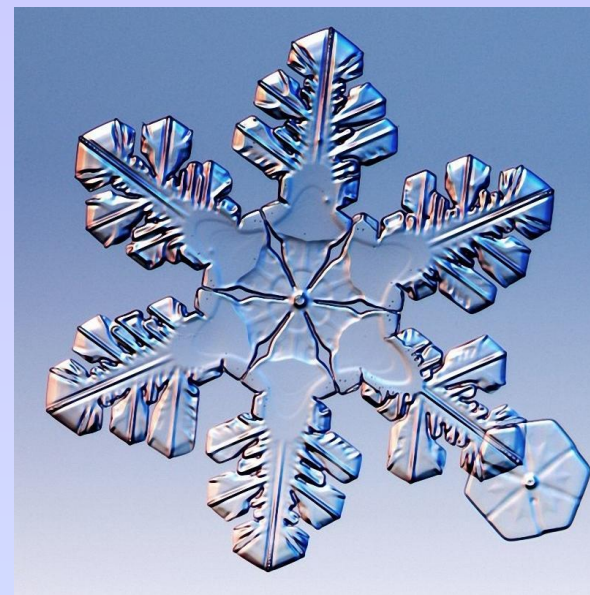


Относительная интенсивность различных колебательных подполос зависит от колебательной волновой функции для различных уровней. Переход выгоден, если вероятности нахождения молекулы и в основном, и в возбужденном состояниях для одного и того же расстояния между ядрами велики.

Переход $0 \rightarrow 0$ является переходом низшей энергии с самой длинноволновой полосой. Разница в длинах волн, которые характеризуют эти полосы, представляет собой разность энергий колебательных уровней возбужденного состояния молекулы.

3. Требование по симметрии электронных переходов.

Приведенное выше обсуждение касалось двухатомной молекулы, но основные его положения применимы и к многоатомным молекулам. Часто функциональную группу многоатомной молекулы можно рассматривать как двухатомную (например, $C=O$ в кетоне или альдегиде).



Истинные энергии результирующих молекулярных орбиталей функциональной группы будут подвержены влиянию электронных и стерических факторов, а также эффектов сопряжения, обусловленных другими атомами. В более сложных случаях, в которых переход затрагивает несколько атомов в молекуле (т.е. в случае делокализованной системы), для представления кривых потенциальной энергии необходима поверхность многих измерений.

Классификация электронных переходов

Каждый электронный переход имеет свое обозначение

По аналогии с теорией молекулярных орбиталей:

переход молекулы из основного состояния в возбужденное соответствует переходу валентного электрона с занятой связывающей МО на вакантную антисвязывающую.

трем типам МО – σ , π , n – соответствует четыре типа электронных переходов:



Последовательность энергетических уровней электронов в молекуле органических соединений:

Энергия ↑	Разрыхляющая	σ^* - орбиталь
	Разрыхляющая	π^* - орбиталь
	Несвязывающая	n - орбиталь
	Связывающая	π - орбиталь
	Связывающая	σ - орбиталь

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ - вакуумная УФ - 100 - 200 нм,
(предельные углеводороды)

$\pi \rightarrow \pi^*$ - средняя, ближняя УФ - 200 - 400 нм,
(непредельные углеводороды)

$n \rightarrow \sigma^*$ - ближняя УФ - 300 - 400 нм,

(имеют место в случае насыщенных молекул, связанных одинарной связью с атомами, имеющими непоселенную электронную пару: C-OH, C-NH₂, C-Hal)

$n \rightarrow \pi^*$ - ближняя УФ, видимая область -
300 - 800 нм,

(C=O, C=S, -N=N- и т. д.)

Более детальная классификация электронных переходов осуществляется с помощью *анализа симметрии состояний*

Для этого необходимо:

- знать симметрии волновых функций каждой орбитали → *рассмотреть преобразование волновой функции орбитали по отношению к элементам симметрии молекулы* → по теории групп установить к какому типу симметрии относится данная молекулярная орбиталь.

Элементы симметрии – оси, плоскости, центры инверсии

Операцией симметрии молекулярной системы называют такое ее движение относительно соответствующего элемента симметрии, которое переводит молекулярную систему в новое положение, физически тождественное первоначальному (поворот относительно оси, отражение в зеркальной плоскости и т.д.).

Типы симметрии состояний молекулы:

A – симметрия относительно главной поворотной оси

B – антисимметрия относительно главной поворотной оси

Нижние индексы соответствуют симметрии (индекс 1) или антисимметрии (индекс 2) по отношению к плоскости, проходящей через главную ось. Полносимметричное представление всегда обозначается как A_1

В точечных группах, включающих центр инверсии, добавляются индексы g (симметрия по отношению к центру инверсии) и u (антисимметрия по отношению к центру инверсии).

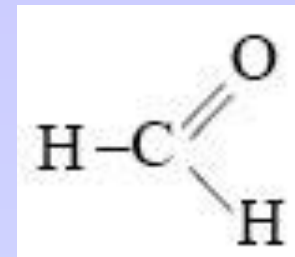
Если два или более состояний имеют одинаковую энергию, то они называются вырожденными и обозначаются:

E – дважды вырожденное

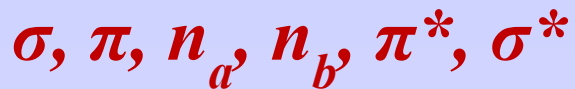
T – трижды вырожденное

Для орбиталей обычно применяют обозначения со строчными буквами: a, b, e, t .

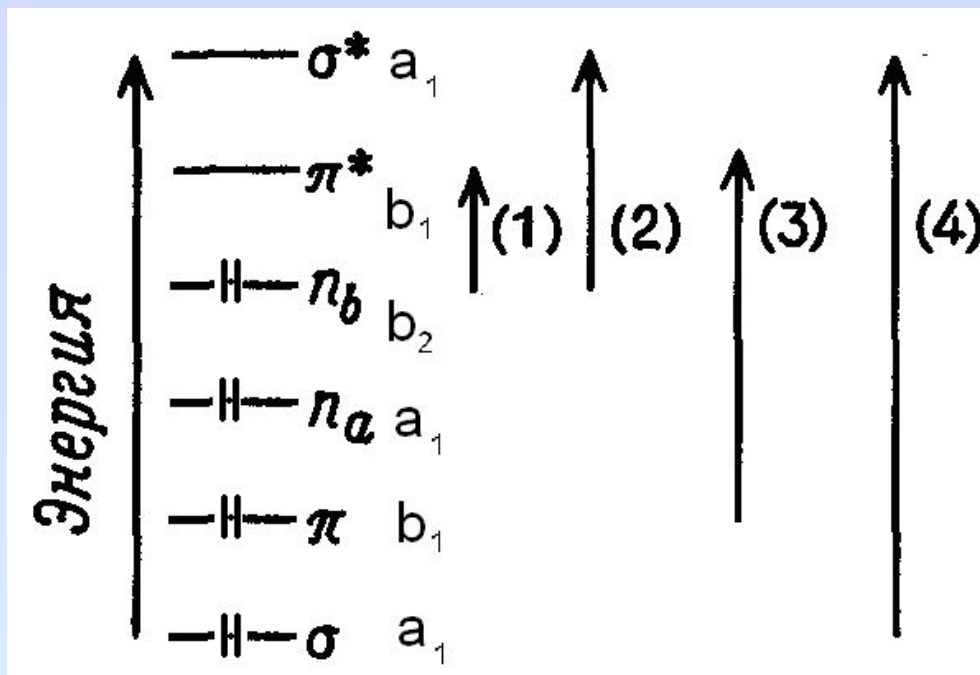
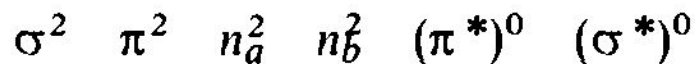
Электронные переходы в карбонильной группе формальдегида



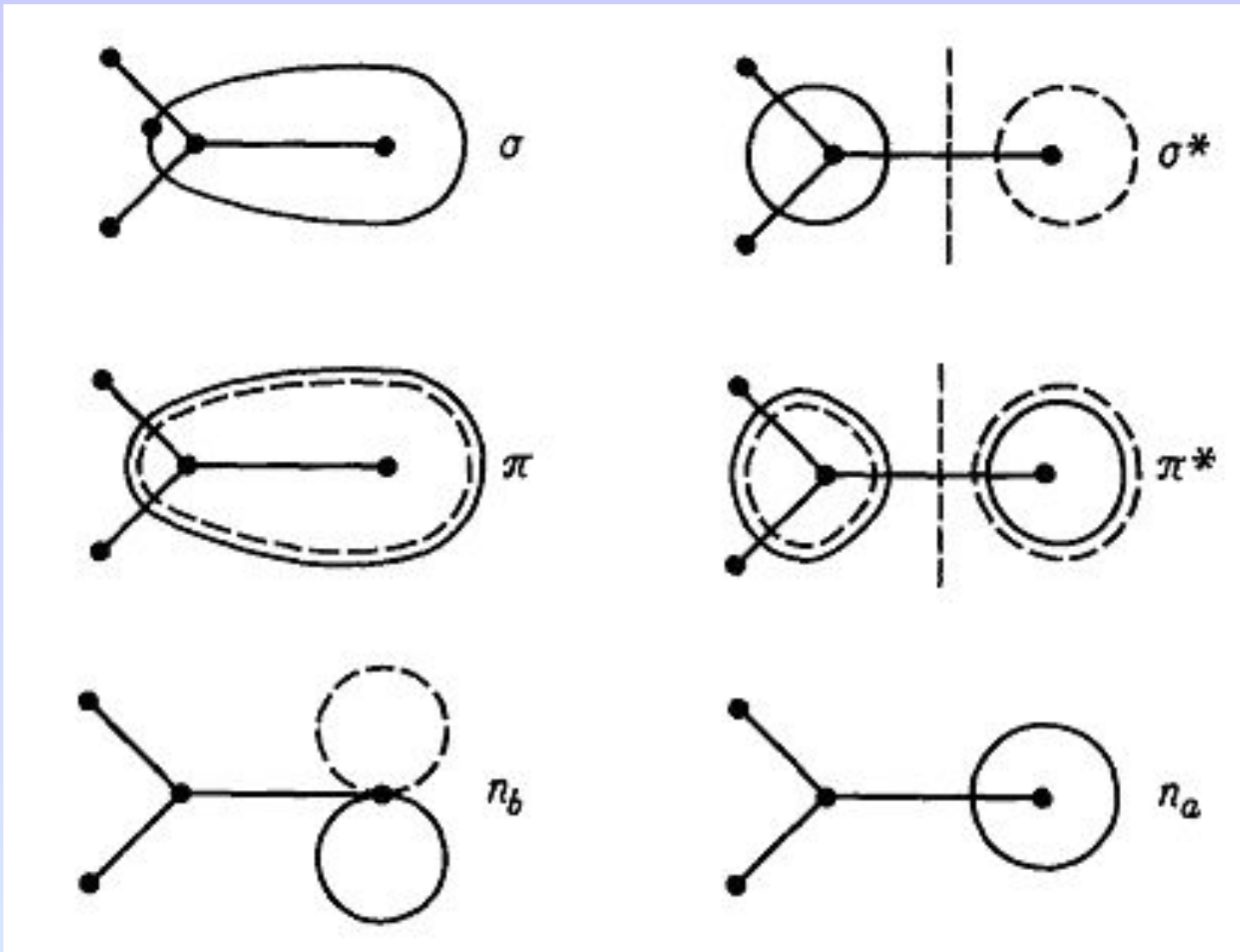
Молекулярными орбиталями карбонильной группы являются:



Последовательность молекулярных орбиталей, на которых находятся валентные электроны молекулы, имеет вид:



Относительные энергии молекулярных орбиталей карбонильной группы H_2CO



Формы молекулярных орбиталей формальдегида

Для нахождения симметрии МО определяем полную симметрию молекулы, которая в данном случае относится к C_{2v} . Далее обращаемся к таблице характеров группы C_{2v} .

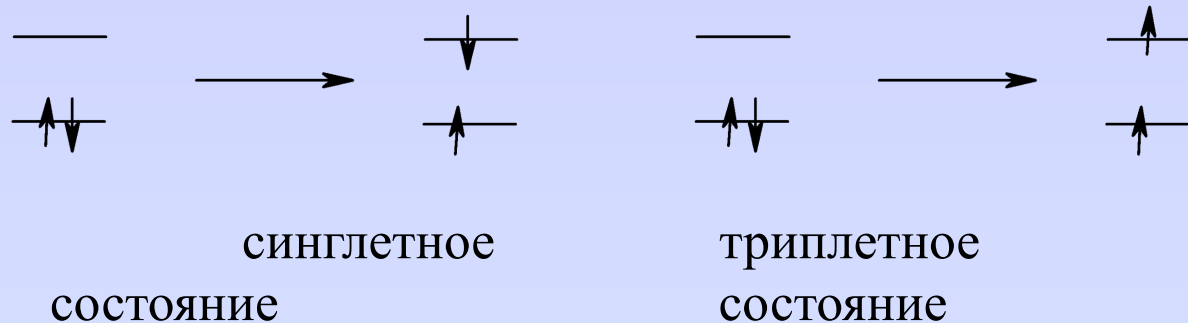
Таблица характеров точечной группы C_{2v} ^a

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

^a Ось x перпендикулярна плоскости молекулы.

Операции симметрии E , C_2 , $\sigma_{v(xz)}$, $\sigma_{v(yz)}$ осуществленные над π -орбиталью приводят к характерам $+1, -1, +1, -1$. Этот ряд соответствует неприводимому представлению B_1 . В таком случае говорят, что орбиталь принадлежит к типу b_1 . Аналогично если подвергнуть упомянут выше операциям симметрии орбиталей n_a , n_b , π^* , σ^* формальдегида, то получим, что эти орбитали принадлежат неприводимым представлениям a_1 , b_2 , b_1 , и a_1 соответственно.

В основном состоянии на каждой МО находится по два электрона и оно всегда является полносимметричным A_1 . Электронное состояние будет характеризоваться спином $s = 0$, т. е. будет **синглетным**. Мультиплетность выражается в виде удвоенной суммы спинов плюс 1: $2s+1$.



Если при переходе электрона в возбужденное состояние спин электрона изменяется и возбужденное состояние содержит два неспаренных электрона с идентичным магнитным спиновым числом, то мультиплетность будет равна **трем**. Такой переход называется **триплетным состоянием**. Если электронный спин молекулы не меняется, то возбужденное состояние имеет мультиплетность равную единице – **синглетное состояние**.

Зная симметрию орбиталей в основном состоянии можно определить симметрию возбужденного состояния.

Тип симметрии состояния является произведением типов симметрии каждой орбитали, на которой находится неспаренный электрон.

$\Psi_e = \prod \phi_i(q_i, G_i)$, q_i – пространственные координаты, G_i – спиновые координаты.

Для этого образуют так называемое **прямое произведение**, т. е. перемножают характеры неприводимых представлений (каждой операции симметрии) соответствующих типов симметрии (строк) таблицы характеров. Рассматривая полученный ряд значений как строку характеров представлений данной точечной группы, однозначно определяют тип симметрии прямого произведения.

В случае формальдегида для волновой функции основного состояния можно записать прямое произведение:

$$\Psi_0 = a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot a_1^2 \cdot b_2^2 = {}^1A_1$$

Таблица характеров точечной группы C_{2v}^a

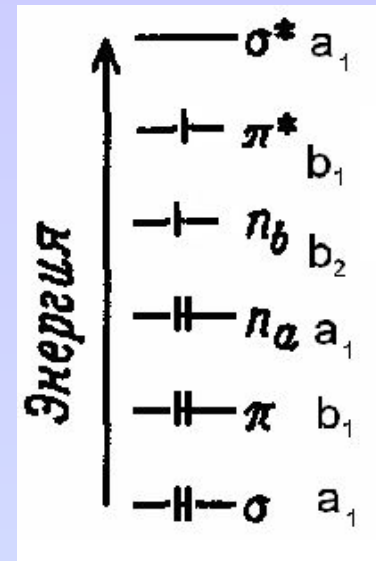
	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

^a Ось x перпендикулярна плоскости молекулы.

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
$b_1 \cdot b_1$	$1 \cdot 1$	$(-1) \cdot (-1)$	$1 \cdot 1$	$(-1) \cdot (-1)$	
	1	1	1	1	$= A_1$

В состоянии, возникающем при переходе $n \rightarrow \pi^*$, по одному неспаренному электрону находится на орбитали n симметрии b_2 и на орбитали π^* симметрии b_1 . Прямое произведение имеет вид:

	E	C ₂	G _{v(xz)}	G' _{v(yz)}	
$b_1 \cdot b_2$	1·1	(-1) · (-1)	(1) · (-1)	(-1) · (1)	
	1	1	-1	-1	= A ₂



Результирующим неприводимым представлением является A_2 . Таким образом, возбужденное состояние, получающееся при этом переходе, обозначают как A_2 , а переход как $A_1 \rightarrow A_2$

Обычно первым записывают высокоэнергетическое состояние, поэтому переход обозначают ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$ или ${}^1A_2 (n, \pi^*) \rightarrow {}^1A_1$

Интенсивность электронных переходов.

Сила осциллятора

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются:

длиной волны – для данного электронного перехода, соответствует *энергии этого перехода*

интенсивностью поглощения - определяется *вероятностью перехода*.

В электронной спектроскопии интенсивность полос поглощения измеряется обычно значением молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы (ϵ_{\max} и $\lg \epsilon_{\max}$).

Полосы поглощения также могут быть охарактеризованы *силой осциллятора интегральной интенсивности*.

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\nu$$

$\int \epsilon d\nu$ - интегральная интенсивность, которая измеряется площадью полосы поглощения.

ν – волновое число (см^{-1})

Величина f

-безразмерная

- для полностью разрешенного перехода **f = 1**

Интенсивность электронных переходов в спектрах поглощения меняется в пределах 10 порядков, т.е.

ϵ – от 10^5 - 10^{-5} , а f - от 1 до 10^{-9}

Для удобства иногда используют их десятичные логарифмы:

$\lg \epsilon \sim$ от 5 до -5, $\lg f \sim$ от 0 до -9.

Для единственного симметричного пика:

$$f = (4,6 \cdot 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta \nu_{1/2}$$

$\Delta \nu_{1/2}$ – полуширина полосы на ее полувысоте, т.е. ширина при $\epsilon_{\max} / 2$
 ϵ_{\max} – молярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения.

Сила осциллятора может быть вычислена по формуле:

$$f = \frac{8\pi^2 m c}{3h} \nu M_{mn}^2$$

M^2 - вероятность перехода между двумя состояниями m и n
 M_{mn}^{mn} – момент перехода, характеризующий изменение дипольного момента во время перехода;
 m – масса электрона;
 c – скорость света;
 h – постоянная Планка.

Момент перехода связан с волновыми функциями начального и конечного состояний соотношением:

$$M_{mn} = \int \psi_m \hat{M} \psi_n d\tau$$

$\int \psi_m \hat{M} \psi_n d\tau$ - интеграл момента перехода;

ψ_m - волновая функция начального состояния (основного)

ψ_n - волновая функция конечного состояния (возбужденного)

\hat{M} - оператор электрического дипольного момента.

\hat{M} - векторная величина, поэтому ее можно разложить на компоненты x, y, z . Тогда компонентами интеграла момента перехода являются:

$$\int \psi_m \hat{M}_x \psi_n d\tau \quad \int \psi_m \hat{M}_y \psi_n d\tau \quad \int \psi_m \hat{M}_z \psi_n d\tau$$

Если хотя бы один из этих интегралов не равен нулю, то $f \neq 0$ и переход разрешен. Полосы поглощения, отвечающие разрешенным переходам, имеют $f = 1 - 0,1; l g \varepsilon \geq 4$. Если все интегралы равны нулю, то $f = 0$ и переход запрещен и согласно приближенной теории вообще не должен реализоваться, но переходы наблюдаются, так как более точные теории, учитывающие спин-орбитальное и вибронное взаимодействия, дают для этих интегралов хотя и небольшие, но отличные от нуля значения

$$M_{mn} = \int \psi_m \hat{M} \psi_n d\tau$$

не обращается в ноль только в том случае, если подынтегральное выражение **полносимметрично**, а для этого необходимо, чтобы прямое произведение типов симметрии $\psi_m \times \psi_n$ совпадало с типом симметрии \hat{M}_i ($i = x, y, z$)

$\psi_m \times \hat{M}_i \times \psi_n =$ **полносимметричный** тип точечной группы, к которой принадлежит молекула

Разберем на примере электронных переходов в формальдегиде.

1) $\pi \rightarrow \pi^*$ переход. Волновая функция возбужденного состояния может быть представлена прямым произведением:

$$\Psi = a_1^2 \cdot b_1^1 \cdot a_1^2 \cdot b_2^2 \cdot b_1^1 = A_1$$

Таким образом, переход из основного в возбужденное состояния обозначается как $A_1 \rightarrow A_1$

Компоненты \hat{M}_x , \hat{M}_y , \hat{M}_z преобразуются как векторы x, y, z точечной группы. Из таблицы характеров точечной группы C_{2v} следует, что вектор дипольного момента, лежащий вдоль оси z, представляет собой A_1

Таблица характеров точечной группы C_{2v} ^a

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

^a Ось x перпендикулярна плоскости молекулы.

$$A_1 \times A_1 \times A_1 = A_1 - \text{переход разрешен}$$

Таблица характеров точечной группы C_{2v}^a

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

^a Ось x перпендикулярна плоскости молекулы.

2) $n \rightarrow \pi^*$

$A_1 \rightarrow A_2$. Из таблицы характеров видно, что ни одна из компонент дипольного момента не имеет симметрии A_2 . Следовательно, не одно из трех подынтегральных выражений не может быть равно A_1 и переход запрещен, т.е. тройное произведение $\psi_m \times \hat{M}_i \times \psi_n$ не будет полносимметричным,

только прямое произведение $A_2 \times A_2$ является единственным произведением, которое равно A_1

$$A_1 \times A_2 = A_2$$

Правила отбора электронных переходов

- 1. По мультиплетности.** Запрещены переходы между состояниями различной мультиплетности.
- 2. По симметрии.** Для молекул, имеющих центр симметрии, разрешенными переходами являются $u \rightarrow g$ или $g \rightarrow u$, а переходы $u \rightarrow u$ или $g \rightarrow g$ запрещены, т.е. запрещены переходы между состояниями с одинаковой четностью.
Переходы в молекулах, не имеющих центра инверсии, зависят от симметрии начального и конечного состояния. Если прямым произведением $\psi_m \times \hat{M}_i \times \psi_n$ является A_1 переход разрешен.
- 3.** Запрещены переходы, в которых происходит возбуждение более чем одного электрона.

Перечисленные правила отбора выведены из рассмотрения только электронных волновых функций, без учета колебательных и вращательных волновых функций, без учета спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия. В реальных молекулах запрещенные переходы проявляются в спектрах в виде полос с малой интенсивностью ($f < 0,01$).

Хромофоры и ауксохромы

Поглощение вещества в ближнем УФ и видимой области связано с возбуждением $\pi \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ переходов. Эти переходы реализуются только в молекулах, содержащих ненасыщенные группировки.

Функциональную группу, включающую хотя бы одну кратную связь, которая придает соединению способность к избирательному поглощению в ближнем УФ или видимой области называют *хромофором*.

Хромофоры разделяют на *изолированные и сопряженные*. К первым относят группировки с *одной кратной связью*, такие как $C=C$, $C=O$, $N=N$ и т.п., а ко вторым – структурные элементы, представляющие собой системы *сопряженных кратных связей*.

Функциональную группу, не содержащую кратных связей, которая не имеет максимума поглощения в ближнем УФ, но включение которой в систему приводит к увеличению длины волны $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода и увеличению интенсивности поглощения, называют *ауксохромом*. Типичными ауксохромами являются $OH-$, NH_2- , $SH-$ группы, т.е. группы, содержащие гетероатом со свободной электронной парой.

1. Очень интенсивные полосы с $\epsilon > 10^3$ соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам, типичные для конъюгированных (сопряженных) систем, обозначаются как ***K-полосы***. Аналогичные по интенсивности полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в ароматических системах обозначаются как ***E-полосы*** (E_1 соответствуют разрешенным по симметрии переходам $\epsilon \sim 10^4 - 10^5$, а E_2 – запрещенным переходам с $\epsilon \sim 2000 - 12000$)
2. Слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$ переходов с $\epsilon < 10^2$, характерные для непредельных гетероатомных функциональных групп и радикалов – ***R-полосы***.
3. Полосы средней интенсивности ($\epsilon \sim 10^2 - 10^3$), соответствующие запрещенным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических структурах бензольного типа – ***B-полосы***.

Замещение или изменение структуры органических соединений вызывает изменение длины волны и интенсивности полосы поглощения.

Смещения полос поглощения в сторону длинных волн носят названия *батахромных смещений*, а смещения в коротковолновую область называют *гипсохромными смещениями*.

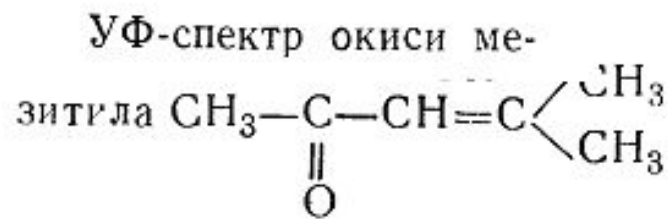
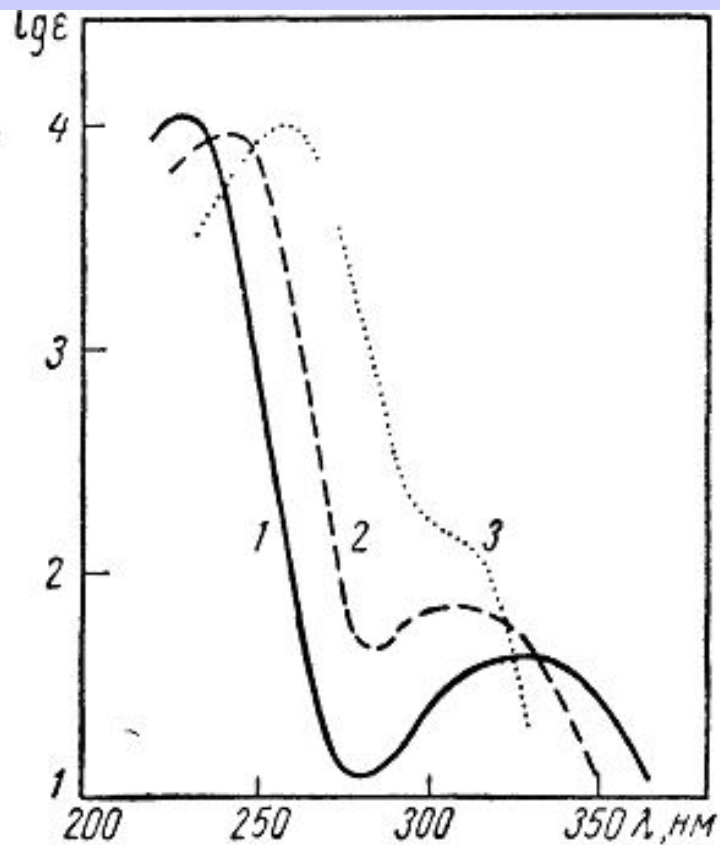
Гиперхромным эффектом называется увеличение интенсивности полос поглощения, а *гипохромным эффектом* — уменьшение интенсивности.

Влияние растворителя на электронные спектры веществ

Структура и положение полос поглощения зависят от природы растворителя. Полярные растворители, как правило, изменяют положение полос поглощения и упрощают их колебательную структуру. неполярные растворители не вызывают столь значительных изменений в структуре по сравнению с полосами веществ в газовой фазе.

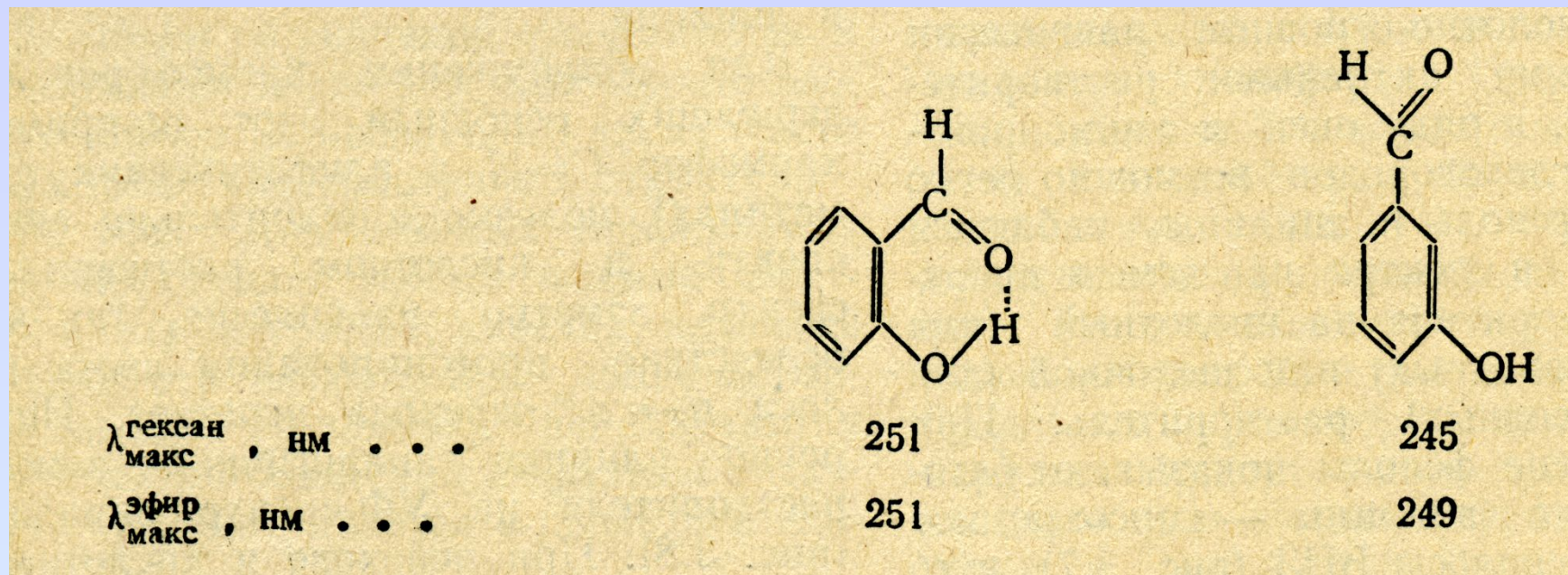
Различным является влияние растворителя на $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы.

В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью или способных к образованию сильных водородных связей наблюдается сдвиг полос поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов в синюю область (гипсохромный сдвиг), а для полос поглощения, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам - в сторону более длинных волн (красное или батахромное смещение). При этом колебательная структура $\pi \rightarrow \pi^*$ полос сохраняется даже в полярных растворителях

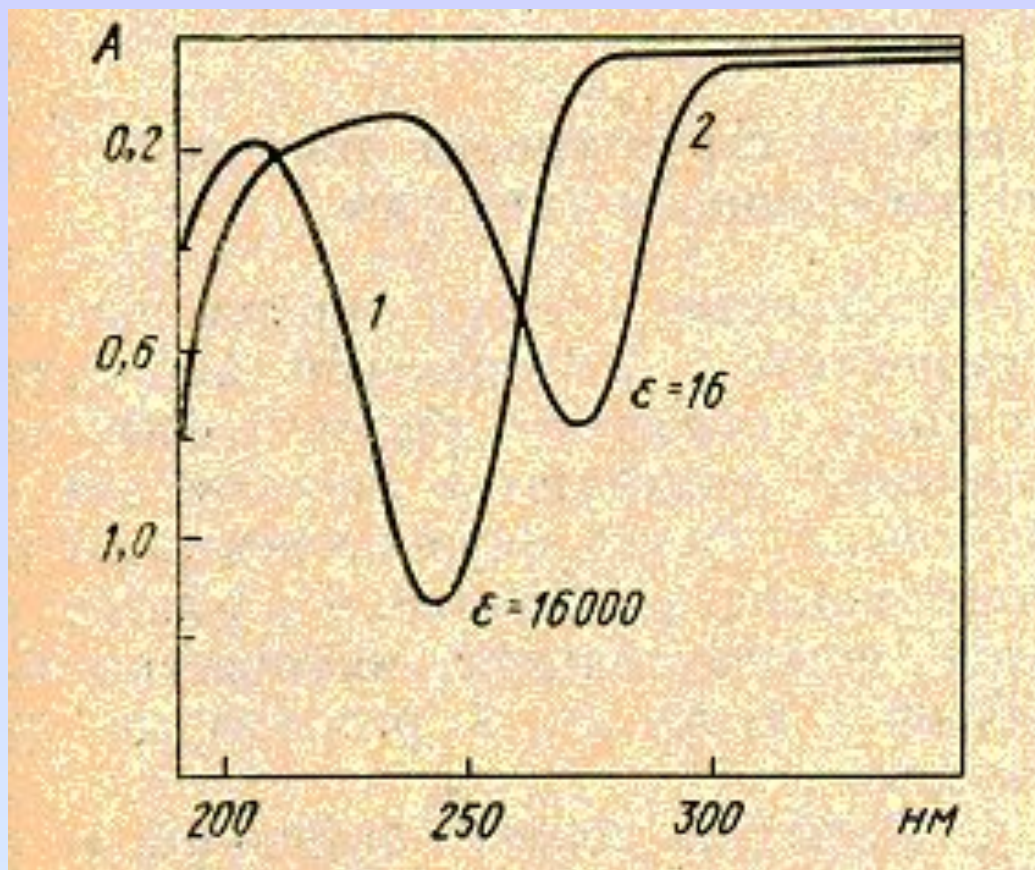


1 — в гептане; 2 — в этаноле; 3 — в воде

Замена полярного растворителя на инертный позволяет установить некоторые структурные особенности органических молекул. В частности, такая замена уместна при установлении относительного расположения функциональных групп, способных к образованию водородных связей (например, OH- и C=O), поскольку позволяет выявить структуры с внутримолекулярной водородной связью.

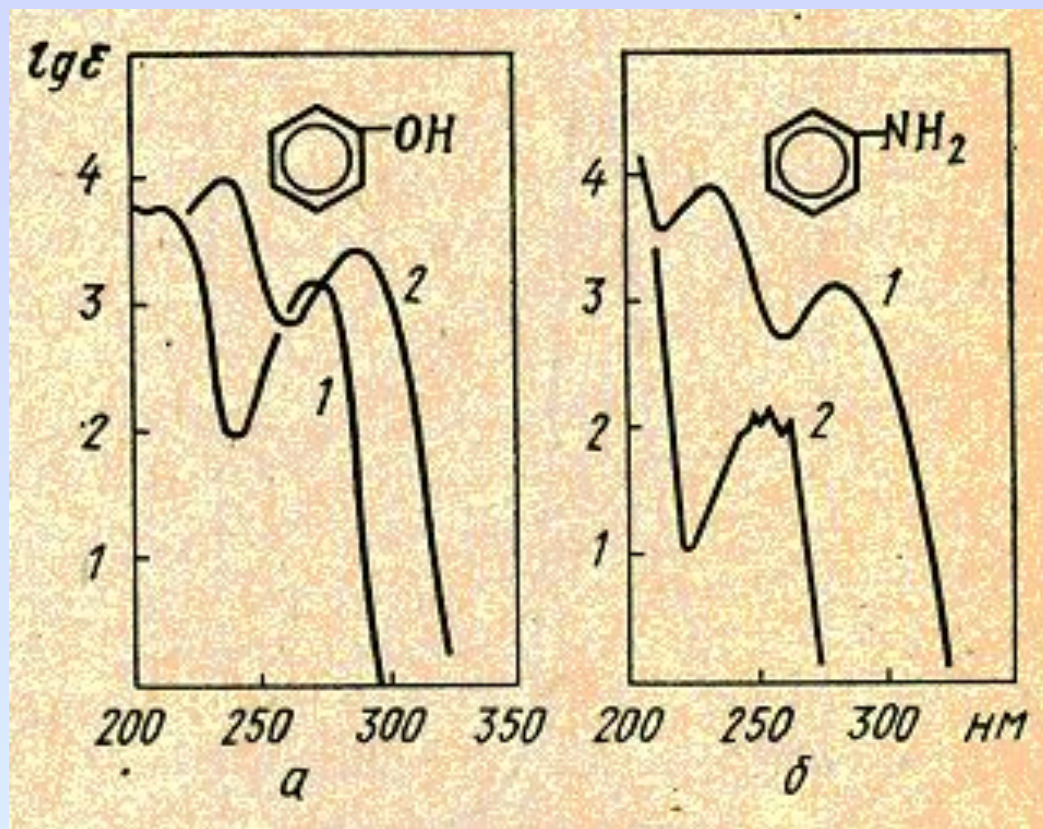


Замена растворителя может привести к изменению таутомерного равновесия. При этом если таутомеры содержат разные хромофоры, то замена растворителя вызовет сильное изменение параметров спектра.



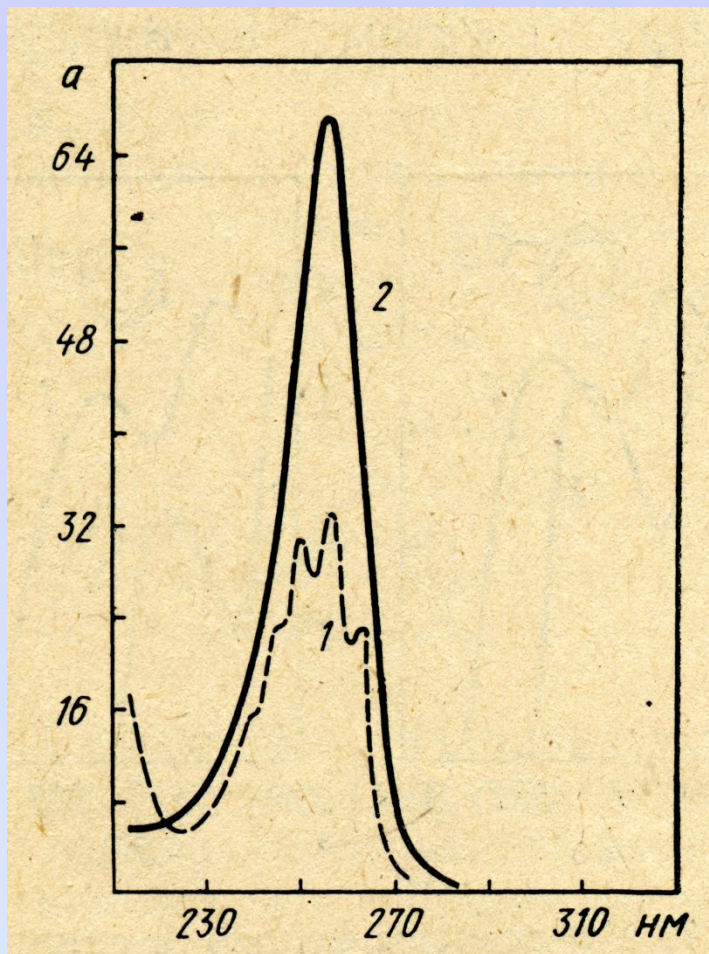
УФ спектры ацетоуксусного эфира в изооктане (1) и в воде (2)

Использование в качестве растворителя спиртовых и водных растворов кислот и щелочей часто оказывается полезным для структурного отнесения в ряду соединений, способных участвовать в кислотно-основном равновесии с указанными растворителями. Так, в ряду окси и аминопроизводных углеводородов возможно легко выявить фенолы и анилины, наблюдая изменения в спектре при замене инертного растворителя на щелочной (для оксипроизводных) или кислотный (для аминопроизводных) растворитель.



УФ спектры фенола и анилина:
а) 1 – фенол в воде; 2 – в водном 0.1 М растворе NaOH
б) 1 – анилин в воде; 2 - в водном 0.1 М растворе HCl

Для обнаружения хромофоров, содержащих основной азот (например хромофор $C=N$ в алифатических азометинах) снимают спектр в кислотном растворителе: спектр заметно меняется, так как вследствие протонирования азота полоса $n \rightarrow \pi^*$ исчезает.



УФ – спектры пиридина в спирте (1) и подкисленном спирте (2)

Электронные спектры поглощения отдельных классов органических соединений

Насыщенные соединения

В насыщенных углеводородах (парафинах и циклопарафинах), содержащие простые связи, возможны только переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Полосы соответствующие этим переходам лежат в области вакуумного ультрафиолета.

В спектрах насыщенных молекул, содержащих гетероатом с неподеленными электронными парами, длинноволновая полоса относится к переходу $n \rightarrow \sigma^*$.

Поглощение простых насыщенных соединений, содержащих гетероатомы

Соединение	Полосы поглощения	
	λ , нм [lg ϵ]	λ , нм [lg ϵ]
CH ₃ OH	150	183 (2,18)
(CH ₃) ₂ O	150	184 (3,0)
C ₂ H ₅ SH	192 (3,9)	225 (2,2)
(CH ₃) ₂ S	210 (2,0)	229 (2,2)
R—S—S—R	200	250 (2,5)
CH ₃ NH ₂	173	213 (2,8)
(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
CH ₃ Cl	150	173 (2,30)
CH ₃ Br		204 (2,30)
CH ₃ I	150—210	258 (3,50)

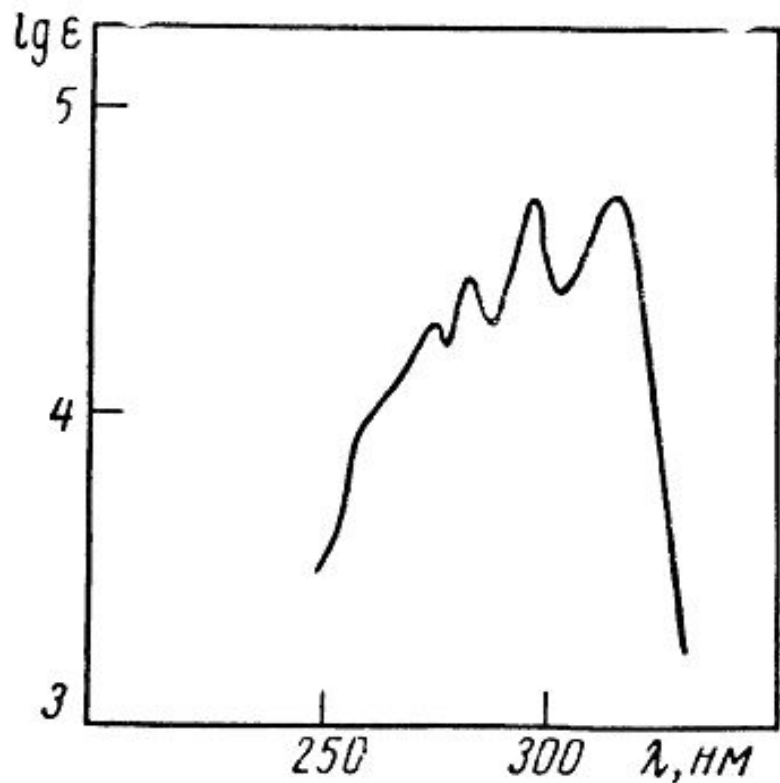
Ненасыщенные соединения

Непредельные углеводороды с изолированными двойными связями имеют интенсивную полосу поглощения, обусловленную $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом, в области **165-200 нм**. Алкильные заместители у этиленовых углеродных атомов приводят к смещению полосы перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в длинноволновую сторону, и соответствующее поглощение наблюдается при **175 – 200 нм**. Циклические непредельные углеводороды и ацетиленовые углеводороды с изолированной $C \equiv C$ - связью имеют спектры, аналогичные спектрам алкенов.

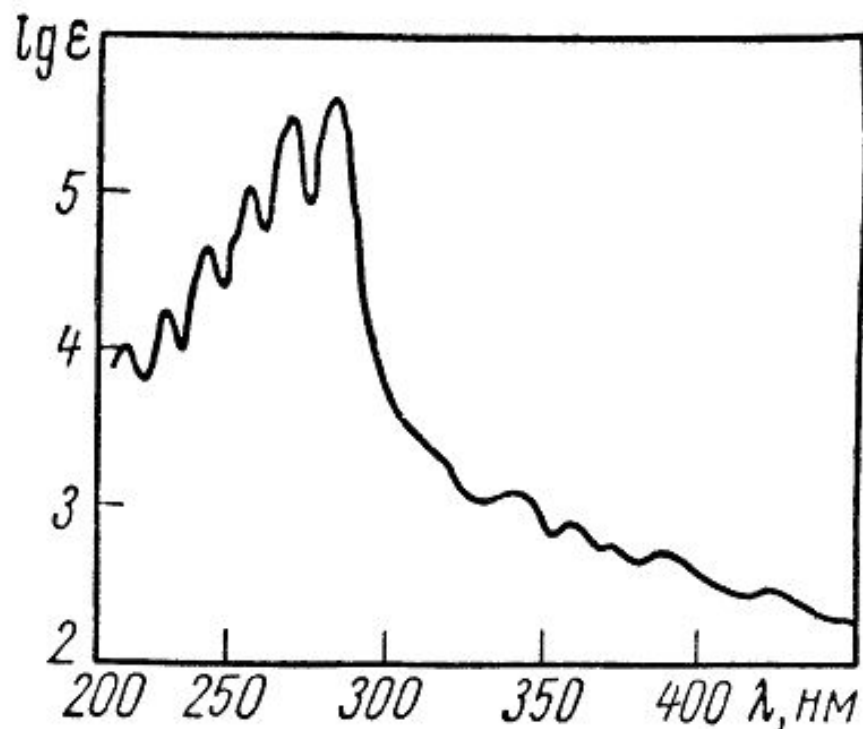
Сопряжение двойных связей вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую область с увеличением интенсивности. Спектры большинства полиенов характеризуются колебательной структурой на основной полосе поглощения.

Циклические диены поглощают при более длинных волнах, чем линейные, но интенсивность у них меньше.

В спектрах полиинов, кроме полосы средней интенсивности (340 – 390 нм), появляются полосы высокой интенсивности ($\epsilon > 100000$) в области 200 – 280 нм, также имеющие колебательную структуру.



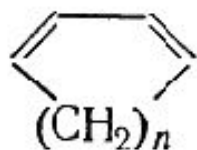
Электронный спектр
1,8-диметилоктатетраена
 $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CH}_3$ в гексане

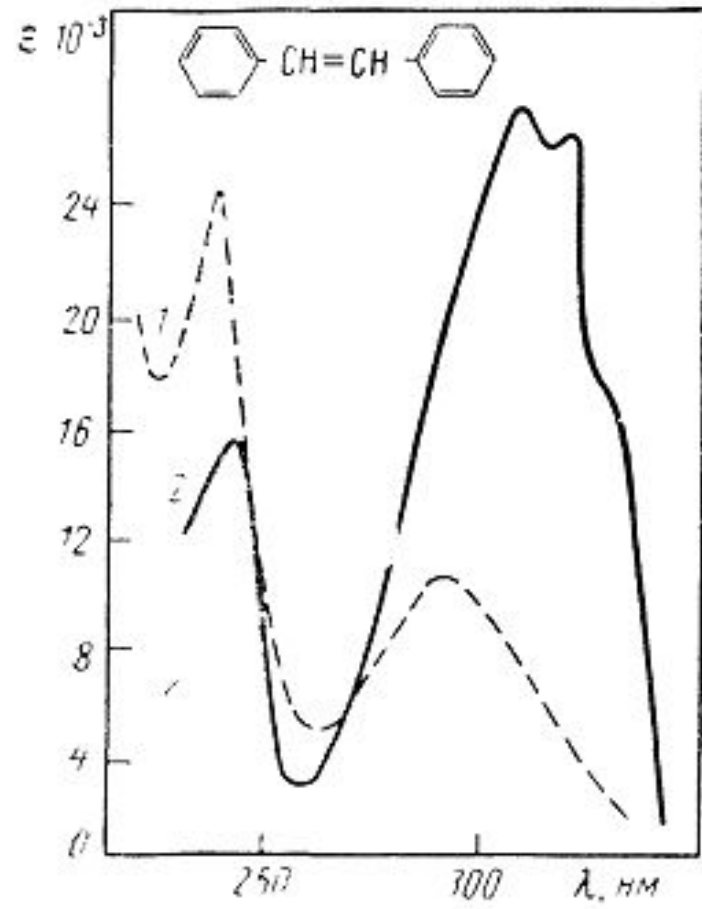


Электронный спектр диметилгексаацетилена $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_6\text{CH}_3$
в гексане

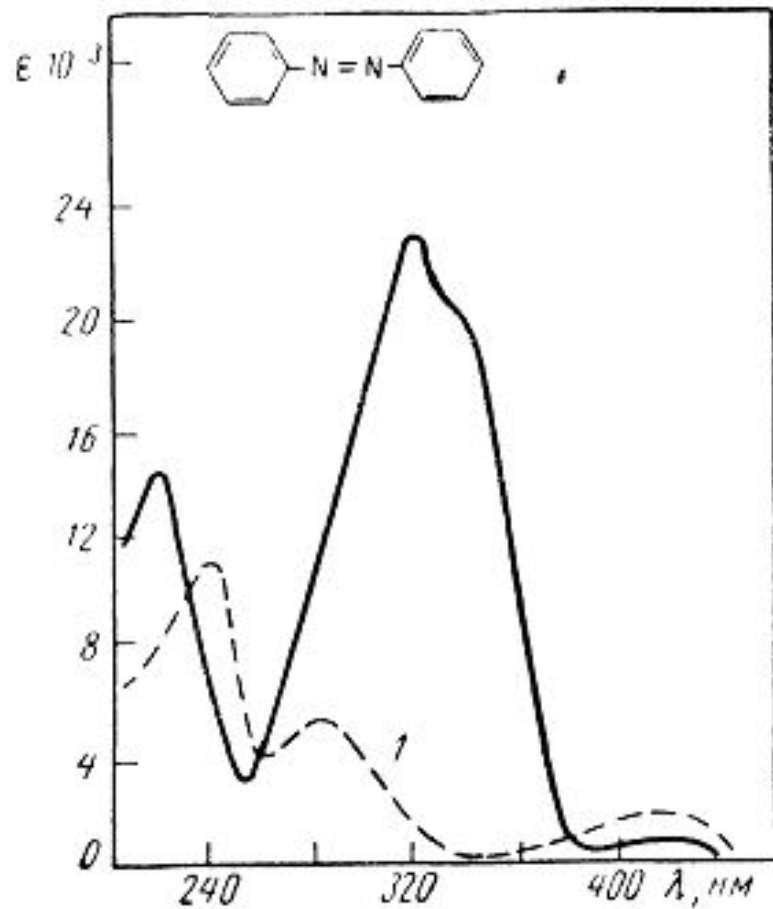
Поглощение ненасыщенных соединений

Система	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
$C=C-C=C$	1,3 Бутадиен	217	21 000
	2,4-Гексадиен	227	23 000
$C=C-C=C-C=C$	Гексатриен-1, 3, 5	256	22 400
$(-C=C-)_4$	Декатетраен-2, 4, 6, 8	310	76 500
$(-C=C-)_{11}$	Ликопин	504	170 000
$C=C-C\equiv C$	Винилацетилен	219	6 500
$C=C-C\equiv C-C=C$	Окта-3,7-диен-5-ин-2-ол	257	17 000
	Циклопентадиен	238	3 400
	Циклогексадиен-1,3	256	8 000
	Циклогептадиен-1,3	248	7 400





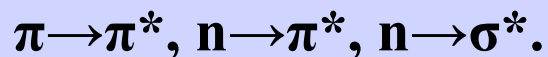
Спектры поглощения в этаноле:
 1 — цис-стильбен; 2 — транс-стильбен



Спектры поглощения в этаноле:
 1 — цис-азобензол; 2 — транс-азобензол

Карбонильные соединения

Карбонильные соединения содержат гетероатомы, связанные кратной связью, в таких группах возможны три типа электронных переходов:



В спектре формальдегида имеются три полосы поглощения, максимумы которых находятся при 295, 185, 155 нм. Эти полосы соответственно относятся к $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

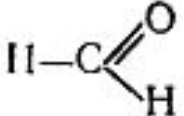
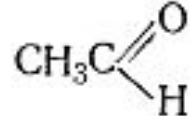
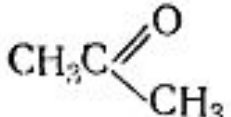
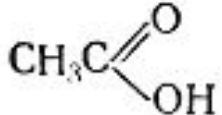
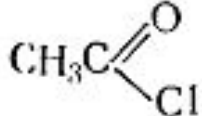
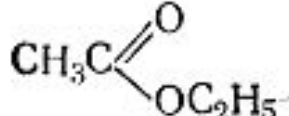
Коротковолновая полоса является наиболее интенсивной.

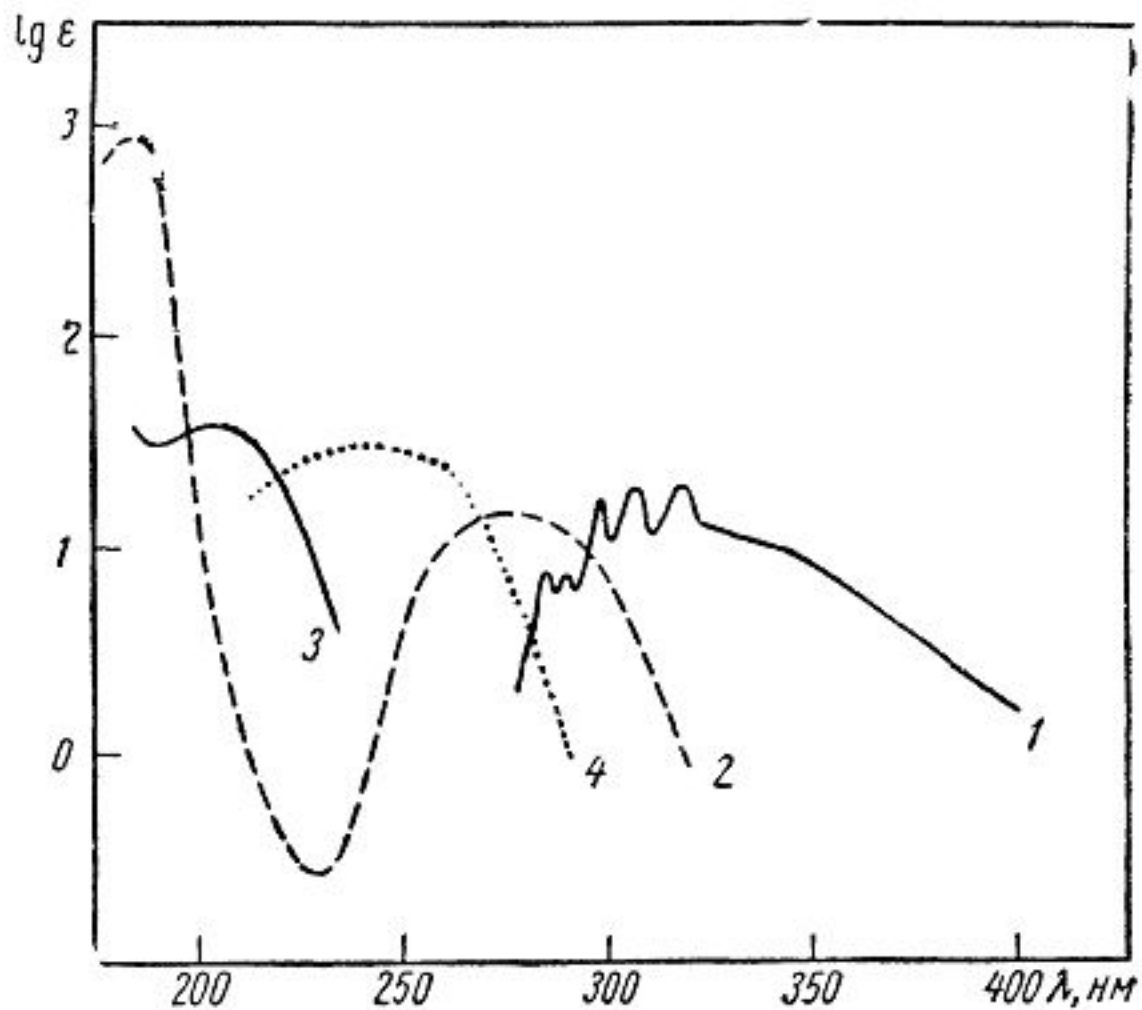
Полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ запрещена по симметрии и отличается невысокой интенсивностью ($\epsilon_{295} = 10$).

При переходе от формальдегида к ацетальдегиду и ацетону наблюдается гипсохромное смещение полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода.

Замещение водород альдегидной группы на OR, NR₂, Hal сопровождается сильными гипсохромными сдвигами $n \rightarrow \pi^*$ полосы.

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ карбонильной группы

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}, \text{н.м.}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
	295	10	Пары
	290	16,6	Гептан
	279	14,8	Гексан
	204	41	Спирт
	235	53	Гексан
	204	60	Вода



Электронные спектры поглощения карбонильных соединений:

1 — HCHO в спирте; 2 — CH_3COCH_3 в гексане; 3 — CH_3COOH в воде; 4 — CH_3COCl в гексане

Непредельные карбонильные соединения. Сопряжение кратной связи с карбонильной группой вызывает длинноволновое смещение $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов по сравнению с изолированными хромофорными группами. α , β -ненасыщенные альдегиды и кетоны характеризуются интенсивной полосой перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon \approx 10\,000$) в область 220 -200 нм и низкоинтенсивной ($\epsilon < 100$) полосой перехода $n \rightarrow \pi^*$ около 320 нм. В спектрах α , β -непредельных кислот и их производных также наблюдается bathochromное смещение полос.

Соединения, содержащие группу C=N.

Алифатические азометины поглощают при меньших длинах волн и с большей на порядок величиной ϵ , чем соответствующие альдегиды и кетоны.

Например, жирные азометины типа $R_3C-CH=NR$ имеют полосу с интенсивностью $lg\epsilon \approx 2$ в области 240 – 250 нм. Эта полоса обладает всеми свойствами полос $n \rightarrow \pi^*$ перехода.

Связь C=N имеется в таких производных альдегидов и кетонов, как оксимы и семикарбазоны. В этих соединениях полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ группы C=N не проявляется, так как спектры данных веществ содержат интенсивные полосы поглощения в области выше 230 нм, которые перекрывают полосы переходов $n \rightarrow \pi^*$.

Спектры поглощения карбонильных соединений и их производных

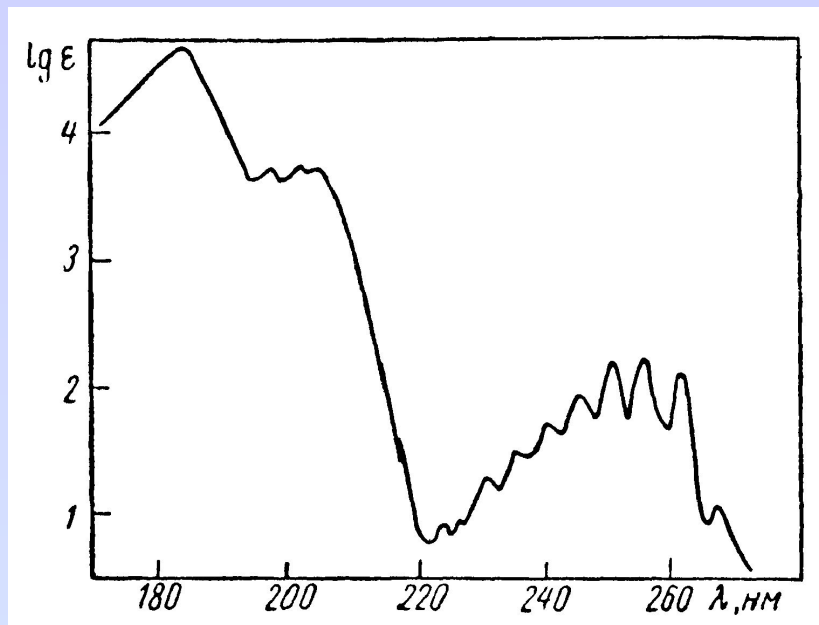
Соединение	Насыщенные		α, β -ненасыщенные	
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
Карбонильное соедине- ние	190	1 000	220—260	10 000
	275	100	320	100
Оксим	220	5 000	235	15 000
Семикарбазон	225—230	11 000	265	25 000
Тиосемикарбазон	230	7 000	245	10 000
	280	20 000	300	30 000
2,4-Динитрофенилгид- разон	360	20 000	380	25 000

Тиокарбонильные соединения. Тиокарбонильная группа по своему поглощению аналогична карбонильной, однако ее полосы расположены в более длинноволновой области.

Сравнительное поглощение карбонильных и тиокарбонильных соединений

Соединение	$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda, \text{нм}$	Другие полосы $\lambda, \text{нм}$
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array}$	214	
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// S} \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array}$	358 ($\lg \epsilon = 1,25$)	268 ($\lg \epsilon = 4,05$)
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \backslash \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	204 ($\lg \epsilon = 1,77$)	
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// S} \\ \backslash \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	460 ($\lg \epsilon = 1,25$)	305 ($\lg \epsilon = 4,08$)

Бензол и его производные

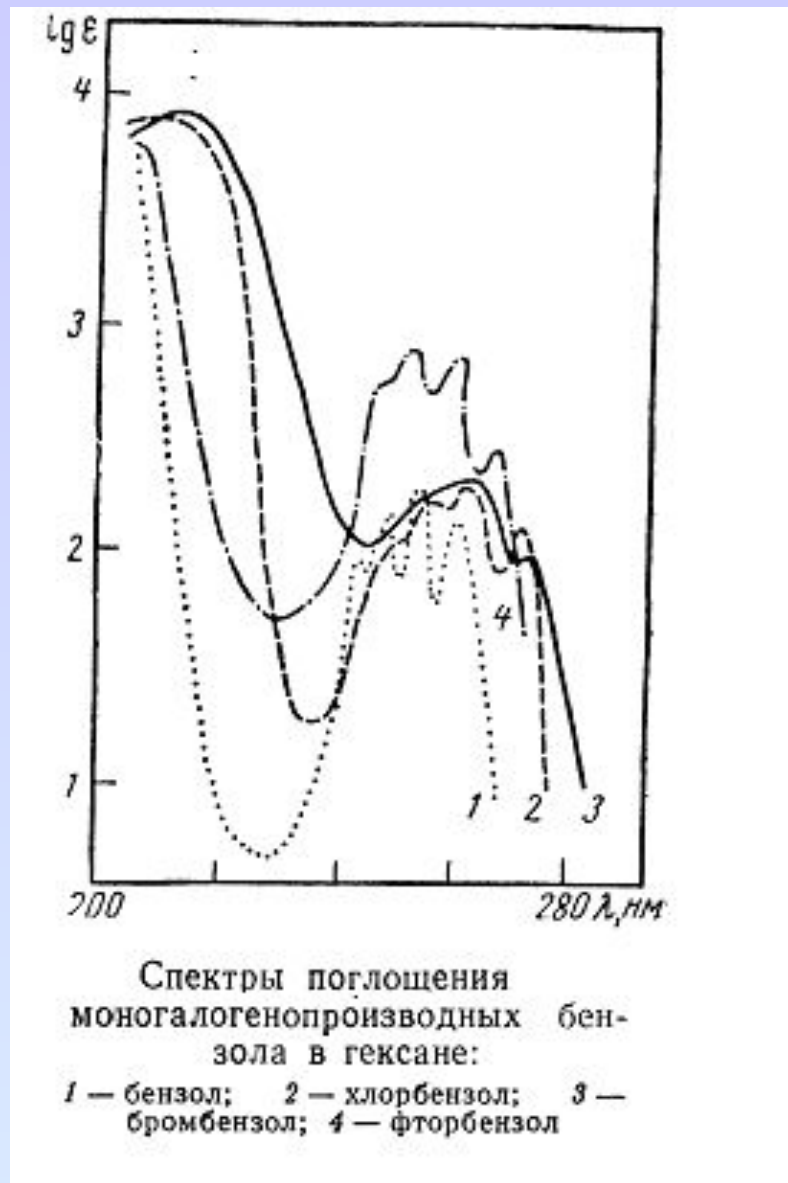


Спектр поглощения бензола в гептане

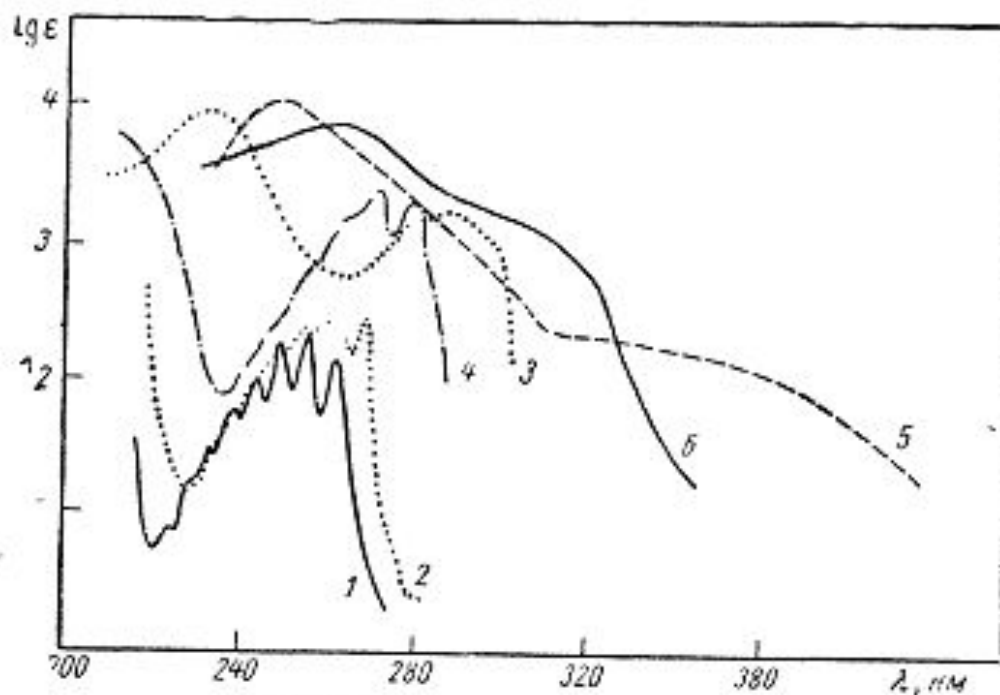
Бензол имеет три полосы поглощения, связанные с переходами π -электронов:

1. Полоса, принадлежащая разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу - **E_1 -полоса**. $\lambda = 180$ нм, $\epsilon_{180} \approx 50\,000$
2. Полоса принадлежащая запрещенному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу - **E_2 -полоса**. $\lambda = 200$ нм, $\epsilon_{200} \approx 7000$
3. Полоса бензольного поглощения (**B -полоса**). $\lambda = 230 - 260$ нм, $\epsilon_{230} \approx 200$. Имеет тонкую колебательную структуру.

Алкильные заместители и галогены приводят к небольшому смещению в длинноволновую область и увеличению интенсивности полос при 200 и 260 нм. Колебательная структура бензольной полосы сохраняется.



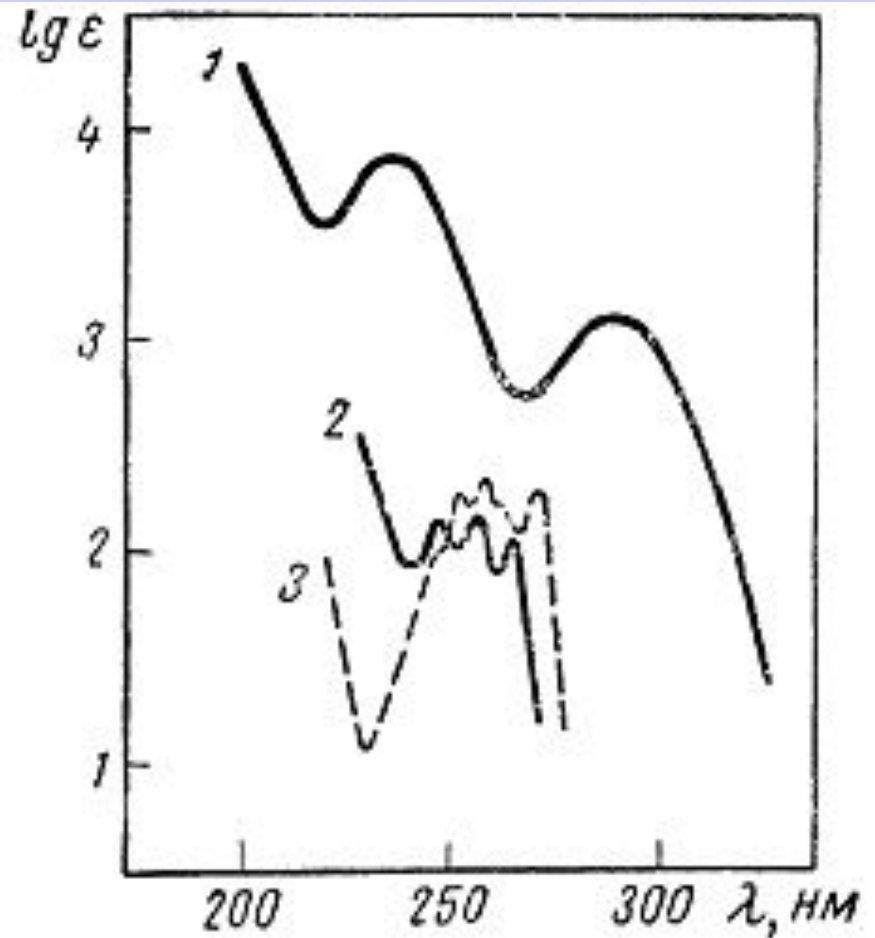
При введении в бензольное кольцо полярных групп, содержащих неподеленные электронные пары (ОН, ОР, NH₂, NR₂), происходит значительное **батахромное смещение** полос бензола. Интенсивность бензольной полосы возрастает примерно в 10 раз. Такое сильное изменение в спектре происходит из-за взаимодействия неподеленных электронных пар гетероатома с электронами бензольного кольца.



Спектры поглощения монозамещенных бензола:

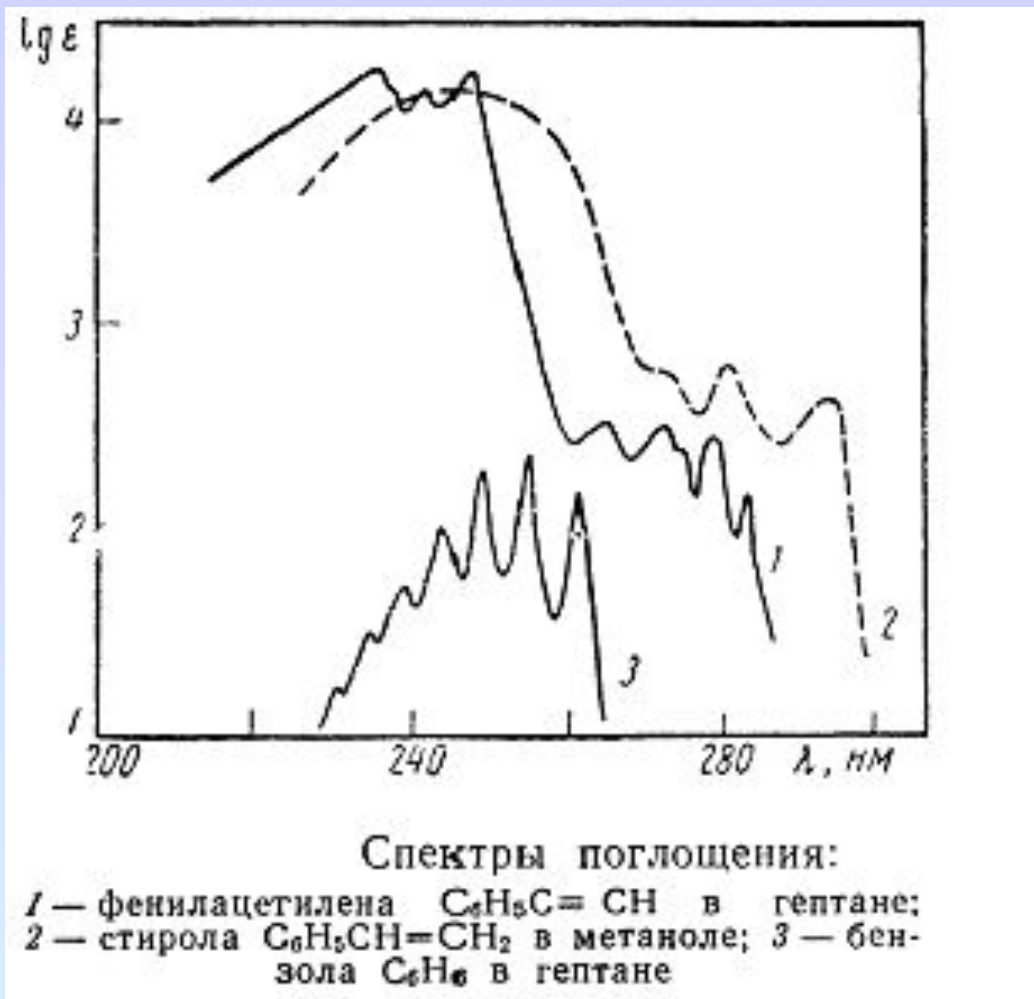
1 — бензол C_6H_6 в гексане; 2 — толуол $C_6H_5CH_3$ в гексане; 3 — анилин $C_6H_5NH_2$ в метаноле; 4 — фенол C_6H_5OH в гексане; 5 — нитробензол $C_6H_5NO_2$ в гексане; 6 — хлорид фенилдиазония $C_6H_5N_2Cl$ в метаноле

При блокировании неподеленных электронов, например, в случае солеобразования по аминогруппе спектр поглощения приближается к спектру алкильных гомологов бензола.

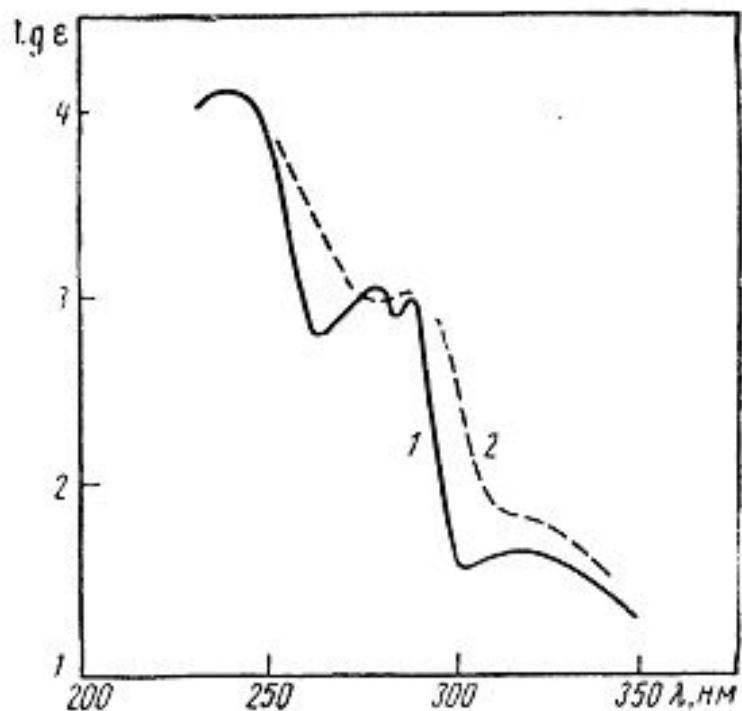


Спектры поглощения:
1 — $C_6H_5NH_2$ в метаноле; 2 —
 $C_6H_5NH_2$ в водном растворе HCl;
3 — $C_6H_5CH_3$ в гексане

Заместители, содержащие кратные связи, вызывают увеличение интенсивности полос поглощения и смещение их в длинноволновую область спектра.



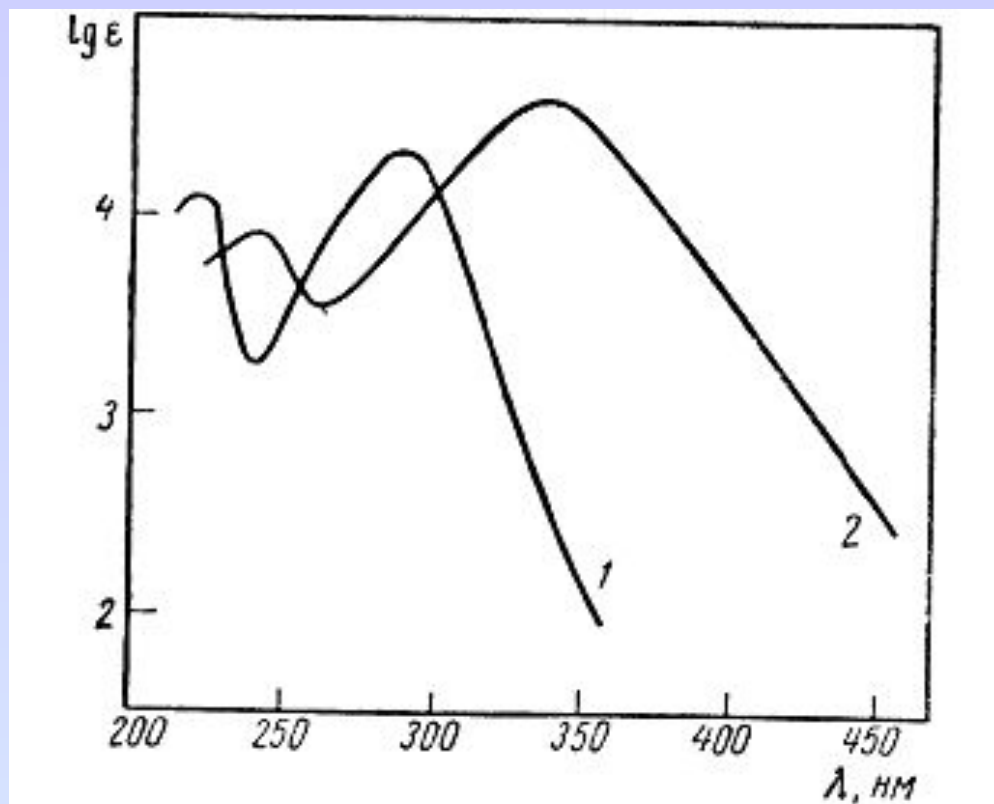
Если заместителем является карбонильная группа, в спектре могут наблюдаться полосы перехода $n \rightarrow \pi^*$. Они хорошо видны в спектрах неполярных растворителей, в полярных растворителях слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода перекрываются полосой бензольного поглощения.



Спектр поглощения ацето-
фенона $C_6H_5COCH_3$:

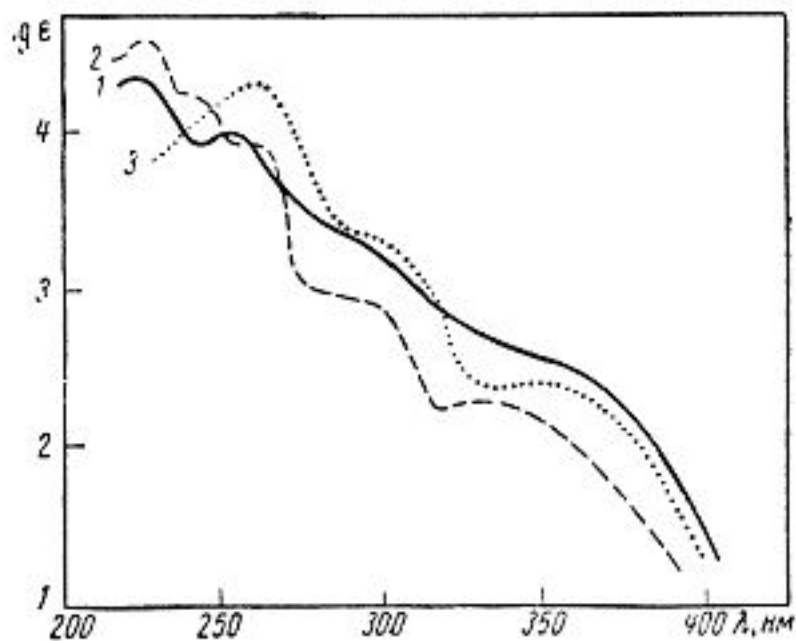
1 — в гептане; 2 — в метаноле

При накоплении сопряженных кратных связей в заместителе появляется широкая интенсивная полоса поглощения, характеризующая общую сопряженную систему молекулы.



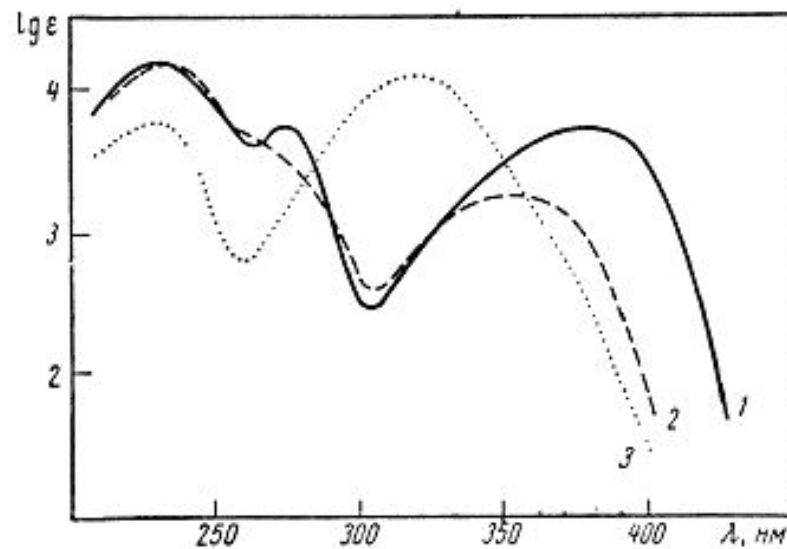
Спектры поглощения сопряженных ароматических соединений:
1 — бензальацетон $C_6H_5CH=CHCOCH_3$ в спирте;
2 — 1-фенилпентадиенальанилин $C_6H_5CH=CH-CH=CH-CH=N-C_6H_5$ в спирте

При наличии двух заместителей в бензольном кольце спектр соединения зависит от природы заместителей и от их взаимного расположения. Наибольшие изменения в спектрах дизамещенных бензолов наблюдаются для соединения, содержащих одновременно электроннодонорные и электроноакцепторные заместители, причем характер спектра зависит от их положения: орто- и мета-изомеры имеют подобные спектры, спектр пара-изомера резко от них отличается и, как правило, имеет одну интенсивную полосу поглощения.



Спектры поглощения нитробензальдегидов в гептане:

1 — орто-; 2 — мета-; 3 — пара-нитробензальдегид



Спектры поглощения нитроанилинов в гептане:

1 — орто-; 2 — мета-; 3 — пара-нитроанилин

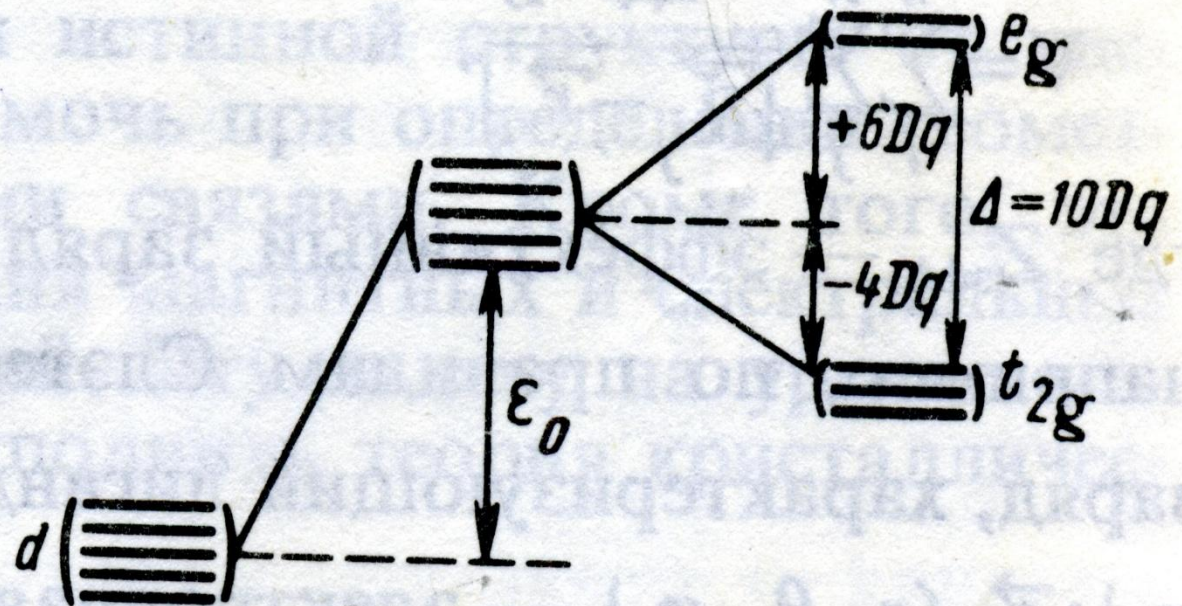
КЧ	Конфигурация связей центрального атома	Тип гибридизации
2	Линейная	sp, dp
	Угловая	ds
3	Треугольная	sp^2, ds^2, dp^2
	Пирамидальная	d^2p
4	Тетраэдрическая	sp^3, d^3s
	Плоская	dsp^2
5	Тригональная бипирамида	$d_{z^2}sp^3, d^3sp$
	Квадратная пирамида	$d_{(x^2-y^2)}sp^3, d^3sp, d^4s$
6	Октаэдрическая	d^2sp^3
	Тригональная призма	d^4sp, d^5p, d^3p^3
7	Пентагональная бипирамида	d^3sp^3
	Одношапочный октаэдр	d^5sp, d^4sp^2
8	Додекаэдр	d^4sp^3
	Квадратная антипризма	d^5p^3

Электронные спектры комплексов переходных металлов

Электронные спектры комплексов переходных металлов интерпретируют с помощью теории кристаллического поля (ТКП)

Основные положения:

1. Комплексное соединение моделируется центральным ионом переходного элемента, который рассматривается в базисе его d-орбиталей.
2. Центральный ион окружен точечными зарядами или диполями, характер расположения которых относительно центрального иона определяет симметрию действующего на него внешнего электростатического поля.
3. Взаимодействие между центральным ионом и лигандом носит *чисто электростатический характер*



Сферическое поле Октаэдрическое поле

Рис. 11.2 Расщепление одноэлектронных *d*-состояний атома металла в сферическом и октаэдрическом полях лигандов ($\epsilon_0 \sim 20 \div 40$ эВ, $\Delta \sim 1 \div 3$ эВ)

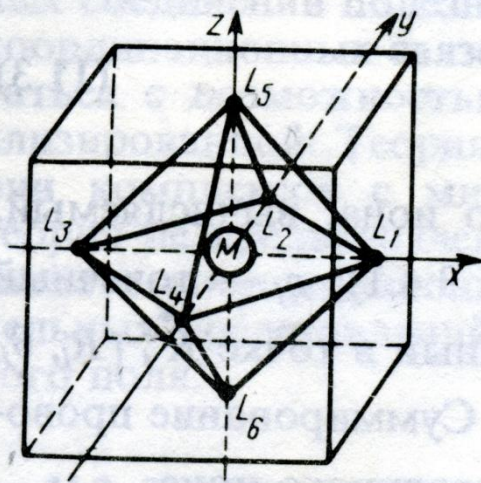
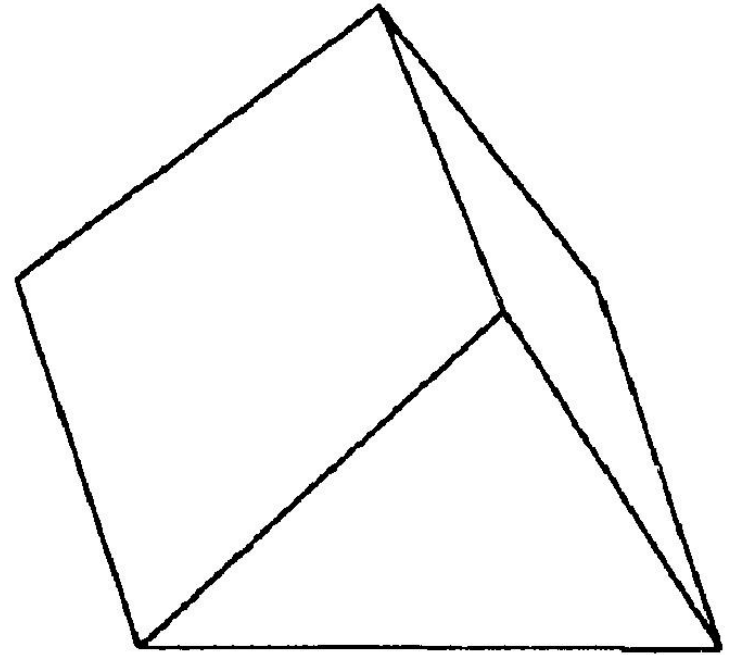
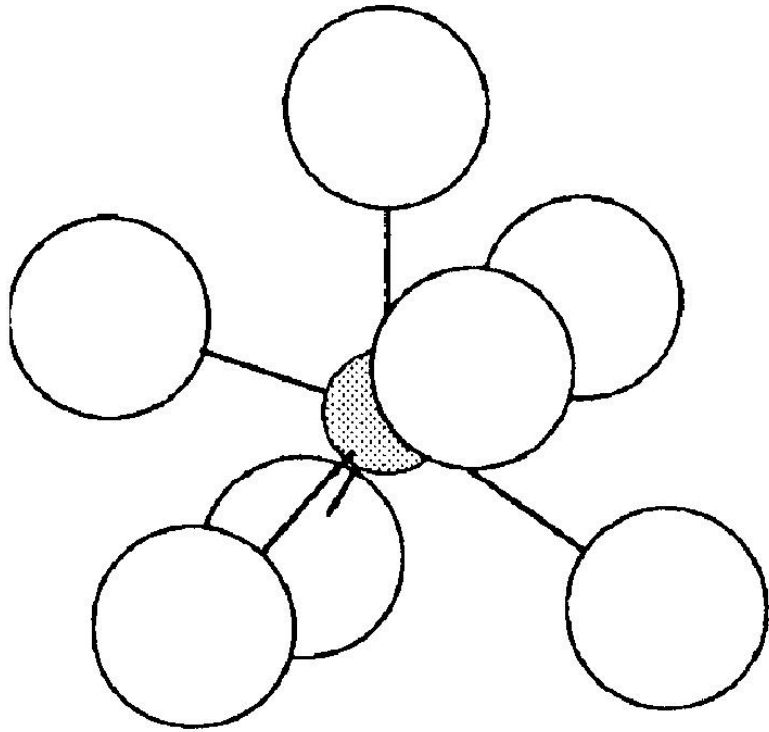
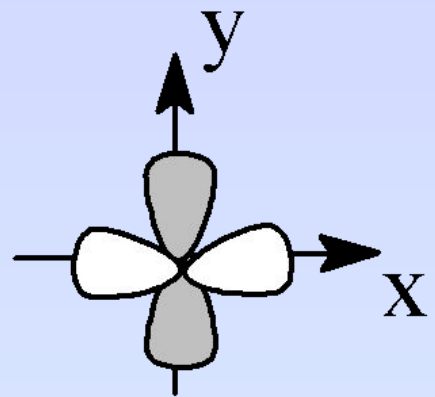
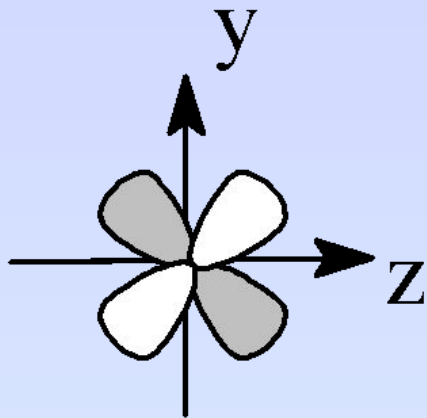
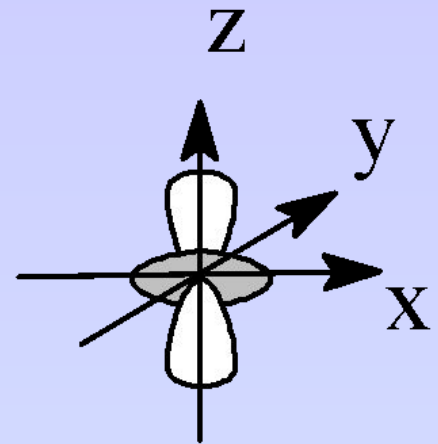
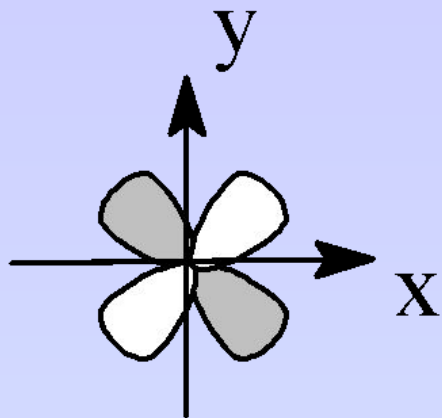
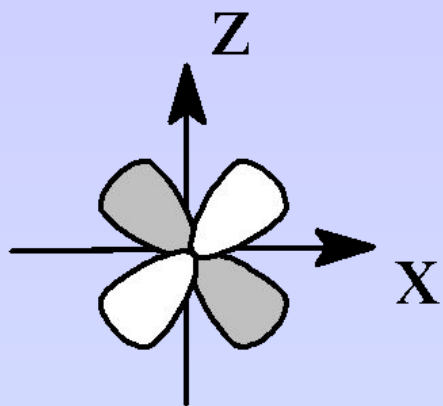


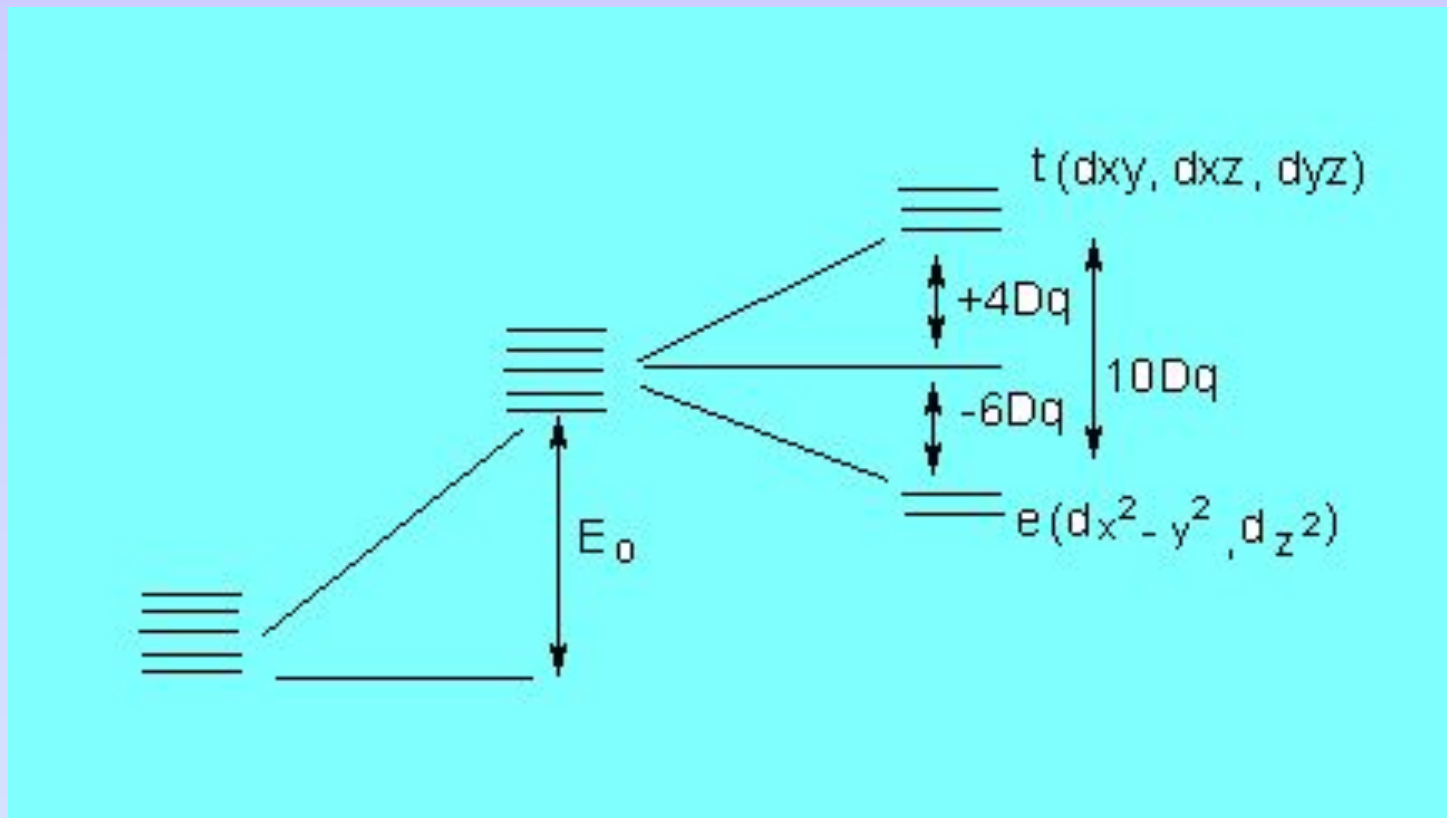
Схема расположения лигандов в октаэдрическом комплексе



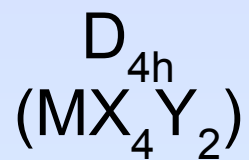
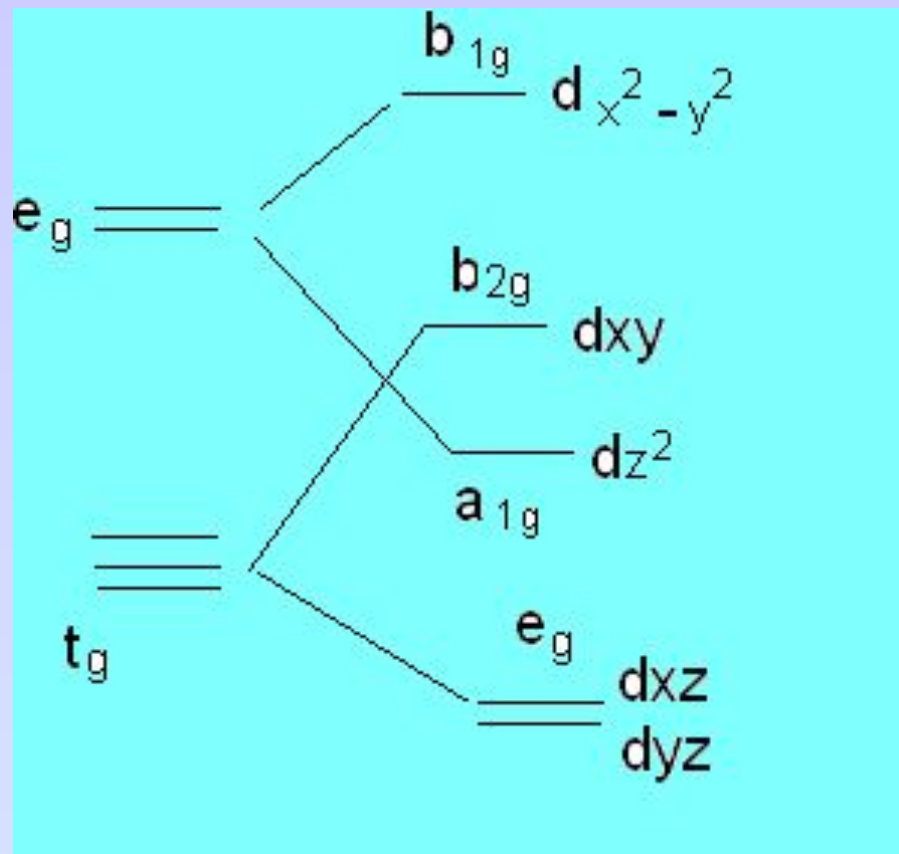
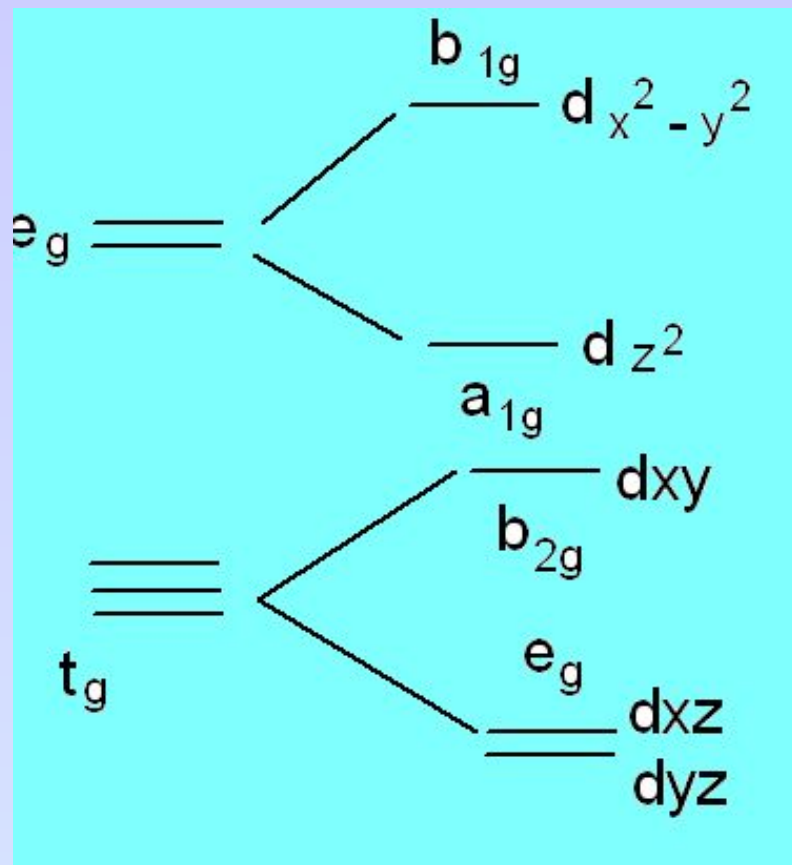
одношапочный октаэдр



$$d x^2 - y^2$$



T_d



В зависимости величины параметра Δ и межэлектронного взаимодействия зависит распределение электронов по орбиталям. Увеличение параметра Δ будет способствовать расположению электронов на более низких орбиталях, в то время как межэлектронное отталкивание способствует равномерному распределению электронов по d-орбиталям с параллельной ориентацией спина.

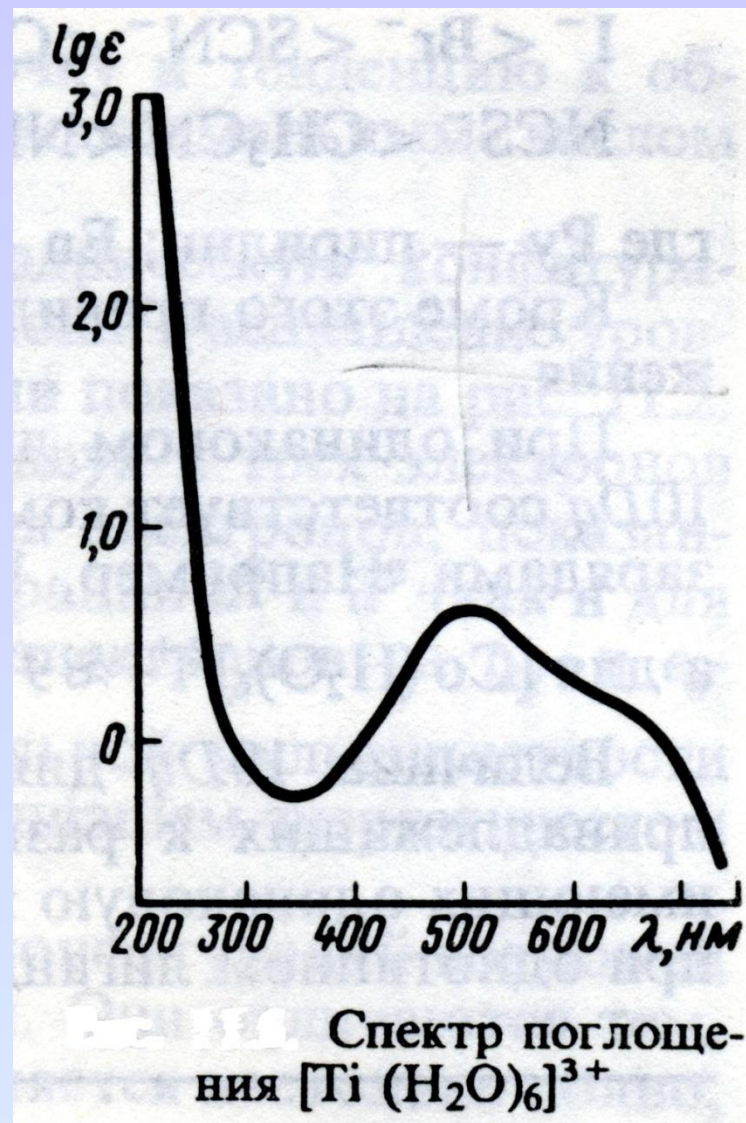
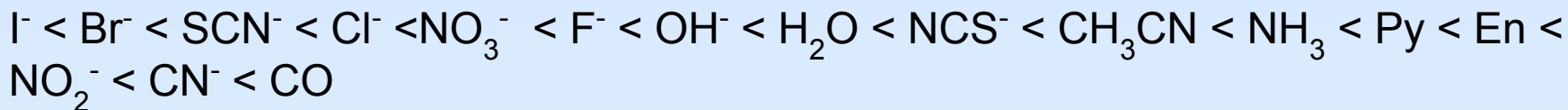
- d^4 Cr^{2+} $(t_{2g})^3 e_g^1$ или $(t_{2g})^4$
 Mn^{3+}
- d^5 Mn^{2+} $(t_{2g})^3 e_g^2$ или $(t_{2g})^5$
 Fe^{3+}
- d^6 Fe^{2+} $(t_{2g})^4 e_g^2$ или $(t_{2g})^6$
 Co^{3+}
- d^7 Co^{2+} $(t_{2g})^5 e_g^2$ или $(t_{2g})^6 (e_g)^1$

Порядок величины $10Dq$ правильно передается энергией самого длинноволнового спектрального перехода в комплексах переходных металлов.

Природа самой длинноволновой полосы поглощения связана с расщеплением d-уровней в октаэдрическом поле и электронным переходом с t_{2g} на e_g . Энергия этого перехода приравнивается к разности энергий t_{2g} и e_g -уровней, т.е. $10Dq$.

Спектрохимический ряд

Величина Dq возрастает слева на право в следующем ряду наиболее характерных лигандов, причем указанный порядок не меняется для разных центральных ионов



Расщепление энергетических состояний для d^n -конфигураций центральных ионов

Определенное энергетическое состояние атома называют атомным термом.

Любое обозначение терма группирует вместе все вырожденные размещения в ионе.

Терм обозначают $^{2S+1}L_J$

$2S+1$ – мультиплетность

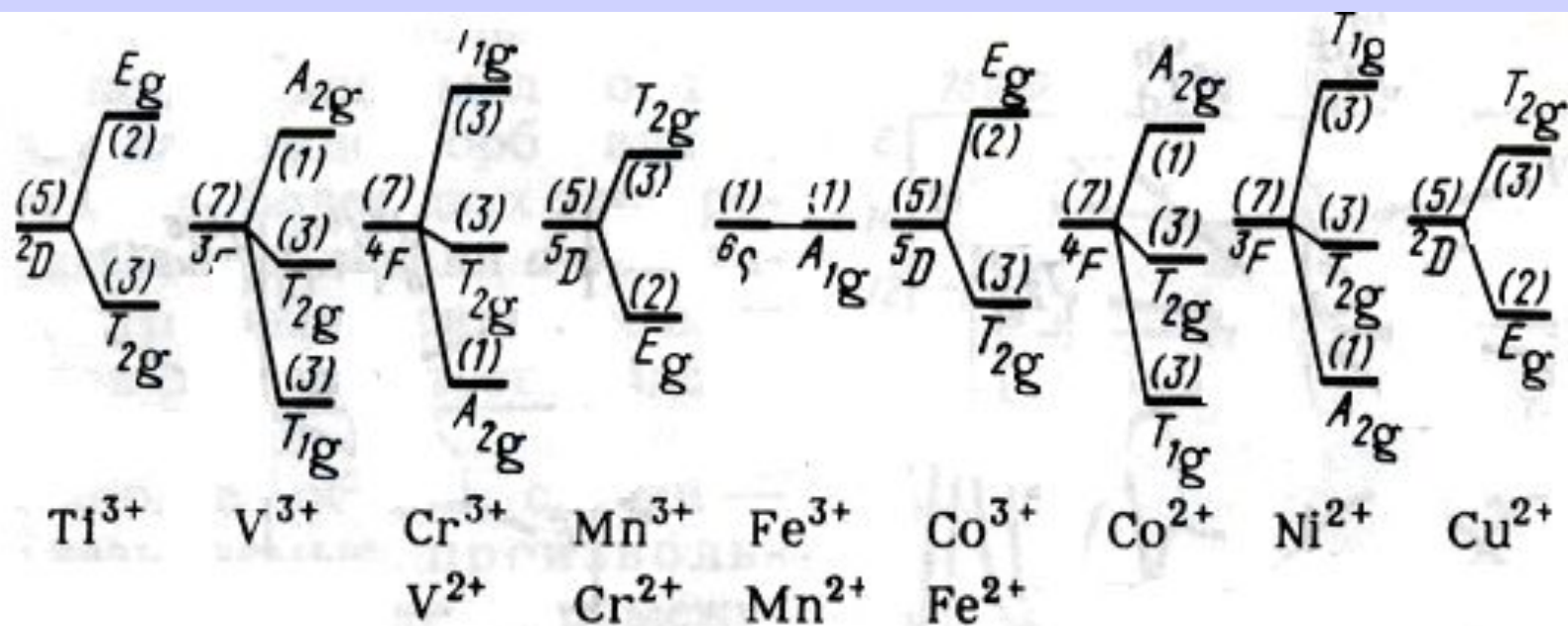
L – полное орбитальное квантовое число

J – квантовое число полного углового момента, изменяется от $L+S$ до $L-S$

$J = 2S + 1(L > S)$ } число возможных значений J
 $J = 2L + 1(L < S)$ }

В октаэдрическом и тетраэдрическом, а также кубических электростатических полях лигандов термы центрального иона независимо от мультиплетности расщепляются следующим образом:

- $S \rightarrow A_1(1)$
- $P \rightarrow T_1(3)$
- $D \rightarrow E(2) + T_2(3)$
- $F \rightarrow A_2(1) + T_1(3) + T_2(3)$
- $G \rightarrow A_1(1) + E(2) + T_1(3) + T_2(3)$



Расщепление термов основного состояния ионов от Ti³⁺ до Cu²⁺ в октаэдрическом поле.

Диаграммы Орбита

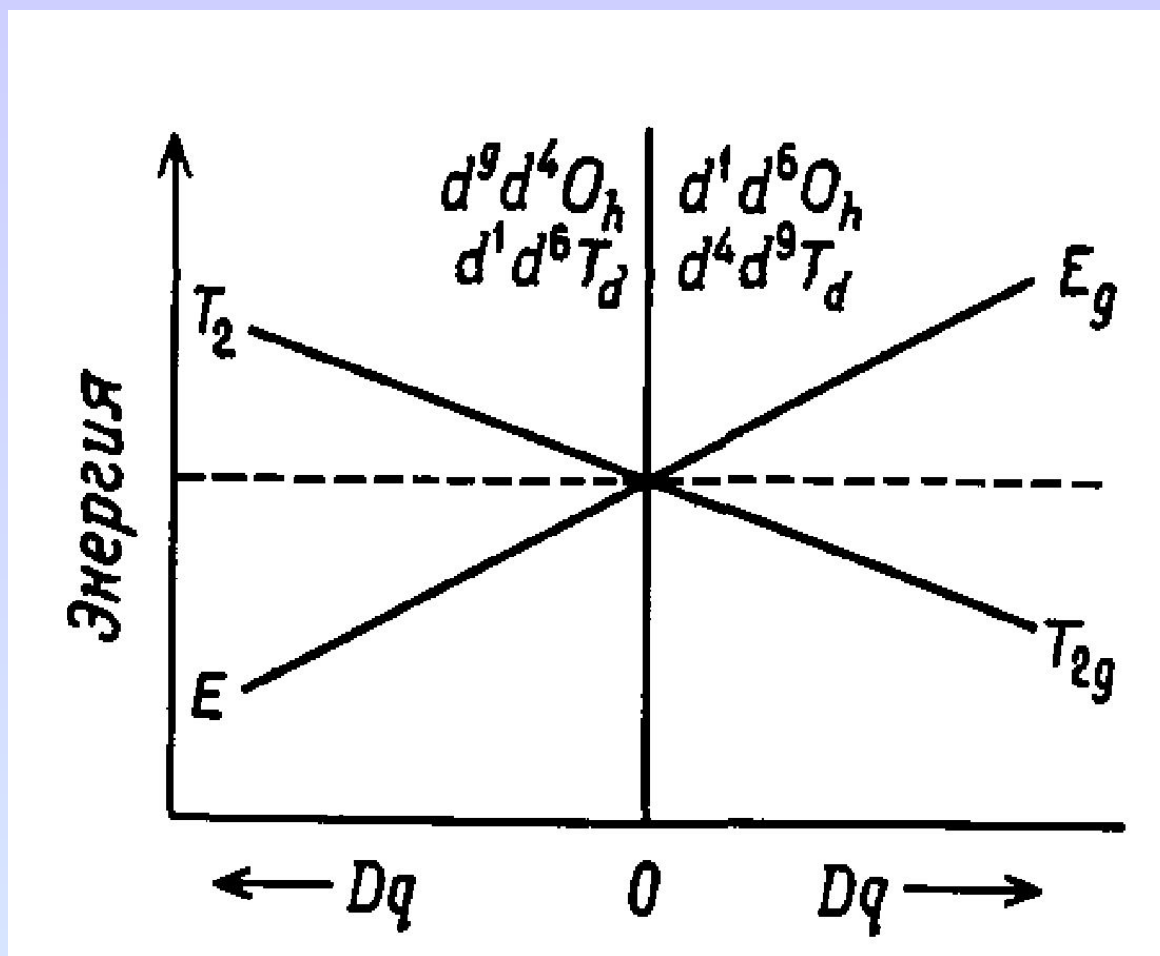


Диаграмма Орбита для высокоспиновых d^1 , d^9 , d^4 , d^6 - комплексов

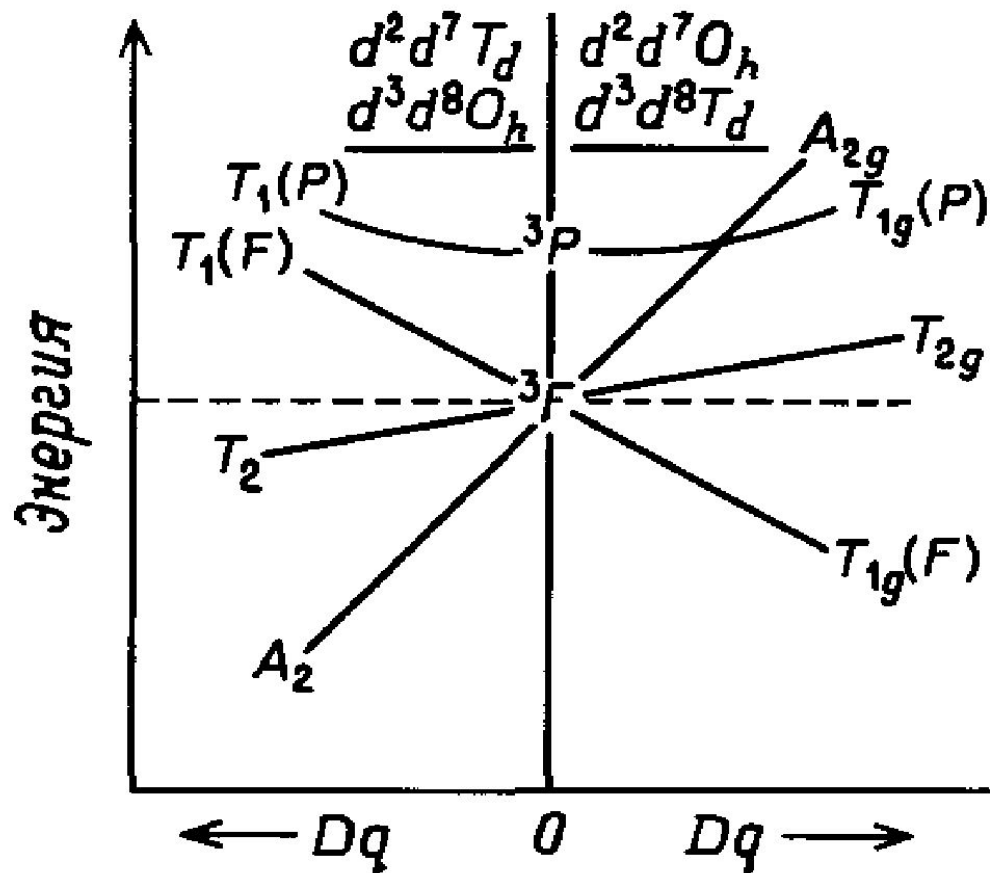
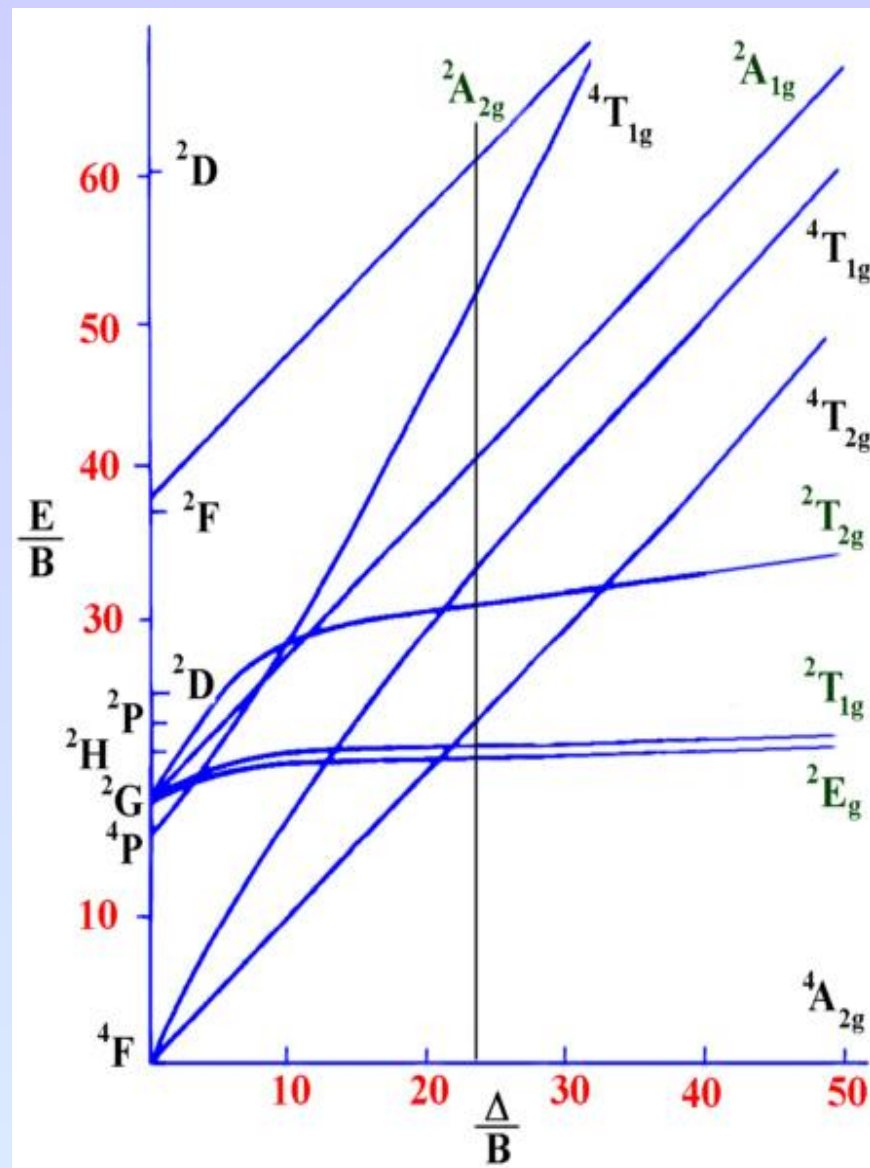
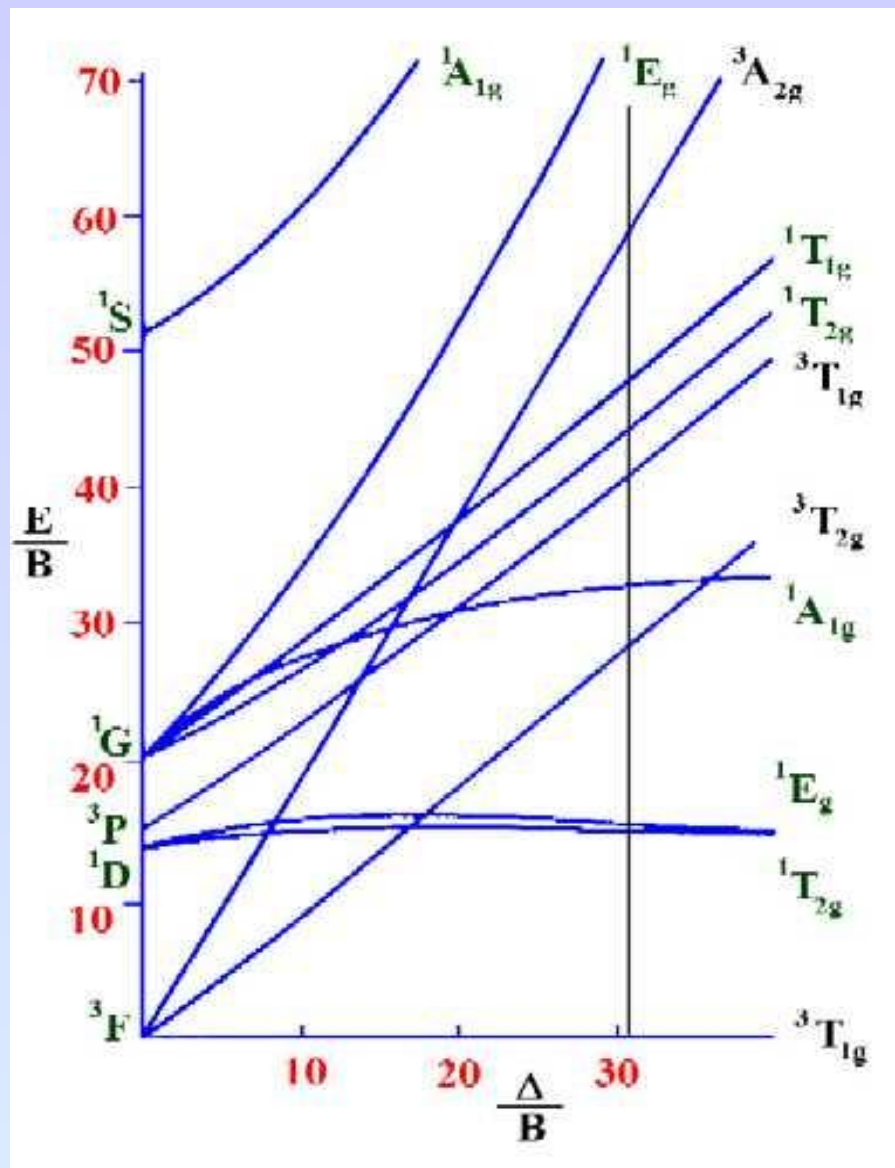
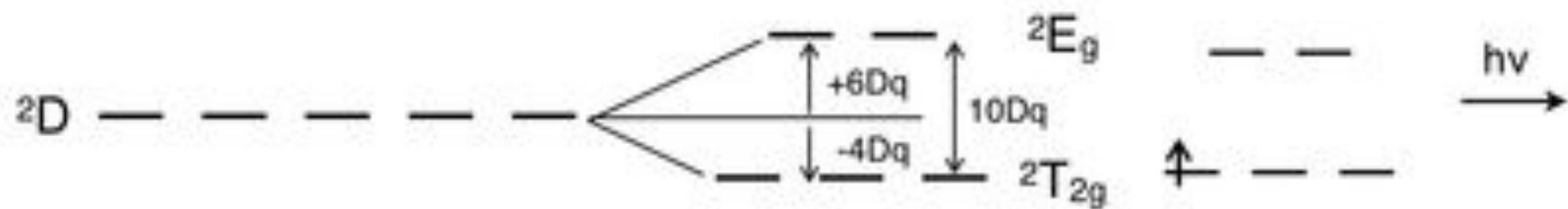


Диаграмма Оргела для высокоспиновых d^2 , d^8 , d^3 , d^7 - комплексов

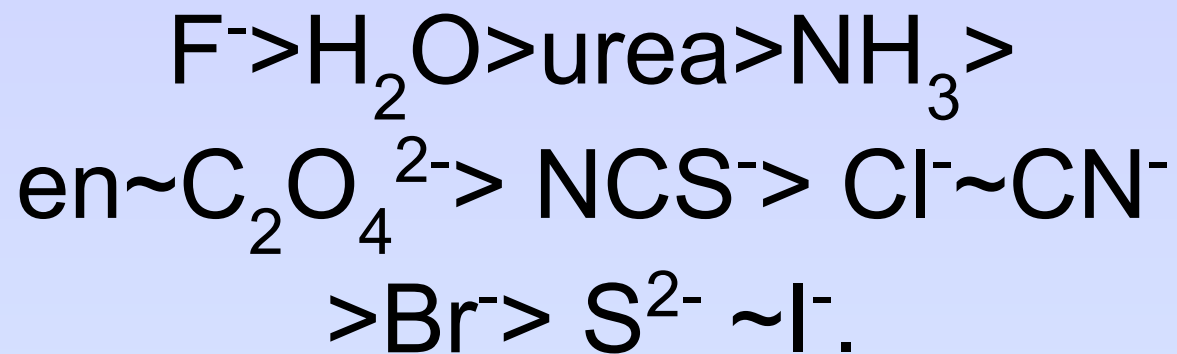
Диаграмма Танабе-Сугано





терм	вырождение	Основное и возбужденное состояние
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$E_g + T_{2g}$
F	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	11	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Нефелоксетический ряд



E

$$d_{x^2-y^2} \uparrow dz^2$$

$$\uparrow \quad \text{---} \quad \text{---}$$

$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz}$

$$d_{x^2-y^2} \uparrow \text{---} dz^2$$

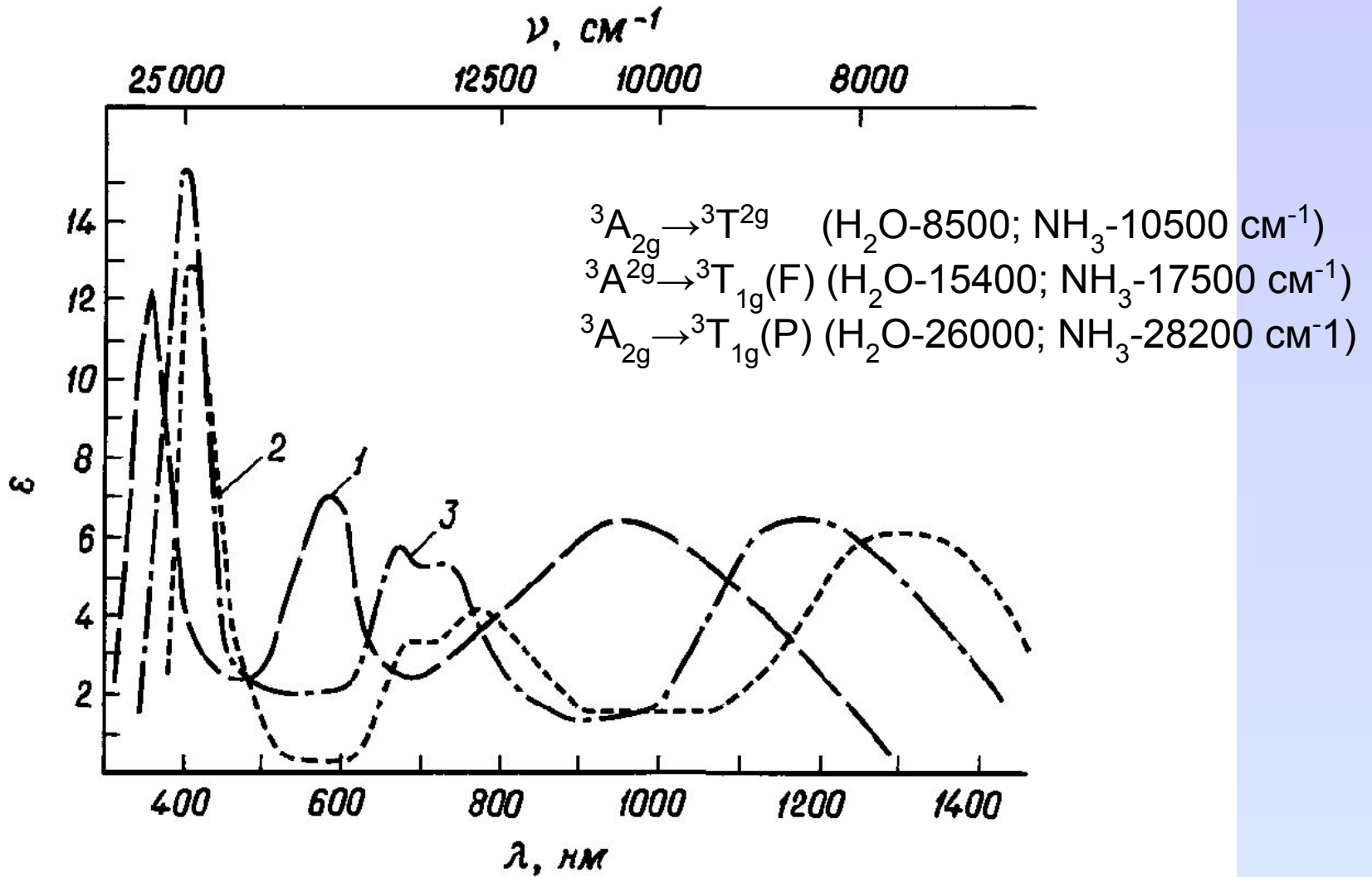
$$d_{xy} \text{---} \uparrow \text{---} d_{yz}$$

d_{xz}

$$d_{x^2-y^2} \uparrow \text{---} dz^2$$

$$d_{xy} \text{---} \text{---} \uparrow d_{yz}$$

d_{xz}



1 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, 2 – $\text{Ni}[(\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$, 3 – $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Уравнения Танабе – Сугано для Ni^{2+} в октаэдрическом поле

$$E(^3T_{2g}) = -2Dq$$

$$E(^3A_{2g}) = -12Dq$$

$$E(^3T_{1g}(F)) \text{ и } E(^3T_{1g}(P)):$$

$$[6DqP - 16(Dq)^2] + [-6Dq - p]E + E^2 = 0$$

P – энергия состояния 3P

$P = 15 B$, B – параметр Рака

Параметр Рака указывает на величину межэлектронного отталкивания между различными уровнями в газообразном ионе.

Построение диаграммы Оргела

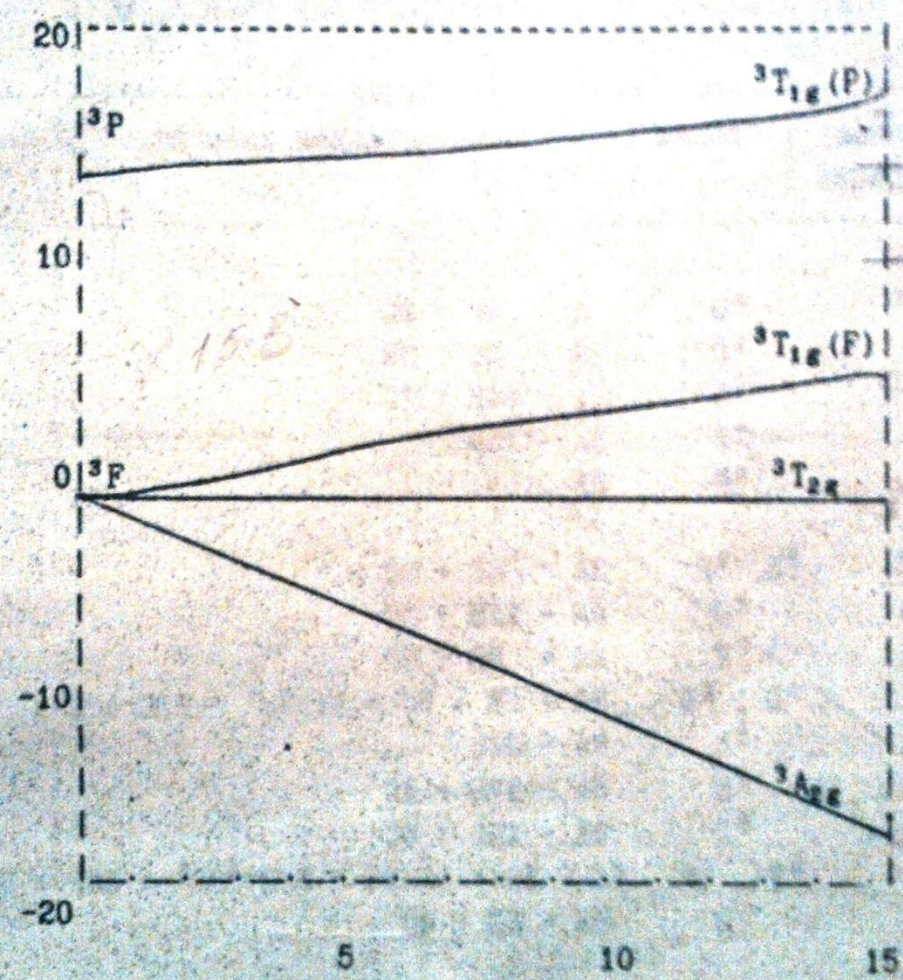
1. Энергию основного состояния центрального иона (энергию терма) принимаем за ноль.
2. Находим разность между энергиями термов.
3. Энергии термов откладываем на оси ординат диаграммы.
4. По таблицам находим параметр Рака для центрального иона в свободном состоянии.
5. Вычисляем по уравнениям энергии компонент расщепления терма.
6. Полученные значения энергий наносим на диаграмму и соединяем точки.

Построение диаграммы Оргела для октаэдрических комплексов Ni^{2+}

- Энергию основного состояния Ni^{2+} т.е энергию термина 3F , принимаем за ноль расчета.
- Для конфигурации d^6 существуют термы 3F и 3P .
Относительная энергия их в параметрах Рака равна:
- ${}^3F - (3A - 15B)$
- ${}^3P - 3A$
- Находим разность между энергиями термов: ${}^3P - {}^3F = 3A - (3A - 15B) = 15B$.
- Энергии термов 3F и 3P откладываем на оси ординат диаграммы.
- По таблицам находим параметр Рака для свободного иона Ni^{2+} (он равен 1056).

- Вычисляем по уравнениям энергии компонент расщепления терма 3F : ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$, а также энергию ${}^3T_{1g}$ (3P) в поле лигандов.
- Так, $E(A_{2g}) = -12Dq$
- $E({}^3T_{2g}) = -2Dq$
- а энергии термов ${}^3T_{1g}$ (3F), ${}^3T_{1g}$ (3P) получаем как корни квадратного уравнения
- $E^2 - (6Dq + P)E + (6DqP - 16(Dq)^2) = 0$,
- где P – энергия терма 3P для свободного иона Ni^{2+} .
- Полученные значения энергий наносим на диаграмму и соединяем точки.

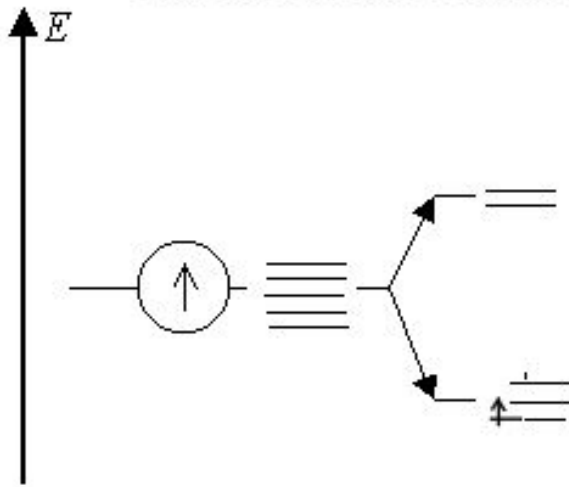
$E \cdot 10^3, \text{ cm}^{-1}$



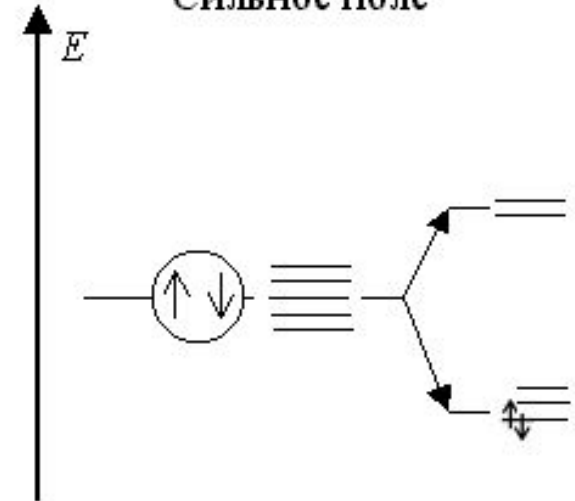
$Dq \cdot 10^2, \text{ cm}^{-1}$

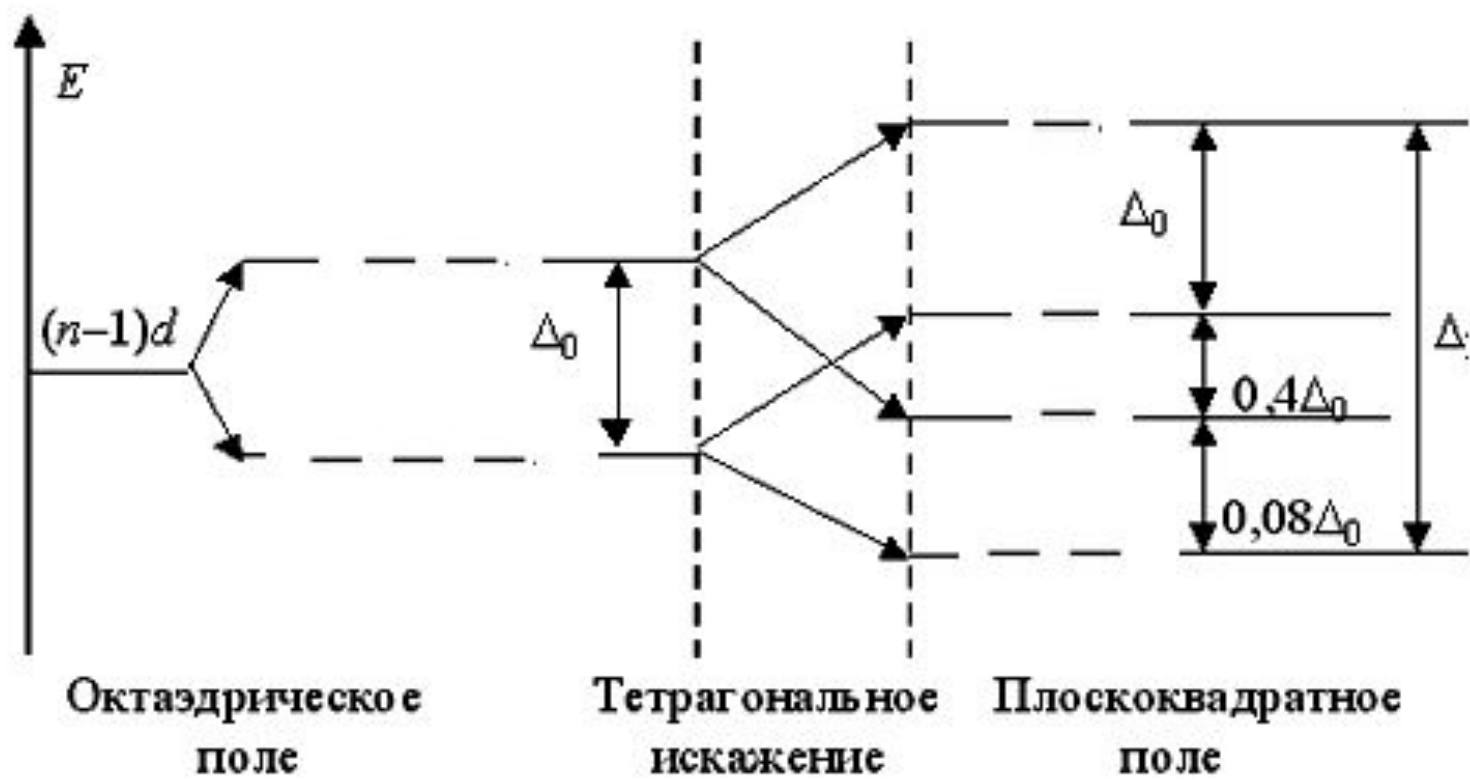
Эффект Яна-Тейлера

Сильное и слабое поле



Сильное поле





e_g $\uparrow\downarrow$ \uparrow

t_g $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

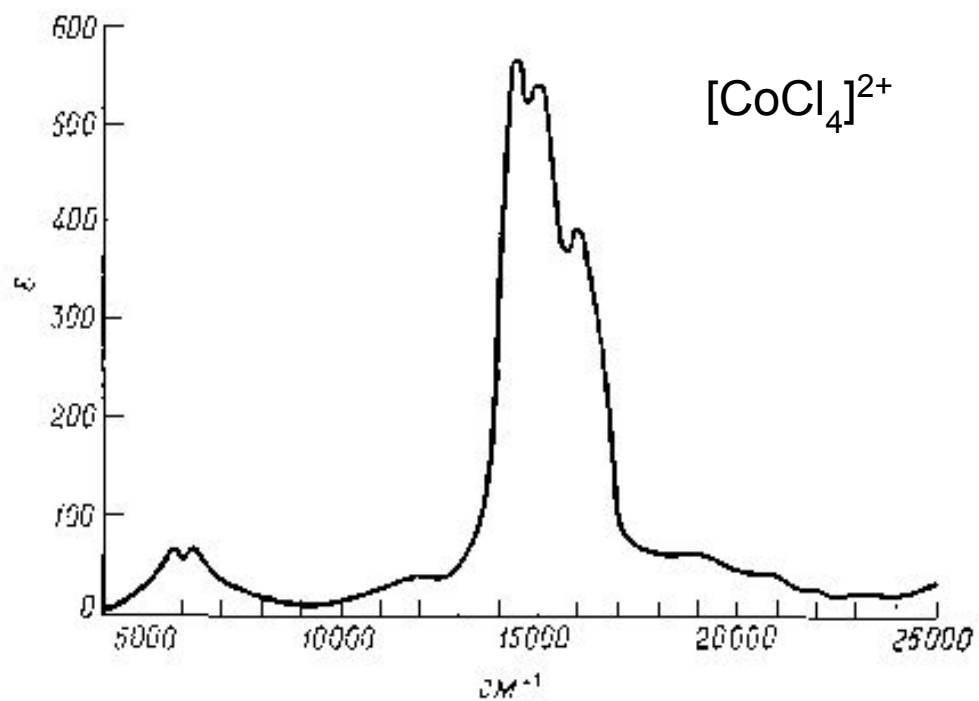
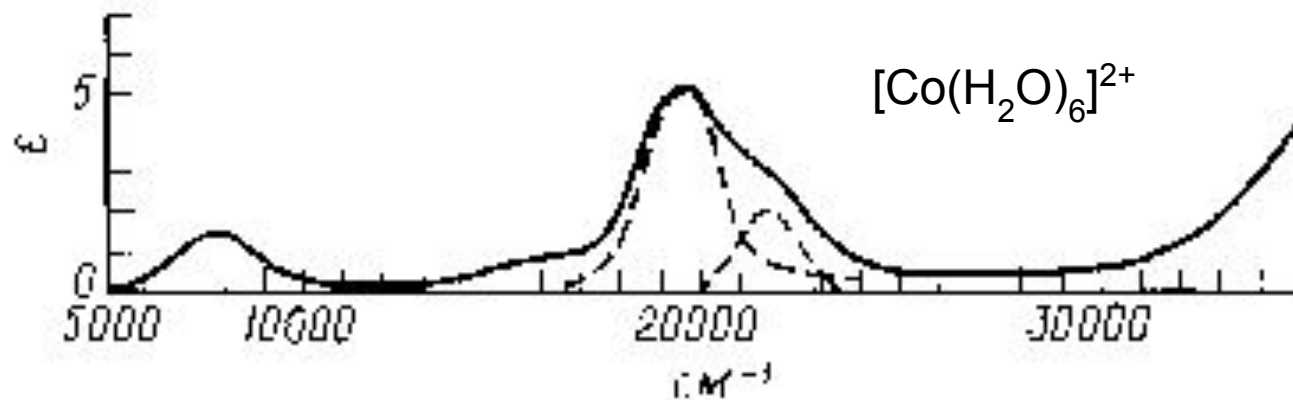


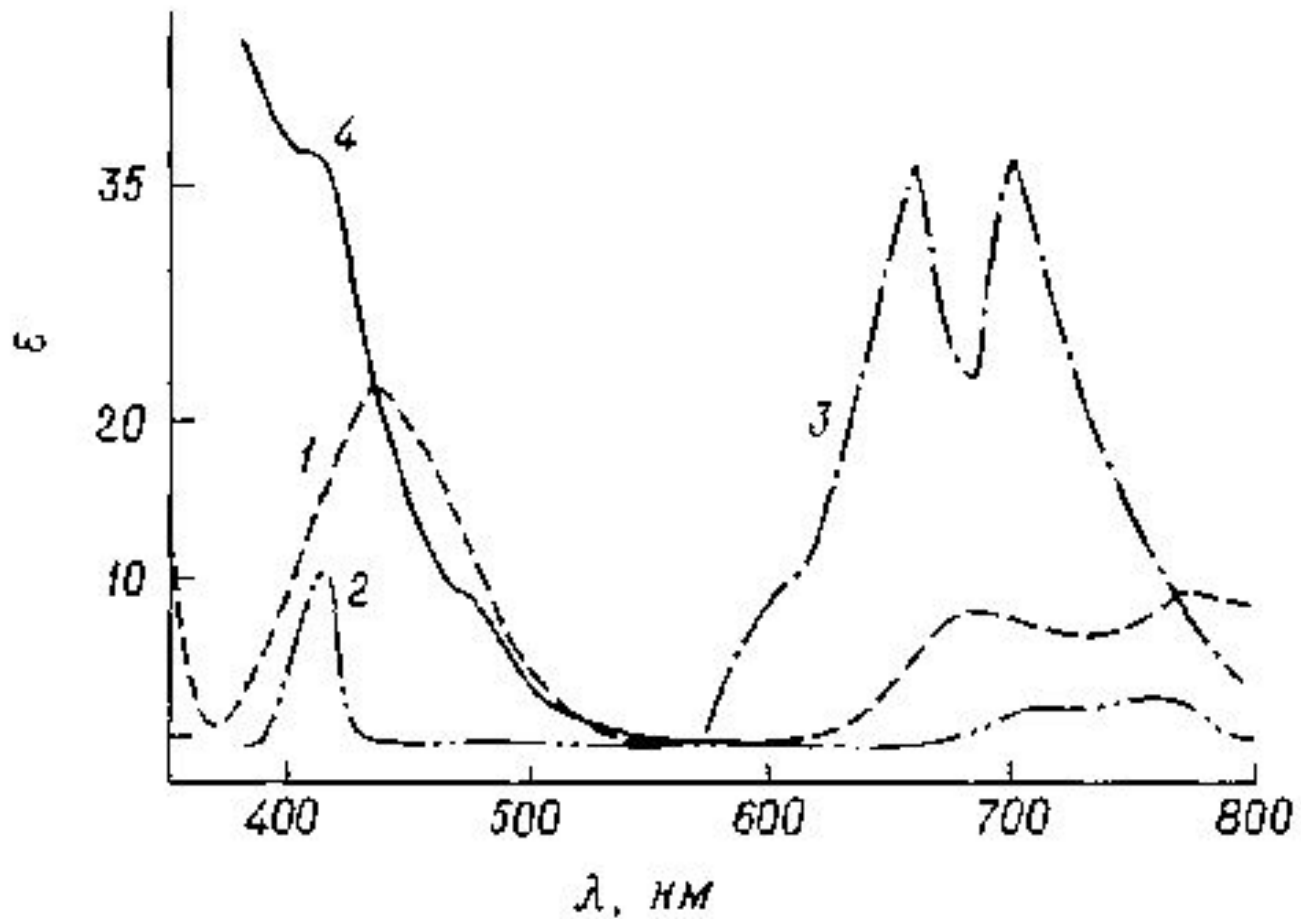
\uparrow b_{1g}

$\uparrow\downarrow$ a_{1g}

$\uparrow\downarrow$ b_{2g}

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ e_g





Комплексы никеля: 1 – D_{2d}, 2 – O_h, 3 – T_d, 4 – D_{4h}

Методы определения электрических дипольных моментов молекул

Диэлектрическая проницаемость и электрическая поляризация диэлектрика. Дипольный момент молекулы

Диэлектрики - вещества, которые не проводят электрического тока. Молекулы диэлектрика электрически нейтральны и содержат равное число положительных и отрицательных зарядов. Тем не менее, молекулы обладают электрическими свойствами. В первом приближении молекулу диэлектрика можно рассматривать как диполь, имеющий дипольный электрический момент:

$$\mu = q \cdot l$$

где q – абсолютная величина суммарного положительного, а также суммарного отрицательного зарядов, расположенных, соответственно, в центрах тяжести этих зарядов; l – вектор, направленный от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных (расстояние между этими центрами).

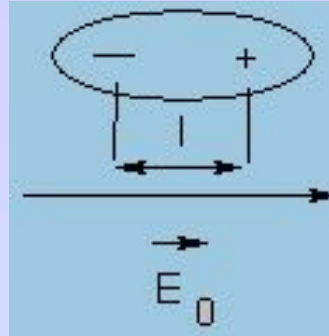
В СИ единицей величины электрического дипольного момента является Кл·м; внесистемная единица – дебай D ($1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

Различный характер распределения электрического заряда позволяет разделить все диэлектрики на два класса – ***неполярные и полярные***.

Диэлектрик называется ***неполярным***, если электроны атомов в его молекулах расположены симметрично относительно ядер (H_2 , O_2 , CCl_4 и др.). В таких молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают в отсутствие внешнего электрического поля ($l = 0$) и дипольный момент молекулы равен нулю.

Полярным диэлектриком называется такой диэлектрик, молекулы (атомы) которого имеют электроны, расположенные несимметрично относительно своих ядер (H_2O , HCl , NH_3 , CH_3Cl и др.). В таких молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, находясь, практически, на постоянном расстоянии l друг от друга. Молекулы полярных диэлектриков по своим электрическим свойствам подобны жестким диполям, у которых имеется постоянный дипольный момент: $\mu = \text{const}$.

Если неполярный диэлектрик поместить в электрическое поле конденсатора, то происходит деформация электронных оболочек в атомах (молекулах) и центры тяжести положительных и отрицательных зарядов смещаются друг относительно друга



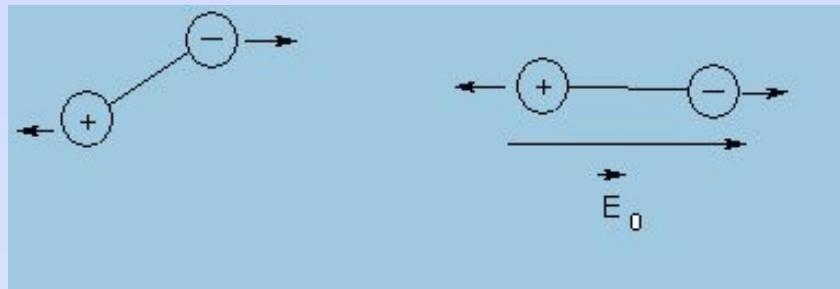
Деформация молекулы неполярного диэлектрика в электрическом поле E_0

В молекуле (атоме) диэлектрика возникает индуцированный (наведенный) дипольный электрический момент, пропорциональный напряженности E электрического поля:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

где α – коэффициент пропорциональности, называемый *поляризуемостью* молекулы. Он является мерой мобильности зарядов в молекуле и характеризует их относительное смещение под действием электрического поля.

В полярных диэлектриках молекулы представляют собой электрические диполи, которые в отсутствие электрического поля ориентированы хаотически (суммарный дипольный момент всех молекул равен нулю), но под действием поля эти диполи ориентируются вдоль него. Помимо ориентации диполей вдоль электрического поля происходит деформация молекул, и в них создается некоторый индуцированный дипольный момент.



Ориентация молекулы полярного диэлектрика в электрическом поле

Заполнение пространства между пластинами конденсатора диэлектриком приводит к уменьшению напряженности поля в ϵ раз.

$$\epsilon_s = E_0/E$$

где E_0 – напряженность поля в вакууме; $E_0 = 4\pi q$ (q – поверхностная плотность зарядов на пластинах конденсатора).

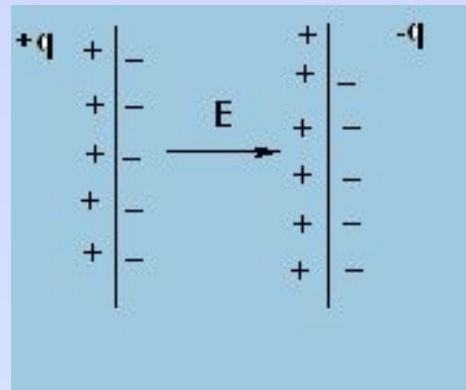
E – напряженность поля конденсатора с диэлектриком.

ϵ_s – *статическая диэлектрическая проницаемость*, которая показывает во сколько раз в данной среде сила взаимодействия между зарядами уменьшается по сравнению с вакуумом. Величину статической диэлектрической проницаемости определяют путем измерения емкости:

$$\epsilon_s = C/C_0$$

где C_0 и C – емкости конденсатора в вакууме и с диэлектриком соответственно

Уменьшение напряженности электрического поля в конденсаторе вызвано поляризацией диэлектрика, т.е. накоплением отрицательных зарядов вблизи положительно заряженной пластины и положительных зарядов вблизи отрицательной пластины конденсатора, что приводит к уменьшению первоначальных зарядов q . В объеме диэлектрика индуцированные заряды компенсируются.



Макроскопическое описание изменения разности потенциалов при введении диэлектрика между пластинами плоскопараллельного конденсатора

Смещение зарядов под действием поля называется *электрической поляризацией вещества* P . Если в единице объема (1см^3) содержится n молекул, обладающих индуцированным дипольным моментом, то поляризация P будет равна

$$P = n \vec{\mu}$$

Связь статической диэлектрической проницаемости с поляризуемостью молекулы и числом молекул в единице объема, т.е. плотностью вещества выражается формулой Клаузиуса-Моссотти:

$$P = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} N \pi \alpha$$

где P – молярная поляризация;

N – число Авагадро,

M – молекулярный вес

d – плотность вещества

Формула Клаузиуса-Моссотти строго применима только к неполярным газам. Она также может быть приближенно справедлива для полярных газов при низких давлениях, и для неполярных жидкостей если пренебречь короткодействующим взаимодействием между молекулами. Она не применима для полярных жидкостей, когда взаимодействием дипольных молекул на близких расстояниях создают значительные внутренние поля.

Основные виды поляризации диэлектрика

Молекулярная поляризация P может быть представлена в виде суммы *электронной* P_e , *атомной* P_a и *ориентационной* P_{op} *поляризаций*

$$P = P_e + P_a + P_{op}$$

Каждый из указанных видов поляризации характеризуется определенным типом смещения зарядов частиц диэлектрика под действием приложенного поля.

Сумма электронной P_e и атомной P_a поляризаций называется *деформационной поляризацией* P_δ .

Электронная поляризация характеризуется упругим смещением электронных орбиталей относительно ядра при воздействии на атом (молекулу) электрического поля определенной напряженности. Она имеет место во всех атомах или молекулах как полярных, так и неполярных диэлектриков, независимо от возможности возникновения в диэлектрике других видов поляризации.

$$P_{\text{э}} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{\text{э}}$$

Время установления электронной поляризуемости в молекуле под действием электрического поля сравнимо с периодом световых колебаний ($10^{-14} - 10^{-16}$ сек). Поэтому к неполярным диэлектрикам, молекулы которых в электрическом поле обладают только электронной поляризуемостью, применяют соотношение

$$n^2 = \epsilon_s$$

где n – показатель преломления

Подставляя в формулу Клаузиуса-Моссотти вместо статической диэлектрической проницаемости значение квадрата показателя преломления, определенного при бесконечной длине волны, получаем формулу Лорентца-Лоренца, описывающую оптическое поведение вещества

$$\frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{\text{э}} = R_{\infty}$$

где R_{∞} - молекулярная рефракция

Атомная поляризация – вид поляризации, когда в электрическом поле смещаются не только электронные облака, но и сами ядра атомов.

$$P_a = \frac{4}{3} \pi N \alpha_a$$

Время установления атомной поляризуемости α_a совпадает с периодом колебаний в инфракрасной области спектра. Причиной этого является то, что колебания атомных ядер из-за их малой частоты не могут быть возбуждены видимым светом, а возбуждаются только инфракрасным.

Атомная поляризация P_a достаточно мала по сравнению с электронной поляризацией P_ϵ , составляет примерно 10% от последней.

Сумма электронной и атомной поляризаций представляет собой деформационную поляризацию характеризующую упругое смещение, как электронных облаков, так и ядер атомов в молекуле при воздействии электрического поля.

$$P_d = P_a + P_\epsilon = \frac{4}{3} \pi N \alpha_a + \frac{4}{3} \pi N \alpha_\epsilon$$

В случае полярных молекул наряду с деформационной поляризуемостью существует еще один вид поляризуемости, вызванной ориентацией постоянных диполей в электрическом поле. Этот вид поляризуемости называют **ориентационной поляризуемостью**, а соответствующую ей поляризацию – **ориентационной поляризацией** $P_{ор}$. Процесс установления ориентационной поляризации протекает еще более медленнее, чем атомной и соответствует периоду радиоволн.

Связь между постоянным дипольным моментом μ_0 и ориентационной поляризуемостью $\alpha_{ор}$ полярной молекулы может быть выражена соотношением

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

$$P_{ор} = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

Общим выражением для поляризуемости молекул является соотношение:

$$\alpha = \alpha_{\text{э}} + \alpha_{\text{а}} + \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

Подставляя значение общей поляризуемости молекул в уравнение Клаузиуса-Моссотти, получим формулу Дебая, устанавливающую зависимость диэлектрической проницаемости полярных диэлектриков не только от поляризуемости молекул, но и от величины постоянного дипольного момента и ориентации его в электрическом поле:

$$P_{\text{мол}} = P_{\text{д}} + P_{\text{ор}} = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_{\text{д}} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

На формулу Дебая распространяются все ограничения, присущие уравнению Клаузиуса-Моссотти, т.е. она применима к полярным газам при очень низких давлениях, а также к предельно разбавленным растворам полярных веществ в неполярных растворителях. Она неприменима к полярным жидкостям, так как не учитывает внутреннее поле, создаваемое в жидком полярном диэлектрике.

Определение дипольных моментов в разбавленных растворах вторым методом Дебая)

Основные допущения данного метода:

а) В предельно разбавленных растворах молекулы полярного вещества должны вести себя также как и в парообразном состоянии, и должны свободно ориентироваться в приложенном поле.

б) Метод основан на том, что общая поляризация обладает свойством аддитивности:

$$P_{\text{р-ра}} = P_{\text{р-ля}} N_{\text{р-ля}} + P_{\text{в-ва}} N_{\text{в-ва}}$$

где $P_{\text{р-ра}}$, $P_{\text{р-ля}}$, $P_{\text{в-ва}}$ - молярные поляризации раствора, растворителя и растворенного вещества соответственно;

$N_{\text{р-ля}}$, $N_{\text{в-ва}}$ - мольные доли растворителя и растворенного вещества.

$$N_{\text{р-ля}} = \frac{N_{\text{р-ля}}}{N_{\text{р-ля}} + N_{\text{в-ва}}} \quad N_{\text{в-ва}} = \frac{N_{\text{в-ва}}}{N_{\text{р-ля}} + N_{\text{в-ва}}}$$

Исходя из уравнения Клаузиуса-Моссотти поляризации растворителя и растворенного вещества равны:

$$P_{\text{р-ля}} = \frac{\epsilon_{\text{р-ля}} - 1}{\epsilon_{\text{р-ля}} + 2} \frac{M_{\text{р-ля}}}{d_{\text{р-ля}}} \quad P_{\text{в-ва}} = \frac{\epsilon_{\text{в-ва}} - 1}{\epsilon_{\text{в-ва}} + 2} \frac{M_{\text{в-ва}}}{d_{\text{в-ва}}}$$

Следовательно, молярная поляризация раствора равна следующему выражению:

$$P_{\text{р-ра}} = P_{\text{р-ля}} N_{\text{р-ля}} + P_{\text{в-ва}} N_{\text{в-ва}} = \frac{\epsilon_{\text{р-ра}} - 1}{\epsilon_{\text{р-ра}} + 2} \frac{M_{\text{р-ля}} N_{\text{р-ля}} + M_{\text{в-ва}} N_{\text{в-ва}}}{d_{\text{р-ра}}}$$

где $M_{\text{р-ля}}$, $M_{\text{в-ва}}$ – молекулярные веса растворителя и растворенного вещества,

$d_{\text{р-ра}}$ – плотность раствора

$$P_{\text{в-ва}} = \frac{P_{\text{р-ра}} - P_{\text{р-ля}} N_{\text{р-ля}}}{N_{\text{в-ва}}} = \left[\frac{\epsilon_{\text{р-ра}} - 1}{\epsilon_{\text{р-ра}} + 2} \frac{M_{\text{р-ля}} N_{\text{р-ля}} + M_{\text{в-ва}} N_{\text{в-ва}}}{d_{\text{р-ра}}} - \frac{\epsilon_{\text{р-ля}} - 1}{\epsilon_{\text{р-ля}} + 2} \frac{M_{\text{р-ля}} N_{\text{р-ля}}}{d_{\text{р-ля}}} \right] \frac{1}{N_{\text{в-ва}}}$$

Зная величину $P_{B-Ba\infty}$ можно определить значение ориентационной поляризации растворенного вещества

$$P_{\infty}^{op} = P_{B-Ba\infty} - P_{\text{Э}} - P_A = P_{B-Ba\infty} - P_D = P_{B-Ba\infty} - 1,1R_D$$

$$P_{\text{Э}} = R, \quad P_A = 0,1R$$

$$P_{op} = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu_0^2}{3KT} = P_{B-Ba} - 1,1R_D$$

$$\mu_0 = 0,221 \sqrt{P_{B-Ba\infty} - 1,1R} \quad [D]$$

Экстраполяция поляризации P_{B-Ba} к бесконечному разбавлению не является точной вследствие криволинейности $P_{B-Ba} = f(N_{B-Ba})$. Поэтому для уменьшения ошибок был предложен ряд экстраполяционных формул, среди которых наиболее применяемым являются формулы предложенные Гедестрандом.

Определение дипольного момента молекулы методом Гедестранда

В данном методе вместо поляризации растворенного вещества к нулевой концентрации экстраполируют ($N_{\text{в-ва}} \rightarrow 0$) диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{\text{р-ра}}$) и плотность ($d_{\text{р-ра}}$) растворов, которые в большинстве случаев являются линейными функциями концентрации в мольных долях растворенного вещества:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{р-ля}} (1 + \alpha N_{\text{в-ва}})$$

$$d = d_{\text{р-ля}} (1 + \beta N_{\text{в-ва}})$$

где $\epsilon_{\text{р-ля}}$, $d_{\text{р-ля}}$ – диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя;
 α , β – коэффициенты, характеризующих наклон кривых, полученных из зависимости ϵ и d от мольной доли растворенного вещества.

Коэффициенты α и β из данных для нескольких растворов проводят методом наименьших квадратов.

Из этих соотношений Гедестранд получил следующее уравнение для поляризации растворенного вещества при бесконечном растворении

$$P_{\text{в-ва}\infty} = \frac{\epsilon_{\text{р-ля}} - 1}{\epsilon_{\text{р-ля}} + 2} \frac{M_{\text{в-ва}}}{d_{\text{р-ля}}} + \frac{M_{\text{р-ля}}}{d_{\text{р-ля}}} \left[\frac{3\alpha\epsilon_{\text{р-ля}} - \beta(\epsilon_{\text{р-ля}} - 1)(\epsilon_{\text{р-ля}} + 2)}{(\epsilon_{\text{р-ля}} + 2)^2} \right]$$

Уравнение Гедестранда неприменимо, если нет линейной зависимости диэлектрической проницаемости и плотности растворенного вещества, что часто наблюдается в концентрированных растворах.