
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 16. Электронная спектроскопия

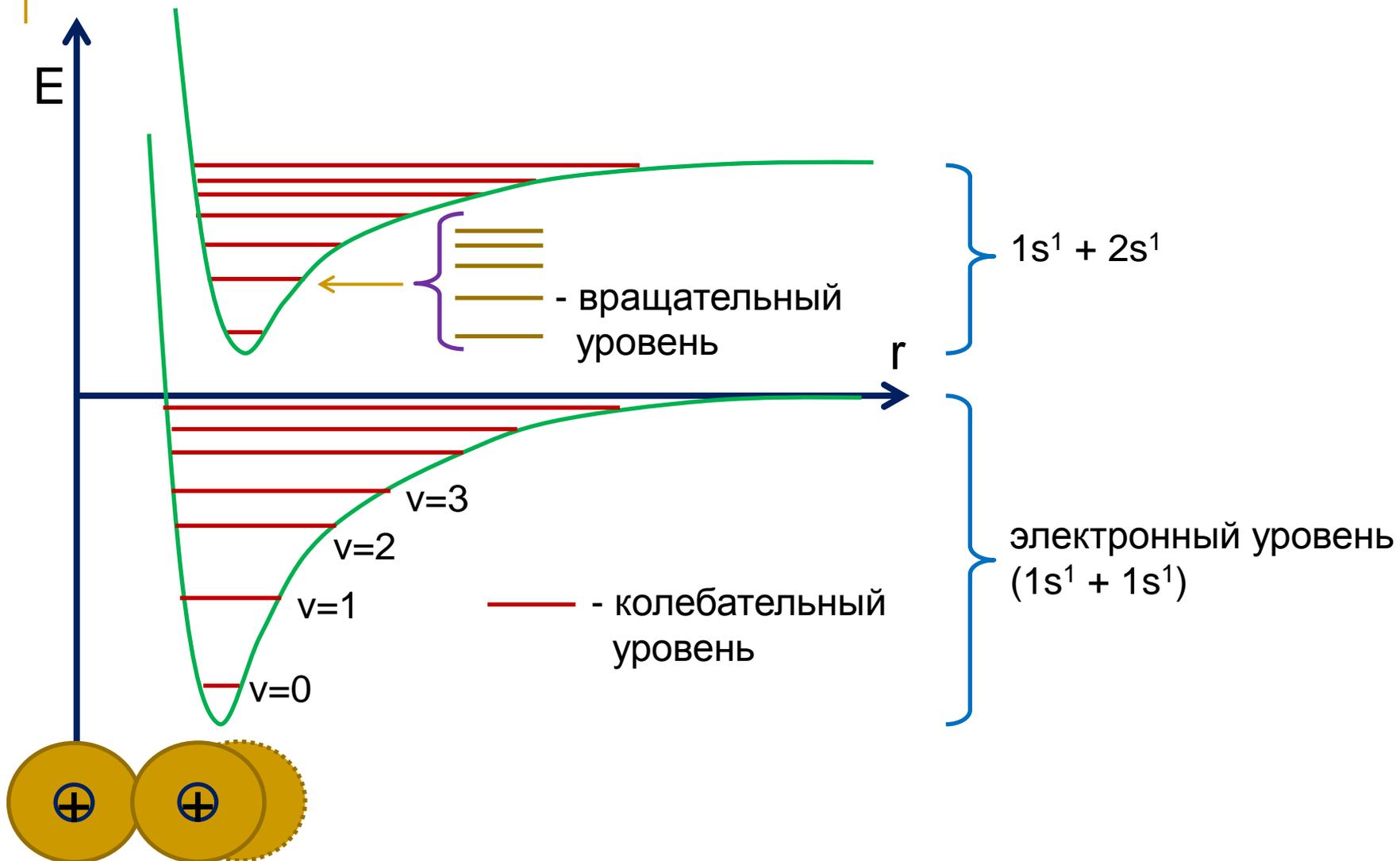
Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

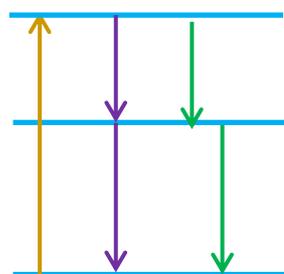
1. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980. 272 с.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х частях. М.: Мир, 1987.
3. Рао Ч.Н. Электронные спектры в химии. М.: Мир, 1964. 264 с.
4. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир. 1992. 300 с.
5. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высшая школа. 1984. 336 с.
6. Пентин Ю.А. , Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии
7. Никольский А.Б. Физические методы исследования неорганических веществ

Примечание: см. также общую литературу по ФМИ

Энергетические уровни двухатомной молекулы



Виды молекулярной спектроскопии



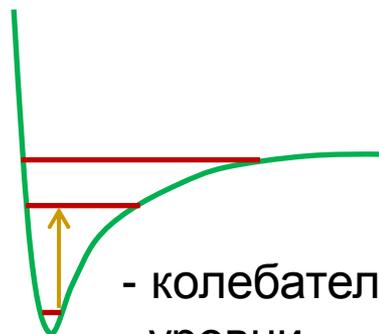
1 2 3

1- ЭП

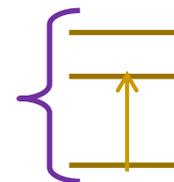
2 – Флуоресценция

3 - Фосфоресценция

- электронные уровни



- колебательные уровни



- вращательные уровни

Электронная спектроскопия

Колебательная спектроскопия (ИКС, СКР)

Микроволновая (вращательная) спектроскопия

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$

ν – частота электромагнитного излучения (Гц, с^{-1})

λ – длина волны электромагнитного излучения (нм)

ω ($\bar{\nu}$) – волновое число (см^{-1})

$$E_{n,n+1}^{\text{эл}} \sim 0,1-10^4 \text{эВ} = 10-10^6 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{v,v+1}^{\text{кол}} \sim 10^{-3}-10^{-1} \text{эВ} = 0.1-10 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{j,j+1}^{\text{вр}} \sim 10^{-5}-10^{-3} \text{эВ} = 10^{-3}-0.1 \text{ кДж/моль}$$

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = e^{\left(-\frac{\Delta E_{i,i+1}}{kT}\right)}$$

Схема эксперимента (ЭСП поглощения)

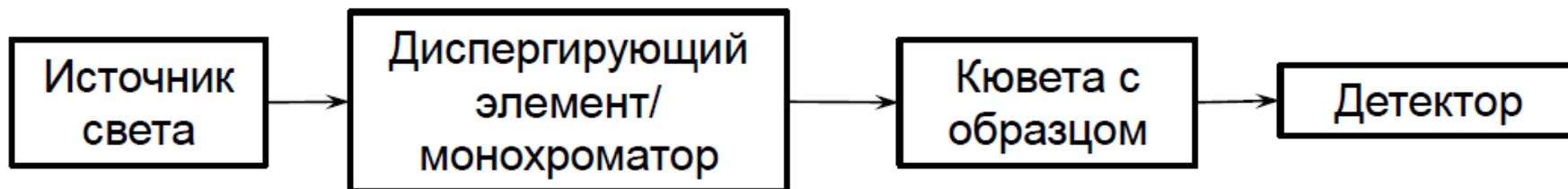
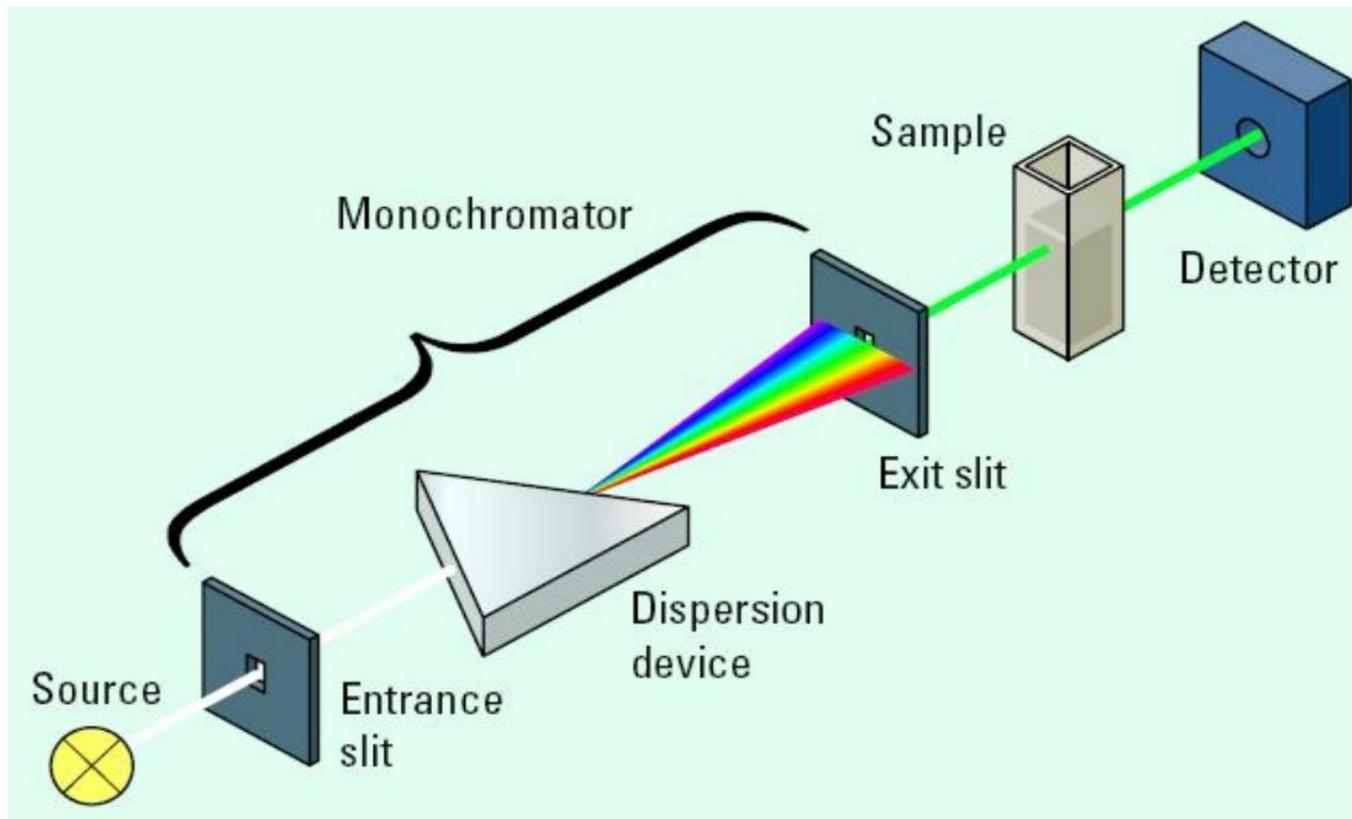
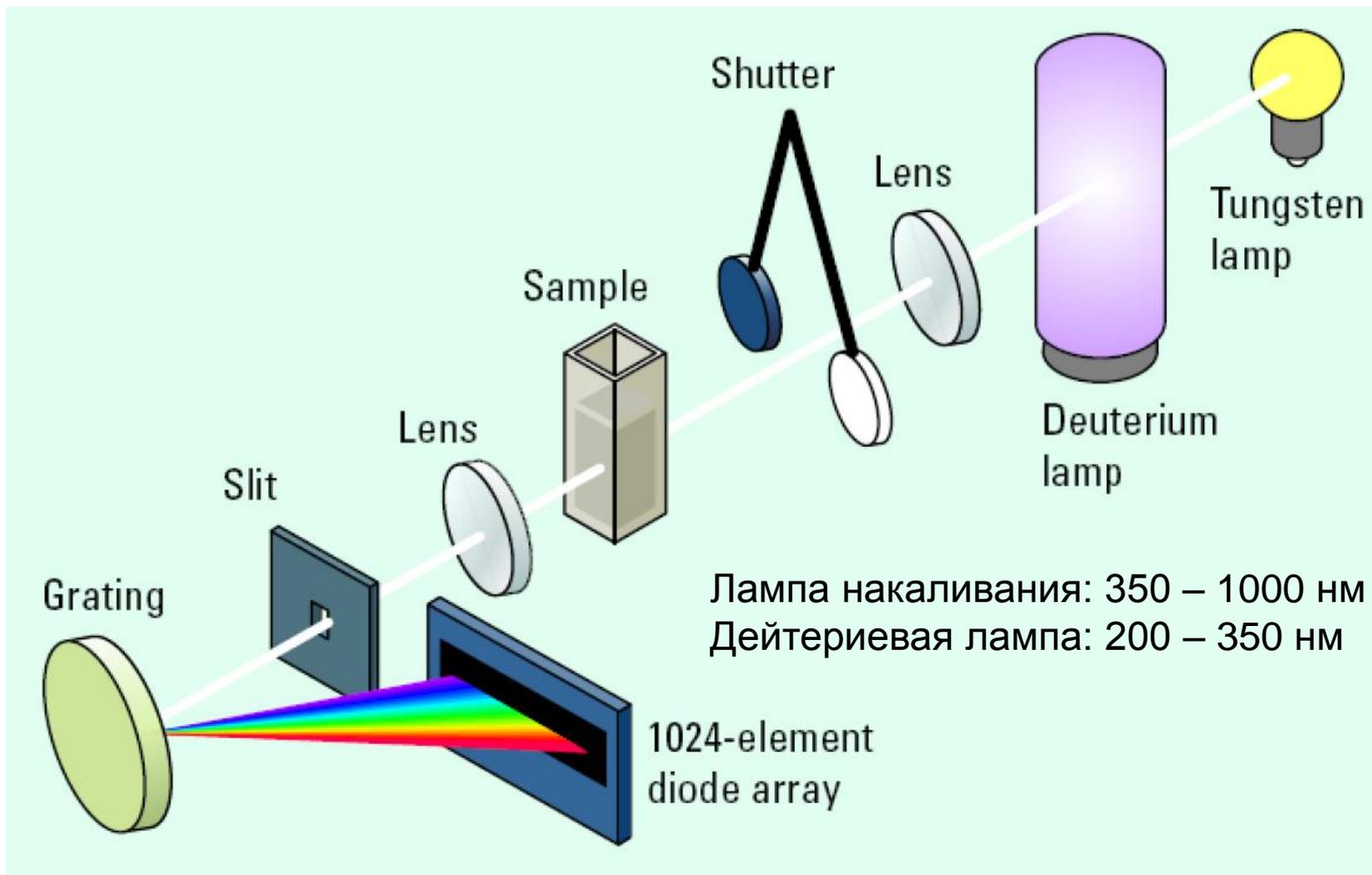
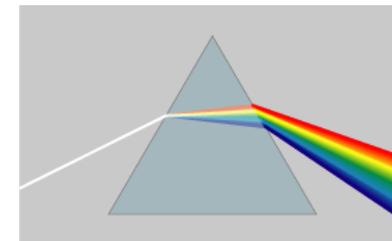


Схема эксперимента (ЭСП поглощения)



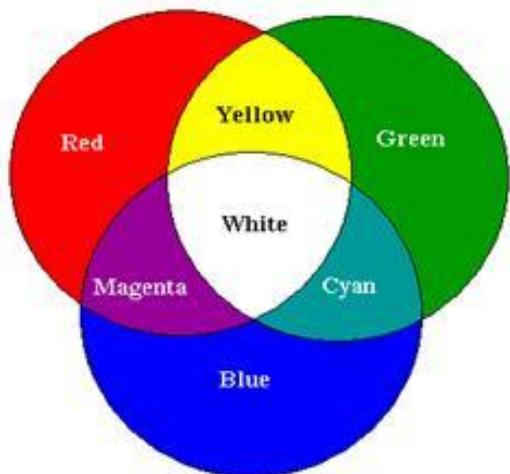
Области электромагнитного излучения (УФ и видимый диапазоны)



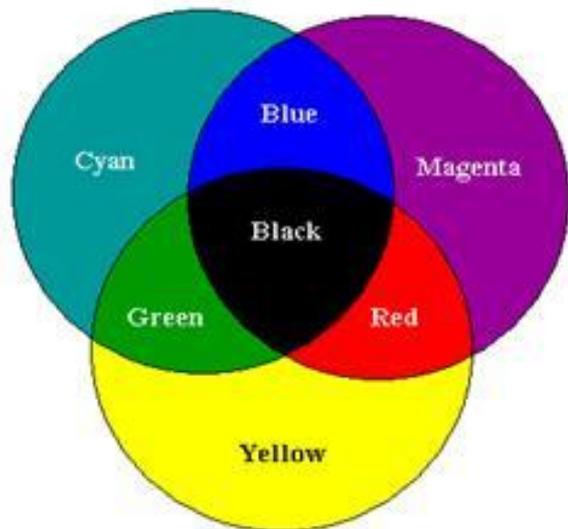
Цвет	Диапазон длин волн, нм	Диапазон частот, ТГц	Диапазон энергии фотонов, эВ
ИК (бл. ИК)	740-10 ⁶ (1000)		
Красный	625—740	480—405	1,68—1,98
Оранжевый	590—625	510—480	1,98—2,10
Жёлтый	565—590	530—510	2,10—2,19
Зелёный	500—565	600—530	2,19—2,48
Голубой	485—500	620—600	2,48—2,56
Синий	440—485	680—620	2,56—2,82
Фиолетовый	380—440	790—680	2,82—3,26
УФ	1-400		

Каждый
Охотник
Желает
Знать
Где
Сидит
Фазан

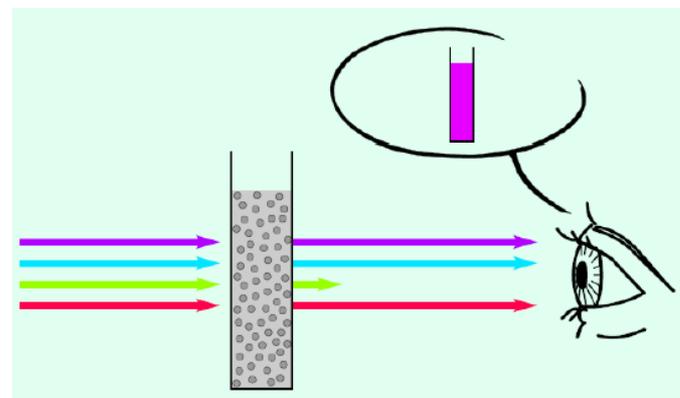
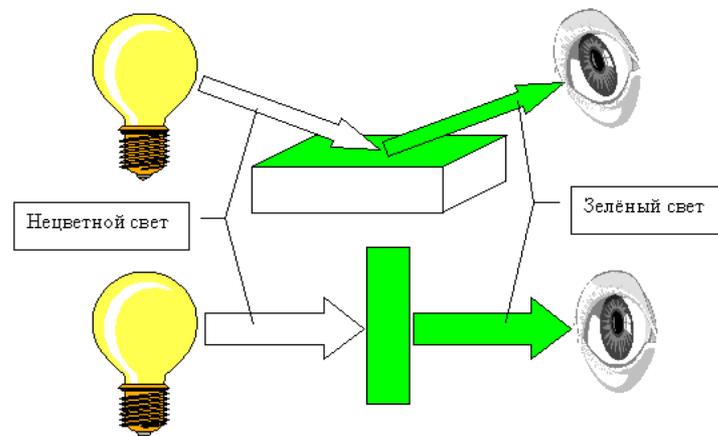
Формирование цвета объекта



Аддитивное
смешение цветов



Субтрактивное
смешение цветов

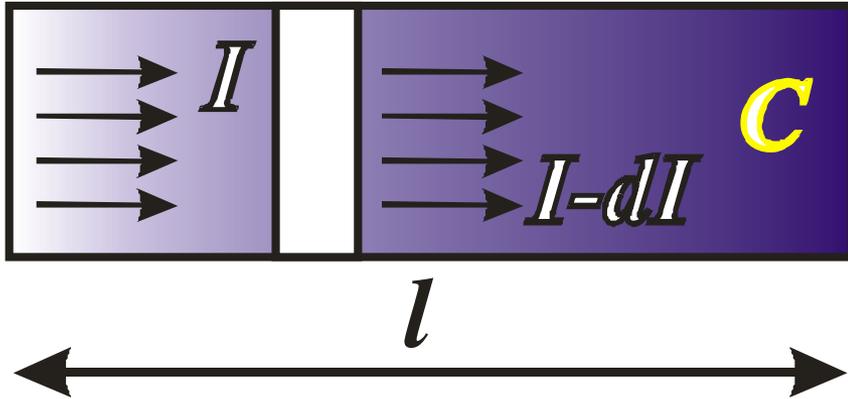


Формирование цвета объекта

λ , нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-жёлтый
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синевато-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Желтовато-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синевато-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

Закон Бугера-Ламберта-Бера

$$dI \quad dI \sim -ICdl$$



$$D = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

$$D = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i \quad \text{Правило аддитивности}$$

D – оптическая плотность

I, I_0 – интенсивность излучения

ε – коэффициент экстинкции

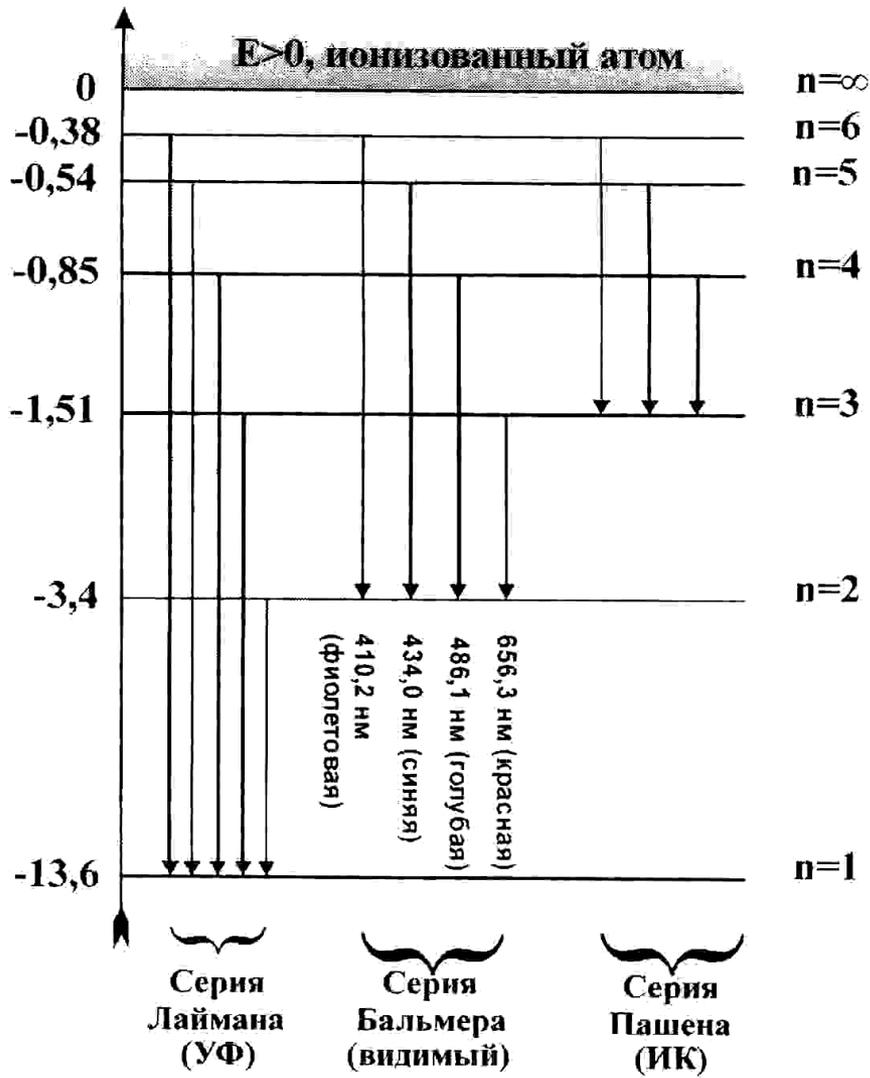
C – концентрация

l – длина кюветы

ТОЛЬКО ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ!!!

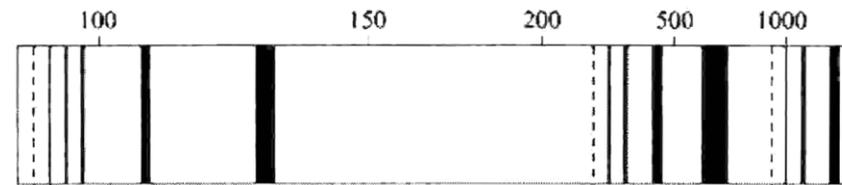
Объекты исследования (атомы)

Энергия взаимодействия протона и электрона, эВ



Энергетическая диаграмма и схема переходов атома водорода

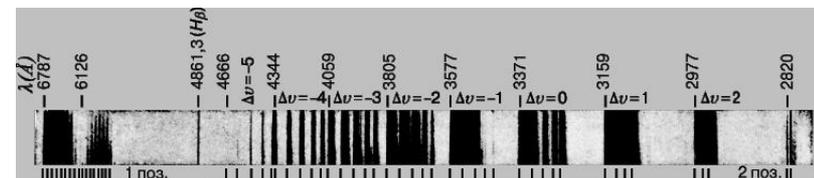
$$\Delta E_{m \rightarrow n} = RZ^2 \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$



Серия Лаймана

Серия Бальмера

Серия Пашена



Базовые понятия

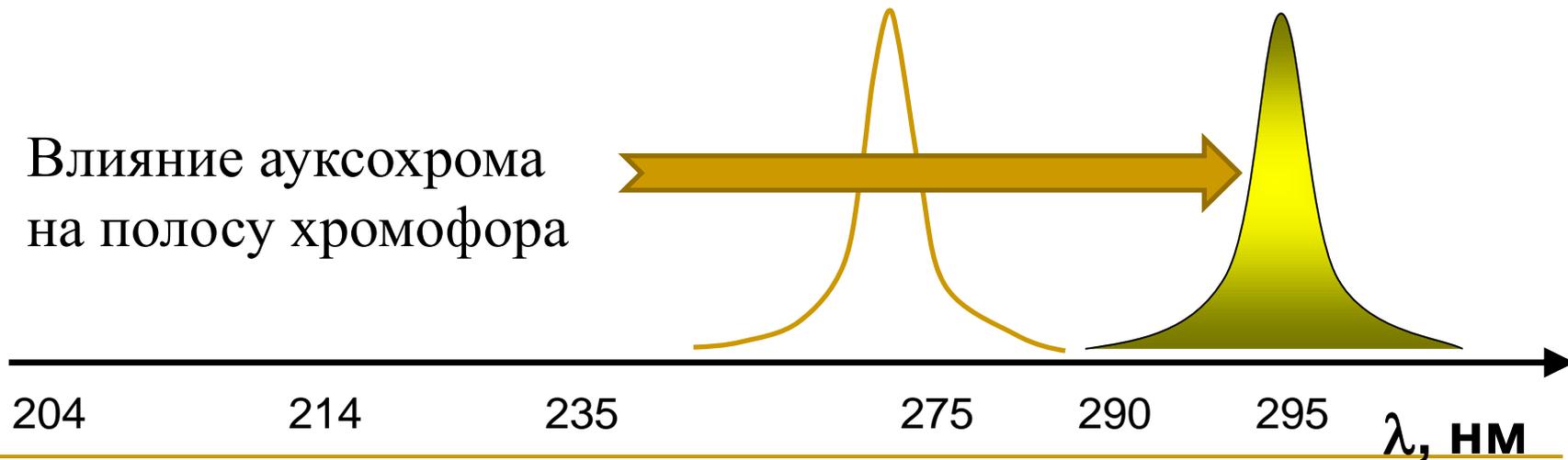
Ауксохромы



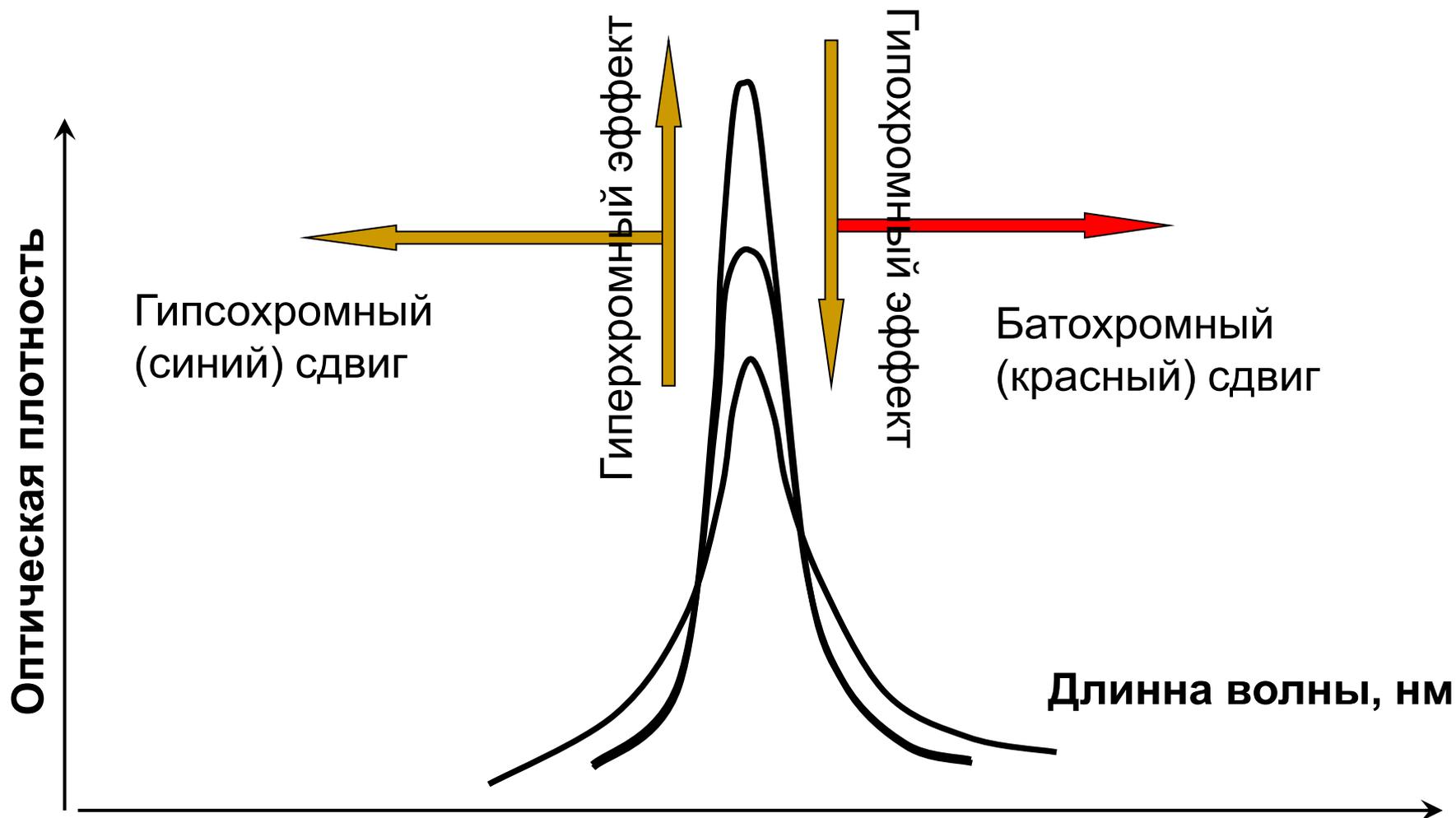
Хромофоры



Влияние ауксохрома на полосу хромофора



Базовые понятия



Общая характеристика переходов

Правила отбора

Квант света поглощается, если он вызывает изменение электрического или магнитного дипольного момента

Запрет по четности (правило Лапорта): переходы между состояниями с одинаковой четностью запрещены (d-d, f-f)

Запрет по мультиплетности: переходы между состояниями с разной мультиплетностью запрещены

Запрет по симметрии: переходы между состояниями с одинаковой симметрией по отношению к центру инверсии запрещены ($g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$), однако ввиду наличия колебаний атомов в частице это ограничение частично может сниматься

Принцип Франка-Кондона

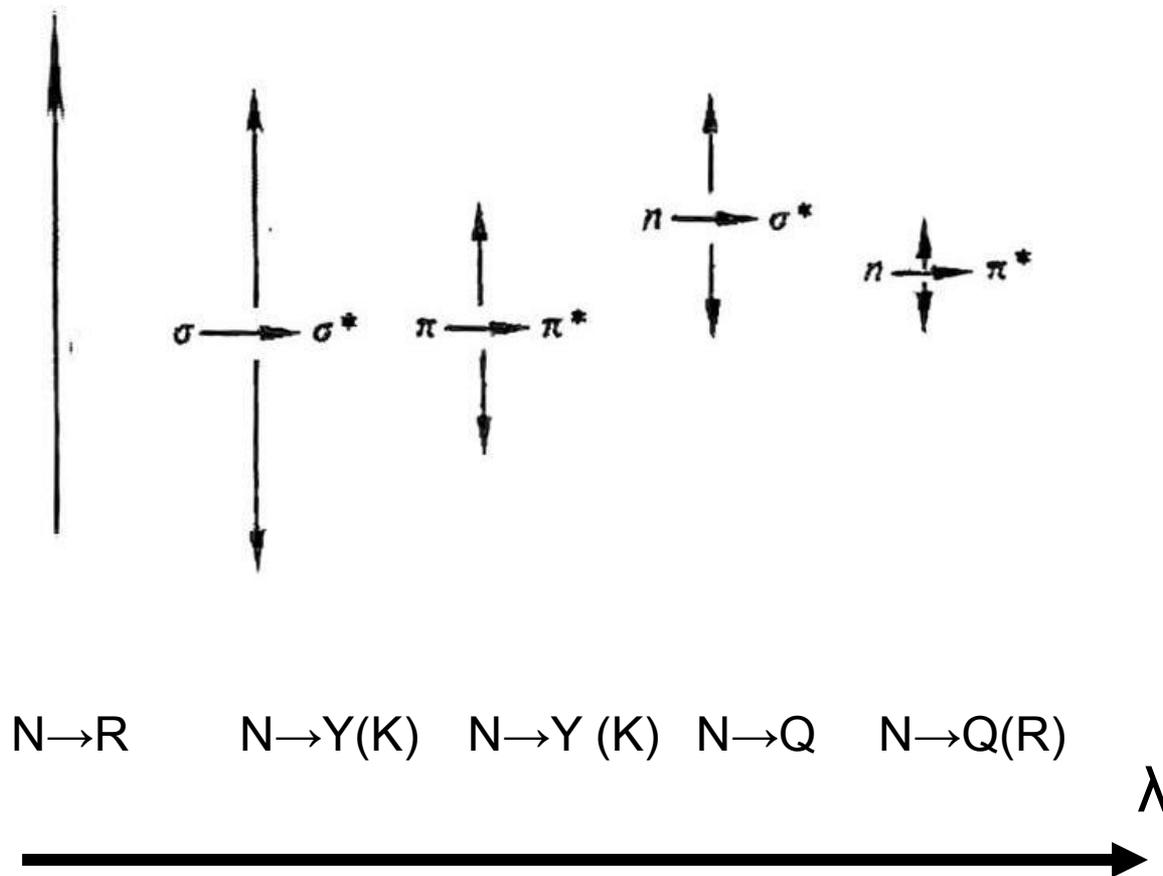
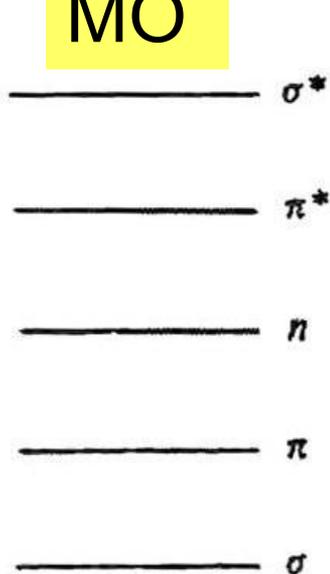
Среднее время электронного перехода – 10^{-15} с, т.е. за это время атомы в молекуле (ядра) не успевают изменить своё положение

Особых ограничений на колебательные переходы в рамках электронного перехода нет, т.е. линия э.п. Может иметь тонкую колебательную структуру

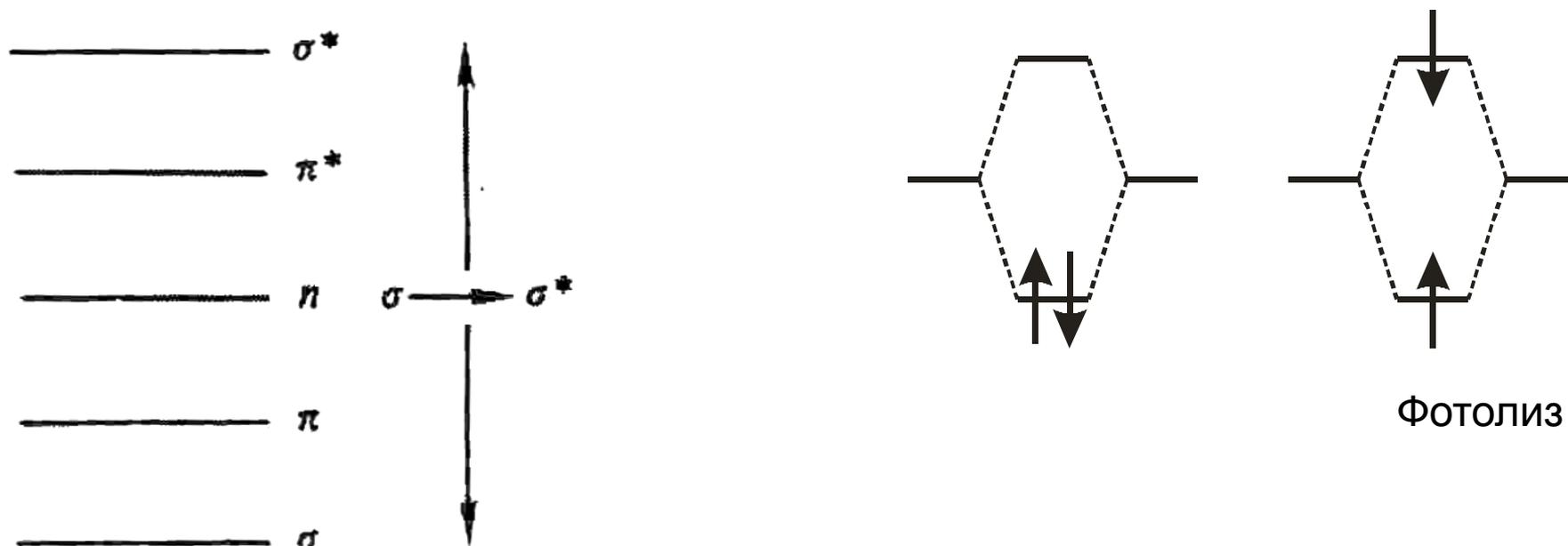
Объекты исследования (типы переходов)

Метод молекулярных орбиталей

МО



Объекты исследования (многоатомные молекулы)



Соединение	Энергия перехода кДж/моль	λ нм
H_2	1090	110
CH_4	1000	120
C_2H_6	890	135

Объекты исследования (органические соединения)

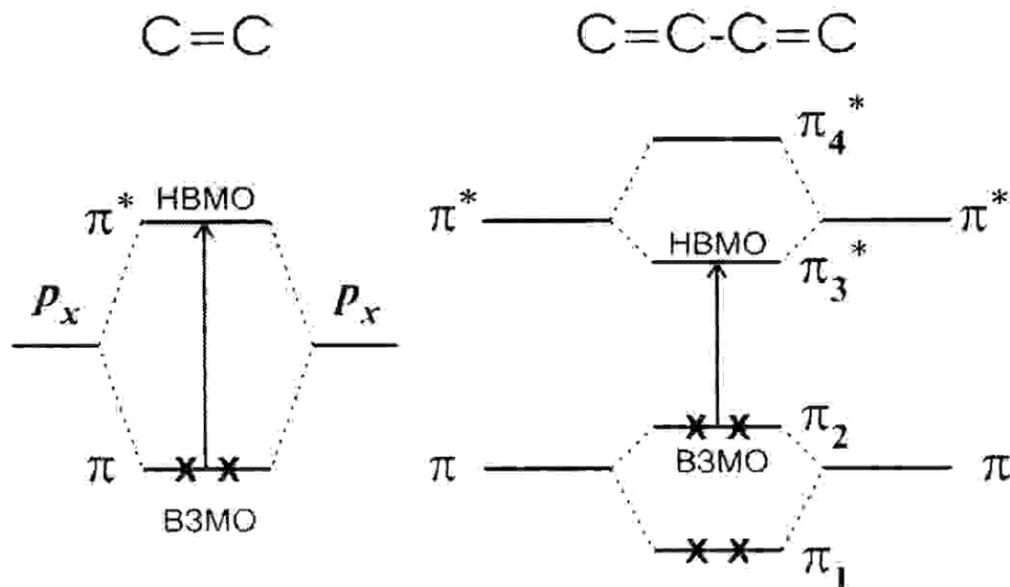
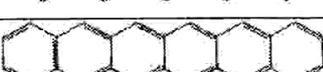


Схема энергетических уровней этилена и бутадиена

Соединение	Тип перехода	λ (нм)
$CH_2=CH_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5
$CH_2=CH-CH=CH_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	217

Объекты исследования (органические соединения)

Энергии возбуждения и длинноволновые полосы поглощения
ароматических углеводородов

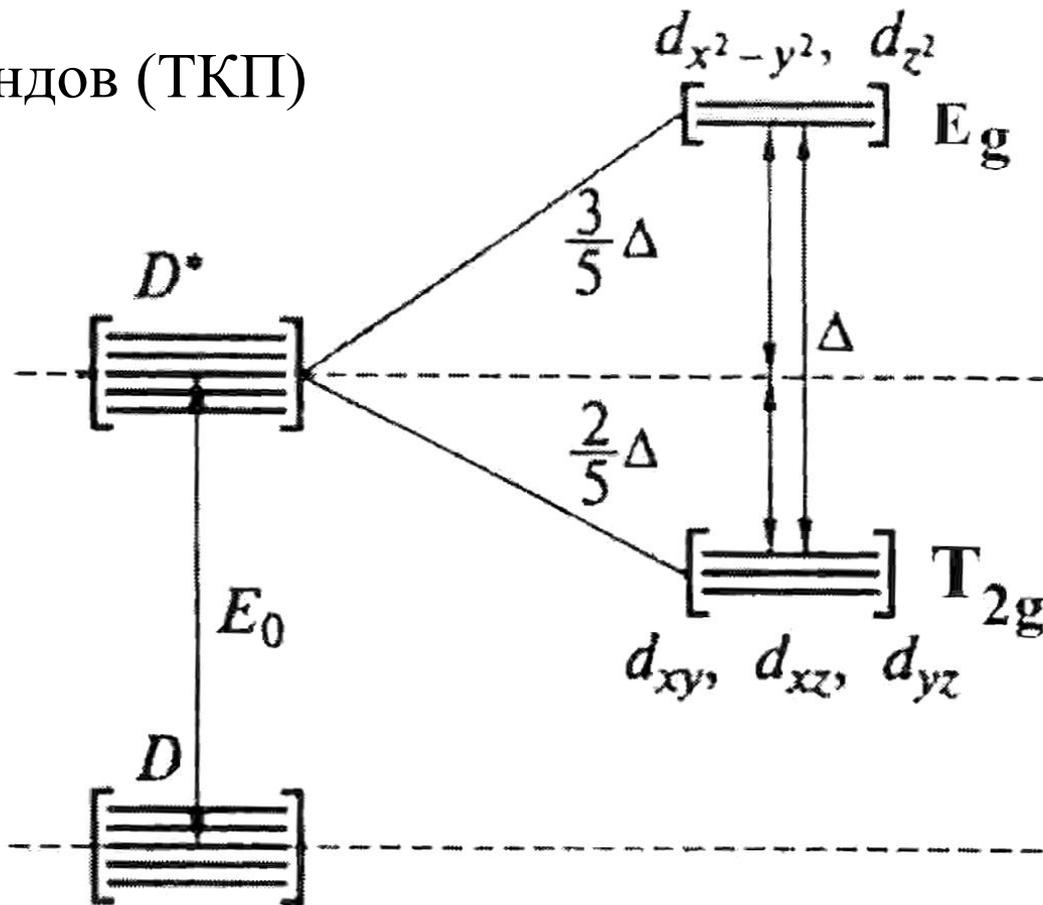
Соединение	ΔE , кДж/ моль	λ_{max} нм	Цвет
Бензол 	471	255	Бесцветный
Нафталин 	383	275	То же
Антрацен 	324	370	То же
Тетрацен 	261	460	Жёлтый
Пентацен 	207	580	Синий
Гексацен 	173	693	Голубой

Объекты исследования (органические соединения)

Соединение	Тип перехода	λ (нм)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5
CH_3-NH_2	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	170
CH_3-NH_2	$n \rightarrow \sigma^*$	215
CH_3-COH	$n \rightarrow \pi^*$	289
CH_3-OH	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
CH_3-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177
CHCl_3	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
CHCl_3	$n \rightarrow \sigma^*$	173

Объекты исследования (неорганические соединения)

Теория поля лигандов (ТКП)



Расщепление основного состояния иона Ti^{3+} (d^1) в поле лигандов октаэдрического комплекса

Объекты исследования (неорганические соединения)

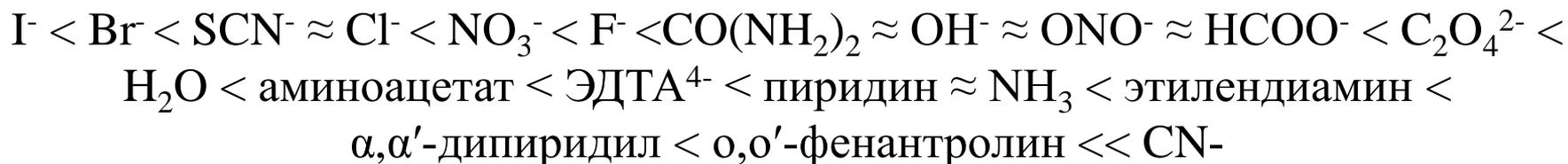
Зависимость Δ :

Заряд ядра

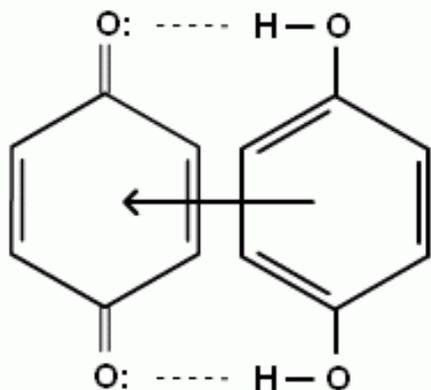
Степень окисления

Δ

Спектрохимический ряд лигандов:

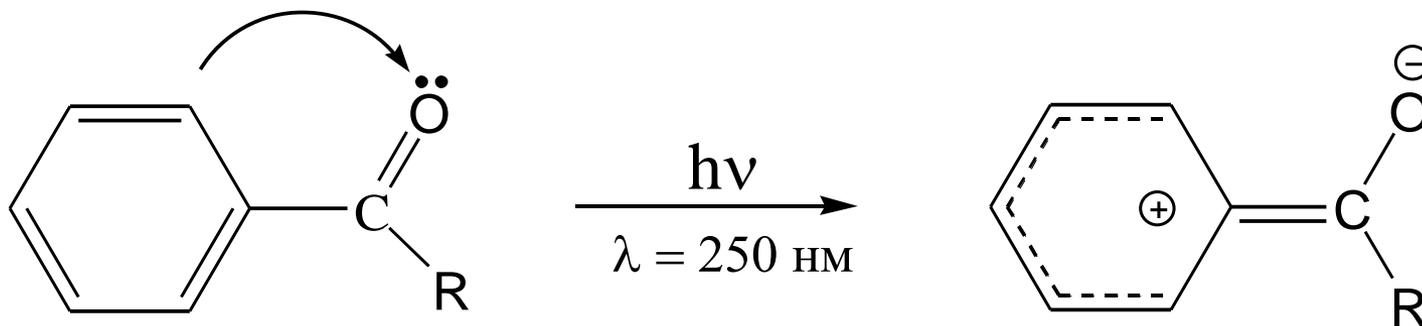
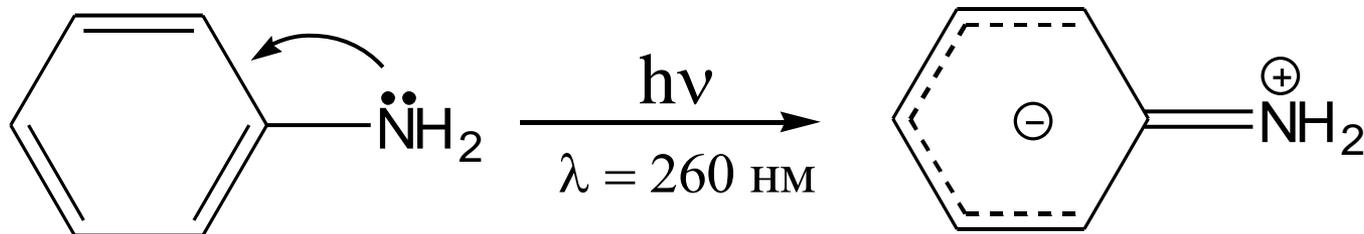


Объекты исследования (переходы с переносом заряда)

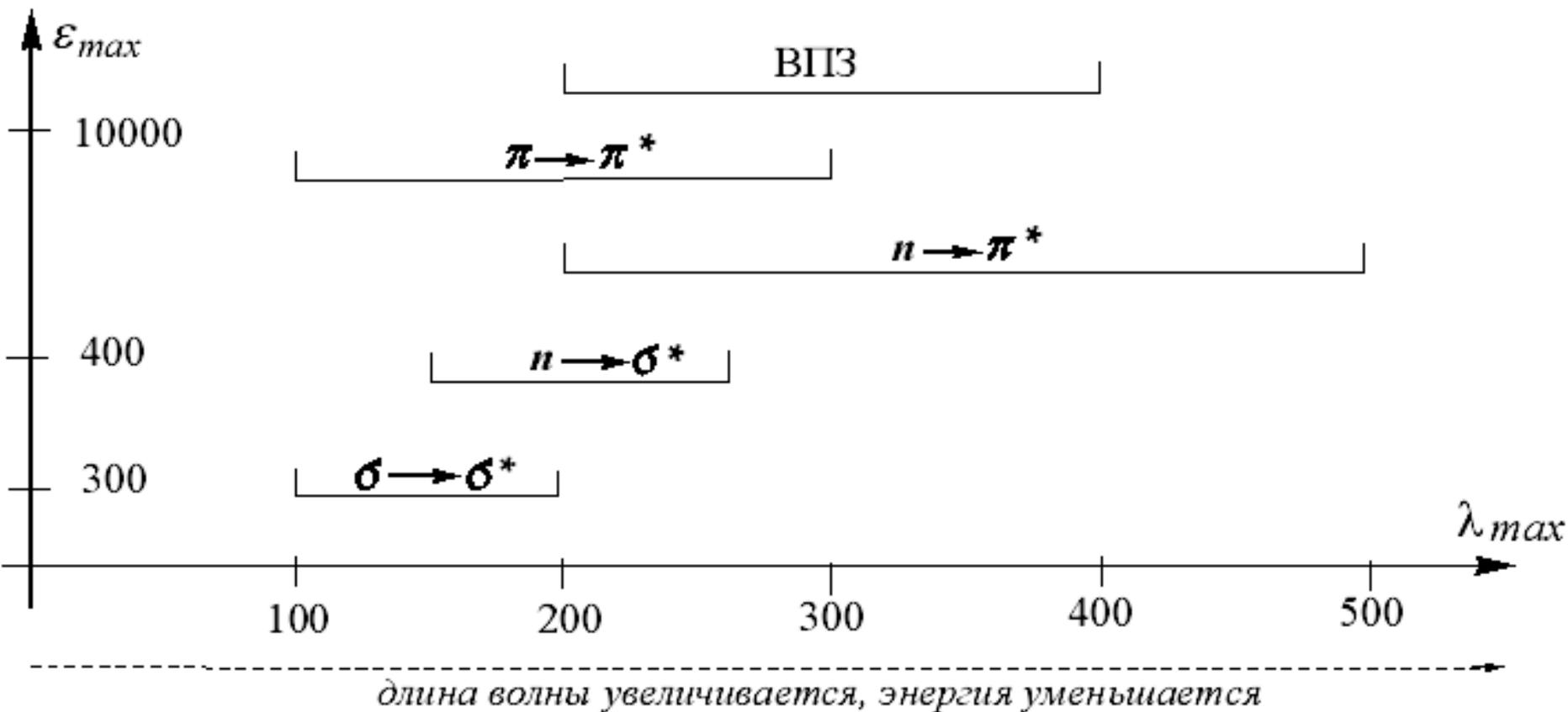


Комплексы с переносом заряда
(КТЗ)

Внутримолекулярный перенос
заряда (ВПЗ)



Общая характеристика переходов



Общая характеристика переходов

Тип перехода	О П И С А Н И Е			
	структура полос	влияние полярности растворителя	кислая среда	положение полосы в спектре, ϵ_{\max}
$\sigma \rightarrow \sigma^*$				дальняя УФ-обл, от 100 до 200 нм, ϵ 200-300
$\pi \rightarrow \pi^*$	заметна в большинстве растворителей; набор колебательных полос для C=C св	переходы сдвигаются в bathochromную сторону (красную)	не влияет	средняя и ближняя УФ-область, от 130 до 300 нм (в зависимости от C=C связи) $\epsilon_{\max} > 10.000$
$n \rightarrow \pi^*$	отчетливая в неполярных растворителях; размазанная в полярных; набор колебательных полос C=O св	переходы сдвигаются в гипсохромную (синюю) область	исчезает	ближняя УФ-область или видимая; от 250 до 500 нм, ϵ_{\max} 10-400 (низкая)
$n \rightarrow \sigma^*$				средняя УФ-область, от 190 до 250 нм,

Общая характеристика переходов