

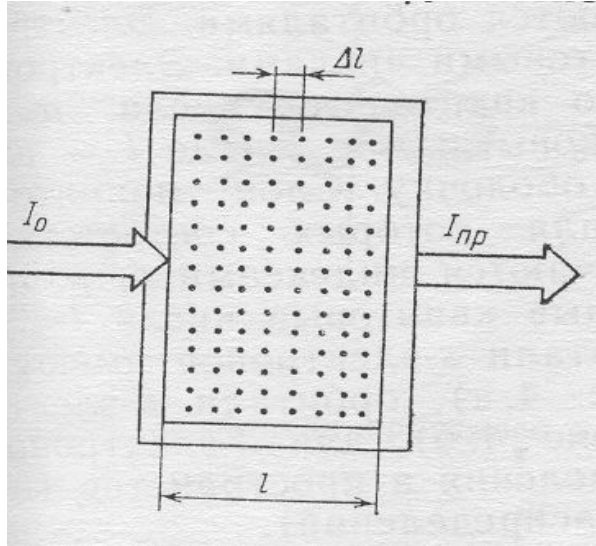
# Лекция 3 (15.03.2016)

**Электронная спектроскопия:  $\Delta E_{\text{вр}} \neq 0$ ;  $\Delta E_{\text{кол}} \neq 0$ ;  $\Delta E_{\text{эл}} \neq 0$ .**

**( $\nu = c/\lambda = 10^{14} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$ ,  $\lambda = 150 - 1000 \text{ нм}$ ,  $1/\lambda = 50000 - 10000 \text{ см}^{-1}$ )**

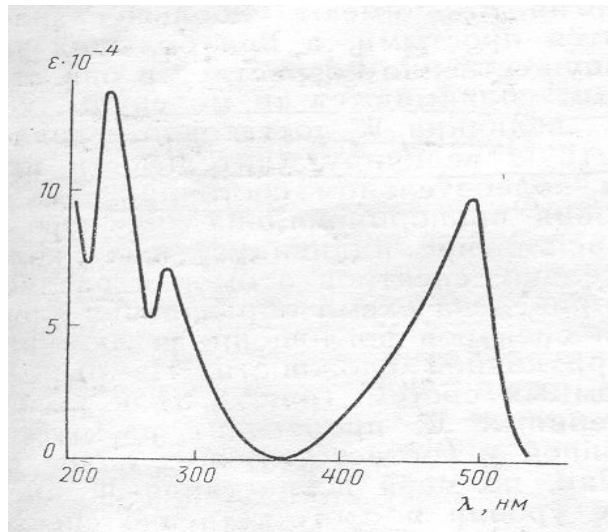
1. Поглощение и излучение ближнего УФ, ИК и видимого света молекулами, характеристики фотопроцессов
2. Молекулярные орбитали
3. Природа электронных переходов
4. Спектры поглощения, возбуждения и люминесценции
5. Принцип Франка-Кондона для внутримолекулярных процессов
6. Фосфоресценция, природа триплетного состояния
7. Возможности и применение электронной спектроскопии
8. Поляризация люминесценции, свойства, применение
9. Вынужденное излучение, лазеры, свойства, применение

# Поглощение и излучение света, характеристики

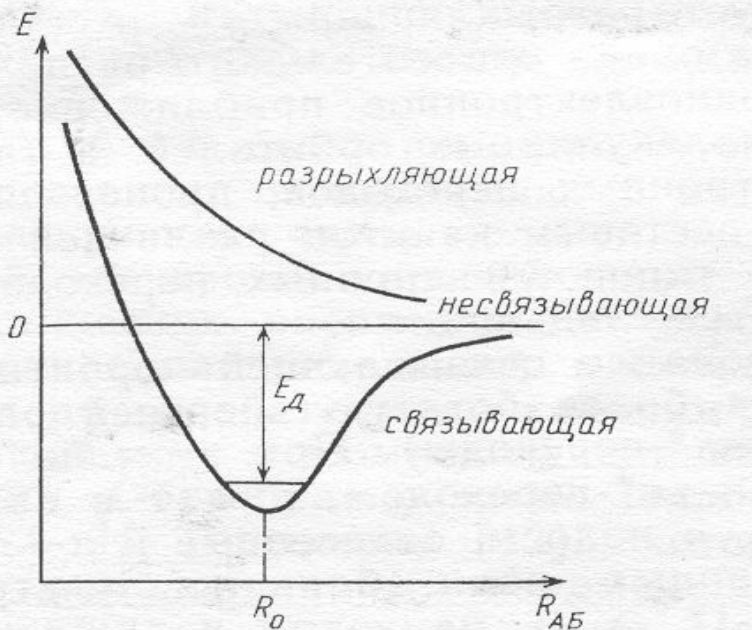
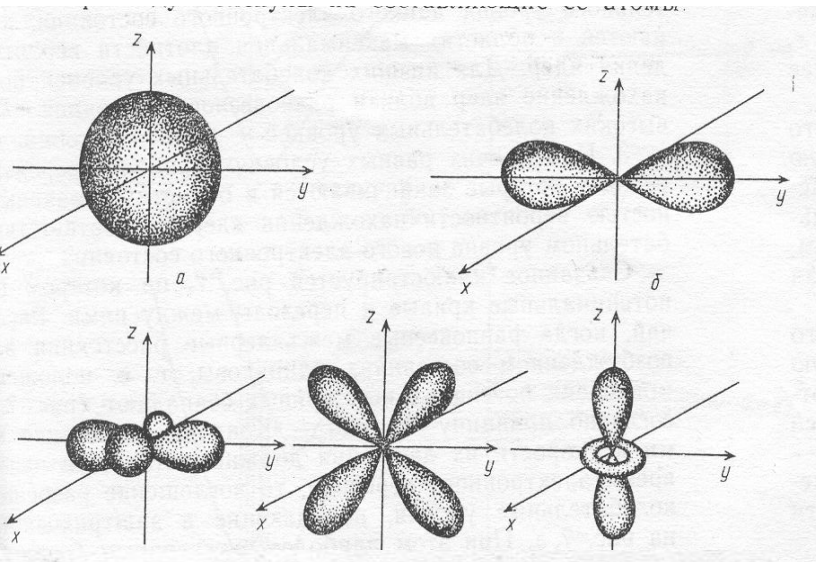


$$I_{\text{пр}} = I_0 - (\sum I_0 K \Delta l)_{(\Delta l) \rightarrow 0} = I_0 e^{-Kl}$$

- Пропускание:  $T = I_{\text{пр}} / I_0 = e^{-Kl}$
- $K$  - показатель поглощения:  $[K] = \text{см}^{-1}$
- зависит от числа частиц в слое и природы частиц -  $K = C \cdot \epsilon_e$ ,  $\epsilon_e$  - молярный коэффициент поглощения,  $C$  - молярная концентрация:  $\ln(1/T) = K \cdot l = C \cdot \epsilon_e \cdot l$
- Если ввести понятия:  $\epsilon$  ( $\epsilon = 0.43 \epsilon_e$ ) - коэффициент экстинкции, а  $l$  - толщина образца, можно записать - **закон Бугера-Ламберта-Бэра - закон линейного поглощения: опт. плотн. зависит линейно от  $C$  и  $l$ , коэффициент пропорциональн.-  $\epsilon$ : характеризует эл-ную структуру  $[\epsilon] = \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$**
- Оптическая плотность:  $A = \lg(1/T) = C \cdot l \cdot \epsilon$ ; измерив  $A$  для раствора известной концентрации, можно определить значение  $\epsilon$ , которое отражает природу вещества, а по известному  $\epsilon$  можно определить  $C$ ;
- $K = C \cdot \epsilon_e = N \cdot \sigma$ ;  $K = 2.3 \cdot C \cdot \epsilon$
- $\sigma = 0.381 \cdot 10^{-20} \epsilon$  - **эффективное сечение поглощения - вероятность погл.,  $[\sigma] = \text{см}^2$**
- $V = c \cdot \sigma / (h\nu)$  - коэффициент Эйнштейна для поглощения ( $c$  - скорость света),
- $[V] = \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{Дж}^{-1}$  - вероятн. погл. в расч. на ед. плотности падающей энергии ( $\text{Дж}/\text{см}^3$ ) в сек
- $T, A, K, \epsilon, \sigma, V$  - характеристики поглощения.



# Молекулярные орбитали, электронные состояния молекул

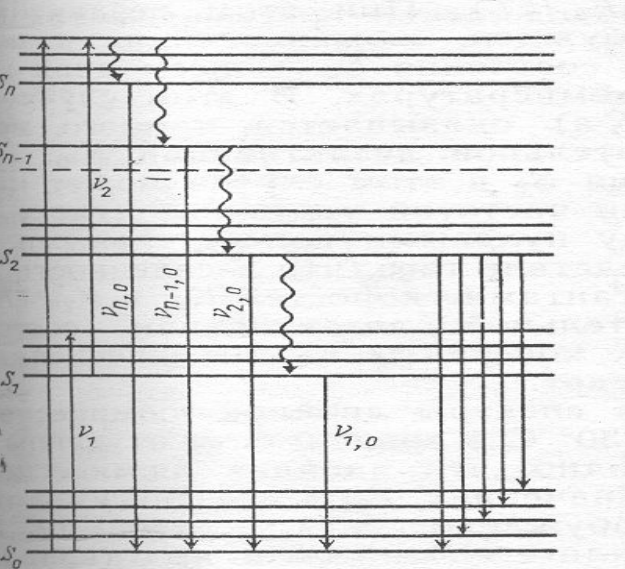
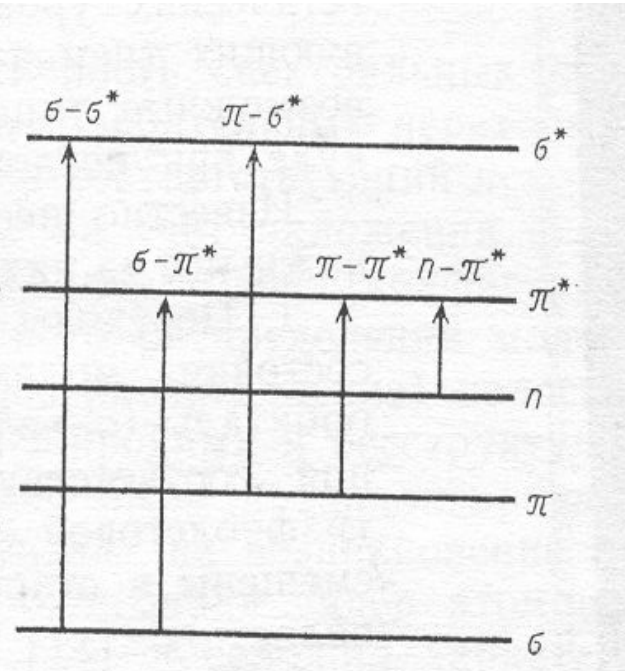


- s,p,d -Орбитали – одноэлектронные волновые функции электронов в атоме;
- $\sigma$ ,  $\pi$ , d – связывающие орбитали в молекуле, образованные s,p,d электронами, участвующими в связи,
- $\pi$  – несвязывающая орбиталь, образованная локализованными электронами, не участвующими в связи. ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ,  $d^*$  –разрыхляющие – «отталкивательные» орбитали)
- **Волновые функции** – орбитали - характеризуют электронные состояния молекул, определяемые 4 квантовыми числами:
- $n$ -главное квантовое число - квантуется энергия,
- $l$  – орбитальное квантовое число - квантуется момент количества движения
- $m$ - магнитное квантовое число, квантуется проекция момента;
- $S$  – спиновое квантовое число – квантуется суммарный спин.

Решив уравнение Шредингера, можно определить собственную энергию:  $\hat{H}_{эл} \Psi_{эл} = E_{эл} \Psi_{эл}$  - набор энергетических уровней с разными квантовыми числами.

**Два электрона в молекуле не могут иметь одинаковые квантовые числа (пр.Паули)**

# Природа электронных переходов



- Все связывающие и n- орбитали заняты.
- Переходы между разными электронными состояниями (орбиталями) в молекуле – результат изменения энергии электронов – электронные переходы с поглощением (переходы вверх) – (схема)

$\sigma - \sigma^*$ ,  $\sigma - \pi^*$ ,  $\pi - \sigma^*$ ,  $n - \sigma^*$ ,  $\pi - \pi^*$ ,  $n - \pi^*$

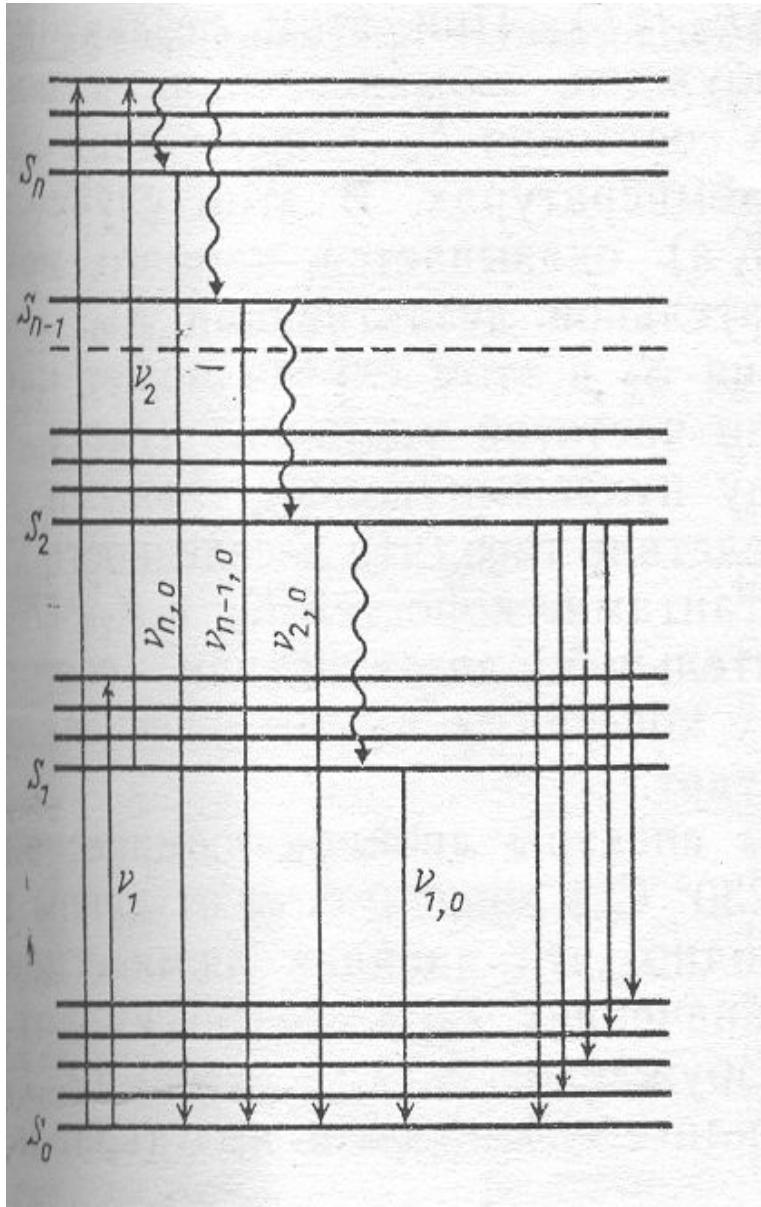
- $\nu_{n-\pi^*} < \nu_{\pi-\pi^*} < \nu_{\sigma-\sigma^*}$ ;  $\epsilon_{n-\pi^*} < \epsilon_{\pi-\pi^*} \approx \epsilon_{\sigma-\sigma^*}$
- Обычно вместо переходов между орбиталями изображают переходы между энергетическими состояниями: основным  $S_0$  и возбужденными  $S_n$ , причем состоянию  $S_n$  приписывают символ, характеризующий переход из основного в данное состояние:
- $S_m^{n\pi^*}$ ,  $S_n^{\pi\pi^*}$ , и т.д.(нижн.схема).
- Рассмотрим процессы дальнейш.преобраз.энергии:

$$I_{\text{полг}} [\text{Дж}] = U_{\nu} n_0 h\nu_{01} B_{01},$$

- $B_{\nu} = c \sigma / (h\nu)$  – вероятность поглощения – число актов поглощения кванта  $h\nu$  в единицу времени в расчете на единицу плотности падающего возбуждения  $U_{\nu}$
- $[B_{\nu}] = \text{см}^3 / (\text{Дж} \cdot \text{с})$



# Природа электронных переходов



- **Спонтанное излучение** (самопроизвольные переходы вниз)
- $I_{\text{изл}} = \gamma n_1 h\nu_{10} A_{10}$ ;  $A_{10} = \text{const} \cdot V_{01}$ :  $k$ -т Эйнштейна для спонтанного излучения  $A_{10} = k_{\text{rad}}$  - вероятность спонтанного излучения – люминесценции – число актов излучения в ед. времени при условии, что каждая возбужденная молекула излучает спонтанно, т.е.  $\gamma=1$ ,  $[A]=\text{с}^{-1}$

Формула Боуэна-Уокса:

$$A_{10} = k_{\text{rad}} \approx 2.9 \cdot 10^{-9} \cdot \nu_{\text{max}}^2 \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{1/2}$$

$T_{\text{rad}}$  - время жизни молекулы в возбужденном состоянии при отсутствии безызлучательных процессов;  $T_{\text{rad}} = 1/k_{\text{rad}}$ ; при  $\gamma=1$ ,

Реальное время жизни возбужденного состояния:

$T_{\text{изл}} = 1/(k_{\text{rad}} + k_d) \approx 10^{-7} - 10^{-10}$  с,  $k_d$  - константа безызлучат. дезактивации.

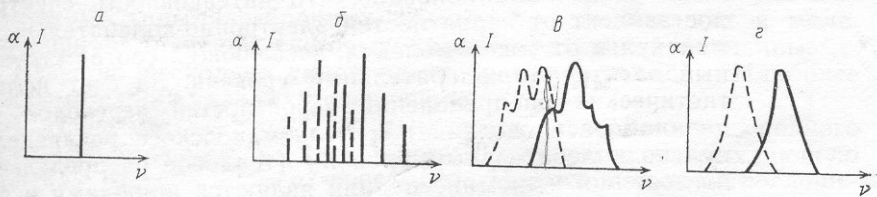
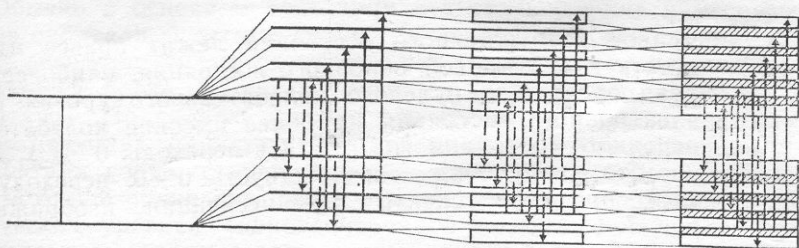
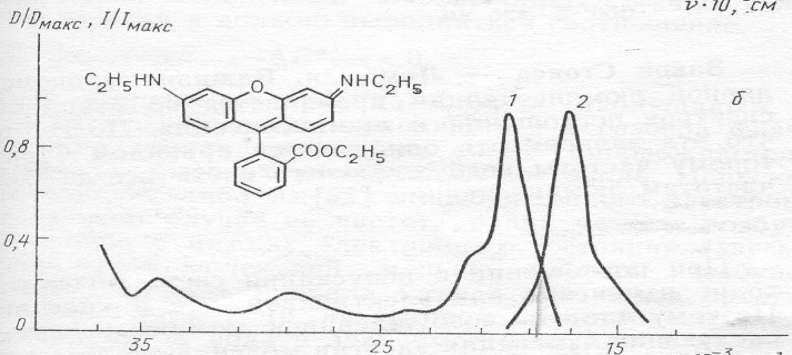
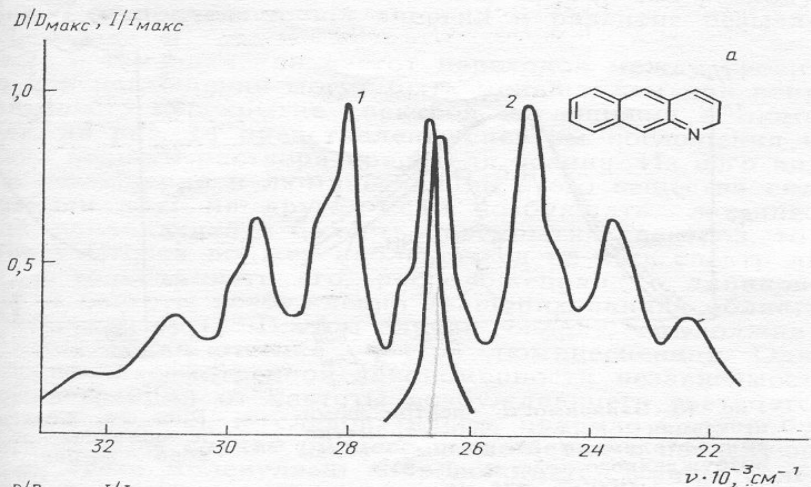
Квантовый выход люминесценции: по

определению:  $\gamma = N_{\text{изл}} / N_{\text{погл}}$

$$\gamma = k_{\text{rad}} / (k_{\text{rad}} + k_d) = T_{\text{изл}} / T_{\text{rad}}; \text{ при } \gamma=1, k_d=0$$

- **Правило Каша:** Для сложных молекул люминесценция наблюдается из нижнего электронно-возбужденного состояния (верхние дезактивируются безызлучат.)

# Виды спектров



Спектры простых, полусложных и сложных молекул (а – атом, б- простая, в – полусложная, г – сложная молекулы). ( $\Delta E \cdot \Delta t > h/2\pi$ ) соотношение Гейзенберга

1. **Спектр поглощения** – зависимость эффективности поглощения от длины волны падающего света (**A, ε, B** от  $\nu_{\text{погл макс}}$ )
2. **Спектр люминесценции** - зависимость эффективности излучения от длины волны излучаемого света ( $I_{\text{изл}}$  от  $\nu_{\text{изл макс}}$ )
3. **Спектр возбуждения люминесценции** – способность различных длин волн поглощенного света вызывать люминесценцию – зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности поглощения в разных полосах: (регистрируется излучение в полосе люминесценции, но по форме совпадает со спектром поглощения (используют для анализа на чистоту)).

**Стоксов сдвиг спонтанного излучения:**

$$\Delta \nu_{\text{ст}} = \nu_{\text{погл макс}} - \nu_{\text{изл макс}}$$

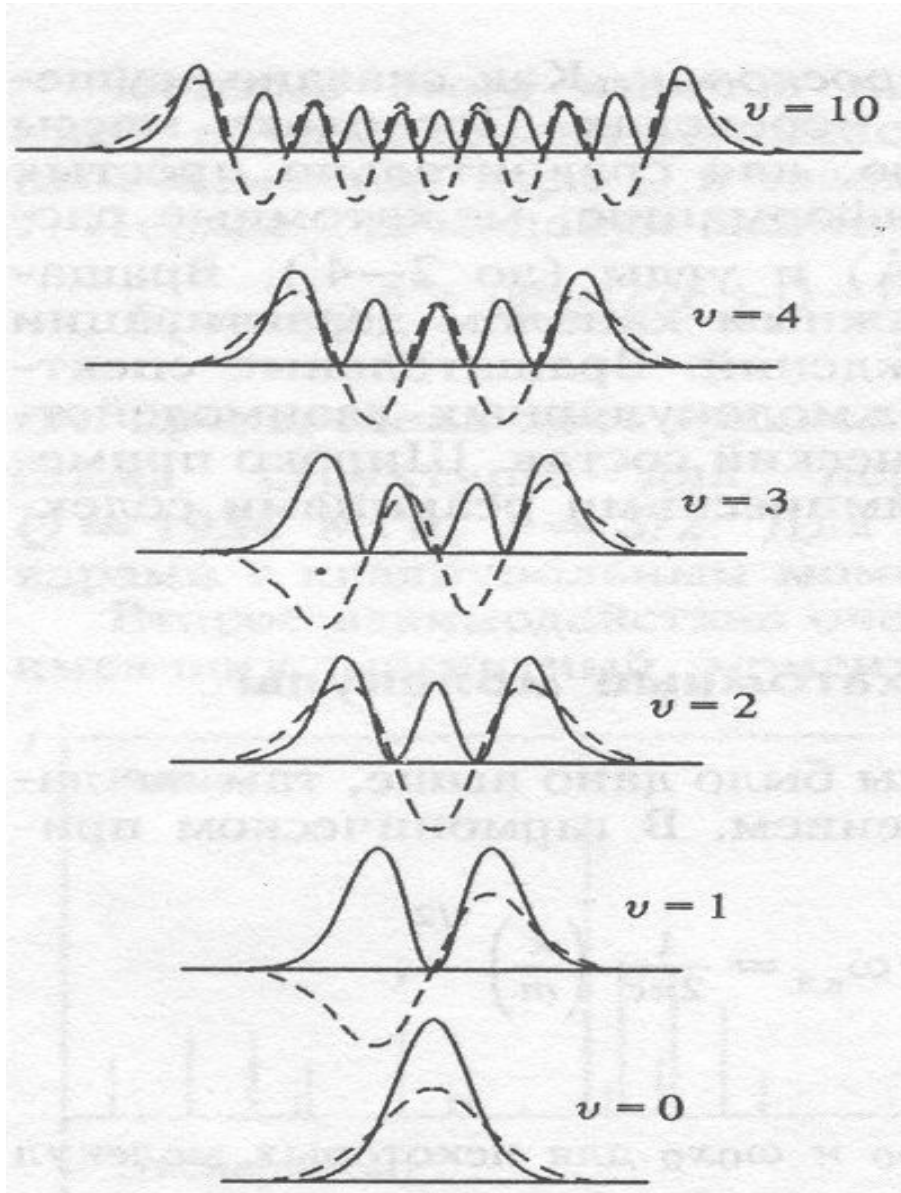
его величина характеризует изменение геометрии молекулы при переходе из  $S_0$  в  $S_1$  состояние

## Разделение молекул по сложности

- Теренин А.Н., Непорент Б.С.:
- $W$  – вероятность перераспределения электронно-колебательной энергии внутри молекулы по колебательным степеням свободы  $\approx$  зависит от запаса  $E_{\text{кол}}$  :
- **Простые молекулы** -  $W$  – относительно мала (большие расстояния между уровнями)
- **Полусложные** – при малом запасе  $E_{\text{кол}}$   $W$  – мала, а при больших значениях (высокие колебательные состояния, уровни сближаются)  $W$  – велика, т.е. они становятся сложными.
- **Сложные** – при любом запасе  $E_{\text{кол}}$   $W$  велика, т.е. существенно превышает величину, обратную длительности нахождения молекулы в индивидуальном колебательном состоянии.
- Прежде, чем такая молекула, находясь в возбужденном электронно-колебательном состоянии на разрыхляющей молекулярной орбитали, может претерпеть распад, двигаясь по координате реакции (т.е. подвергаясь удлинению возбужденной связи в результате колебания), она передает колебательную энергию на другие связи, переходя в нижнее электронно-колебательное состояние и оставаясь при этом стабильной.



## Положение атомов в разных колебательных состояниях молекулы

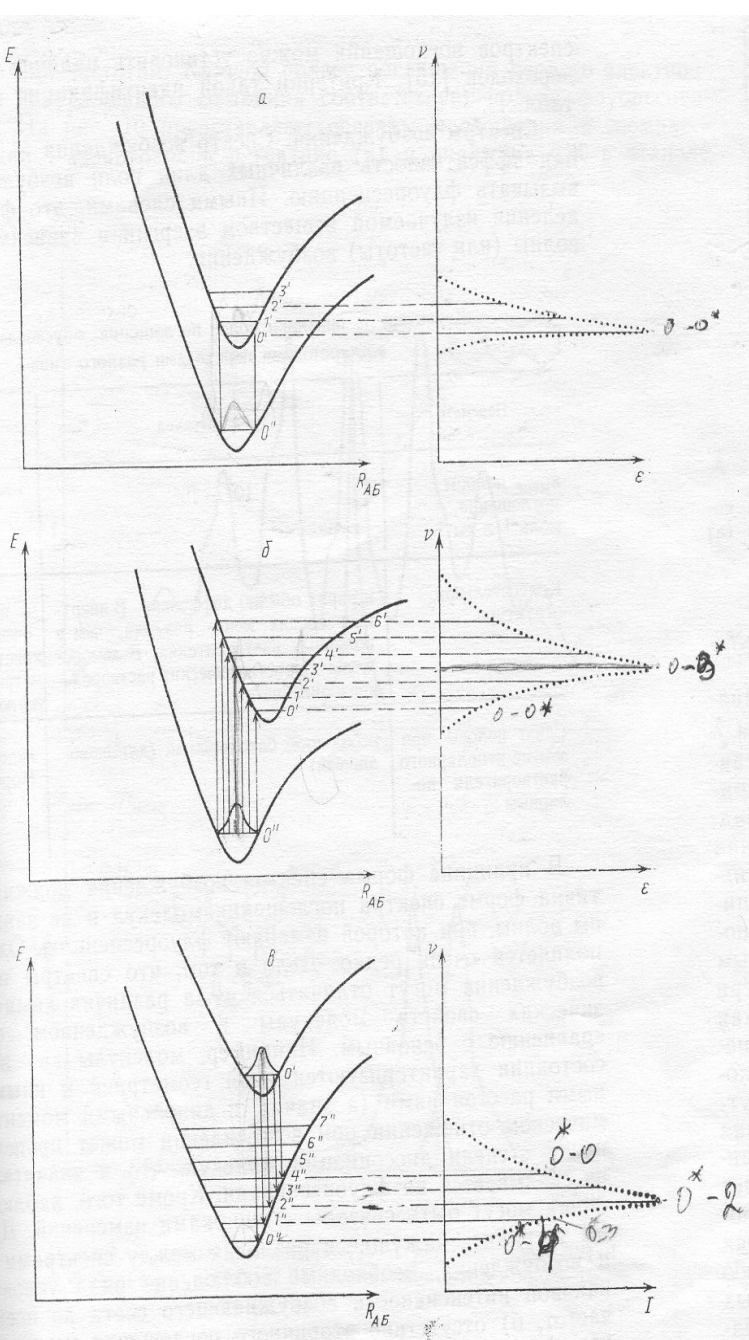


- Волновые функции  $\psi$  (пунктир) и амплитуды вероятности (сплошная линия) рассчитанные для гармонического осциллятора.
- **Наибольшая вероятность** нахождения ядер на **нулевом** колебательном уровне соответствует **равновесному расстоянию**.
- **Наибольшая вероятность** нахождения ядер в более **высоких колебательных состояниях** ближе к **поверхности** потенциальной кривой.



# Принцип Франка-Кондона

Электронные переходы в молекуле происходят настолько быстро ( $10^{-15}$ с), по сравнению с колебательным движением ядер ( $10^{-12}$ с), что за время электронного перехода относительное положение ядер и их кинетическая энергия не успевают измениться, т.е. наиболее вероятными являются «вертикальные» переходы (без изменения длины связи).



2 следствия:

1. Наиболее вероятны те переходы, которые **начинаются в области максимальной плотности вероятности нахождения ядер**: в области положения равновесия для основного колебательного уровня и в области потенциальной кривой для высоких колебательных уровней.
2. Наиболее вероятны те переходы, которые **заканчиваются в области максимальной плотности вероятности нахождения ядер**: в области положения равновесия для основного колебательного уровня и в области потенциальной кривой для высоких колебательных уровней.

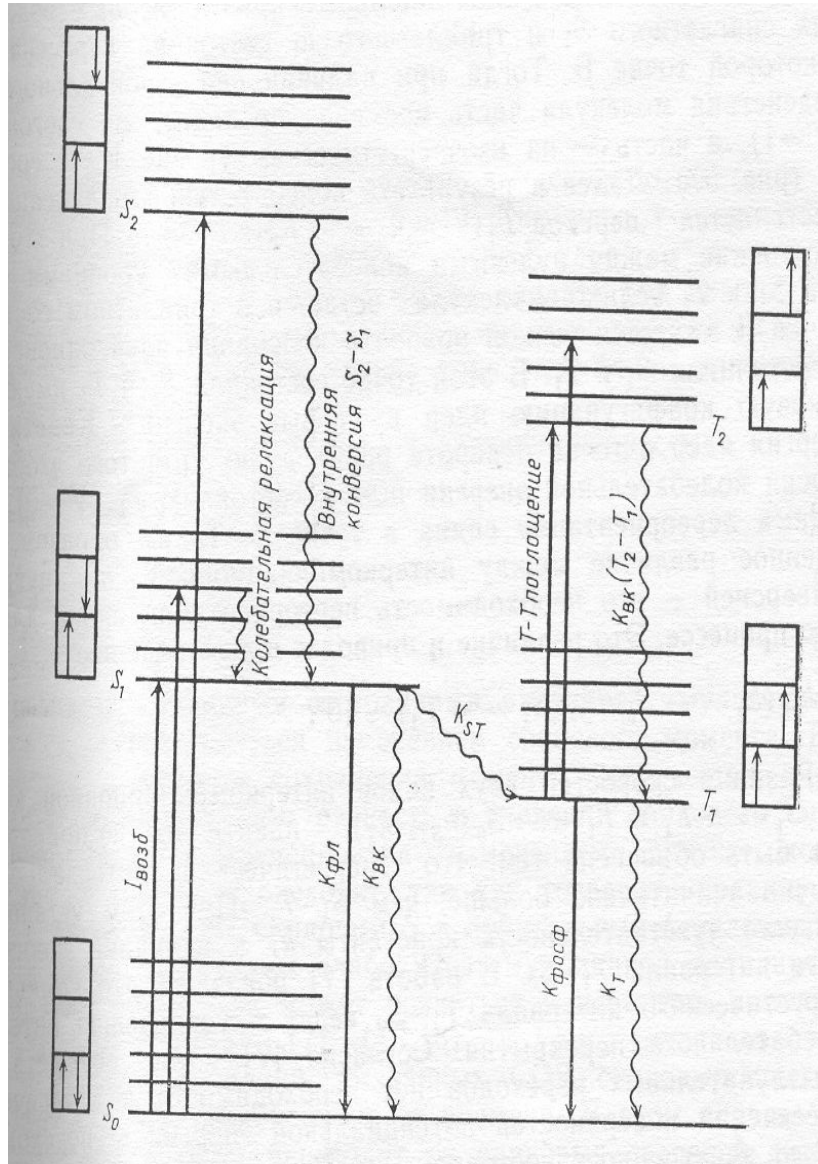
0-0 переход в спектре поглощения сложной молекулы лежит в более низкочастотной области по отношению к  $\nu^{\text{макс}}$  поглощения

0-0 переход в спектре излучения сложной молекулы лежит в более высокочастотной области по отношению к  $\nu^{\text{макс}}$  излучения.

Т.о. формируется стоксов сдвиг (характеризует изменение геометрии, т.е. длины связи при возбуждении – она увеличивается при возбужд):

$$\Delta\nu_{\text{ст}} = \nu_{\text{макс}}^{\text{погл}} - \nu_{\text{макс}}^{\text{изл}}$$

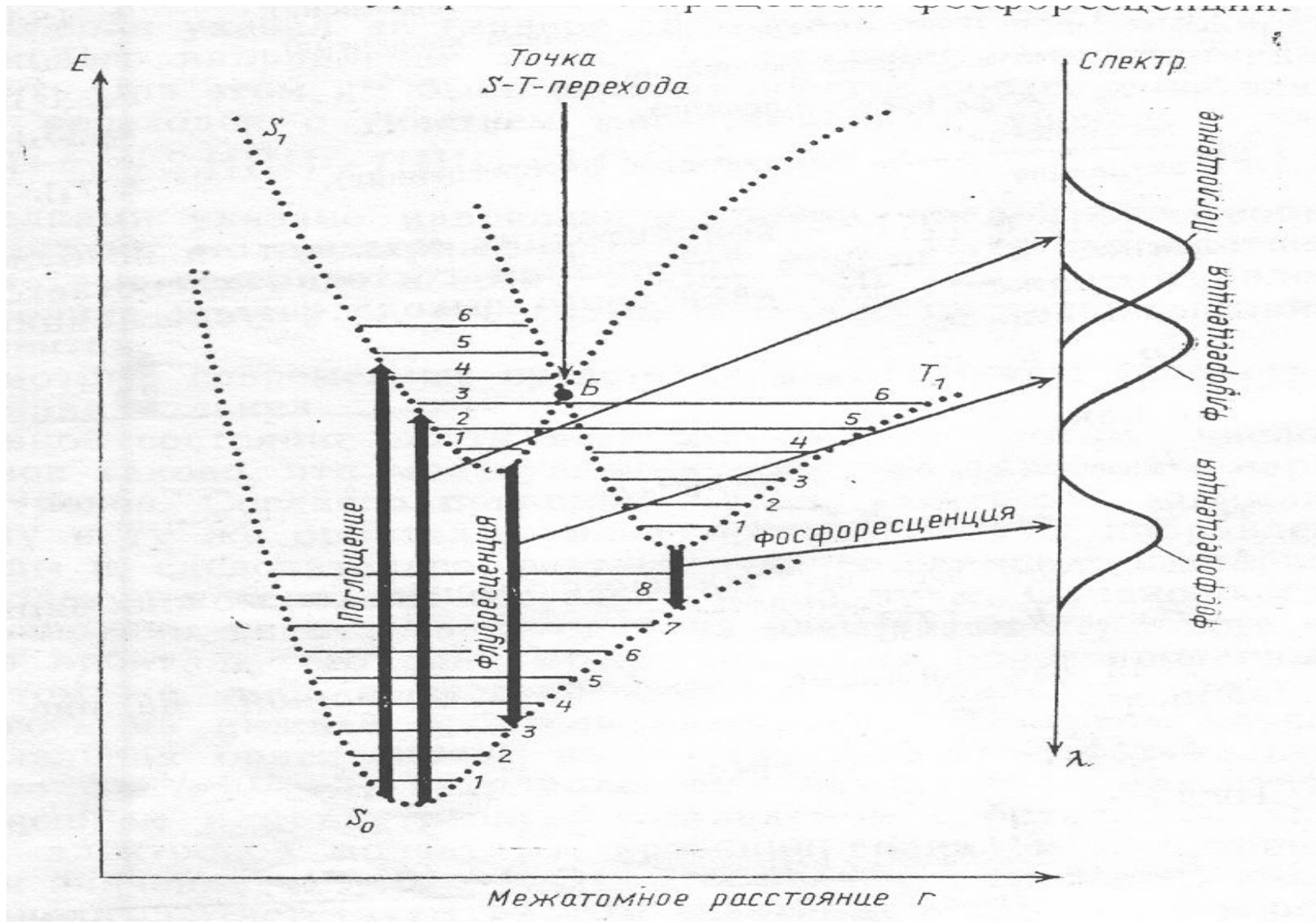
# Фосфоресценция, природа триплетного состояния



- Люминесценция – **флуоресценция и фосфоресценция**:
- **Флуоресценция**: жидкие растворы, пары, спонтанный переход  $S_1 \rightarrow S_0$   
 $\tau_{изл} = 10^{-7} - 10^{-10} \text{ с}$
- **фосфоресценция**: замороженные растворы (77K),  $\tau_{изл} = 10^1 - 10^4 \text{ с}$ , более длинноволновая область.
- **Схема Яблонского-Теренина-Льюиса-Каша**
- $S_0[\uparrow\downarrow] + h\nu_{погл} = S_1[\uparrow][\downarrow]$
- $S_1[\uparrow][\downarrow] \rightarrow T[\uparrow][\uparrow] + h\nu_{фл} \rightarrow S_0[\uparrow\downarrow]$
- $T[\uparrow][\uparrow] \rightarrow S_0[\uparrow\downarrow] + h\nu_{фос}$
- Мультиплетность  $M=2S+1$ : уровень расщепляется в магнитном поле:
- $S=0$  – синглет
- $S=1$  – триплет
- $k_{вк}$  – внутренняя конверсия:  $\Delta M=0$
- $K_{ст}$  – интеркомбинационная конверсия:  $\Delta M \neq 0$ , переход запрещен, но запрещение частично снимается за счет спин-орбитального взаимодействия
- $k_d = (k_{вк} + k_{ст})$ , как правило,  $k_{вк} \approx 10^8 - 10^5 \text{ с}^{-1}$
- $k_{ст} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$
- $\gamma = k_{рад} / (k_{рад} + k_{вк} + k_{ст})$

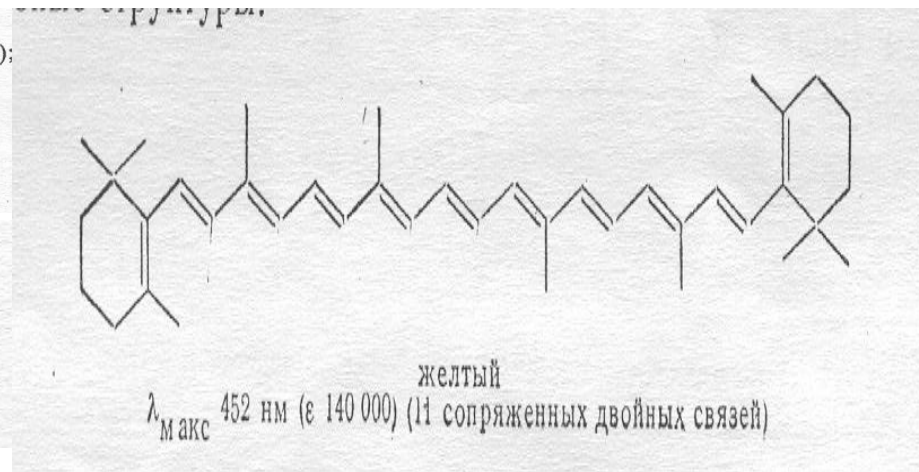
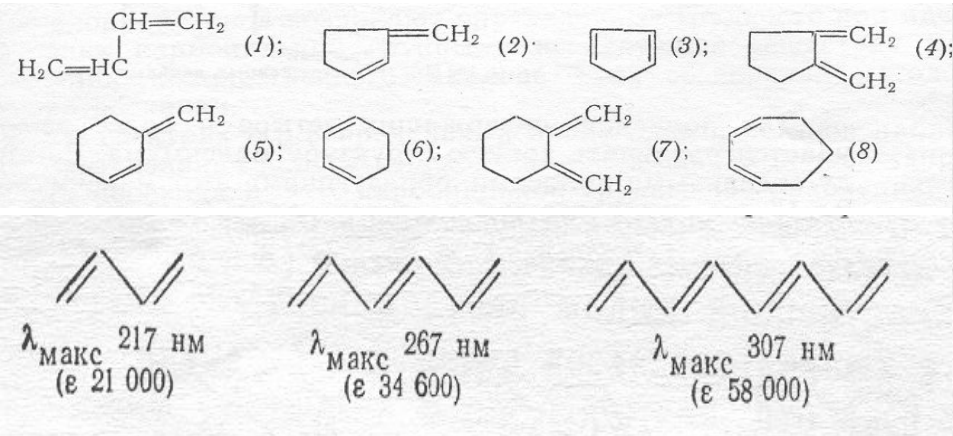


**ФОТОНИКА СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ. Интеркомбинационный переход, его вероятность определяется смешиванием синглетных и триплетных состояний за счет спин-орбитального взаимодействия (Фотоника – совокупность процессов поглощения и дезактивации энергии возбуждения излучательным и безызлучательным путем)**



# Примеры применения электронной спектроскопии при исследовании строения вещества

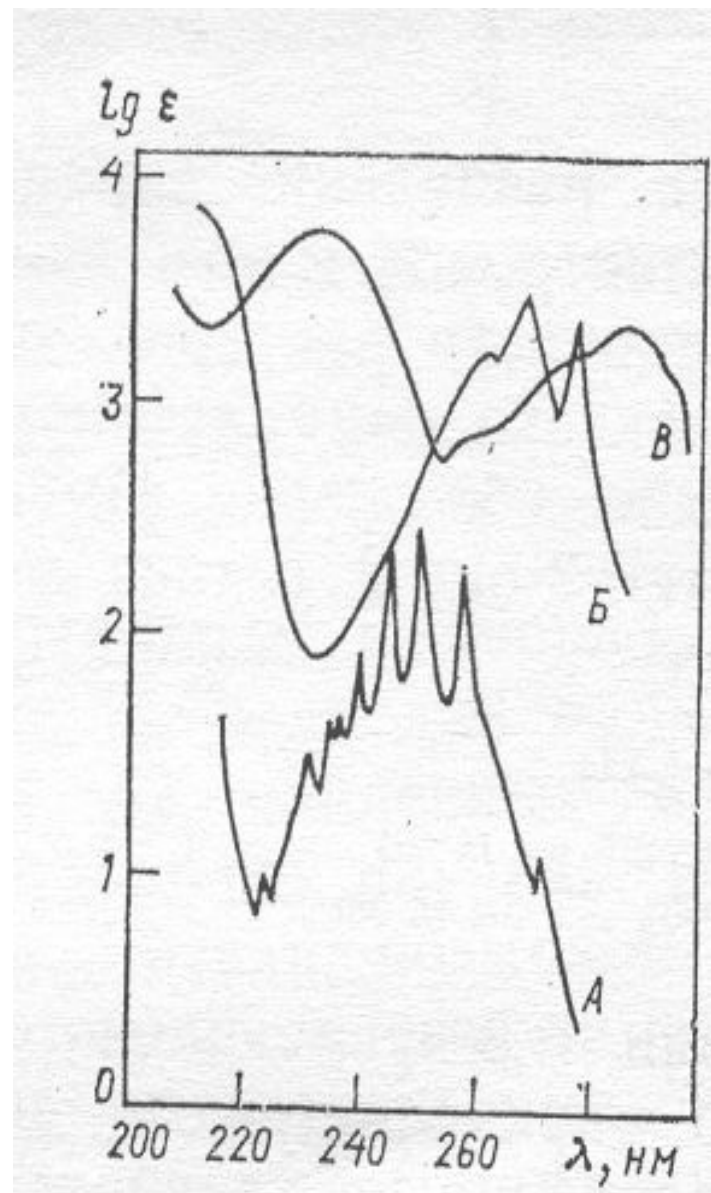
- 1. **Количественный анализ:** на основании закона Бугера-Ламберта-Бэра определение концентрации известного вещества –  $C=A/(l \cdot \epsilon)$  с высокой точностью (погрешность не выше 1 %) – используется при изучении кинетики химических реакций.
- 2. **Качественный анализ:** можно анализировать неизвестную структуру благодаря наличию в структуре определенных групп – **хромофоров**.
- Основные типы хромофоров (рис.):
- а. **Диеновые системы:**  $\pi$ - $\pi^*$  полоса в области 215-270 нм; введение алкильных заместителей вне системы двойных связей не изменяет спектр(3), введение заместителей в диеновую систему (от 1 к 2, 4, 5) вызывает батохромный сдвиг 7-10 нм, переход от циклич.(6) к трансoidной (7 и 5) вызывает гипсохромный сдвиг 15 нм: **можно анализировать неизвестную структуру**.
- б. **Полиеновые системы:** Увеличение числа двойных связей – цепи сопряжения вызывает батохромный сдвиг  $\pi$ - $\pi^*$  полосы: на 50, 40, 30, 20 нм для каждой последующей двойной связи и увеличение ее интенсивности: от 217нм и  $21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  до 452 нм и  $140000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .
- Т.о., решение прямой задачи и анализ результатов предполагает решение обратной задачи - установление структуры по спектрам.



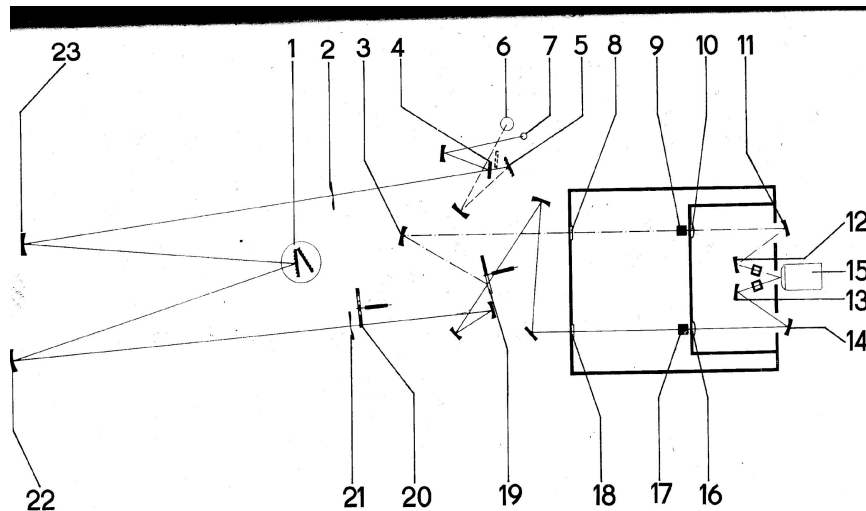


## Примеры применения электронной спектроскопии при исследовании строения вещества

- (продолжение)
- в. **Ароматические системы: бензол** – π-π\* полоса с колебательной структурой в области **250 нм ( $\epsilon=200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )**. Замещение в фенильном цикле (ОН, NH<sub>2</sub>) и конденсирование циклов (**нафталин: 297 нм, антрацен: 365 нм** и т.д.) смещает спектр в длинноволновую обл. и увеличивает интенсивность (рис.: А-бензол, Б-фенол, В-анилин).
- г. **Гетероциклическая ароматика – пиридин, пиррол** : длинноволновые сдвиги поглощения, появление малоинтенсивных π-π\* переходов, слабо изменяющих вид спектров поглощения, но влияющих на выход люминесценции.
- **Ограничение**: по электронным спектрам поглощения можно проводить анализ структуры, но возможности меньше, чем в ИК-спектроскопии. **Возможности значительно увеличиваются при использовании спектров люминесценции в результате более высокой чувствительности и использования таких свойств, как поляризация и когерентность излучения.**

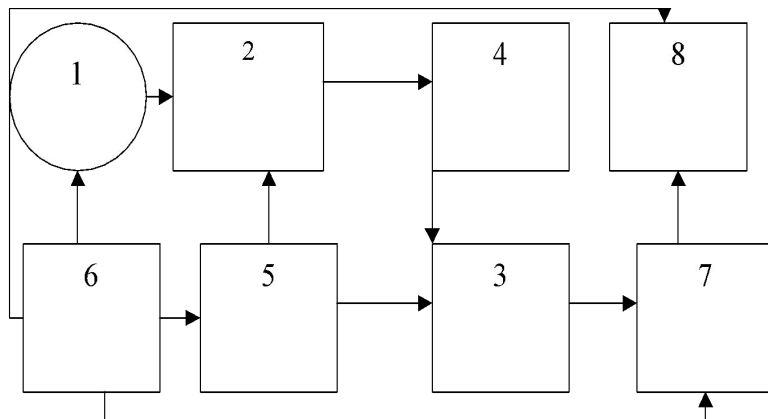


# Практическое получение электронных спектров



## • Рис.1. Оптическая схема спектрофотометра: спектры поглощения:

- 6,7 -источники возбуждения,
- 2,4, 8,18 - щели,
- 1-3, 19-23 – монохроматор:
- 1 – дифракционные решетки
- 3,5, 11-14,19, 22,23 – зеркала,
- 17 – кювета с образцом,
- 19, 20 – модулятор,
- 9 – кювета с растворителем,
- 15 – фотоприемник.

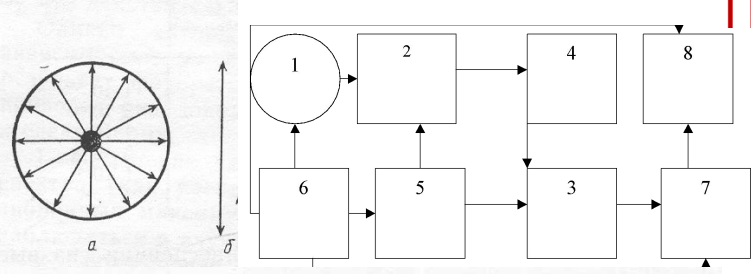


## • Рис.2. Блок-схема спектрофлуориметра:

- 1 - источник возбуждения
- 2 – монохроматор **возбуждения**
- 3 - монохроматор **люминесценции**
- 4 – образец
- 5-8 - система приема и обработки данных
- (Получение **спектров люминесценции и возбуждения люминесценции**)

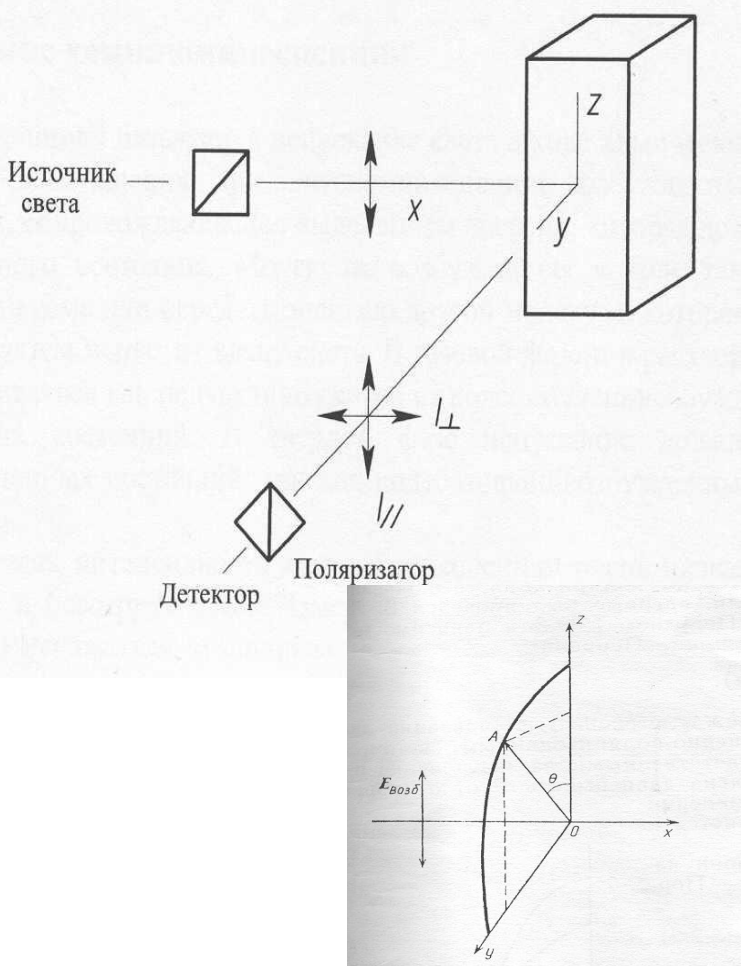
# Поляризация люминесценции, свойства, применение.

Свет – поперечная эл-магн. волна. **Естественный свет**- вектор электрического поля принимает различные направления (изотропия - а)

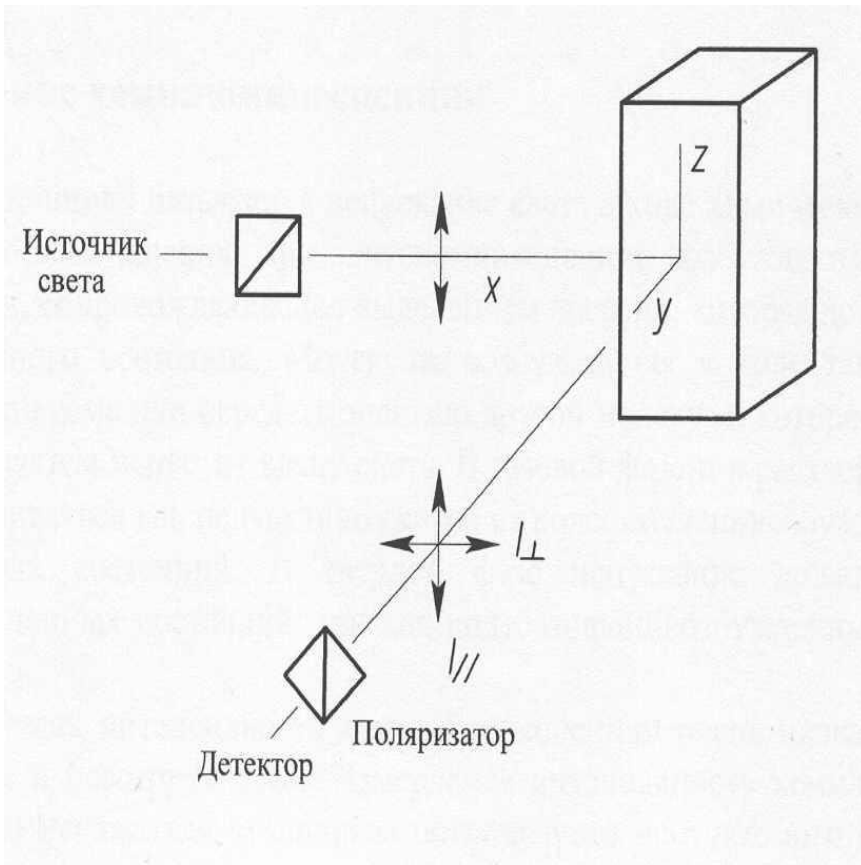


**Поляризованный свет** – строго определенные направления вектора  $E$ , **получен при прохождении естеств. света через поляризатор** (анизотропия - б). Если поставить поляризатор между источником и кюветой с раствором, происходит возбуждение поляризованным светом (вектор  $E$  в вертикальной плоскости).

Поглощение и излучение каждой молекулы **анизотропно**, т.е. **направление** дипольного момента перехода (**электрического вектора**) **имеет строго определенное направление** (**определяется изменением распределения электронной плотности в молекуле в процессе перехода**). Каждой молекулой поглощается часть возбуждающего поляризованного излучения (проекция дипольного момента перехода на выбранное направление -  $Z$ ). Если поставить поляризатор после кюветы, то в зависимости от его направления на приемник попадает свет люминесценции, поляризованный в вертикальной ( $I_{\parallel}$ ) или в горизонтальной плоскости ( $I_{\perp}$ ). Поскольку в растворе молекулы не сорентированы, поэтому в ансамбле молекул анизотропия уменьшается (в твердых пленках), либо исчезает полностью (в газовой и жидкой фазах).



# Поляризация люминесценции, свойства, применение.



## Характеристики анизотропии излучения:

Степень поляризации:

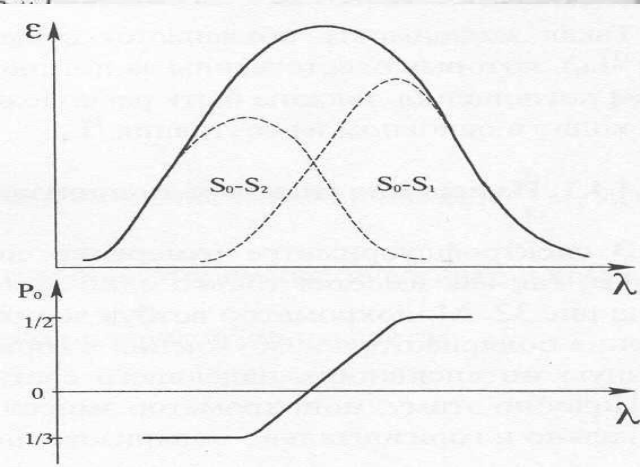
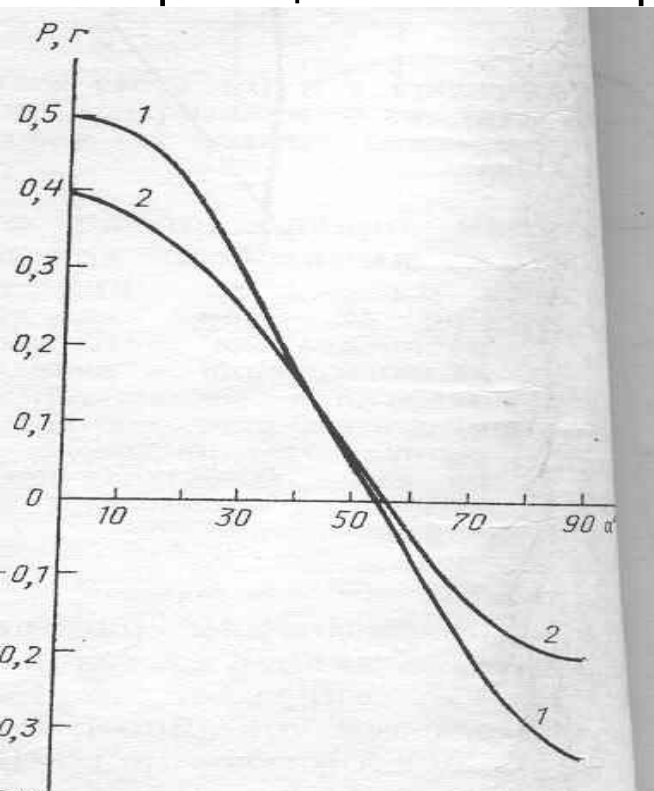
- $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ ,
- Степень анизотропии:
- $r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$ , где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  интенсивности люминесценции, зарегистрированные при  $2^x$  взаимно перпендикулярных направлениях вектора поляризации измеряемого излучения люминесценции (через поляризатор), когда поляризатор люминесценции ориентирован параллельно:  $I_{\parallel}$  и перпендикулярно  $I_{\perp}$  направлению колебаний электрического вектора возбуждающего излучения;
- $P = 3r / (2 + r)$ ;  $r = 2P / (3 - P)$
- Эти характеристики связаны с направлением дипольного момента перехода в молекуле



# 1 формула Левшина-Перрена.

Перрена.

## Поляризационные спектры



1 формула Левшина-Перрена связывает направления дипольных моментов переходов (с поглощением и излучением) с характеристиками поляризации в сложной молекуле (вязкий раствор, т.е., влияют, в основном, внутримолекулярные причины):

1. (1):  $P = (3\cos^2\alpha - 1) / (3 + \cos^2\alpha)$
2. (2):  $r = (1/5)(3\cos^2\alpha - 1)$ ,  $\alpha$ - угол между диполями, ответственными за поглощение и излучение света в молекуле:
3. при  $\alpha=0$ :  $P=0.5$ ,  $r=0.4$ , при  $\alpha=90^\circ$ :  $P = -0.33$ ,  $r = -0.2$ , при  $\alpha=54.7^\circ$  анизотропия:  $P$  и  $r = 0$ .

(Для одного и того же электронного перехода:  $S_0-S_1$  – отклонение  $P$  от 0.5 тем больше, чем больше изменение геометрии молекул в процессе перехода из Ф-К состояния во флуоресцентное)

Измерение **поляризационных спектров**:

(**зависимость  $P(\lambda)$**  при сканировании  $\lambda$  возбуждения и рег. флуоресценции) помогает выделить 2 электронных перехода с взаимно перпендикулярными дипольными моментами перехода в сложном широкополосном спектре поглощения, т.е. получить информацию о реальном энергетическом спектре и внутримолекулярном распределении эл-ной плотности

# 1 формула Левшина-Перрена. Поляризационные спектры, связь со структурой

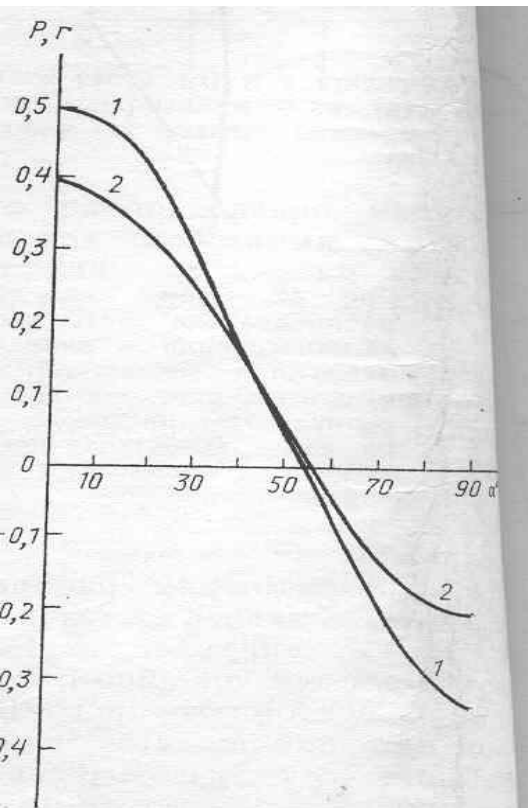
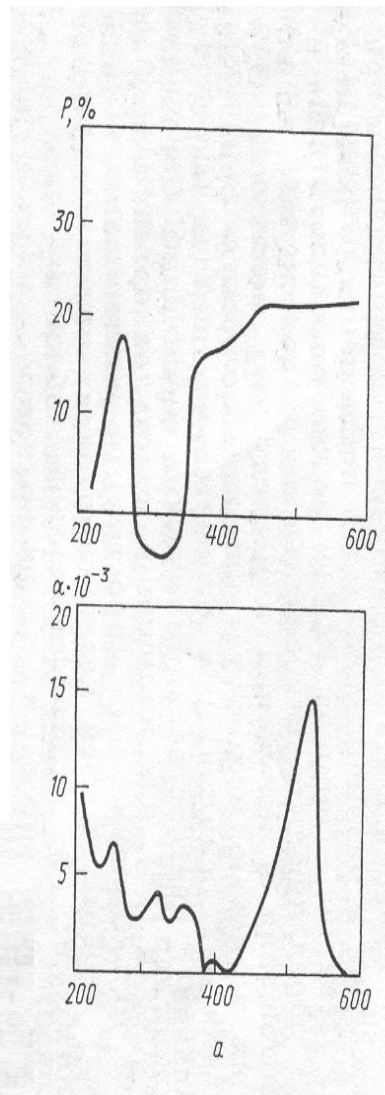
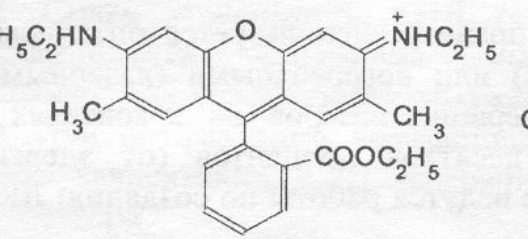
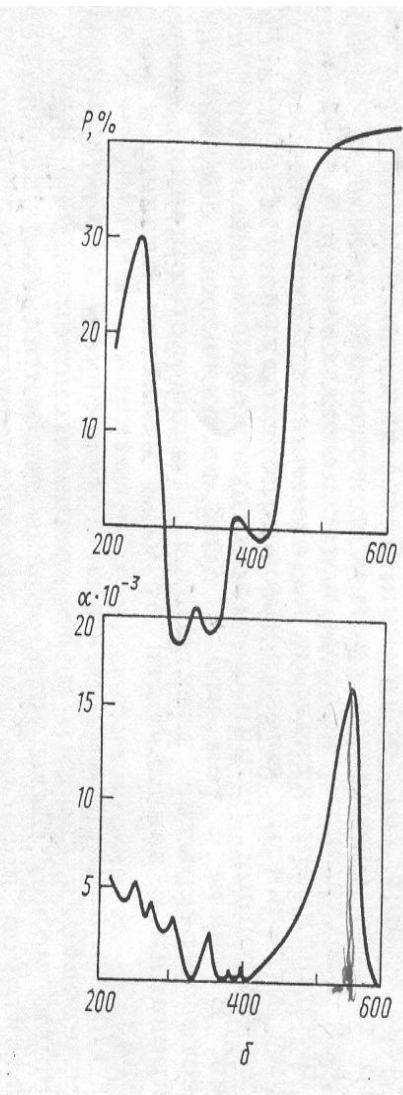


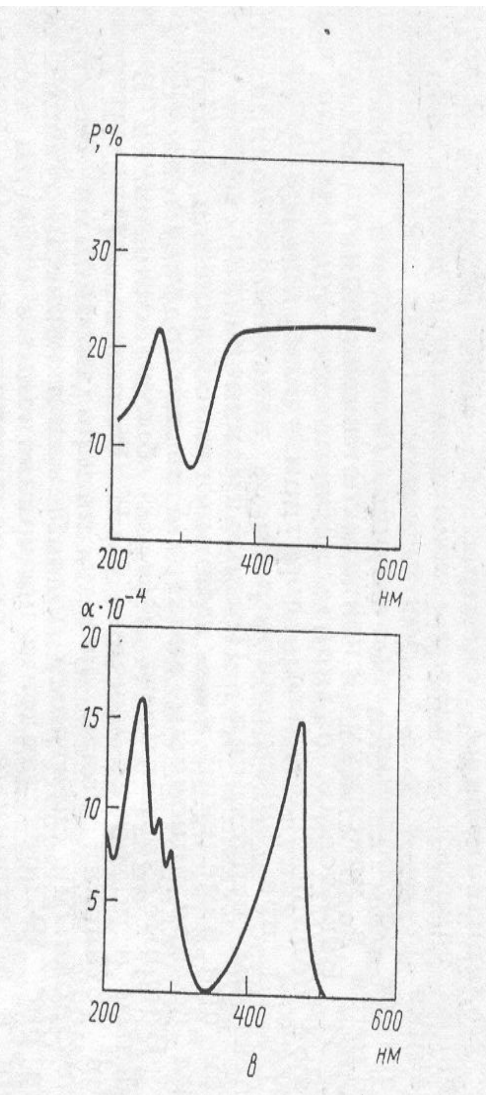
Рис. 44. Зависимости степени поляризации от угла



эозин

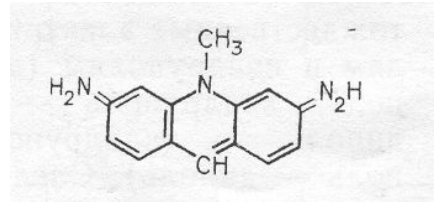


родамин 6Ж



трипафлавин

в глицерине



# Вращательная деполяризация, 2<sup>ая</sup> формула Левшина-Перрена, определение объема излучающих частиц

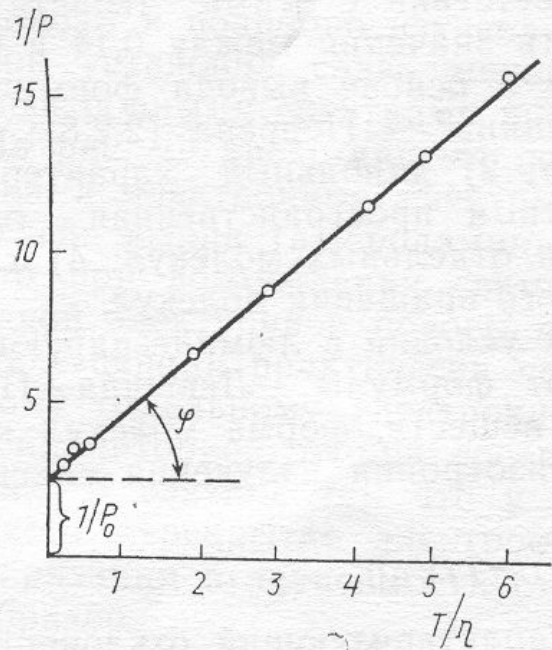


Рис. 45. Зависимость  $1/P$  от  $T/\eta$

- В растворах в результате броуновского вращения возбужденных молекул наблюдается **деполяризация** люминесценции. **Уменьшение P** зависит от вязкости растворителя и времени жизни возбужденных молекул: (Яблонский, Перрен, Левшин) -
- $r(t) = r_0 \exp(-6Dt) = r_0 / (1 + 6Dt\tau_0)$ , при  $t \rightarrow \tau_0$
- $\tau_0$  – время жизни возбужденной молекулы,  $D$  – коэффициент вращательной диффузии
- По закону Стокса-Дебая-Эйнштейна коэффициент вращательной диффузии зависит от температуры:  $T$ , вязкости:  $\eta$ , объема сферических частиц:  $V$ .  $D = kT/6\eta V$ ;
- $1/r = [1 + \tau_0 kT/(\eta V)] (1/r_0)$ ;  $r = 2P/(3-P)$ ;
- $1/P = 1/P_0 + (1/P_0 - 1/3)\tau_0 kT/\eta V$ ,
- (2<sup>ая</sup> формула Левшина-Перрена)
- где  $P_0$  – степень поляризации в отсутствие деполяризации;
- определив зависимость  $1/P$  от  $T/\eta$ , можно оценить  $1/P_0$  и  $\text{tg}\phi$ :
- $\text{tg}\phi = [(1/P_0 - 1/3) \tau_0 k] / (V)$
- $V = [(1/P_0 - 1/3) \tau_0 k] / \text{tg}\phi$ ,
- т.о., оценить объем излучающих частиц.
- Литература:
- 1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М: МГУ, 1989, с.68-83.