

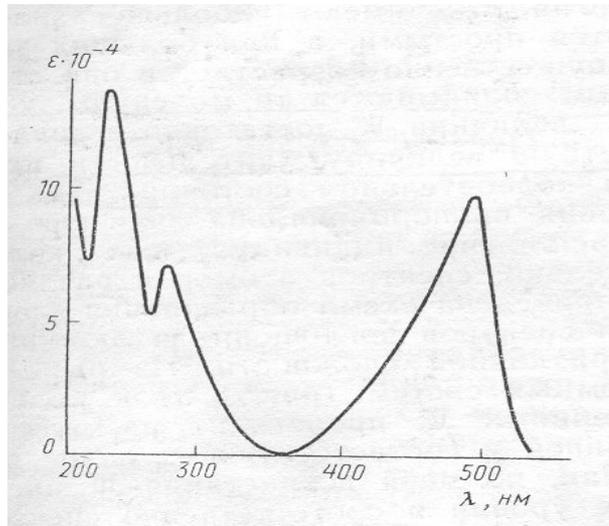
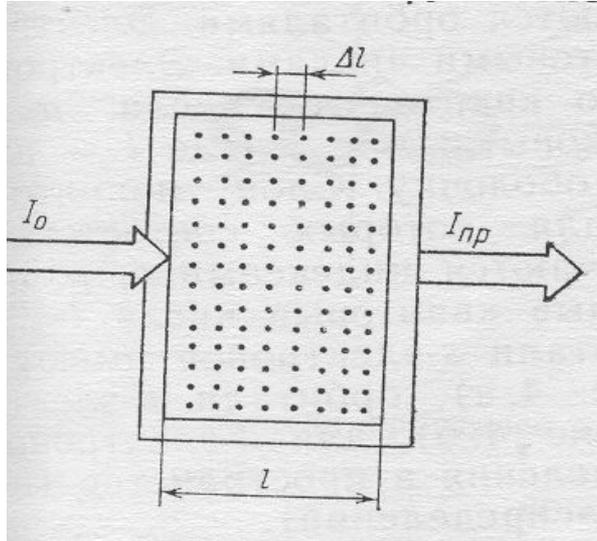
Лекция 3 (15.03.2016)

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

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

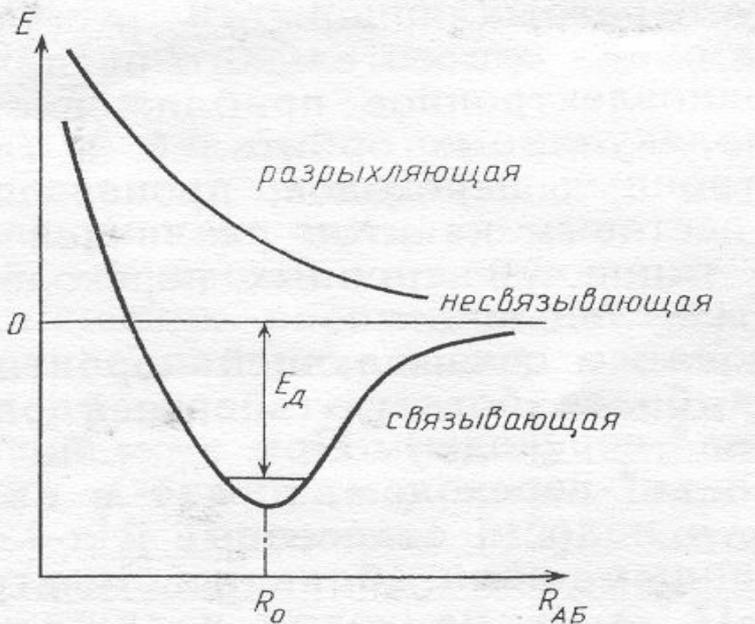
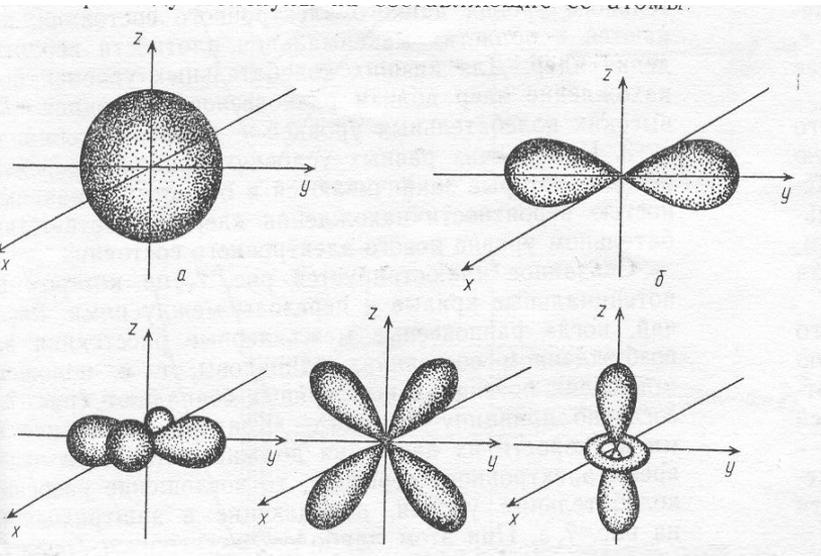
1. Поглощение и излучение ближнего УФ, ИК и видимого света молекулами, характеристики фотопроцессов
2. Молекулярные орбитали
3. Природа электронных переходов
4. Спектры поглощения, возбуждения и люминесценции
5. Принцип Франка-Кондона для внутримолекулярных процессов
6. Фосфоресценция, природа триплетного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

Поглощение и излучение света, характеристики



- $I_{пр} = I_0 - (\sum I_0 K \Delta l)_{(\Delta l) \rightarrow 0} = I_0 e^{-Kl}$
- Пропускание: $T = I_{пр} / I_0 = e^{-Kl}$
 - **K** - показатель поглощения: $[K] = \text{см}^{-1}$
 - зависит от числа частиц в слое и природы частиц - $K = C \cdot \epsilon_e$, ϵ_e - молярный коэффициент поглощения, **C** - молярная концентрация: $\ln(1/T) = K \cdot l = C \cdot \epsilon_e \cdot l$
 - Если ввести понятия: ϵ ($\epsilon = 0.43 \epsilon_e$) - 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. - ϵ : 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 ϵ , которое отражает природу вещества, а по известному ϵ 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, ϵ , σ , V** - характеристики поглощения.

Молекулярные орбитали, электронные состояния молекул

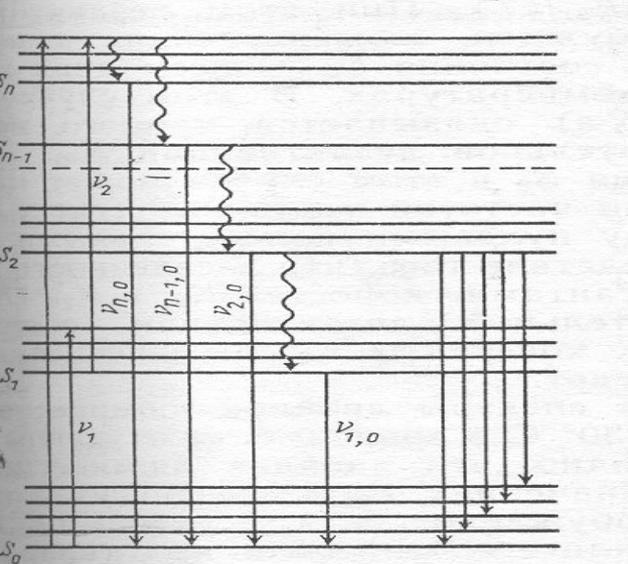
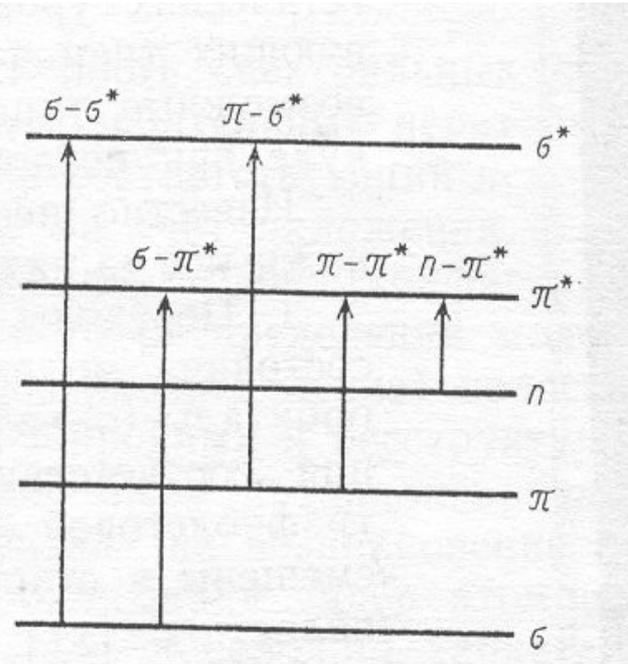


- s,p,d -Орбитали – одноэлектронные волновые функции электронов в атоме;
- σ , π , d – связывающие орбитали в молекуле, образованные s,p,d электронами, участвующими в связи,
- π – несвязывающая орбиталь, образованная локализованными электронами, не участвующими в связи. (σ^* , π^* , d^* –разрыхляющие – «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)

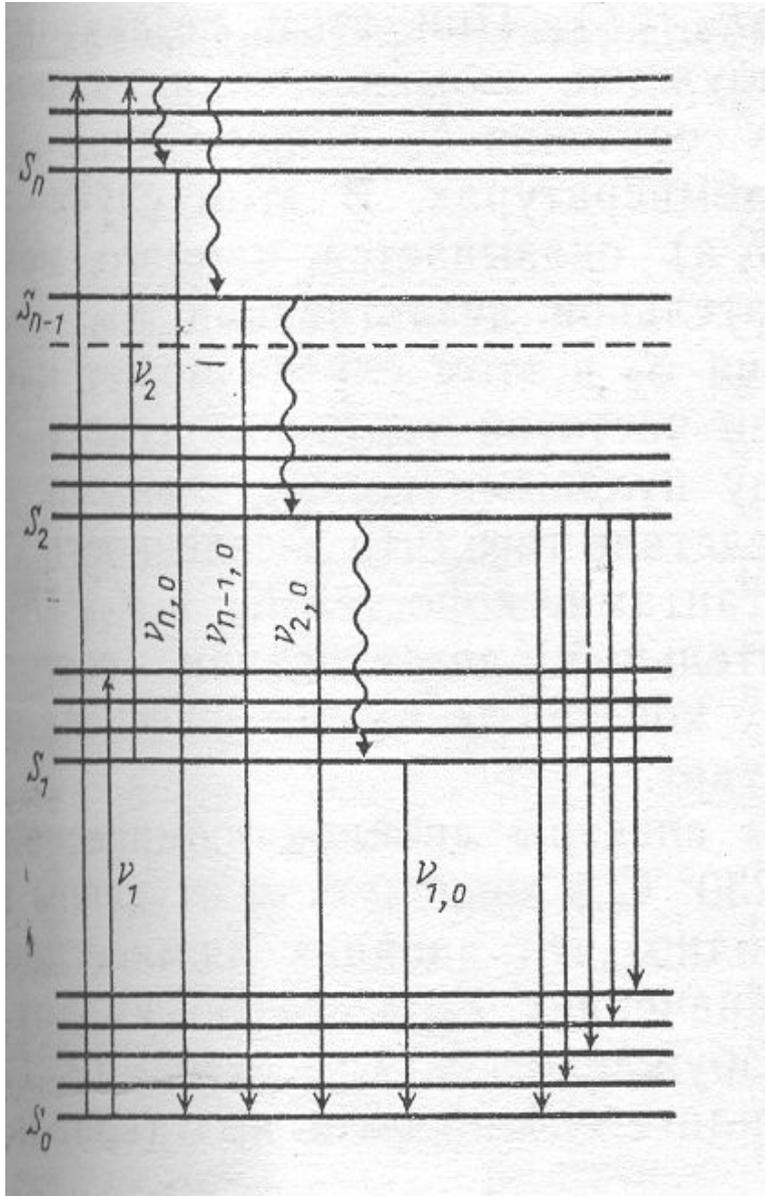
$\sigma - \sigma^*$, $\sigma - \pi^*$, $\pi - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$

- $\nu_{n-\pi^*} < \nu_{\pi-\pi^*} < \nu_{\sigma-\sigma^*}$; $\epsilon_{n-\pi^*} < \epsilon_{\pi-\pi^*} \approx \epsilon_{\sigma-\sigma^*}$
- 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_{ν}
- $[B_{\nu}] = \text{см}^3 / (\text{Дж} \cdot \text{с})$

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_{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:

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

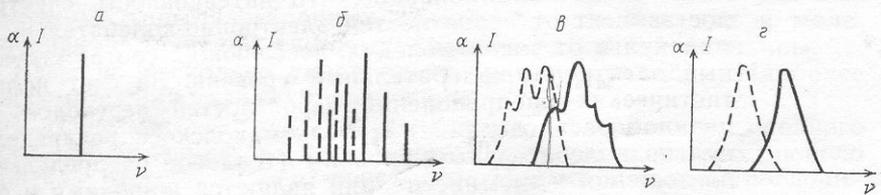
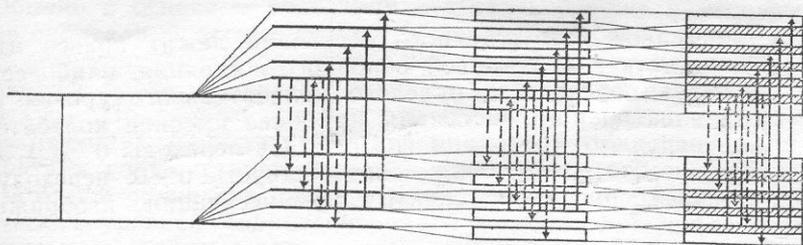
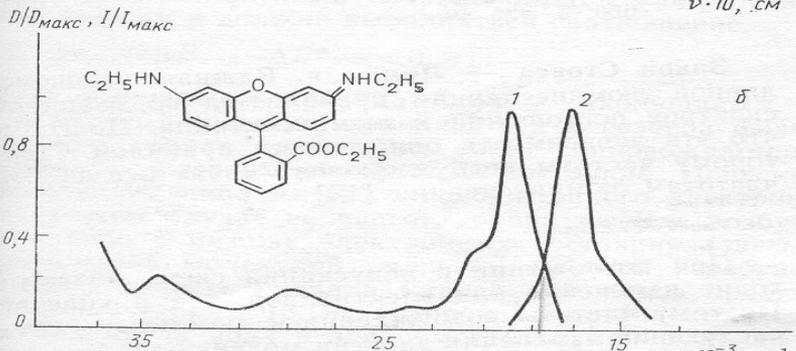
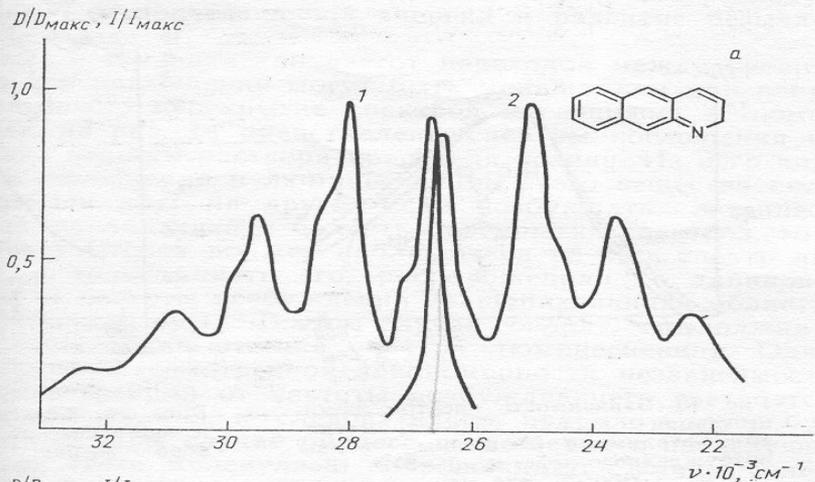
Квантовый выход люминесценции: по

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

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

- **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:

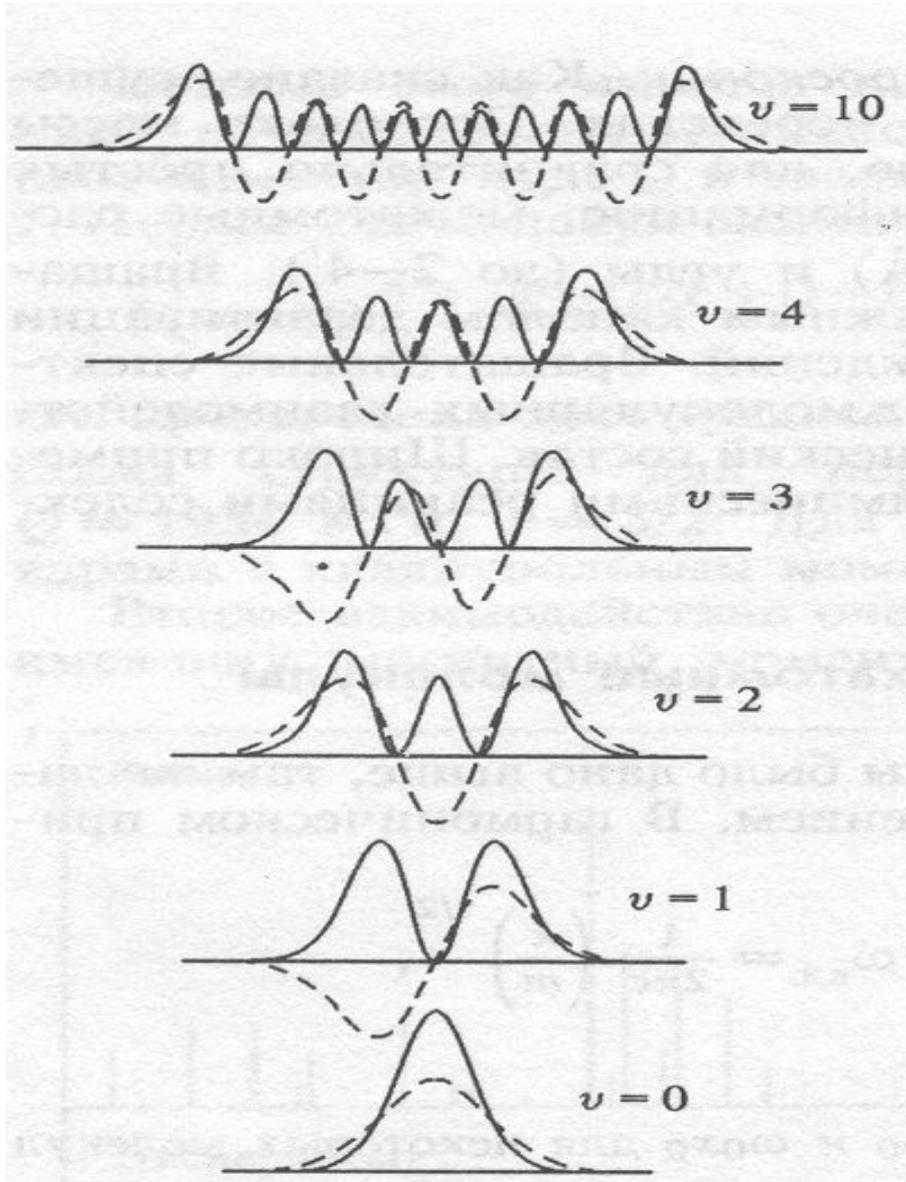
$$\Delta \nu_{\text{ст}} = \nu_{\text{погл макс}} - \nu_{\text{изл макс}}$$

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

Разделение молекул по сложности

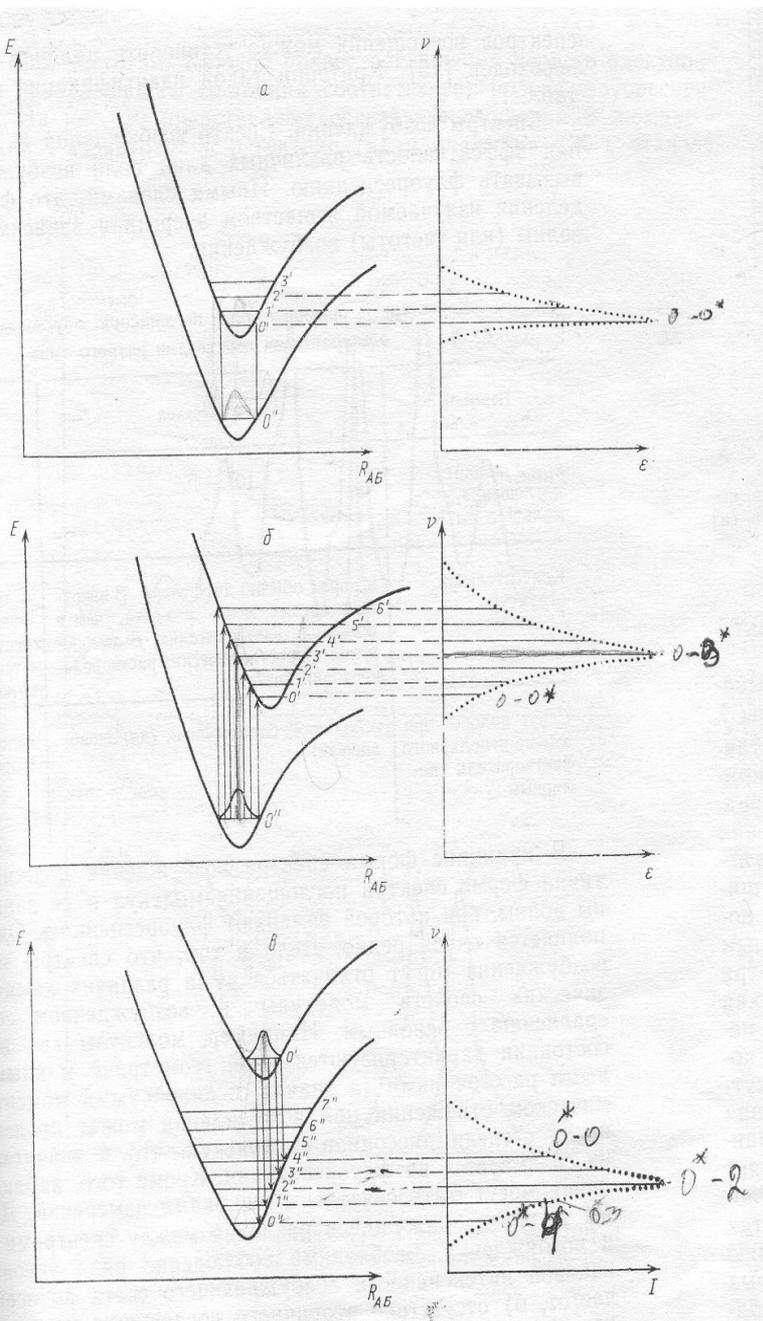
- Теренин А.Н., Непорент Б.С.:
- W – вероятность перераспределения электронно-колебательной энергии внутри молекулы по колебательным степеням свободы \approx зависит от запаса $E_{\text{кол}}$:
- **Простые молекулы** - W – относительно мала (большие расстояния между уровнями)
- **Полусложные** – при 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 ψ (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.

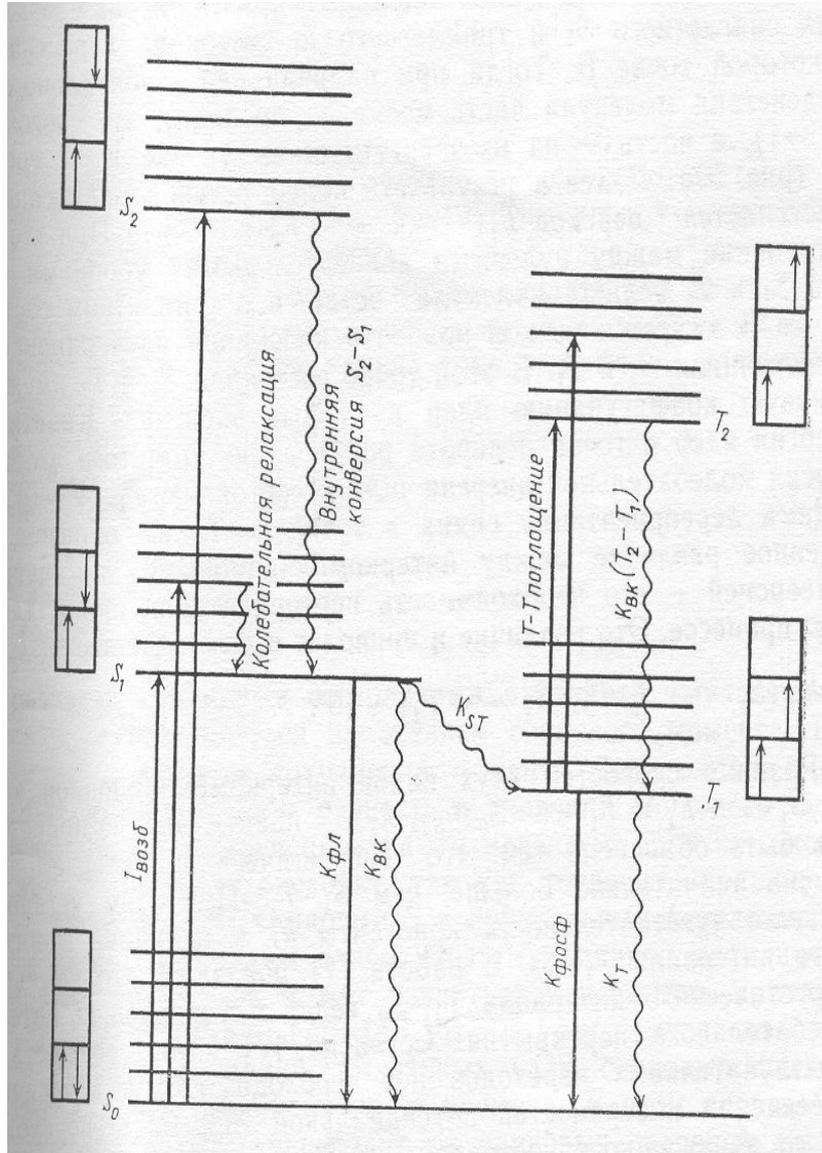
0-0 переход в спектре поглощения сложной молекулы лежит в более низкочастотной области по отношению к $\nu^{\text{макс}}$ поглощения

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):

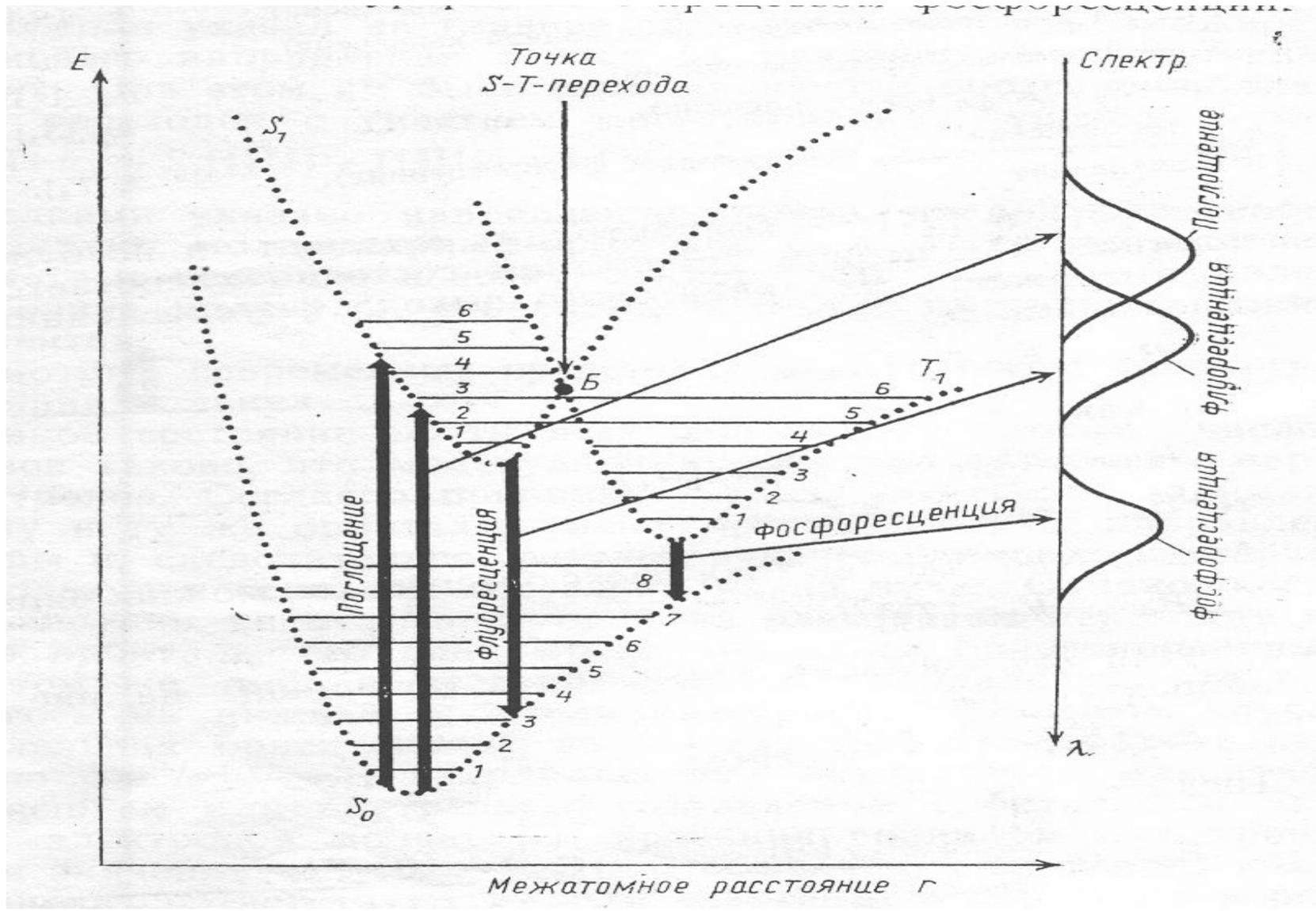
$$\Delta\nu_{\text{ст}} = \nu_{\text{макс}}^{\text{погл}} - \nu_{\text{макс}}^{\text{изл}}$$

Фосфоресценция, природа триплетного состояния



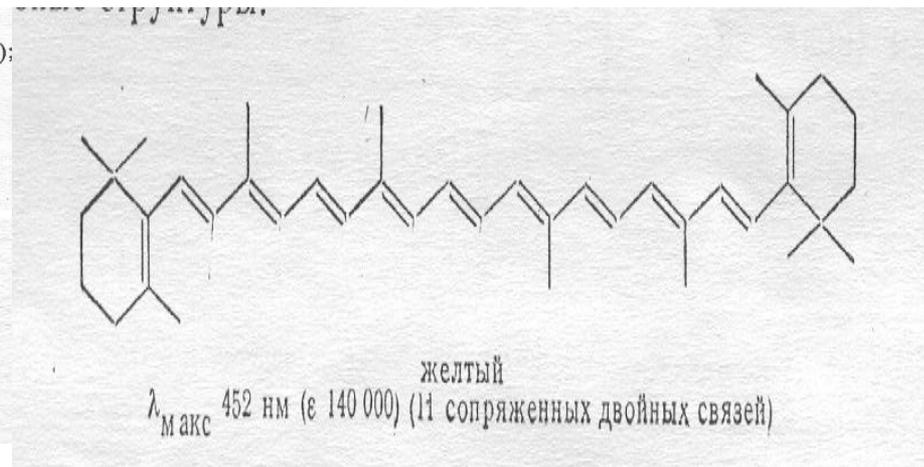
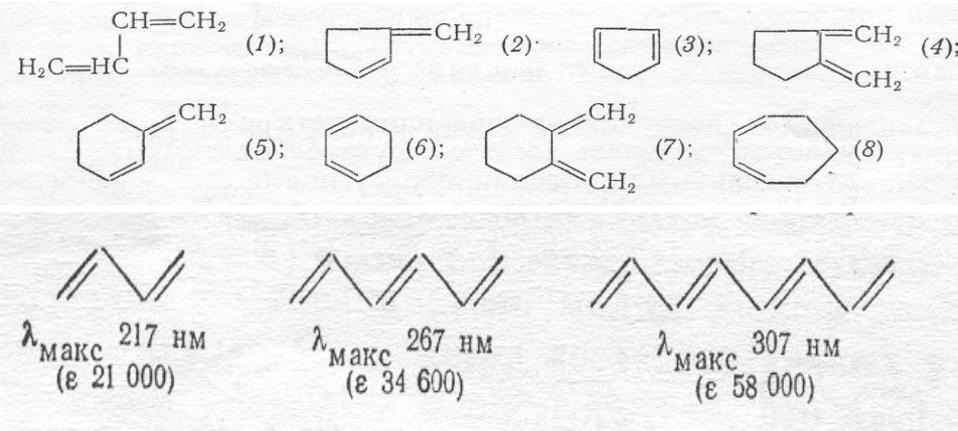
- Люминесценция – **флуоресценция и фосфоресценция**:
- **Флуоресценция**: жидкие растворы, пары, спонтанный переход $S_1 \rightarrow S_0$
 $\tau_{изл} = 10^{-7} - 10^{-10} \text{ с}$
- **фосфоресценция**: замороженные растворы (77K), $\tau_{изл} = 10^1 - 10^4 \text{ с}$, более длинноволновая область.
- **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, $k_{вк} \approx 10^8 - 10^5 \text{ с}^{-1}$
- $k_{ст} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$
- $Y = k_{рад} / (k_{рад} + k_{вк} + k_{ст})$

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)



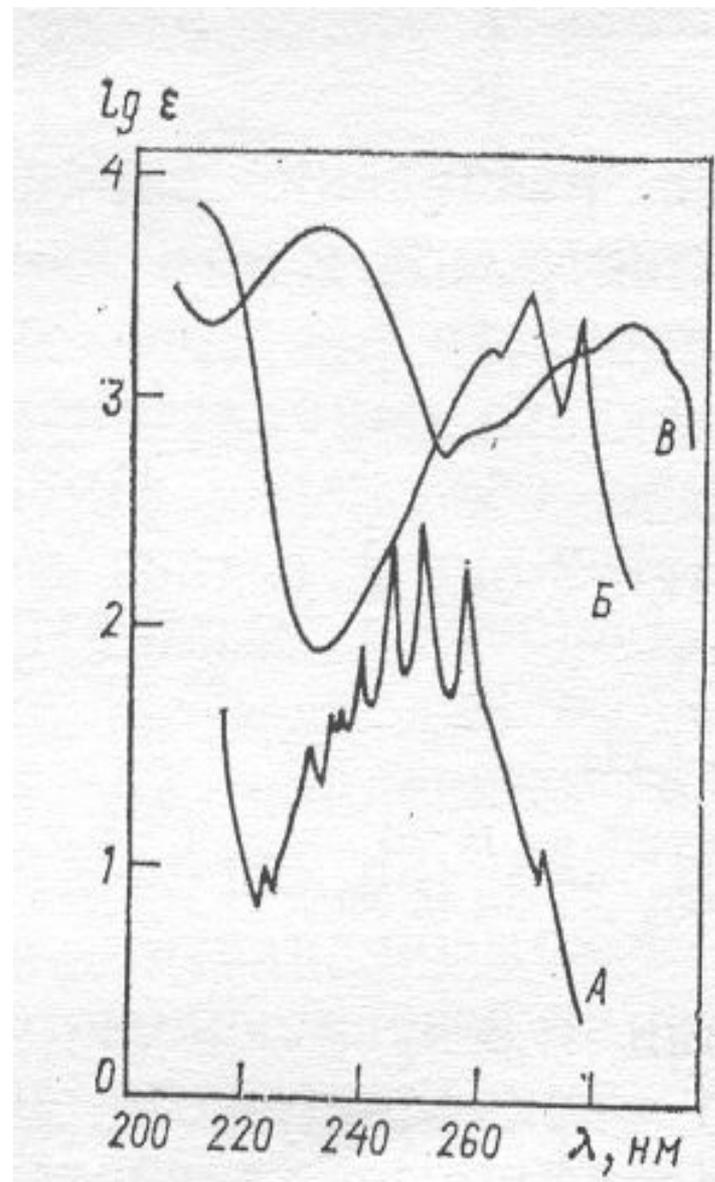
Примеры применения электронной спектроскопии при исследовании строения вещества

- 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:** π - π^* 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 π - π^* 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.

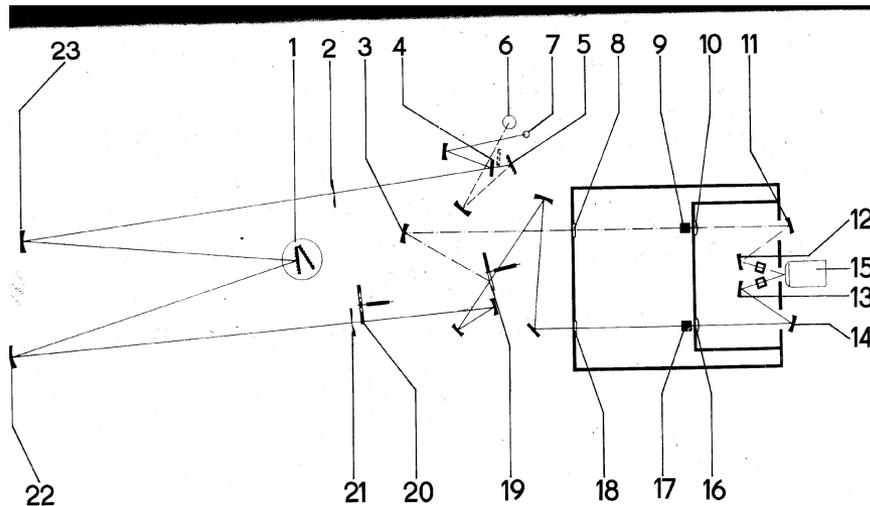


Примеры применения электронной спектроскопии при исследовании строения вещества

- (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, NH₂) 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.**

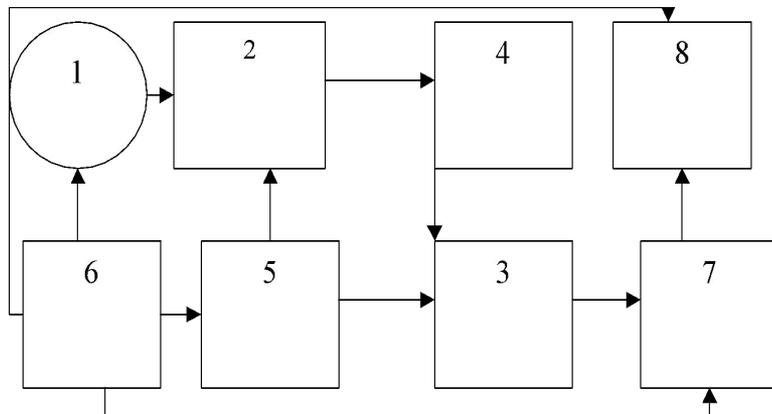


Практическое получение электронных спектров



• 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.

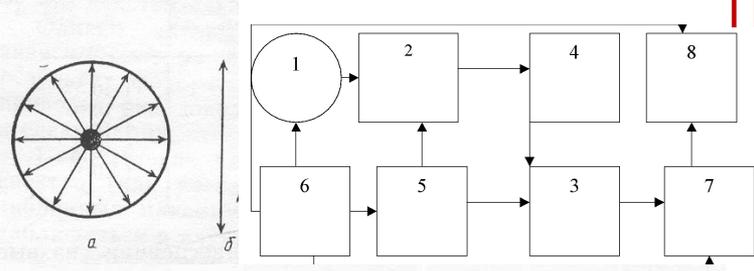


• Рис.2. Блок-схема спектрофлуориметра:

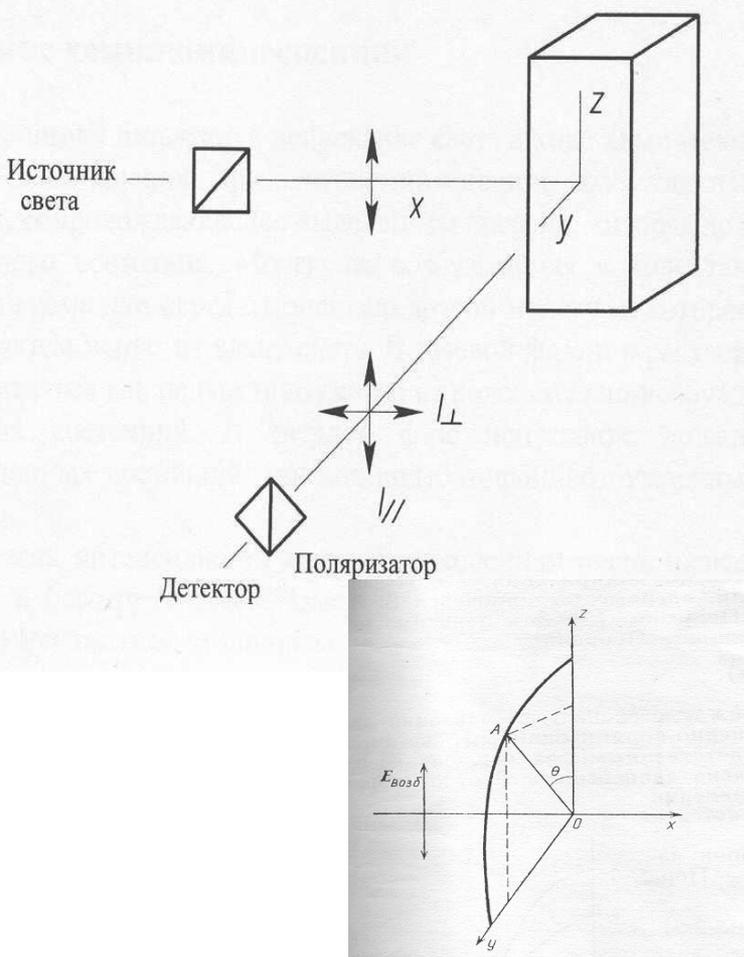
- 1 - источник возбуждения
- 2 – монохроматор **возбуждения**
- 3 - монохроматор **люминесценции**
- 4 – образец
- 5-8 - система приема и обработки данных
- (Получение **спектров люминесценции и возбуждения люминесценции**)

Поляризация люминесценции, свойства, применение.

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

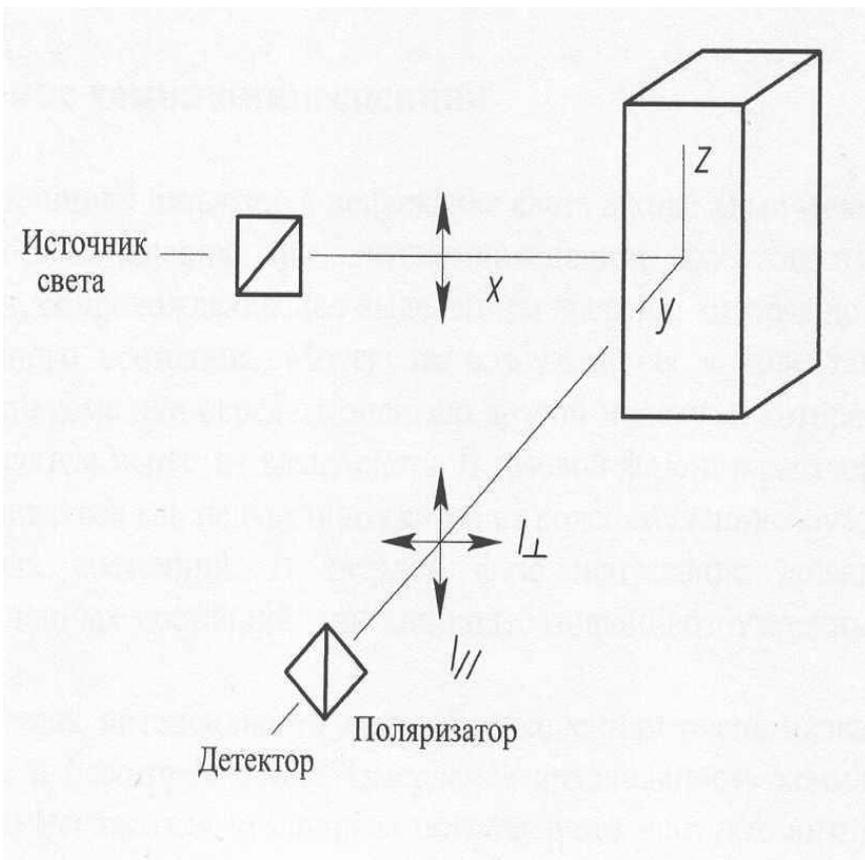


Поляризованный свет – строго определенные направления вектора E , **получен при прохождении естеств. света через поляризатор** (анизотропия - б). Если поставить поляризатор между источником и кюветой с раствором, происходит возбуждение поляризованным светом (вектор E в вертикальной плоскости).



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:

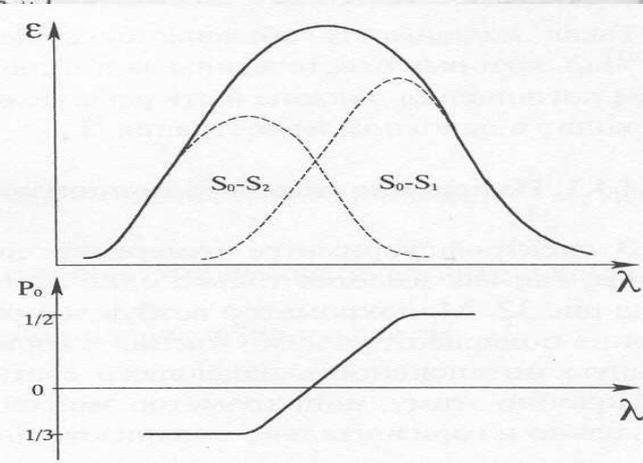
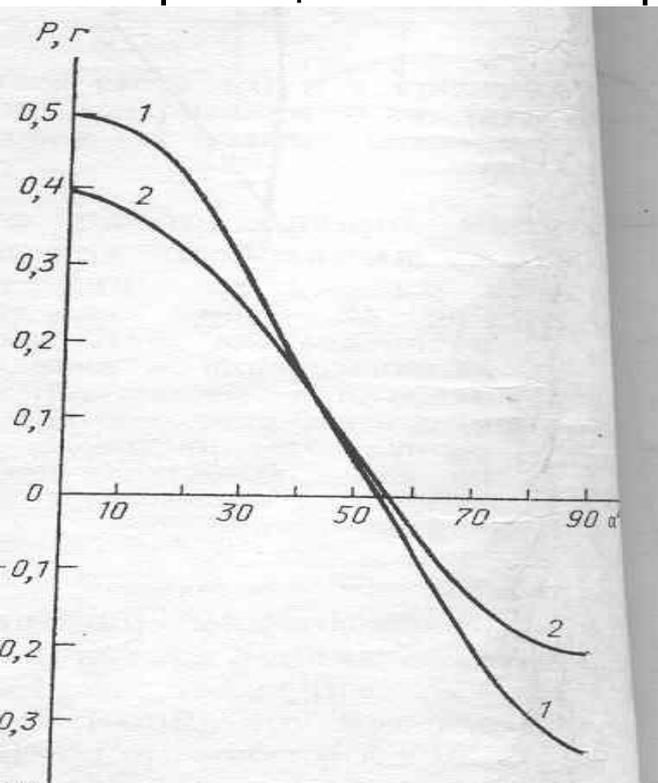
Степень поляризации:

- $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$,
- 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): $r = (1/5)(3\cos^2\alpha - 1)$, α - 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 λ 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

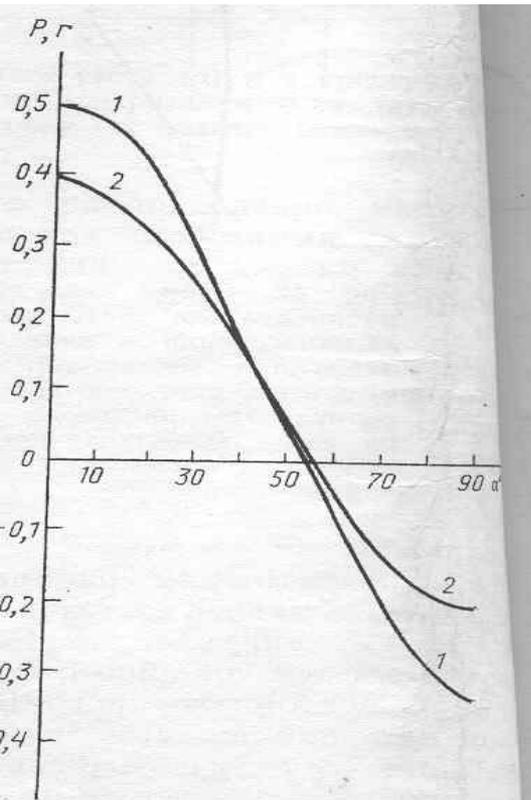
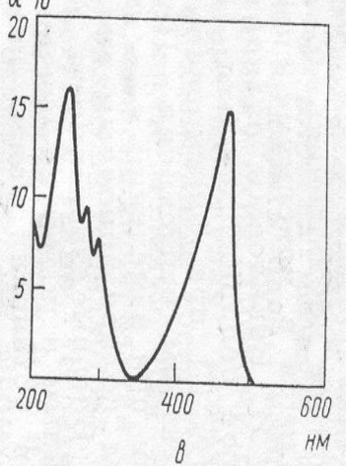
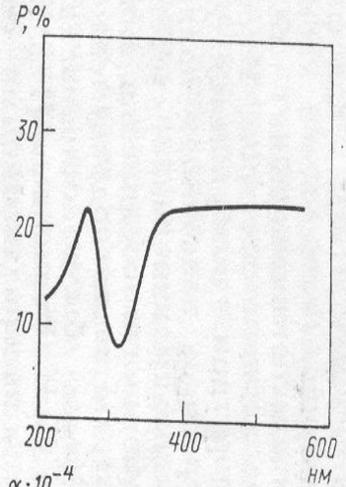
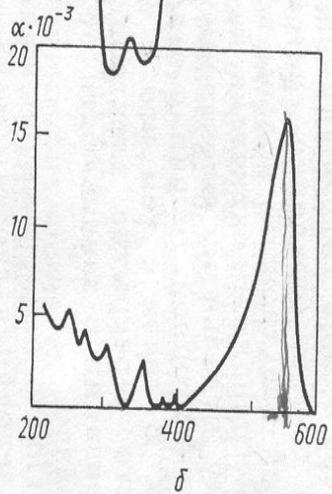
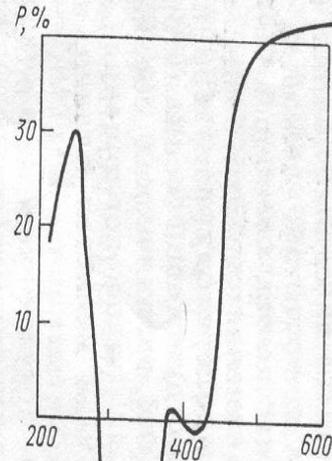
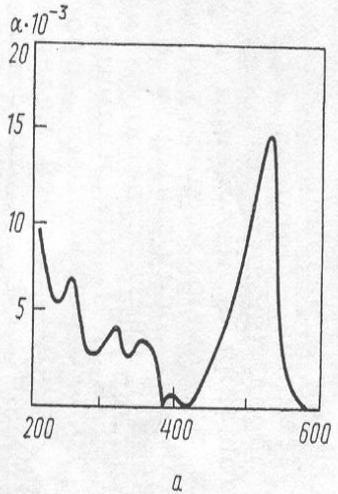
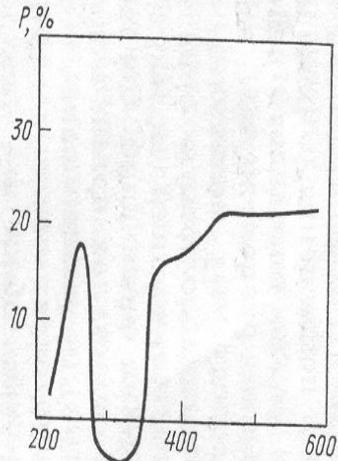
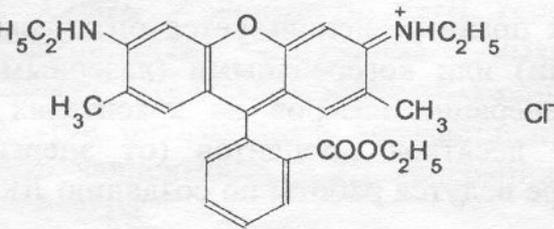


Рис. 44. Зависимости степени поляризации от угла

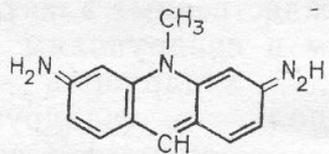


ЭОЗИН

РОДАМИН 6Ж

ТРИПАФЛАВИН

в глицерине



Вращательная деполяризация, 2^{ая} формула Левшина-Перрена, определение объема излучающих частиц

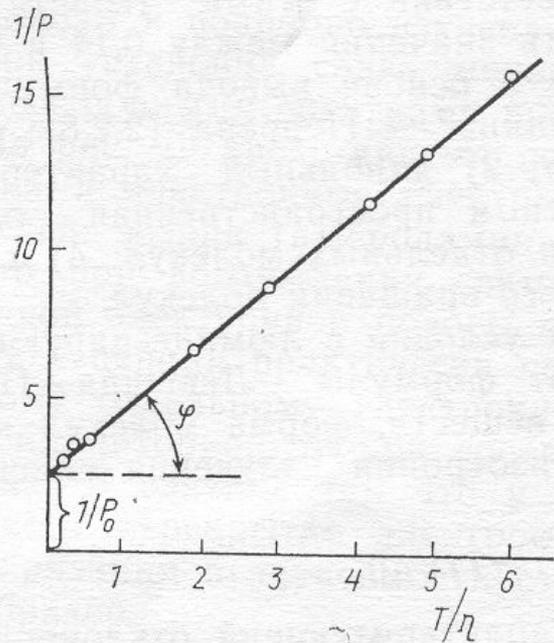


Рис. 45. Зависимость $1/P$ от T/η

- 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 $t \rightarrow \tau_0$
- τ_0 – время жизни возбужденной молекулы, D – коэффициент вращательной диффузии
- По закону Стокса-Дебая-Эйнштейна коэффициент вращательной диффузии зависит от температуры: T , вязкости: η , 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^{ая} формула Левшина-Перрена)
- где P_0 – степень поляризации в отсутствие деполяризации;
- определив зависимость $1/P$ от T/η , 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.