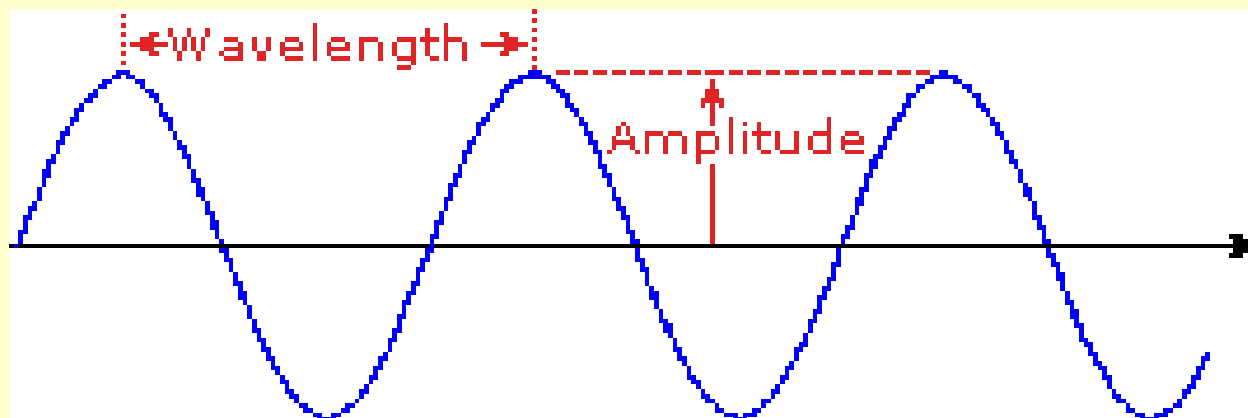


Молекулярна спектроскопія УФ та видимої області *(фізичні основи)*

V. V. ІВАНОВ

Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkiv, Ukraine
vivanov@karazin.ua



Довжина хвилі (нм)

$$\lambda = c/\nu$$

Хвильове число (cm^{-1}):

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Частота (гц.):

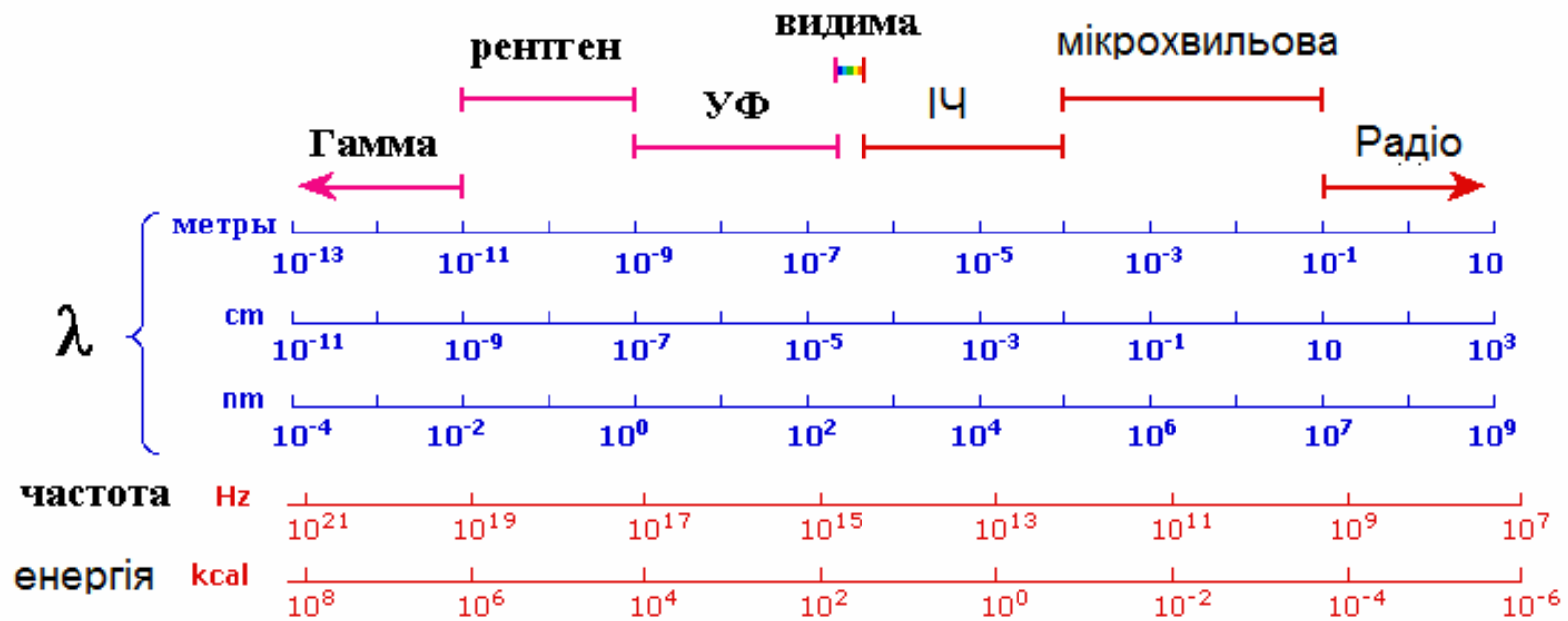
$$\nu = c/\lambda$$

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

$$[\text{cm}^{-1}] = 8065 [\text{eV}]$$

$$[\text{nm}] = 10^7 / [\text{cm}^{-1}]$$

Області Спектру електромагнітних хвиль



$$E = h\nu \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$$

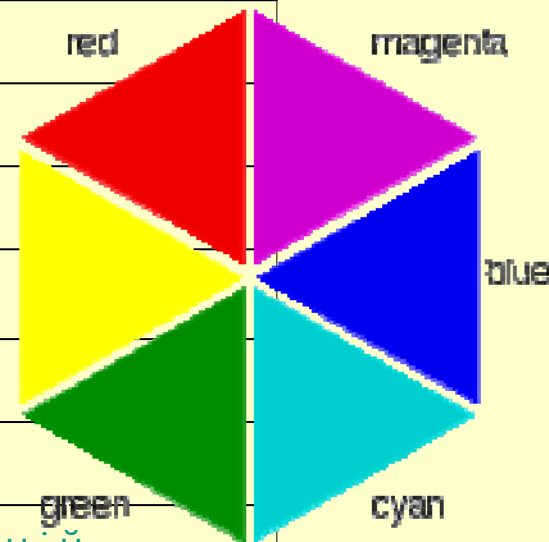
Класифікація областей електромагнітного спектру

Вакумний ультрафіолет	10-200 нм
Ультрафіолет	200-400 нм
Видима область	400-750 нм
Ближня інфракрасна	> 750 нм.

$$1 \text{ см} = 10^7 \text{ нм} = 10^8 \text{ \AA}$$
$$1 \text{ \AA} = 10^{-1} \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см}$$

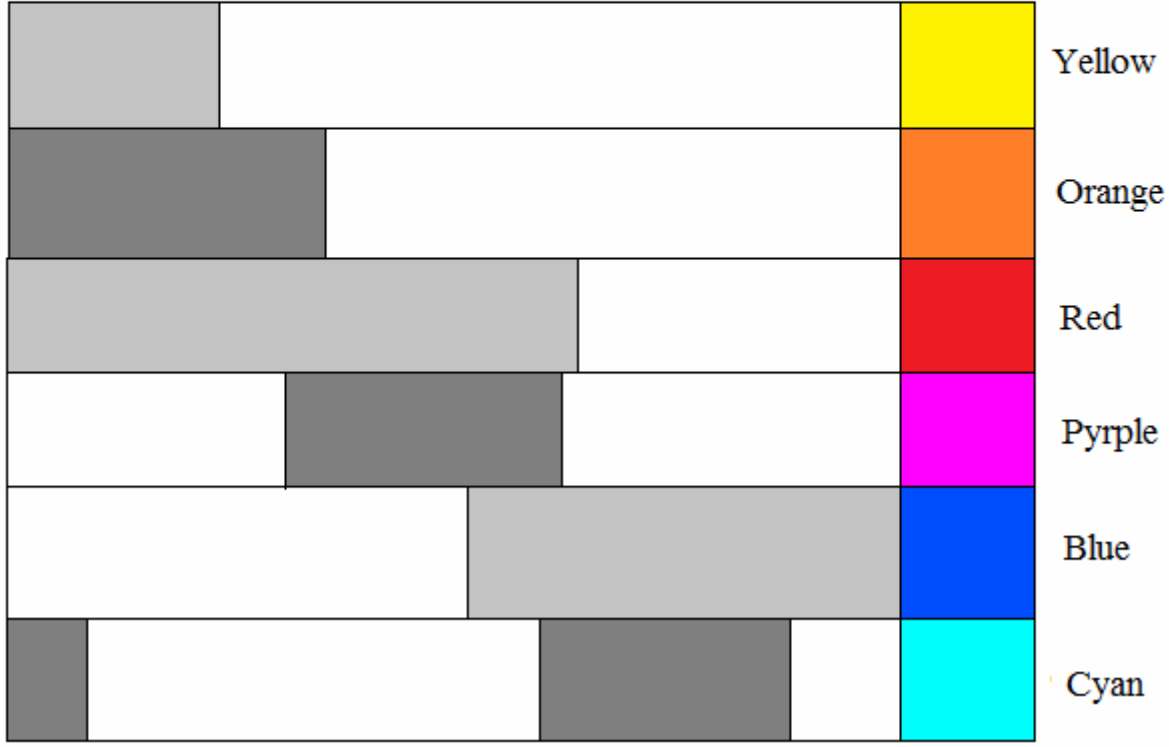
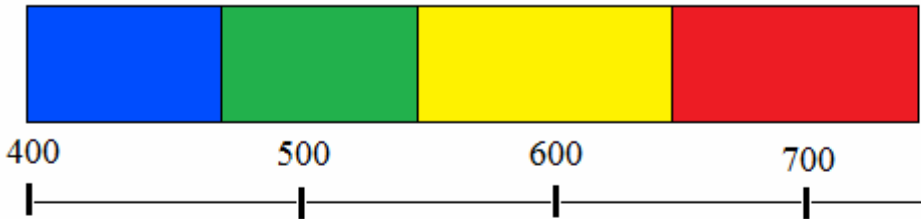
Співвідношення між основними і додатковими кольорами

Довжина хвилі, нм	колір (поглинене випромінювання)	Додатковий колір (колір речовини)
400–435	Фіолетовий	Зеленувато-жовтий
435–480	Синій	Жовтий
480-490	Зеленувато-синій	Померанчовий
490–500	Синє-зелений (Циан)	Червоний
500–560	Зелений	Пурпурний (Маджента)
560–580	Жовто-зелений	Фіолетовий
580–595	Жовтий	Синій
595–605	Померанчовий	Зеленувато-синій
605–730	Червоний	Синє-зелений (Циан)
730–760	Маджента	Зелений



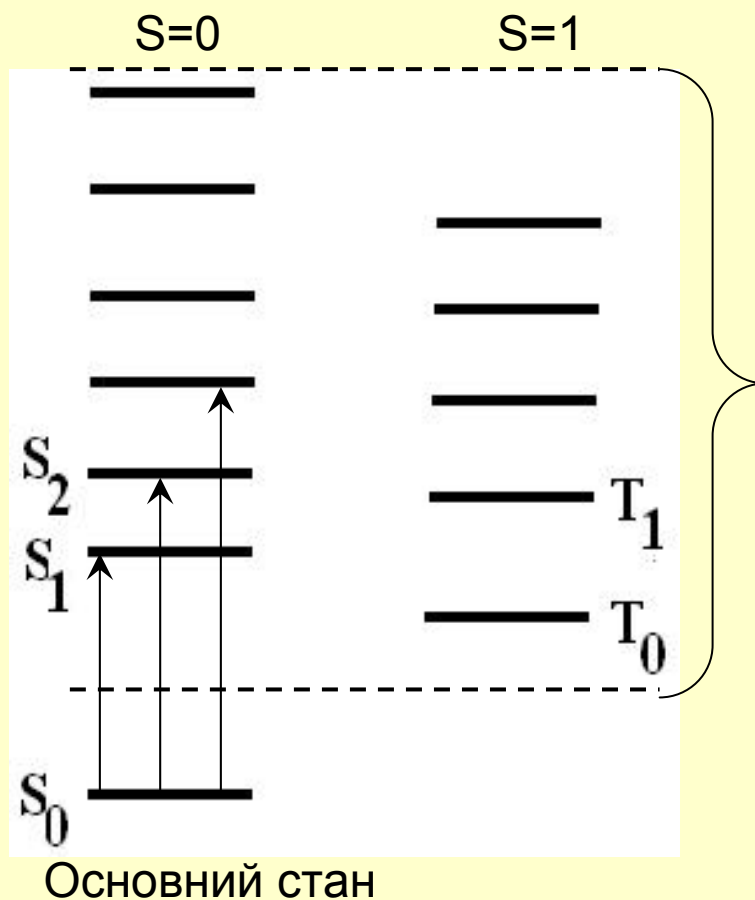
Кот ослу, жирафу, зайке голубые сшил фufайки

Absorption



Розв'язок рівняння Шредингера для електронної системи

(парноелектронні системи)

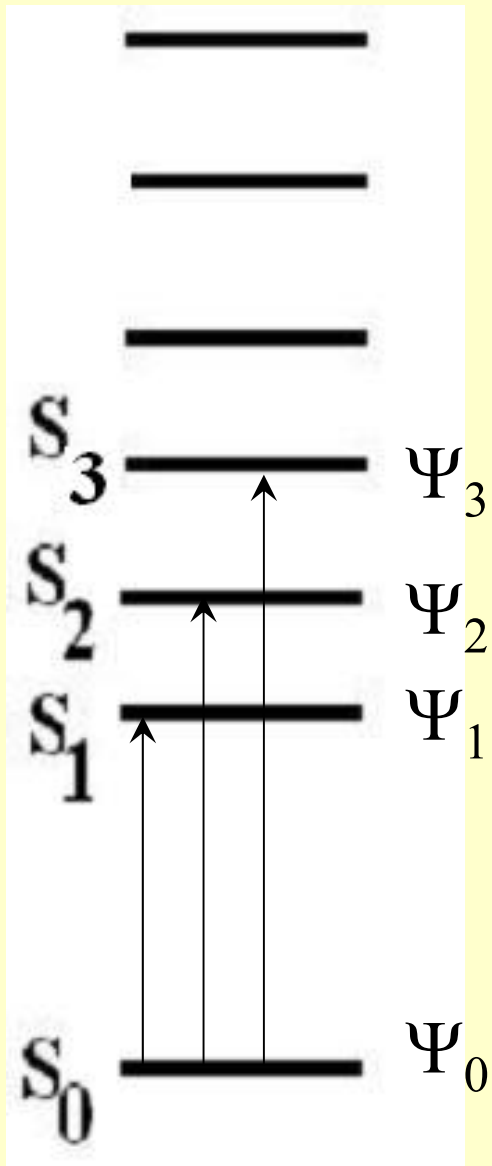


Збуджені стани

$$E = h\nu \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$[\text{cm}^{-1}] = 8065 [\text{eV}]$$

$$[\text{nm}] = 10^7 / [\text{cm}^{-1}]$$



Перехідний момент

$$M_{0 \rightarrow 1} = \langle \Psi_0 | \mathbf{R} | \Psi_1 \rangle$$

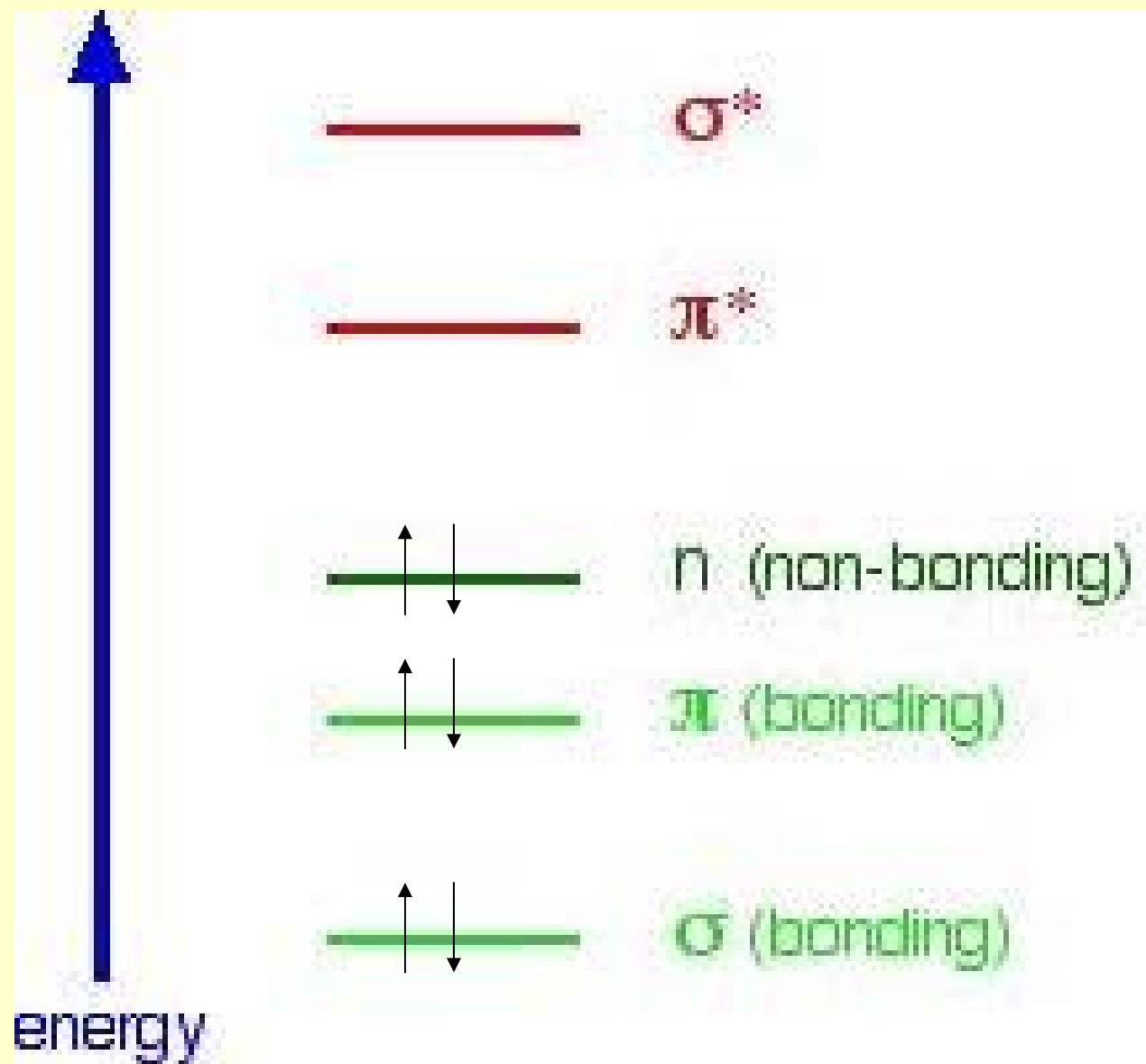
Сила осцилятора (ат.од.)

$$f_{0 \rightarrow 1} = \frac{2}{3} \omega M_{0 \rightarrow 1}^2$$

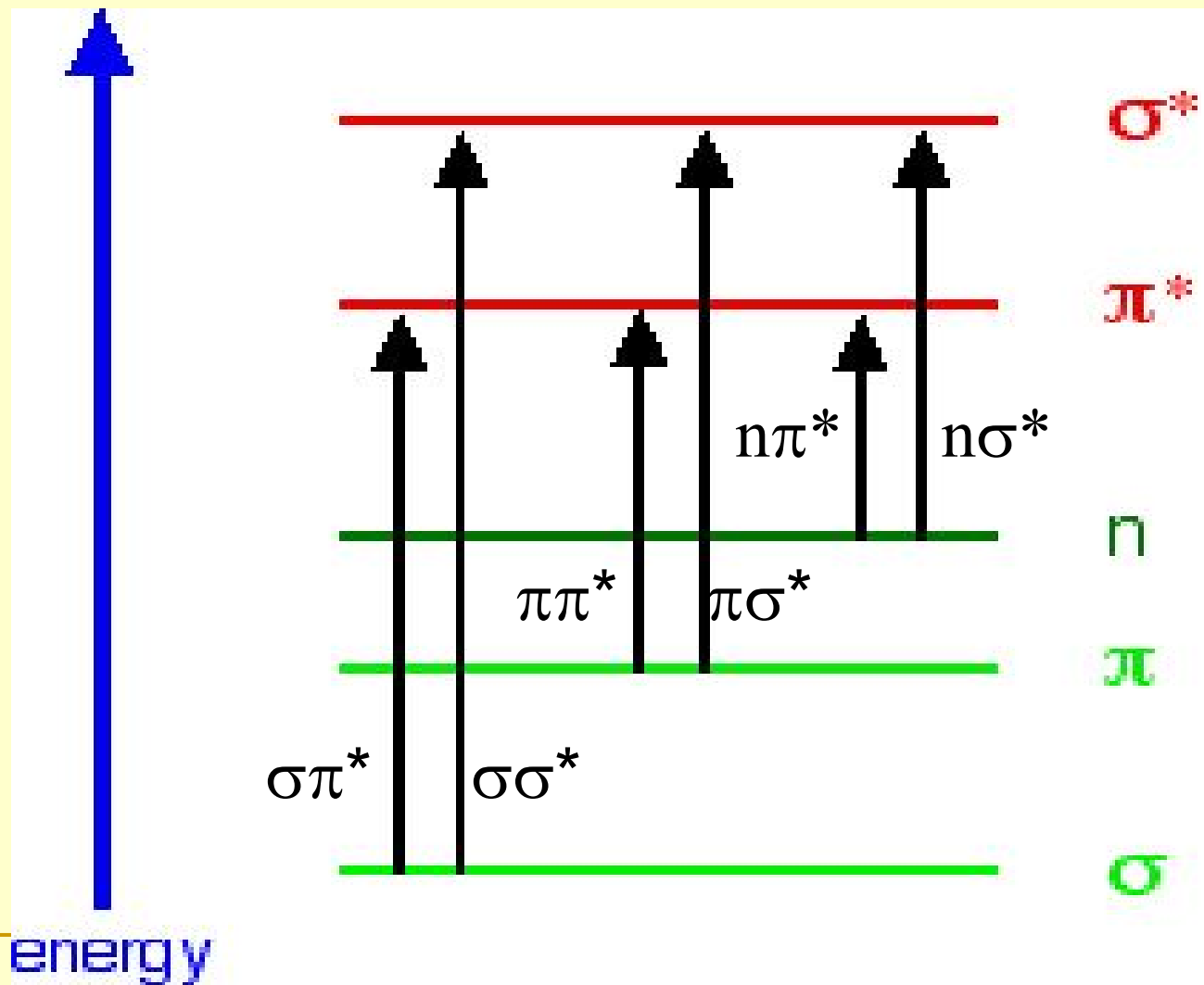
Дозволені переходи $f = 1-10^{-2}$

Заборонені переходи $f = 10^{-4} - 10^{-5}$

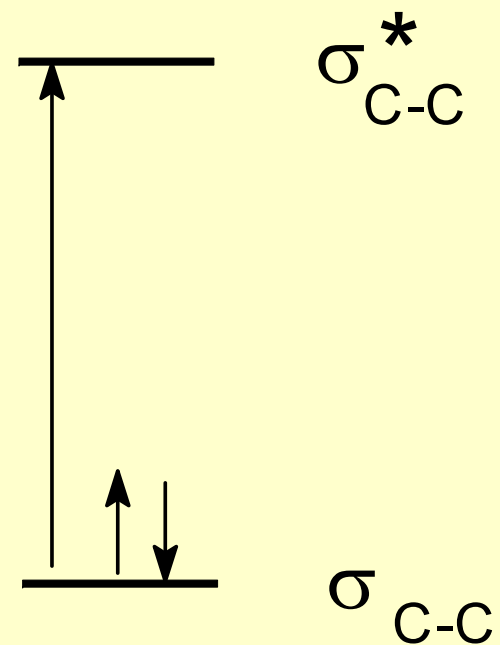
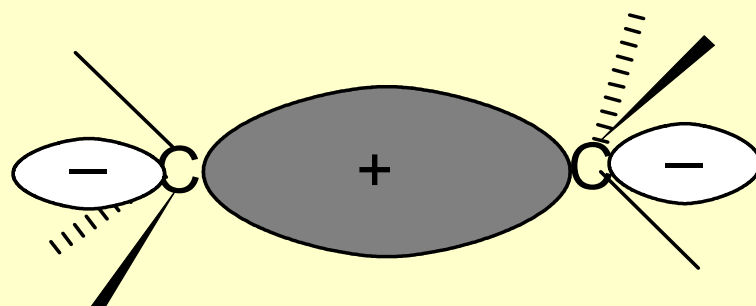
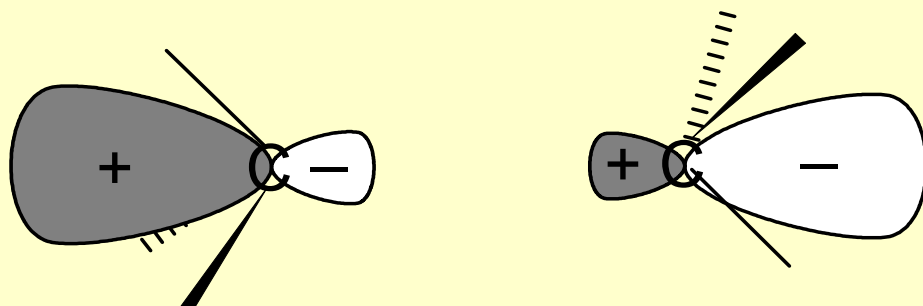
Основний стан



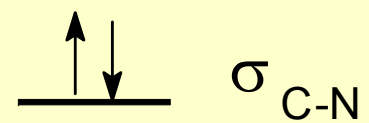
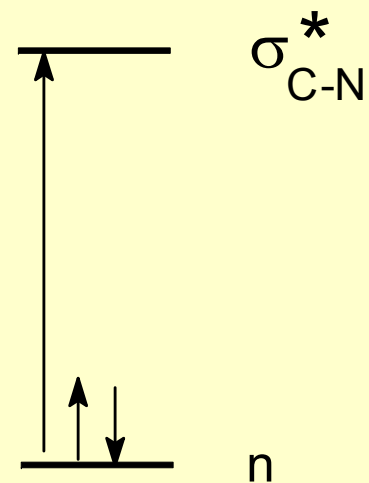
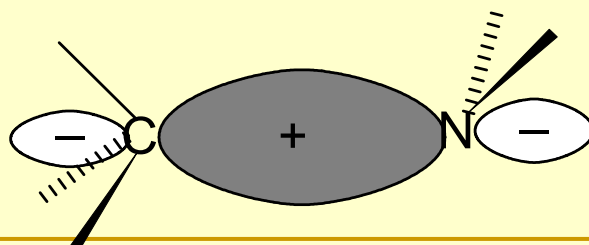
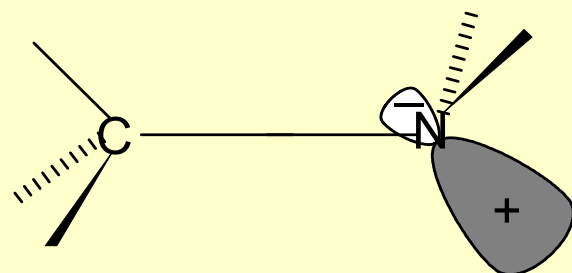
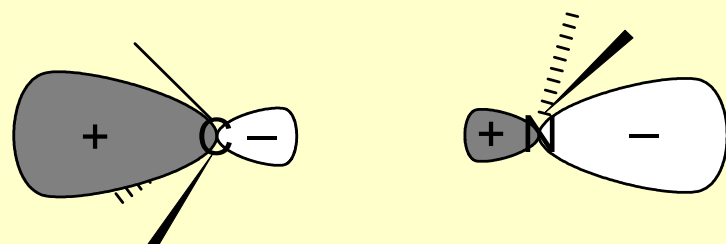
Електроні збудження в термінах МО



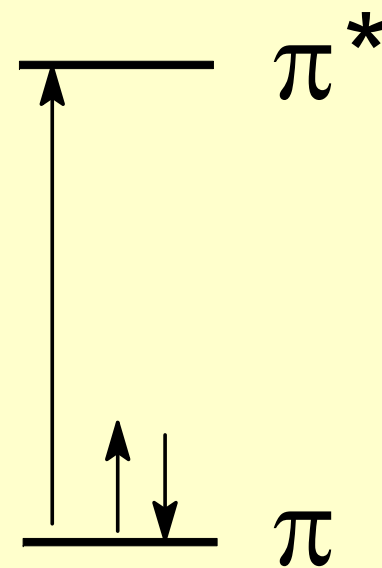
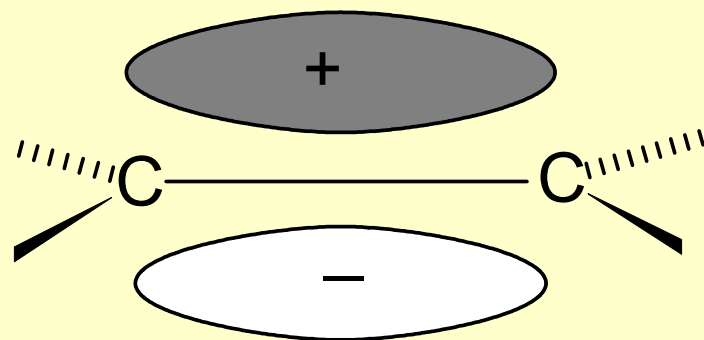
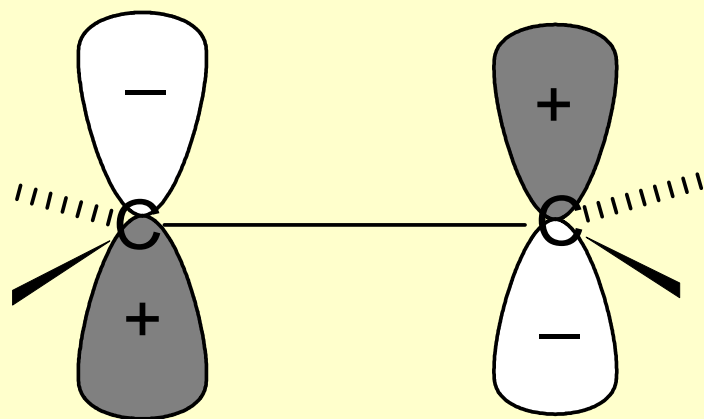
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ перехід



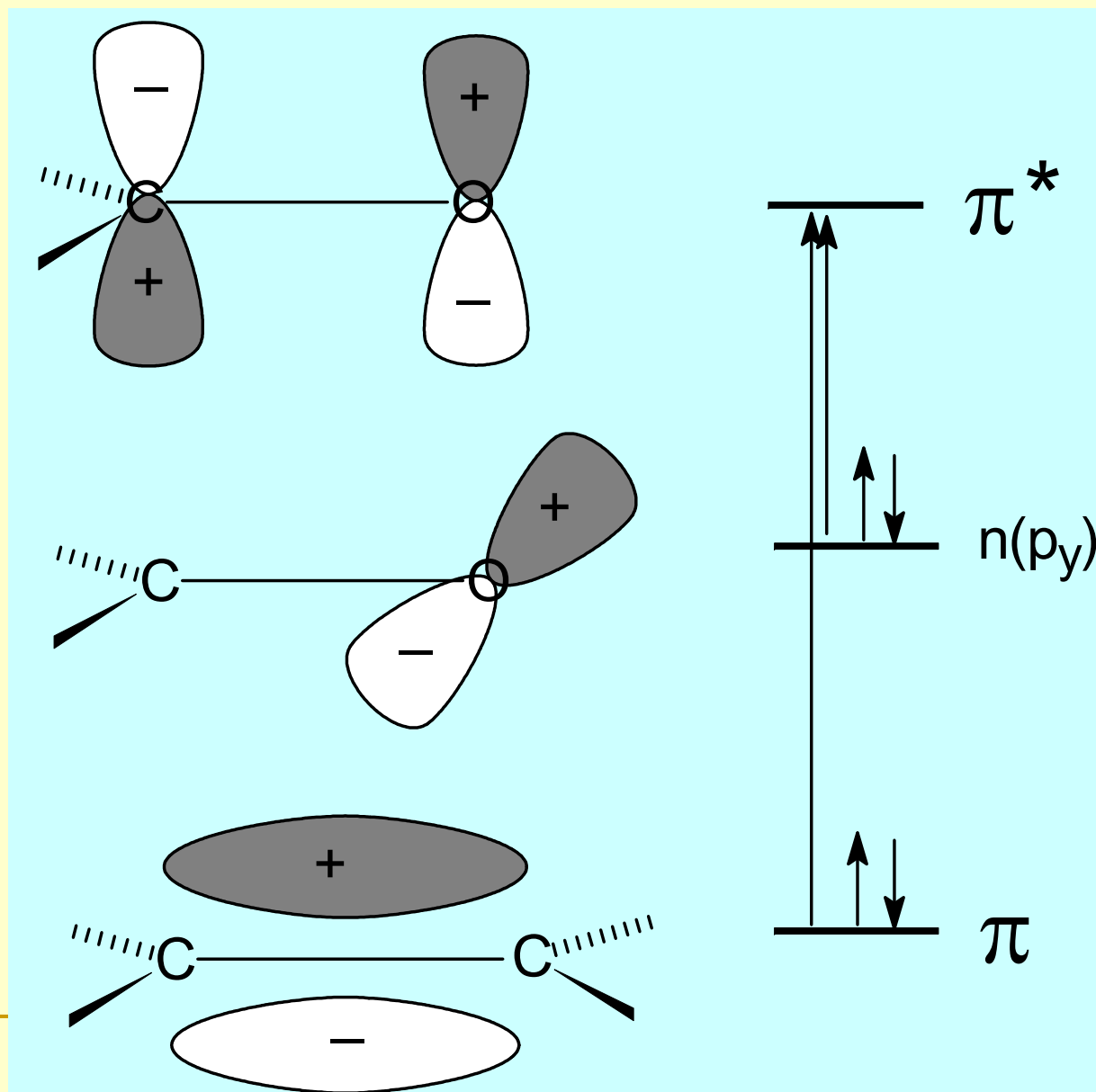
$n \rightarrow \sigma^*$ перехід



$\pi \rightarrow \pi^*$ перехід



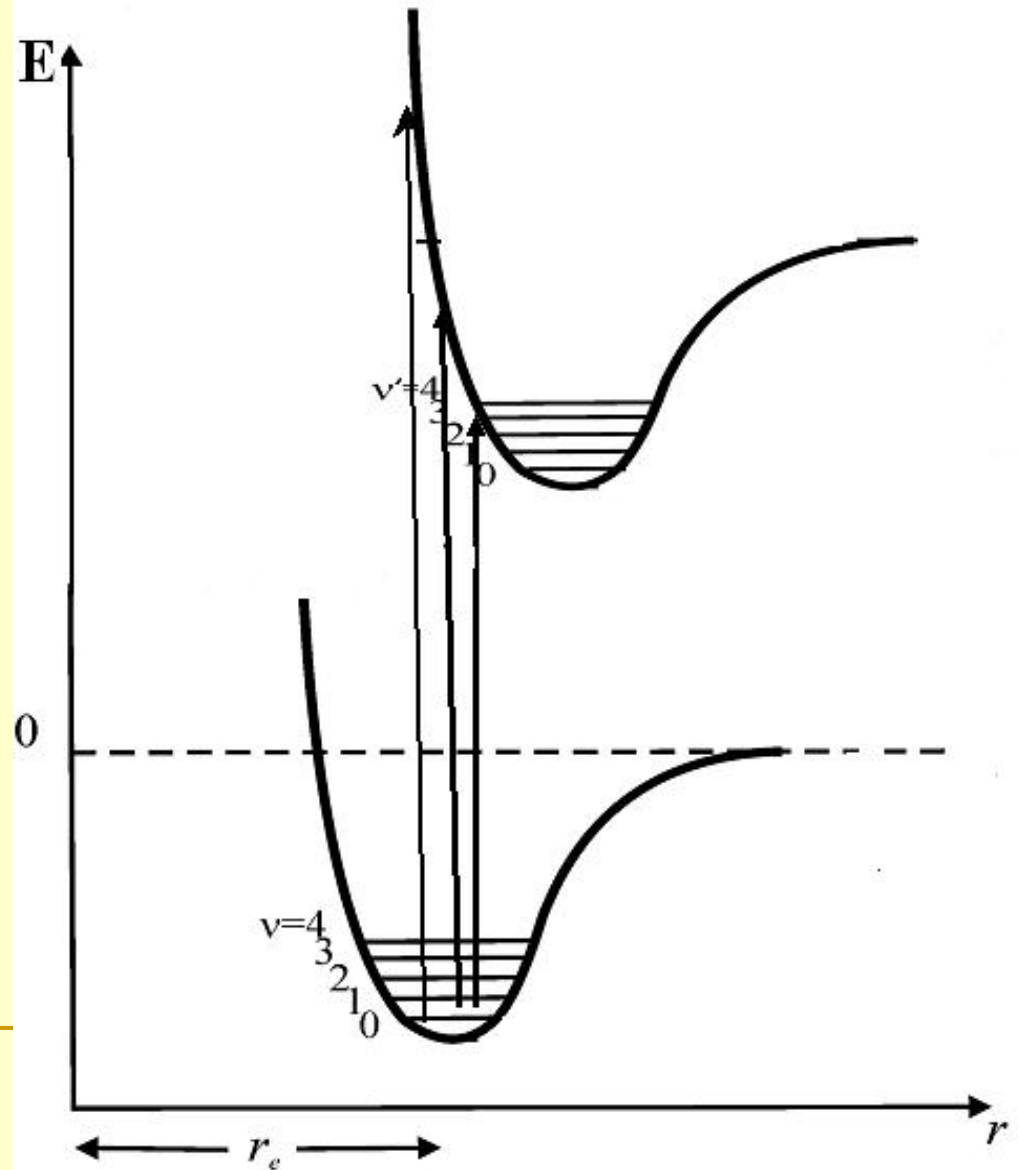
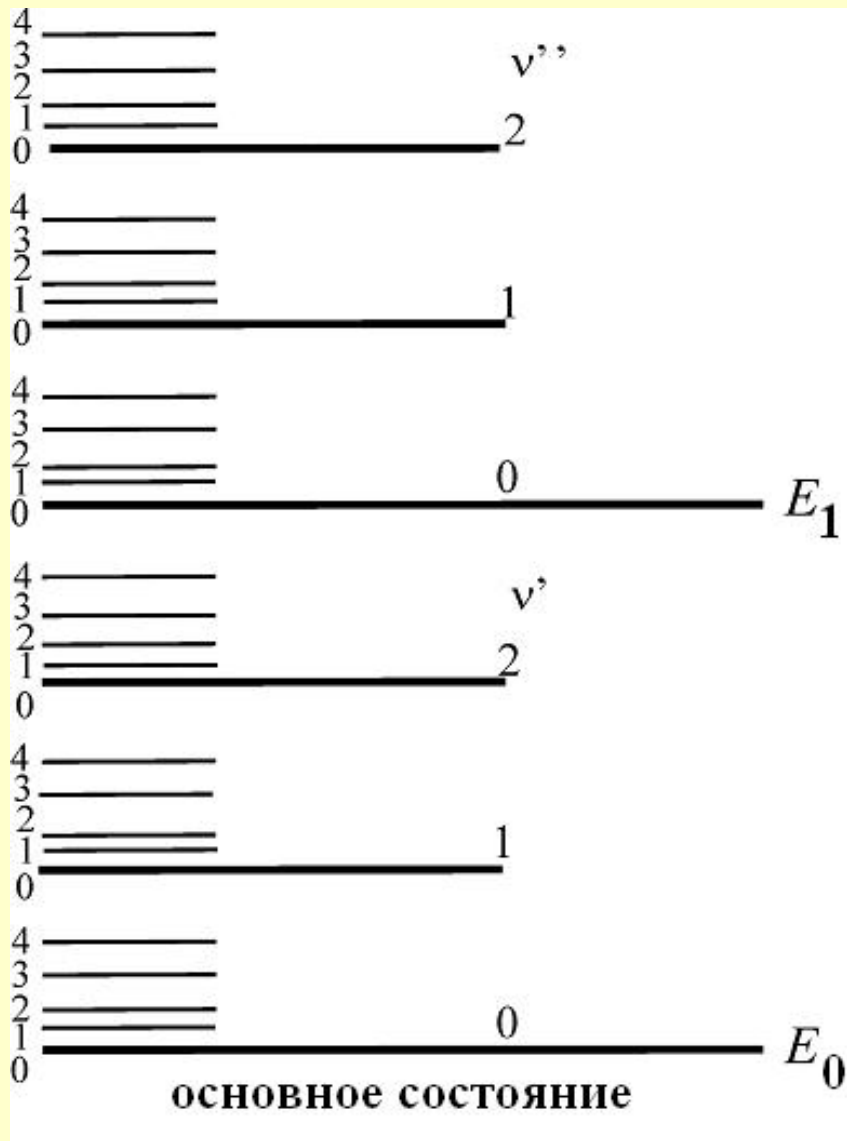
$n \rightarrow \pi^*$ перехід



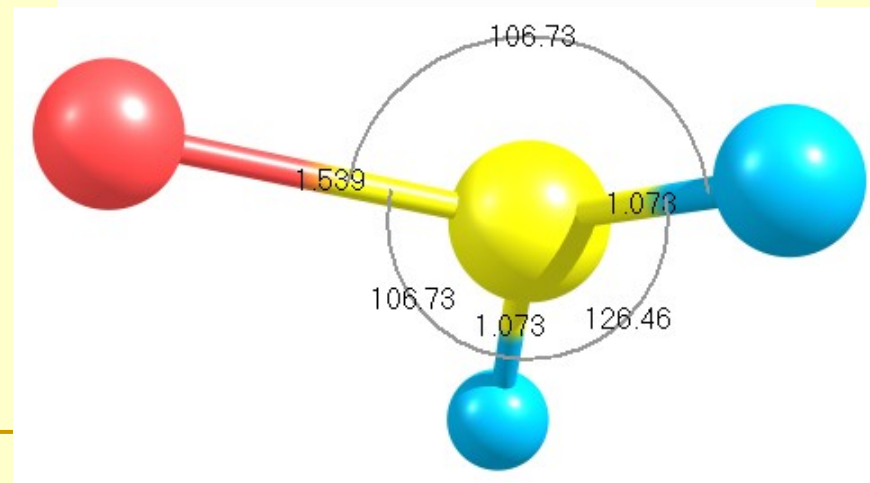
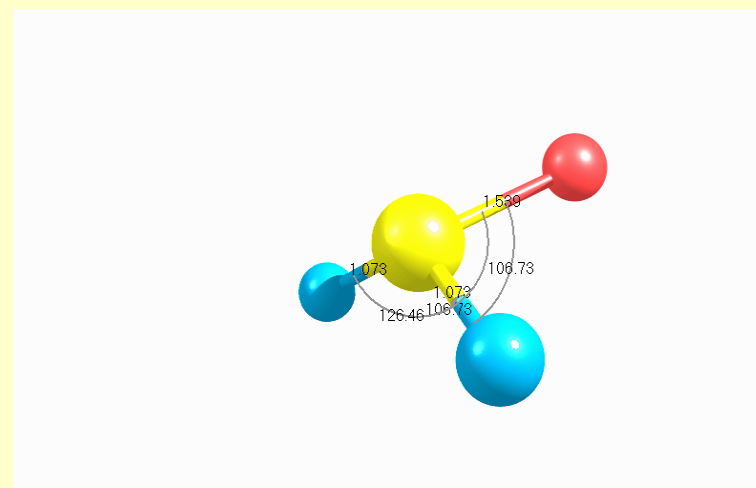
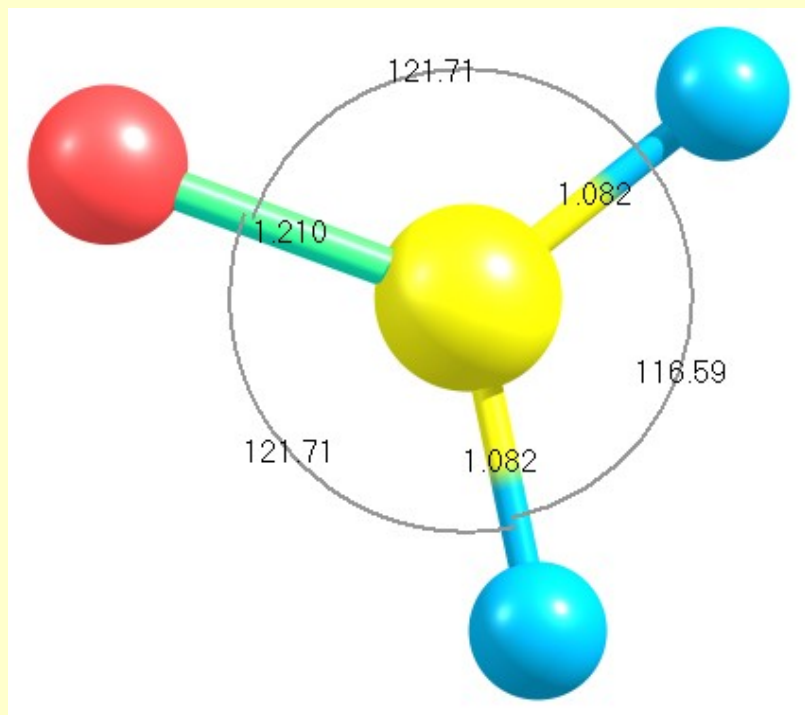
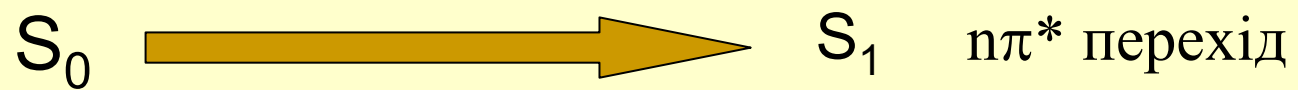
Typical Absorptions of Simple Isolated Chromophores

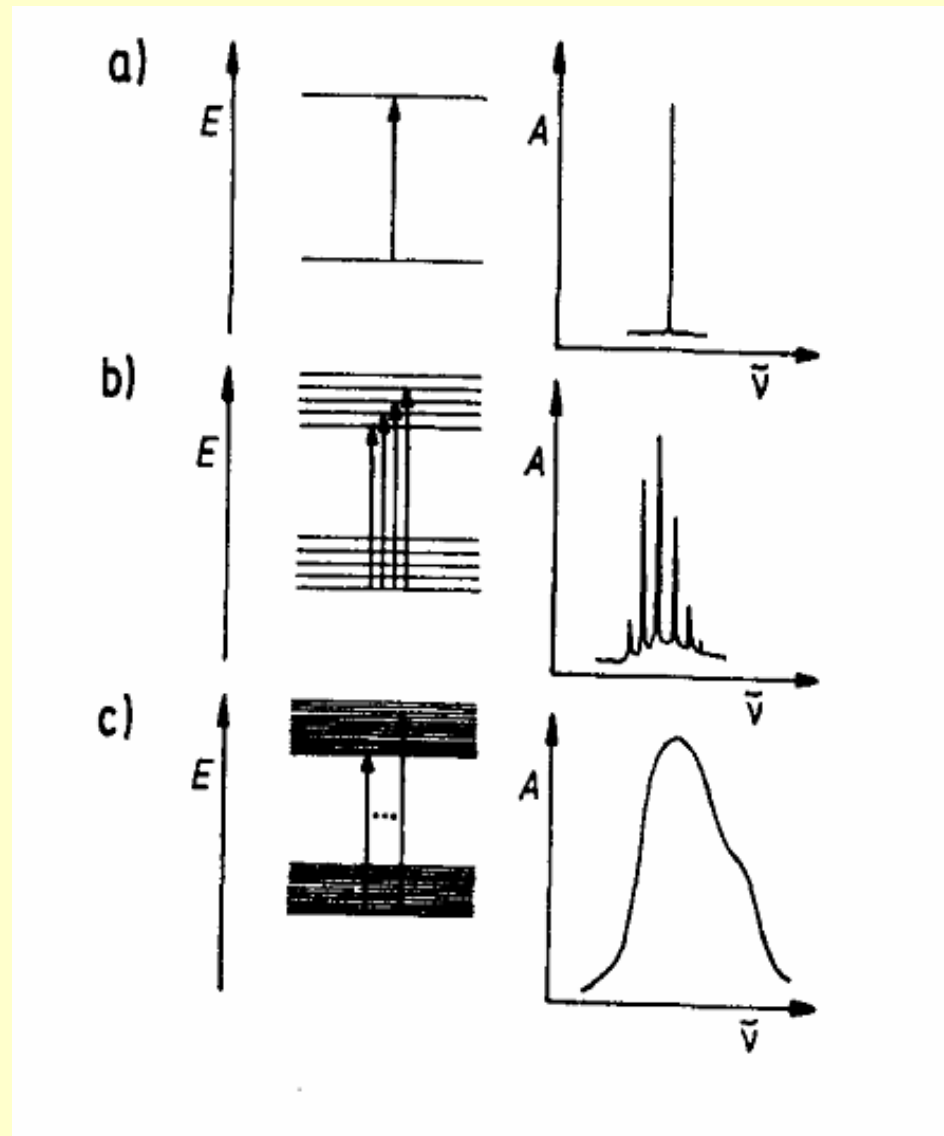
Class	Transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	Class	Transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
R—OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R—NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R—O—R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R—CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R—NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R—SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R—C≡C—R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R—C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R—N=N—R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

ППЕ і електронно-коливальні спектри (принцип Франка-Кондона)

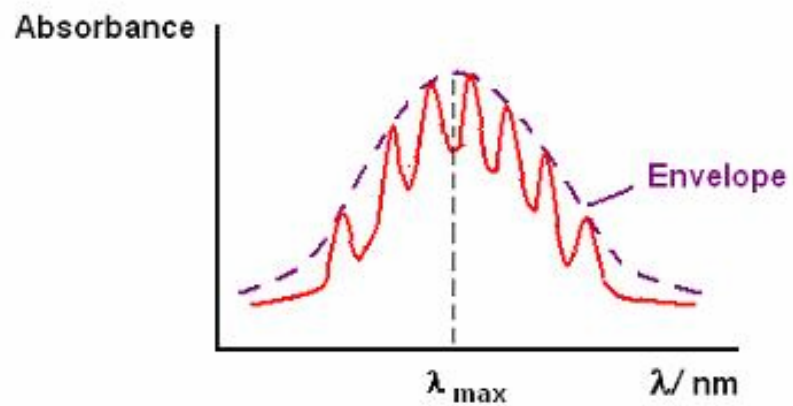


Молекула формальдегіду

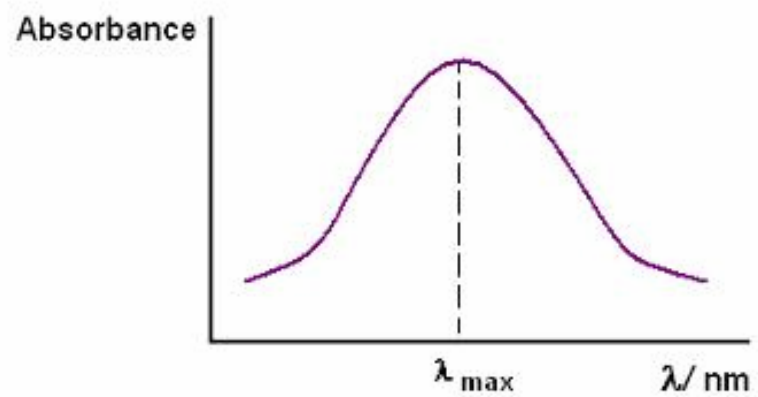


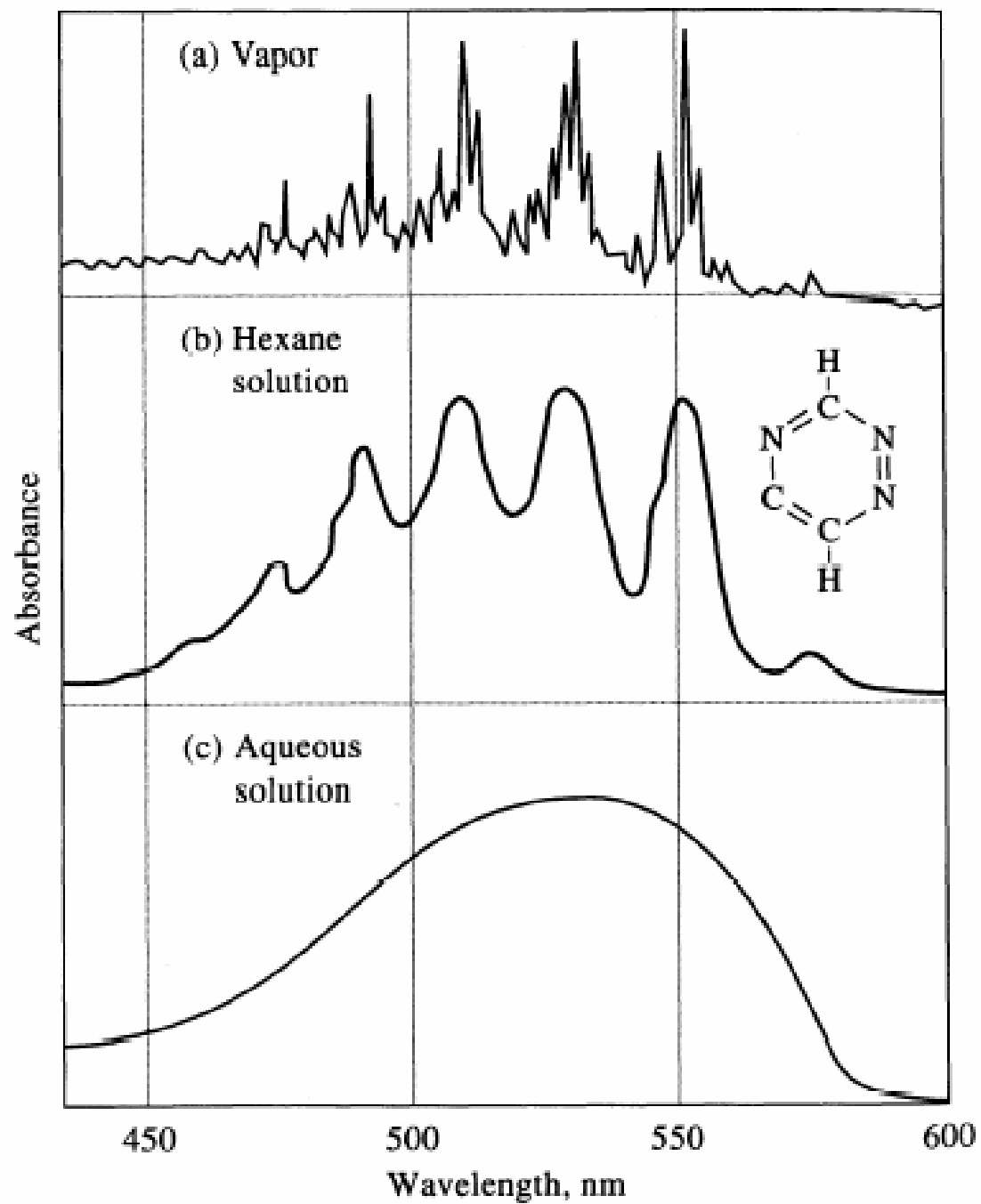


(a) In non-polar solvent

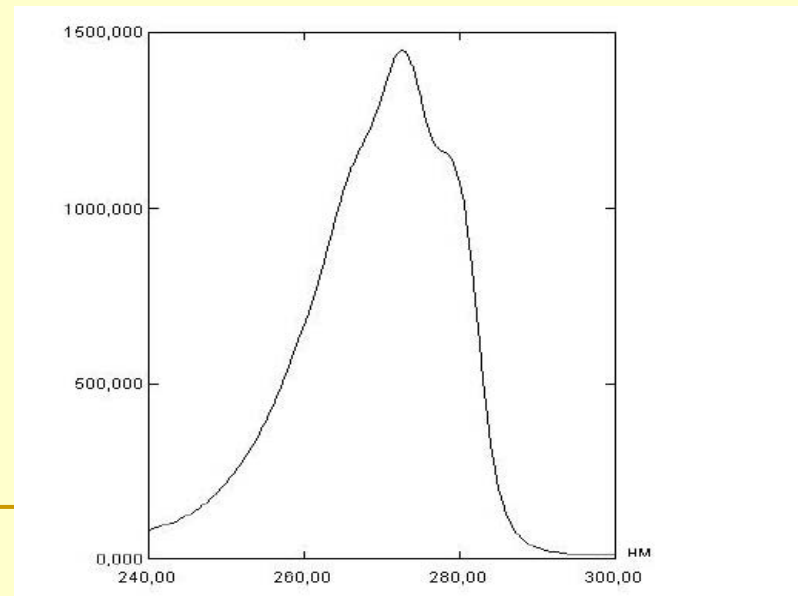
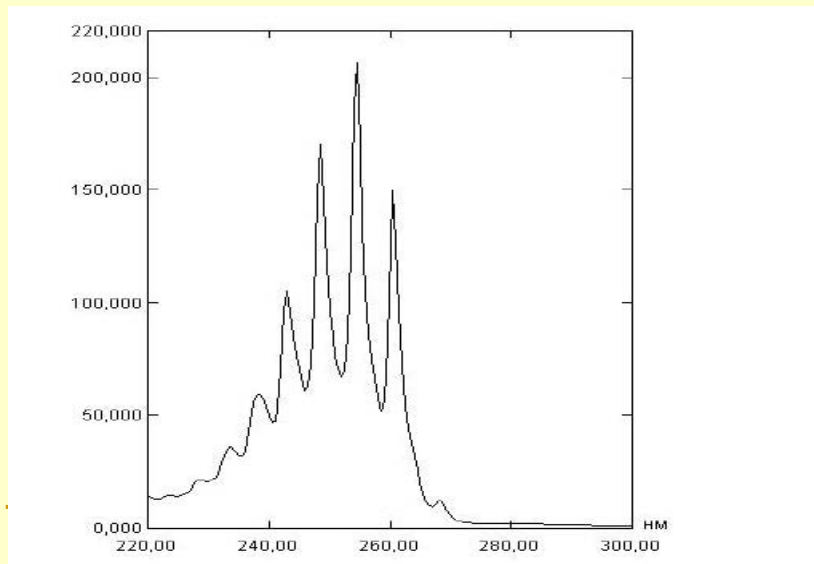
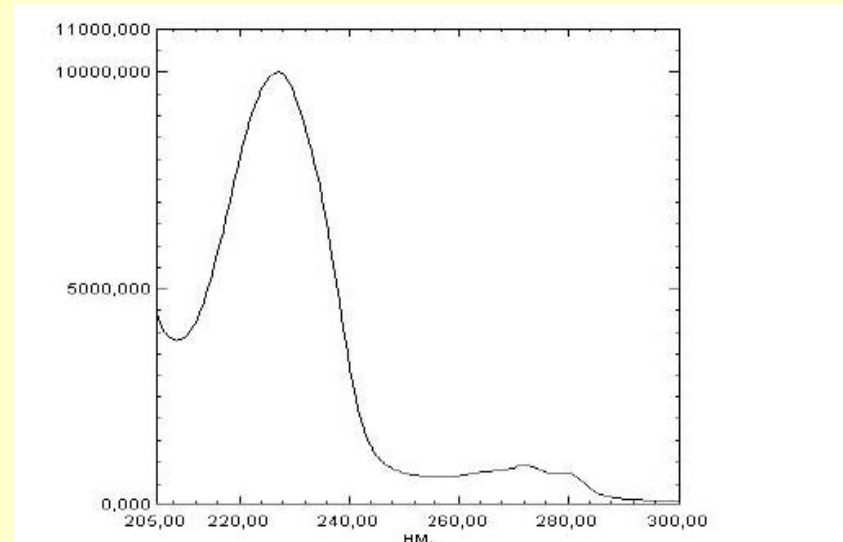
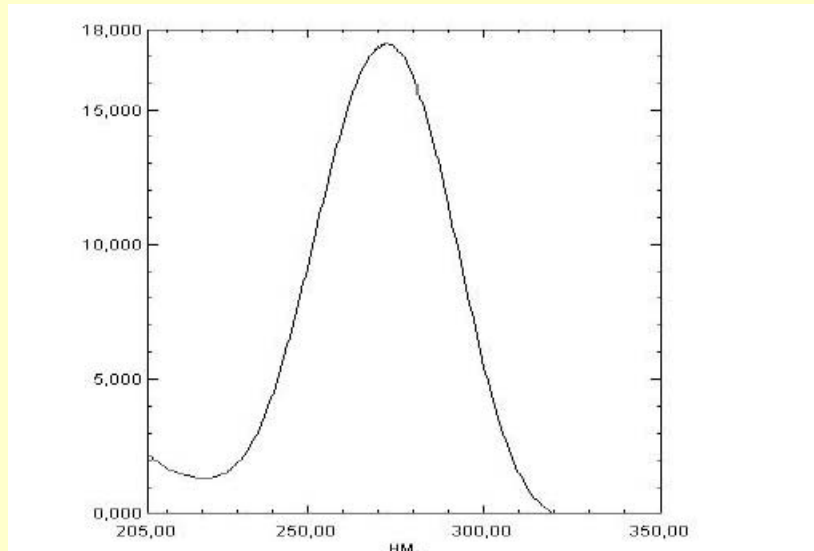


(b) In polar protic solvent

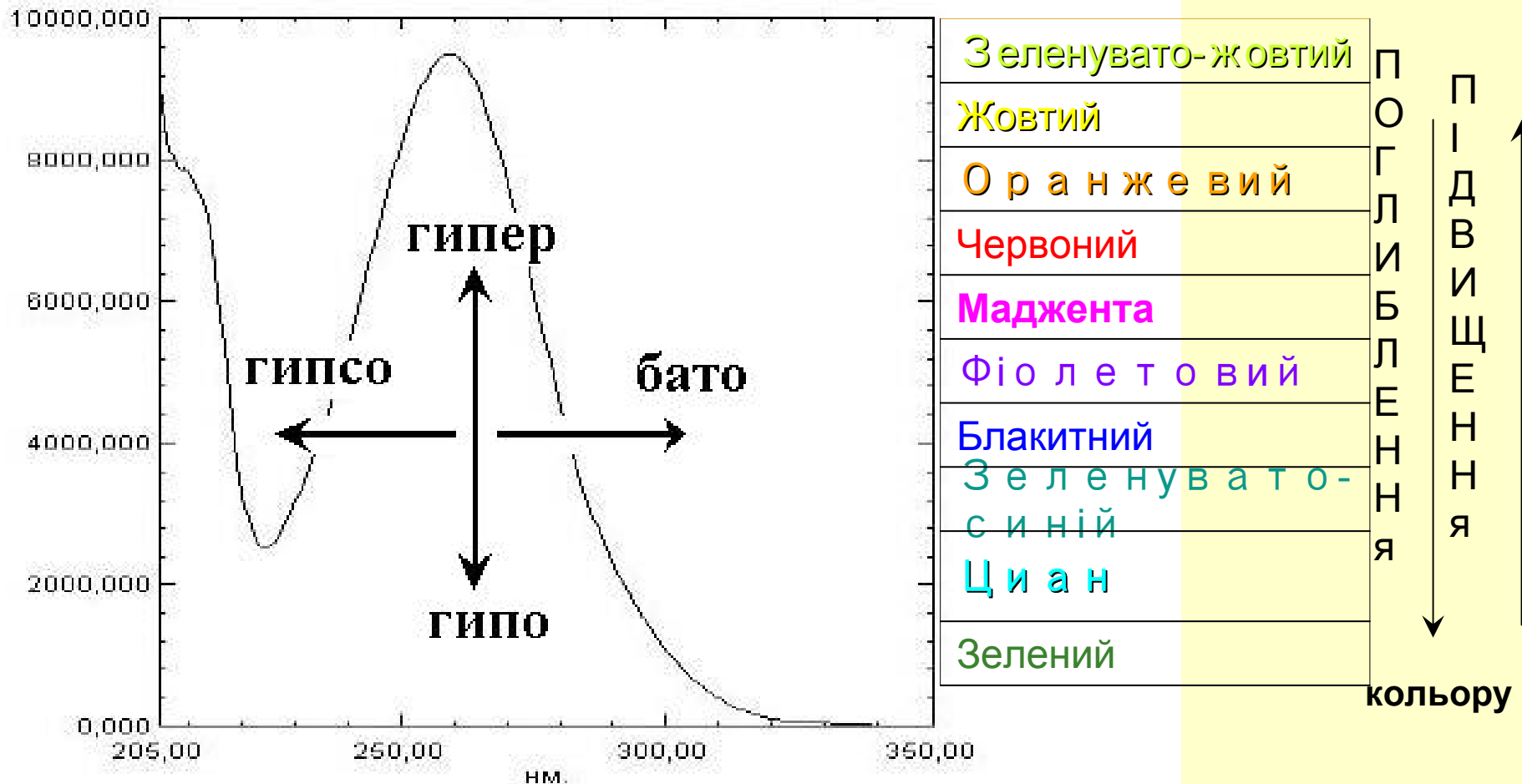




Типові спектри поглинання

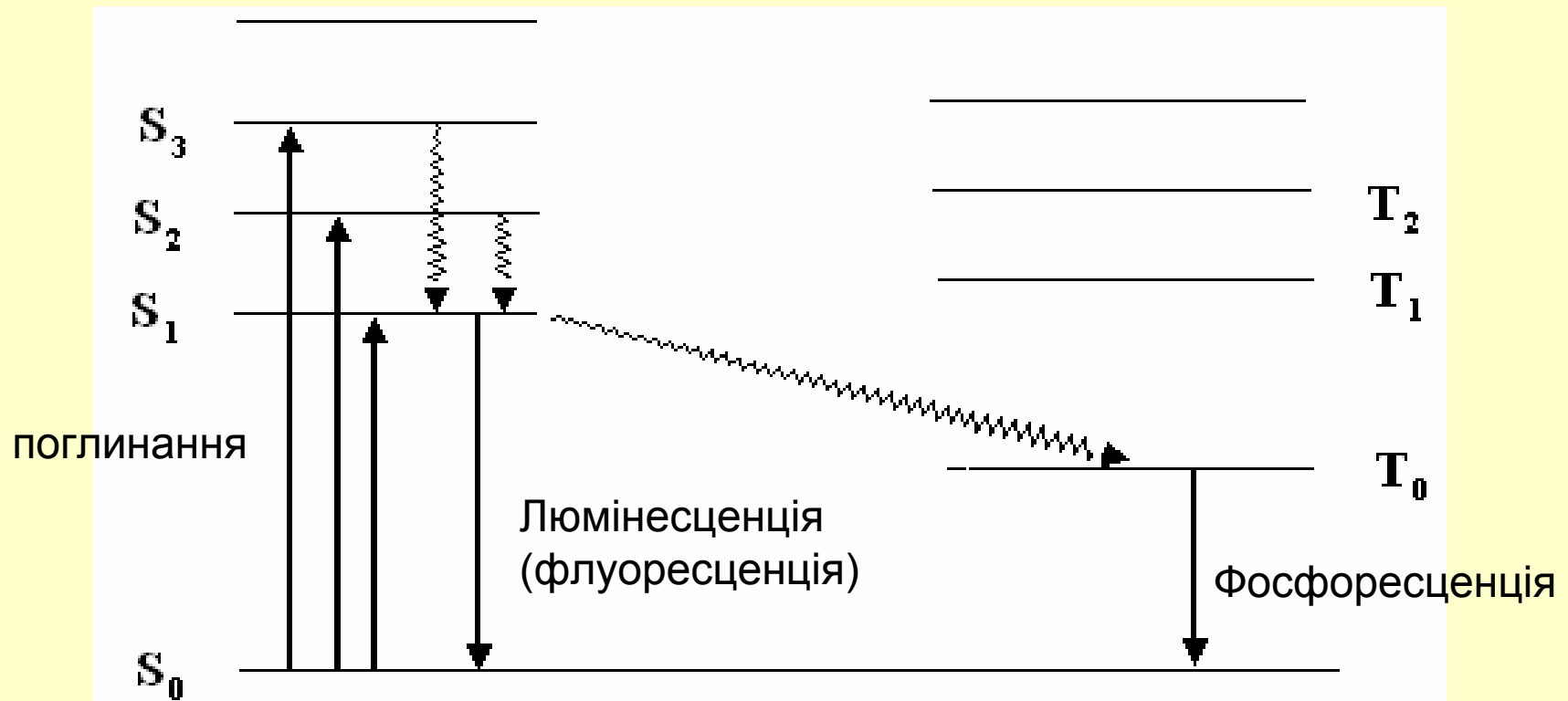


Деякі терміни

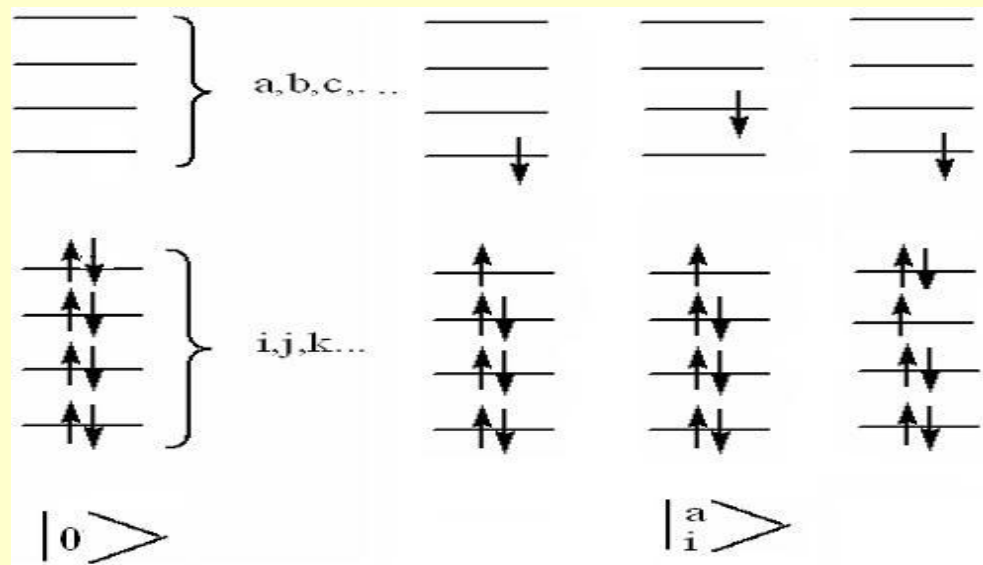


Хромофор – функціональна група відповідальна за появу кольору (поглинання)
Ауксохром - функціональна група модифікуюча ефект хромофора

Діаграма Яблонського



Методи розрахунку електронних збуджень



$$|\Psi\rangle \begin{cases} \rightarrow |\Psi\rangle = |0\rangle & E = E_0 & \text{Гартрі-фоківський (основний) стан} \\ \rightarrow |\Psi\rangle = |\Psi_{\text{CIS}}^*\rangle = \sum_{i,a} C_i^a |a_i\rangle & E = E_{\text{CIS}} \end{cases}$$

Які ще існують методи ? TDDFT (для великих систем),
EOMCCSD (для малих систем)
CASSCF

За допомогою яких програм можна розрахувати спектр ?
GAMESS, Gaussian, ORCA, HypeChem !!!

Перелік Посилань

1. **Киприанов А. И.** Цвет и строение цианиновых красителей. Избранные труды, Киев «Наукова Думка», 1979. – 665 с.
2. **Васильев В. П.** Аналитическая химия. Часть 2. физико-химические методы анализа М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
3. **Вязьмин С. Ю., Рябухин Д. С., Васильев А. В.** Электронная спектроскопия соединений. Учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений СПб.: СПбГЛТА, 2011. – 43 с.
4. **Бенуэлл К.** Основы молекулярной спектроскопии.- М.: Мир, 1985. – 386 с.
5. **Свердлова О. В.** Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. – 248 с.
6. **Грибов Л. А.,** Введение в молекулярную спектроскопию, М. из-во «Наука», 1976. – 399 с.
7. **Берштейн И. Я., Каминский Ю.Л.** Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. – 200 с.
8. **Лебедев В. В.** Техника оптической спектроскопии. М: Изд. МГУ, 1986. 352 с.