Молекулярна спектроскопія УФ та видимої області

(фізичні основи)

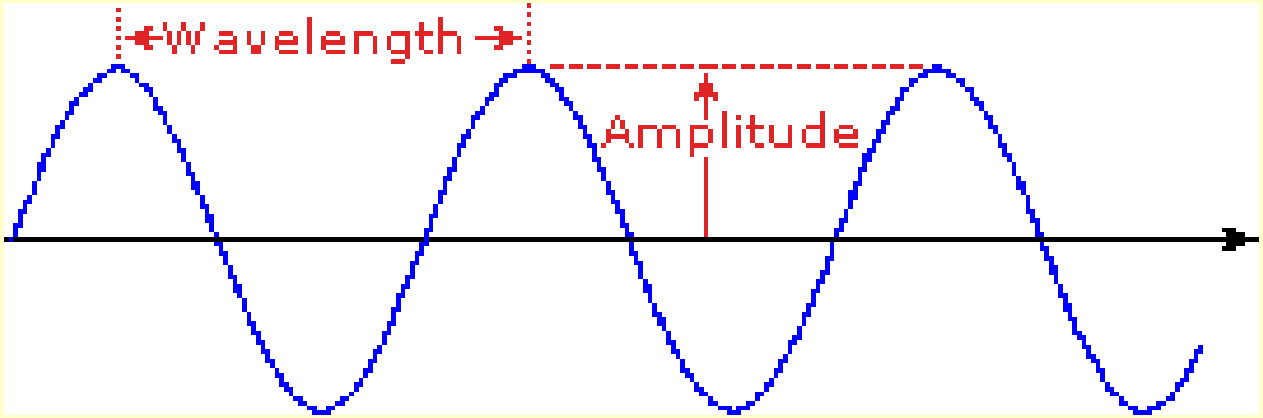
В.В.ІВАНОВ

Materials Chemistry Department

V. N. Karazin National University,

61077, Kharkiv, Ukraine

vivanov@karazin.ua



Довжина хвилі (нм) $\lambda = c/\nu$

Хвильове число ($см^{-1}$): $\bar{\nu} = 1/\lambda$

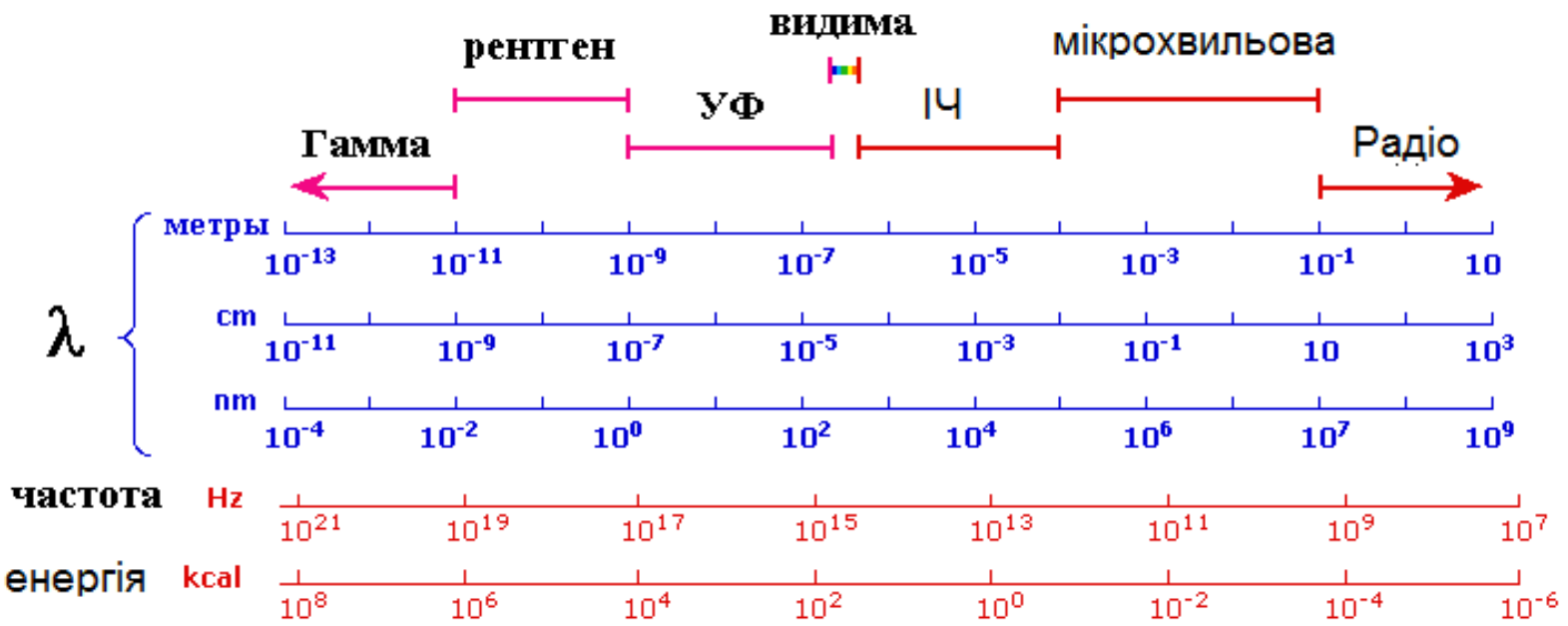
Частота (гц.): $\nu = c/\lambda$

$1\ нм = 10^{-9}\ м$

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

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

Області Спектру електромагнітних хвиль



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

h=6.6·10^{-34} J·sec

Класифікація областей електромагнітного спектру

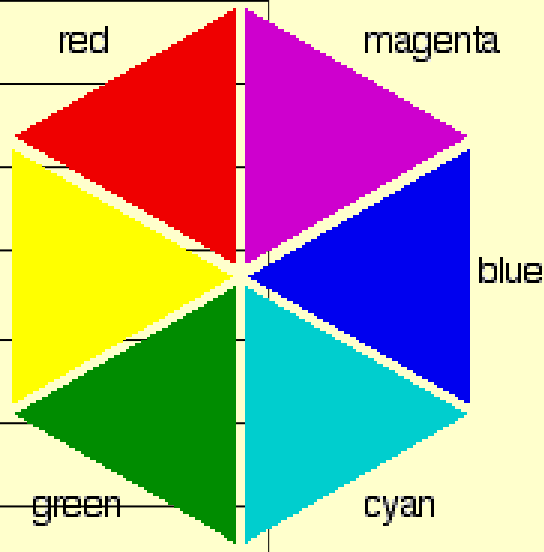
Вакумний ультрафіолет	**10-200нм**
Ультрафіолет	**200-400 нм**
Видима область	**400-750 нм**
Ближня інфракрасна	**> 750 нм.**

1 cm = 10^7 nm = 10^8 Å

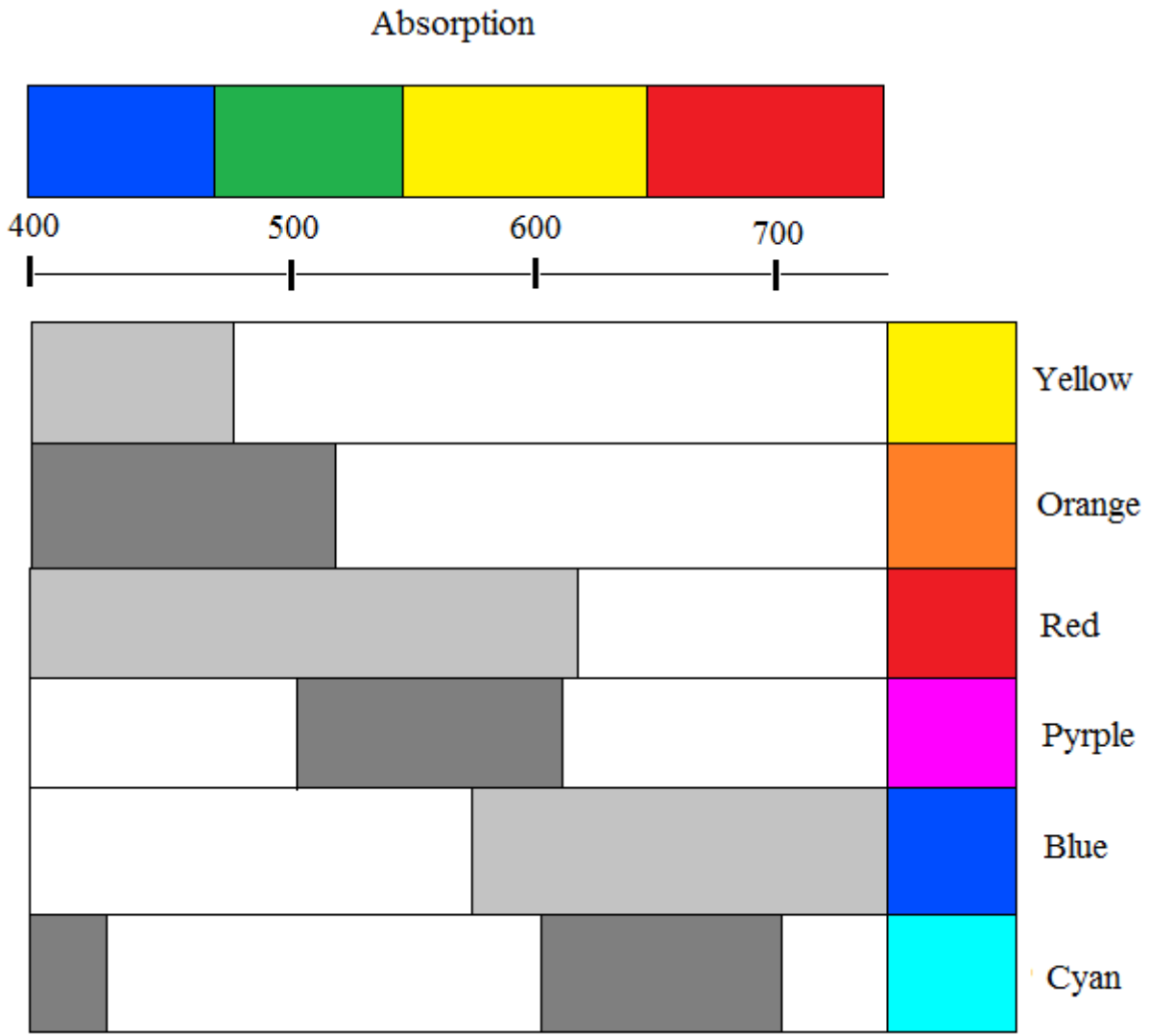
1 Å = 10^{-1} nm = 10^{-8} cm

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	Помаранчовий
490–500	Синє-зелений (Циан)	Червоний
500–560	Зелений	Пурпурный (Маджента)
560–580	Жовто-зелений	Фіолетовий
580–595	Жовтий	Синий
595–605	Помаранчовий	Зеленувато-синій
605–730	Червоний	Синє-зелений (Циан)
730–760	Маджента	Зелений

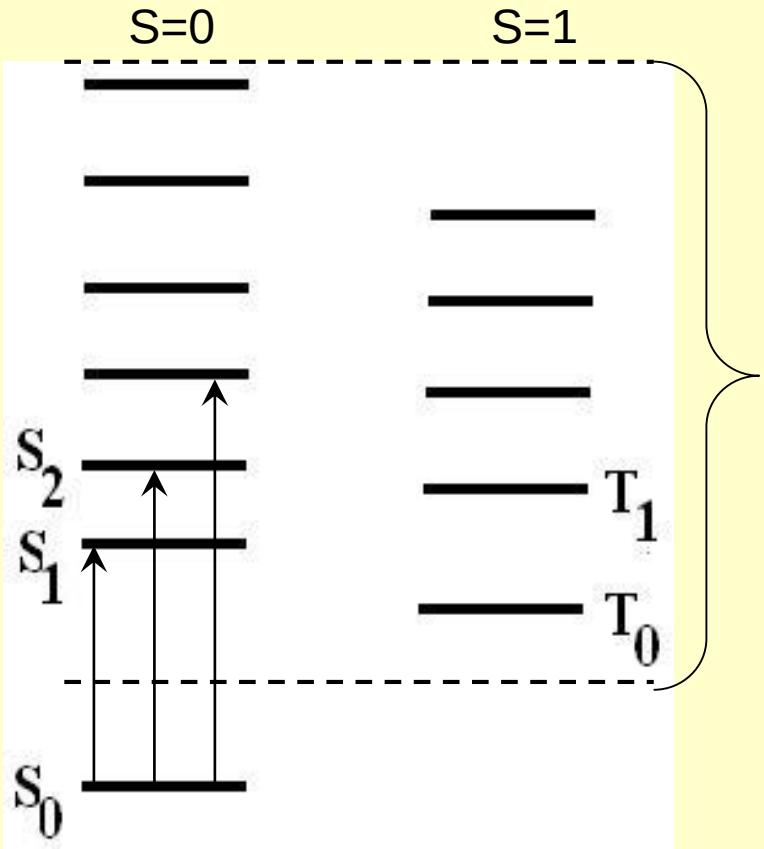


Кот **о**слу, **ж**ирафу, **з**айке **г**олубые **с**шил **ф**уфайки


Absorption
400
500
600
700
Yellow
Orange
Red
Pyrple
Blue
Cyan

Розв'язок рівняння Шредингера для електронної системи

(парноелектронні системи)



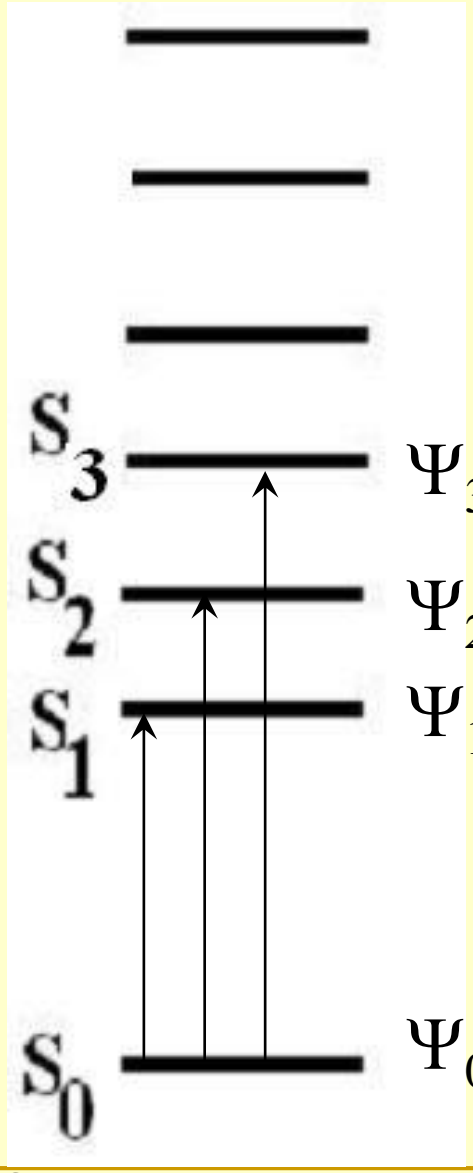
Основний стан

Збуджені стани

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

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

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



Основний стан

Перехідний момент

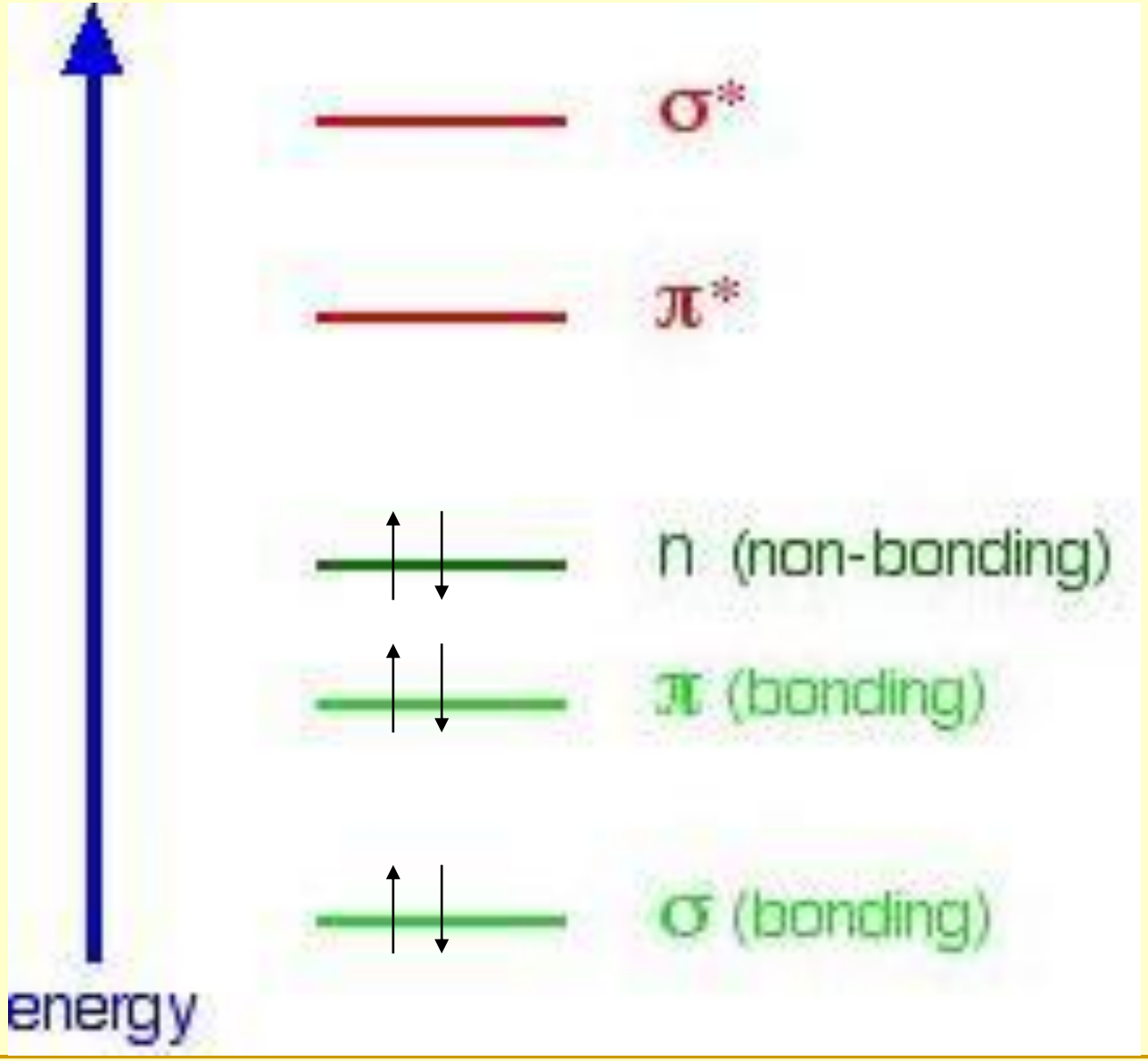
$$M_{0\to1} = \langle \Psi_0 | R | \Psi_1 \rangle$$

Сила осцилятора (ат.од.)

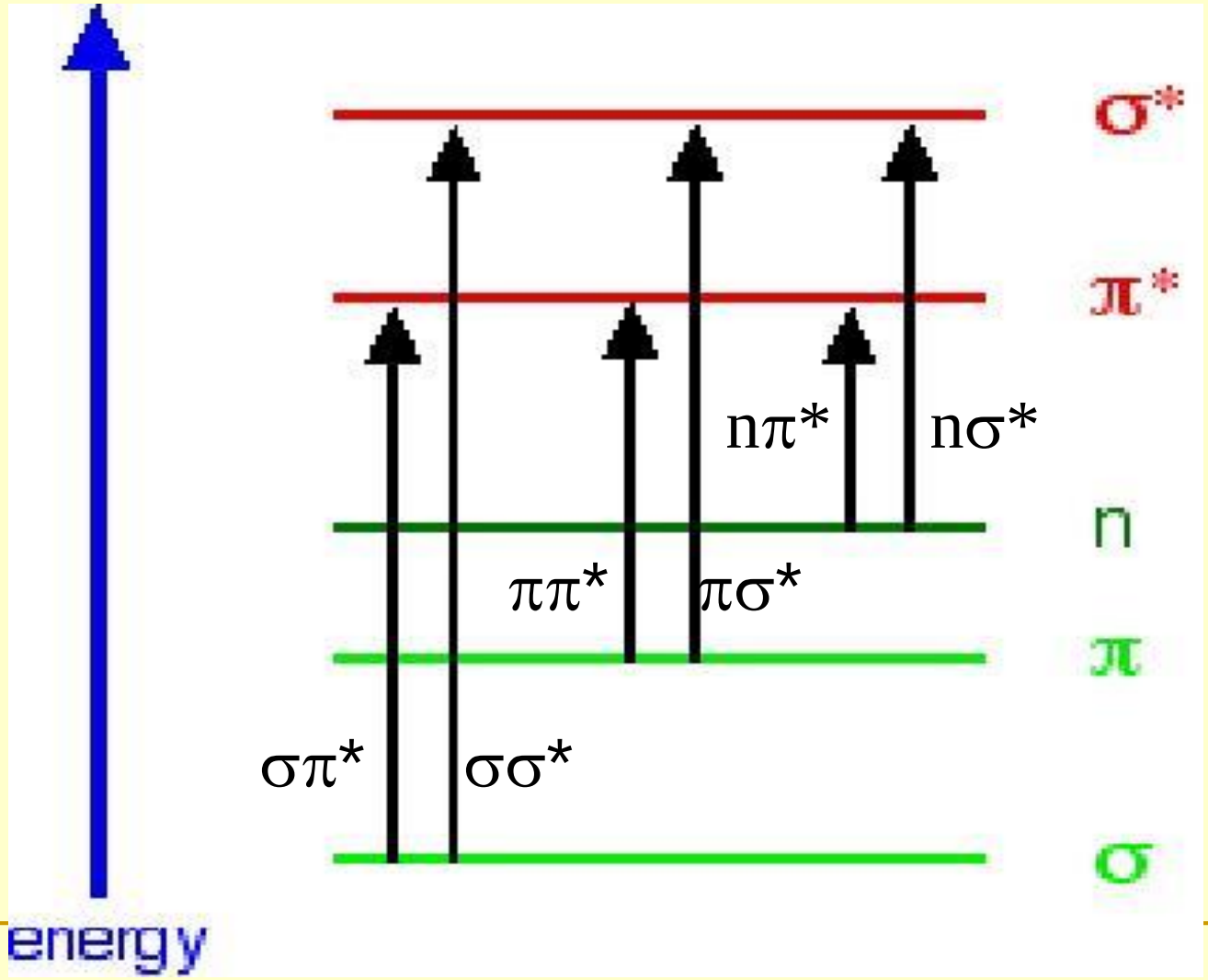
$$f_{0\to1} = \frac{2}{3}\,\omega\, M_{0\to1}^2$$

Дозволені переходи **f = 1-10^{-2}**

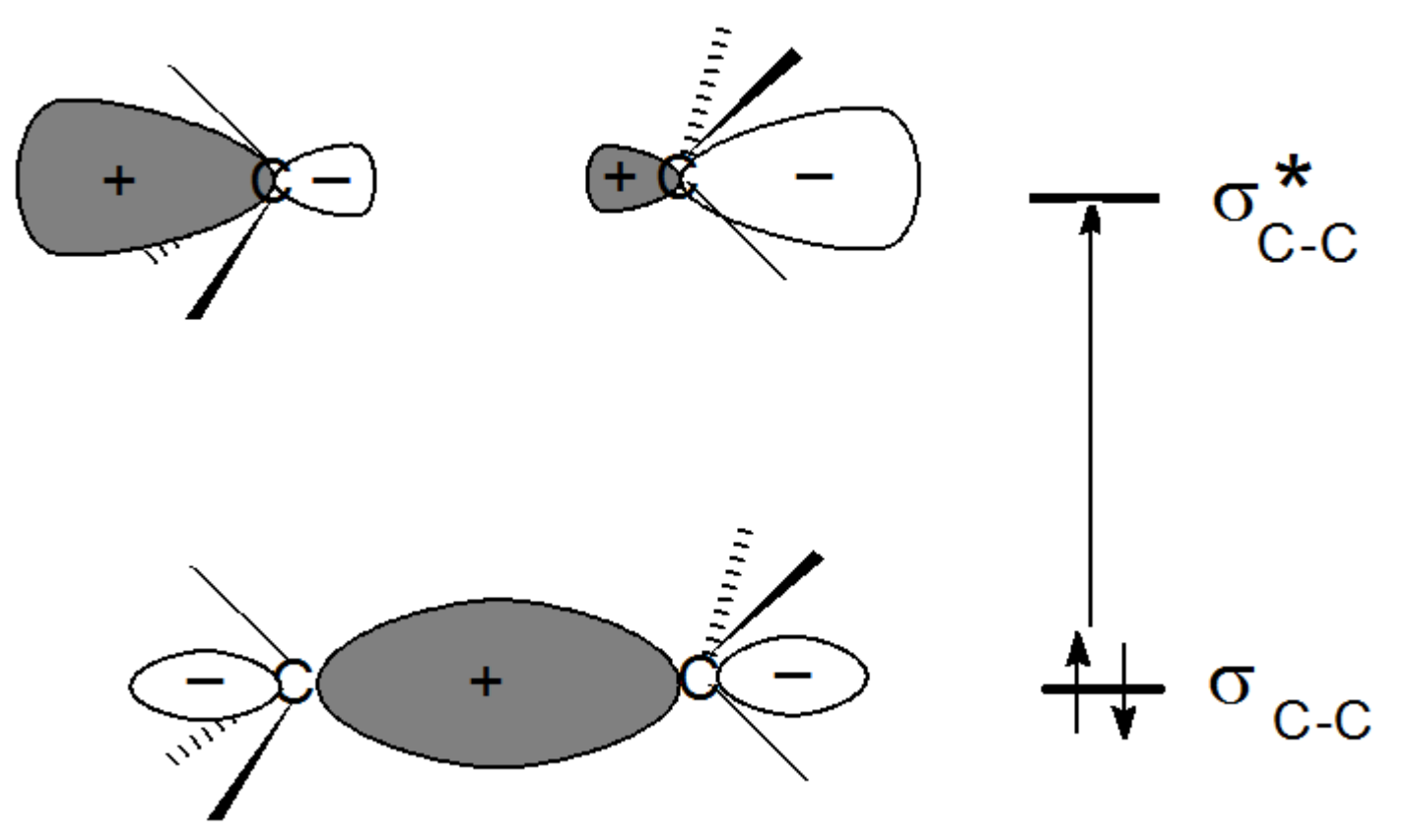
Заборонені переходи **f = 10^{-4} - 10^{-5}**


σ*
π*
n (non-bonding)
π (bonding)
σ (bonding)
energy

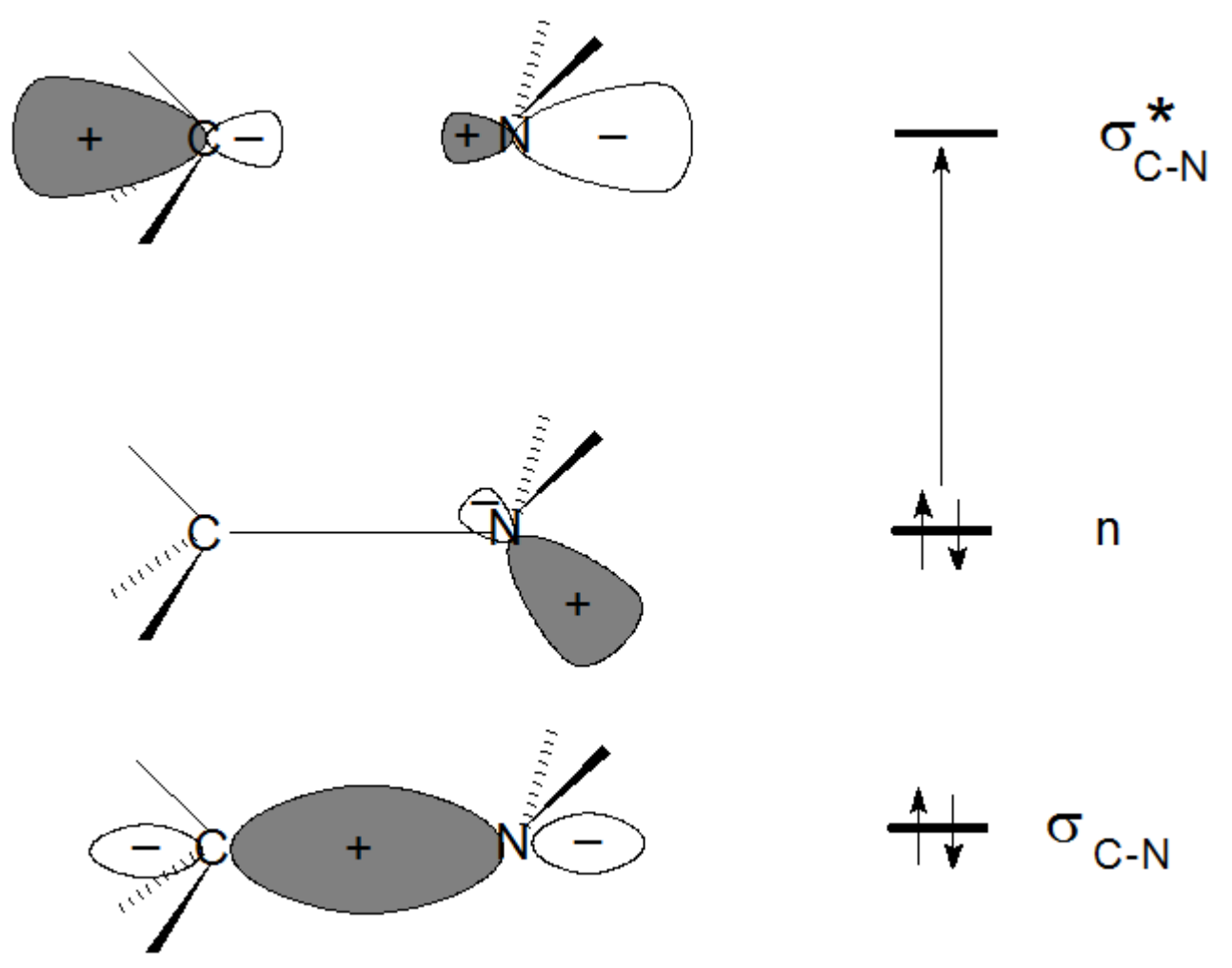
Електроні збудження в термінах МО



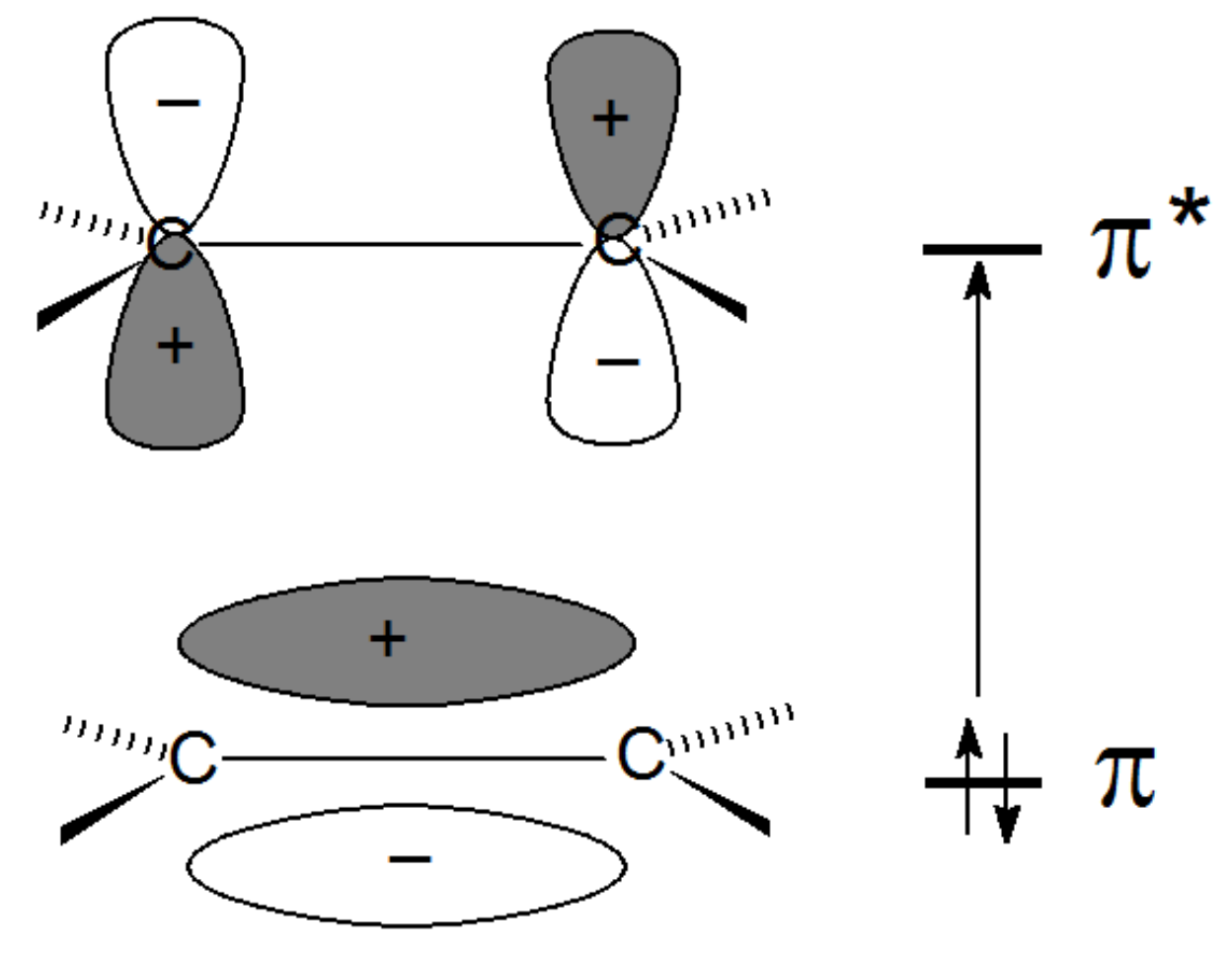
σ→σ* перехід



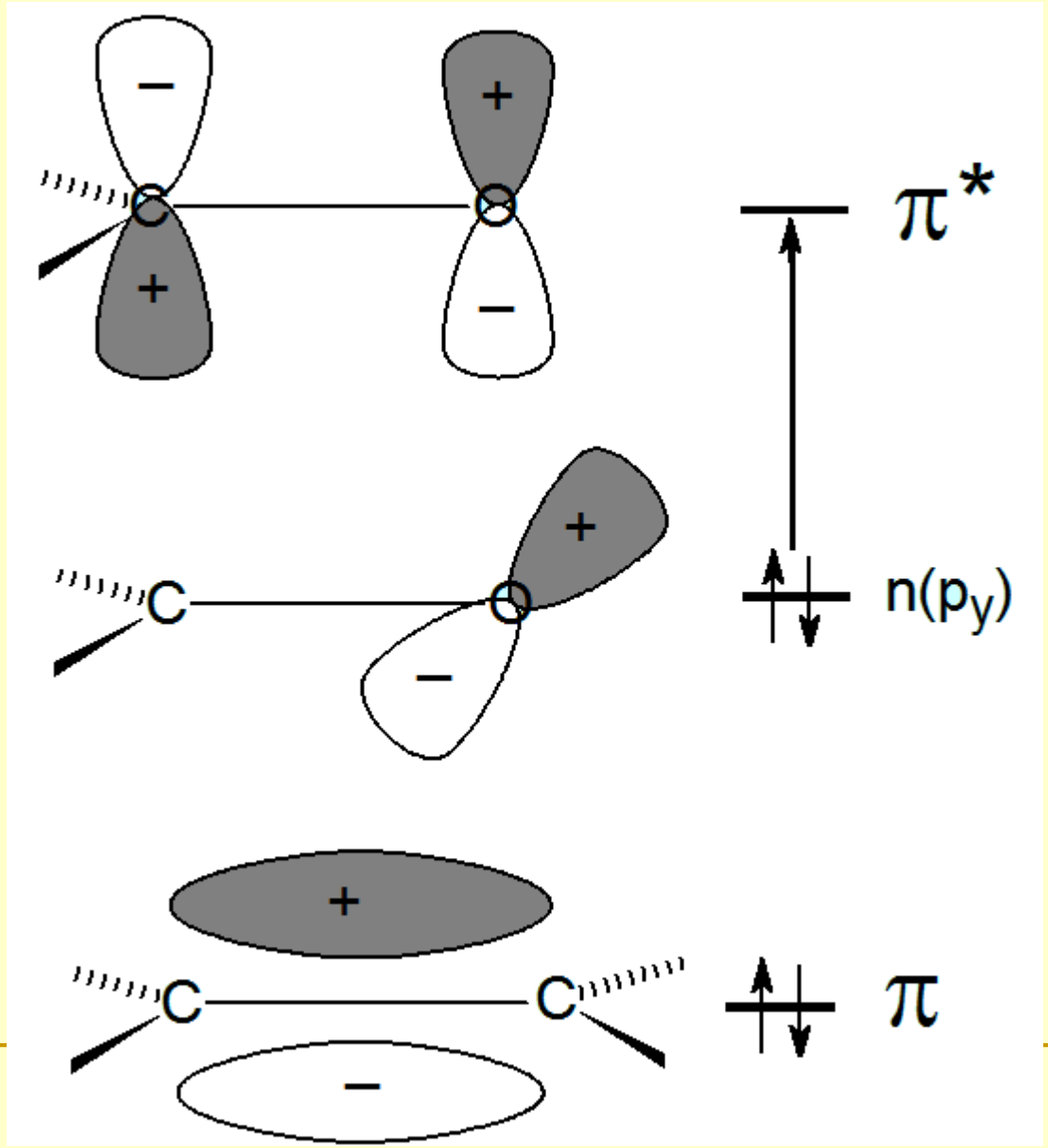
n→σ* перехід



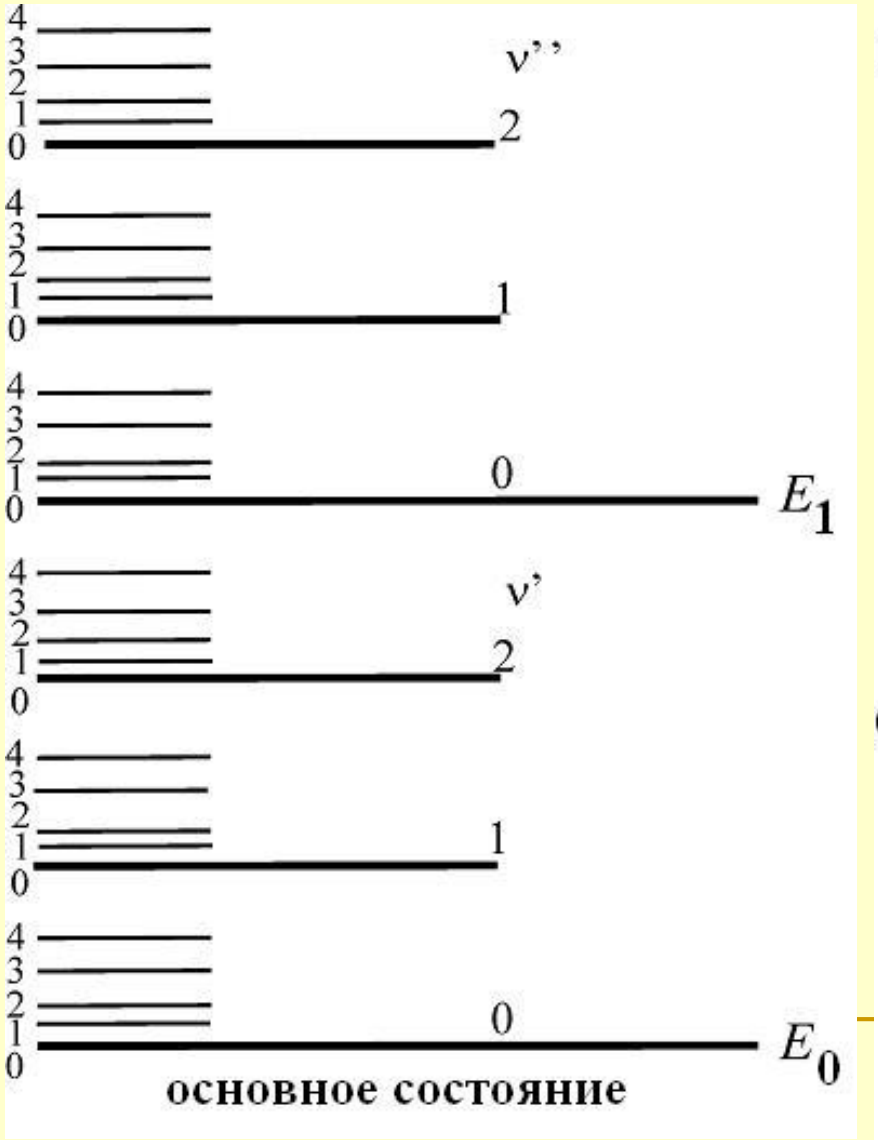
π→π* перехід

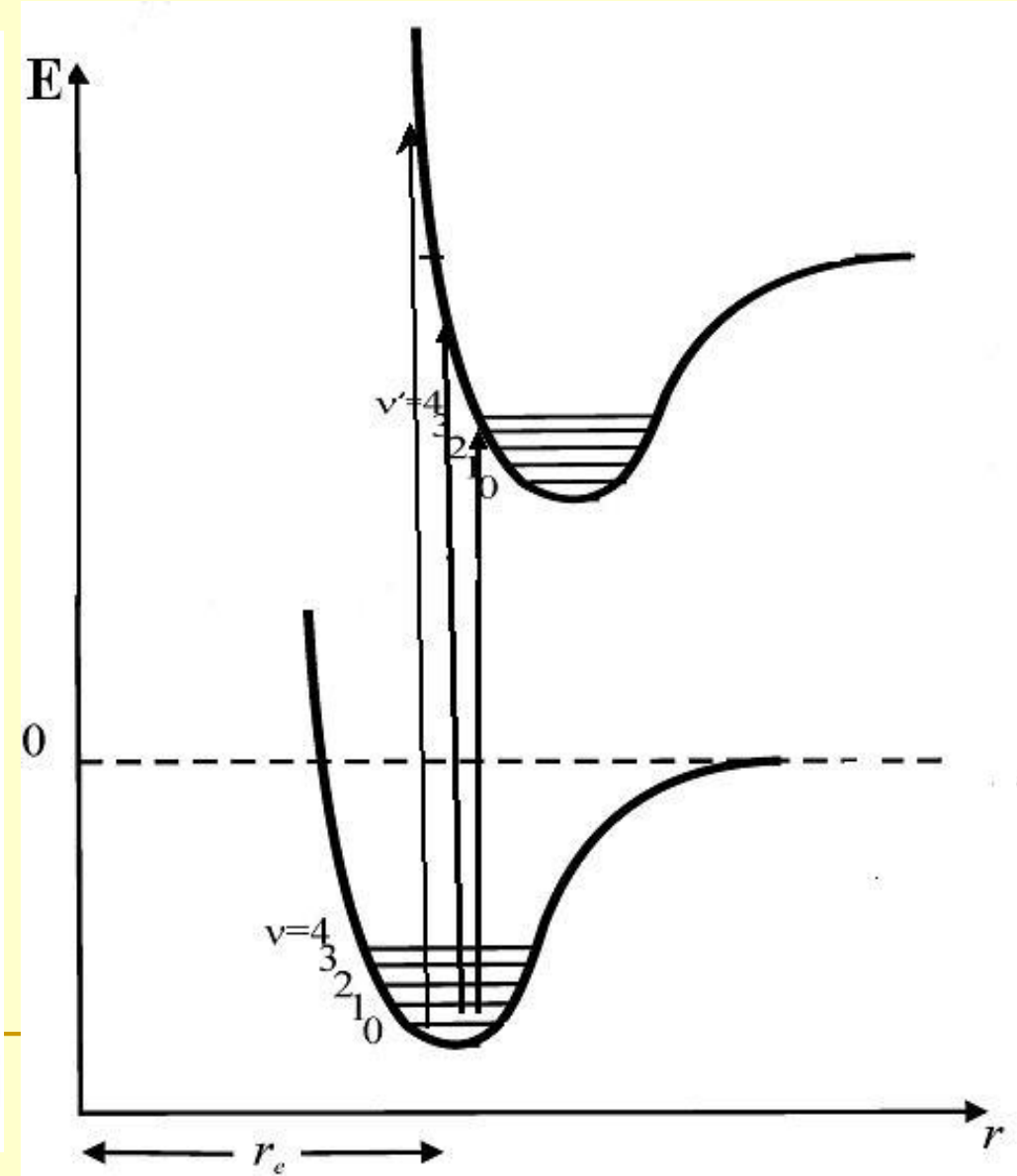


n→π* перехід



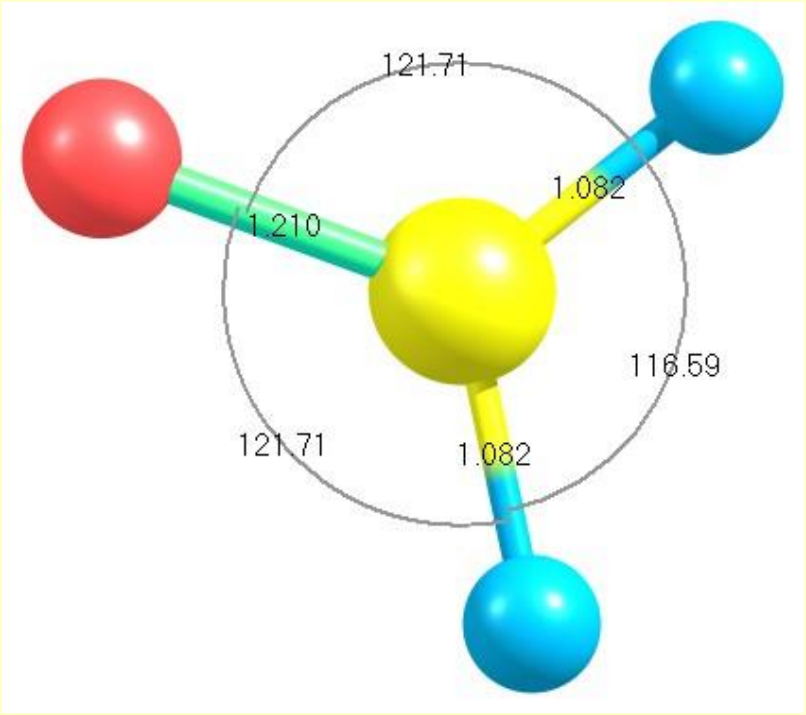
ППЕ і електронно-коливальні спектри (принцип Франка-Кондона)

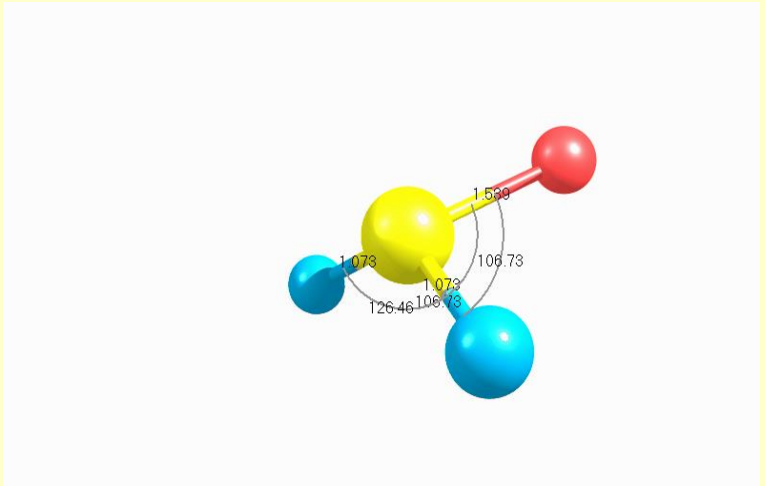


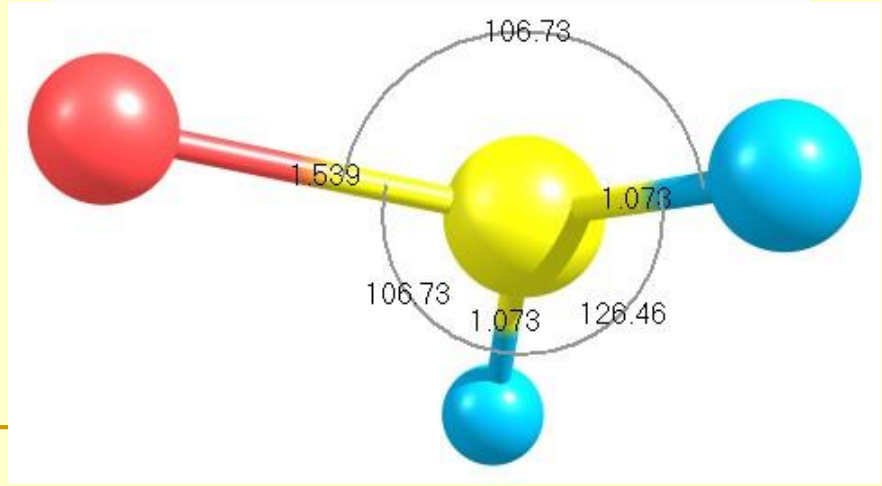


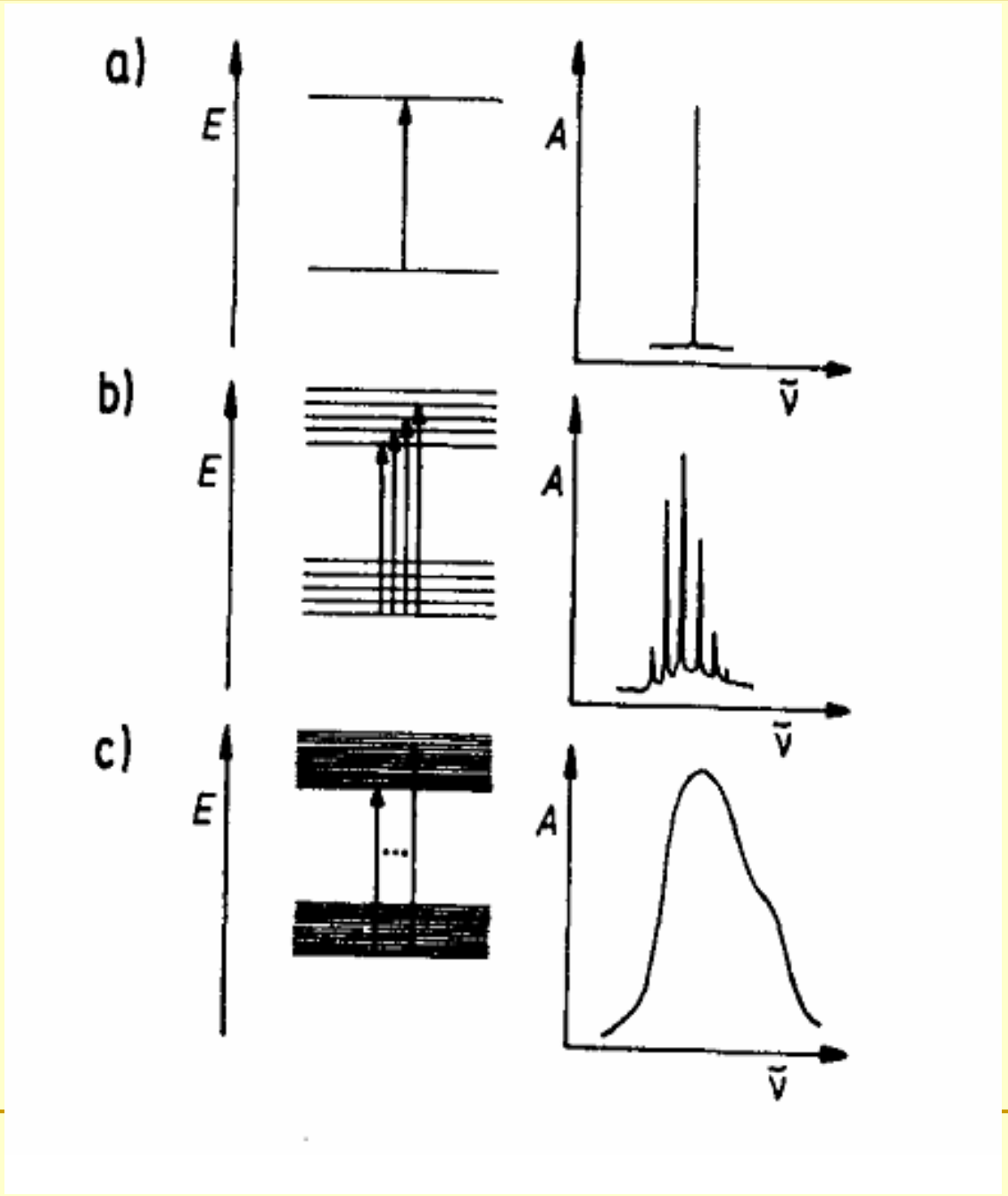
Молекула формальдегіду

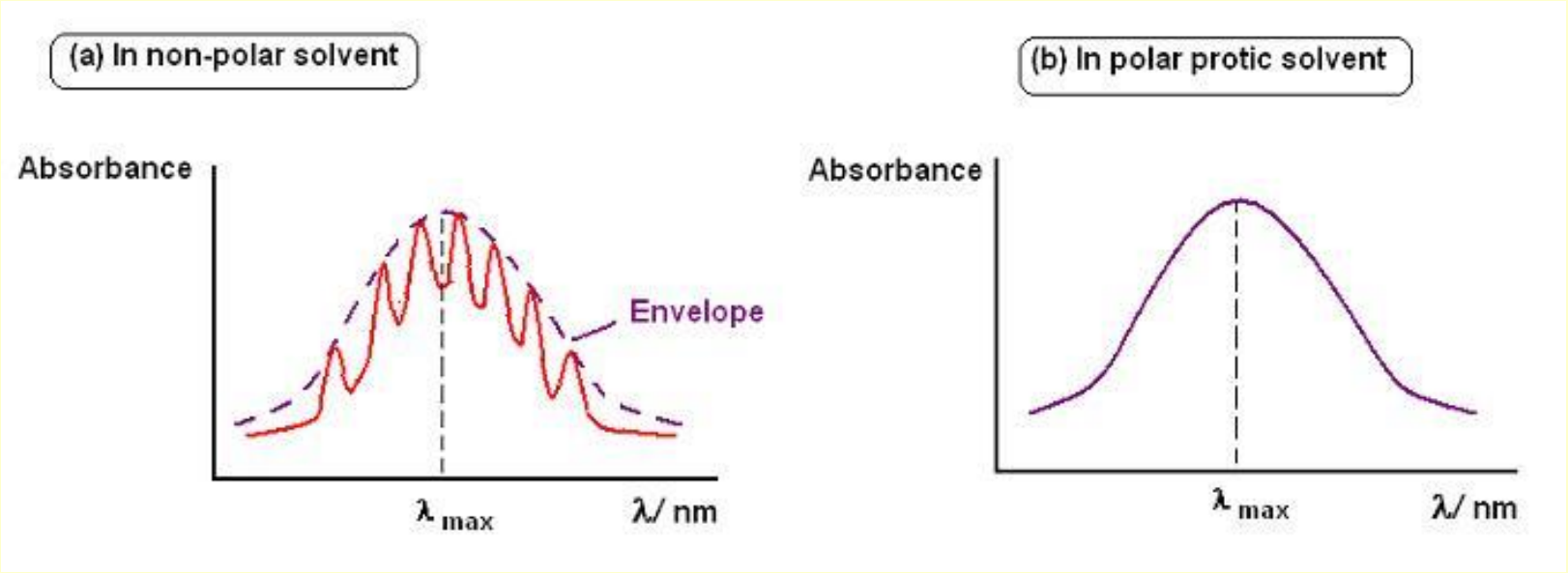
S_0 → S_1 $n\pi^*$ перехід

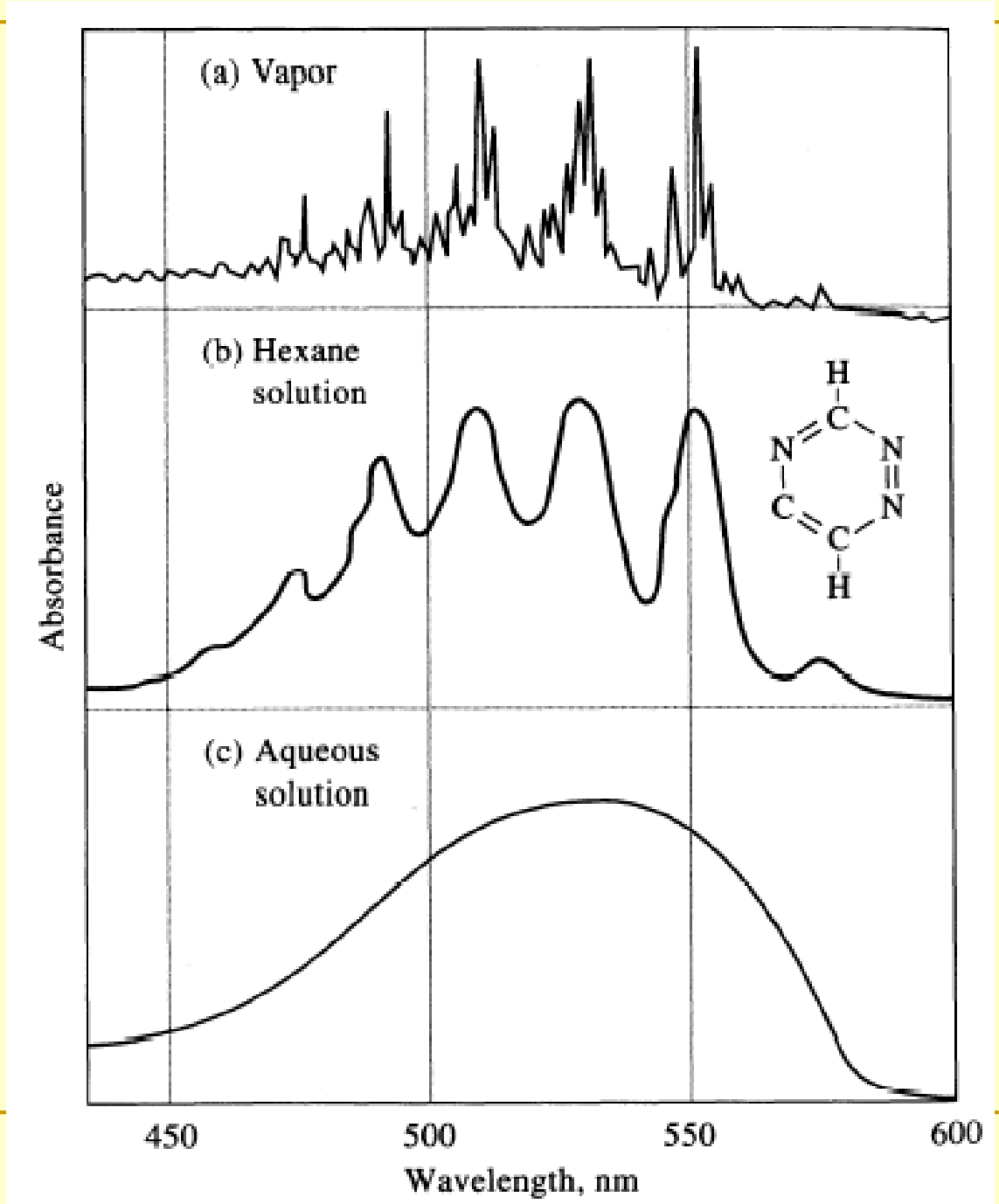




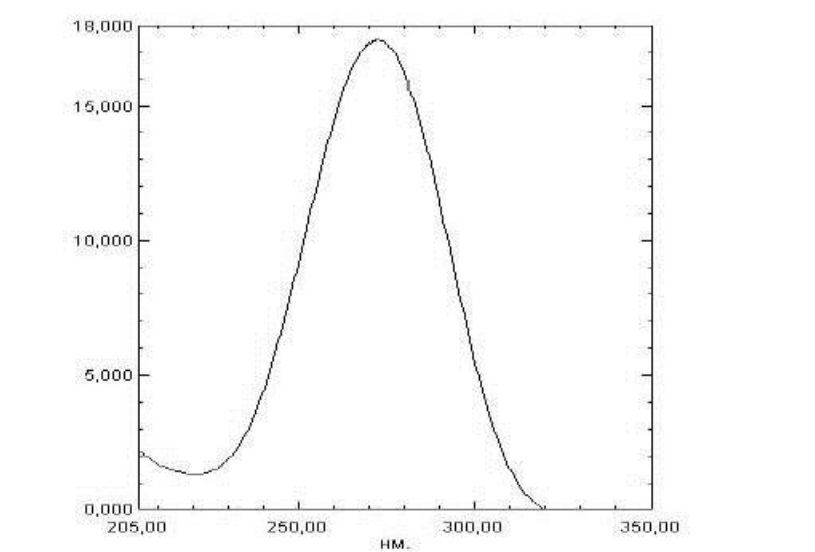


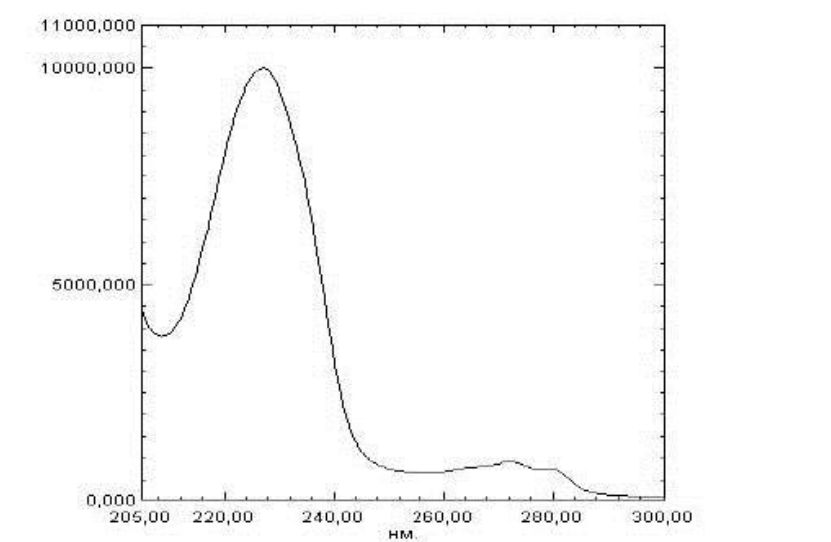

a)
E
A
ṽ
b)
E
A
ṽ
c)
E
A
ṽ

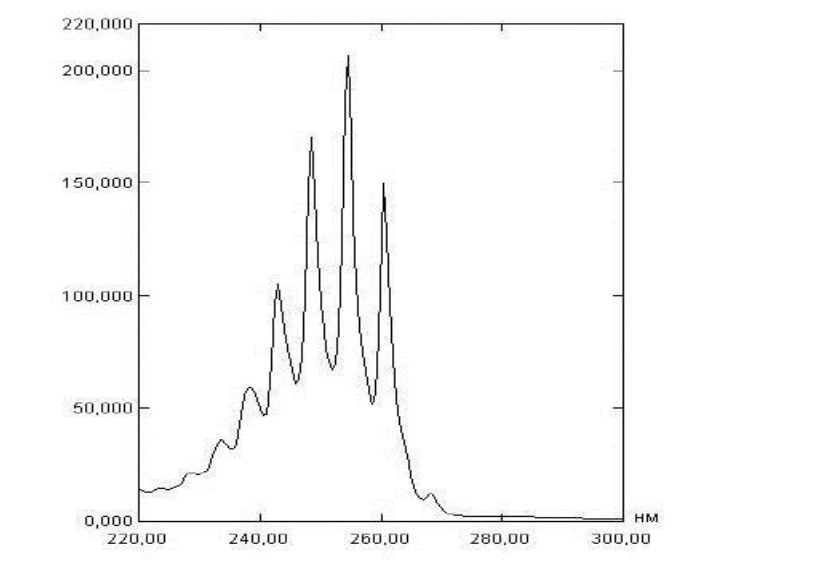

(a) In non-polar solvent
Absorbance
Envelope
λ max
λ/ nm
(b) In polar protic solvent
Absorbance
λ max
λ/ nm

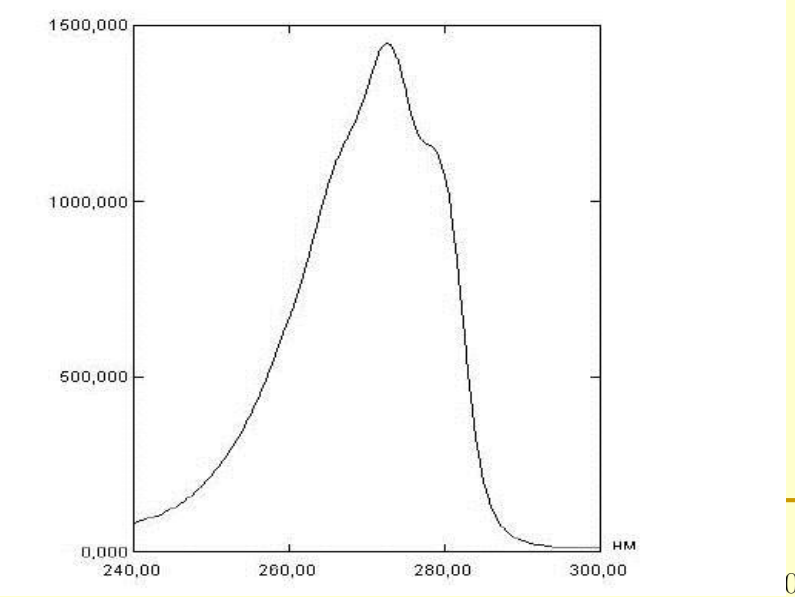

(a) Vapor
(b) Hexane solution
(c) Aqueous solution
Absorbance
450
500
550
600
Wavelength, nm

Типові спектри поглинання

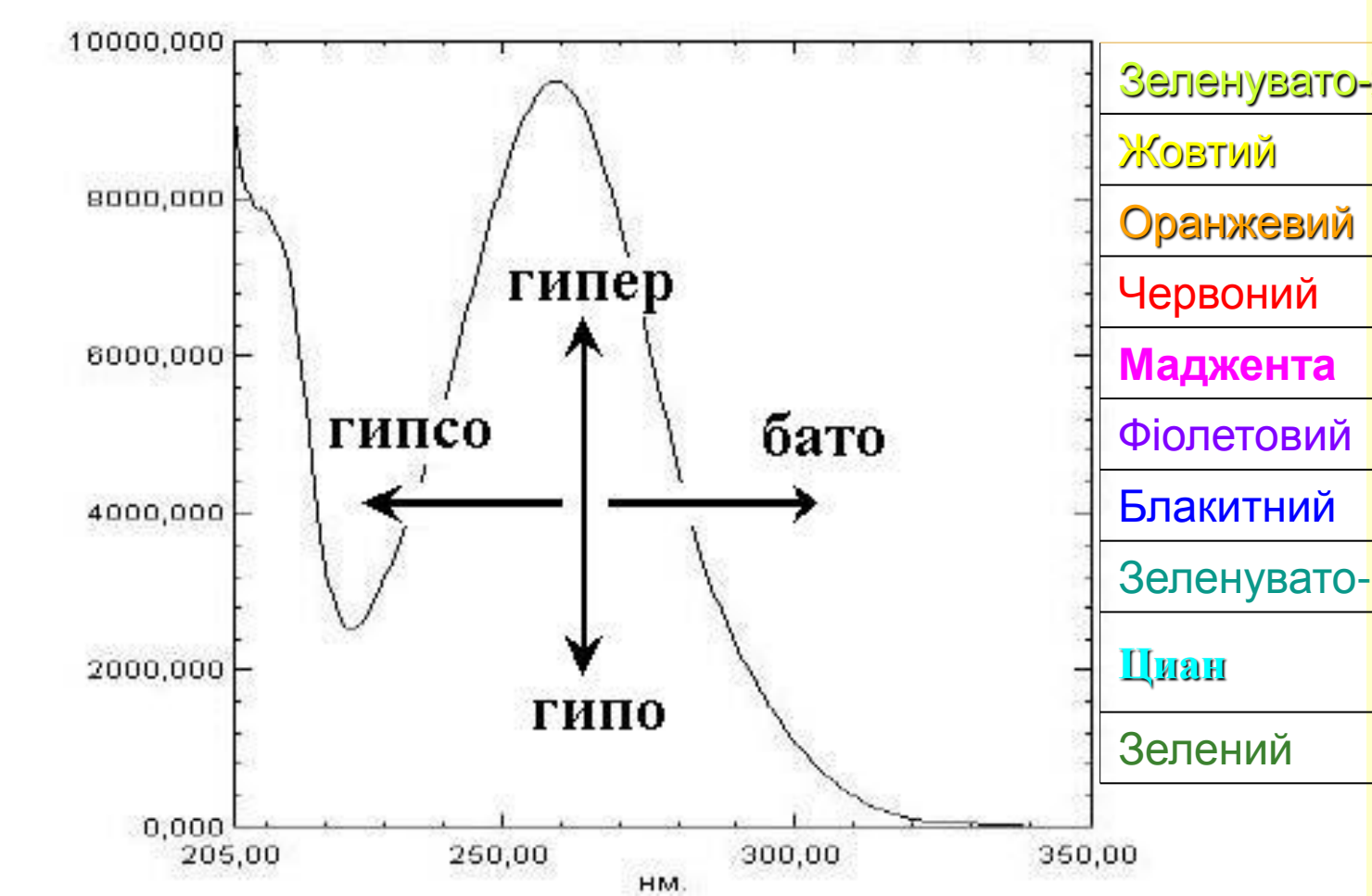








Деякі терміни



Зеленувато-жовтий
Жовтий
Оранжевий
Червоний
Маджента
Фіолетовий
Блакитний
Зеленувато-синій
Циан
Зелений

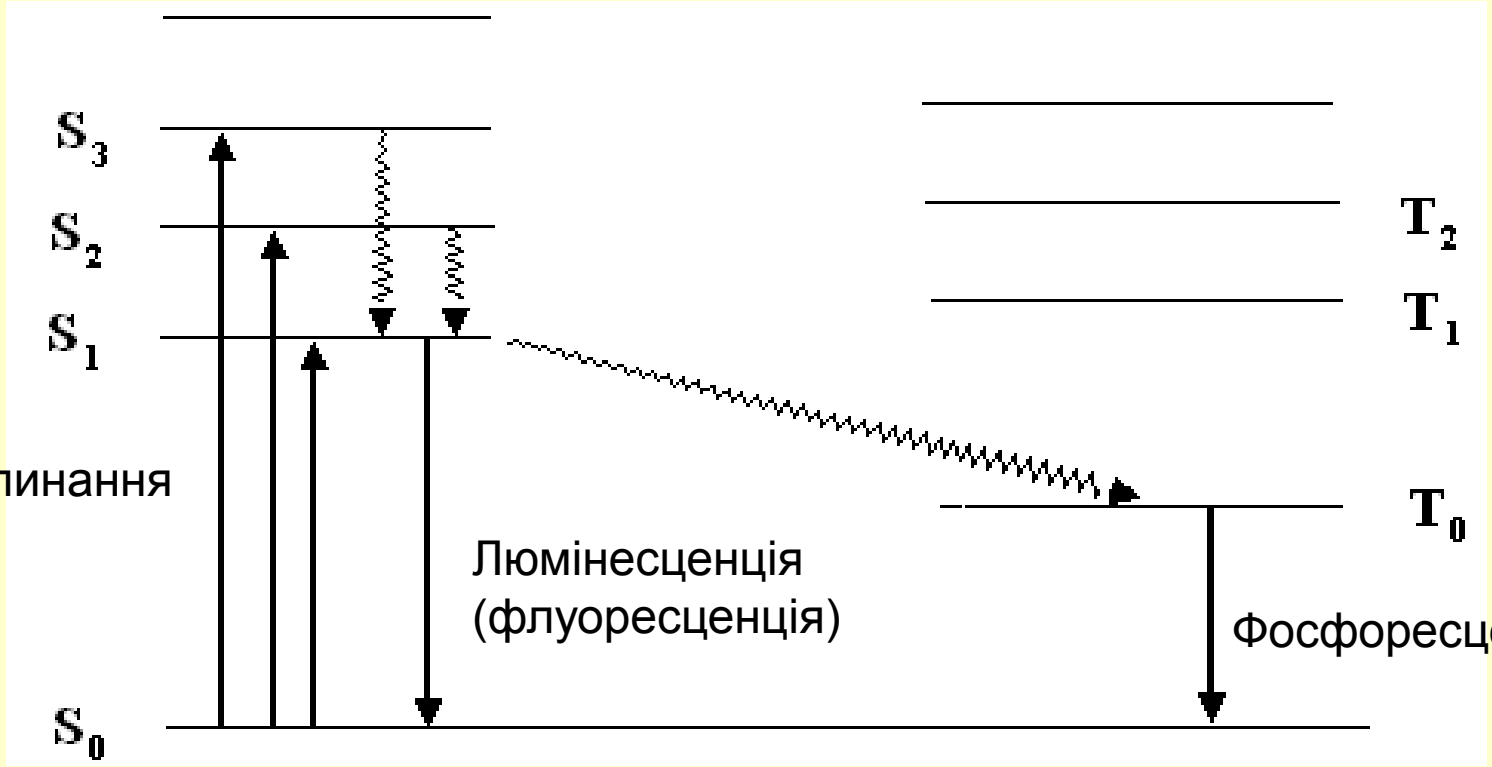
ПОГЛИБЛЕННЯ

ПІДВИЩЕННЯ

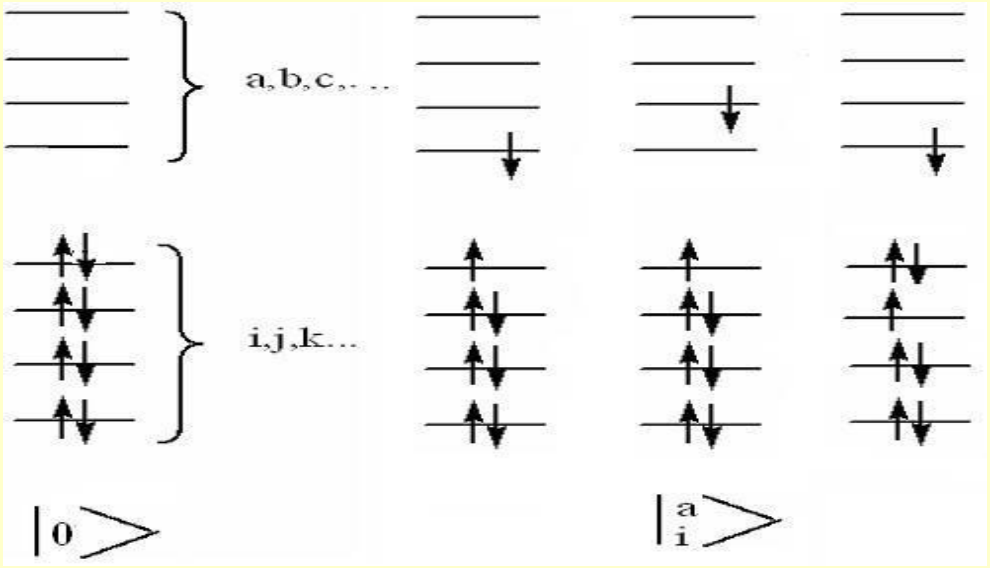
кольору

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

Діаграма Яблонського



Методи розрахунку електронних збуджень



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

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