

Luku 13: Elektronispektroskopia

- 2-atomiset molekyylit
- moniatomiset molekyylit
- Fluoresenssi ja fosforesenssi

Synoptic table 14.1* Colour, frequency, and energy of light

Colour	λ/nm	$\nu/(10^{14} \text{ Hz})$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$
Infrared	>1000	<3.0	<120
Red	700	4.3	170
Yellow	580	5.2	210
Blue	470	6.4	250
Ultraviolet	<300	>10	>400

* More values are given in the *Data section*.

2-atomisen molekyylin elektronitilan termisymbolia muodostettaessa tärkeä ominaisuus on elektronien pyörimismäärän komponentti molekyylin sidosakselilla

$$\Lambda \hbar \quad |\Lambda| = 0, 1, 2, \dots \quad \Rightarrow \quad \Sigma, \Pi, \Delta, \dots \quad \text{tilat} \quad (\text{vrt. S, P, D, } \dots)$$

$\Lambda \hbar$ koostuu yksittäisten elektronien pyörimismäärän komponenteista $\lambda \hbar$ (vrt l ja L elektroneille atomeissa)

Esim. σ orbitaalilla olevilla elektroneilla ei ole pyörimismäärää sidosakselilla ($\lambda=0$) (vrt s-elektroni)

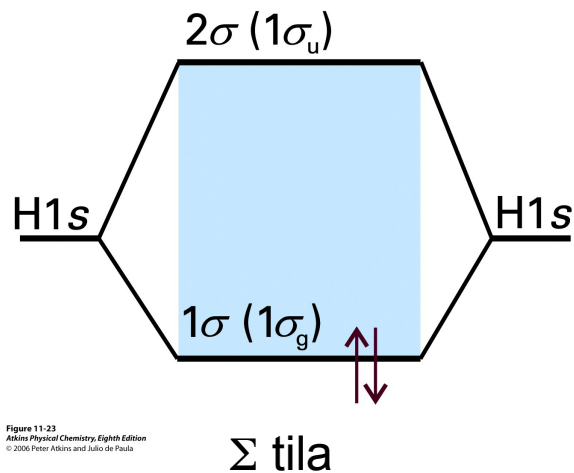


Figure 11-23
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

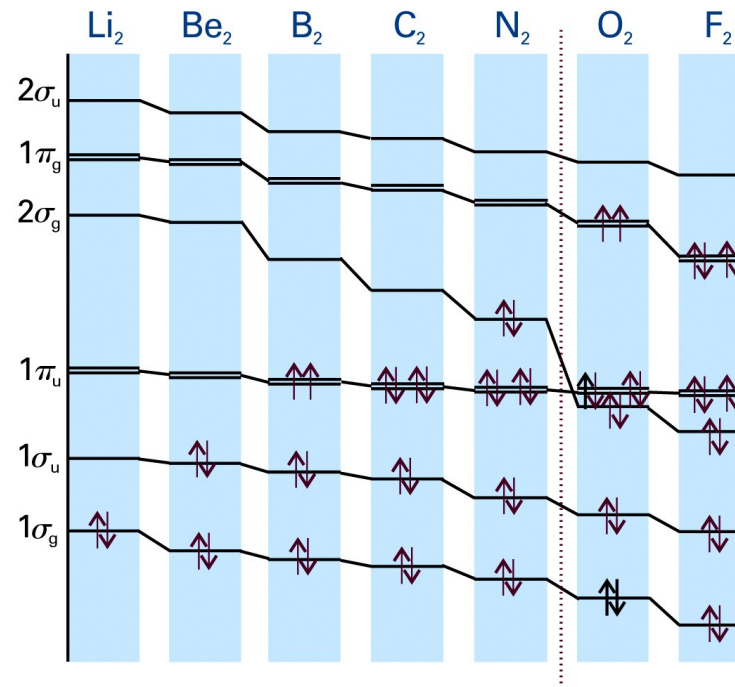
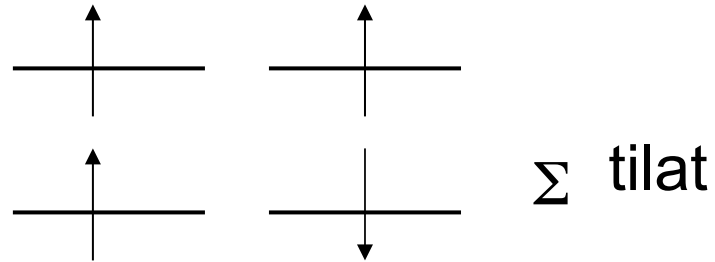


Figure 11-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

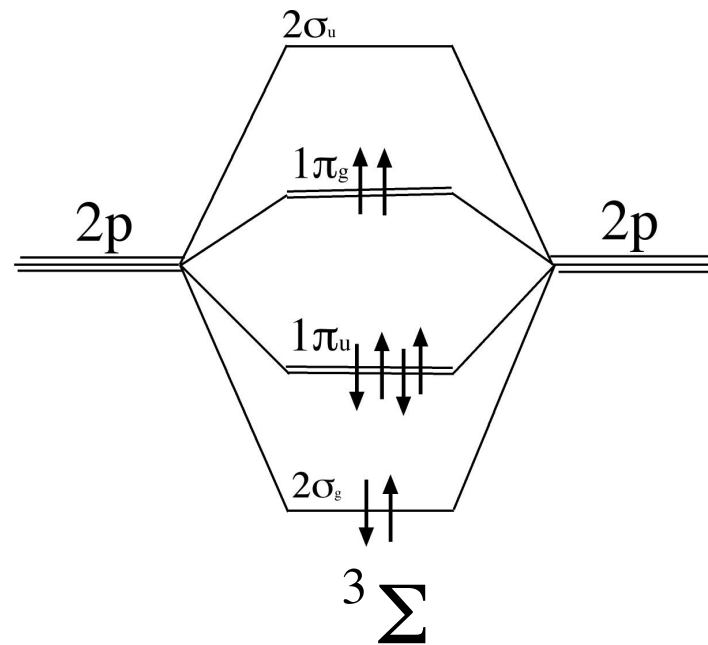
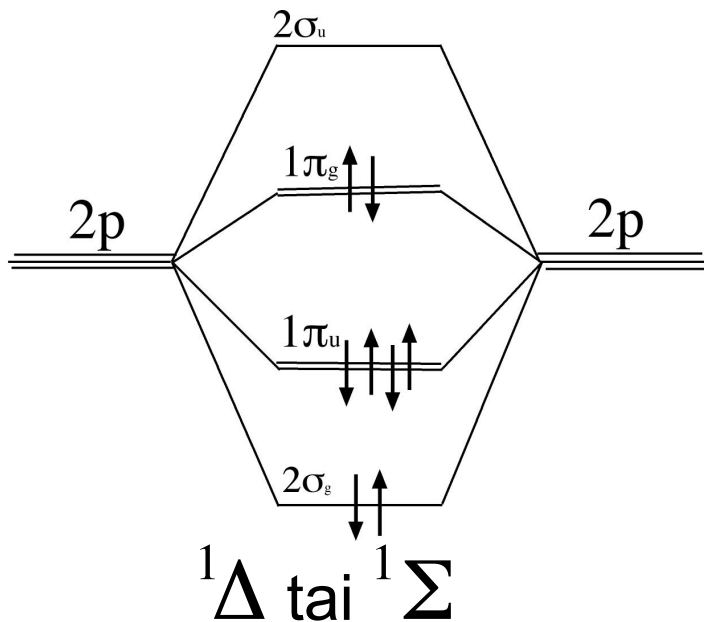
π elektroneille $\lambda = +1$ tai -1

1 Pariton π elektroni \rightarrow Π -tila

2 Paritonta π elektronia eri π orbitaalilla (joko saman- tai vastakkaissuuntaisin spinnein)



2 paritonta π elektronia samalla π orbitaalille



Kokonaispariteetti sadaan säännöistä:

(suljettu kuori) $g \times g = g$

$u \times u = g$

$u \times g = u$

g ja u käyttäytyvät kuten luvut 1 ja -1 kertolaskussa

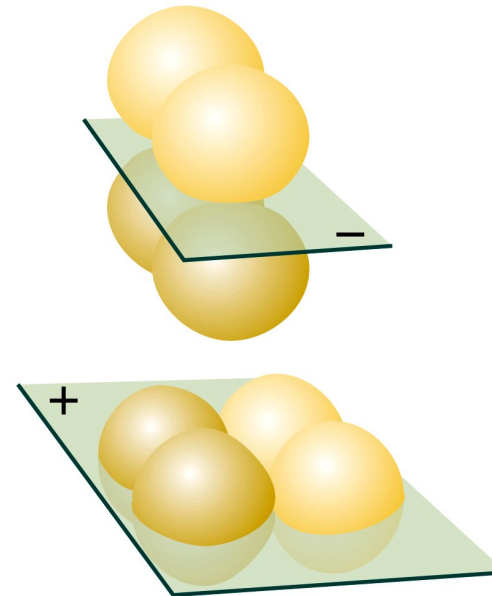
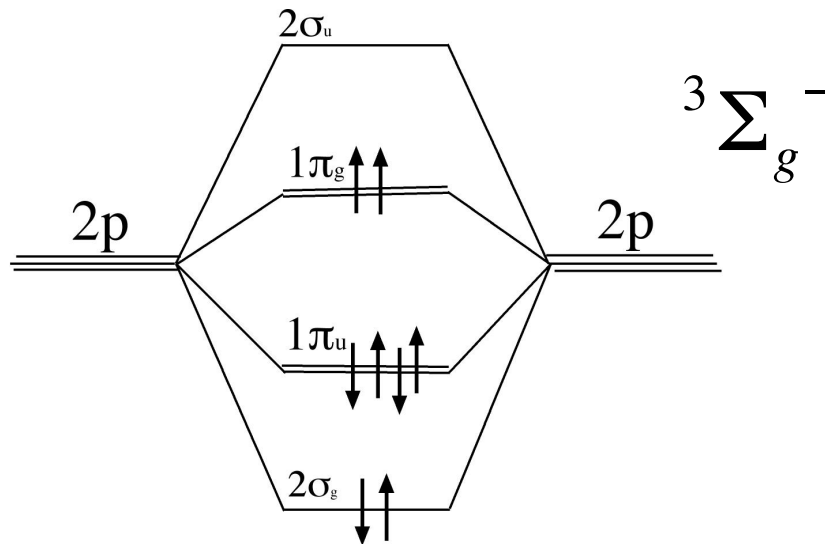


Figure 14-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(suljettu kuori) $x (+) \times (-) = (-)$

+ tai - kertoo elektronikonfiguraation symmetriasta (symmetrinen + antisymmetrinen -) heijastuksessa tasosta, joka sisältää ytimet (yz-taso)

Table 14.2 Properties of O₂ in its lower electronic states*

Configuration [†]	Term	Relative energy/cm ⁻¹	#/cm ⁻¹	R _e /pm
$\pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^1 \pi_g^1$	$^3\Sigma_g^-$	0	1580	120.74
$\pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^2 \pi_g^0$	$^1\Delta_g$	7 882.39	1509	121.55
$\pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^1 \pi_g^1$	$^1\Sigma_g^+$	13 120.9	1433	122.68
$\pi_u^2 \pi_u^1 \pi_g^2 \pi_g^1$	$^3\Sigma_u^+$	35 713	819	142
$\pi_u^2 \pi_u^1 \pi_g^2 \pi_g^1$	$^3\Sigma_u^-$	49 363	700	160

* Adapted from G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, New York, Harris and M.D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational spectroscopy*, Dover, New York (1989).

† The configuration $\pi_u^2 \pi_u^1 \pi_g^2 \pi_g^1$ should also give rise to a $^3\Delta_u$ term, but electrons from this state have not been observed.

Table 14-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

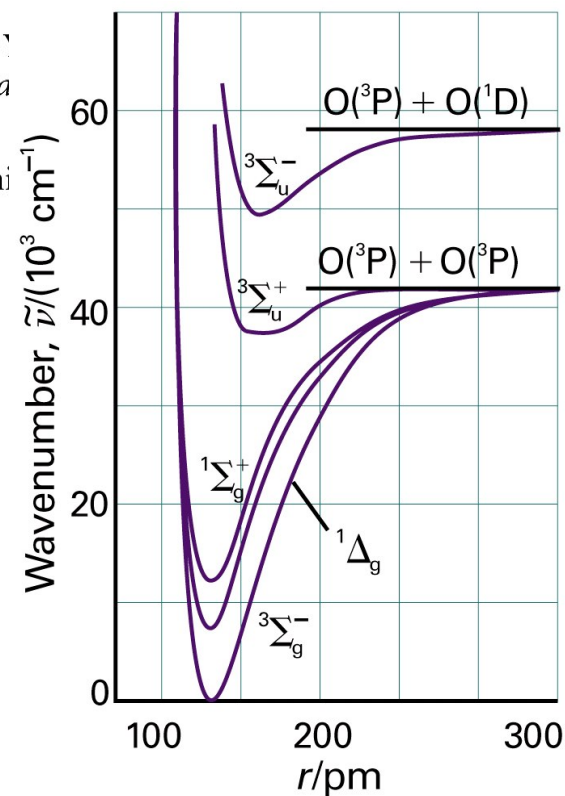
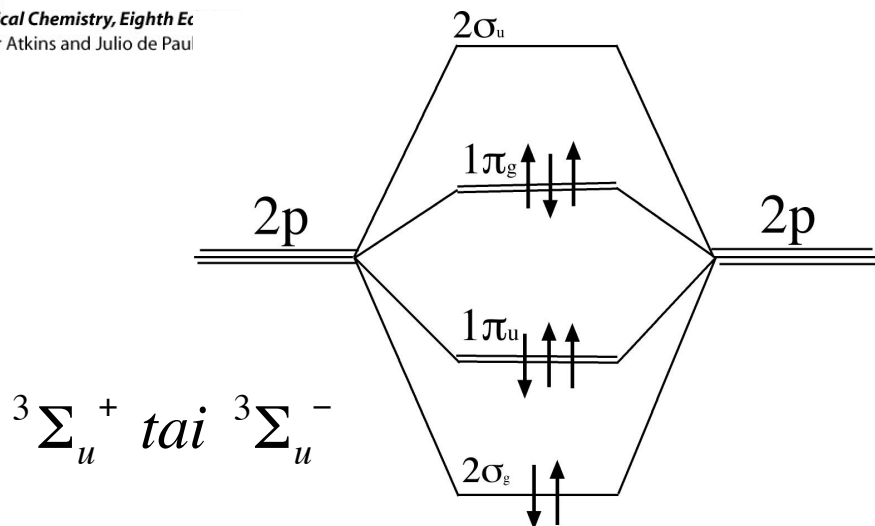


Figure 14-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Valintasääntöjen pohjana on pyörimismäärien molekyylin akselin suuntaisten komponenttien säilyminen absorptio- ja emissioprosesseissa

Kyseessä on elektronien liikkeeseen liittyvät pyörimismäärät

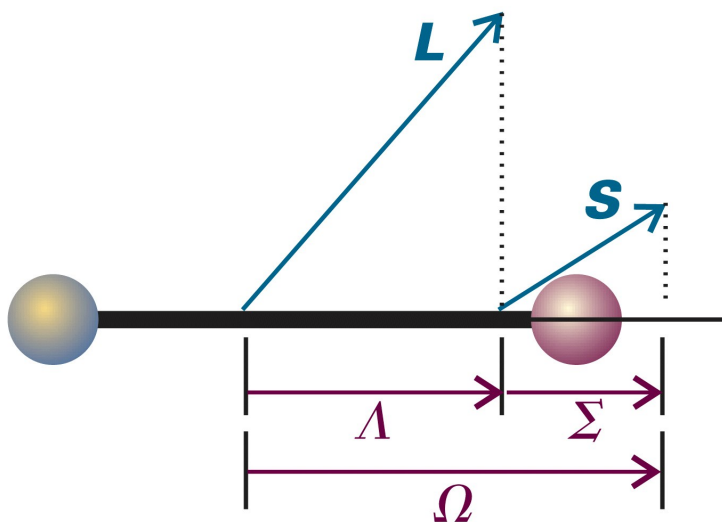


Figure 14-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

L = ratapyörimiseen liittyvä pyörimismäärä
 Λ = sen komponentti akselilla

S = spinneistä aiheutuva pyörimismäärä
 Σ = sen komponentti akselilla

$\Omega = \Lambda + \Sigma$ = kokonaispyörimismäärä akselilla

valintasäännöt:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta\Sigma = 0$$

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1$$

Lisäksi symmetriaan liittyvät valintasäännöt:

Σ -termeille sallittuja

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \text{ ja } \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

sentrosymmetrisille molekyyille:

$$u \leftrightarrow g$$

Elektronispektroskopiassa absorption seurauksena elektroni siirtyy ylemmälle molekyyliorbitaalille.



ydinten kokema elektronien muodostama potentiaali muuttuu



voidaan kuvitella, että molekyyli siirtyy potentiaalipinnalta toiselle

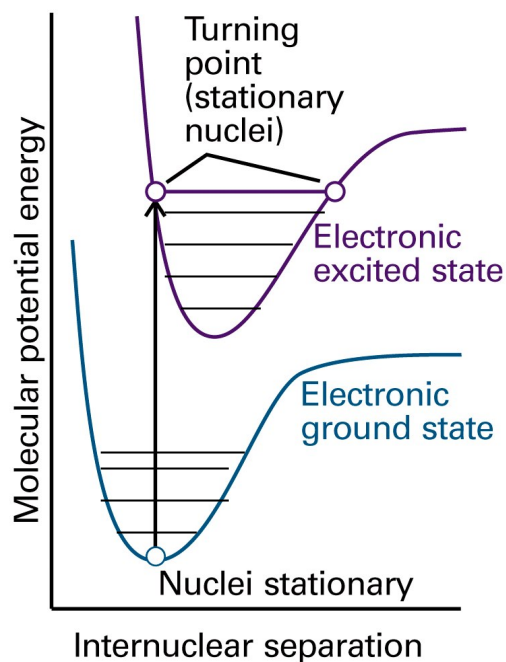


Figure 14-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

tässä esimerkissä viritystilaisen molekyylin tasapainosidospituus on pidempi kuin perustilassa

Elektronin siirtyminen orbitaalilta toiselle fotonin absorption ansiosta on hyvin nopea prosessi



ytimet eivät ennätä liikkua elektronin siirtymisen aikana

Molekyyli "hyppää" vertikaalisesti perustilan potentiaalipinnalta viritystilan potentiaalipinnalle

Franck-Condon periaate

Molekyyli "mukautuu" myöhemmin elektronisen viritystilan potentiaaliin

Elektronisiin transitoihin liittyy muutoksia myös värähdytiloissa
Tästä johtuu nimitys vibroninen transito. Spektriä kutsutaan vibroniseksi
tai elektroni-vibraatio spektriiksi. Spektrin rakennetta kutsutaan vibroniseksi
rakenteeksi

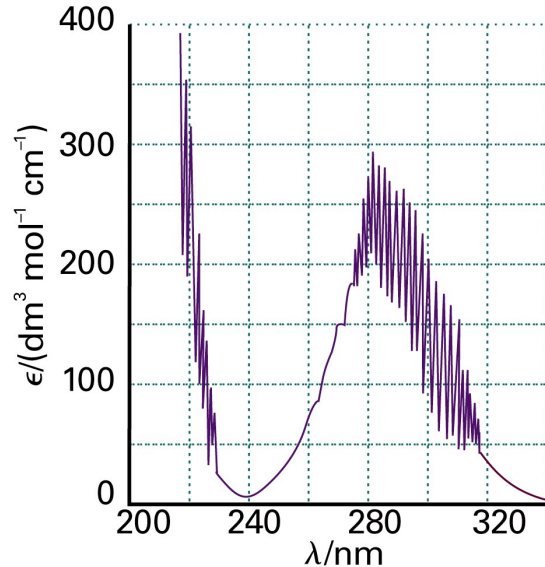


Figure 14-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

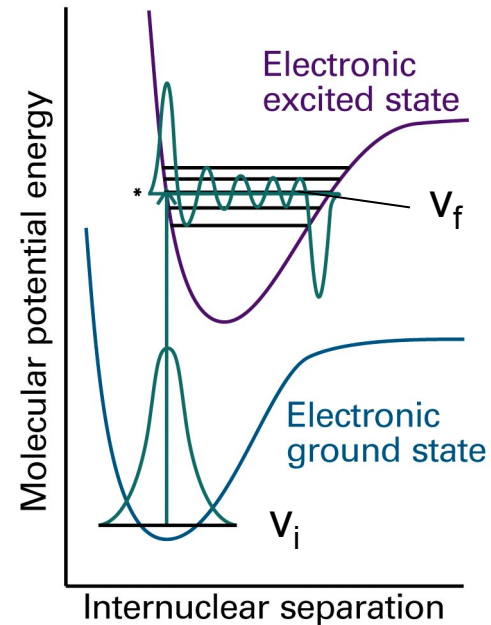


Figure 14-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

tässä kuvassa
on havainnollistettu
yhtä siirtymää
 v_i ja v_f tilojen
välillä

Kutakin piikkiä vastaa siirtymä
(kuten toisessa kuvassa). Alatiloja (v_i) on tyypillisesti vain yksi, ylätiloja (v_f)
voi olla useita

Yksittäisten transitioiden intensiteetit riippuvat perustilan ja viritystilan
aaltofunktioiden keskenäisen peittointegraalin neliöstä $|S(v_f, v_i)|^2$
tätä kutsutaan siirtymän Franck-Condon tekijäksi

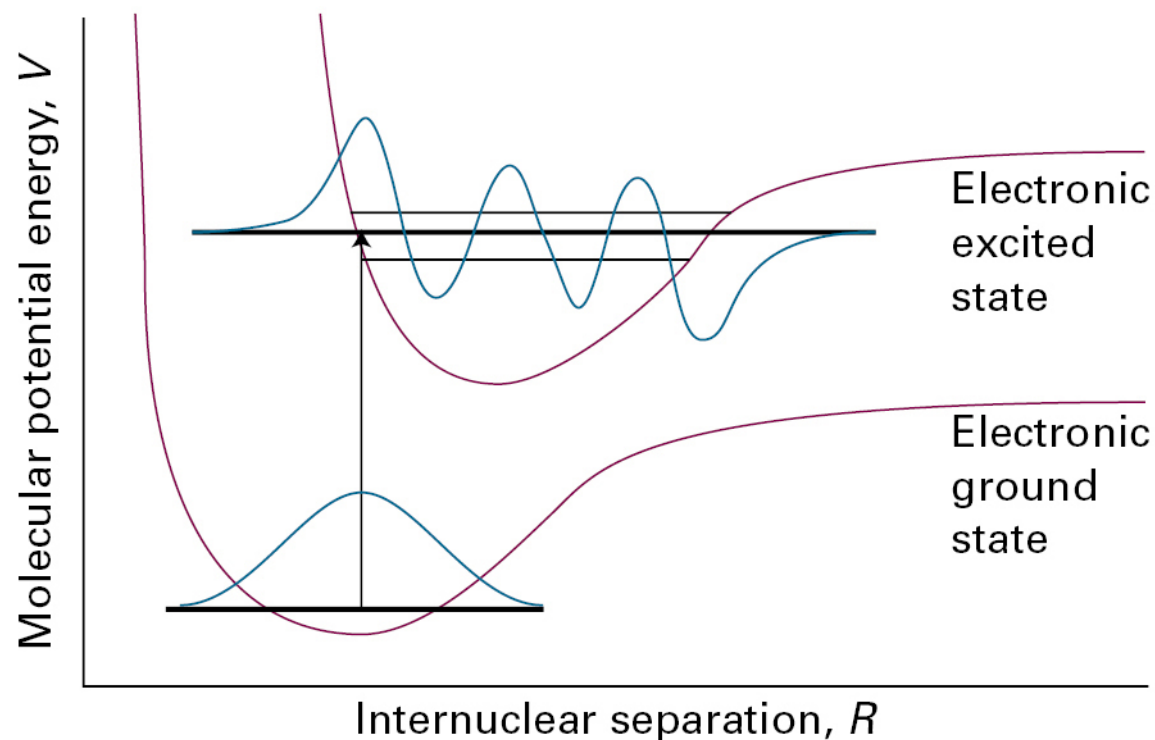


Figure 13A.7 In the quantum mechanical version of the Franck–Condon principle, the molecule undergoes a transition to the upper vibrational state that most closely resembles the vibrational wavefunction of the vibrational ground state of the lower electronic state. The two wavefunctions shown here have the greatest overlap integral of all the vibrational states of the upper electronic state and hence are most closely similar.

Tarkastellaan transitidipolimomenttia vibronisessa transitiossa

$$\psi_{\varepsilon,f} \psi_{\nu,f} \leftarrow \psi_{\varepsilon,i} \psi_{\nu,i}$$

$$\begin{aligned} \mu_{fi} &= \int \psi_{\varepsilon,f}^* \psi_{\nu,f}^* \left\{ -e \sum_i r_i + e \sum_I Z_I R_I \right\} \psi_{\varepsilon,i} \psi_{\nu,i} d\tau \\ &= -e \sum_i \int \psi_{\varepsilon,f}^* r_i \psi_{\varepsilon,i} d\tau_i \int \psi_{\nu,f}^* \psi_{\nu,i} d\tau_n \\ &+ e \sum_I Z_I \underbrace{\int \psi_{\varepsilon,f}^* \psi_{\varepsilon,i} d\tau_e}_{=0} \int \psi_{\nu,f}^* R_I \psi_{\nu,i} d\tau_n = -e \underbrace{\sum_i \int \psi_{\varepsilon,f}^* r_i \psi_{\varepsilon,i} d\tau_i}_{\mu_{e,fi}} \underbrace{\int \psi_{\nu,f}^* \psi_{\nu,i} d\tau_n}_{S(\nu_f, \nu_i)} \end{aligned}$$

$\mu_{e,fi}$ = puhtaan elektronisen siirtymän transitidipolimomentti

$S(\nu_f, \nu_i)$ = vibraatiotilojen (eri elektronisissa tiloissa) peitto

$|S(\nu_f, \nu_i)|^2$ = Franck-Condon tekijä

Esim. vibroninen $0 \leftarrow 0$ siirtymä $S(0,0)$

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-x^2/2\alpha^2} \quad \text{ja} \quad \psi'_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-x'^2/2\alpha^2}$$

$$x = R - R_e \quad x' = R - R'_e \quad \alpha = \left(\hbar^2 / mk_f \right)^{1/4}$$

Kts johto (Example 13A.1)

$$S(0,0) = e^{-(R_e - R'_e)/4\alpha^2}$$

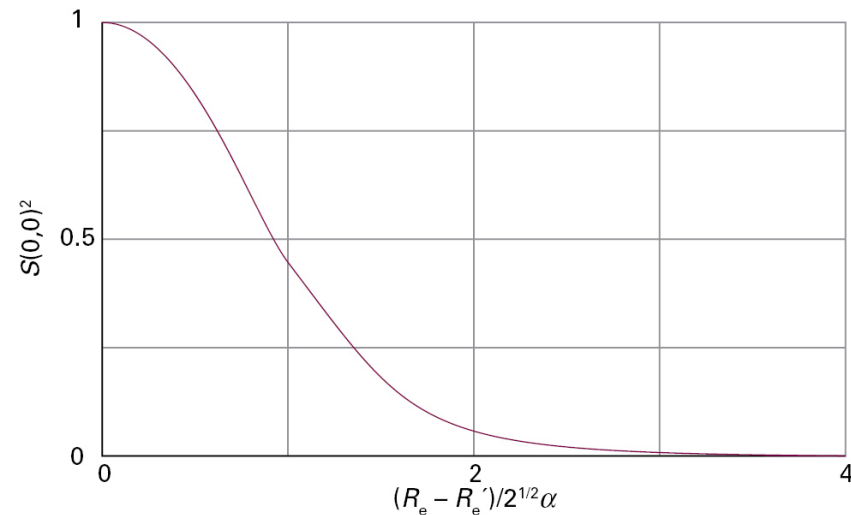
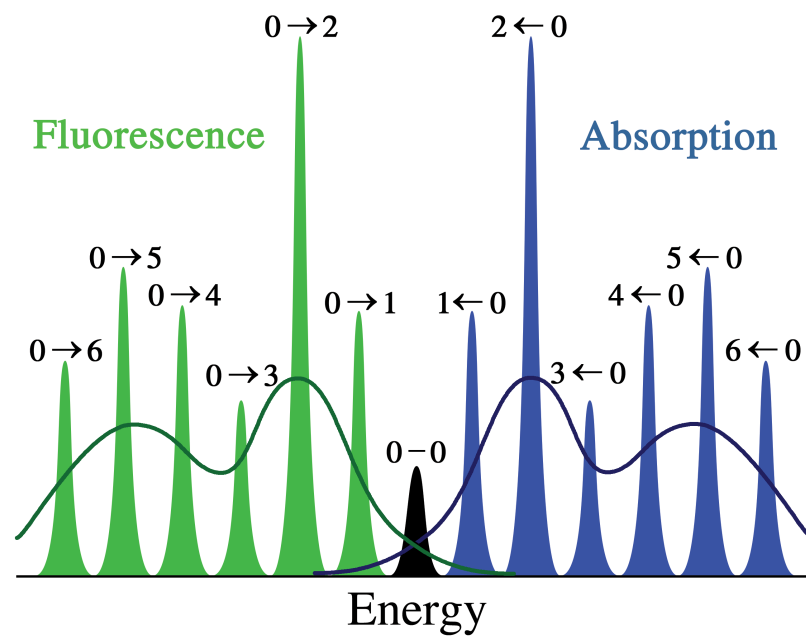
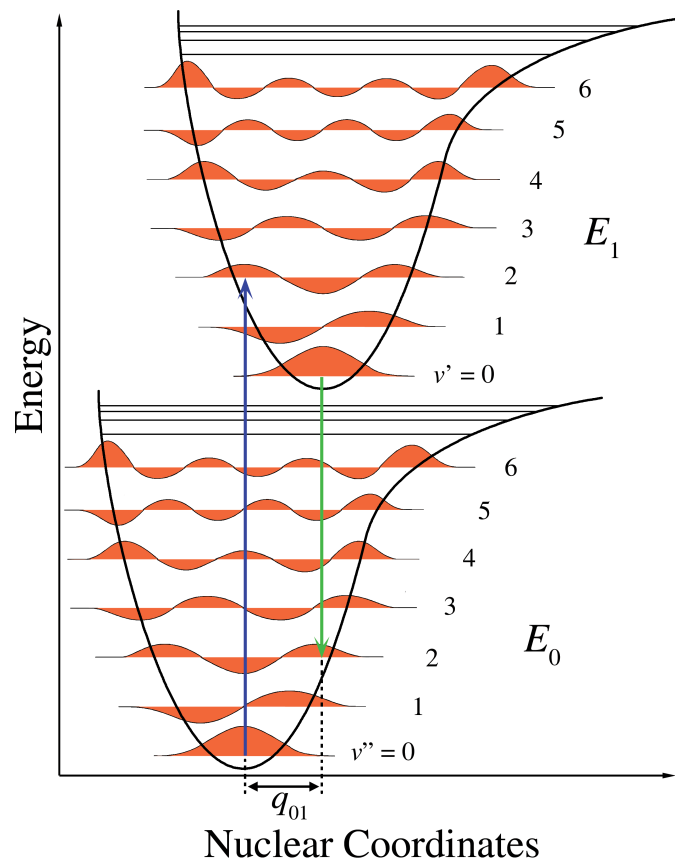


Figure 13A.8 The Franck–Condon factor for the arrangement discussed in Example 13A.1.

Siirtymien suhteelliset F-C tekijät riippuvat siitä miten elektronisen perustilan ja viritystilän potentiaalit ovat sijoittuneet toisiinsa nähden



Moniatomisilla molekyyileillä elektroninen viritys lokalisoituu tiettyihin atomiryhmiin, joita kutsutaan kromoforeiksi (chromophore)

Synoptic table 14.3* Absorption characteristics of some groups and molecules

Group	$\#/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
C=C ($\pi^* \leftarrow \pi$)	61 000	163	5 000
	57 300	174	15 500
C=O ($\pi^* \leftarrow n$)	35 000–37 000	270–290	10–20
H ₂ O ($\pi^* \leftarrow n$)	60 000	167	7 000

* More values are given in the *Data section*.

Table 14-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Spektreissä on tyypillisesti leveitä absorptiovoimia, värillisissä yhdisteissä on absorptioita näkyvän valon aallonpituuksilla

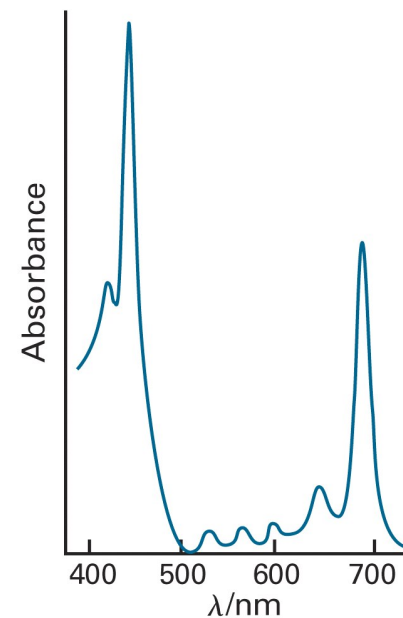


Figure 14-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Siirtymämetallikomplekseilla on voimakkaita absorptioita

Ligandien (ligandikenttä) vaikutuksesta d-orbitaalien ympäristö ei ole isotrooppinen

d-orbitaalien degeneraatio purkautuu ja niistä muodostuu kaksi energiatasoa

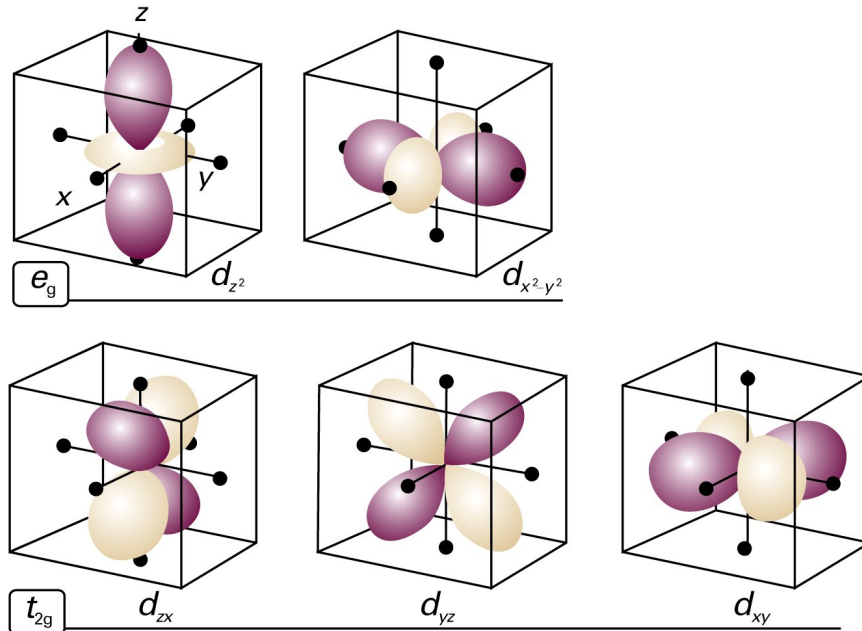


Figure 14-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

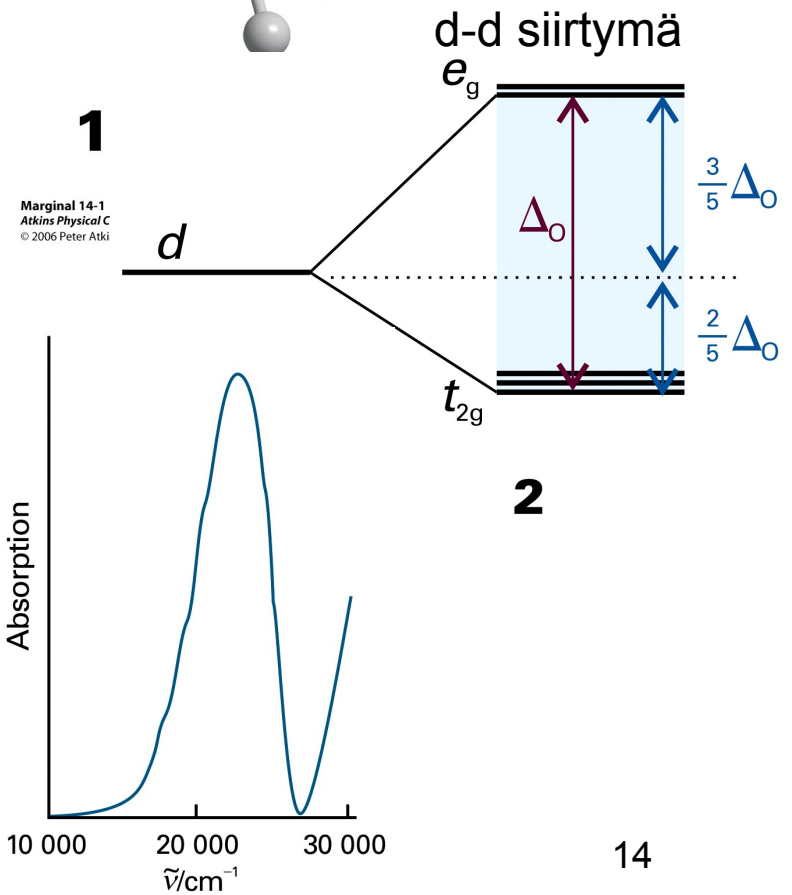
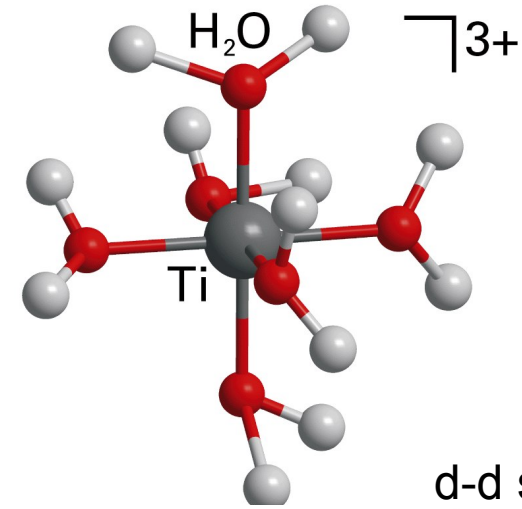
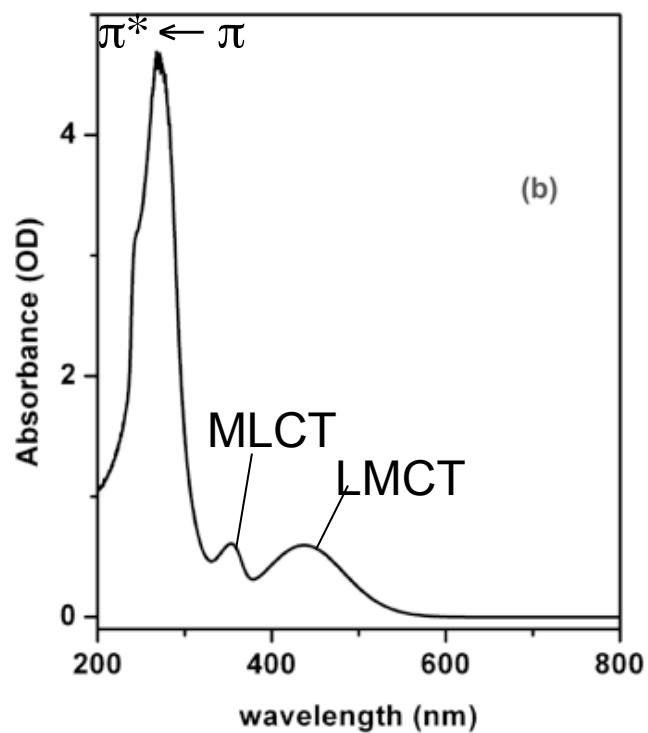
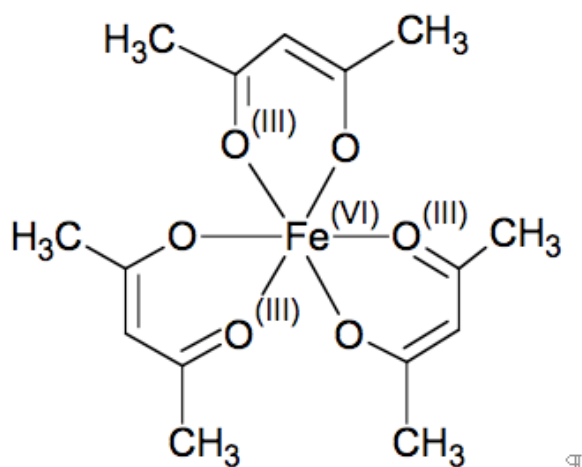


Figure 14-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Metallikomplekseilla on myös voimakkaita metallin ja ligandin välisiä elektronisiirtymiä:

LMCT = ligand to metal charge transfer transition

MLCT = metal to ligand charge transfer transition



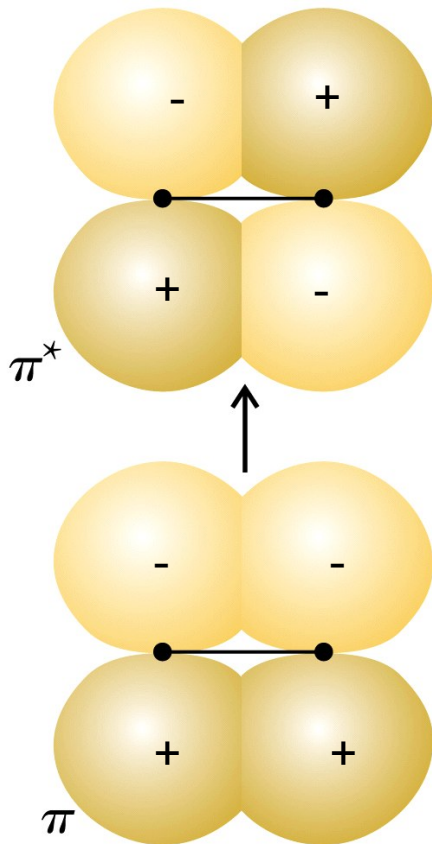


Figure 14-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$\pi^* \leftarrow \pi$ siirtymässä kaksoissidoksen elektroni siirtyy antibonding orbitaalille

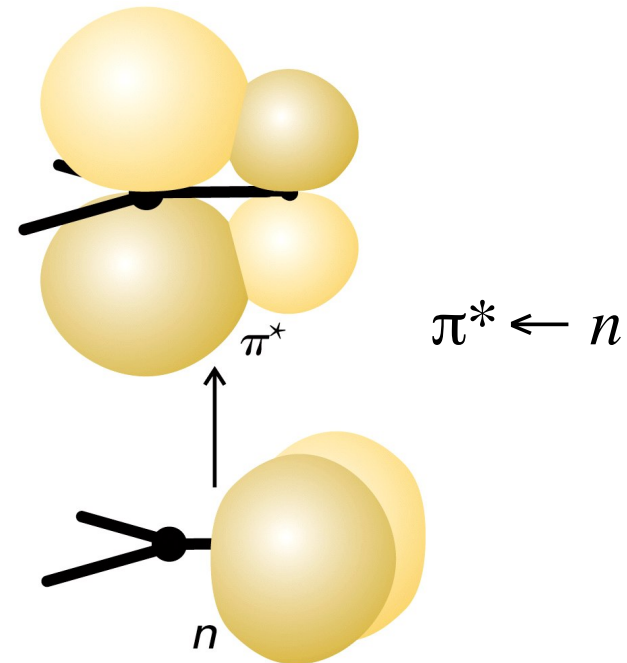
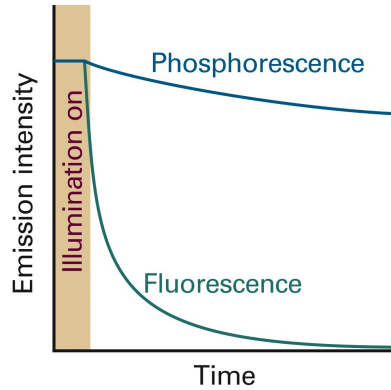


Figure 14-15
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Karbonyyliryhmän (C=O) sitomaton elektroni siirtyy antibonding orbitaalille

Elektronisella viritystilalla on äärellinen elinikä ja viritys purkautuu fotonin emission kautta (säteilevä siirtymä) tai säteilyksettömästi siten, että elektroninen energia muuttuu värähtelyenergiaksi (lämmöksi)

Säteilevät siirtymät: fluoresenssi ja fosforesenssi



= hidas prosessi (kielletty siirtymä)

= yleensä hyvin nopea prosessi (sallittu siirtymä)

Figure 14-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

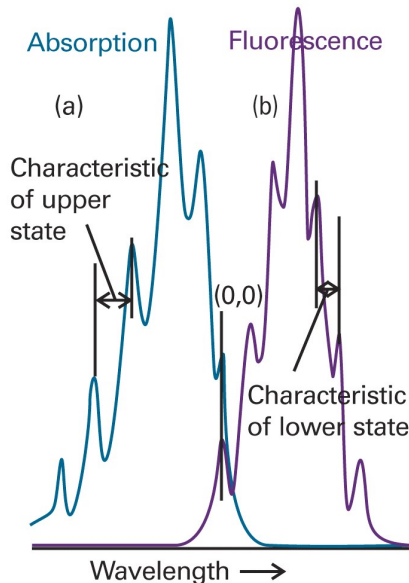


Figure 14-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sallittu $S_1 \leftarrow S_0$
absorptio

sallittu $S_1 \rightarrow S_0$
emissio

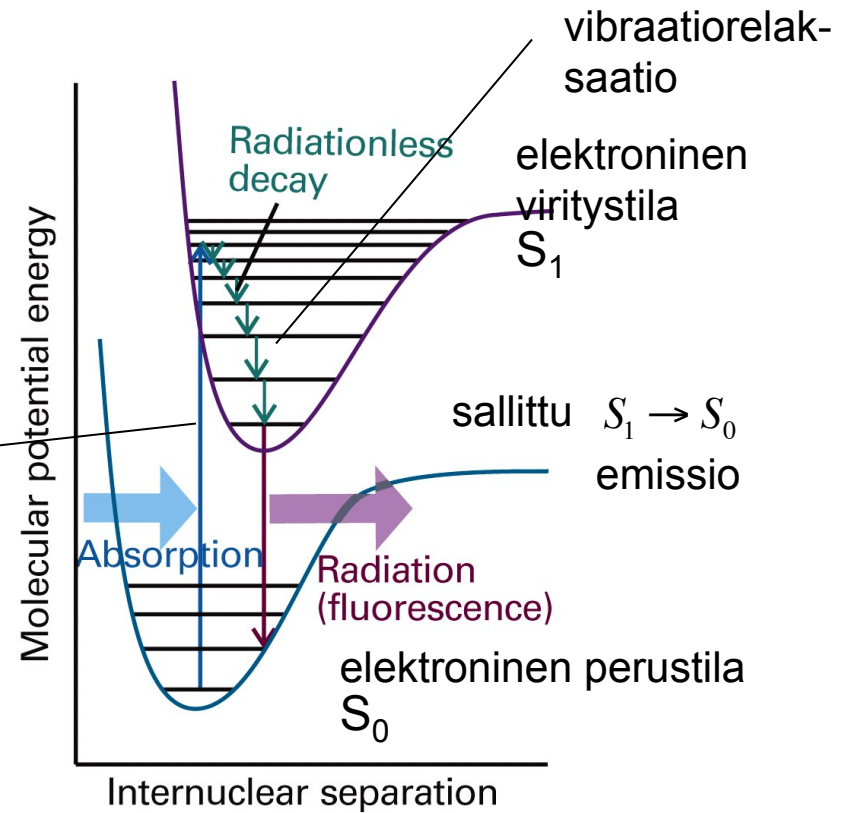


Figure 14-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

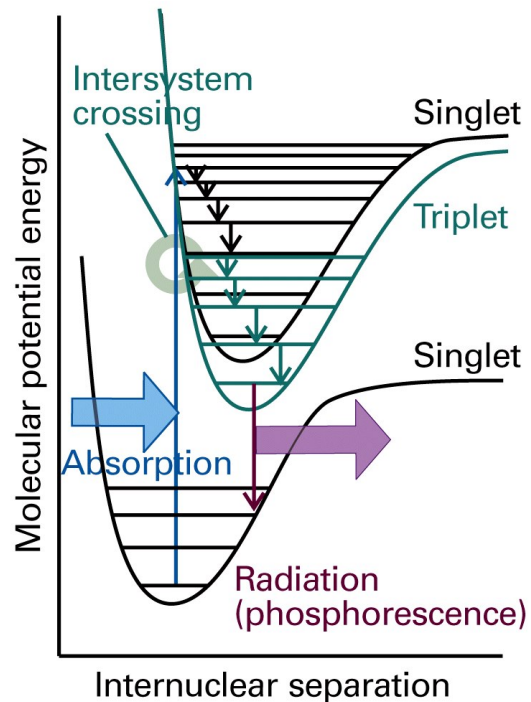


Figure 14-24
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Fosforesenssissa viritys on kuten edellä, eli sallittu $S_1 \leftarrow S_0$

Virittyneen singletin S_1 ja alimman triplettilan T_1 potentiaalipinnat risteävät

→ vibraatiorelaksaation aikana molekyyli voi ”hypätä” triplettilalle. Tätä kutsutaan systeemien väliseksi siirtymäksi (intersystem crossing)

Molekyyli siirtyy triplettilan alimmalta värähtelytilalta säteilemällä elektroniseen perustilaan S_0 . Tämä siirtymä on spin-kielletty $T_1 \rightarrow S_0$ ja tästä johtuen hidask