

Elektronszínképek

Ultraibolya- és látható spektroszkópia

Elektronátmenetek

elektromos dipólus-átmenetek (a molekula változó dipólusmomentuma lép kölcsönhatásba az elektromágneses sugárzás elektromos terével)
egyelektron-átmenetek (egy foton elnyelésekor vagy kibocsátásakor egy elektron lép át másik molekulapályára)
spinmultiplicitás ($2S+1$) nem változik; szigorú szabály
spin-pálya csatolás oldja

Folyamatok: indukált abszorpció (valószínűségi együttható: B)
indukált emisszió (valószínűségi együttható: $B' = B$)
spontán emisszió (valószínűségi együttható: A)

$$B \propto |\mu_{fi}|^2 \quad \mu_{fi} \text{ átmeneti dipólusmomentum}$$

$$A \propto \nu^3 \cdot B \quad \nu \text{ az átmenet frekvenciája (az elnyelt vagy kisugárzott foton frekvenciája)}$$

Az elektronátmenetek esetében a frekvencia elég nagy, ezért a spontán emisszió valószínű. Emissziós és abszorpciós elektronszínképekkel egyaránt találkozunk

Az átmeneti elektromos dipólusmomentum

$$\mu_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^* \cdot \hat{\mu} \Psi_i d\tau = -e \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^* \cdot \hat{r} \Psi_i d\tau$$

Elektronszínkép sáv

Jellemzői: energia

intenzitás: integrált abszorpciós együttható $A = \int_0^{\infty} \epsilon(\nu) d\nu$

szélesség: $\delta E \geq \frac{\hbar}{\tau}$

$$\delta \nu \geq \frac{1}{2\pi \cdot \tau}$$

ahol τ a gerjesztett állapot átlagélettartama

τ véges, mert van spontán emisszió (természetes vonalszélesség)

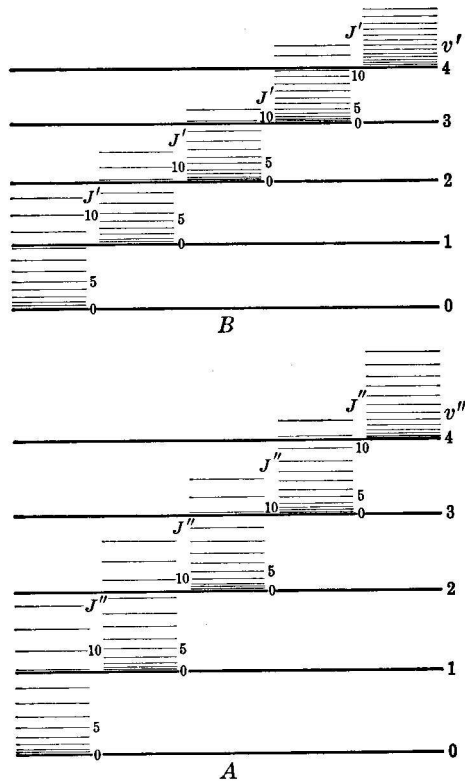
indukált emisszió

ütközéses legerjesztődés

TERMDIAGRAM

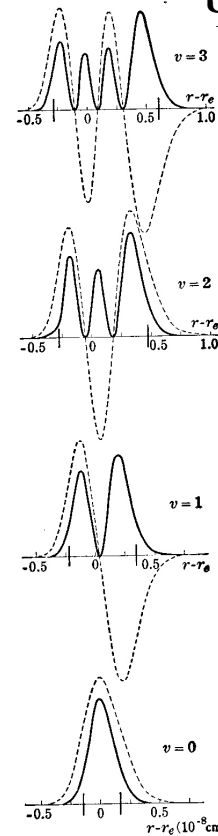
Elektronenergia szintek:

adott elektroneloszlás (A vagy B)
különböző rezgési állapotok
különböző forgási állapotok

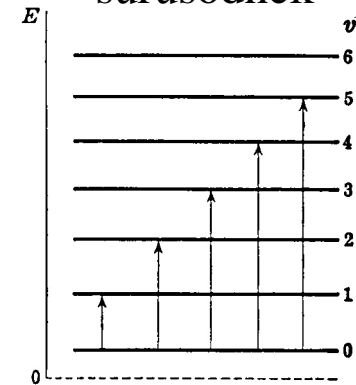


Rezgések: anharmonikusak

Ψ és
 $\Psi^* \cdot \Psi$



Energiaszintek
sűrűsödnek

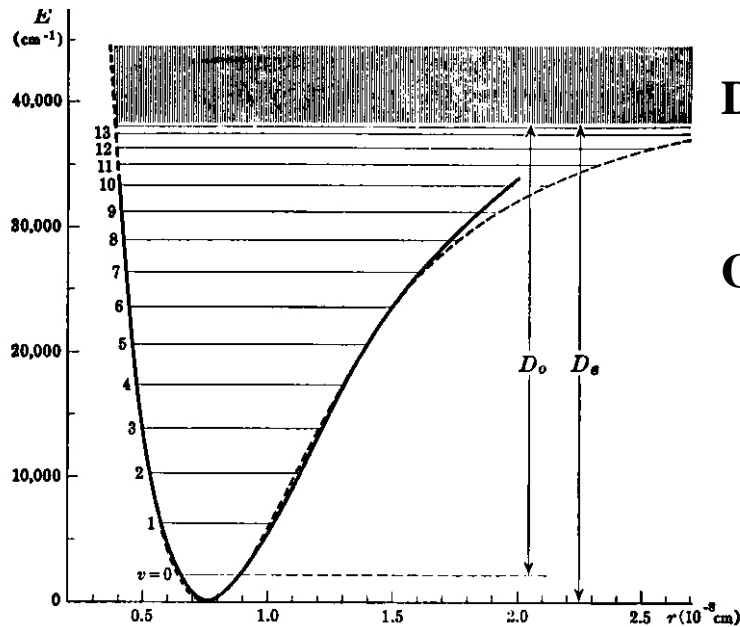


Rezgési alapállapotban az
egyensúlyi magtávolság, míg a
gerjesztett állapotokban a rezgési
fordulópontok környezetében
tartózkodik a legvalószínűbben a
molekula

Elektronállapotok gyakori ábrázolása:

az energia a magtávolság függvényében

a teljes rezgési energia a „rezgési fordulópontok” között
a rezgő molekula potenciális energiája



Disszociálhat a molekula

Gyengébb kötések esetén

D_e kisebb („laposabb” potenciálgörbe)

R_e nagyobb (a görbe a nagyobb magtávolságok felé tolódik el)

Morse-féle potenciálfüggvény

$$V = D_e \cdot [1 + e^{-a(R-R_e)}]^2$$

$$a = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2D_e}\right)} \cdot \omega$$

μ a redukált tömeg
 $\omega = 2\pi\nu$, ν a rezgés sajátfrekvenciája

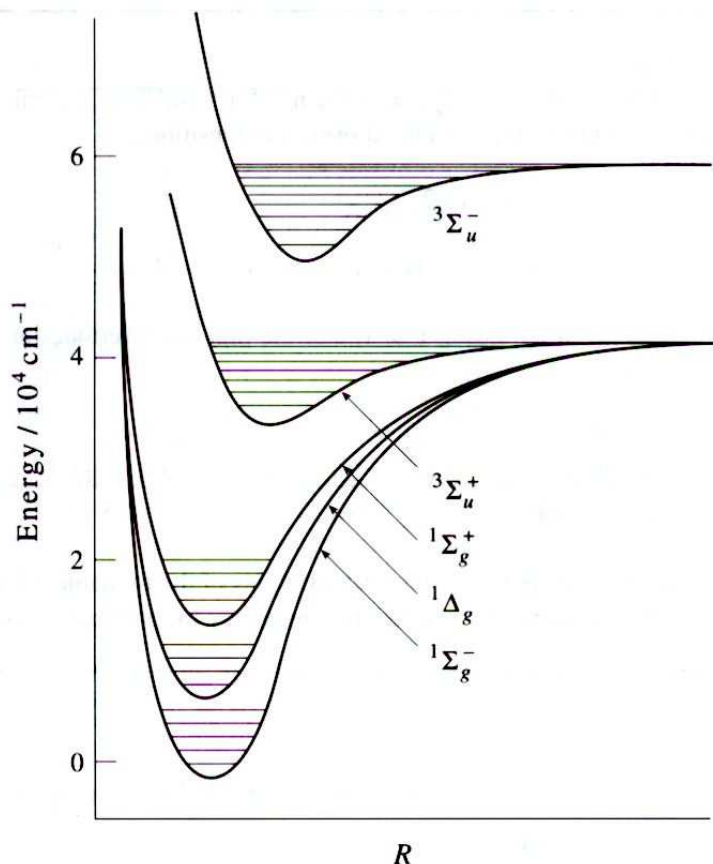
Elektronenergia:

a potenciálgörbe minimumában
(eltérés az atomoktól!)

a molekula alapállapotában 0-nak tekintjük, ehhez viszonyítjuk a gerjesztett állapotokat

Ábrázolás az elektronszínképek értelmezéséhez

Egyszerre több elektronállapot jellemzőit adjuk meg ugyanazon az ábrán



A potenciálfüggvény minimuma gerjesztett állapotban annyival kerül magasabbra, amennyivel nagyobb az adott elektronállapot energiája az alapállapoténál.

Ha egyúttal a gerjesztett elektronállapotban nagyobb az egyensúlyi magtávolság, a potenciálgörbe „jobbra = nagyobb magtávolságok felé” tolódik el, és a kisebb disszociációs energia miatt laposabb lesz.

Az ábrákon a potenciálgörbék aszimptotái a molekula disszociációjának felelnek meg.

**Az elektronátmeneteket függőleges nyilakkal ábrázoljuk
a Franck-Condon-elv értelmében.**

Franck-Condon –elv:

az elektronátmenet olyan gyors a molekulák rezgésihez, vagyis az atomok elmozdulásához képest, hogy az elektronátmenet változatlan magtávolságnál történik.

Az elektronszínképek nem „tiszta” elektronszínképek, hanem valójában elektron-rezgési-forgási színképek.

A forgási átmenetek csak kis nyomású gázmintákban figyelhetők meg.

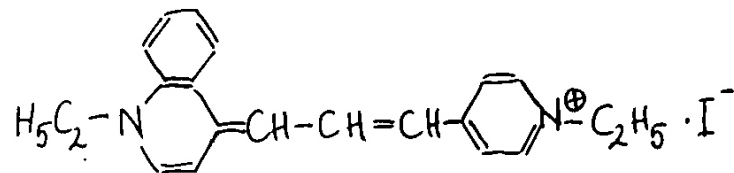
A molekulák elektronszínképének a rezgési szerkezete azonban gyakran oldatban is megfigyelhető. **Az elektronátmenettel a rezgési kvantumszám különböző mértékű változása járhat együtt.**

Példák:

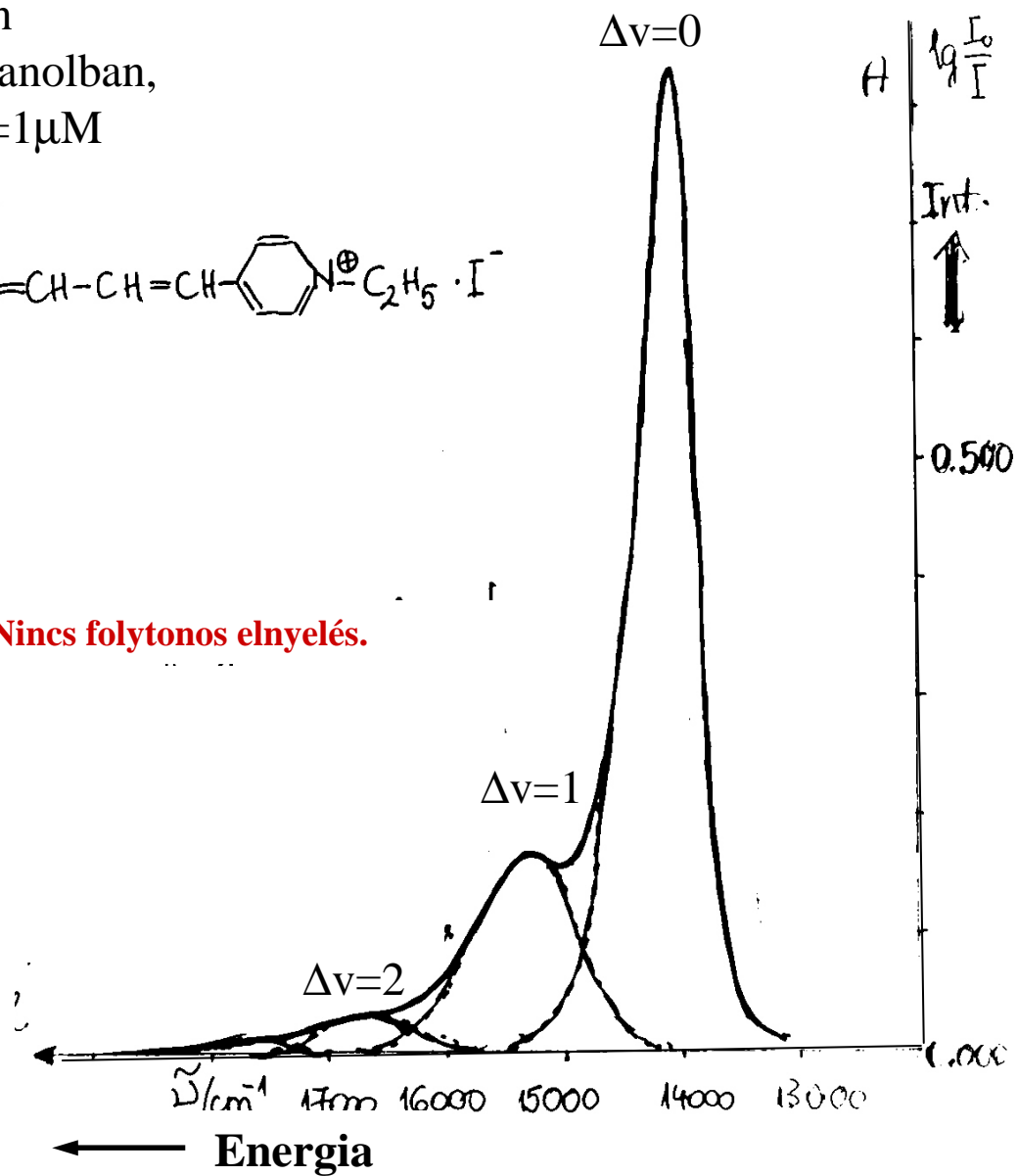
a)

Kriptocianin

etanolban,
 $c=1\mu\text{M}$



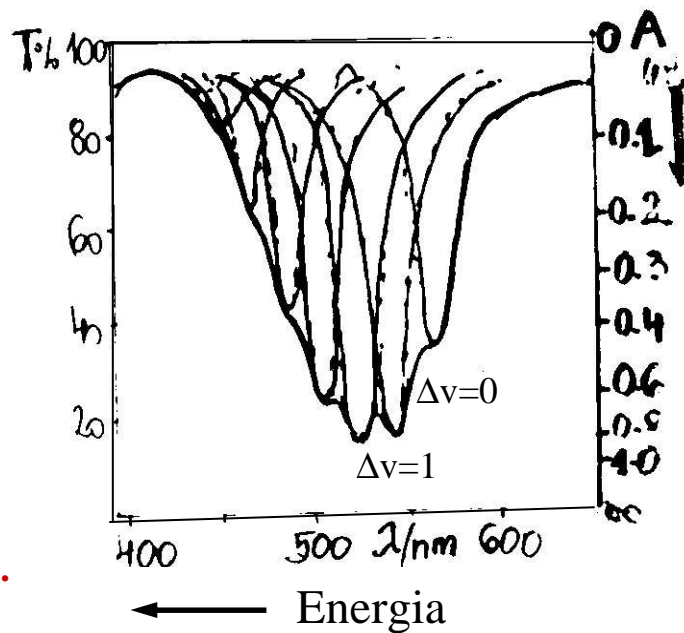
Nincs folytonos elnyelés.



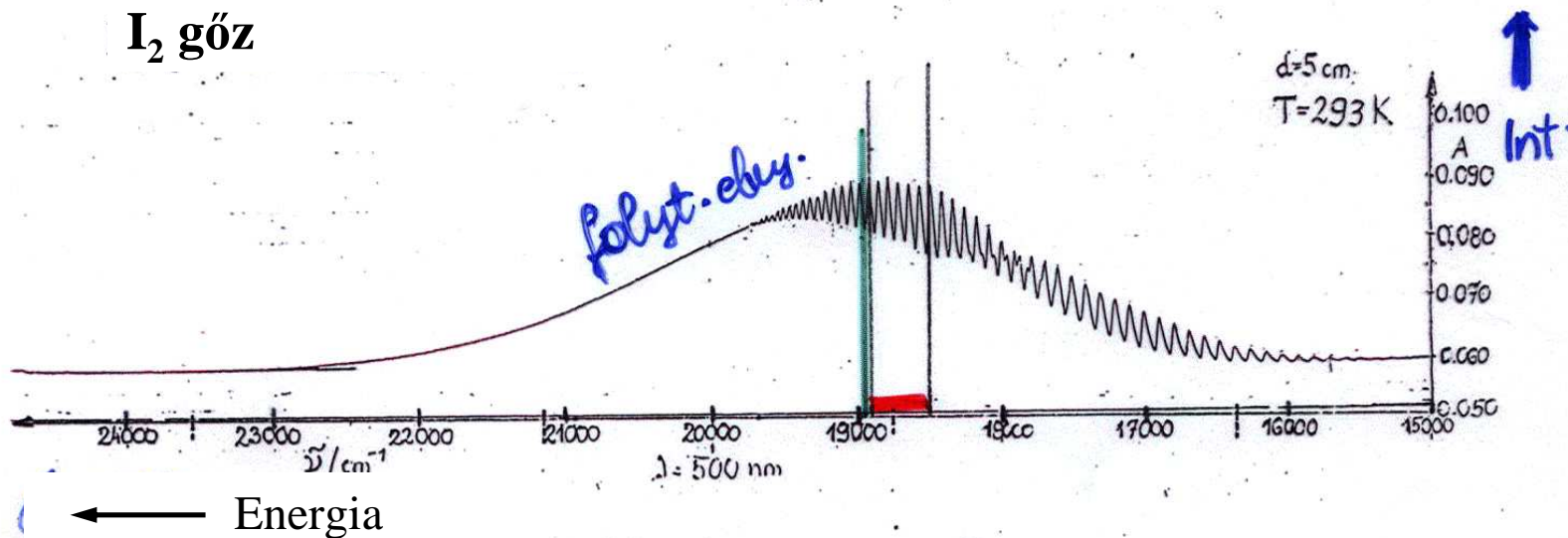
A legkisebb energiájú színképsáv a legintenzívebb,
a legkisebb energiájú elektron-rezgési átmenet a legvalószínűbb.

b) KMnO_4 vízben
 $c=36 \text{ mM}$

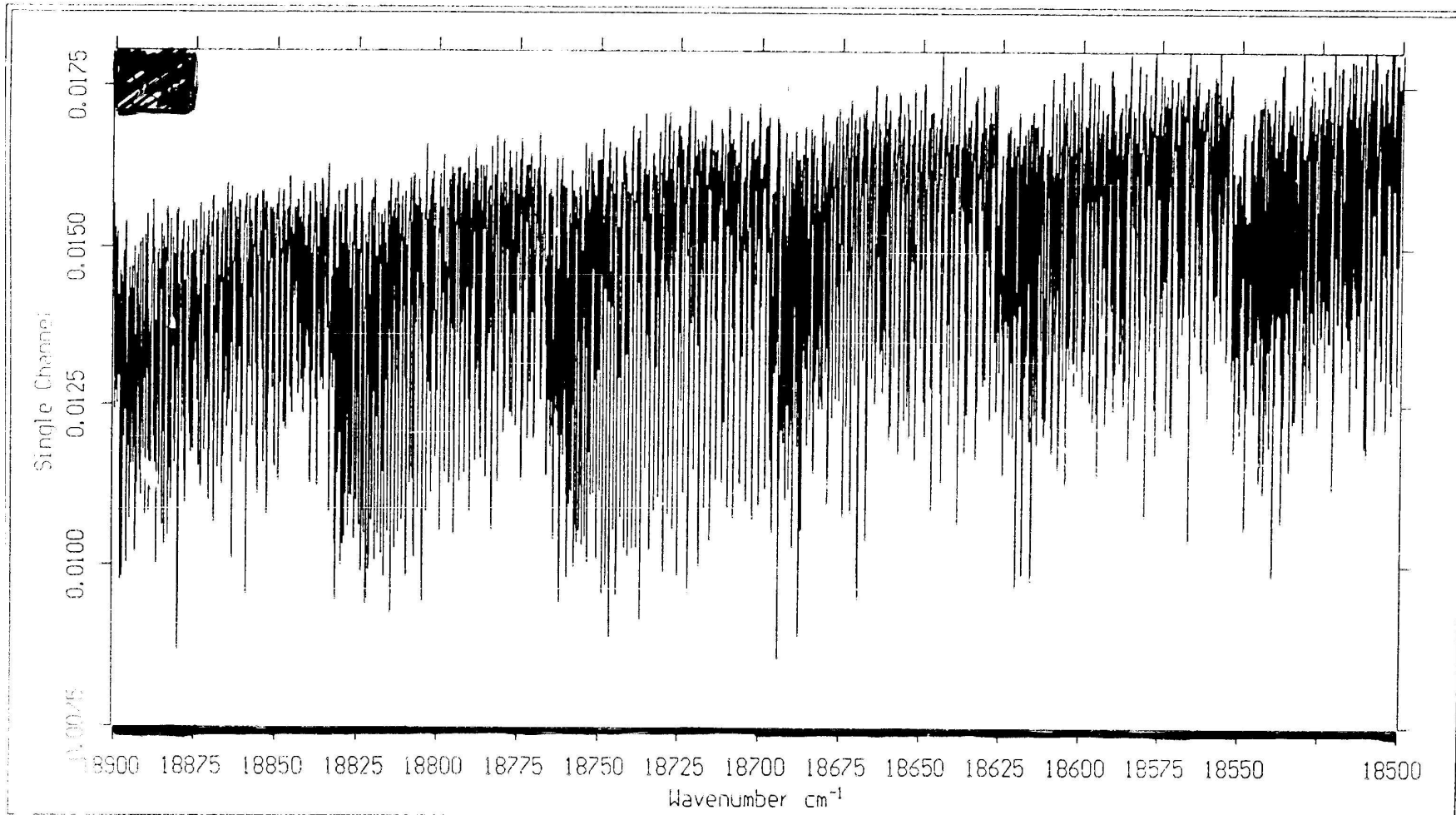
Nem a legkisebb energiájú átmenet a legvalószínűbb.
A színekép nagy energiájú tartományában nincs folytonos elnyelés.



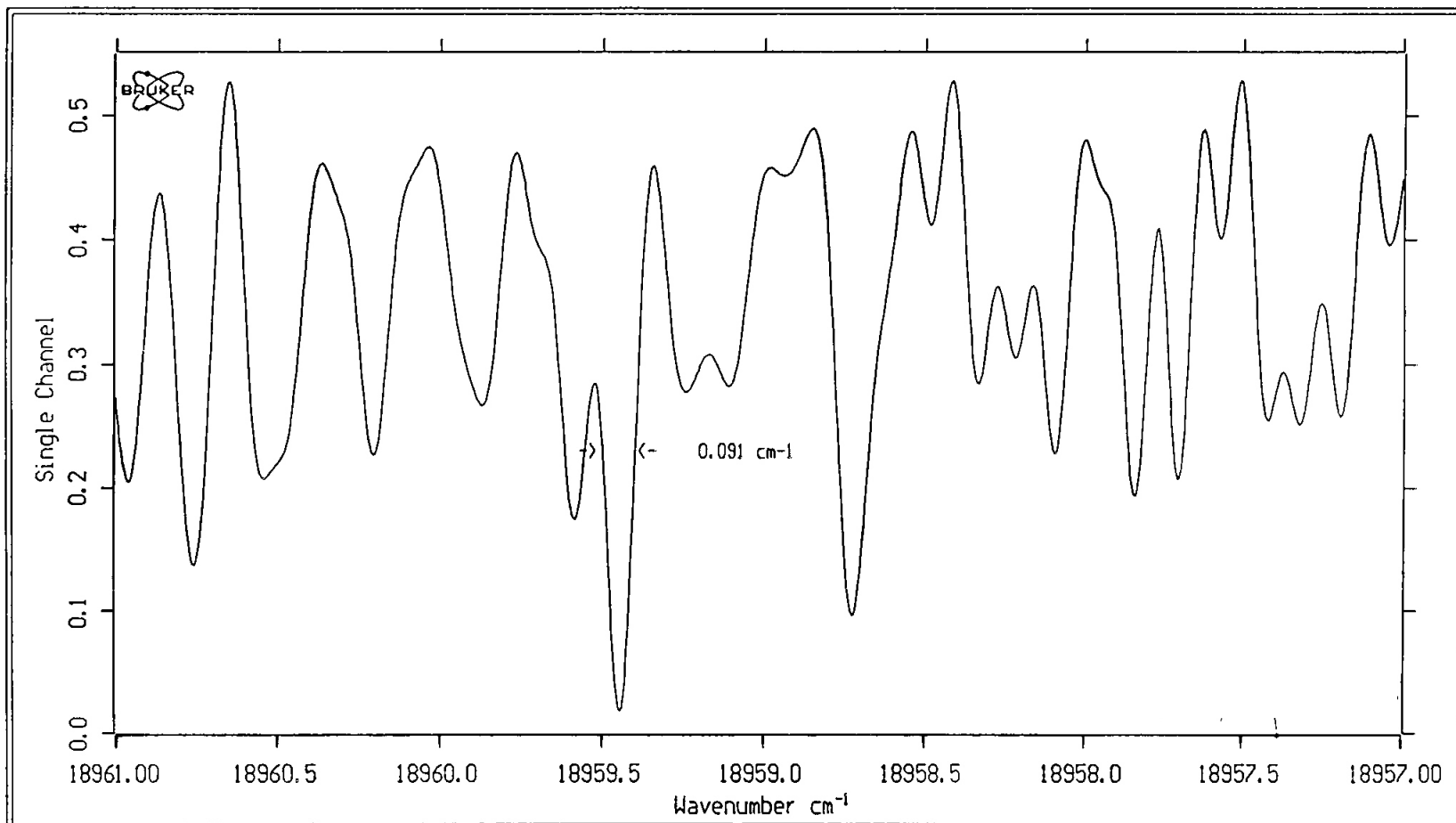
c) I_2 gőz



Viszonylag nagy energiájú átmenet a legvalószínűbb. Nagyobb energiáknál a rezgési finomszerkezet eltűnik, és folytonos elnyelés mérhető. Ez a molekula disszociációját jelzi.

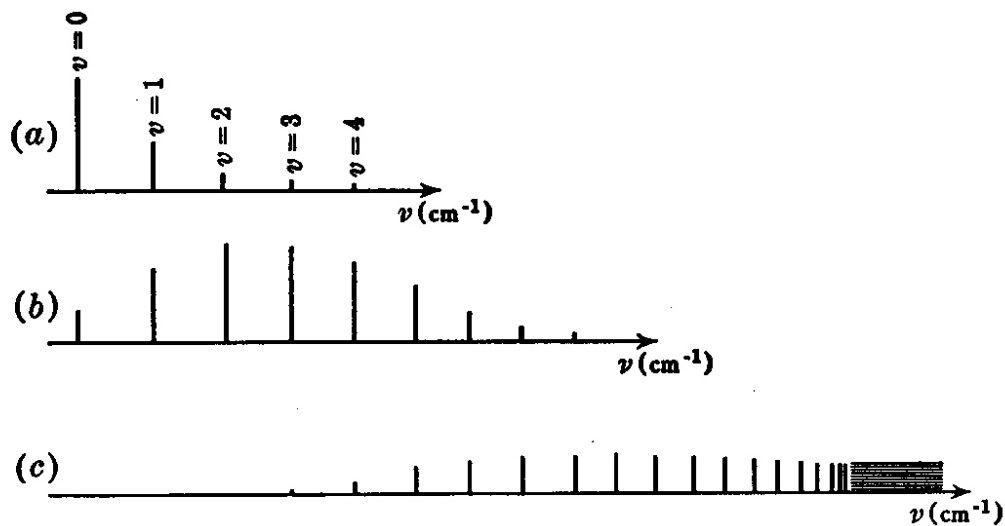


Gőz (gáz) fázisban jó feloldású spektrométerrel kimutatható a forgási finomszerkezet, vagyis igazolható, hogy elektron-rezgési-forgási átmenetek mennek végbe.



Gőz (gáz) fázisban jó feloldású spektrométerrel kimutatható a forgási finomszerkezet, vagyis igazolható, hogy elektron-rezgési-forgási átmenetek mennek végbe.

A rezgési finomszerkezet vonalainak intenzitáseloszlása sematikusan. Magyarázat.



$$\Psi = \Psi_{\varepsilon}(r) \cdot \Psi_{\nu}(R)$$

elektron hfgv.,
elektronkoordináták

rezgési hfgv.,
magkoordináták

Alap elektronállapotban "

Gerjesztett el. állapotban "

$$\mu_{fi} = -e \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\varepsilon'}^*(r) \Psi_{\nu'}^*(R) \cdot \hat{r} \Psi_{\varepsilon''}(r) \cdot \Psi_{\nu''}(R) d\tau_{el} \cdot d\tau_{nuc} =$$

$$-e \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\varepsilon'}^*(r) \cdot r \cdot \Psi_{\varepsilon''}(r) d\tau_{el} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\nu'}^*(R) \cdot \Psi_{\nu''}(R) d\tau_{nuc}$$

Az elektronátmenet
valószínűségét adja meg

$S_{\nu', \nu''}$

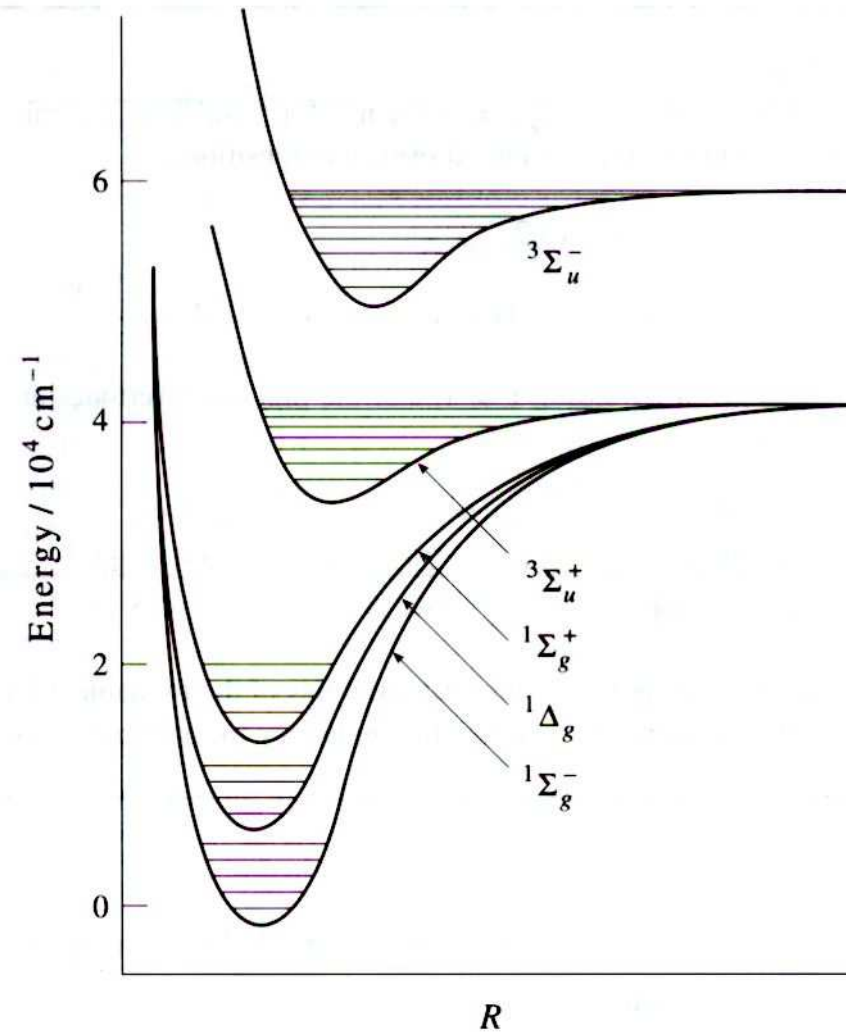
Franck-Condon-tényező

$S_{\nu', \nu''}^2$

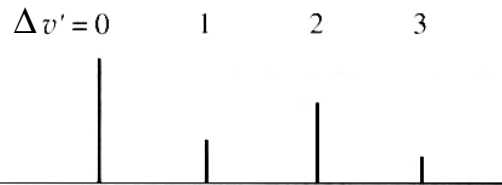
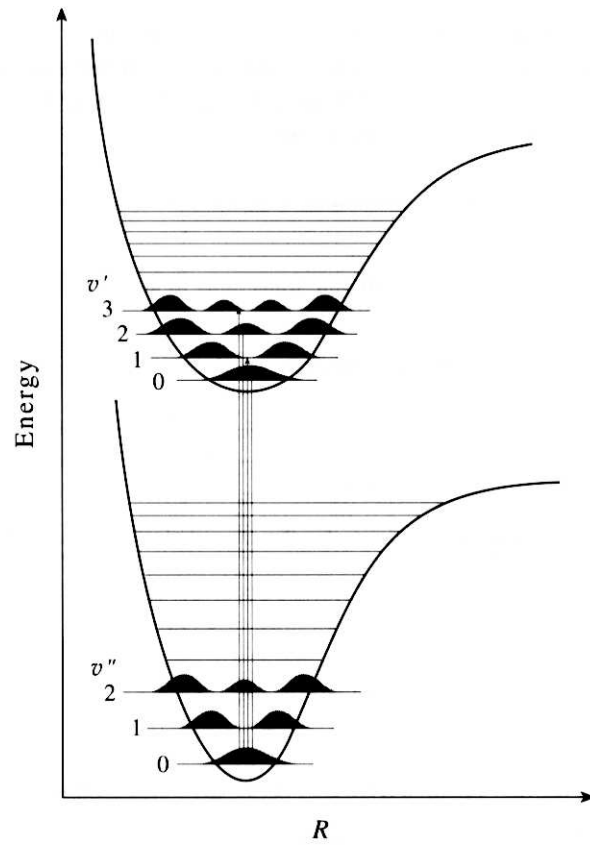
átfedési típusú integrál

négyzetével arányos annak a valószínűsége, hogy az adott elektronátmenet során az alap-elektronállapot ν'' rezgési szintjéről a gerjesztett elektronállapot ν' rezgési szintjére jut a molekula

Emlékeztető: az elektrongerjesztés következtében különböző mértékben nőhet az egyensúlyi magtávolság és csökkenhet a disszociációs energia. **Emiatt lesz eltérő a Franck-Condon tényező alakulása az egyes elektrongerjesztési folyamatok különböző rezgési átmeneteire, ezért különbözik az elektronszínkép sáv rezgési vonalainak intenzitás-eloszlása.**



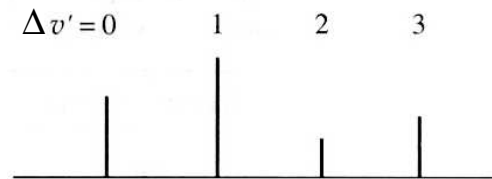
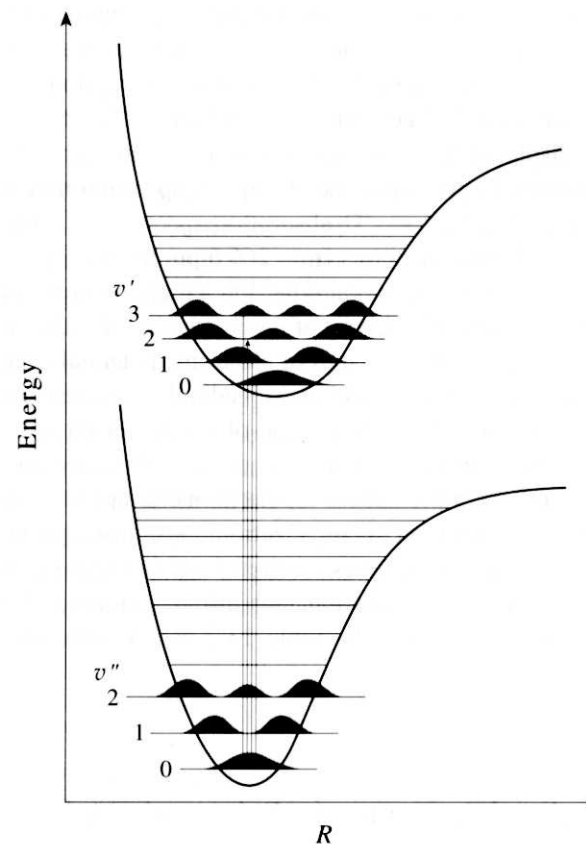
a)



Az egyensúlyi magtávolság nem változik.

$S_{0',0''}$ a legnagyobb

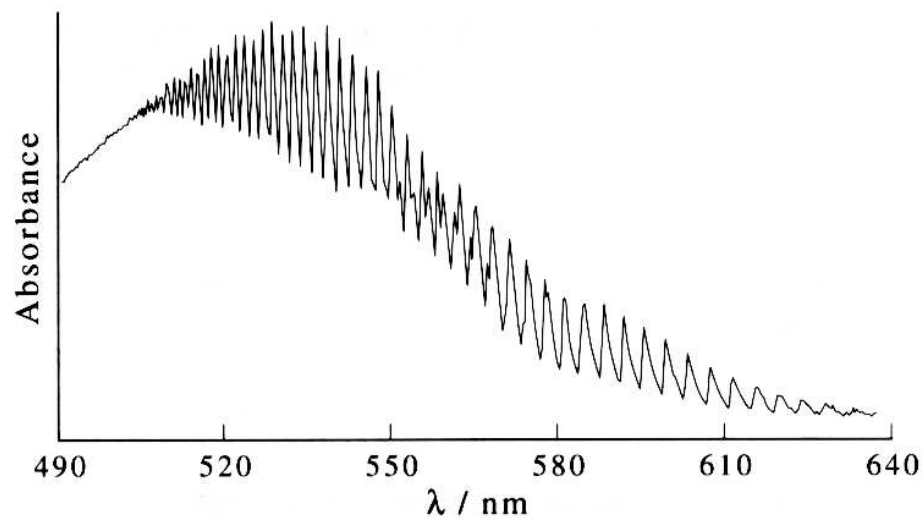
b)



Az egyensúlyi magtávolság kissé megnő.

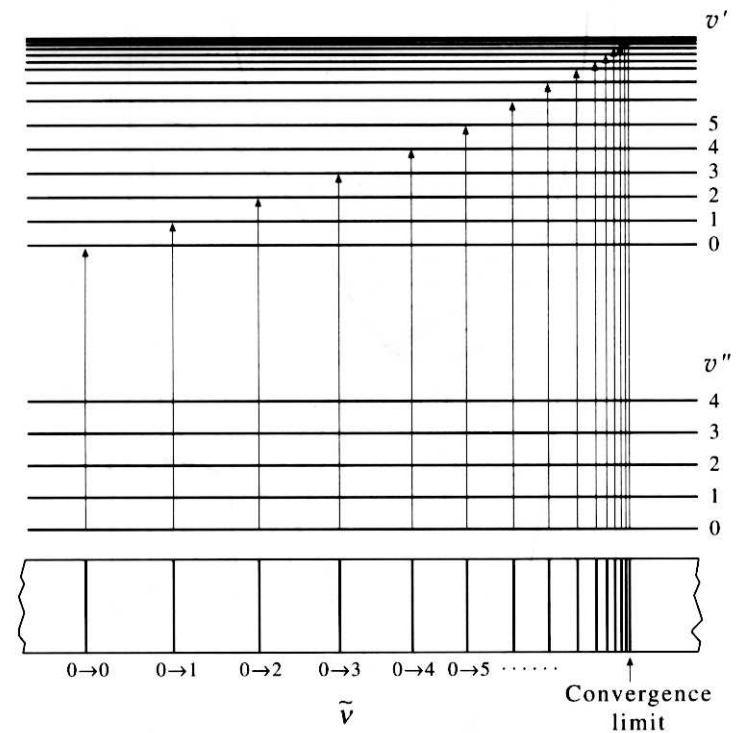
$S_{0',1''}$ a legnagyobb

A **jódgőz** elektronszínképe jól mutatja, hogy az elektrongerjesztés során egészen magas rezgési energiaszintekre jut a molekula a gerjesztett elektronállapotban.



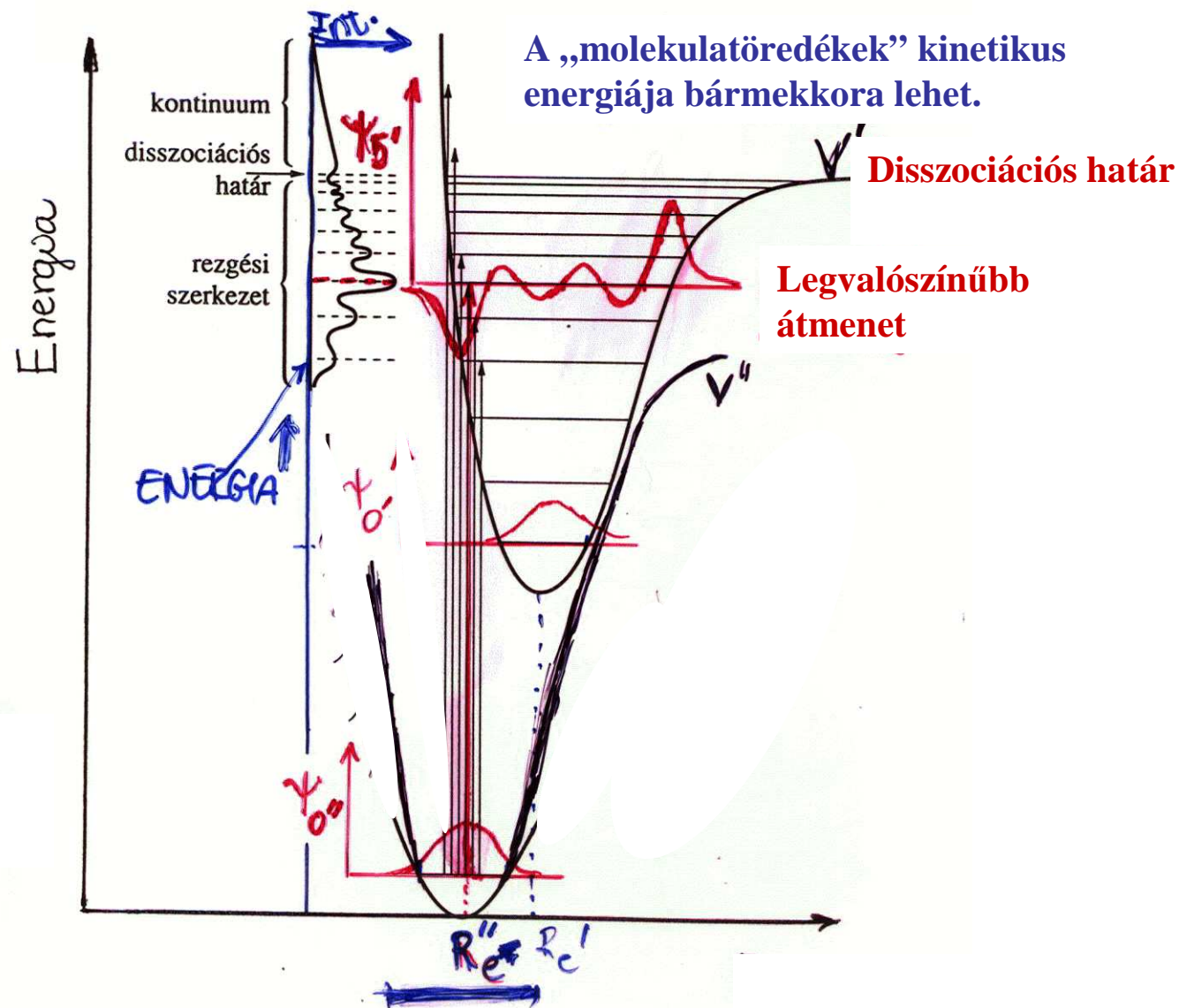
← gerjesztési energia

elektron - rezgési energiaszintek



Ez azt jelzi, hogy a gerjesztett elektronállapot potenciálgörbéje jelentősen eltolódott a nagyobb magtávolságok felé. Ilyenkor bekövetkezhet az illető molekula disszociációja.

c) Disszociáció



Abszorpciós spektroszkópia a gyakorlatban

„Gyakorlat”: *analitikai kémia* (beleértve egy-egy anyag koncentráció meghatározását, de a bonyolult, átfedő komplex egyensúlyi rendszerekben a képződési állandók és a koncentrációeloszlás felderítését és az egyes komplexek spektrumának meghatározását is a Lambert - Beer-törvény alapján)
szerkezetmeghatározás a *szerves kémiában*
koordinációs módok vizsgálata a *(bio)szervetlen kémiában*
a fémionhoz kötődő funkcióscsoportok azonosítása

Kromofór (színhordozó, görög szó): a molekula azon része, amelytől a fényelnyelés származik.

Minden molekula kromofór a szó tágabb értelmében, hiszen valamilyen elektrongerjesztési sávja van. Azokat a molekularészleteket sorolják ide szűkebb értelemben, amelyek a jól vizsgálható ultraibolya, a látható vagy a közeli infravörös tartományban vannak. (50.000 és 10.000 cm^{-1} között)

$\sigma^* \leftarrow \sigma$ átmenetek általában a vákuum-ultraibolya tartományban jelennek meg.

1. (Konjugált) kettőskötés(ek)et tartalmazó molekularészletek (UV, látható tartomány)
2. Átmenetifémionok komplexekben, a donoratomok által létrehozott elektrosztatikus térben (látható, közeli IR)

$\pi^* \leftarrow n$ átmenetek szerves molekulákban
 $\pi^* \leftarrow \pi$

Töltésátviteli átmenetek

oxidációs szám változás

nagy intenzitás

MnO_4^- ion színe

Vibronikus átmenetek

Laporte-szabály: szimmetriacentrummal rendelkező molekulákban vagy kromofórokban a paritásváltozással járó elektronátmenetek a megengedettek

d-d átmenetek átmenetifém komplexekben. Ezek egyrésze Laporte-tiltott.

Kromofór: itt a donoratomokkal körülvett fémion, amelynek d-szintjei felhasadnak a donoratomok elektrosztatikus taszítása miatt.

Ilyenkor a tiltást oldja, ha bizonyos rezgések során az inverziós szimmetria megszűnik (vibronikus átmenetek).

d-d átmenetek

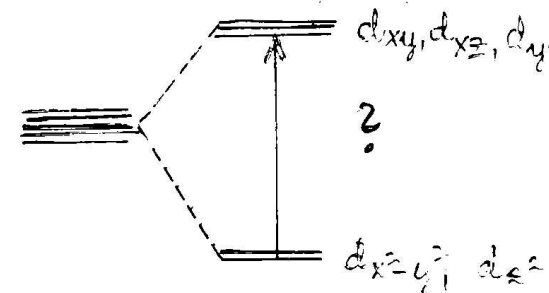
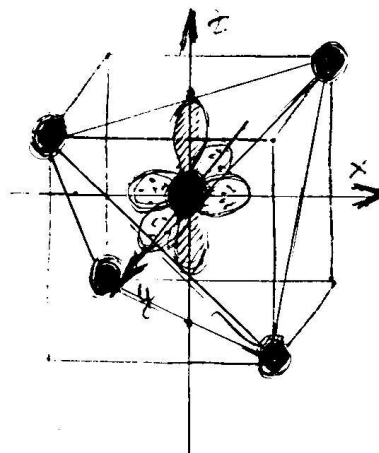
Eldöntendő: az átmeneti momentum zérus-e (tiltott átmenetek) vagy nem (megengedett átmenetek)

$$\mu_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^* \cdot \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

Csoportelméleti vizsgálódás: hogyan transzformálódnak a kérdéses d-pályák, ill. a dipólusmomentum vektor?

Integrandusz reducibilis reprezentációja a fentieket leíró irreducibilis reprezentációk szorzata (ún. direktszorzat)

Szabályos tetraédes komplexek



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

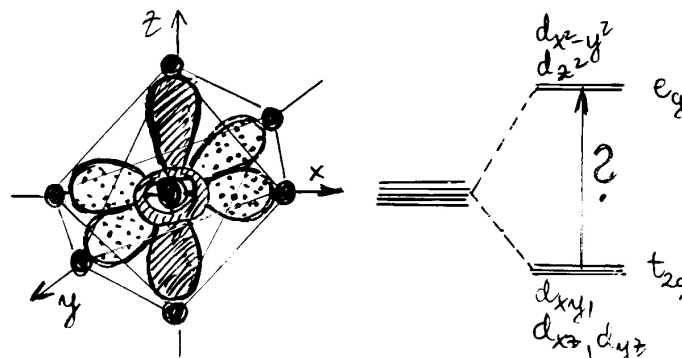
$$\Gamma = T_2 \otimes T_2 \otimes E \quad \text{direktszorzat}$$

$$\Gamma = \mathbf{18} \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{2} \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{0}$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{24} (18 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 2 \cdot 1 \cdot 3 + 0 + 0) = \frac{1}{24} (18 + 6) = \mathbf{1}$$

Megengedett átmenet!

Szabályos oktaéderes komplexek



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$\Gamma = E_g \otimes T_{1u} \otimes T_{2g} \quad \text{direktszorzat}$$

$$\Gamma = 18 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 2 \quad -18 \quad 0 \quad 0 \quad -2 \quad 0$$

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{48} (18 + 0 + 0 + 0 + 6 - 18 + 0 + 0 - 6 + 0) = 0$$

Tiltott az átmenet!

Fotoelektron spektroszkópiák

Ionizáció:

$$h \cdot \nu_{\text{foton}} = I + E_{\text{kin,elektron}}$$

Koopmans-elv:

$$I = - E_{\text{pálya}}$$

Ultraibolya-fotoelektron spektroszkópia

Ionizáció a vegyértékhéjről

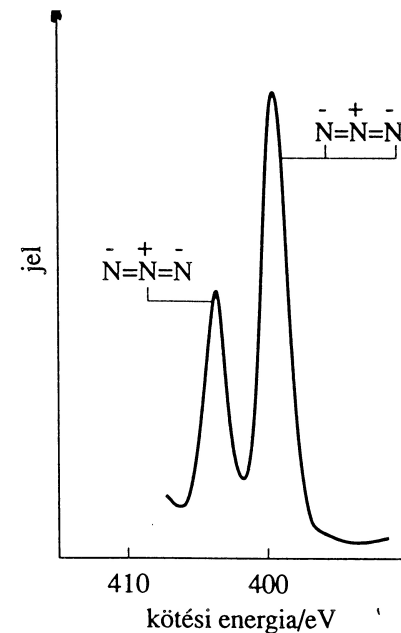
Az ion szerkezete

Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

Ionizáció az atomtörzsről

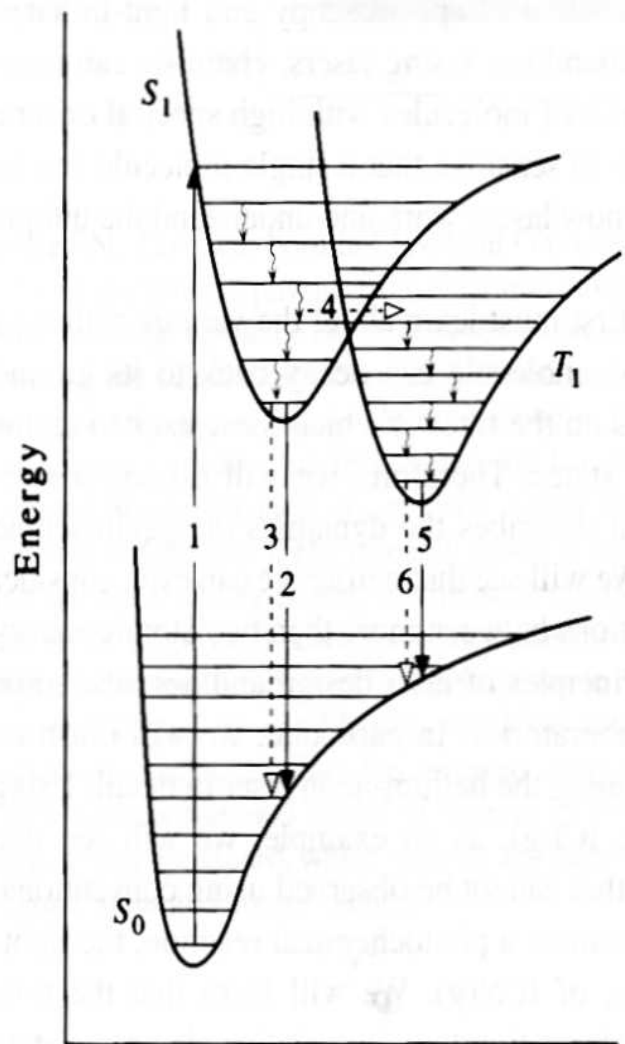
Elemek azonosítása

Kémiai környezetük felderítése
(kémiai eltolódás)



Emissziós elektronspektroszkópiák

Visszatérés a gerjesztett elektronállapotból alapállapotba fénykisugárással

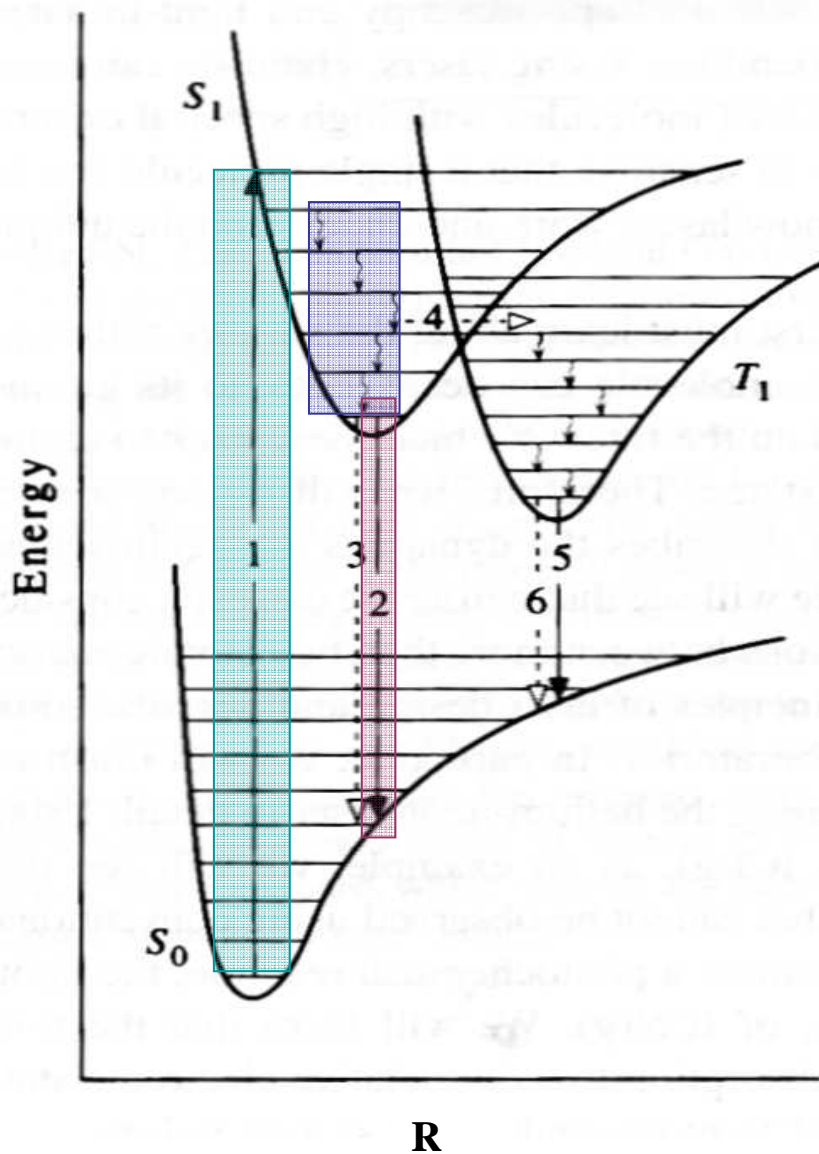


Folyamatok sok ütköző részecske esetén

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| 1. Abszorpció | 4. Intersystem crossing |
| 2. Fluoreszcencia | 5. Foszforeszcencia |
| 3. Belső konverzió | 6. Intersystem crossing |

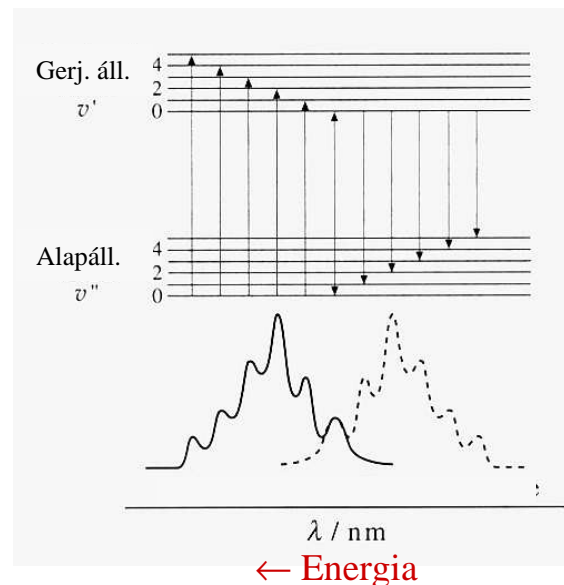
Folyamat	Átmenet	S megváltozása	Idő
Fluoreszcencia	Sugárzásos $S_1 \rightarrow S_0$	0	10^{-9} s
Belső konverzió	Ütközéssel $S_1 \rightarrow S_0$	0	$10^{-7} - 10^{-12}$ s
Ütközéses legerjesztődés	Ütközéssel		10^{-14} s
Intersystem crossing	$S_1 \rightarrow T_1$	1	$10^{-12} - 10^{-6}$ s
Foszforeszcencia	$T_1 \rightarrow S_0$	1	$10^{-7} - 10^{-5}$ s
Intersystem crossing	$T_1 \rightarrow S_0$	1	$10^{-8} - 10^{-3}$ s

Fluoreszcencia spektroszkópia



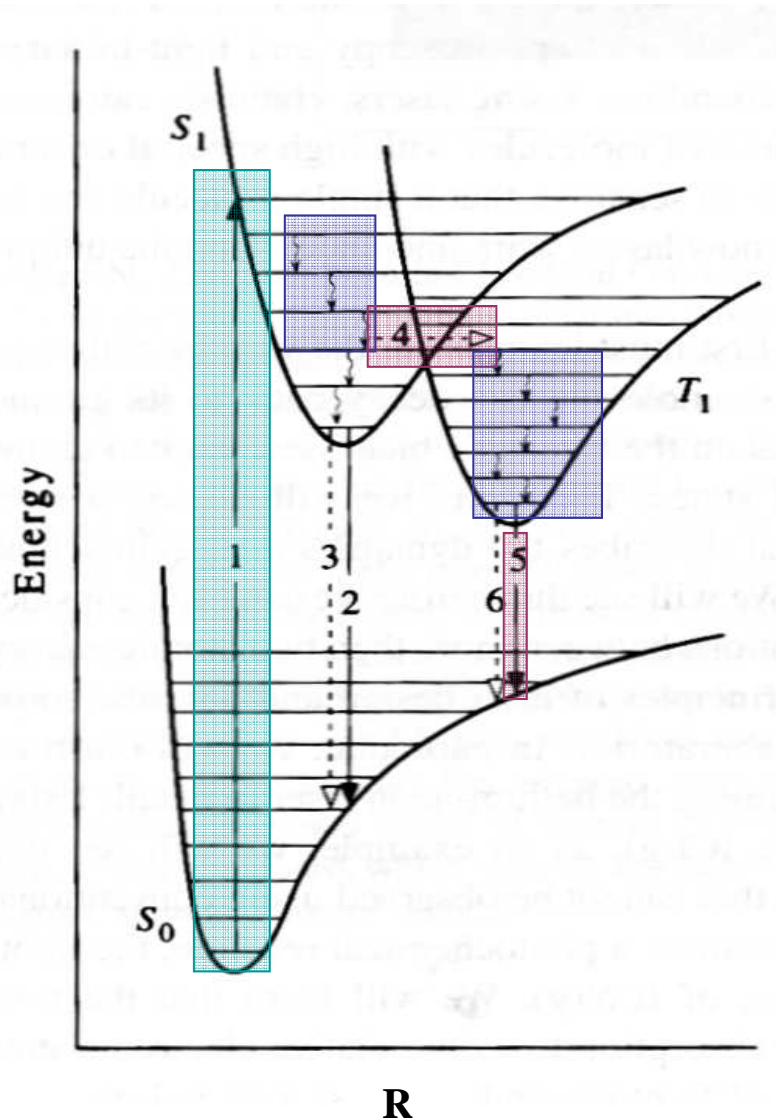
LÉPÉSEK:

- Abszorpció.
- Ütközéses legerjesztődés a szingulett gerjesztett állapot legalsó rezgési szintjére (gyors folyamat!)
- Fénykissugárzás viszonylag gyorsan az alapállapot különböző rezgési szintjeire. Érvényes a Franck-Condon elv!



Az alapállapotról ad információt. Közelítőleg az abszorpciós spektrum tükörképe, a kisebb energiájú tartományban van.

Foszforeszcencia spektroszkópia



LÉPÉSEK:

- **Abszorpció**
- **Ütközéses legerjesztődés a gerjesztett szingulett és a triplett állapot metszéspontjánál lévő rezgési szintre**
- **Intersystem crossing** (sugárzás nélküli átrendeződés szingulett állapotból triplett állapotba).
- **Ütközéses legerjesztődés a triplett állapot legalsó rezgési szintjére**
- **Fénykisugárzás (foszforeszcencia) közben visszatérés a szingulett alapállapot különböző rezgési szintjeire**

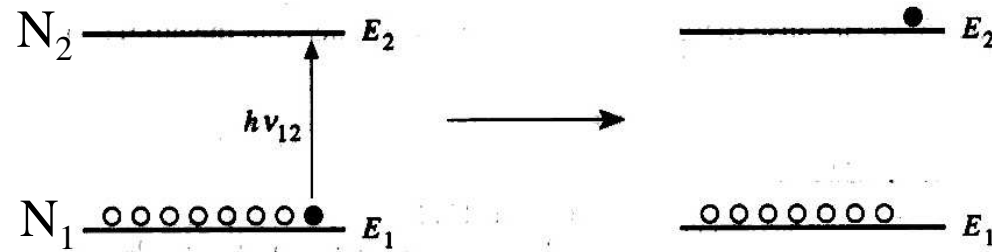
Az abszorpciós, sőt a fluoreszcencia spektrumokhoz képest is alacsonyabb energia tartományban jelenik meg a sugárzás. Ez a gerjesztés után viszonylag hosszú ideig fennállhat, kis intenzitással.

Lézerek

Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation

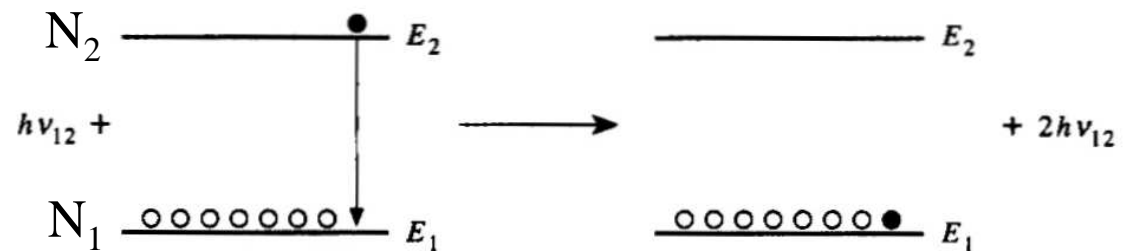
Indukált abszorpció:

B_{12} Einstein-együttható



Indukált emisszió:

B_{21} Einstein-együttható



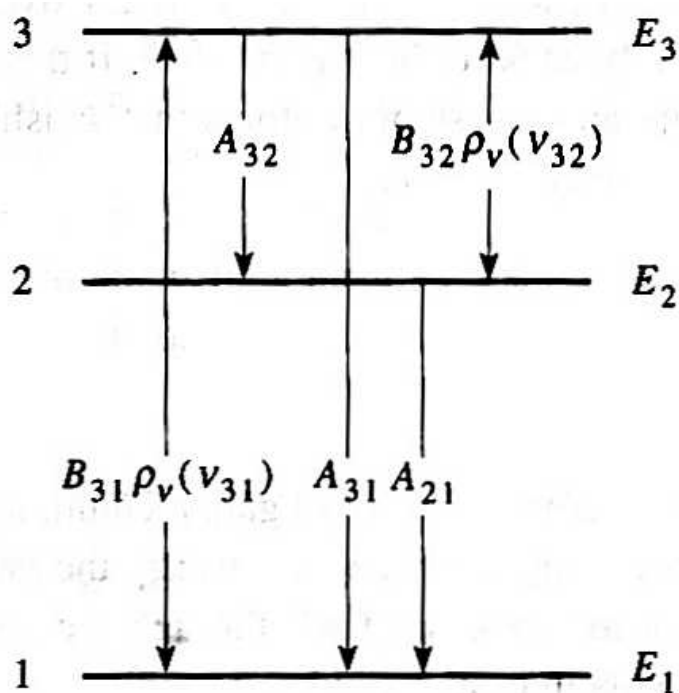
$$B_{21} = B_{12}$$

Az átmenet valószínűsége arányos a kiindulási állapotban lévő molekulák számával, ezért a lézerhatáshoz az szükséges, hogy a gerjesztett állapotban több molekula legyen, mint alapállapotban.

A Boltzmann-eloszlás szerint azonban termikus egyensúlyban ez nem alakulhat ki két nem elfajult energiaszint esetén, hiszen a kitevőben az energiakülönbség > 0

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT} < 1$$

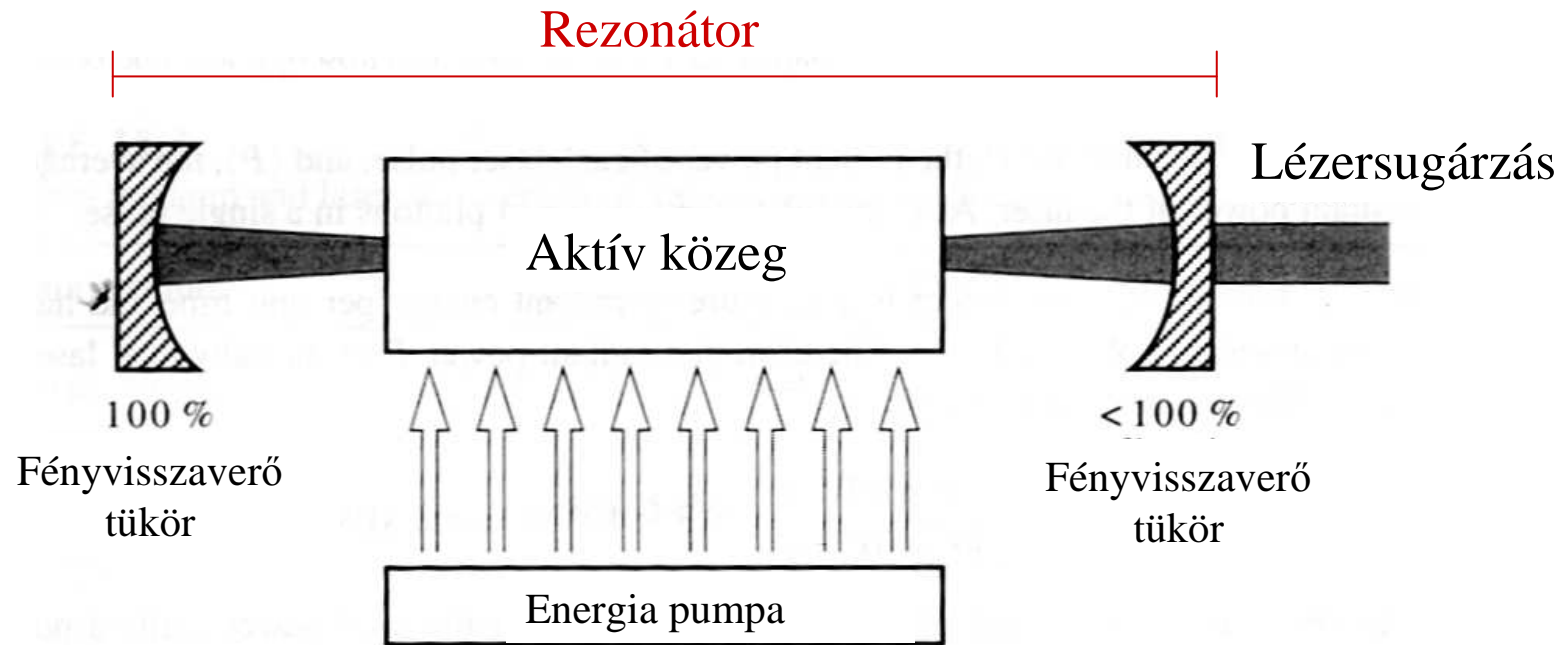
Populációinverzió ($N_2 > N_1$) kerülő úton, három vagy több energiaszinttel rendelkező molekulák esetén érhető el.



Populáció inverzió a 3. és 2. energiaszint között érhető el, ha a 3. szintre gerjesztett molekula spontán emisszióval viszonylag lassan jut a 2. szintre, onnan viszont gyorsan az elsőre. Így a 3. szinten felszaporodnak a molekulák, ezért a megfelelő energiával történő besugárzás nagyobb valószínűséggel idéz elő emissziót a nagyobb populációjú szintről, mint abszorpciót az alacsonyabb szintről, és a besugárzó fény intenzitása megnőhet (lézerhatás).

A lézerekben a spontán emisszióval az aktív közeg által kibocsátott foton vált ki újabb foton indukált emisszióval, majd mindkettő további kettőt, és így tovább, a fotonok száma megsokszorozódik.

A berendezés részei



Energiapumpa: intenzív fényimpulzusok
elektromos kisülés
másik lézer

Rezonátor: a tükrök közötti térrész.

Funkciója: interferencia révén csak azokat a hullámokat hagyja meg, amelyek félhullámhosszának egész számú többszöröse megegyezik a rezonátor hosszával. Monokromatikus fény.

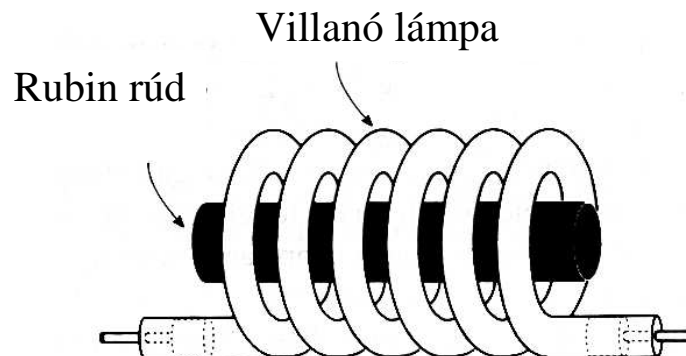
Tükrök: sokszor áthalad a fény, a fotonok még nagyobb valószínűséggel indukálnak újabb emissziót, egyre nagyobb lesz az erősítés, de csak azoknál a fotonoknál, amelyeknek haladási iránya megegyezik a berendezés tengelyével. A lézerefény párhuzamos sugarakból áll. Poláros lézerefény is előállítható.

Szilárdtestlézerek

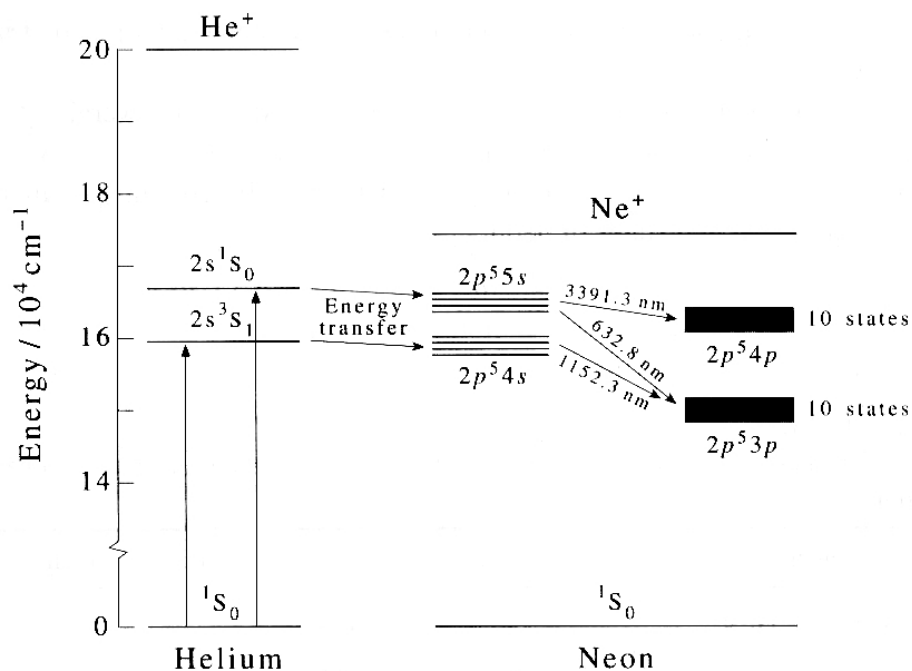
az aktív közeg szilárd,
pl. rubin lézer

A kis mennyiségben jelen lévő Cr(III) ionok gerjesztődnek, ezektől származik a lézerhatás.

Nehéz fenntartani a populációinverziót, ezért impulzusüzemű lézerek.

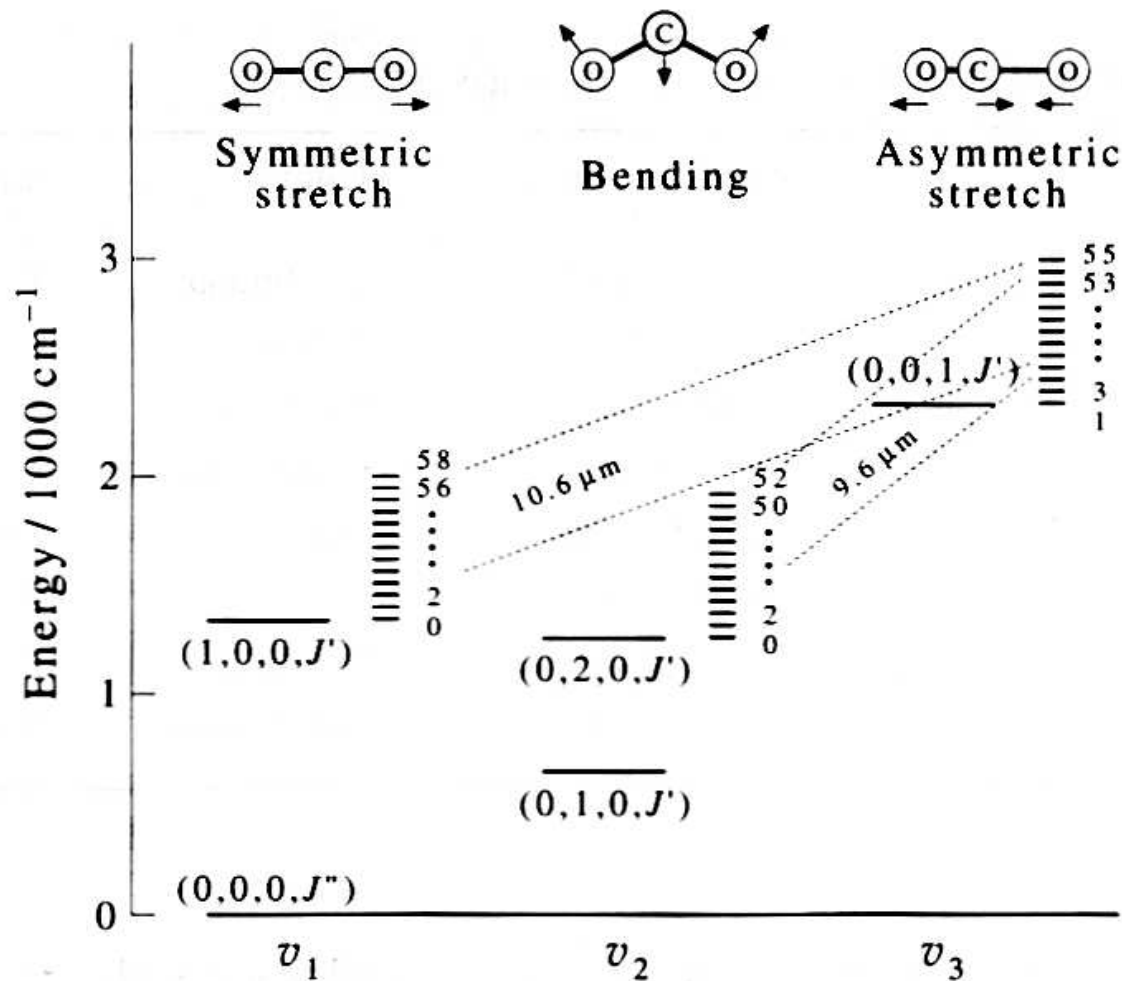


Gázlézerek: az aktív közeg gáz, pl. hélium-neon vagy oxigén lézer



A héliumatomok elektromos kisülés során gerjesztődnek, ütközések révén adják át a gerjesztési energiát a neonatomoknak. Könnyű elérni a populációinverziót a lézerhatásért felelős energiaszintek között, mert az alsóbb gerjesztett szintek egyáltalán nincsenek betöltve.

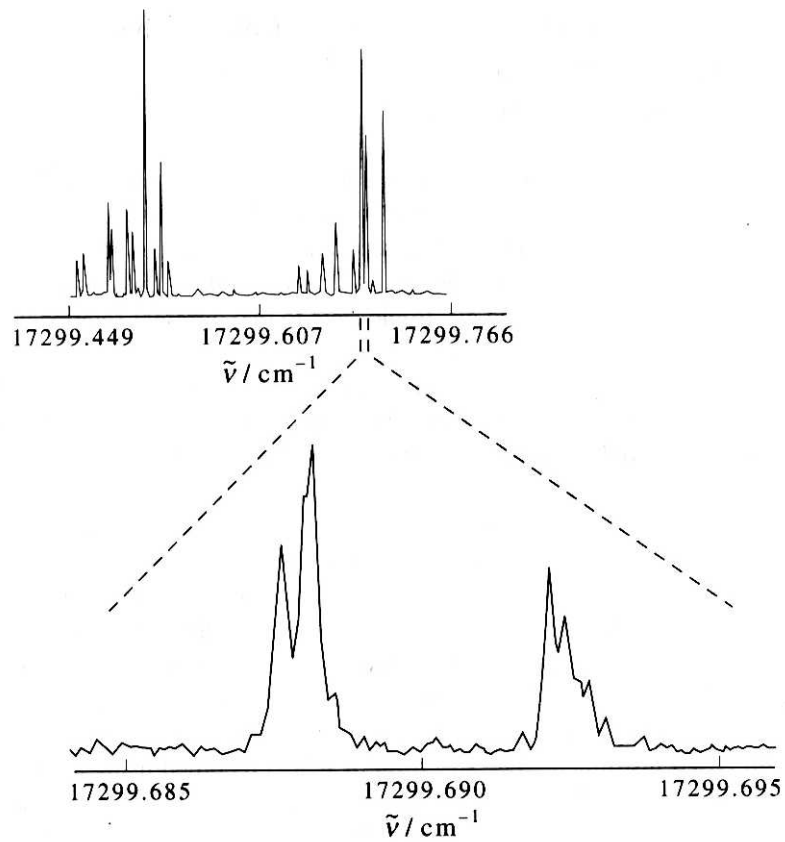
Szén-dioxid lézer: elektromos kisüléssel gerjesztett nitrogéngáz molekuláitól ütközésekben veszi át a széndioxid aszimmetrikus vegyértékrezgése az energiát. A többi rezgés energiaszintjei nem népesednek be az ütközések során; ezekre irányul az átmenet az indukált emisszió során.



Lézerek a kémiában

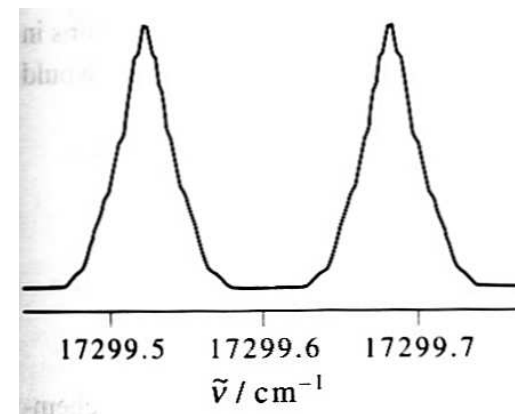
Szerkezetvizsgáló spektroszkópai módszerek

Nagyon jó feloldás. Monokromatikus fény (vonalszélessége 10^{-5} cm^{-1} nagyságrendű).



Feloldás: $0,002 \text{ cm}^{-1}$

Hagyományos lámpás spektrométer



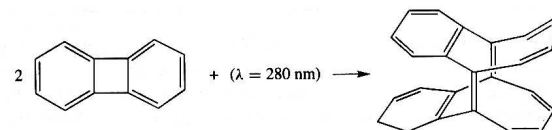
Feloldás: $0,03 \text{ cm}^{-1}$

Fotokémia impulzusüzemű lézerekkel

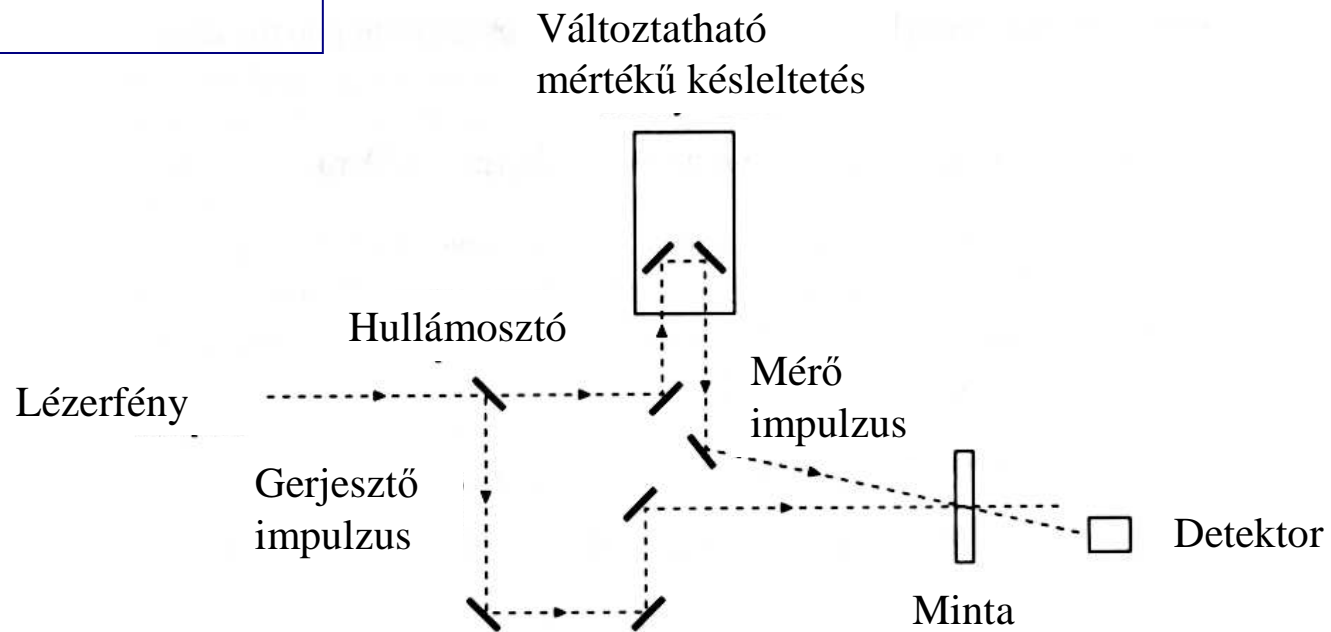
Fotodisszociáció, pl. ózon bomlása fény hatására

Fotoizomerizáció, pl. a transz-butadién átalakulása cisz-butadiénné

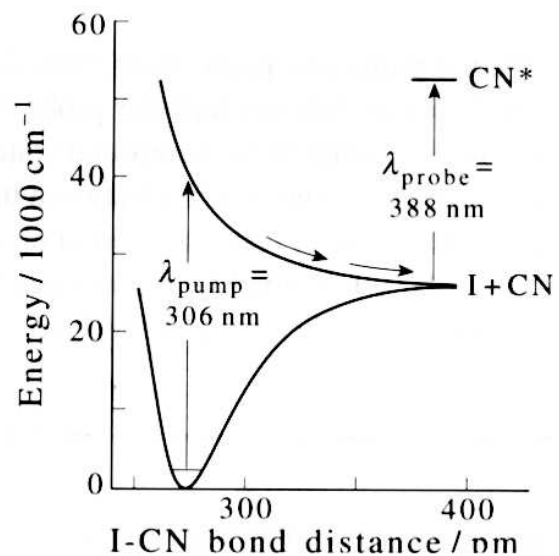
Fotodimerizáció



Berendezés



ICN bomlása



A kisebb hullámhosszú fényimpulzussal gerjesztik a molekulákat. Azok időben elbomlanak. A nagyobb hullámhosszú (mérő) impulzussal gerjesztik a keletkező CN gyököket, amelyek koncentrációjukkal arányban nyelik el e fényt.

Minél hosszabb a késleltetés, annál nagyobb a CN gyök koncentráció, mígnem az összes molekula elbomlik. Ezután nem változik a fényelnyelés mértéke.

