

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ІМЕНІ Л. М. ЛИТВИНЕНКА НАН УКРАЇНИ

Г. М. Розанцев, О. М. Швед, А. В. Попова

**МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН ТА РЕАКЦІЙ
ЧАСТИНА II.
ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ**

Навчальний посібник
для здобувачів ОС «Магістр» спеціальності 102 Хімія

Вінниця
2025

УДК 543.422.3.02-4:001.891](075.8)

Р 64

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса
(протокол № 21 від 30.05.2025 р.)*

*і Вченою радою Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
м. Л. М. Литвиненка НАН України (протокол № 2 від 17.03.2025 р.)*

Автори:

Розанцев Г. М., д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри фундаментальної та прикладної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;

Швед О. М., д-р хім. наук, пров. наук. співроб. Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України;

Попова А. В., здобувач 2 курсу ОС «Магістр» ОП «Хімія» спеціальності 102 Хімія ДонНУ імені Василя Стуса.

Рецензенти:

Ранський А. П., д-р хім. наук, зав. кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;

Шпанько І. В., д-р хім. наук, проф. кафедри фундаментальної та прикладної хімії ДонНУ імені Василя Стуса.

Р 64 **Методологія та методи дослідження речовин та реакцій. Частина II. Електронна спектроскопія: навчальний посібник для здобувачів вищої освіти ОС «Магістр» спеціальності 02 Хімія / Г. М. Розанцев, О. М. Швед, А. В. Попова. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2025. 164 с.**

ISBN 978-617-8406-38-7

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал для вивчення курсу «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій» і наведено приклади розв'язання завдань різних типів із застосуванням знань про основи електронної спектроскопії, спектроскопії координаційних сполук, терми атомів і молекул, фотоелектронну та рентгенівську спектроскопію.

Для здобувачів спеціальності «Хімія» освітньо-кваліфікаційного рівня підготовки «Магістр» і «Доктор філософії», наукових співробітників і викладачів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації. Посібник можна використовувати під час вивчення курсів «Фізичні методи дослідження речовин», «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій», «Методи наукових досліджень в хімії» тощо.

УДК 543.422.3.02-4:001.891](075.8)

© Розанцев Г. М., 2025

© Швед О. М., 2025

© Попова А. В., 2025

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2025

ISBN 978-617-8406-38-7

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	5
1.1. Природа електронних спектрів	5
1.2. Зв'язок кривих потенційної енергії з електронними спектрами	7
1.3. Класифікація електронних переходів	11
1.4. Віднесення електронних переходів	17
1.5. Інтенсивність електронних переходів	27
1.6. Деякі правила відбору	29
1.7. Переходи з переносом заряду	33
2. ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	38
2.1. Підходи під час вивчення комплексоутворення	38
2.2. Визначення складу сполуки методом ізомольної серії	39
2.3. Визначення складу і К методом молярних відношень («метод насичення»)	42
2.4. Ідентифікація органічних сполук	44
3. СПЕКТРОСКОПІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК	55
3.1. Будова координаційних сполук у методі ТКП	55
3.2. Мікростани та терми	74
4. ЕНЕРГІЯ ТЕРМІВ. ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ	86
4.1. Енергія спектральних термів	86
4.2. Електронні спектри	111
4.3. Переходи з переносом заряду	117
4.4. Забарвлення комплексів	119
4.5. Спектри люмінесценції	125
5. ФОТОЕЛЕКТРОННА ТА РЕНТГЕНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ	132
5.1. Терми молекул	132
5.2. Теоретичні основи фотоелектронної спектроскопії	136
5.3. Теорема Купманса	138
5.4. Теоретичні основи рентгенівської спектроскопії	142
ДОДАТОК	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	162

ВСТУП

У навчальному посібнику наведено матеріал для засвоєння основ одного з найпопулярніших методів дослідження – електронної спектроскопії, викладено теоретичний матеріал, наведено приклади розв’язання задач різних типів із застосуванням знань будови речовини, характеристик електромагнітного випромінювання, неорганічної, органічної та координаційної хімії, основ квантової механіки. Отримані знання будуть корисними під час вивчення інших курсів хімії у вищій школі під час навчання на бакалавраті, в магістратурі, аспірантурі.

У посібнику, що складається з 5 розділів, детально розглянуто методи електронної, люмінесцентної, рентген- і фотоелектронної спектроскопії, а також коротко сформульовано деякі положення теорії термів та методів ТКП і ТПЛ. Наведено характеристики електронної спектроскопії як методу дослідження, розглянуто природу УФ та видимого спектра й основні закони поглинання, проаналізовано різні типи електронних переходів, представлено практичні аспекти використання електронної спектроскопії, детально проаналізовано розшифровку спектрів поглинання основних класів неорганічних, органічних і координаційних сполук.

Для самопідготовки та контролю знань запропоновано достатню кількість завдань, у яких передбачено аналіз реальних електронних спектрів, а приклади такого аналізу є в тексті посібника. Деякі із завдань мають пізнавальну цінність і містять додаткову наукову інформацію, їх рівень коливається в широких межах – від простих уточнюючих питань до відносно складних задач, розв’язання яких вимагатиме звернення до довідкової літератури.

Посібник рекомендується для здобувачів спеціальності «Хімія» освітньо-кваліфікаційного рівня підготовки «Бакалавр», «Магістр» і «Доктор філософії», наукових співробітників і викладачів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації. Посібник можна використовувати під час вивчення курсів «Фізичні методи дослідження речовин», «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій», «Методи наукових досліджень в хімії» тощо.

Із глибокою повагою, автори.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

1.1. Природа електронних спектрів

Електронна молекулярна спектроскопія використовується хіміками вже понад 100 років під час проведення досліджень як наукового, так і прикладного характеру. Дуже важко уявити сучасну навчальну, наукову або виробничу лабораторію, у якій би не використовувалася електронна спектроскопія. Електронні спектри дозволяють ідентифікувати речовини, встановлювати їх склад, розшифровувати будову, тобто виконувати дослідження, які є характерними для неорганічної, органічної хімії та біохімії. Для дослідження структури хімічних сполук цей метод є менш характерним порівняно з коливальною спектроскопією (ІЧ та КР спектроскопія), проте в поєднанні з нею він дає непогані результати, і його теж успішно використовують. У фізичній хімії з використанням електронної спектроскопії виконують термодинамічні та кінетичні дослідження хімічних рівноваг, кінетики та механізмів реакцій. Експресні методи визначення концентрацій в аналітичній хімії здебільшого базуються на калібрувальних графіках, які будуються за результатами інтенсивностей в УФ та видимих спектрах. Така різноманітна гама застосування вимагає як ґрунтовних теоретичних знань, значного переліку експериментальних навичок, так і вміння їх використовувати під час виконання робіт за участі електронної спектроскопії.

Поява електронного спектра зумовлена поглинанням, або випромінюванням електромагнітної хвилі під час переходу атома, йона або молекули від одного електронного стану до іншого, під впливом внутрішньомолекулярних процесів або внаслідок зовнішніх впливів. Як повідомлялося в попередньому розділі, у разі поглинання з'являються абсорбційні спектри, а у випадку випромінювання – емісійні. Варто зазначити, що в таких переходах беруть участь тільки зовнішні (валентні) електрони. Під час поглинання квантів випромінювання відбуваються переходи молекул з основного електронного стану в збуджені. Для одержання спектрів емісії молекули попередньо треба перевести в електронно-збуджений стан. Здебільшого для цього використовують потужні УФ лампи. Електронні переходи в молекулах відповідають оптичній ділянці спектра (довжина хвилі 200–1 000 нм):

- довжина хвилі 200–400 нм – ближньому ультрафіолету;
- довжина хвилі 400–800 нм – видимій ділянці (табл. 1.1);
- довжина хвилі 800–2 000 нм – ближній ІЧ ділянці [1].

Енергія поглинання або випромінювання описується рівнянням:

$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc / \lambda = 28,635 / \lambda$, кКал/моль ($119,8 / \lambda$, кДж/моль), у якому вирішальна роль належить λ , тоді як hc – добуток сталих величин. Тому різниця в енергіях електронних $dbgh$ переходів у атомах і молекулах задається

довжиною хвилі електромагнітного випромінювання або поглинання, що фіксується в спектрі відповідною смугою. Отже, під час інтерпретації електронних спектрів потрібні знання енергії електронних рівнів молекули. Теоретично такі знання можна отримати під час вирішення варіаційного хвильового рівняння Шредінгера $E = \int(\psi H \psi / \psi^2) d\mathbf{v}$, у результаті чого можна знайти хвильові функції та дискретні енергії молекулярних орбіталей (електронні рівні): $E_1 - \sigma$; $E_2 - \pi$; $E_3 - n$; $E_4 - \pi^*$; $E_5 - \sigma^*$, де σ і π – зв’язуючі; π^* і σ^* – антизв’язуючі; n – незв’язуючі молекулярні орбіталі. Відповідно до значень енергій електронних переходів, які можна задавати довжиною хвилі, діапазон використання електронної спектроскопії та електронні спектри поділяються на розглянуті вище три типи: далека УФ область (100–190 нм), УФ область (190–400 нм) і видима область (400–750 нм).

Таблиця 1.1 – Видима ділянка спектра

Колір	Діапазон довжин хвиль, нм	Діапазон частот, ТГц	Діапазон енергії фотонів, еВ
Червоний	625–740	480–405	1,68–1,98
Помаранчевий	590–625	510–480	1,98–2,10
Жовтий	565–590	530–510	2,10–2,19
Зелений	500–565	600–530	2,19–2,48
Блакитний	485–500	620–600	2,48–2,56
Синій	440–485	680–620	2,56–2,82
Фіолетовий	380–440	790–680	2,82–3,26

Отже, молекулярні спектри зумовлені електронними переходами в молекулі між основним і збудженим електронними станами. Для багатоатомної молекули функція потенціальної енергії є гіперповерхнею n -го порядку, де n – число внутрішніх ступенів свободи, і має, незважаючи на ряд наближень, складний вигляд. Навіть для двохатомної молекули немає якогось загального виразу для енергії електронного стану як функції квантових чисел (на відміну від коливальної чи обертальної енергії). Разом із тим, у випадку енергії двохатомної молекули АВ обидва стани і основний, і збуджений добре описуються кривою типу Морзе:

$$U = D\{1 - \exp[-v_0(2\pi^2\mu D)^{1/2}(r - r_e)]\}^2,$$

де D – енергія дисоціації; r_e – рівноважна між’ядерна відстань; $\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$ – приведена маса (ефективна маса); r – між’ядерна відстань; мінімальне значення енергії з v_0 відповідає рівноважній конфігурації ядер молекули – основному стану. Всі величини, що входять до рівняння кривої Морзе, крім приведеної маси, добре ілюструє рисунок 1.1.

На рисунку 1.1 основний стан відноситься до v_0 , а збуджені стани до v_1 , v_2 та ін. Якщо під час опромінювання, коливання поглинається достатньо енергії, то молекула потрапляє до *континіуму*, в якому різниця між енергіями елект-

ронних рівнів менша за енергію теплового руху електронів, й дисоціює. Для більшості сполук майже всі молекули за кімнатної температури знаходяться на рівні ν_0 , оскільки різниця між низькими енергетичними рівнями, наприклад $(\nu_1 - \nu_0)$ зазвичай набагато перевищує величину kT (теплова енергія за Больцманом), яка за 300 К має величину приблизно 200 см^{-1} [1].

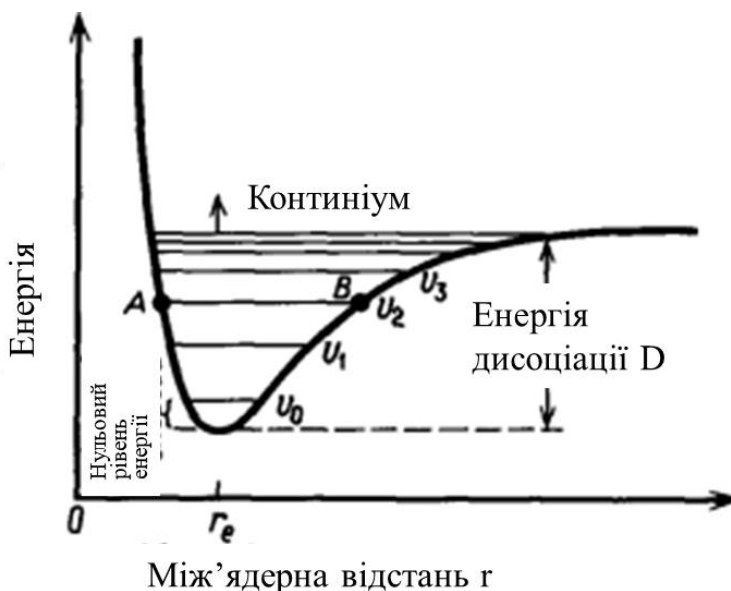


Рисунок 1.1 – Крива Морзе для двохатомної молекули AB [1]

Приклад 1. Визначте теплову енергію руху молекул за 300 К (константа Больцмана $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$).

Розв'язання. Енергія теплового руху молекул дорівнює $E = 3 / 2 \cdot kT \cdot N_A = 3 / 2 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 300 \text{ К} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 3 \text{ 741 Дж/моль}$. Ця величина набагато менша за енергію дисоціації (енергія зв'язку), яка вимірюється сотнями кДж/моль.

1.2. Зв'язок кривих потенційної енергії з електронними спектрами

Перед тим, як розглядати електронні переходи, що є причиною появи електронних абсорбційних спектрів, є сенс згадати наближення Борна-Оппенгеймера. У квантовій механіці цей принцип є *варіацією адіабатичного наближення рівняння Шредінгера, методом аналізу молекулярних систем, який дозволяє окремо описувати ядра атомів і електрони*. Останнє можливе тому, що характерні часи зміни стану ядер і електронів сильно розрізняються. Справа в тому, що маса ядра значно перевищує масу електрона, внаслідок чого ядра рухаються набагато повільніше за електрони. Унаслідок цього, ядра утворюють електростатичне поле, в якому зі значно більшою швидкістю рухаються електрони, які встигають миттєво підлаштуватися до будь-якої зміни координат ядер. Тому, в наближенні вважають ядра фіксованими й розглядають тільки рух електронів.

Мовою *квантової механіки* це еквівалентно припущенню, що *повна хвильова функція* молекули може бути виражена у вигляді добутку електронної та ядерної функцій, а в спектроскопії – добутку електронної, коливальної та оберальної хвильових функцій [2].

Щоб зрозуміти електронні спектри разом з їх природою, необхідно насамперед знати *два таких принципи*:

1. Принцип Франка-Кондона. *За дуже короткий час ($\sim 10^{-15}$ с), необхідний для електронного переходу, атоми в молекулі не встигають істотно змінити своє положення. Тому молекула в збудженому стані має таку ж геометричну конфігурацію та кінетичну енергію, як і в основному стані.* На основі цього електронні переходи на кривій потенційної енергії Морсе можуть бути позначені строго вертикальними лініями тому, що під час переходу, відстань між ядрами не змінюється (рис. 1.2).

Кожний коливальний рівень v_n описується своєю коливальною хвильовою функцією $\psi^2_{\text{кол.}}$. Для простоти показані лише чотири коливальні енергетичні рівні. У зображенні квантової механіки коливальні рівні та коливальні хвильові функції – це рівні квантових гармонічних осциляторів або складніші наближення до потенційної енергії молекул, такої як потенціал Морсе. Квадрат хвильової функції дає ймовірнісний розподіл; у цьому випадку вказує ймовірні між'ядерні відстані для окремого коливального стану.

На рисунку 1.2. функцію $\psi^2_{\text{кол.}}$ показано для різних рівнів штриховими лініями, які не пов'язані з віссю енергії. На ньому показаний принцип Франка-Кондона для ідеальних електронно-коливальних переходів у молекулі з функціями потенційної енергії типу Морсе як у основному, так і у збудженому електронних станах. Вважається, що в низькотемпературному наближенні молекула стартує на коливальному рівні $V = 0$ основного електронного стану, й після поглинання фотона необхідної енергії, перетворюється на збуджений електронний стан.

2. Другий принцип. *Обмежень у зміні коливальних станів під час електронних переходів немає. Зазвичай переходи відбуваються з основного коливального рівня основного електронного стану до будь-якого коливального рівня одного зі збуджених станів.* Це призводить до появи тонкої коливальної структури у вигляді невеликих максимумів або перегинів у спектрі поблизу максимуму електронної перехідної смуги. Три такі переходи показано на рисунку 1.2, і вони можуть привести до появи в спектрі трьох смуг (рис. 1.3), що відповідають цим переходам електронів з V_0 на V_0' , V_1' і V_2' , і позначається як $V_0 \rightarrow V_0'$ ($0 \rightarrow 0$); $V_0 \rightarrow V_1'$ ($0 \rightarrow 1$) і $V_0 \rightarrow V_2'$ ($0 \rightarrow 2$) відповідно. Перша смуга – це перехід $0 \rightarrow 2$ з найбільшою енергією та з найменшою довжиною хвилі, а переходу $0 \rightarrow 0$ з найменшою енергією відповідає смуга з найбільшою довжиною хвилі. Енергії переходів не пов'язані з інтенсивністю смуг.

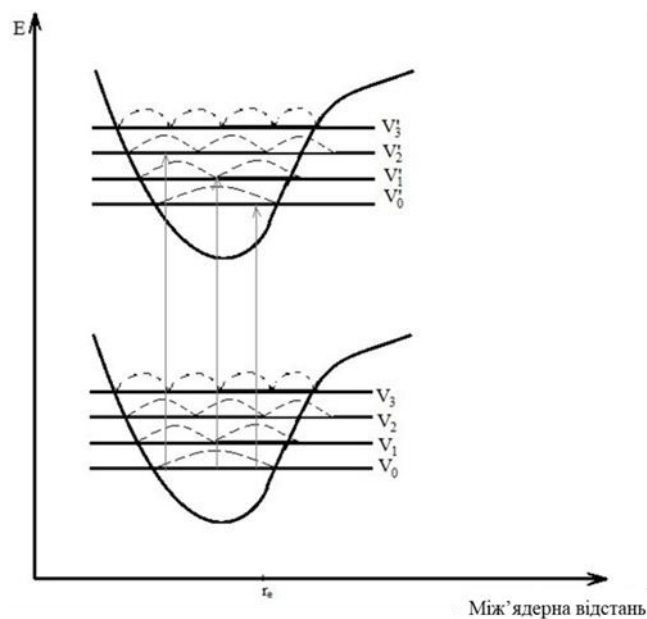


Рисунок 1.2 – Криві Морсе для основного та збудженого станів двохатомної молекули (штриховими лініями показані ймовірнісні коливальні функції $\psi^2_{\text{кол.}}$) [3]

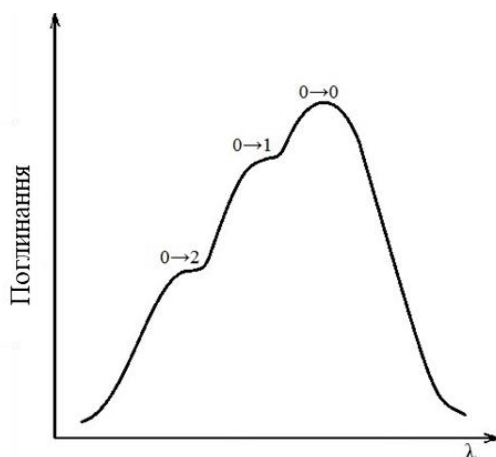


Рисунок 1.3 – Електронний спектр, що відповідає електронним переходам на рис. 1.2 [4]

Різниця довжин хвиль, які характеризують ці смуги, є різницею енергій коливальних рівнів збудженого стану молекули. Тонка структура зазвичай проявляється в газовій фазі або розведених розчинах і дає багато інформації щодо структури та конфігурації збудженого стану молекули.

Взаємодія між атомами в молекулі різна в основному і збудженому електронному стані, тому електронна конфігурація нового стану може викликати зсув положення рівноваги ядер молекули. На рис. 1.4 цей зсув ядерних координат між основним і першим збудженим станом позначено як q_{01} .

Такий зсув часто відбувається під час переходу зі зв'язуючої на антизв'язуючу молекулярну орбіталь. У цьому випадку, крива потенційної енергії Морсе основного стану може помітно відрізнятися від кривої потенційної енергії Морсе збудженого стану тому, що у збудженому стані електронна густина менша.

У підсумку для збудженого стану рівноважна між'ядерна відстань буде більшою, а крива потенційної енергії буде ширшою.

Якщо перед поглинанням молекула перебувала в основному електронному стані і її атоми здійснювали тільки **нульові коливання**, то збудження молекули за незмінного положення атомів відбувається в такий коливальний стан, під час якого коливальні хвильові функції перекриваються найкраще. Зважаючи на зміщення кривої потенційної енергії збудженого стану, перехід $0 \rightarrow 0$ і переходи на інші низькі коливальні рівні можуть не спостерігатися. Найбільш ймовірними стають переходи на коливальні енергетичні рівні, що лежать вище. Така ситуація на рис. 1.4 проілюстрована переходом $0 \rightarrow 2$ замість переходу $0 \rightarrow 0$ для найпростішого випадку молекули типу АВ.

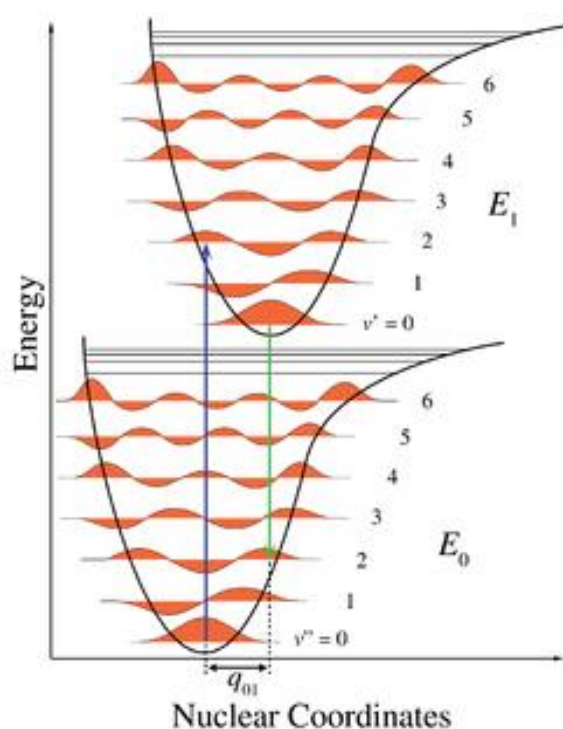


Рисунок 1.4 – Енергетична діаграма Франка-Кондона [5]

Імовірність того, що молекула може виявитися на якомусь конкретному коливальному рівні, пропорційна квадрату (вертикального) перекриття коливальних хвильових функцій основного та збудженого станів. У електронному збудженому стані молекули швидко релаксують на нижній коливальний рівень найнижчого стану електронного збудження (правило Каша), а звідти можуть переходити в основний електронний стан за допомогою випромінювання фотонів. Тому принцип Франка-Кондона однаково застосовується як до поглинання, так і до флуоресценції, що разом із правилом Каша призводить до показаної на рис. 1.5 приблизної дзеркальної симетрії.

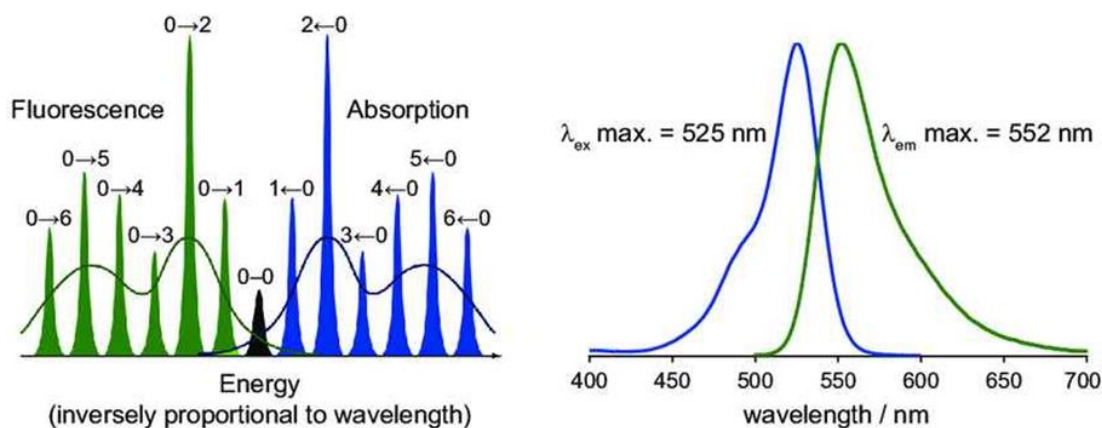


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення спектрів поглинання (525 нм) та флуоресценції (552 нм), що відповідають енергетичній діаграмі на рис. 1.4 [5]

Переходи показані на рис. 1.5 (зліва) як вузькі, рівномірно розташовані лоренцеві форми ліній, які можна отримати квантово-механічними розрахунками, або розкладанням експериментального спектра рис. 1.5 (справа). Рівний інтервал між коливальними рівнями виникає тільки у разі параболічного потенціалу простих гармонійних осциляторів, за більш реалістичних потенціалів, інтервал енергії зменшується зі збільшенням енергії коливань. Електронні переходи в нижчі коливальні стани, що часто називають переходами 0 – 0 (нуль-нуль), які мають однакову енергію як для поглинання, так і флуоресценції. Варто зазначити, що для неорганічних сполук поява тонкої структури за нормальних умов у електронних спектрах зустрічається не так вже й часто, як для органічних.

Крім вказаних двох принципів необхідно **виконати вимоги по симетрії**, пов'язані з правилами відбору, про які піде мова далі.

1.3. Класифікація електронних переходів

В основі систем класифікації електронних переходів можуть бути різні фактори, пов'язані або з типом орбіталей, між якими здійснюється перехід, або з розташуванням електронів у процесі переходу, або з симетрією орбіталей.

Довгий час найбільш популярною була класифікація електронних переходів за типом атомних і молекулярних орбіталей, сукупність яких характеризує молекулу. Кожен електронний стан молекули описується своєю хвильовою функцією, яка у свою чергу визначає всі параметри молекули в цьому стані. Електрони з деяких орбіталей, які називають основним станом, можуть бути збуджені до молекулярних орбіталей більшої енергії, що призводить до багатьох варіантів збудженого стану. Так у молекулі відбуваються багато переходів з основного стану на різні збуджені стани, кожний з яких може бути описаний своєю кривою потенційної енергії. У реальних молекулах електрони знаходяться на орбіталях різних типів: зв'язуючі, антизв'язуючі, незв'язуючі. Ці орбіталі мають різні енергії основних станів. Згідно з теорією МО, за симетрією вони поді-

ляються на два типи: σ і π . Перші є симетричними, а другі – антисиметричними відносно осі, що з'єднує ядра. Незв'язуючі орбіталі, які можуть бути як σ , так і π майже завжди мають симетрію атомних (рис. 1.6).

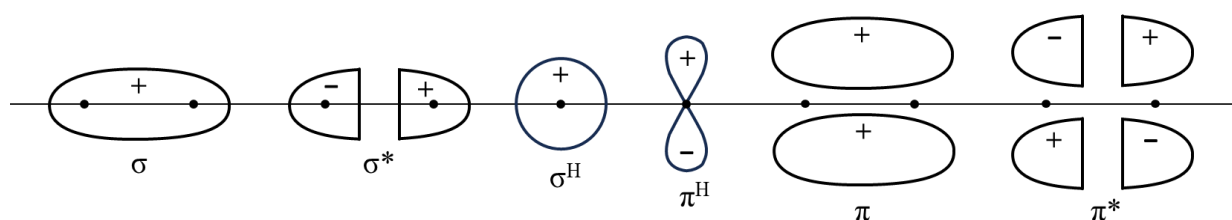


Рисунок 1.6 – Форми σ -зв'язуючої, σ -антизв'язуючої, σ -незв'язуючої, π -незв'язуючої, π -зв'язуючої і π -антизв'язуючої молекулярних орбіталей

Послідовність розташування молекулярних орбіталей за енергією практично завжди буває такою: $\sigma > \pi > n > \pi^* > \sigma^*$, де σ – зв'язуюча орбіталь; σ^* – антизв'язуюча орбіталь; π – зв'язуюча орбіталь; π^* – антизв'язуюча орбіталь; n – незв'язуюча орбіталь із неподіленою парою електронів. Відносні енергії орбіталей карбонільної групи формальдегіду показано на рис. 1.7.

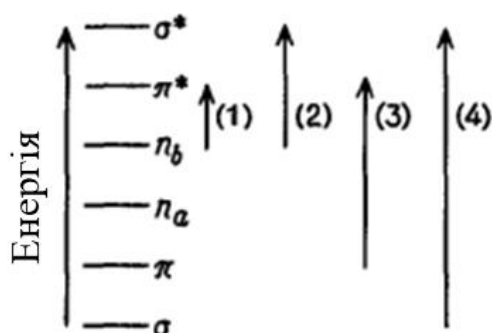


Рисунок 1.7 – Розташування за енергією молекулярних орбіталей карбонільної групи формальдегіду

Порядок чергування зазначених орбіталей можна часто встановити з теоретичних міркувань або шляхом вивчення спектрів аналогічних сполук. Для ілюстрації такої класифікації за типом орбіталей вибрано деякі переходи, що показані стрілками на рис. 1.7. Переходи (1), (2), (3) і (4) входять до **системи Каши** і називаються переходами $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$ відповідно. Перехід $n \rightarrow \pi^*$, що характеризується найнижчою енергією та найбільшою довжиною хвилі, властивий формальдегіду та більшості карбонільних сполук.

У **системі Малікена** переходи системи Каши належать до певного класу, як показано у таблиці 1.2.

У іншому варіанті класифікації електронних переходів за типом атомних і молекулярних орбіталей враховують **симетрію орбіталей**, яка визначається сукупністю елементів симетрії молекули. Тип симетрії атомної або молекуляр-

ної орбіталі визначають із використанням операцій симетрії з потрібної таблиці характерів і позначають символами незвідних представлень точкової групи молекули. Його вказують маленькими літерами a_1 , b_2 , e , t_2 і т. д., тоді як тип симетрії електронного стану, який враховує електронні конфігурації основного і збудженого станів, – з великої літери.

Таблиця 1.2 – Спектроскопічна класифікація переходів [1]

Тип переходу	Клас переходу
зі зв'язуючих на антив'язуючі МО: $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow V$
з незв'язуючих на антив'язуючі МО: $n \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow Q$
іонізації або так звані рідбергівські переходи, які відбуваються із внутрішніх електронних оболонок і спостерігаються у дальній УФ ділянці	$N \rightarrow R$

Симетрія атомних орбіталей, які вказано серед базисних функцій, легко визначається з таблиці характерів. Так у точковій групі C_{2v} s-орбіталь має симетрію a_1 , а p_y -орбіталь – симетрію b_2 . Отже, перехід $p_y \leftarrow s$ у даній класифікації представляють, як $b_2 \leftarrow a_1$. Щоб з'ясувати тип симетрії молекулярної орбіталі, потрібно виконати над нею операції симетрії точкової групи і встановити характер відповідного незвідного представлення. Таку процедуру можна розглянути на прикладі молекулярних орбіталей (МО) карбонільної групи молекули формальдегіду. На рис. 1.8 суцільна лінія описує додатну частину орбіталі, а штрихова лінія – від'ємну; великий розмір частини орбіталі вказує те, що вона перебуває над площиною паперу, а менший розмір частини орбіталі свідчить про те, що вона розташована під площиною паперу; насправді розміри цих частин однакові.

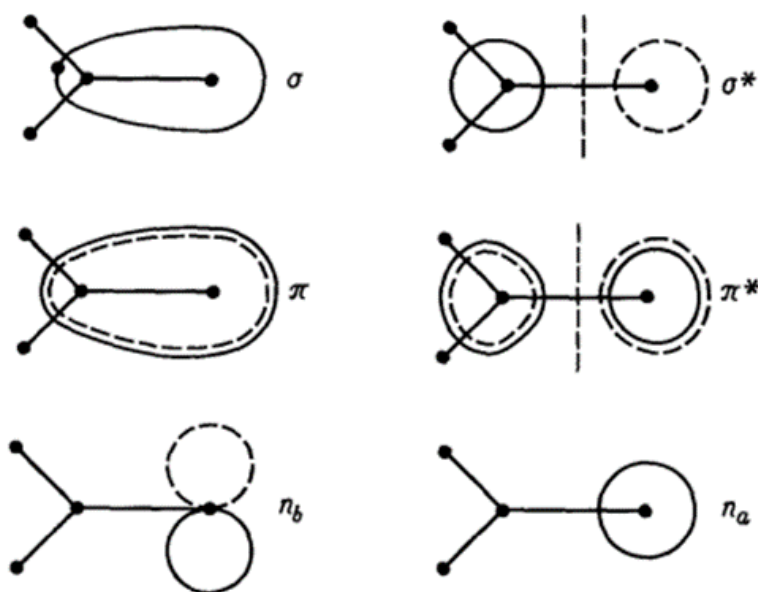


Рисунок 1.8 – Молекулярні орбіталі в карбонільній групі молекули формальдегіду

Повна симетрія молекули формальдегіду належить до точкової групи C_{2v} , яка містить такі операції симетрії: E ; C_2 ; $\sigma_{v(xz)}$; $\sigma'_{v(yz)}$ (у площині yz міститься 4 атоми формальдегіду, а вісь x перпендикулярна до площини молекули). Операції симетрії E ; C_2 ; $\sigma_{v(xz)}$; $\sigma'_{v(yz)}$ здійснені над π -орбітальною, призводять до характерів $+1$, -1 , $+1$ і -1 . Згідно з таблицею характерів, цей набір відповідає незвідному представленню b_1 . У такому разі вважається, що орбіталь належить до типу симетрії b_1 (або перетворюється як цей тип).

Приклад 2. Визначте симетрію n_b молекулярної орбіталі формальдегіду.

Розв'язання. Молекула формальдегіду має операції симетрії E ; C_2 ; $\sigma_{v(xz)}$; $\sigma'_{v(yz)}$ і належить до точкової групи C_{2v} . Дві незв'язуючі орбіталі n_a і n_b можна розглядати як орбіталі s і p_y (орбіталь p_z використовується для σ -зв'язку, а p_x — для π -зв'язку). У результаті ці орбіталі лежать у площині yz і операції симетрії над ними дають характери: s дає $1, 1, 1, 1$, а p_y дає $1, -1, -1, 1$. Таким чином, n_a має симетрію a_1 , а n_b симетрію b_2 (під час σ -зв'язування s -орбіталей може змішуватися з p_z -орбітальною, адже вони мають однакову симетрію a_1). Відмінність у симетрії цих двох орбіталей призводить до того, що енергії неподілених пар на орбіталях n_a і n_b відрізняються, що й узгоджується з розрахунками відповідних МО.

Аналіз типу симетрії всіх молекулярних орбіталей формальдегіду наведено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Типи симетрії молекулярних орбіталей формальдегіду

МО	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	Тип симетрії
σ	1	1	1	1	a_1
σ^*	1	1	1	1	a_1
π	1	-1	1	-1	b_1
π^*	1	-1	1	-1	b_1
n_b	1	-1	-1	1	b_2
n_a	1	1	1	1	a_1

Показані стрілками на рис. 1.7 переходи (1), (2), (3) і (4), які в системі *Каши* називаються переходами $n_b \rightarrow \pi^*$; $n_b \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$ відповідно, в системі за симетрією орбіталей належать до $b_2(n_b) \rightarrow b_1(\pi^*)$; $b_2(n_b) \rightarrow a_1(\sigma^*)$; $b_1(\pi) \rightarrow b_1(\pi^*)$; $a_1(\sigma) \rightarrow a_1(\sigma^*)$. У октаедричних координаційних сполуках $d \rightarrow d$ переходи в системі за симетрією орбіталей зараховують до переходів $t_{2g} \rightarrow e_g$.

На енергію електронного стану впливає сумарний спін електронів (S), що входить до виразу однієї з характеристик електронного стану, яка називається **мультиплетністю (M)**. Кожний електронний стан характеризується **спіновою мультиплетністю (M)**:

$M = 2S + 1$, де $S = \sum s_i$ – сумарний спін системи, а s_i – спін i -го електрона, який може мати значення $(\pm 1/2)$.

Мультиплетність електронного стану показує на скільки компонентів може розщеплюватися електронний стан під час спін-орбітальної взаємодії, тобто взаємодії власного магнітного моменту електрона з магнітним моментом його орбітального руху. Якщо електронний стан має лише спарені електрони, то сумарний спін рівний нулю, а мультиплетність $M = 1$. Такий стан називається синглетним і позначається символом S : S_0 – основний синглетний стан; S_1, S_2, S_3 – збуджені синглетні стани. Варто зазначити, що незбуджений стан більшості молекул є синглетним [1].

Якщо є два неспарені електрони, то мультиплетність може бути або $M = 2S + 1 = 1$ (за антипаралельної орієнтації спінів цих електронів $S = 1/2 - 1/2 = 0$), або $M = 2S + 1 = 3$ (за паралельної орієнтації спінів $S = 1/2 + 1/2 = 1$). Перший стан називають синглетним і позначають символом S , а другий – триплетним і позначають літерою T (рис. 1.9).

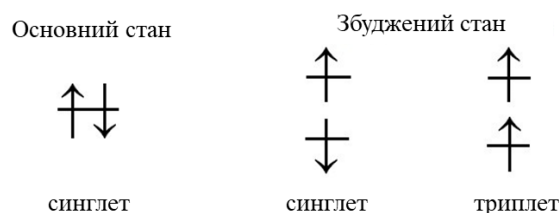


Рисунок 1.9 – Можливі переходи між основним і збудженим станами [6]

Під час збудження молекули мультиплетність може змінюватися (хоч далі ми переконуємось, що переходи зі зміною мультиплетності є забороненими), що і може бути основою класифікації за спіном. Урахування зміни мультиплетності під час електронного переходу називається класифікацією за **мультиплетною системою**. Збудження електрона може відбуватися зі зміною або без зміни його спіна. Якщо електронний спін молекули, що не містить неспарених електронів, не змінюється, і збуджений, і основний стан мають мультиплетність, яка дорівнює одиниці. Такі стани називаються синглетами. Якщо під час переходу спін електрона змінився, то збуджений стан містить два неспарені електрони з ідентичними магнітними спіновими квантовими числами, має мультиплетність 3 і називається триплетним станом. За **мультиплетною системою** визначають мультиплетність станів, між якими відбувається перехід. У цій системі переходи класифікують як синглет-синглетні $S_1 \leftarrow S_0$ та синглет-триплетні $T_1 \leftarrow S_0$.

У сучасній, більш точній системі класифікації (класифікація за симетрією та мультиплетністю) для опису переходів використовуються симетрія, конфігурація та мультиплетність станів. Однією з важливих характеристик основного і збудженого електронних станів є його симетрія. Як вже зазнача-

лося, тип симетрії молекулярної орбіталі визначають через набір характеристик та позначають символами незвідних представлень точкової групи молекули, які записують маленькими літерами. Типи симетрії молекулярних орбіталей з електронами, що описують основний і збуджений стани задають тип симетрії цього стану. **Тип симетрії електронного стану** визначають як *прямий добуток типів симетрії молекулярних орбіталей кожного електрона молекули* і записують його з великої літери.

Отже, спочатку визначають тип симетрії молекулярних орбіталей, як це описано вище для *системи за симетрією орбіталей*. Далі знаходять симетрії основного і збудженого станів, маючи на увазі, що в основному стані є два спарених електрони на одній орбіталі, а під час збудження електрони розпарюються і містяться на різних орбіталях.

Приклад 3. Для карбонільної групи формальдегіду визначте тип симетрії основного і збудженого станів та класифікуйте в системі за симетрією станів перехід за Кашем $n_b \rightarrow \pi^*$.

Розв'язання. Типи симетрії молекулярних орбіталей $\sigma^2 \pi_a^2 n_b^2 \pi^* \sigma^*$ карбонільної групи формальдегіду наведено в таблиці 1.2, згідно з якою в точковій групі C_{2v} орбіталь n_b має симетрію b_2 , орбіталь π^* симетрію b_1 , а перехід позначають, як $b_2(n_b) \rightarrow b_1(\pi^*)$. На орбіталі b_2 у основному стані міститься два електрони і прямий добуток типів симетрії молекулярних орбіталей кожного з цих електронів буде $b_2 \cdot b_2 = A_1$, з урахуванням усіх електронів $a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot a_1^2 \cdot b_2^2 = A_1$. Отже, симетрія основного стану належить до A_1 .

*Варто зазначити, що прямий добуток типів симетрії однократно вироджених орбіталей зі спареними електронами є квадратом однократно виродженого незвідного представлення, і тому **основний стан завжди відповідає симетрії A_1** .*

У збудженому стані електрони розташовані на двох молекулярних орбіталях, прямий добуток типів симетрії молекулярних орбіталей цих електронів буде $b_2 \cdot b_1 = A_2$, з урахуванням усіх електронів $a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot a_1^2 \cdot b_2 \cdot b_1 = A_2$. Отже, симетрія збудженого стану належить до A_2 .

У класифікації за симетрією станів перехід $n_b \rightarrow \pi^*$ є переходом $A_2 \leftarrow A_1$.

Необхідно додати, що в класифікаціях за симетрією та мультиплетністю треба враховувати ще й мультиплетність, тому що можливі синглет-синглетні $2 \leftarrow 1$ і синглет-триплетні $3 \leftarrow 1$ переходи, що наведені на рис. 1.10.

У класифікації за симетрією та мультиплетністю можливі два варіанти електронних переходів: ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ (синглет-синглетний $2 \leftarrow 1$ перехід) та ${}^3A_2 \leftarrow {}^1A_1$ (синглет-триплетний $3 \leftarrow 1$ перехід). Далі буде показано, що з цих двох переходів дозволеним буде тільки синглет-синглетний перехід ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$.

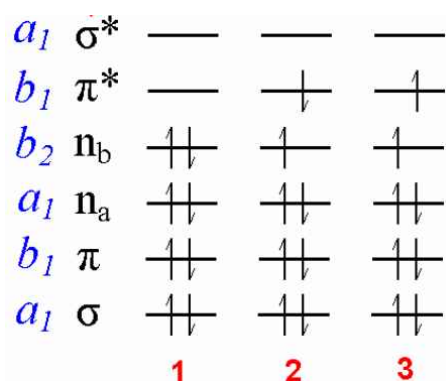


Рисунок 1.10 – Молекулярні орбіталі карбонільної групи можливих за мультиплетністю переходів $A_2 \leftarrow A_1$ [1]

1.4. Віднесення електронних переходів

Для того, щоб молекула (йон) поглинала енергію електромагнітної хвилі під час взаємодії з електричною компонентою недостатньо обмеження, що накладається на довжину хвилі. Треба, щоб поглинання енергії викликало такий перехід у молекулі, який змінив би положення електричного центру молекули і виконувалася робота. Тому смуги поглинання в електронних спектрах діляться на два типи: сильні й слабкі. Сильні смуги зумовлені дозволеними переходами, а слабкі смуги викликані електрично забороненими дипольними взаємодіями: магнітними дипольними, електрично квадрупольними, інтеркомбінаційними, електронно-коливальними, електронно-обертальними і примусово-дипольними переходами. Сила взаємодії сполуки з електромагнітним полем, коли електрон переходить із стану з хвильовою функцією Ψ_i у стан з хвильовою функцією Ψ_j^* , вимірюється дипольним моментом переходу, який визначається інтегралом $\mu_{j,i} = \int \Psi_j^* \mu \Psi_i d\tau$, де μ – оператор електричного дипольного моменту.

Дозволені переходи – це переходи з ненульовим значенням дипольного моменту переходу. **Заборонені переходи** – це переходи з нульовим значенням дипольного моменту переходу. Заборонені переходи можуть бути у спектрі, якщо дані використані в інтегралі, за різних причин, не досить точні.

Згідно з правилами відбору, електронний дипольний перехід допускається, коли інтеграл переходу $\int \Psi \vec{M} \Psi^* dv$ не дорівнює нулю (Ψ і Ψ^* – електронні функції основного і збудженого станів; \vec{M} – оператор електричного дипольного моменту (оператор перехідного моменту); dv – елемент об'єму). Оператор перехідного моменту \vec{M} пов'язаний із різницею в електронних дипольних моментах основного і збудженого станів, тобто з міграцією заряду під час переходу. Коли інтеграл перехідного моменту дорівнює нулю, то перехід належить до заборонених.

Визначити інтеграл перехідного моменту не завжди вдається, у першу чергу через відсутність надійних хвильових функцій основного й збудженого

станів, які знаходять із квантово-механічних розрахунків. Проте майже завжди можна з'ясувати, чи буде інтеграл перехідного моменту нульовим, чи ні, на основі властивостей симетрії системи. Крім того, використання симетрії допомагає вивести низку правил відбору електронних переходів.

Оскільки значення \vec{M} є векторним, то його можна розкласти на компоненти x , y і z . У такому випадку й інтеграл перехідного моменту за об'ємом $\int \Psi \vec{M} \Psi^* dv$ має три складові за осями координат: за віссю x – $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv$; за віссю y – $\int \Psi^* \vec{M}_y \Psi dv$; за віссю z – $\int \Psi^* \vec{M}_z \Psi dv$. Відомо, що для того, щоб перехід був дозволений, треба, щоб хоча б один із цих інтегралів не дорівнював нулю. Якщо всі три інтеграли рівні нулю, перехід називається забороненим і, з точки зору неповної теорії, взагалі не має реалізуватися. Проте заборонені переходи практично завжди спостерігаються в реальних спектрах. Більш повна і точна теорія, яка розглядає спінорбітальні і вібронні взаємодії, враховує в інтегралі перехідного моменту наявність коливальної складової та ін., і дає пояснення можливості у цих інтегралах хоча і невеликих, але відмінних від нуля значень.

З погляду теорії симетрії, інтеграл може не дорівнювати нулю, якщо вираз має тип симетрії A_1 , а це можливо тільки в тому випадку, якщо підінтегральний вираз не змінюється за всіх операцій симетрії, які є у молекули в цій точковій групі. Отже, для визначення того, чи дорівнює інтеграл нулю, треба знайти прямий добуток незвідних представлень будь-якої функції під інтегралом. Якщо прямий добуток має симетрію A_1 , або якщо прямий добуток містить складові з симетрією A_1 , інтеграл відмінний від нуля і перехід дозволений. Варто додати, що для отримання характеристик прямого добутку незвідних представлень треба знайти добутки індивідуальних характеристик χ_i цих незвідних представлень.

Приклад 4. Виконайте прямий добуток незвідних представлень $A_2 \cdot B_1$ точкової групи C_{2v} .

Розв'язання. Прямий добуток незвідних представлень $A_2 \cdot B_1$ дорівнює добутку індивідуальних характеристик (χ_i) для A_2 і B_1 , які є в таблиці характеристик точкової групи C_{2v} :

$$A_2 \cdot B_1 = \chi_E(B_1) \cdot \chi_E(A_2) \cdot \chi_{C_2}(B_1) \cdot \chi_{C_2}(A_2) \cdot \chi_{\sigma_{zx}}(B_1) \cdot \chi_{\sigma_{zx}}(A_2) \cdot \chi_{\sigma_{yz}}(B_1) \cdot \chi_{\sigma_{yz}}(A_2) = 1 \cdot -1 \cdot -1 \cdot 1 = B_2.$$

Отже, прямий добуток $A_2 \cdot B_1$ за отриманими характеристиками $1 \cdot -1 \cdot -1 \cdot 1$ відповідає незвідному представленню B_2 .

Приклад 5. Виконайте прямий добуток незвідних представлень $E \cdot E$ у точковій групі C_{3v} .

Розв'язання. Прямий добуток незвідних представлень $E \cdot E$ дорівнює добутку індивідуальних характеристик (χ_i) для E і E , які є в таблиці характеристик точкової групи C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції
A_1	1	1	1	$z; x^2 + y^2; z^2; 2z^2 - x^2 - y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y); (x^2 - y^2, xy); (xz, yz); (R_x, R_y)$
$E \cdot E =$				
	$\chi_E(E) \cdot \chi_E(E)$	$\chi_{C_3}(E) \cdot \chi_{C_2}(E)$	$\chi_{\sigma_v}(E) \cdot \chi_{\sigma_v}(E)$	
	$2 \cdot 2 = 4$	$(-1) \cdot (-1) = 1$	0	

Прямий добуток $E \cdot E$ за отриманим слідом (4 1 0) відповідає сумі незвідних представлень $A_1 + A_2 + E$.

Можна проаналізувати знаходження симетрії електронних переходів між молекулярними орбіталями та оцінити можливість такого переходу на прикладі молекулярних орбіталей, що є у планарних молекул симетрії C_{2v} , розташованих у площині yz , з головною віссю z і віссю x , що перпендикулярна до площини молекули. Таблицю характеристик точкової групи C_{2v} наведено нижче (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Таблиця характеристик точкової групи C_{2v} [7]

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	Базисні функції
A_1	+1	+1	+1	+1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z, xy
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y, xz
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x, yz

Для того, щоб провести аналіз основних електронних переходів, варто у першу чергу проаналізувати симетрію підінтегрального виразу перехідного моменту і встановити, в якому випадку інтеграл дорівнює нулю і перехід заборонений, а в якому випадку він відрізняється від нуля і перехід дозволений. Для цього необхідно визначити симетрію основного і збудженого станів та симетрію оператора перехідного моменту для основних переходів між молекулярними орбіталями основного типу. До таких належать переходи між зв'язуючими та антизв'язуючими молекулярними орбіталями σ -типу ($\sigma^* \leftarrow \sigma$); π -типу ($\pi^* \leftarrow \pi$), переходи між незв'язуючою та σ -антизв'язуючою ($\sigma^* \leftarrow n$), а також між незв'язуючою та π -антизв'язуючою ($\pi^* \leftarrow n$) молекулярними орбіталями (за домовленістю, першим у переході записують стан із більшою енергією).

Основний стан практично завжди містить два спарених електрона з антипаралельними спінами, які належать до одного і того ж типу симетрії (χ_i). Тому незалежно від того, до якого типу їх зараховують, їхній добуток ($\chi_i \cdot \chi_i$) у точковій групі C_{2v} завжди має симетрію A_1 : ($a_1 \cdot a_1 = A_1$); ($b_2 \cdot b_2 = A_1$).

Після електронного переходу один з електронів залишається на орбіталі основного стану, а другий у результаті переходу опиняється на більш високій за енергією орбіталі. Для цього нового збудженого стану, що включає по одному електрону на різних орбіталах, і треба визначити симетрію. Власне, симетрія кожного електрона така ж, як і симетрія орбіталі, на якій цей електрон розташований, а **тип симетрії стану є добутком типів симетрії кожної орбіталі, де знаходиться неспарений електрон.**

Розглянемо цю процедуру для $\sigma^* \leftarrow \sigma$ електронного переходу (рис. 1.11). Для визначення симетрії σ -зв'язуючої молекулярної орбіталі над нею виконують усі операції симетрії точкової групи C_{2v} і отримують матрицю-рядок: $[1(E) \ 1(C_2) \ 1(\sigma_{zx}) \ 1(\sigma_{yz})]$, яка відповідає симетрії a_1 , тому що жодна операція не змінила знак (+) хвильової функції. Як вже зазначалося, основний стан буде відповідати симетрії A_1 , тому що для двох спарених електронів на орбіталі симетрії a_1 добуток має симетрію A_1 ($a_1 \cdot a_1 = A_1$). Для визначення симетрії збудженого стану треба оцінити симетрії σ -зв'язуючої та σ^* -антизв'язуючої орбіталей, тому що на них знаходиться по одному неспареному електрону.

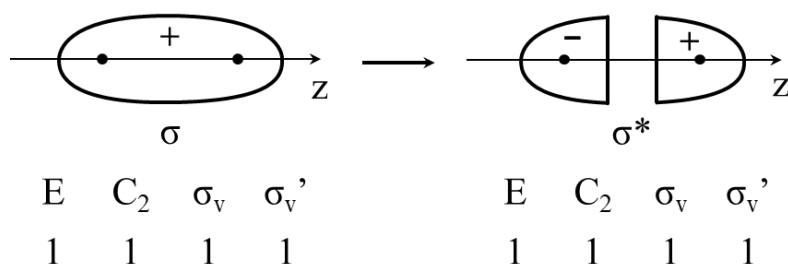


Рисунок 1.11 – Електронний перехід із σ -зв'язуючої на σ^* -антизв'язуючу орбіталь

Проведення операції симетрії над σ -зв'язуючою орбітальною описано вище, таким чином перший електрон має симетрію a_1 . Операції симетрії над σ^* -антизв'язуючою орбітальною не змінили знаку хвильової функції у жодному з випадків, що дозволяє зарахувати її до симетрії a_1 , а електрон на ній також до a_1 . Для двох електронів у збудженому стані добуток $a_1 \cdot a_1 = A_1$ дозволяє зарахувати і збуджений стан до симетрії A_1 .

Симетрія оператора перехідного моменту може бути визначена положенням векторів x, y, z у відповідному рядку таблиці характерів цієї точкової групи C_{2v} , тому що оператори перетворюються на ці вектори: \vec{M}_x – симетрія B_1 ; \vec{M}_y – симетрія B_2 ; \vec{M}_z – симетрія A_1 .

Нарешті можна визначити симетрію всіх трьох інтегралів $\sigma^* \leftarrow \sigma$ електронного переходу: $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv = 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1 B_1 A_1 = B_1$; $\int \Psi^* \vec{M}_y \Psi dv = 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1 B_2 A_1 = B_2$; $\int \Psi^* \vec{M}_z \Psi dv \neq 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу

$A_1A_1A_1 = A_1$. Отже, один із перехідних інтегралів має симетрію A_1 , не дорівнює нулю, і перехід $\sigma^* \leftarrow \sigma$ у точковій групі C_{2v} дозволений.

Проведення операції симетрії над π -зв'язуючою та π^* -антизв'язуючою орбіталями (рис. 1.12) дає матрицю-рядок $[1(E) \ -1(C_2) \ 1(\sigma_{zx}) \ -1(\sigma_{yz})]$, у якій змінюється знак хвильової функції на протилежний у випадку операцій C_2 і σ_{yz} , що дозволяє зарахувати кожен з них до незвідного представлення (симетрії) b_1 . Їх добуток $b_1 \cdot b_1 = A_1$ вказує на те, що не тільки основний стан зі спареними електронами, а і збуджений стан із розпареними електронами належить до симетрії A_1 . Оператор перехідного моменту, як уже це було зроблено вище для точкової групи C_{2v} , може бути визначений положенням векторів x, y, z у відповідному рядку таблиці характерів цієї точкової групи: $\vec{M}_x - B_1; \vec{M}_y - B_2; \vec{M}_z - A_1$.

Нарешті можна визначити симетрію всіх трьох інтегралів $\pi^* \leftarrow \pi$ електронного переходу: $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv = 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1B_1A_1 = B_1$; $\int \Psi^* \vec{M}_y \Psi dv = 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1B_2A_1 = B_2$; $\int \Psi^* \vec{M}_z \Psi dv \neq 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1A_1A_1 = A_1$. Отже, один з перехідних інтегралів має симетрію A_1 , не дорівнює нулю, і перехід $\pi^* \leftarrow \pi$ дозволений у точковій групі C_{2v} .

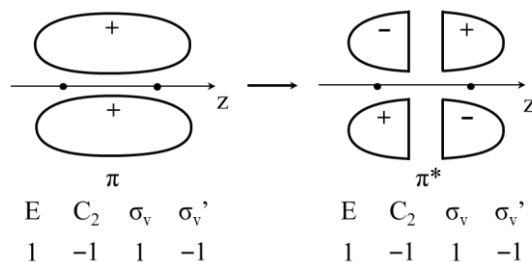


Рисунок 1.12 – Електронний перехід із π -зв'язуючої на π^* -антизв'язуючу орбіталь

Проведення операції симетрії над n -незв'язуючою орбіталлю (рис. 1.13) змінює знак хвильової функції на протилежний у випадку C_2 і σ_{zx} , що дозволяє зарахувати її до симетрії b_2 $[1(E) \ -1(C_2) \ -1(\sigma_{zx}) \ 1(\sigma_{yz})]$. Операції симетрії над σ^* -антизв'язуючою орбіталлю не змінили знаку хвильової функції у жодному випадку, симетрія a_1 $[(1(E) \ 1(C_2) \ 1(\sigma_{zx}) \ 1(\sigma_{yz}))]$. Добуток незвідних представлень основного стану, що має два спарених електрони, $b_2 \cdot b_2 = A_1$, дозволяє зарахувати цей стан до симетрії A_1 , а добуток збудженого стану, що має два неспарених електрони, $b_2 \cdot a_1 = B_2$. Оператор перехідного моменту визначається за положенням векторів x, y, z у відповідному рядку таблиці характерів цієї точкової групи: $\vec{M}_x - B_1; \vec{M}_y - B_2; \vec{M}_z - A_1$.

Нарешті можна визначити симетрію всіх підінтегральних виразів трьох інтегралів $\sigma^* \leftarrow n$ електронного переходу: $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv = 0$, тому що симетрія

підінтегрального виразу $A_1 B_1 B_2 = A_2$; $\int \Psi^* \vec{M}_y \Psi dv = 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1 B_2 B_2 = A_2$; $\int \Psi^* \vec{M}_z \Psi dv \neq 0$, тому що симетрія підінтегрального виразу $A_1 A_1 B_2 = A_1$. Отже, один з перехідних інтегралів має симетрію A_1 , не дорівнює нулю, і перехід $\sigma^* \leftarrow n$ дозволений у точковій групі C_{2v} .

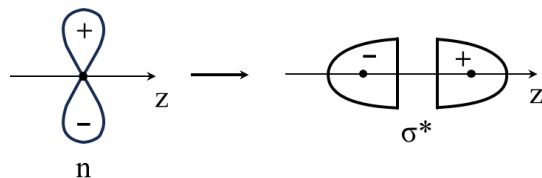


Рисунок 1.13 – Електронний перехід із n-зв'язуючої на σ^* -антизв'язуючу орбіталь

Проведення операції симетрії над n-незв'язуючою та π^* -антизв'язуючою орбітальми не обов'язкове (рис. 1.14), оскільки її вже було проведено вище, що дозволило зарахувати їх до симетрії b_2 і b_1 відповідно. Добуток для спарених електронів основного стану $b_2 \cdot b_2 = A_1$, дозволяє зарахувати цей стан до симетрії A_1 . А добуток неспарених електронів збудженого стану $b_2 \cdot b_1 = A_2$.

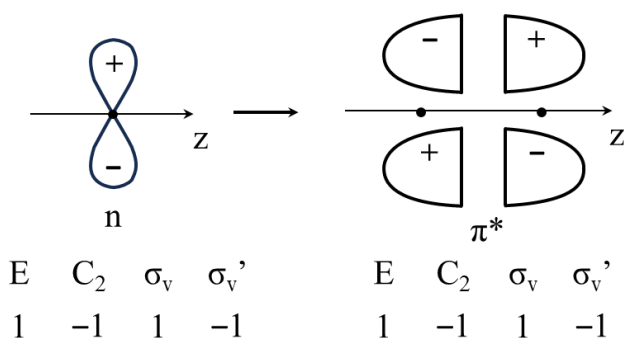


Рисунок 1.14 – Електронний перехід із n-зв'язуючої на π^* -антизв'язуючу орбіталь

Оператори перехідного моменту можуть бути визначені за положенням векторів x, y, z : $\vec{M}_x = B_1$; $\vec{M}_y = B_2$; $\vec{M}_z = A_1$. Добутки показують, що три підінтегральні вирази мають симетрію: $A_1 B_1 A_2 = B_2$, $A_1 B_2 A_2 = B_1$ і $A_1 A_1 A_2 = A_2$, а всі інтеграли дорівнюють нулю: $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv = 0$, $\int \Psi^* \vec{M}_y \Psi dv = 0$ і $\int \Psi^* \vec{M}_z \Psi dv = 0$. Відсутність серед підінтегральних виразу з симетрією A_1 і рівність нулевим інтегралів вказує на те, що в точковій групі C_{2v} перехід $\pi^* \leftarrow n$ заборонений.

Отже, аналіз симетрії електронних переходів між молекулярними орбітальми та оцінка можливості такого переходу на прикладі молекулярних орбіталей, що є у планарних молекул симетрії C_{2v} , у тому числі і розглянутої раніше молекули формальдегіду, свідчить про можливість електронних переходів між зв'язуючими та антизв'язуючими молекулярними орбітальми σ -типу ($\sigma^* \leftarrow \sigma$); π -типу ($\pi^* \leftarrow \pi$) і перехід між незв'язуючою та σ -антизв'язуючою ($\sigma^* \leftarrow n$),

тоді як перехід між незв'язуючою та π -антизв'язуючою ($\pi^* \leftarrow n$) молекулярними орбіталями неможливий і належить до заборонених.

Якщо далі прив'язати енергії електронних переходів до енергій молекулярних орбіталей, між якими він здійснюється, можна зарахувати ці переходи до спостережуваних спектральних ліній. У випадку формальдегіду (рис. 1.7) розташування за енергією молекулярних орбіталей свідчить про те, що найбільшому за енергією переходу ($\sigma^* \leftarrow \sigma$) в електронному спектрі буде відповідати найменша за довжиною хвилі смуга, найменшому за енергією переходу ($\pi^* \leftarrow n_a$) в електронному спектрі буде відповідати найдовша за довжиною хвилі смуга (смуга, що відповідає забороненому переходу ($\pi^* \leftarrow n_b$) в спектрі можлива за найдовшої довжини хвилі, проте з дуже малою інтенсивністю). Безумовно, всі енергії мають бути в інтервалі 200–1 000 нм.

Приклад 6. У електронному спектрі формальдегіду є дві смуги поглинання: 270 нм з низькою інтенсивністю; 185 нм з дуже високою інтенсивністю, а смуги інших високоенергетичних переходів не потрапляють у діапазон спектрометра.

Розв'язання. Вказані в умові смуги можуть належати до електронних переходів: $\pi^* \leftarrow n_b$; $\pi^* \leftarrow n_a$; $\pi^* \leftarrow \pi$. Перший із них ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ ($\pi^* \leftarrow n_b$) належить до заборонених і, якщо й буде фіксуватися в спектрі, то зі смугою з дуже малою інтенсивністю. Саме такою і є смуга за довжиною хвилі 270 нм. Переходи ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ ($\pi^* \leftarrow n_a$) і ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ ($\pi^* \leftarrow \pi$) належать до дозволених і смуга 185 нм стосується до першого з них.

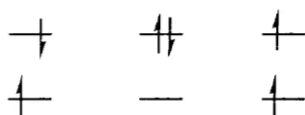
Крім різних міжелектронних відштовхувань у різних станах віднесення смуг в електронному спектрі можуть ускладнювати ще два інші ефекти, що впливають на енергію та виродження різних збуджених станів. Серед цих ефектів, у першу чергу, треба згадати спін-орбітальну взаємодію та змішування станів з однаковою симетрією (конфігураційна взаємодія). Під *спін-орбітальною взаємодією* розуміють взаємодію електронного спінового моменту з магнітним моментом, що виникає під час орбітального руху електрона. Вектор орбітального моменту може мати однаковий зі спіном напрямок, а може мати протилежний напрямок, що дає два різні енергетичні стани. Двічі вироджений енергетичний стан електрона, якому відповідали спінові квантові числа $+1/2$ і $-1/2$, розщеплюється на два рівня з різною енергією, що викликає появу в спектрі не однієї, а двох смуг з близькою енергією. Така взаємодія можлива щоразу, коли електрон здатний займати ряд вироджених орбіталей, що дозволяють йому обертатися навколо ядра. Наприклад, якщо електрон може займати вироджені d_{yz} і d_{zx} -орбіталі йона металу, то він може обертатися навколо ядра щодо осі z .

Як гадувалося раніше, електронні переходи відбуваються не між вакантними молекулярними орбіталями після зміни основного стану, а між станами.

Енергії цих станів відрізняються від енергій конфігурацій, отриманих шляхом простого переміщення електронів на вакантні орбіталі з орбіталей основного стану, оскільки електрон-електронні відштовхування у реальному збудженому стані помітно відрізняються від таких самих взаємодій у ідеалізованому збудженому стані. Останній має один варіант розподілу електронів на орбіталях збудженого стану, тоді як реальний декілька.

Приклад 7. Наведіть можливі варіанти розташування електронів у збудженому стані молекули He_2 .

Розв'язання. Основному стану молекули He_2 відповідають молекулярні орбіталі $\sigma_S^2(\sigma_S^*)^0$. У збудженому стані можливі три варіанти розподілу електронів, як це показано на схемі нижче: $\sigma_S^1(\sigma_S^*)^1$ (антипаралельні спіни); $\sigma_S^0(\sigma_S^*)^2$; $\sigma_S^1(\sigma_S^*)^1$ (паралельні спіни).



Наявність декількох варіантів збудженого стану призводить до їхнього змішування, яке і є конфігураційною взаємодією.

Конфігураційна взаємодія – взаємодія збуджених станів атома, йона або молекули між собою або з основним станом. У результаті конфігураційної взаємодії виникають стани з набагато більшою різницею в енергіях, ніж у відсутності конфігураційної взаємодії. Останнє суттєво ускладнює віднесення смуг поглинання в реальному спектрі.

У зв'язку з тим, що обмежень у зміні коливальних станів під час електронних переходів немає, останні відбуваються з основного коливального рівня основного електронного стану до будь якого коливального рівня одного зі збуджених станів. Якщо електронні переходи супроводжуються зміною електронного і коливального стану молекули, тобто є електронно-коливальними, то такі **переходи називаються вібронними, а смуги – вібронними смугами**. Вони характерні для будь-яких електронних переходів. Вібронний перехід є дозволеним, якщо прямиий добуток типів симетрії електронних Ψ , Ψ^* і коливальних $\Psi\nu$, $\Psi\nu^*$ хвильових функцій основного і збудженого станів і хоча б однієї з складових оператора електронного дипольного моменту \vec{M}_1 (M_x , M_y чи M_z) в інтегралі $\int \Psi^* \overline{\Psi\nu^*} \vec{M}_1 \Psi \Psi\nu dv$ є повносиметричним – A_1 або містить A_1 , як компоненту повного представлення. Отже, вібронний перехід може бути дозволеним, на відміну від чисто електронного.

Приклад 8. Оцініть можливість вібронного переходу $A_2 \leftarrow A_1$ ($\pi^* \leftarrow n_b$) у молекули формальдегіду (точкова група C_{2v}), якщо електронний перехід $A_2 \leftarrow A_1$ є забороненим за симетрією.

Розв'язання. Вібронний перехід буде дозволеним, якщо добуток незвідних представлень у підінтегральному виразі буде мати симетрію A_1 :

$\Gamma = (\Psi^* \overline{\Psi v^*} \vec{M}_1 \Psi \Psi v) = A_1$. Симетрії основних електронного Ψ і коливального Ψv станів мають симетрію A_1 , симетрія збудженого електронного стану A_2 , симетрія операторів електронних дипольних моментів (операторів перехідних моментів) M_x , M_y та M_z буде B_1 , B_2 , A_1 відповідно. Тоді можливі три варіанти добутоків підінтегральних виразів із симетріями:

$$\Gamma = A_1 \cdot A_1 \cdot B_1 \cdot A_2 \cdot B_2 = A_1, \text{ якщо } \Psi v^* = B_2;$$

$$\Gamma = A_1 \cdot A_1 \cdot B_2 \cdot A_2 \cdot B_1 = A_1, \text{ якщо } \Psi v^* = B_1;$$

$$\Gamma = A_1 \cdot A_1 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot A_2 = A_1, \text{ якщо } \Psi v^* = A_2.$$

Вібронний перехід $A_2 \leftarrow A_1$ ($\pi^* \leftarrow n_b$) буде дозволеним, якщо тип симетрії коливальної хвильової функції збудженого стану буде B_2 , B_1 або A_2 , а буде забороненим лише у випадку симетрії A_1 . Якщо $\Psi v^* = A_1$, то незалежно від \vec{M}_1 три варіанти добутоків підінтегральних виразів не будуть мати симетрію A_1 :

$$\Gamma = A_1 \cdot A_1 \cdot B_1 \cdot A_2 \cdot A_1 = B_2, \text{ якщо } \Psi v^* = A_1;$$

$$\Gamma = A_1 \cdot A_1 \cdot B_2 \cdot A_2 \cdot A_1 = B_1, \text{ якщо } \Psi v^* = A_1;$$

$$\Gamma = A_1 \cdot A_1 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot A_1 = A_2, \text{ якщо } \Psi v^* = A_1.$$

Отже, під час віднесення смуг в електронному спектрі окрім симетрії станів необхідно враховувати спін-орбітальну і конфігураційну взаємодії, вібронні переходи та ін., що суттєво ускладнює процес розшифровки спектрів. Тому для віднесення переходів використовується ряд незалежних критеріїв, які базуються на інтенсивності переходу, природі розчинника, наявності хромофорних груп, поведінці смуги поглинання під час використання поляризованого випромінювання. Найхарактернішими в електронній спектроскопії є $\pi^* \leftarrow n$ і $\pi^* \leftarrow \pi$ переходи, для яких є прості критерії, що допомагають віднесенню смуг у електронному спектрі:

– Перехід $\pi^* \leftarrow n$ має невисокий молярний коефіцієнт екстинкції і інтенсивність смуги зазвичай нижче 2 000. Це пояснюється тим, що такий перехід часто буває забороненим за симетрією.

– У розчинниках з високою діелектричною проникністю або здатних до утворення сильних водневих зв'язків спостерігається *гіпсохромний зсув* – *зсув смуг у короткохвильову або синю область*. Це вказує на те, що різниця енергій між основним і збудженим станами в таких розчинниках збільшується. Вважають, що гіпсохромний зсув, зумовлений впливом розчинника на перехід, є наслідком зниження енергії основного стану і підвищення енергії збудженого стану. Гіпсохромний зсув може викликати утворення сильних водневих зв'язків між молекулами розчинника і неподіленими парами електронів n -орбіталі, що беруть участь у переході. У збудженому стані, що має на n -орбіталі лише

Розв'язання. Перехід з переносом заряду від неподіленої електронної пари Арсену до бензольного кільця сильно залежить від сольватуючої властивості розчинника, яка збільшує енергію переходу і викликає гіпсохромний зсув. Отже, $\pi^* \leftarrow \pi$ переходу відповідає смуга 230 нм.

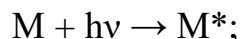
– Віднесенню смуг до певних електронних переходів іноді сприяє різниця в їхніх інтенсивностях. Так слабка абсорбція з $\epsilon = 10\text{--}100$ може, наприклад, свідчити про $\pi^* \leftarrow \pi$ перехід ізольованої карбонільної групи і, якщо таке поглинання виявлено в області 270–350 нм, то з великою ймовірністю це спектр альдегіду або кетону. Деякі інтенсивніше поглинання з $\epsilon = 100\text{--}4\,000$ зазвичай в інтервалі $\lambda = 200\text{--}260$ нм можуть відповідати $\sigma^* \leftarrow \pi$ переходам.

– Сильноінтенсивні поглинання з $\epsilon = 10\,000\text{--}20\,000$ зазвичай характерні для $\pi^* \leftarrow \pi$ переходів. Якщо поглинання відбувається вище 200 нм, то це вказує на спряжену систему зв'язків. Кожен додатковий вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок $\pi^* \leftarrow \pi$ підвищує інтенсивність поглинання. Кон'югація також зсуває λ_{\max} до довших довжин хвиль і у випадку $\pi^* \leftarrow \pi$ переходів.

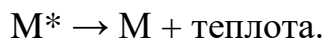
1.5. Інтенсивність електронних переходів

Об'єктами отримання електронних спектрів здебільшого бувають розчини, якими заповнюють кювету – посудину з плоскими паралельними прозорими стінками, а фотометрія ґрунтується на вимірюванні поглинання світлового потоку [8]. Поглинання можна уявити як двоступеневий процес, що охоплює:

– переведення молекули в електронно-збуджений стан:



– дезактивацію збудженого стану з виділенням теплоти:



Час життя збудженого стану незначний ($10^{-8}\text{--}10^{-9}$ с), тому тепловий ефект дезактивації невеликий і не супроводжується перетворенням речовини під час абсорбції. Закономірності абсорбції випромінювання можна застосувати для всіх ділянок спектрального діапазону – від рентгенівського до радіовипромінювання. Абсорбційний метод ґрунтується на вимірюванні послаблення інтенсивності чи потужності світлового потоку під час проходження його через середовище, що поглинає, з відомою товщиною шару, а основним законом світлопоглинання є закон **Бугера–Ламберта–Бера**:

$A = \lg I_0/I = \epsilon C l$ (де I_0 – інтенсивність поглинання потоку монохроматичного випромінювання; I – інтенсивність потоку, що вийшов із поглинаючого середовища; $A = \lg I_0 / I$ – оптична густина; C – молярна концентрація розчину; l – товщина поглинаючого шару; ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання або коефіцієнт екстинції) [8].

Мірою інтенсивності поглинання може бути **оптична густина** – A , **величина пропускання** – T (пропускна здатність, прозорість, коефіцієнт пропускання), молярний коефіцієнт поглинання – ε . Розмірність молярного коефіцієнта – $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (A – безрозмірна величина). Значення A змінюється в межах $0,0 - \infty$; діапазон, у якому похибка вимірювання A є прийнятною, становить $0,0 - 1,0$. Зв'язок між A і T задається рівнянням:

$1/T \cdot \lg I_0/I = A = \lg 1/T = -\lg T$, де **молярний коефіцієнт поглинання** ε – оптична густина l M розчину в кюветі з товщиною поглинаючого шару l см.

Залежність поглинальної здатності (оптичної густини) чи молярного коефіцієнта поглинання речовини від частоти, довжини хвилі, хвильового числа називається **спектром поглинання**. Найчастіше таку залежність подають у координатах $A(\varepsilon) = f(\lambda)$. Для характеристики спектра найважливішими є: форма смуги поглинання, положення смуги (довжина хвилі або частота, або хвильове число), кількість максимумів та їхня висота (рис. 1.16).

Форму типового простого спектра поглинання речовини в розчині зображують в координатах $\varepsilon - \nu(\lambda)$, разом із положенням та інтенсивністю використовують для ідентифікації речовини. У таких спектрах важливою характеристикою є максимальна екстинція: $\varepsilon_{max} = \frac{1}{cl} \lg \left(\frac{I_0}{I} \right)_{max}$. У деяких випадках можуть бути доцільними й інші форми графічного зображення спектрів поглинання в таких координатах як $A(\varepsilon) - \nu(\nu)$, $\lg A(\varepsilon) - \nu(\lambda, \nu)$ та ін.

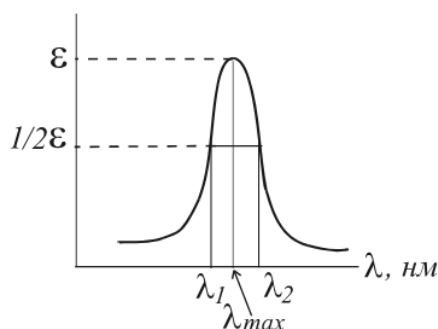


Рисунок 1.16 – Форма типового спектра поглинання [8]

Згідно зі статистичними законами, інтенсивність поглинання світлового потоку пов'язують з імовірністю цього процесу, яка загалом пропорційна до інтегральної площі і обмежується контуром кривої поглинання. Отже, інтегральна інтенсивність смуги поглинання розраховується за рівнянням:

$$I = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{\pi}{2} \varepsilon_{max} \Delta\nu.$$

Імовірність поглинання світла пов'язана з силою осцилятора f , фізичний зміст якої – відношення середнього значення осцилюючого заряду в молекулі

до заряду одного електрона. Величина f прямопропорційна до площі під кривою спектра поглинання і її можна задати у вигляді емпіричної залежності:

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon dv.$$

Очевидно, що чим імовірніший перехід, тим більше значення f . Якщо перехід електрона дозволений, то f близьке до 1; заборонені переходи характеризуються дуже малими ймовірностями та, відповідно, значеннями f . У випадку з ізольованою смугою: $f = 4.6 \cdot 10^{-9} \epsilon_{max} \Delta\nu_{1/2}$, де $\nu_{1/2}$ – це напівширина смуги (рис. 1.17).

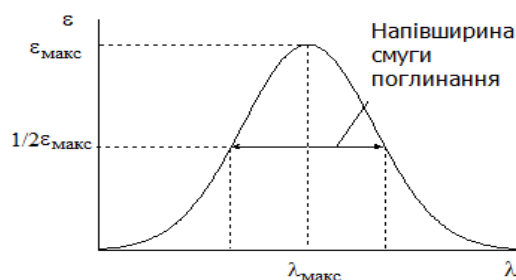


Рисунок 1.17 – Напівширина смуги поглинання [8]

1.6. Деякі правила відбору

1. Відповідність енергій. Різниця між енергіями основного і збудженого станів повинна бути не меншою за енергію кванта випромінювання. Відповідність обумовлено квантованістю станів: $\Delta E = E - E^* = h\nu$.

2. Одноелектронність переходу. Електронний перехід відбувається за участю лише одного електрона. Мається на увазі, що під час поглинання молекулою фотона відбувається перехід лише одного електрона.

3. Принцип Франка–Кондона. За дуже короткий час ($\sim 10-15$ с), електронного переходу, атоми в молекулі не встигають істотно змінити своє положення, й молекула в збудженому стані має таку ж геометричну конфігурацію й кінетичну енергію, як і в основному. Це зумовлює:

- електронні переходи на кривій потенційної енергії Морсе можуть бути позначені строго вертикальними лініями;
- найімовірнішими є ті переходи з основного коливального стану, які відбуваються в момент, коли між'ядерна відстань є близькою до рівноважної;
- обмежень у зміні коливальних станів під час електронних переходів немає, проте найбільш імовірні переходи, які закінчуються в областях максимальної густини ймовірності знаходження ядер на відповідному коливальному рівні збудженого стану.

4. Правило відбору за симетрією (орбітальне правило). Це правило стосується чисто електронних переходів, для яких квадрат моменту переходу (M^2) характеризує ймовірність переходу й інтенсивність відповідної смуги у спектрі.

Момент переходу M має три складові (проекції на осі x , y , і z), яким відповідають інтеграли: $M_x = \int \psi \mu_x \psi^* dx$; $M_y = \int \psi \mu_y \psi^* dy$; $M_z = \int \psi \mu_z \psi^* dz$, де ψ і ψ^* – хвильові функції електронних станів, між якими відбувається перехід; μ – складові оператора дипольного моменту переходу; $M = (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)^{1/2}$. **Електронний перехід буде дозволеним, якщо $M \neq 0$, а це можливо, якщо хоча б один із трьох підінтегральних виразів буде повносиметричним (A_1) або за симетрією характеризується звідним представленням, яке містить A_1 , і тоді відповідний інтеграл не дорівнює нулю.** Детально аспекти цього правила відбору розглянуто у підрозділі 1.4. для молекул, що не мають центру інверсії.

5. Правило Лапорта. Для молекул, що мають центр симетрії, дозволеними переходами є $g \rightarrow u$ або $u \rightarrow g$ (скорочення g і u зроблені від слів «gerade» і «ungerade», що в перекладі з німецької означає «парний» і «непарний»). Орбіталі d і s симетричні відносно центра інверсії (g), а орбіталі p – асиметричні (u). Отже, всі хвильові функції в молекулі з центром симетрії бувають або g , або u . Усі компоненти вектора перехідного моменту \vec{M} у точковій групі, що має центр інверсії, без винятку зараховують до симетрії u . Підінтегральні вирази також можуть стосуватися або до g , або до u $\Gamma\Psi \cdot \Gamma\vec{M} \cdot \Gamma\Psi^* = \Gamma$:

$u \cdot u \cdot u = u$ (перехід $u \rightarrow u$ заборонений);

$u \cdot u \cdot g = g$ (перехід $u \rightarrow g$ дозволений);

$g \cdot u \cdot g = u$ (перехід $g \rightarrow g$ заборонений);

$g \cdot u \cdot u = g$ (перехід $g \rightarrow u$ дозволений).

Отже, можна сформулювати **правило відбору за парністю: переходи $g \rightarrow u$ і $u \rightarrow g$ дозволені за парністю, а переходи $g \rightarrow g$ і $u \rightarrow u$ заборонені за парністю.** У спектроскопії це правило відоме як **правило Лапорта: для центросиметричних молекул або йонів дозволені лише переходи зі зміною парності.** Отже, переходи $d \rightarrow d$ у комплексах йонів перехідних металів, що мають центр симетрії, відносяться до заборонених за парністю. Вони, за різних причин (тетрагональне викривлення, асиметричні коливання та ін.), бувають у електронних спектрах, наприклад $Ni(H_2O)_6^{2+}$, але мають дуже низькі значення інтенсивності ϵ (близько 20).

6. Правило мультиплетності. *Переходи між станами із різною мультиплетністю заборонені за мультиплетністю.* Якщо в основному стані $S = 0$ ($2S + 1 = 1$ – синглет), то у збудженому стані можливі два варіанти: $S^* = 0$ ($2S^* + 1 = 1$ – синглет, електрони спарені) або $S^* = 1$ ($2S^* + 1 = 3$ – триплет, електрони розпарені). Правило можна сформулювати й інакше: **у дозволених за спіном переходах $\Delta S = S^* - S = 0$ або дозволени переходи між станами з однаковою мультиплетністю.** У першу чергу здійснюються переходи з максимальною мультиплетністю, тому що в основному стані вони мають найменшу енергію.

Як вже зазначалося, в реальних спектрах можуть бути смуги заборонених за парністю та спіном переходів. Такі смуги будуть мати невисоку інтенсивність порівняно з дозволеними. Це можна проілюструвати даними таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Інтенсивність смуг поглинання в октаедричних 3d-комплексах

Тип смуги	Інтенсивність ϵ , л/(моль·см)
Заборонені за спіном	<1
Заборонені за парністю (правило Лапорта)	20–100
Дозволені за парністю (правило Лапорта)	~500
Дозволені за симетрією	1 000–50 000

У центросиметричних комплексах d-d переходи поля лігандів належать до заборонених g-g переходів. Їхні смуги мають невисоку інтенсивність, проте вони більш інтенсивні за смуги заборонені за спіном. Поява таких смуг у спектрах можлива внаслідок тетрагонального викривлення або впливу асиметричних коливань.

Ще однією причиною появи в спектрі слабких за інтенсивністю смуг заборонених переходів є спін-орбітальна взаємодія. Наприклад, відомо, що переходи між суто синглетним і триплетним станами заборонені за мультиплетністю. За наявності спін-орбітальної взаємодії синглет може мати таку ж величину повного кутового моменту, як і триплет, і ці стани можуть взаємодіяти. Така взаємодія характеризується рівнянням: $\Psi = a^1\Psi + b^3\Psi$, де $^1\Psi$ і $^3\Psi$ – хвильові функції, що відповідають чистому синглетному і триплетному стану, а коефіцієнти a і b задають відносні вклади обох станів. Якщо $a \gg b$, то основний стан є головним чином синглетом із невеликим триплетним характером, а збуджений стан буде насправді триплетом. Слабкий вклад синглету в переважному триплетному збудженому стані призводить до інтегралу інтенсивності для синглет-триплетного переходу, який відрізняється від нуля. Отже, в цьому випадку саме спін-орбітальна взаємодія пояснює наявність ліній слабкої інтенсивності, що відповідають забороненим за мультиплетністю електронним переходам.

7. Вібронне правило. Іншим ефектом, що викликає в спектрі появу смуг заборонених переходів, є коливальна (вібронна) взаємодія. *Вібронний перехід є дозволеним, якщо прямий добуток типів симетрії електронних та коливальних хвильових функцій основного і збудженого станів, і хоча б однієї зі складових оператора електронного дипольного моменту (μ_x , μ_y , μ_z) є повносиметричним – A_1 , або містить A_1 , як компоненту повного представлення.* У всіх попередніх оглядах у хвильовій функції молекули, яку можна було б розкласти на електронну і коливальну складові, нехтували останньою. Із погляду симетрії, молекулу розглядали як деяку симетричну рівноважну конфігурацію з певними між'ядерними відстанями, які не змінювалися під час переходу. Це припущення не можна визнати коректним, тому що молекула коливається, а під час коли-

вань симетрія молекули може різко змінюватися. Наприклад, під час коливань T_{1u} і T_{2u} в октаедричному комплексі, показаних на рис. 1.18, молекула вже не має центру симетрії.

Оскільки електронні переходи відбуваються значно швидше, ніж коливання молекули, реєструються переходи, що відбуваються в різних геометричних конфігураціях, тобто переходи в коливально викривлених октаедричних комплексах. Локальна симетрія все ще близька до октаедричної, тому що одержаний таким шляхом виграш в інтенсивності не дуже великий, але його величина достатня для того, щоб виявити в спектрі слабкі смуги, що належать забороненим переходам.

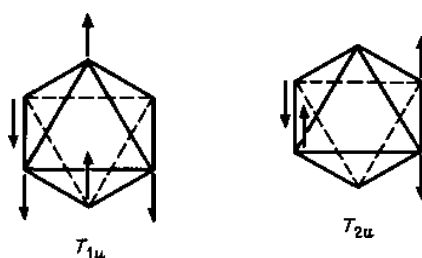


Рисунок 1.18 – Коливання T_{1u} і T_{2u} в октаедричному комплексі [9]

Приклад 10. У комплексі $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^+$ симетрією основного стану є ${}^1A_{1g}$, збудженого ${}^1T_{1g}$ і ${}^1T_{2g}$, а оператори перехідного моменту M_x , M_y і M_z перетворюються як T_{1u} . Два з коливань октаедричного комплексу мають симетрію t_{1u} і t_{2u} . Встановіть можливість переходу ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$.

Розв'язання. Для електронного переходу ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ прямий добуток у підінтегральному виразі інтегралу $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv$ буде $T_{1g} \cdot T_{1u} \cdot A_{1g} = A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$. В отриманому незвідному представленні відсутня компонента A_{1g} , а значить перехід ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ заборонений. Разом з тим, якщо врахувати коливальні рівні, то в прямому добутку однієї з компонент незвідного представлення T_{2u} та коливальної компоненти t_{2u} $T_{2u} \cdot t_{2u} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ з'являється незвідне представлення симетрії A_{1g} і перехід ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ стає дозволеним.

Отже, урахування в інтегралі $\int \Psi^* \overline{\Psi} \vec{M}_x \Psi dv$ коливальної складової може надати підінтегральному виразу симетрії A_{1g} і зробити заборонений перехід дозволеним. Зазначимо, що такий перехід викликає появу в електронному спектрі смуги з дуже низькою інтенсивністю.

Ще одним ефектом, що викликає в спектрі появу смуг заборонених переходів, є змішування d- і p-орбіталей. Навіть якщо d-d перехід заборонений, то вклад від дозволених d-p або p-d переходів задає інтегралу моменту переходу симетрію A_{1g} і перехід стає дозволеним, а смуга в спектрі має невелику

інтенсивність. Варто зазначити, що надання хвильовій функції вкладу р-характеру не обов'язково робить заборонений електронний перехід дозволеним, він може залишитися забороненим.

1.7. Переходи з переносом заряду

Дуже часто в ультрафіолетовому діапазоні електронних спектрів є інтенсивні лінії з високими (10^4 і вище) молярними коефіцієнтами екстинкції. Поява таких смуг у спектрі пояснюється переходом з переносом заряду. *Перехід, під час якого електрон передається від одного атома в молекулі до іншого, називається **переходом з переносом заряду***. Це відбувається, коли електронний перехід здійснюється між молекулярними орбіталами, локалізованими на різних атомах молекули або йона. Наприклад, інтенсивне забарвлення MnO_4^- і CrO_4^{2-} неможливо пояснити d-d переходами, тому що у вищому ступені окислення d-орбіталі Mn і Cr незаповнені. Логічно уявити, що відбувається перенос електрона з незв'язуючої орбіталі атома Оксигену на вільні e_g -орбіталі, які по-суті є d-орбіталами Мангану або Хрому ($\pi^*_{\text{Me}} \leftarrow n_{\text{O}}$).

Можливий також і перенос електрону з орбіталі металу на вільну антизв'язуючу орбіталь Оксигену $\pi^*_{\text{O}} \leftarrow n_{\text{Me}}$, як це встановили у випадку піридинового комплексу Іридію.

Дуже інтенсивна смуга, відсутня у Йоду, є в спектрі комплексів Йоду, який має вільну σ^* -антизв'язуючу орбіталь, з основами Льюїса. Появу смуги пояснюють переносом електрону з σ -зв'язуючої орбіталі, якою практично є заповнена незв'язуюча орбіталь основи Льюїса n_{b} , на вільну σ^* -антизв'язуючу орбіталь комплексу, якою практично є σ^*_1 -антизв'язуюча орбіталь йоду $\pi^*_1 \leftarrow n_{\text{b}}$.

Смуги переходів з переносом заряду чутливі до полярності розчинника, що проявляється у зсуві смуги в короткохвильову область (гіпсохромний зсув).

Переходи з переносом заряду, завдяки їхній високій інтенсивності, широко використовують, у першу чергу в координаційній та аналітичній хімії.

– **Класифікація електронних переходів:**

1. Система Каша: $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

2. Система Малікена: $N \rightarrow V$; $N \rightarrow Q$; $N \rightarrow R$.

3. За типом атомних і молекулярних орбіталей ($b_2 \leftarrow a_1$).

4. За мультиплетною системою: синглет-синглетний $S_1 \leftarrow S_0$; синглет-триплетний $T_1 \leftarrow S_0$.

5. За симетрією та мультиплетністю: $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ (синглет-синглетний $2 \leftarrow 1$); $^3A_2 \leftarrow ^1A_1$ (синглет-триплетний $3 \leftarrow 1$).

– **Дозволені переходи** – це переходи з ненульовим значенням дипольного моменту переходу.

– **Заборонені переходи** – це переходи з нульовим значенням дипольного моменту переходу.

– **Тип симетрії стану** – це добуток типів симетрії кожної орбіталі, де знаходиться неспарений електрон.

– **Спін-орбітальна взаємодія** – це взаємодія електронного спінового моменту з магнітним моментом, що виникає під час орбітального руху електрона.

– **Конфігураційна взаємодія** – взаємодія збуджених станів атома, йона або молекули між собою або з основним станом.

– **Вібронні переходи** – електронні переходи, що супроводжуються зміною електронного і коливального стану молекули, тобто є електронно-коливальними.

– **Гіпсохромний зсув** – зсув смуг у короткохвильову або синю область.

– **Батохромний зсув** – зсув смуг у довгохвильову або червону область.

– **Закон Бугера–Ламберта–Бера:**

$$A = \lg I_0 / I = \epsilon C l,$$

I_0 – інтенсивність поглинання потоку монохроматичного випромінювання;

I – інтенсивність потоку, що вийшов з поглинаючого середовища;

$A = \lg I_0 / I$ – оптична густина;

C – молярна концентрація розчину;

l – товщина поглинаючого шару;

ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання або коефіцієнт екстинції.

– **Молярний коефіцієнт поглинання ϵ** – оптична густина l M розчину в кюветі з товщиною поглинаючого шару l см.

– **Спектр поглинання** – залежність поглинальної здатності (оптичної густини) чи молярного коефіцієнта поглинання речовини від частоти, довжини хвилі.

– **Перехід з переносом заряду** – перехід, під час якого електрон передається від одного атома в молекулі до іншого.

– **Правила відбору:**

1. Відповідність енергій. Різниця між енергіями основного і збудженого станів повинна бути не меншою за енергію кванта випромінювання.

2. Одноелектронність переходу. Електронний перехід відбувається за участю лише одного електрона.

3. Принцип Франка–Кондона. За дуже короткий час (~ 10 – 15 с), електронного переходу, атоми в молекулі не встигають істотно змінити своє положення й молекула в збудженому стані має таку ж геометричну конфігурацію й кінетичну енергію, як і в основному.

4. Правило відбору за симетрією (орбітальне правило). Електронний перехід буде дозволеним, якщо $M \neq 0$, а це можливо, якщо хоча б один з

трьох підінтегральних виразів буде повносиметричним (A_1) або за симетрією характеризується звідним представленням, яке містить A_1 , і тоді відповідний інтеграл не дорівнює нулю.

5. Правило Лапорта. Для центросиметричних молекул або йонів дозволені лише переходи зі зміною парності.

6. Правило мультиплетності. Переходи між станами із різною мультиплетністю заборонені за мультиплетністю. У дозволених за спіном переходів $\Delta S = S^* - S = 0$ або дозволені переходи між станами з однаковою мультиплетністю.

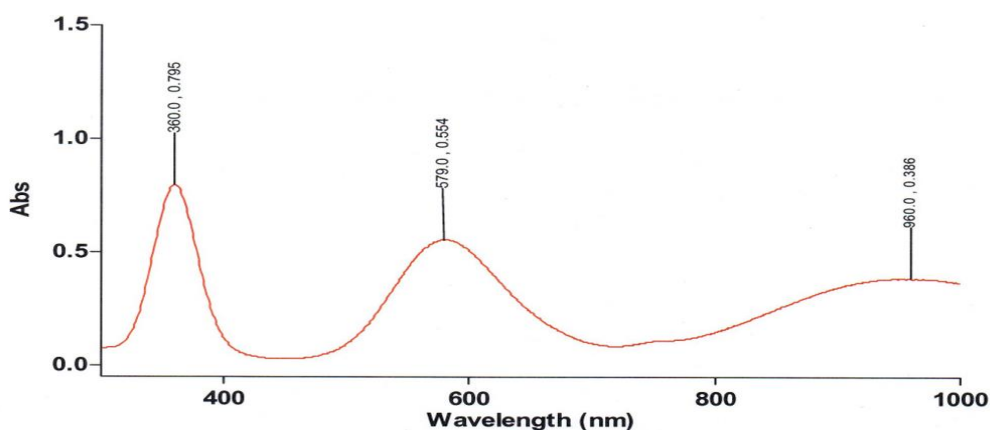
7. Вібронне правило. Вібронний перехід є дозволеним, якщо прямий добуток типів симетрії електронних і коливальних хвильових функцій основного і збудженого станів і хоча б однієї зі складових оператора електронного дипольного моменту (μ_x, μ_y, μ_z) є повносиметричним – A_1 , або містить A_1 , як компоненту повного представлення.

Завдання для самостійного опрацювання

1. Назвіть ділянки і розрахуйте інтервал енергій в еВ і в кДж/моль електромагнітного випромінювання електронних спектрів: 200–400 нм; 400–800 нм і 800–1 200 нм.

2. Порівняйте енергію теплового руху молекули H_2 та енергію зв'язку, якщо енергія дисоціації H_2 дорівнює 432 кДж/моль.

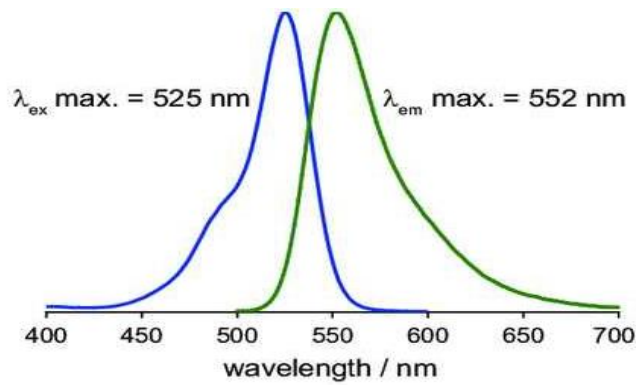
3. Розташуйте у міру зростання енергії електронні переходи спектра. Визначте енергію переходів у кДж/моль.



4. Укажіть λ_{\max} спектра поглинання і спектра флуоресценції, смуги яких наведено на рисунку. Відповідь обґрунтуйте.

5. Визначте симетрію молекулярних орбіталей молекули NO_2 . Наведіть класифікацію можливих електронних переходів між ними в системах: Каша, Малікена, за симетрією.

6. У точковій групі O_h виконайте прямий добуток незвідних представлень: $E \cdot A_2$; $E \cdot E$; $E \cdot T_2$; $T_2 \cdot T_2$.



7. Проаналізуйте віднесення смуг електронних переходів між орбіталями молекули O_3 ($\sigma_s^2 \sigma_z^2 \pi_x^2 \sigma_y^2 p_y^2 \pi_x^* \sigma_s^* \sigma_z^*$). Вкажіть дозволені.

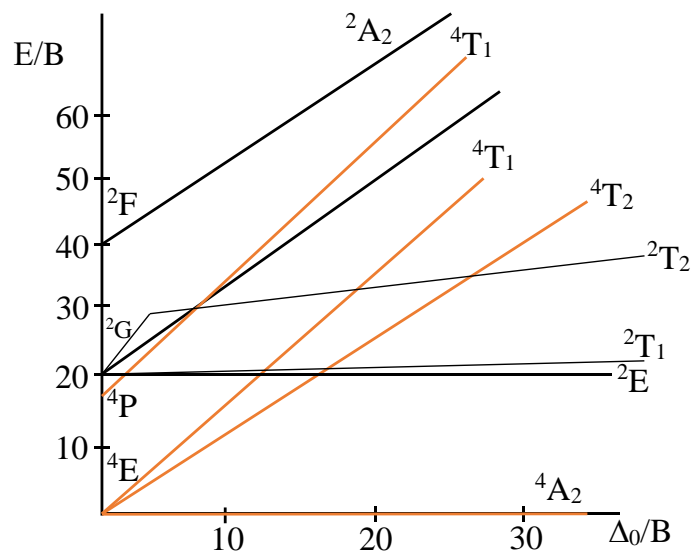
8. Електронний перехід $\pi_x^* \leftarrow n_B$ ($A_2 \leftarrow A_1$) у точковій групі C_{2v} заборонений за симетрією. З'ясуйте чи буде дозволеним вібронний перехід, якщо симетрія коливального збудженого стану B_1 .

9. Наведіть фактори, від яких залежить інтенсивність смуги поглинання. Поясніть чому смуги поглинання в УФ спектрі широкі. Вкажіть тип електронних переходів із найбільшою інтенсивністю.

10. Наведіть правила відбору в електронній спектроскопії.

11. Опишіть можливість розпізнавання належності смуги поглинання в УФ спектрі до $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів.

12. Укажіть дозволені за спіном переходи з 4A_2 основного рівня:



13. Укажіть переходи заборонені за парністю (за правилом Лапорта): $A_u \leftarrow A_g$; $B_u \leftarrow A_u$; $E_g \leftarrow E_g$; $T_{2g} \leftarrow E_g$.

14. Вкажіть тип смуги.

Тип смуги	Інтенсивність ϵ , л/(моль·см)
Заборонені за	<1
Заборонені за	20–100
Дозволені за	~500
Дозволені	1 000–50 000

15. У спектрі є смуга поглинання 455 нм, яка зумовлює синє забарвлення. Визначте хвильове число й енергію переходу.

16. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Умови його виконання.

17. Наведіть вираз для оптичної густини розчину, в якому поглинають дві частинки: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (ϵ_1 , C_1) і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$ (ϵ_2 , C_2), товщина поглинаючого шару (товщина кювети) 1 см.

18. Сила осцилятора і її зв'язок з інтегральною інтенсивністю.

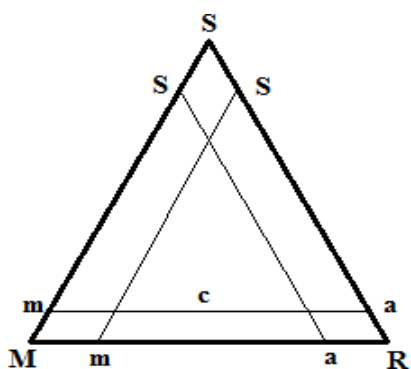
19. Центральні атоми в аніонах MnO_4^- і CrO_4^{2-} не мають валентних електронів. Укажіть переходи, що пояснюють забарвлення розчинів аніонів.

2. ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Під час розробки оптимальних умов синтезу важливим є вивчення перебігу процесів комплексоутворення у водному й водно-органічному середовищах. Знання рівноважних концентрацій та їх залежності від рН або кислотності розчину дозволяє виявити зони домінування певної форми йонів та успішно використати їх під час оптимізації умов синтезу. У цьому плані електронна спектроскопія успішно використовується під час вивчення рівноважних реакцій комплексоутворення. Вона дозволяє знайти число і склад комплексів, що утворюються в системі, розрахувати константи їх утворення, запропонувати діаграми їх розподілу, що суттєво спрощує і скорочує розробку оптимальних методів синтезу, робить їх більш простими, надійними та експресними, менш енерговитратними. На відміну від препаративних методів, методи, що розроблені після вивчення поведінки у розчині, дають можливість синтезувати речовини із задалегідь заданими властивостями.

2.1. Підходи під час вивчення комплексоутворення

Відомо, що для вивчення комплексоутворення за допомогою методу електронної спектроскопії існує певна кількість різних підходів для задавання співвідношення між вихідними компонентами під час створення системи для дослідження. Зв'язок між ними можна встановити, розглядаючи загальну графічну схему, в якій компоненти розташовують у вершинах потрібного поліедру і розглядають потрібні розрізи.



Розглянемо найпоширеніший випадок – систему з трьох компонентів у вершинах рівнобічного трикутника:

- сполука, що містить центральний атом M;
- сполука, що містить ліганд R;
- розчинник S.

На сторонах такої тернарної системи задається співвідношення між двома відповідними компонентами, зазвичай у вигляді мольних часток. У трикутнику можна робити розрізи, які переводять систему з тернарної в бінарну, що суттєво спрощує подальше дослідження. У наведеному трикутнику таких розрізів буде три, в яких вміст двох компонентів буде змінюватися від $\chi = 0$ до $\chi = 1$ (χ – мольна частка), а вміст третього буде сталим. Кожний із бінарних розрізів трикомпонентної системи має свою назву:

- **розріз m – a** відповідає серії розчинів зі сталим вмістом розчинника S і сталою сумарною концентрацією $M + R$, називається **ізомолярною серією**;
- **розріз S – a** відповідає серії розчинів зі сталим вмістом центрального атома M і називається **серією зі сталою концентрацією центрального атома**;
- **розріз S – m** відповідає серії розчинів зі сталим вмістом ліганда R і називається **серією зі сталою концентрацією ліганда**.

Серії зі сталою концентрацією одного з компонентів часто називають серією з насиченням.

Всі розрізи доповнюють один одного, їх треба використовувати в певній послідовності. Якщо про взаємодію в системі нічого не відомо, то починати треба з ізомолярної серії, яка максимально охоплює можливі співвідношення між реагуючими компонентами і допомагає виявити області існування кожного з виникаючих комплексів. Проведення досліджень в такій системі буде достатньо, якщо утворюється комплекс із співрозмірним співвідношенням компонентів ($M : R = 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2$).

Якщо співвідношення велике, то його неможливо точно встановити методом ізомолярної серії і доведеться уточнювати склад сполуки серією зі сталою концентрацією центрального атома або ліганда. Такий підхід забезпечує успішне дослідження в системах навіть із дуже великим співвідношенням компонентів, яке буває, наприклад, у випадку ізо-, змішаних ізо- або гетерополісполук.

В основі спектрофотометричних прийомів, які є різновидом електронної спектроскопії, вивчення комплексоутворення лежать два головних принципи:

1. Закон Ламберта–Бугера–Бера: з урахуванням адитивності оптична густина розчину дорівнює:

$D = \varepsilon_R[R]l + \varepsilon_m[M]l + \varepsilon_1[MR_1]l + \dots + \varepsilon_n[MR_n]l$, де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання (екстинкції); $[X]$ – рівноважна молярна концентрація комплексу в розчині; l – товщина поглинаючого шару, якою є товщина кювети, в якій проводиться зйомка спектра.

2. Закон дії мас, який застосовується до рівноваг у досліджуваних системах і є за рекомендацією IUPAC виразом константи утворення комплексу, якщо він один, або комплексів, якщо їх багато. Іноді, за потреби, це можуть бути вирази констант ступінчастої дисоціації.

2.2. Визначення складу сполуки методом ізомолярної серії

Метод було започатковано ще в 1910 р. й детально розроблено в працях А. К. Бойко (академік АН УРСР, доктор хімічних наук, професор, Заслужений діяч науки УРСР). Метод заснований на визначенні співвідношення молярних концентрацій реагентів (χ_{\max}), що відповідають максимальному виходу (максимальна оптична густина) отриманого комплексу за реакцією:

$$mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n \quad \chi = \frac{c_R}{c_M + c_R} = \frac{n}{m+n}.$$

Приклад 2.1. Визначте склад комплексу, якщо максимальна електронна густина в ізомолярній серії відповідає мольній частці $\chi_{\max} = 0,33$.

Розв'язання. Якщо склад комплексу M_mR_n , то для визначення найменших цілих чисел m і n треба вважати, що в ізомолярній серії сума мольних часток $m + n = 1,00$, тоді:

$$\chi_{\max} = n / (m + n) = n / 1 = 0,33 \text{ і } n = 0,33, \text{ а } m = 1,00 - 0,33 = 0,66.$$

Мольне співвідношення $n : m = 0,33 : 0,66 = 1 : 2$. Емпіричний склад комплексу буде відповідати формулі MR_2 .

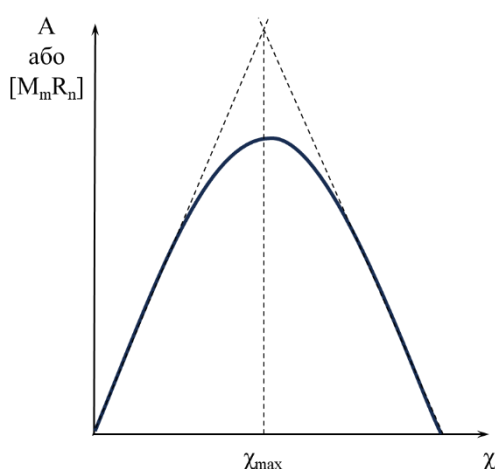


Рисунок 2.1 – Залежність оптичної густини (рівноважної концентрації комплексу) від мольної частки в ізомолярній серії

Якщо максимальне поглинання на кривій $A = f(\chi)$ ізомолярної серії нечітке (рис. 2.1), то положення екстремуму можна визначити екстраполяцією. Для цього через декілька початкових точок обох гілок кривої проводять дотичні прямі лінії, продовжуючи їх до взаємного перетину. Абсциса точки перетину й буде потрібним стехіометричним співвідношенням.

Потрібно зазначити, що існують певні умови до хімічних реакцій, які дозволяють використовувати метод ізомолярної серії:

- хімічна реакція між реагентами не ускладнюється побічними процесами (гідроліз, асоціація та ін.);
- у системі формується тільки одна сполука (комплекс), зона поглинання електромагнітного випромінювання якої не перетинається із зонами поглинання вихідних речовин;
- йонна сила розчинів повинна бути сталою, а фоновий електроліт, який її задає, не повинен поглинати електромагнітне випромінювання в зоні дослідження процесу комплексоутворення.

Визначення максимуму на кривій ізомолярної серії здебільшого ускладнюється формуванням маломіцних комплексів, комплексів із високими координаційними числами або багатоядерних сполук з дробовим стехіометричними коефіцієнтами. У таких випадках, графо-аналітичний метод (метод дотичних рис. 2.1) не спрацьовує і доводиться використовувати більш складні розрахункові методи.

Після того, як склад сполуки методом ізомолярної серії визначено, можна перейти до другої стадії, а саме розрахунку константи комплексоутворення. Останнє можна розглянути на прикладі реакції, в якій утворюється тільки один комплекс. Як вже зазначалося вище, треба вибрати таку зону довжини хвилі, за якої поглинає тільки комплекс і не поглинають вихідні речовини. У такому випадку оптична густина буде залежати виключно від концентрації координаційної сполуки.

Скористаємося для реакції $M + R \rightleftharpoons MR$ законом діючих мас $\beta = \frac{[MR]}{[M][R]}$, рівноважні концентрації для якого візьмемо із заповненої нижче таблиці.

C_M , моль/л	M	+	R	\rightleftharpoons	MR
Вихідна	C_M		C_R		0
У реакції	C_{MR}		C_{MR}		C_{MR}
Рівноважна	$C_M - C_{MR}$		$C_R - C_{MR}$		C_{MR}

Прирівняємо між собою результати дослідів, отримані з двох будь-яких точок ізомолярної серії, позначені одним або двома штрихами.

$$\frac{C'_{MR}}{(C'_R - C'_{MR})(C'_M - C'_{MR})} = \frac{C''_{MR}}{(C''_R - C''_{MR})(C''_M - C''_{MR})},$$

$$A = C \cdot \varepsilon \text{ за } l = 1.$$

Далі скористаємося виразом закону Ламберта–Бугера–Бера $A = \varepsilon l C$ і отримаємо для двох точок ізомолярної серії вирази рівноважної концентрації:

$$C'_{MR} = \frac{A'}{\varepsilon_{MR}}; C''_{MR} = \frac{A''}{\varepsilon_{MR}}; \text{ якщо } l = 1 \text{ см.}$$

Підставимо отримані вирази в закон діючих мас, тоді:

$$\frac{\frac{A'}{\varepsilon_{MR}}}{\left[C(1-x') - \frac{A'}{\varepsilon_{MR}} \right] \left[Cx' - \frac{A'}{\varepsilon_{MR}} \right]} = \frac{\frac{A''}{\varepsilon_{MR}}}{\left[C(1-x'') - \frac{A''}{\varepsilon_{MR}} \right] \left[Cx'' - \frac{A''}{\varepsilon_{MR}} \right]},$$

де враховано, що в ізомолярній серії $x = \frac{C_R}{C_R + C_M}$; $C_R + C_M = C = \text{const}$; $C_R = C_x$; $C - C_M = C_x$; $C_M = C(1 - x)$, де C_M і C_R – вихідні концентрації.

У результаті отримаємо рівняння, в якому невідомим буди тільки молярний коефіцієнт екстинкції, який можна буде розрахувати:

$$\frac{A'}{[C(1-x')\varepsilon_{MR} - A'][Cx'\varepsilon_{MR} - A']} = \frac{A''}{[C(1-x'')\varepsilon_{MR} - A''][Cx''\varepsilon_{MR} - A'']}$$

$$A'[C((1-x')\varepsilon_{MR}Cx''\varepsilon_{MR} - A''C(1-x'')\varepsilon_{MR} - A''Cx''\varepsilon_{MR} + A''^2)] = \\ = A''[C(1-x')\varepsilon_{MR} \cdot Cx'\varepsilon_{MR} - A'Cx'\varepsilon_{MR} - A'C(1-x')\varepsilon_{MR} + A'^2],$$

$$A'[C^2\varepsilon_{MR}^2x'' - C^2\varepsilon_{MR}^2x''^2 - A''C\varepsilon_{MR} + A''Cx''\varepsilon_{MR} - A''Cx''\varepsilon_{MR} + A''^2] = \\ = A''[C^2\varepsilon_{MR}^2x' - C^2\varepsilon_{MR}^2x'^2 - A'C\varepsilon_{MR} + A'Cx'\varepsilon_{MR} - A'Cx'\varepsilon_{MR} + A'^2],$$

$$A'C^2\varepsilon_{MR}^2x'' - A'C^2\varepsilon_{MR}^2x''^2 - A''A'C\varepsilon_{MR} + A'A''^2 = \\ = A''C^2\varepsilon_{MR}^2x' - A''C^2\varepsilon_{MR}^2x'^2 - A''A'C\varepsilon_{MR} + A''A'^2,$$

$$C^2\varepsilon_{MR}^2(A'x'' - A'x''^2 - A''x' + A''x'^2) = A''A'^2 - A'A''^2,$$

$$\varepsilon_{MR} = \frac{1}{C} \left[\sqrt{\frac{A''A'^2 - A'A''^2}{A'(x'' - x''^2) + A''(x'^2 - x')}} \right].$$

Щоб розрахувати константу комплексоутворення β , можна підставити значення коефіцієнту екстинкції, вихідної концентрації та оптичної густини в одне з рівнянь:

$$\beta = \frac{A'}{[C(1-x')\varepsilon_{MR} - A'][Cx'\varepsilon_{MR} - A']} = \frac{A''}{[C(1-x'')\varepsilon_{MR} - A''][Cx''\varepsilon_{MR} - A'']}$$

2.3. Визначення складу і К методом молярних відношень («метод насичення»)

Суть методу полягає у встановленні залежності значення оптичної густини A від концентрації одного з компонентів за постійної концентрації другого компонента, і навпаки.

Склад комплексу можна визначати графо-аналітично, як показано на рисунку 2.2, де 1 і 2 – криві, що може описувати реакції $M + nR \rightleftharpoons MR_n$ або $mM + R \rightleftharpoons M_mR$. Криві містять практично прямі фрагменти, екстраполяцією яких до точки їх перетину визначають мольне відношення, що відповідає стехіометрії реакцій.

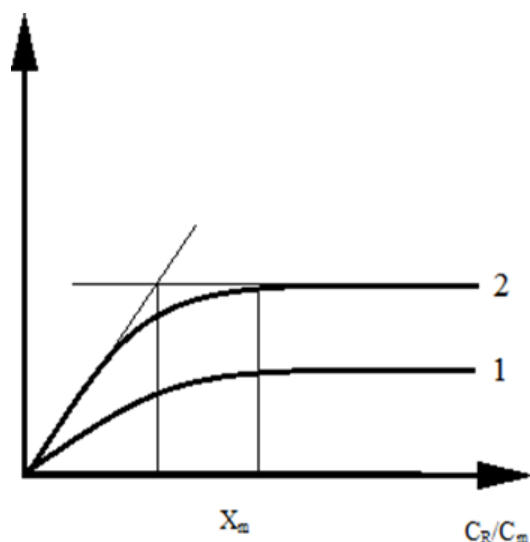


Рисунок 2.2 – Визначення складу комплексу методом насичення

Приклад 2.2. Визначте склад комплексу, якщо в точці перетину лінійних фрагментів кривої насичення мольне співвідношення $\chi = C_R/C_M = 2$.

Розв’язання. Якщо в комплексі M_mR_n $m = 1$ (найменше ціле число), то емпірична формула буде MR_2 ($\chi = C_R/C_M = \nu_R/\nu_M = 2$).

Для кривої 2, де насичення добре вироджене, точку перетину можна знайти розв’язанням системи рівнянь $A = k_{yz} \cdot \chi$ і $A = A_0$, де A_0 – оптична густина під час насичення, k_{yz} – кутовий коефіцієнт.

В умовах недостатньої насиченості задано значення $x = C_R / C_M$ і вимірювання оптичної щільності отриманих розчинів, знаходять величину кутового коефіцієнта k_{yz} :

$$k_{yz} = \frac{A_2 - A_1}{x_2 - x_1}.$$

Потім визначають оптичну щільність в умовах повної насиченості $A_{пр}$ і знаходять $x_{т.д.}$: $x_{т.д.} = \frac{A_{пр}}{k_{yz}}$.

Якщо встановлено склад комплексів M_mR_n і $\Delta A_{пр}$, то можна розрахувати значення ϵ_{MR} і K .

$$\epsilon_{MR} = \frac{n\Delta A_{пр}}{lC_R}, \text{ за } C_M = const,$$

$$C_{MR} = \frac{\Delta A}{l(\epsilon_{MR} - mC_m - n\epsilon_R)},$$

$$\beta = \frac{C_{MR}}{(C_M - mC_{MR})^m (C_R - nC_{MR})^n}.$$

А. К. Бобко показав, що для системи з маломіцним комплексом MR_n значення ϵ_{MR} і K можна розрахувати з даних вимірювань A двох розчинів за $C_M = \text{const}$.

Скористаємося для реакції $M + nR \rightleftharpoons MR_n$ законом діючих мас $\beta = \frac{[MR]}{[M][R]^n}$, рівноважні концентрації для якого візьмемо із заповненої нижче таблиці.

C_M , моль/л	M	+	nR	\rightleftharpoons	MR
Вихідна	C_M		C_R		0
У реакції	C_{MR}		nC_{MR}		C_{MR}
Рівноважна	$C_M - C_{MR}$		$C_R - nC_{MR}$		C_{MR}

За цих умов, коли $C_R \gg C_{MR}$; $C_R \approx (C_R - nC_{MR})$, константа дорівнює:

$$\beta = \frac{C_{MR}}{(C_M - C_{MR}) \cdot C_R^n}$$

$$\epsilon_{MR} = \frac{1}{l} \left[\frac{A'' [C_R^{n''} - C_R^{n'}]}{C_M \left[C_R^{n''} - \frac{A''}{A'} (C_R^{n'}) \right]} \right],$$

$$C'_{MR} = \frac{A'}{\epsilon_{MR} l} = \frac{C_M \left[C_R^{n''} - \frac{A''}{A'} C_R^{n'} \right]}{\frac{A''}{A'} [C_R^{n''} - C_R^{n'}]}.$$

Після розрахування C'_{MR} , знаходять β у реакції $M + nR \rightleftharpoons MR_n$:

$$\beta = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n} = \frac{C_{MR}}{(C_M - C_{MR})(C_R - C_{MR})^n} \approx \frac{C_{MR}}{(C_M - C_{MR})C_R^n}.$$

Аналогічним підходом можна визначити β і для комплексів іншого складу.

2.4 Ідентифікація органічних сполук

2.4.1. Електронні спектри окремих класів органічних сполук

Насичені сполуки

Вуглеводні: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\lambda < 150$.

Гетерофункціональні сполуки $R-X$, де $X - NH_2, SR, OR, OH, Cl, Br$ тощо, застосовуються для запису електронних спектрів як розчинники, що прозорі за довжин світла $\lambda > 200$ нм. Положення смуг в експериментальних спектрах деяких гетерофункціональних сполук, а також молярні коефіцієнти світлопоглинання (екстинкції) наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Положення смуг і молярні коефіцієнти світлопоглинання (екстинкції) в експериментальних спектрах деяких гетерофункціональних сполук

R-X	$\lambda_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$, нм	$\lambda_{\pi \rightarrow \sigma^*}$, нм	ϵ
CH ₃ OH	150	183	100
CH ₃ NH ₂	173	215	600
CH ₃ Cl	150	169	370
CH ₃ I	150–210	257	380

Ненасичені вуглеводні

Алкени і полієни з ізольованими подвійними зв'язками

Найпростіший представник – етилен (точкова група симетрії D_{2h}), положення смуг якого в експериментальному спектрі, а також їх віднесення наведено на рис. 2.3.

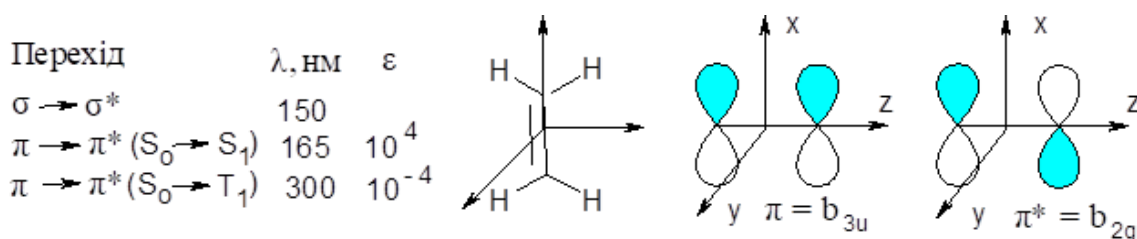


Рисунок 2.3 – Положення смуг в експериментальному спектрі етилену та їх віднесення [10]

Щоб встановити чи дозволені ці переходи, потрібно провести такі операції: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^* (S_0 \rightarrow S_1)$, $\pi \rightarrow \pi^* (S_0 \rightarrow T_1)$.

Для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів: $\Psi_1 = \sigma^2 \pi^2 = A_g$; $\Psi_2 = \sigma^2 \pi \pi^* = a_g b_{3u} b_{2g} = B_{1u}$; $M_X = B_{3u}$; $M_Y = B_{2u}$; $M_Z = B_{1u}$. Тоді: $M_{12}^X = \int A_g B_{3u} B_{1u} d\tau = 0$; $M_{12}^Y = \int A_g B_{2u} B_{1u} d\tau = 0$; $M_{12}^Z = \int A_g B_{1u} B_{1u} d\tau = 0$; $M_{12} = M_{12}^Z \neq 0$. Отже, обидва переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ дозволені за симетрією.

Для $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходів: $\Psi_1 = A_g$; $\Psi_2 = \sigma \pi^2 \sigma^* = a_g b_{1u} = B_{1u}$.

Для $\pi_2 \rightarrow \pi^*$ переходів: $\Psi_1 = A_g$; $\Psi_2 = \sigma \pi^2 \sigma^* = a_g b_{1u} = B_{1u}$ ситуація, як і у переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ і $\sigma \rightarrow \sigma^*$, перехід також дозволений.

Алкадієни і полієни з кон'югованими подвійними зв'язками

Найпростіший представник – дивініл (точкова група C_{2h}): CH₂=CH-CH=CH₂, електронні переходи якого зображені на рисунку 2.4, а положення орбіталей – на рисунку 2.5. В експериментальному спектрі дивінілу спостерігається батохромний (червоний) зсув у порівнянні з алкенами.

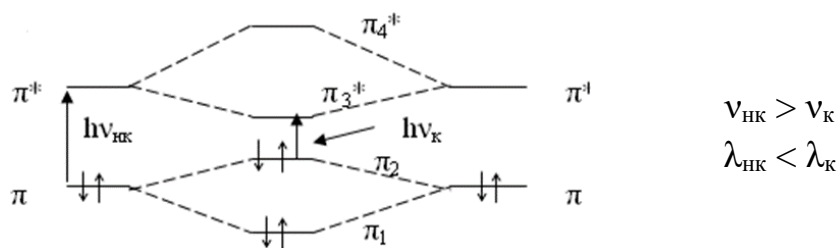


Рисунок 2.4 – Електронні переходи дивінілу [10]

Положення смуг в експериментальних спектрах деяких дієнів і полієнів, а також молярні коефіцієнти світлопоглинання (екстинкції) наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Положення смуг і молярні коефіцієнти світлопоглинання (екстинкції) в експериментальних спектрах деяких дієнів і полієнів

Сполуки	λ , нм	ϵ	*Виявляється коливальна структура спектра
транс- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	214	21 000	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	256	23 000	
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}_3^*$	310	22 400	
$\text{R}-(\text{CH}=\text{CH})_{11}-\text{R}$ (лікопін)*	504	170 000	

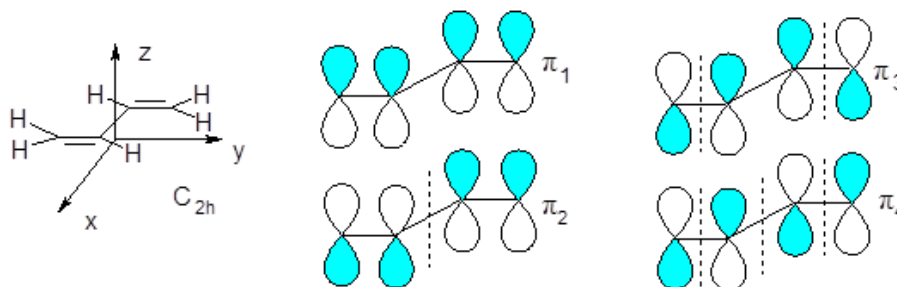


Рисунок 2.5 – Положення орбіталей у молекулі дивінілу [10]

Аналіз електронних переходів у дивінілу:

Для $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$ переходу: $\Psi_1 = \pi_2^2 \pi_2^2 = A_g$; $\Psi_2 = \pi_2^2 \pi_1 \pi_3 = a_g a_u b_g = B_u$; $M_X = B_{3u}$.
Тоді: $M_{12}^X = M_{12}^Y = \int A_g B_u B_u d\tau = \int A_g d\tau \neq 0$; Отже, перехід $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$ дозволений.

Для $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ переходу: $\Psi_2 = \pi_2^2 \pi_2 \pi_4 = a_g b_g = A_g$. Отже, перехід $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ заборонений.

Для $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ переходу: $\Psi_2 = \pi_2^2 \pi_2 \pi_3 = a_g a_u a_u = A_g$. Отже, перехід $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ заборонений.

Для $\pi_1 \rightarrow \pi_4^*$ переходу: $\Psi_2 = \pi_2^2 \pi_1 \pi_4 = a_g a_u b_g = B_u$. Отже, перехід $\pi_1 \rightarrow \pi_4^*$ дозволений.

Ароматичні сполуки

Найпростіший представник – бензол. У спектрі бензолу, що наведений на рисунку 2.6 спостерігаються три $\pi \rightarrow \pi^*$ переходи. Спектр має коливальну структуру.

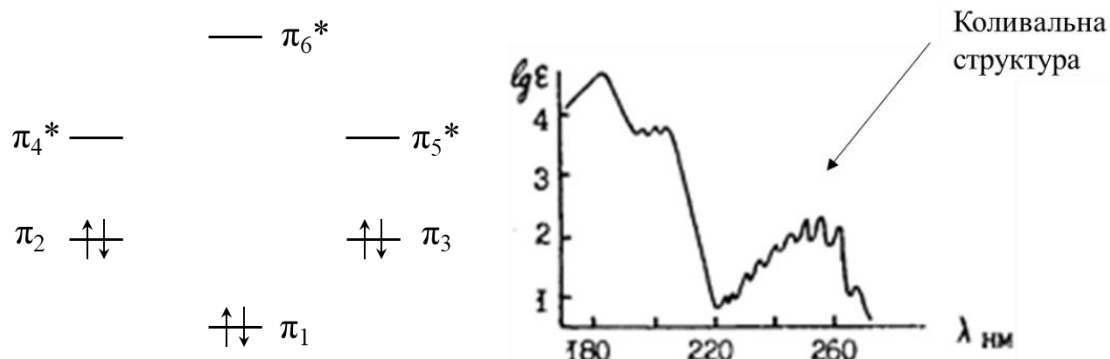


Рисунок 2.6 – Молекулярні орбіталі та електронний спектр бензолу [10]

Алкільні, N^+R_3 та подібні замісники, що не вступають в кон'югацію з бензольним ядром, не спричиняють зсуви. Батохромний і гіперхромний зсуви зумовлюються збільшенням ланцюга кон'югації за рахунок:

- замісників $-NH_2$, $-OH$, $-C=O$, $-NO_2$ тощо;
- збільшення числа кілець у поліядерних ароматичних сполуках.

Карбонільні сполуки

Карбонільні сполуки так, як і алкени мають хромофорну групу. У спектрі карбонільних сполук спостерігається декілька смуг поглинання, положення яких наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Положення смуг і молярні коефіцієнти світлопоглинання (екстинкції) в експериментальних спектрах деяких карбонільних сполук [10]

X та Y – алкіл чи H	Спектр		
	Переходи	λ , нм	ϵ
	$n_p \rightarrow \pi^*$	270–290	$\sim 10^3$
	$n_p \rightarrow \sigma^*$	170–200	$\sim 10^4$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	150–170	$\sim 10^5$
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<150	

Природа X і Y на спектр впливає мало, тому сполуки із групою $C=O$ зараховують до точкової групи C_{2v} .

—	σ^*	$\sigma = \sigma^* = n_{sp2} = a_1; \quad \pi = \pi^* = b_1; \quad n_p = b_2; \quad M_X = B_1; \quad M_Y = B_2;$
—	π^*	$M_Z = A_1.$
$\uparrow\downarrow$	n_p	$\Psi_1 = \sigma^2 n_{sp2}^2 \pi^2 n_p^2 = a_1^2 b_1^2 b_2^2 = A_1.$
$\uparrow\downarrow$	π	Для $n_p \rightarrow \pi^*$ переходу $\Psi_2 = n_p \pi^* = b_1 b_2 = A_2.$ Тоді: $M_{12}^X = \int A_1 B_1 A_2 d\tau = \int B_2 d\tau = 0;$
$\uparrow\downarrow$	n_{sp2}	$M_{12}^Y = \int A_1 B_1 A_2 d\tau = \int B_1 d\tau = 0;$ $M_{12}^Z = \int A_1 A_1 A_2 d\tau = \int A_2 d\tau = 0;$
$\uparrow\downarrow$	σ	Отже, перехід заборонений за локальною симетрією. Для $n_p \rightarrow \sigma^*$ переходу $\Psi_2 = n_p \sigma^* = b_2 a_1 = B_2, \quad M_{12}^Y \neq 0.$ Отже, перехід дозволений.

Для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу $\Psi_2 = \pi \pi^* = b_1^2 = A_1, \quad M_{12}^Z \neq 0.$ Отже, перехід дозволений.

Для $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходу $\Psi_2 = \sigma \sigma^* = a_1^2 = A_1, \quad M_{12}^Z \neq 0.$ Отже, перехід дозволений.

Кон'югація $X-C=O \rightarrow {}^+X=C-O^-$ дає гіпсохромний зсув для $n_p \rightarrow \pi^*$ переходу, тому він не спостерігається для естерів карбонових кислот і амідів. Збільшення ланцюга кон'югованих зв'язків ($C=C-C=O$) призводить до батохромного зсуву смуг, як для $n_p \rightarrow \pi^*$, так і для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів.

Для сполук, що мають декілька хроморних чи ауксохромних груп, розрахунок довжини хвилі максимального поглинання розраховується за емпіричною формулою: $\lambda_{max} = \lambda_0 + \sum \Delta\lambda_i.$

2.4.2. Застосування електронної спектроскопії для ідентифікації органічних сполук

Можливості УФ спектроскопії під час встановлення структури сполук достатньо обмежені. Цей метод дає змогу встановити наявність кон'югованих зв'язків – бензенового кільця ($\lambda = 260$ нм, смуга має коливальну структуру), карбонільної групи (заборонений $n_p \rightarrow \pi^*$ перехід за умови 280 нм у некон'югованих кетонах і альдегідах та $\epsilon \sim 10-100$). Експериментальна ідентифікація смуг можлива за їхніми зсувами під час зміни полярності середовища і його здатності до утворення водневих зв'язків. Існує 4 типи зсувів: з підвищенням ϵ ($\epsilon \uparrow$) – гіперхромний; зі зниженням ϵ ($\epsilon \downarrow$) – гіпохромний; зі збільшенням λ ($\lambda \uparrow$) – батохромний чи червоний; зі зниженням λ ($\lambda \downarrow$) – гіпсохромний чи синій.

Синій зсув виникає для карбонільних сполук під час переходу від неполярного середовища (газової фази) до води чи спирту (більш полярне середовище), здатних утворювати з карбонільною групою водневі зв'язки, які є причиною зсуву. Виникнення синього зсуву, що спостерігається для переходів $n_p \rightarrow \pi^*$ і $n_p \rightarrow \sigma^*$, можна зрозуміти, виходячи з діаграми енергії, що зображена на рис. 2.7.

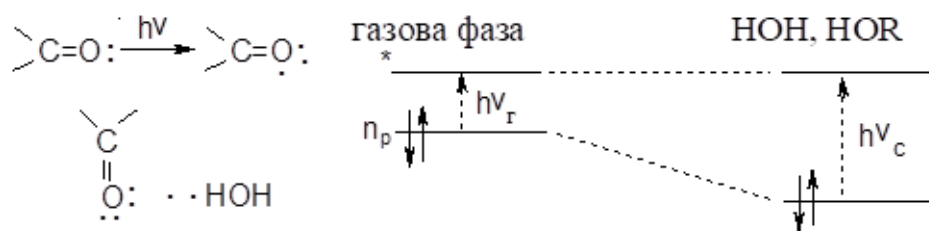


Рисунок 2.7 – Діаграма енергії для переходів у газовому і сольватуючому середовищі карбонільних сполук [10]

Під час такого електронного переходу водневий зв'язок розривається. Енергія π^* -орбіталі залишається на одному рівні в обох середовищах. Утворення водневого зв'язку з n_p -орбітальною стабілізує молекулу, тобто знижує її енергію, тому в сольватуючому середовищі $\nu_c > \nu_\gamma$, а $\lambda_\gamma > \lambda_c$. Отже, під час переходу від несольватуючого (газового) середовища до сольватуючого, довжина хвилі випромінювання, що поглинається, зменшується й виникає гіпсохромний чи синій зсув.

Червоний зсув буває в алкенів під час переходу від неполярної газової фази (діелектрична проникність $\epsilon = 1$) до полярної фази (для води $\epsilon = 81$). У такому разі відбувається $\pi \rightarrow \pi^*$ перехід, у результаті якого утворюється більш полярний збуджений стан, який у полярному середовищі сольватується краще, ніж у вихідному стані. Як видно з діаграми, що зображена на рис. 2.7, збуджений стан краще сольватується полярним розчинником, ніж вихідний, тому $\nu_c < \nu_\gamma$, а $\lambda_\gamma < \lambda_c$. Іншими словами, під час переходу від несольватуючого середовища до сольватуючого довжина хвилі випромінювання збільшується, тобто виникає батохромний чи червоний зсув.

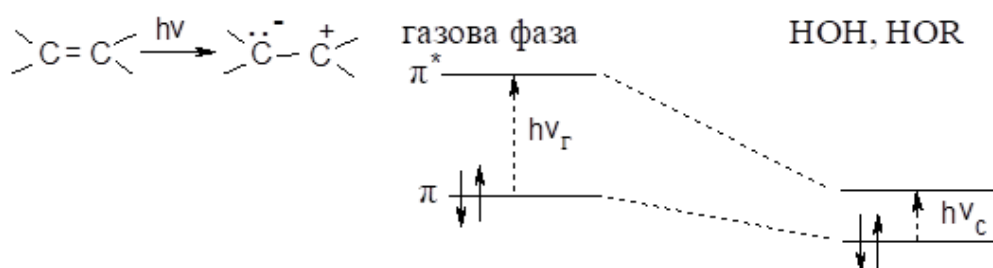


Рисунок 2.8 – Діаграма енергії для переходів у газовому і сольватуючому середовищі алкенів [10]

Під час проведення кількісного аналізу, як і для неорганічних сполук, виконується закон Ламберта–Бугера–Бера $\lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = D = \epsilon l c$, де I_0, I – інтенсивність випромінювання, що входить і виходить з поглинаючого шару речовини; D – оптична густина; ϵ – молярний коефіцієнт поглинання; l і c – товщина шару

досліджуваної речовини та її молярна концентрація в розчині. Аналіз суміші для n компонентів – розв’язок n рівнянь, за умови n -ої кількості довжин хвиль: $D_{\lambda_i} = \sum \varepsilon_{\lambda_i}^k \cdot c_k$, де $\varepsilon_{\lambda_i}^k$ і c_k – молярний коефіцієнт поглинання за λ_i та концентрація k -ї речовини. Індокси i та k змінюються від 1 до n .

Під час проведення кінетичних досліджень обчислення константи швидкості можна виконати за такою формулою:

$$k^1 = \left(\frac{2,303}{t} \right) \lg \left[\frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D_t} \right],$$

де k^1 – константа швидкості 1-го порядку; D_0 , D_t , D_{∞} – оптична густина у початковий момент реакції, у момент часу t та за нескінченного часу.

Під час визначення основності (кислотності) органічних сполук вимірювання проводять за чотирьох значень рН. Розрахунки ведуть за формулою:

$$pK_A = pH - \lg \left[\frac{\frac{D}{lC} - \varepsilon_{BH}}{\varepsilon_B - \frac{D}{lC}} \right].$$

За рН = 1 і 2 визначають ε_{BH} , тому що $[BH^+] \gg [B]$, а $[BH^+] = c$; за умови рН = 11 і 12 визначають ε_B , тому що $[B] \gg [BH^+]$, а $[B] = c$.

Можливості методу: доказ наявності кон’югованих сполучених дієнових, полієнових та ароматичних систем, карбонільної групи (кетони, альдегіди).

Обмеження методу: відсутність смуг в УФ (200–400 нм) та видимій (400–800 нм) областях для багатьох насичених і ненасичених (некон’югованих) структур і, як наслідок, незначні можливості під час розв’язання структурно-аналітичних задач, сильний вплив природи розчинника на електронний спектр, невиконання закону Ламберта–Бугера–Бера, фотохімічна ізомеризація у процесі вимірювань (наприклад, цис-транс ізомеризація полієнових систем).

2.4.3. Розв’язок структурних задач

Як вже було зазначено, метод УФ-спектроскопії дозволяє встановити наявність кон’югованих зв’язків, бензенового циклу (смуга з довжиною хвилі 254 нм має коливальну структуру), карбонільної групи (заборонений перехід $n_p \rightarrow \pi^*$ перехід за умови 280 нм в некон’югованих кетонах та альдегідах з $\varepsilon \sim 10$ –100). На етапі синтезу структури молекули метод УФ-спектроскопії має менше значення, ніж ЯМР, однак у деяких випадках за адитивними схемами можна розраховувати λ_{\max} для кон’югової системи і так перевірити доречність конструювання молекулярної структури.

Прилад 2.3. Вкажіть тип переходів для смуг поглинання сполуки $(CH_3)_2C=CH-CO-CH=C(CH_3)_2$ за $\lambda_{\max} = 380$ та 260 нм, якщо відомо, що $D_{380} = 0,80$ ($l = 1$ см, $C = 0,01$ моль/л) та $D_{260} = 0,24$ ($l = 0,01$ см, $C = 0,001$ моль/л).

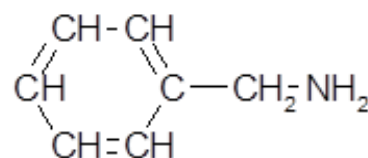
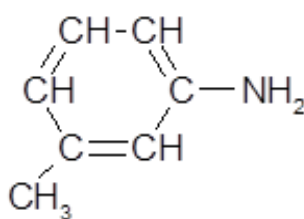
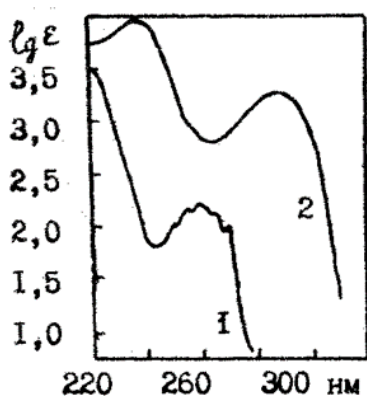
Розв'язання. Для віднесення смуги поглинання до відповідного переходу треба знати інтенсивності смуг поглинання. Якщо використати закон Ламберта–Бугера–Бера, то отримаємо таблицю:

λ , нм	ϵ	Заборона	Перехід
380	80	ϵ	$n_p \rightarrow \pi^*$
260	24 000	немає	$\pi \rightarrow \pi^*$

--- σ^* Молекулярні орбіталі, що наявні в молекулі кетону, наведені в таблиці. Найбільш довгохвильовим має бути $n_p \rightarrow \pi^*$ перехід ($\lambda_{\text{max}} = 380$ нм), який заборонений локальною симетрією. Довжина хвилі цього переходу більша, ніж в некон'югованому кетоні (280 нм), оскільки кон'югація призводить до червоного (батохромного) зсуву. Менш довгохвильовими можуть бути $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n_p \rightarrow \sigma^*$ переходи, останній із яких спостерігається за 185 нм. Енергії n_p і σ^* орбіталей не змінюються під час кон'югації. Тому для $n_p \rightarrow \sigma^*$ переходу червоний зсув не реалізується.

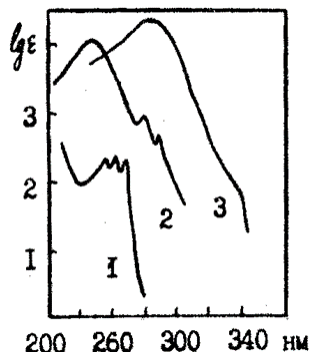
Дозволений перехід спостерігається за 260 нм (червоний зсув порівняно з 165 нм для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в некон'югованій системі), внаслідок чого його треба приписати $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу.

Приклад 2.4. Вкажіть криві поглинання м-толуїдину та бензиламіну, серед наведених на рисунку спектрів.



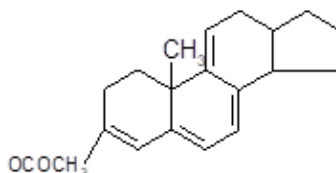
Розв'язання. У толуїдині наявна кон'югація аміногрупи з циклом, що спричиняє червоний зсув, якому відповідає спектр 2. Спектр 1 дуже схожий на спектр бензену, може належати лише бензиламіну, для якого вказана кон'югація неможлива.

Приклад 2.5. На рисунку наведені спектри: пропенілбензену $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ (**A**), алілбензену $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ (**Б**), 1-фенілпентадієну-1,3 $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH_3$ (**В**). Зробіть віднесення кривих поглинання до кожної із вказаних сполук.

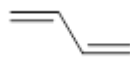
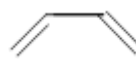


Розв'язання. Спектр 1 схожий на спектр бензену, тому він може належати лише алілбензену **Б**. У пропенілбензені **A** ланцюг кон'югації на один зв'язок довший, тоді як у сполуці **В**, ланцюг кон'югації довший на два зв'язки. Відомо, що кожне подовження ланцюга спричинює червоний зсув. За цією ознакою крива 3 належить сполуці **В**, а крива 2 – сполуці **A**.

Приклад 2.6. Обчисліть довжину хвилі максимуму смуги поглинання сполуки, користуючись даними таблиці.



Обчислення λ_{max} для дієнів та полієнів за формулою $\lambda_{max} = \lambda_0 + \sum \Delta\lambda_i$.

 (s-транс), $\lambda_0 = 214$ нм
  (s-цис), $\lambda_0 = 253$ нм

Замісник	$\Delta\lambda_i$ (нм), заміщення		Замісник	$\Delta\lambda_i$ (нм), заміщення	
	некінцеве	кінцеве		некінцеве	кінцеве
Br, Cl	5	10	зв'язок C=C, що подовжує ланцюг кон'югації	–	30
O–CO–CH ₃	0	0			
O–алкіл	0	25			
S–алкіл	–	30	кінцеве цис-алкільне заміщення	–	5
N(алкіл) ₂	–	60			
алкіл чи циклічний залишок	5	5	Наявність екзоциклічного зв'язку	5	5

Розв'язання. Для розв'язку можна скористатись правилами Вудворда: внесок двох допоміжних подвійних зв'язків складає $2 \cdot 30$, групи $\text{CH}_3\text{COO} - 0$, п'яти алкільних залишків $- 5 \cdot 5$, трьох екзоциклічних зв'язків $- 3 \cdot 5$, двох кінцевих цис-алкільних заміщень $- 2 \cdot 5$. Разом: $\lambda = 253 + 2 \cdot 30 + 5 \cdot 5 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 363$ нм, тоді як $\lambda_{\text{експ}} = 356$ нм.

– **Основні підходи під час вивчення комплексоутворення:**

1. Метод ізомолярної серії.

2. Метод молярних відношень («метод насичення»): серія зі сталою концентрацією центрального атома і зі сталою концентрацією ліганда.

– **Принципи, що є підґрунтям прийомів вивчення комплексоутворення:**

1. Закон Ламберта–Бугера–Бера:

$$D = \varepsilon_R[R]l + \varepsilon_m[M]l + \varepsilon_1[MR_1]l + \dots + \varepsilon_n[MR_n]l,$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання (екстинкції);

$[X]$ – рівноважна молярна концентрація комплексу в розчині;

l – товщина поглинаючого шару.

2. Закон дії мас

– **Ідентифікація органічних сполук методом електронної спектроскопії:**

Можливості: доказ наявності кон'югованих сполучених дієнових, полієнових та ароматичних систем, карбонільної групи.

Обмеження: відсутність смуг в УФ та видимій областях для багатьох насичених і ненасичених (некон'югованих) структур і, як наслідок, незначні можливості під час розв'язання структурно-аналітичних задач, сильний вплив природи розчинника на електронний спектр, фотохімічна ізомеризація в процесі вимірювань.

Завдання для самостійного опрацювання

1. Опишіть можливості електронної спектроскопії під час дослідження комплексоутворення.

2. Поясніть принцип побудови ізомолярної серії. Яке співвідношення компонентів у системі вона описує?

3. Поясніть суть закону Ламберта–Бугера–Бера та його практичне застосування в електронній спектроскопії спектrophотометрії.

4. Поясніть поняття «батохромного» та «гіпсохромного» зсувів у спектрах. У яких випадках вони виникають?

5. Укажіть дозволені та заборонені електронні переходи в молекулі бензолу. Який тип спектральних смуг спостерігається?

6. Опишіть умови коректного застосування методу ізомолярної серії?

7. Укажіть відмінність між методом ізомолярної серії та методом молярних відношень.

8. В ізомолярній серії максимум оптичної густини досягається за умови, що $\chi_{\max} = 0,25$. Визначте емпіричну формулу комплексу M_mR_n .

9. За графіком залежності $A = f(\chi)$ встановлено, що дотичні кривої перетинаються за $\chi = 0,6$. Визначте співвідношення ліганда до металу в комплексі.

10. Розрахуйте молярний коефіцієнт екстинкції, якщо $A = 0,65$, $C = 0,01$ моль/л, $l = 1$ см.

11. За умови проведення спектрофотометричного аналізу кетону у гексані $\lambda_{\max} = 280$ нм, а у воді $\lambda_{\max} = 265$ нм. Який тип спектрального зсуву спостерігається? Поясніть причину.

3. СПЕКТРОСКОПІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

Електронні спектри будь-яких сполук виникають у випадку, коли здійснюються електронні переходи між рівнями з різною енергією. Такими рівнями можуть виступати атомні орбіталі, молекулярні орбіталі, терми. У випадку простих молекул, які були розглянуті у попередніх розділах, такі переходи відбувалися між молекулярними орбіталями. Практично завжди молекулярні орбіталі за енергією розташовані у зазначеній послідовності: $\sigma > \pi > n > \pi^* > \sigma^*$, де σ – зв'язуюча орбіталь; σ^* – антизв'язуюча орбіталь; π – зв'язуюча орбіталь; π^* – антизв'язуюча орбіталь; n – незв'язуюча орбіталь з неподіленою парою електронів. У систематизації Каша такими переходами можуть бути: $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$, які залежно від симетрії молекули (відповідна точкова група) бувають як дозволеними, так і забороненими, а в спектрі можуть мати високу або низьку інтенсивність.

У випадку складніших за будовою координаційних сполук походження електронних спектрів також пов'язане з хімічним зв'язком, проте його розгляд обов'язково має враховувати ще й міжелектронні відштовхування, які ігнорувалися у простих молекул. Уперше вплив міжелектронного відштовхування було виявлено у спектрах атомів у газовій фазі, а потім з'ясувалося, що основні моменти його можна перенести і на розгляд спектрів комплексів d- і f-металів, зокрема й у розчинах. На відміну від атомів, у спектрах комплексів, крім міжелектронного відштовхування, потрібно обов'язково розглядати взаємодію між центральним атомом (йоном) та лігандами у теорії молекулярних орбіталей (МО), або в більш простій теорії кристалічного поля (ТКП). Отже, якщо розглядати тільки d-d переходи, ТКП достатньо для розшифровки електронних спектрів, а під час розгляду переходів із переносом заряду потрібно залучити до розгляду молекулярні орбіталі лігандів. Тому теорію кристалічного поля має сенс розглянути, бо вона дуже популярна в спектроскопії і дозволяє описати розщеплення орбіталей на основі теорії груп без розв'язання рівняння Шредінгера й переходів в спектрах.

3.1. Будова координаційних сполук у методі ТКП

Для використання в електронній спектроскопії потрібно розглянути тільки ті основні положення теорії кристалічного поля, які дозволять охарактеризувати d-d електронні переходи.

3.1.1. Основні положення теорії кристалічного поля

Основні положення теорії кристалічного поля були розроблені ще в 1929 р. Гансом Альбрехтом Бете (нім. Hans Albrecht Bethe; німецько-американський фізик-теоретик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1967 р.):

- ліганди розглядаються як одиничні безрозмірні точкові заряди або диполі, які створюють навколо центрального атома (йона) електростатичне поле;
- електростатичне поле повторює форму поліедра, який утворюють ліганди навколо центрального атома;
- електрони на орбіталях центрального атома взаємодіють з лігандами, що забезпечує стабільність комплексу, а 10 % від енергії цієї взаємодії є специфічними, тому що враховують різний ступінь взаємодії (відштовхування) електронів на різних за симетрією d-орбіталях з електростатичним полем лігандів;
- специфічна взаємодія проявляється як **ефект Штарка**: розщеплення вироджених атомних орбіталей центрального атома під дією електростатичного поля лігандів;
- електрони орбіталей, що розташовані вздовж зв'язків, центральний атом–ліганд відштовхуються електростатичним полем лігандів сильніше й отримують від поля більшу енергію порівняно з орбіталями, що розташовані між зв'язками центральний атом–ліганд;
- характер розщеплення орбіталей центрального атома залежить від симетрії електростатичного поля лігандів, типу орбіталей, координаційного числа й заряду центрального атома, заряду або дипольного моменту лігандів;
- величину розщеплення характеризують **параметром розщеплення**: енергетична відстань між розщепленими орбіталями (Δ);
- розщеплення задають відносно лінії нульової енергії, якою вважають додаткову енергію нерозщеплених орбіталей, яку б вони отримали в сферичному або ікосаедричному полі;
- орбіталі, які внаслідок розщеплення будуть нижче за лінію нульової енергії, стабілізують систему сильніше за нерозщеплені орбіталі на нульовій лінії, а ті, що знаходяться вище, сильніше дестабілізують: **загальна енергія зайнятих розщеплених орбіталей щодо енергії орбіталей на нульовій лінії називається енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) або енергією стабілізації полем лігандів (ЕСПЛ)** у методі МО;
- якщо ліганди утворюють сильне поле, то параметр розщеплення більший за енергію спарювання електронів ($\Delta > P$), і заповнення розщеплених орбіталей відбувається за принципом мінімальних енергій (спочатку повністю ті, що нижче нульової лінії, а потім ті, що вище);
- якщо ліганди утворюють слабке поле, то параметр розщеплення менший за енергію спарювання електронів ($\Delta < P$), і заповнення розщеплених орбіталей відбувається за правилом Хунда (спочатку по одному електрону всі розщеплені, а потім всі розщеплені по другому електрону);

– ліганди за здатністю утворювати поля розташовані в *спектрохімічний ряд Фаянса–Цутіда*: $I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- \approx NO_3^- \approx SCN^- \approx N_3^- < (C_2H_5O)_2PS_2 < F^- < (NH_2)CO < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < NC^- < (CH_3)CN < NH_2CH_2CO_2^- < p < NH_3 \approx C_2H_5N < en \approx SO_3^{2-} < bipy < NH_2OH < phen < NO_2^- < PPh_3 < H^- < CH_3^- < CN^- < CO$, у якому зростає параметр Δ ;

– за здатністю збільшити параметр Δ центральні атоми (йони) розташовані в *ряд Йоргенсена*: $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$, у якому зростає параметр Δ ;

– розщеплені орбіталі позначають символами Малікена: символи **a** і **b** вказують на вироджені орбіталі, які є симетричними або асиметричними щодо головної осі відповідно; символ **e** – двічі, а символ **t** – тричі вироджені орбіталі; якщо молекула має центр симетрії, то нижній індекс **g** вказує на симетрію, а індекс **u** на асиметрію щодо цього центру; цифра **1** у нижньому індексі вказує на симетрію, а цифра **2** на асиметрію відносно головної вісі молекули; верхні індекси ' і '' вказують на симетрію або асиметрію щодо горизонтальної площини симетрії σ_h ;

– якщо число неспарених електронів на розщеплених орбіталях зберігається таким, як у центрального атома, то **комплекс високоспіновий**, а якщо число неспарених електронів на розщеплених орбіталях менше ніж у центрального атома, то **комплекс низькоспіновий**.

На характер розщеплення орбіталей впливає розмір та заряд центрального атома, донорні та акцепторні властивості лігандів, симетрія електростатичного поля лігандів. Серед перерахованих чинників симетрію електростатичного поля лігандів варто враховувати в першу чергу. Енергію та тип (симетрію) орбіталей, що утворюються в результаті розщеплення, можна отримати квантово-хімічними розрахунками з використанням хвильових функцій орбіталей у рівнянні Шредінгера. Для координаційних сполук такі розрахунки доволі складні, проте достатньо надійну інформацію можна отримати й без них, а за допомогою теорії груп, враховуючи що поліедри лігандів, а значить і їхнє електростатичне поле має певну симетрію, й належить до певної точкової групи. Для правильного октаедру – це точкова група O_h (табл. 3.1).

Отже, симетрія орбіталей у такому полі буде відповідати якомусь незвідному представленню з таблиці характеристик цієї точкової групи. Якщо орбіталі наведеного типу мають у точковій групі однакову симетрію, то їх розщеплення під дією електростатичного поля лігандів цієї симетрії відбуватися не буде. Якщо ж орбіталі такого типу мають у точковій групі різну симетрію, то їх розщеплення під дією електростатичного поля лігандів буде відбуватися. У випадку октаедричного комплексу – це орбіталі s, p, d.

Таблиця 3.1 – Таблиця характерів точкової групи O_h [7]

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Базисні ф-ції
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	

Так усі три p-орбіталі у точковій групі O_h , яка відповідає октаедричному полю лігандів, згідно з таблицею 3.1 мають симетрію t_{1u} (базисні функції x, y, z) і розщеплюватися в октаедричному полі не будуть. Такого ж висновку можна дійти, якщо розглянути орієнтацію p-орбіталей щодо положення лігандів у просторі. Три p-орбіталі у просторі розташовані вздовж декартових осей координат під кутом 90° . Між лігандами в октаедрі кути 90° і 180° , отже і вони розташовані на декартових осях координат. У такому випадку між лігандами октаедричного поля і p-орбіталями відстань однакова, вони отримують від поля однакову енергію й розщеплюватися не будуть.

Для координаційних сполук, у першу чергу, треба розглянути розщеплення d-орбіталей у електростатичному полі лігандів, тому що валентні електрони центрального атома розташовані саме на цих орбіталях, а електронні переходи між розщепленими d-орбіталями будуть причиною появи смуг в електронному спектрі. Як вже було показано вище, характер такого розщеплення сильно залежить від симетрії кристалічного поля, яке повторює форму поліедра навколо центрального атома, а найхарактернішим поліедром комплексів є октаедр.

Приклад 3.1. Проаналізуйте розщеплення d-орбіталей в октаедричному полі лігандів.

Розв'язання. В електростатичному полі лігандів d-орбіталі отримують деяку сумарну енергію, яка буде рівною мірою розподілена між ними так, як це було б у сферичному полі. В октаедричному полі лігандів, на відміну від сферичного, d-орбіталі стануть не еквівалентними, і залежно від їх розташування, отримують від поля різну енергію. У таблиці характерів точкової групи октаедра O_h d-орбіталям відповідають різні незвідні представлення (симетрії): орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} мають симетрію e_g , а d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} мають симетрію t_{2g} . Так в октаедричному полі лігандів відбувається розщеплення d-орбіталей на два підрівня: 2 орбіталі e_g , які будуть мати енергію вищу за нерозщеплені орбіталі, й три орбіталі t_{2g} , які будуть мати енергію нижчу за нерозщеплені орбіталі.

Аналогічний результат можна отримати, якщо розглянути розташування $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} орбіталей у просторі. Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} розташовані вздовж декартових осей координат, їхня відстань від лігандів, які також на осях, незначна (рис. 3.1).

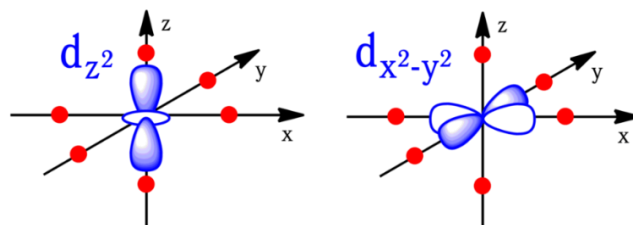


Рисунок 3.1 – Розташування орбіталей $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} у просторі [11]

Орбіталі d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} розташовані між декартовими осями координат на бісектрисах декартового кута (рис. 3.2), їхня відстань від лігандів, які на осях, більша ніж у $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} орбіталей.

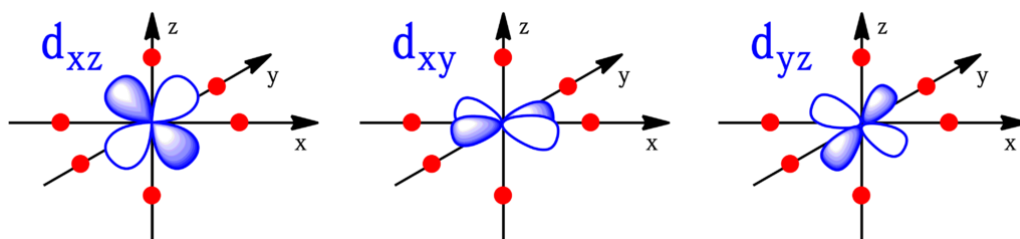


Рисунок 3.2 – Розташування орбіталей d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} у просторі [11]

Отже, внаслідок відштовхування орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} отримають від електростатичного поля лігандів більше енергії за d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} , у підсумку відбувається розщеплення d-рівня на два підрівня: один із більшою енергією $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} (e_g або ϵ), інший з меншою – d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} (t_{2g} або γ).

Якщо вважати, що сумарна енергія під час цього залишиться такою ж, яка була б у сферичному полі та обрати її за нульову (нульова лінія), то в результаті розподілу дві орбіталі, що лежать на осях, будуть мати енергію на 1/4 (25 %) більшу, а три орбіталі, що лежать між осями, на 1/6 (16,67 %) меншу, ніж у сферичному полі. У підсумку не буде порушуватися закон збереження енергії ($2 \cdot 25 - 3 \cdot 16,67 = 0$).

Приклад 3.2. Встановіть на скільки відсотків треба змінити щодо нульової (E_d) лінії енергії t_{2g} ($E_{t_{2g}}$) і e_g (E_{e_g}) орбіталі, щоб в октаедричному комплексі виконувався закон збереження енергії (параметр розщеплення Δ_o).

Розв'язання. Якщо параметр розщеплення Δ_o , то $E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_o$. Для того, щоб виконувався закон збереження енергії, треба для п'яти d-орбіталей мати

$5E_d = 2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}}$. Сумісний розв'язок цих двох рівнянь дозволяє встановити різницю між E_d та E_{e_g} або $E_{t_{2g}}$ підрівнями (рис. 3.3):

- $E_{e_g} - E_d = 3/5\Delta_O$ (E_{e_g} на 60 % Δ_O вища за E_d);
- $E_{t_{2g}} - E_d = 2/5\Delta_O$ ($E_{t_{2g}}$ на 40 % Δ_O нижча за E_d).

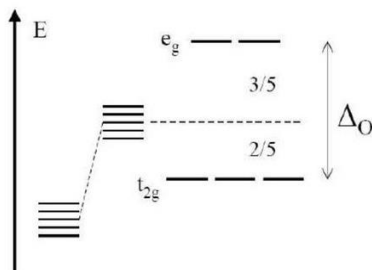


Рисунок 3.3 – Розщеплення d-орбіталей [11]

За кількістю відомих комплексів на другому місці після октаедричних будуть тетраедричні комплекси. У тетраедричних комплексах ліганди навколо центрального атома розташовані у вершинах тетраедра, у якого валентні кути становлять $109,5^\circ$. Тому ліганди у тетраедричних комплексах розташовані не на осях, як у октаедра, а між осями в декартовій системі координат. У такому випадку електрони трьох орбіталей, які розташовані між осями (d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} , або t_2 , або γ), відштовхуються полем сильніше, отримують більшу енергію від електростатичного поля лігандів, а ті дві, які розташовані на осях ($d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} , або e , або ϵ), – меншу порівняно з енергією у сферичному полі лігандів. Тобто розташування двічі та тричі вироджених розщеплених орбіталей у тетраедрі зворотне, ніж в октаедрі (рис. 3.4), а параметр розщеплення Δ_T менший за Δ_O і зв'язаний із ним рівнянням: $\Delta_T \approx 4/9\Delta_O$.

Якщо вважати, що сумарна енергія під час цього залишиться такою ж, яка була б у сферичному полі та вибрати її за нульову (нульова лінія), то в результаті розподілу дві орбіталі, що лежать на осях, будуть мати енергію на $1/4$ (25 %) меншу, а три орбіталі, що лежать між осями, на $1/6$ (16,67 %) більшу, ніж у сферичному полі. У підсумку такого розподілу не буде порушуватися закон збереження енергії ($2 \cdot 25 - 3 \cdot 16,67 = 0$).

Якщо враховувати те, що в тетраедричному полі лігандів розщеплені орбіталі будуть, як і в октаедрі, двічі та тричі виродженими, то можна побачити, під час аналізу симетрію (незвідні представлення) п'яти d-орбіталей у точковій групі T_d (табл. 3.2).

Під час цього треба враховувати відсутність центру інверсії (симетрії) в таблиці характеристик точкової групи T_d тетраедра (табл. 3.2). Аналіз свідчить про те, що незвідним представленням тричі вироджених орбіталей d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} , буде t_2 , а двічі вироджених $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} буде e , у яких відсутній нижній індекс g (симетричність щодо центру інверсії).

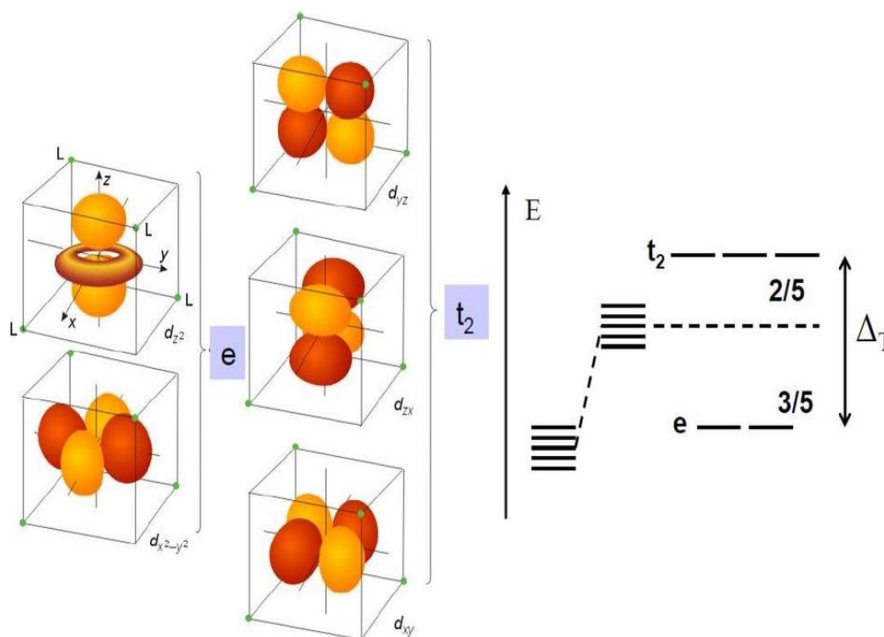


Рисунок 3.4 – d-орбіталі та їхнє розщеплення в тетраедричному полі лігандів [11]

Таблиця 3.2 – Таблиця характеристик точкової групи T_d [7]

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

Аналогічно можна проаналізувати вплив симетрії координаційного оточення на характер розщеплення d-орбіталей в електростатичному полі лігандів і у випадку інших поліедрів. Зі зменшенням симетрії останніх відбувається подальше розщеплення двічі (e) та тричі (t) вироджених підрівнів з утворенням невироджених a та b підрівнів. Якісна схема розщеплення d-орбіталей у полях різної симетрії, що призводить до утворення різних за енергією орбіталей (термів), залежить від складу комплексу та наявності у нього відповідного набору елементів симетрії, до яких належить E – тотожне перетворення, і – центр інверсії, C_n – поворотні осі, σ – площини симетрії, S_n – дзеркально-поворотні осі, сукупність яких задає точкову групу симетрії (T_d , O_h , D_{4d} та ін.).

Отже, схема розщеплення для найхарактерніших координаційних поліедрів, які утворюються під час викривлення октаедру та кубу (тетраедру), як найпоширеніших серед відомих комплексів, у такому випадку показує, що під час зниження симетрії кристалічного поля відбувається зняття виродження і поступове розщеплення t_{2g} і e_g рівнів:

- під час тетрагонального викривлення, яке являє собою розтягування або стиснення правильного поліедра (октаедра) в напрямі осі четвертого порядку C_4 , з'являються два не вироджених підрівні **a** і **b** та двічі вироджений рівень **e**;
- під час діагонального викривлення, яке являє собою розтягування або стиснення правильного поліедра (октаедра) в напрямі осі другого порядку C_2 , відбудеться додаткове розщеплення, ще й двічі виродженого підрівня **e** на не вироджених підрівні **a** і **b**;
- розщеплення d-орбіталей у полях кубічної та викривленої кубічної симетрії наведено на рис. 3.5;
- під час тетрагонального викривлення зі збереженням центру симетрії вона знижується до D_{4h} , спочатку утворюється транс-квадратна біпіраміда, а під час максимального тетрагонального викривлення утворюється квадрат, характерний особливо для конфігурації d^8 .

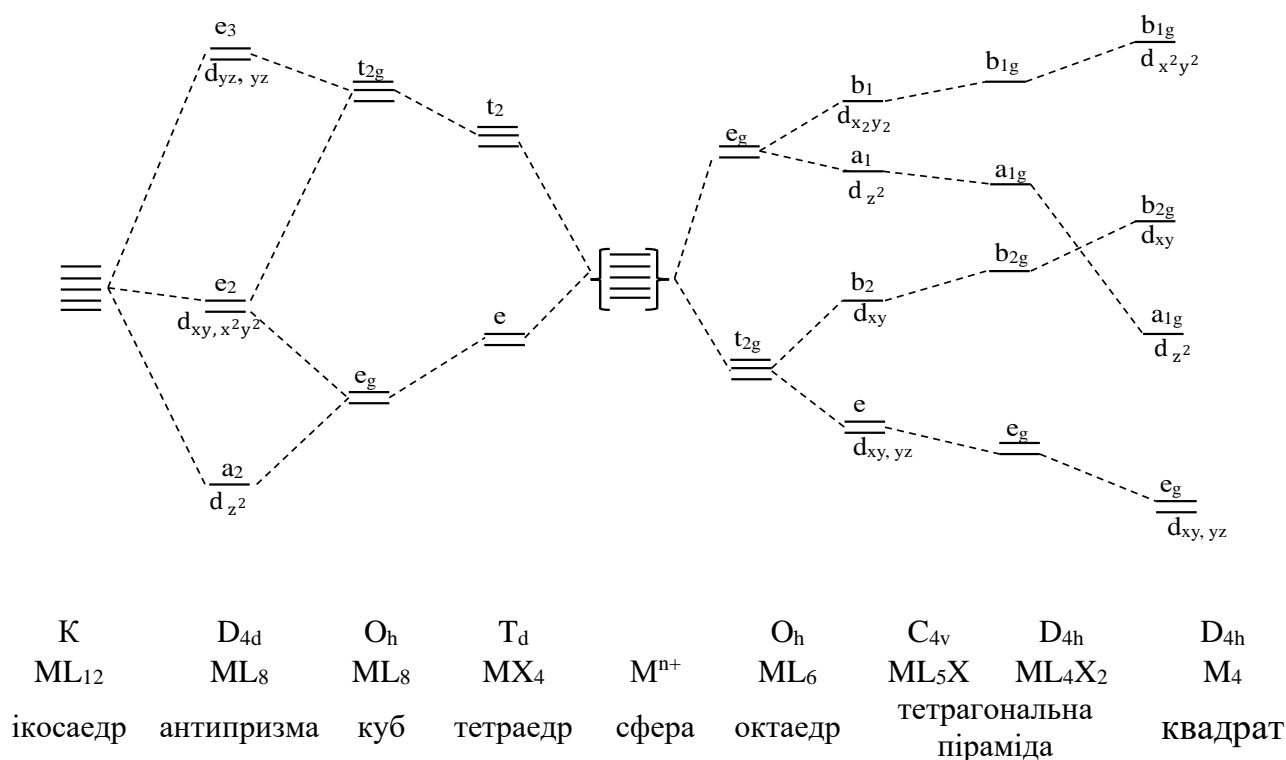


Рисунок 3.5 – Схема розщеплення d-орбіталей в електростатичних полях кубічної та викривленої кубічної симетрії

3.1.2. Енергії розщеплених орбіталей

У результаті штарківського розщеплення знімається виродження орбіталей і з'являються підрівні з різною енергією, між якими можуть відбуватися електронні переходи. Саме такі переходи мають енергію близьку до енергії зв'язків і викликають у УФ та видимому діапазоні електромагнітного випромінювання появу смуг поглинання в електронному спектрі. Як вже вказувалося

раніше, величину розщеплення характеризують *параметром розщеплення Δ* , що є енергетичною відстанню між розщепленими орбіталями або підрівнями, на які впливають, з одного боку, заряд ядра, електронна конфігурація, координаційне число та заряд центрального атома, а з іншого – заряд або дипольний момент лігандів. Різницю в енергіях молекулярних орбіталей здебільшого отримують з експериментальних даних, у першу чергу, різного виду електронної спектроскопії. Не так часто її визначають квантово-механічними розрахунками і використовують для розшифровки будови речовини за результатами електронної спектроскопії.

Аналіз ряду Йоргенсена: $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$ свідчить про те, що в межах періоду, чим більший заряд центрального атома, тим більший параметр розщеплення, а якщо збільшувати номер періоду, в якому розташовано центральний атом, то параметр розщеплення також збільшується. У більшості комплексів, якщо не змінювати ліганд, то для центрального атома з 4d-орбіталями (V період) параметр розщеплення буде на 50 %, а з 5d-орбіталями (VI період) на 100 % більший, ніж у випадку 3d-орбіталей (IV період), що суттєво впливає на електронний спектр. Якщо ж міняти природу ліганда, то це викликає зміщення смуг поглинання в електронному спектрі у повній відповідності з їхнім розташуванням у ряду Фаянса–Цутида: $I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- \approx NO_3^- \approx SCN^- \approx N_3^- < (C_2H_5O)_2PS_2 < F^- < (NH_2)_2CO < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < NC^- < (CH_3)CN < NH_2CH_2CO_2^- < py < NH_3 \approx C_2H_5N < en \approx SO_3^{2-} < bipy < NH_2OH < phen$.

За результатами аналізу електронних спектрів та квантово-хімічних розрахунків було визначено енергії розщеплених d-орбіталей в одиницях Dq для полей різної симетрії (табл. 3.3). Безумовно, в таблиці представлено не всі, а тільки найбільш поширені конфігурації координаційних молекул або їх катіонів і аніонів.

Для того, щоб уніфікувати величину Δ , використовують одиницю енергії Dq , яка для кожного комплексу має своє значення в кДж (eV). Різницю в енергіях підрівнів у одиницях енергії Dq визначають не тільки зі спектрів, але й квантово-механічними розрахунками в теорії збуджень. Саме внаслідок останніх і з'явилася величина Dq , а для октаедра виконуються рівності $\Delta_o = 10 Dq$ та $10 Dq \approx 5e\mu a^4 / z^6$ (e – заряд електрона, μ – дипольний момент шести лігандів, r – відстань між центральним атомом та лігандом, a – середня відстань між електроном та ядром).

Таблиця 3.3 – Енергії розщеплених d-орбіталей
в одиницях Dq для полей різної симетрії

КЧ	Конфігурація	Енергія d-орбіталей, Dq				
		$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{zx}	d_{yz}
2	Лінійна	-6,28	10,28	-6,28	1,14	1,14
3	Тригональна	5,46	-3,21	5,46	-3,86	-3,86
4	Квадратна	12,28	-4,28	2,28	-5,14	-5,14
4	Тетраедр	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
5	Квадратна піраміда	9,14	0,86	-0,86	-4,57	-4,57
5	Тригональна біпіраміда	0,82	7,07	-0,82	-2,72	-2,72
6	Октаедр	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00
7	Пентагональна піраміда	2,82	4,93	2,82	-5,28	-5,28
7	Октаедричний клин	8,79	1,39	-1,51	-2,60	-6,08

Для того, щоб уніфікувати величину Δ , використовують одиницю енергії Dq, яка для кожного комплексу має своє значення в кДж (eВ). Різницю в енергіях підрівнів у одиницях енергії Dq визначають не тільки із спектрів, але й квантово-механічними розрахунками в теорії збуджень. Саме в результаті останніх і з'явилася величина Dq, а для октаедра виконуються рівності $\Delta_0 = 10 Dq$ та $10 Dq \approx 5e\mu a^4/z^6$ (e – заряд електрона, μ – дипольний момент шести лігандів, r – відстань між центральним атомом та лігандом, a – середня відстань між електроном та ядром).

Приклад 3.3. Доведіть, що розщеплені d-орбіталі октаедричного комплексу мають енергії $-4 Dq$ (t_{2g}) і $+6 Dq$ (e_g).

Розв'язання. Щодо нульової лінії енергія E_{e_g} додатна, а енергія $E_{t_{2g}}$ від'ємна. Величина параметра розщеплення дорівнює $\Delta_0 = 10 Dq = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$ (1), а за правилом збереження енергії $-2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0$ (2). Отже, з рівняння 2 маємо енергію $E_{e_g} = -3/2E_{t_{2g}}$, підставляємо у рівняння 1: $10 Dq = -3/2E_{t_{2g}} - E_{t_{2g}} = -5/2E_{t_{2g}}$. Отже, $E_{t_{2g}} = -4Dq$, а $E_{e_g} = 10 Dq - 4 Dq = 6 Dq$.

Знак мінус у $E_{t_{2g}}$ показує, що t_{2g} – підрівень, стійкіший за нерозщеплений у сферичному полі d-підрівень, а знак плюс у E_{e_g} , що e_g – підрівень, менш стійкий за нерозщеплений. У такому випадку, заповнення електронами t_{2g} підрівня буде супроводжуватися додаванням енергії, а e_g – втратою енергії на відповідні величини Dq.

Приклад 3.4. Визначте в одиницях Dq параметри розщеплення Δ_0 і Δ_T . Зобразіть енергетичну діаграму розщеплених d-орбіталей для октаедричного та тетраедричного комплексів.

Розв'язання. Для того, щоб визначити параметри розщеплення можна скористатися енергіями d-орбіталей (підрівней) в одиницях Dq з таблиці 3.3.

Для октаедра: $E_{t_{2g}} = -4$; $E_{e_g} = 6$, а параметр $\Delta_0 = 6 - (-4) = 10$ (Dq).

Для тетраедра: $E_{t_2} = 1,78$; $E_e = -2,67$, а параметр $\Delta_T = 1,78 - (-2,67) = 4,46 (Dq)$.

Діаграма розщеплення d-орбіталей в октаедричному та тетраедричному полях лігандів зображена на рис. 3.6.

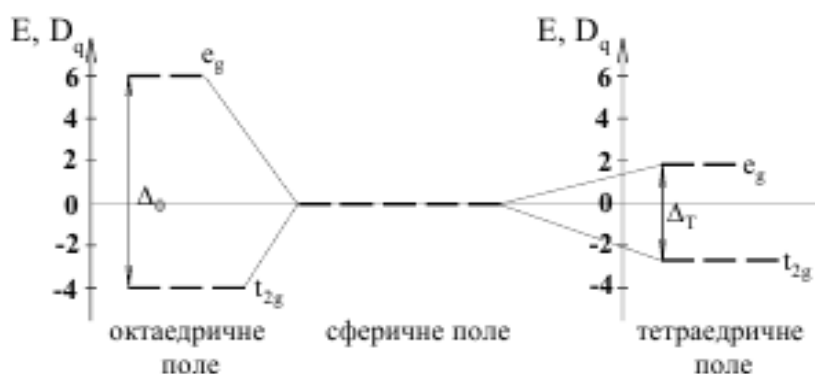


Рисунок 3.6 – Діаграма розщеплення d-орбіталей в октаедричному і тетраедричному полях [12]

Енергії d-орбіталей (підрівней) в одиницях Dq з таблиці 3.3 дозволяють побудувати діаграму їхнього розщеплення в полях різної симетрії, що можна спостерігати далі на рис. 3.7.

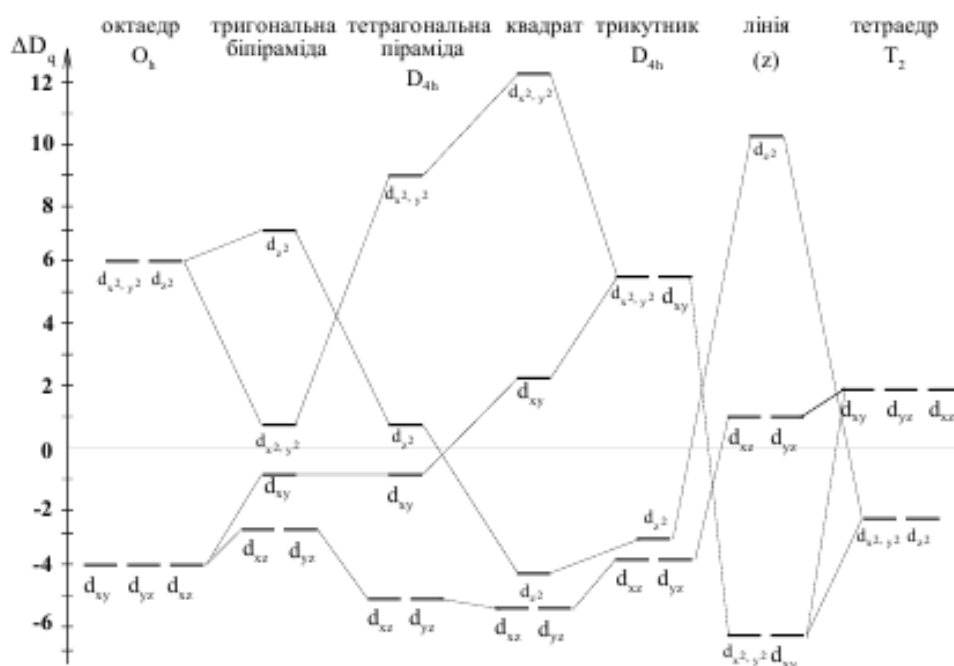


Рисунок 3.7 – Діаграма розщеплення d-орбіталей у полях різної симетрії [12]

Як уже було зазначено у прикладі 3.3, знак мінус у E_{t_2g} показує, що t_{2g} -підрівень, стійкіший за нерозщеплений у сферичному полі d-підрівень, а знак плюс у E_{e_g} , що e_g -підрівень, менш стійкий за нерозщеплений. У такому випадку заповнення електронами t_{2g} підрівня буде супроводжуватися додаванням енергії, а e_g – втратою енергії на частки величини Dq . Послідовність заповнення виро-

джених орбіталей електронами буде визначатися величиною Δ_o , яка, в першу чергу, залежить від поля лігандів. Якщо ліганди сильного поля, то заповнення відбувається відповідно до правила мінімальних енергій: спочатку шість електронів заповнюють три орбіталі t_{2g} -підрівня, що супроводжується додаванням енергії, а потім заповнюються чотири електрони на e_g -підрівень з втратою енергії:

d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$t_{2g}^0 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$t_{2g}^5 e_g^0$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$

У випадку лігандів слабого поля, п'ять електронів спочатку заповнюють за одним t_{2g} і e_g -підрівні згідно з правилом Хунда, а потім за іншим:

d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$t_{2g}^0 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$

Вплив на параметр розщеплення центрального атома, як зазначалося раніше, такий, що збільшення заряду та головного квантового числа d -орбіталей збільшує величину Δ_o . Найбільше цей вплив фіксується для лігандів середнього поля ($L_{сеп}$), які знаходяться в ряду Фаянса–Цутіда від сечовини $(NH_2)_2CO$ до етилендіаміну $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (en).

3.1.3. Електронні переходи й смуги в електронних спектрах

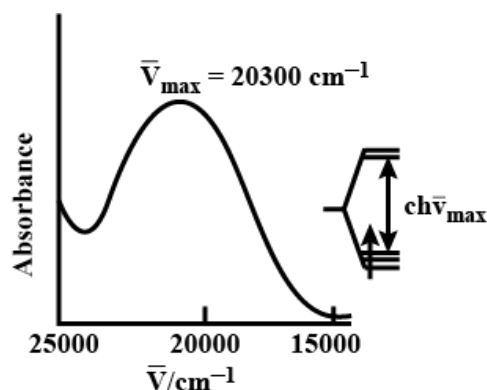
Для електронних конфігурацій центрального атома d^0 і d^{10} неможливі d - d -переходи, тому що у першої відсутні електрони, а у другої – всі орбіталі заповнені. Тому комплекси з такими центральними атомами не мають смуг у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання і бувають незабарвлені. Не варто вважати, що такі комплекси взагалі не мають спектра, він може бути обумовлений іншими, а не d - d -переходами, зокрема внутрішньолігандними або з переносом зарядів та ін. У випадку, коли на d -орбіталах координаційних сполук є електрони або вільні місця, у електронному спектрі з'являються смуги поглинання, обумовлені d - d -переходами, які у випадку октаедричних комплексів, згідно з теорією кристалічного поля, зараховують до $t_{2g} \rightarrow e_g$.

Приклад 3.5. Визначте енергію (кДж/моль) електронного $t_{2g} \rightarrow e_g$ переходу в комплексі $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, якщо в електронному спектрі є тільки одна смуга поглинання з хвильовим числом $20\,300\text{ см}^{-1}$.

Розв'язання. Центральним атомом комплексу $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ є Ti^{3+} , електронна конфігурація якого d^1 , єдиний електрон на t_{2g} підрівні, тому можливий тільки один електронний перехід $t_{2g}^0 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^1 e_g^0$. Енергію переходу, яка дорівнює параметру розщеплення октаедричного комплексу, можна розрахувати за формулою:

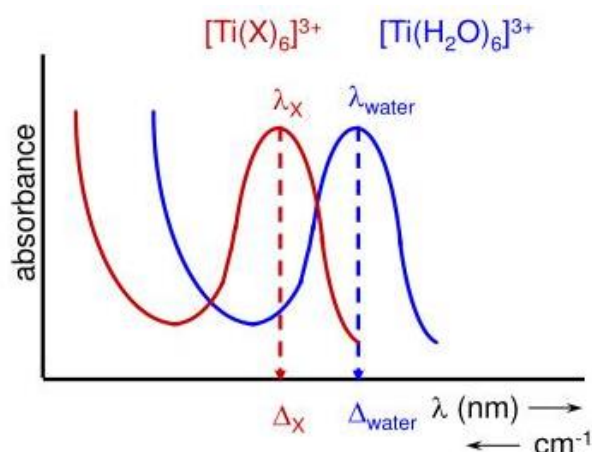
$$E = hc\bar{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 2\,030\,000 = 4,042 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж/атом) або}$$

$$E^0 = E \cdot N_A = 4,042 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 243\,320 \text{ (Дж/моль), (Дж/атом)}$$



Положення смуги поглинання, що обумовлена d-d-переходом, яку у випадку октаедричного комплексу зараховують до $t_{2g} \rightarrow e_g$, буде залежати, згідно з теорією кристалічного поля, від положення ліганду в спектрохімічному ряду Фаянса–Цутіда. Ліганди сильного поля такі, як ... $\langle \text{NO}^{2-} < \text{PPh}_3 < \text{H}^- < \text{CH}_3^- < \text{CN}^- < \text{CO}$, створюють набагато сильніше електростатичне поле за ліганди слабого поля – $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{SCN}^- \approx \text{N}_3^- < (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2 < \text{F}^- \dots$, та мають більший параметр розщеплення, що помітно впливає на енергію електронного переходу і положення смуг поглинання в електронному спектрі.

Приклад 3.6. Поясніть різницю в положенні максимуму смуг поглинання комплексів титану, наведених на рисунку.



Розв’язання. У електронних спектрах $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Ti}(\text{X})_6]^{3+}$ фіксується однаковий перехід $t_{2g}^0 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^1 e_g^0$, а різниця в положенні максимуму смуг поглинання викликана різною природою ліганда і його положенням у ряду Фаянса–Цутіда. Ліганди X створюють більш сильне електростатичне поле за H_2O , у них більший за енергією параметр розщеплення і менше значення довжини хвилі, яка зворотно залежить від енергії: $\Delta_0 = E = hc/\lambda$.

Як уже було зазначено, на енергію електронного переходу й положення смуг поглинання в електронному спектрі впливає і той факт, що внаслідок розщеплення d-рівня утворюються t_{2g} і e_g підрівні з різною енергією. В октаедричному комплексі дві орбіталі e_g , що лежать на осях, будуть мати енергію на 25 % більшу, а три орбіталі t_{2g} , що лежать між осями, на 16,67 % меншу, ніж середня енергія d-орбіталей у сферичному полі (нульова лінія). У такому випадку кожний електрон на e_g орбіталі буде мати додавання енергії $-4 Dq$, а кожний електрон на t_{2g} орбіталі буде мати втрату енергії $+6 Dq$. Сумарну поправку до енергії розщеплених d-рівнів під час заповнення їх електронами називають **енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП), або енергією екстрастабілізації**. Для найпоширеніших поліедрів (октаедр, тетраедр і квадрат) значення ЕСКП наведені в таблиці 3.4.

Енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) або енергія екстрастабілізації залежить від числа d-електронів, симетрії, сили кристалічного поля лігандів. У межах можливого числа d-електронів (від 0 до 10).

Таблиця 3.4 – Енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП, одиниці Dq)

d-електрони	Октаедр		Квадрат		Тетраедр
	Сильне поле	Слабке поле	Сильне поле	Слабке поле	Слабке поле
0	0	0	0	0	0
1	4,00	4,00	5,14	5,14	2,67
2	8,00	8,00	10,28	10,28	5,34
3	12,00	12,00	14,56	14,56	3,56
4	16,00	6,00	19,70	12,28	1,78
5	20,00	0	24,84	0	0
6	24,00	4,00	29,12	5,143	2,67
7	18,00	8,00	26,84	10,28	5,34
8	12,00	12,00	24,56	14,56	3,56
9	6,00	6,00	12,28	12,28	1,78
10	0	0	0	0	0

Приклад 3.7. В одиницях Dq (табл. 3.3) побудуйте діаграму для діаманітного $[Ni(CO)_4]$, розрахуйте ЕСКП та параметр розщеплення Δ_K .

Розв'язання. Ліганд CO – монодентатний, тому у комплексі КЧ = 4. У випадку центрального атома Ni^{2+} , електронна конфігурація d^8 , і можливі два поліедри: тетраедр (парамагнітний) або квадрат (діаманітний). Комплекс $[Ni(CO)_4]$ – квадратний і його розщеплені орбіталі мають енергію: $E_{e_g} = -5,14$; $E_{a_{1g}} = -4,28$; $E_{b_{2g}} = 2,28$; $E_{b_{1g}} = 12,28 Dq$. Тоді, $ЕСКП = 4 \cdot (-5,14) + 2 \cdot (-4,28) + 2 \cdot 2,28 = 24,56 (Dq)$. У табл. 3.4 для квадратної конфігурації наведено саме таку ЕСКП для центрального атома d^8 . За даними табл. 3.3 енергія стабілізації кристалічним полем дорівнює: $\Delta_K = E_{b_{1g}} - E_{b_{2g}} = 12,28 - 2,28 = 10 (Dq)$. Як уже зазначалося раніше, $\Delta_K = \Delta_O$.

Для комплексів із різними лігандами (L) та центральним атомом (ЦА) абсолютне значення ЕСКП коливається в широких межах від 50 до 200 кДж/моль. Якщо враховувати, що це значно менше за енергію взаємодії ЦА-L та енергію відштовхування L-L, то великого вкладу в енергії зв'язку ЕСКП не дає. Водночас вона може суттєво впливати на ті характеристики, що пов'язані з властивостями центрального атома. У першому наближенні характер розщеплення d-рівня та енергія екстрастабілізації впливають на стехіометрію комплексу (табл. 3.5), а це означає, що діють і на симетрію кристалічного поля лігандів, також остання впливає на число смуг у електронному спектрі.

Безумовно, немає сенсу розглядати прогноз у таблиці 3.5 як абсолютний, адже він побудований лише на енергії екстрастабілізації та на силі поля лігандів, і не завжди виконується. Так аналіз спектрів свідчить, що досі для конфігурації d^4 не синтезовано жодного квадратного комплексу, як у платини, паладію, золота (d^8), на відміну від нікелю, для якого більш характерні квадратні комплекси, а не тетраедричні, незалежно від сили поля лігандів, а наприклад для кобальту (d^7) досить характерні тетраедричні комплекси, навіть якщо вони низькоспінові та ін.

Питання про можливість утворення ідеальних за стереохімією октаедричних комплексів виявляється не таким простим, як здається на перший погляд, про що й свідчать дані таблиці. Конфігурації правильних октаедра та тетраедра не варто очікувати часто.

Потрібно зазначити, що навіть у випадку шести однакових лігандів для комплексу MeL_6 виникає так зване тетрагональне викривлення. Воно виявляється дуже схожим на викривлення внаслідок заміни одного MeL_5X або двох MeL_4X_2 лігандів L, в октаедрі на інший ліганд X. Останнє знижує симетрію поля лігандів, призводить до розщеплення t_{2g} та e_g підрівнів і викликає появу нових a_g та b_g підрівнів, а також збільшує число смуг у електронному спектрі.

Крім заміни лігандів, яка знижує симетрію їх поля, необхідно розглянути ще один фактор, який впливає на конфігурацію комплексу. Дуже часто в комплексах MeL_6 чотири екваторіальні ліганди ближче розташовані до центрального атома ніж два транс-розташованих аксіальних. У такому випадку координаційне число шість зберігається, проте зменшується енергія кристалічного поля, яка буде визначатися насамперед цими чотирма екваторіальними лігандами. Такий своєрідний ефект тетрагонального викривлення спостерігається у всіх комплексах, крім лінійних, та називається *ефектом Яна–Теллера*, і є наслідком загального положення про те, що *система, яка має вироджені рівні, буде нестійкою, і в ній виникнуть викривлення, які знімуть виродження і зроблять один рівень більш стійким*. Отже, стає очевидною причина, чому октаедрична конфігурація не завжди буде найстійкішою, а ефект Яна–Теллера це пояснює.

Таблиця 3.5 – Передбачення стереохімії теорією кристалічного поля

Поліедр із лігандів	Електронна конфігурація	
	Слабке поле	Сильне поле
Правильний октаедр (O_h) або правильний тетраедр (T_d)	d^0 ($t_{2g}^0 e_g^0$ або $e_g^0 t_{2g}^0$), d^{10} ($t_{2g}^6 e_g^4$ або $e_g^4 t_{2g}^6$), d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2$ або $e_g^2 t_{2g}^3$)	d^3 ($t_{2g}^3 e_g^0$ або $e_g^3 t_{2g}^0$), d^0 ($t_{2g}^0 e_g^0$ або $e_g^0 t_{2g}^0$), d^{10} ($t_{2g}^6 e_g^4$ або $e_g^4 t_{2g}^6$)
Квадрат (D_{4h}) або тетрагональна піраміда (D_{4h})	d^4 ($t_{2g}^3 e_g^1$ або $e_g^2 t_{2g}^2$), d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$ або $e_g^4 t_{2g}^5$)	d^7 ($t_{2g}^6 e_g^1$ або $e_g^4 t_{2g}^3$)
Правильний октаедр (O_h) або викривлений тетраедр	d^9 ($e_g^4 a_{1g}^2, b_{2g}^2 b_{1g}^1$), d^3 ($t_{2g}^3 e_g^0$ або $e_g^2 t_{2g}^1$), d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$ або $e_g^4 t_{2g}^4$)	d^6 ($t_{2g}^6 e_g^0$ або $e_g^4 t_{2g}^2$)
Правильний тетраедр (T_d) або викривлений октаедр	d^2 ($t_{2g}^2 e_g^0$ або $e_g^2 t_{2g}^0$), d^7 ($t_{2g}^5 e_g^2$ або $e_g^4 t_{2g}^3$)	d^4 ($t_{2g}^4 e_g^0$ або $e_g^4 t_{2g}^0$), d^2 ($t_{2g}^2 e_g^0$ або $e_g^2 t_{2g}^0$)
Викривлений октаедр або викривлений тетраедр	d^1 ($t_{2g}^1 e_g^0$ або $e_g^1 t_{2g}^0$), d^6 ($t_{2g}^4 e_g^2$ або $e_g^3 t_{2g}^3$)	d^5 ($t_{2g}^5 e_g^0$ або $e_g^4 t_{2g}^1$), d^1 ($t_{2g}^1 e_g^0$ або $e_g^1 t_{2g}^0$)
Викривлений октаедр або квадрат (D_{4h})		d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$ або $e_g^4 t_{2g}^5$)

Здебільшого у октаедричній конфігурації виникнуть такі викривлення, які призведуть до тетрагональної і навіть до ромбічної конфігурації, якщо вони дуже сильні. Число електронів та сила поля, що створюють ліганди, обумовлюють можливість появи, в першу чергу, тетрагонального викривлення. Тільки у випадку однакового заповнення всіх розщеплених t_{2g} та e_g орбіталей електронами комплекс буде мати ідеальну октаедричну конфігурацію (+), в інших випадках виникнуть тетрагональні викривлення (-).

У випадку сильного поля:

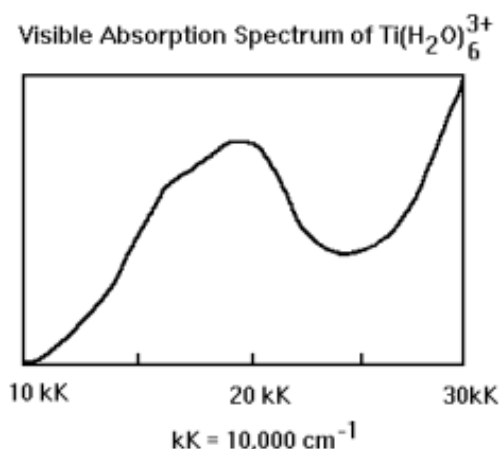
d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$t_{2g}^0 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$t_{2g}^5 e_g^0$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$
-	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-

У випадку слабого поля:

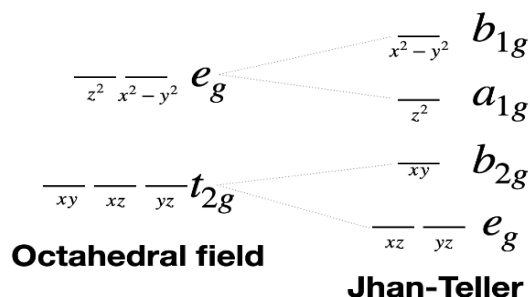
d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$t_{2g}^0 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$
-	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-

Отже, лише у випадку парамагнітних d^3 , d^5 , d^8 та діамагнітних d^0 , d^6 , d^{10} октаедричних комплексів відсутній ефект Яна–Теллера (віброне викривлення), і комплекси мають ідеальну октаедричну конфігурацію (O_h). У всіх інших випадках комплекси будуть тетрагонально викривлені (частково до D_{4h}), що може призвести до збільшення кількості смуг у електронних спектрах.

Приклад 3.8. Поясніть появу в електронному спектрі у смуги $20\,300\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає $t_{2g} \rightarrow e_g$ переходу в комплексі $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, плеча за $17\,300\text{ cm}^{-1}$ (спектр знято на приладі з більшою роздільною здатністю, ніж у прикладі 3.5):



Розв’язання. Як було пояснено в прикладі 3.5, у центрального атома Ti^{3+} в комплексі електронна конфігурація d^1 , і можливий тільки один електронний перехід $t_{2g}^0 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^1 e_g^0$. Незалежно від сили поля лігандів, у цієї конфігурації є ефект Яна–Теллера, який викликає тетрагональне викривлення, знижує симетрію від O_h до D_{4h} , збільшує число розщеплених підрівнів і можливих електронних переходів.



У підсумку в електронному спектрі комплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ з’являється плече за $17\,300\text{ cm}^{-1}$, обумовлене ефектом Яна–Теллера.

Водночас навіть різного роду викривлення та ефекти часто не можуть пояснити наявність значного числа смуг у видимих та УФ спектрах.

Приклад 3.9. Спрогнозуйте в ТКП кількість смуг у електронному спектрі катіонного комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Розв’язання. Електронна конфігурація центрального атома $\text{Cr}^{3+} - d^3$, що в теорії кристалічного поля відповідає енергетичному стану $t_{2g}^3 e_g^0$, і тільки одному електронному переходу $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3 e_g^0$. У цьому випадку стану $t_{2g}^3 e_g^0$ відповідає правильний октаедр без викривлень. Отже, в електронному спектрі варто очікувати тільки одну смугу поглинання.

Реальний спектр катіонного комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, наведений на рис. 3.8, має три смуги поглинання, що відповідають d-d-переходам у видимому діапазоні, та одну смугу в ультрафіолеті. Для пояснення останньої недостатньо методу ТКП, вона може бути обумовлена, так званим, переходом із переносом заряду, який ґрунтовно описується в методі молекулярних орбіталей. Більш детально, про такі переходи піде мова далі.

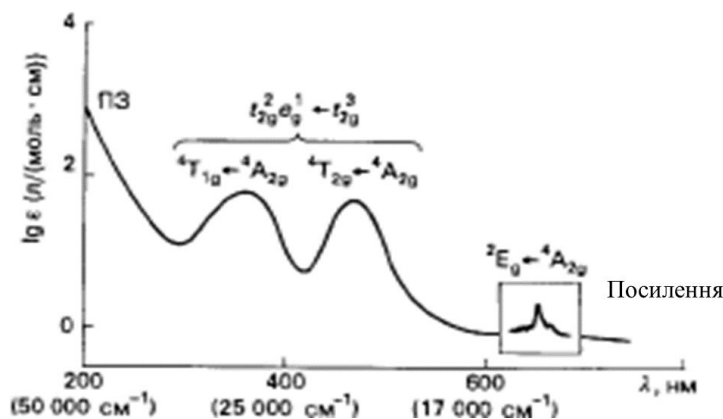


Рисунок 3.8 – Електронний спектр катіонного комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [13]

d-d-переходи в цьому спектрі мають бути підсумком впливу енергії поля лігандів на вироджені орбіталі, яким із точки зору квантової механіки, є ефект Штарка. Останній характеризує розщеплення орбіталей, обумовлює можливість електронних переходів і пояснює наявність смуг поглинання в електронних спектрах комплексів. Водночас у випадку повносиметричного комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, можливий тільки один такий перехід $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3 e_g^0$, як це показано в прикладі 3.9. Наявність двох смуг поглинання $21\,550$ і $28\,500\text{ см}^{-1}$ у спектрі вказує на наявність різних енергетичних станів, що може бути зумовлене різними енергетичними станами центрального атома (йона), основного та збудженого станів комплексу, електрон-електронним відштовхуванням. Усі ці моменти враховує теорія термів, яку має сенс згадати для багатоелектронних атомів і розглянути її використання в спектроскопії.

Завдання для самостійного опрацювання

1. Опишіть ефект Штарка та поясніть причини його виникнення.
2. Укажіть характеристики лігандів і центрального атома, що використовують у ТКП.
3. Сформулюйте основні положення ТКП.
4. Поясніть причину оберненої енергії t_2 і e у випадку октаедричного і тетраедричного поля.

5. Використайте таблицю характеристик і наведіть енергетичну схему ТКП комплексу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

6. Враховуючи розташування d-орбіталей у просторі, наведіть енергетичну діаграму транс- $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^-$.

7. Поясніть, чому тетраедр і куб мають однакову за розташуванням під-рівнів t_2 і e діаграму ТКП.

8. Спрогнозуйте число смуг у електронному спектрі октаедричного комплексу лише на основі ТКП.

9. Наведіть енергетичні діаграми ТКП для октаедра, тетрагонально викривленого октаедра та куба.

10. Методом ТКП опишіть будову комплексів: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{RuBr}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

11. Поясніть положення лігандів у спектрохімічному ряду Фаянса–Цутіда.

12. Укажіть чинники, що впливають на положення центральних атомів у ряду Йоргенсена.

13. На основі ТКП спрогнозуйте смуги в спектрі тетраедричного комплексу.

14. Укажіть можливі переходи і смуги поглинання квадратних комплексів.

15. Укажіть енергію (кДж/моль) $e_g \leftarrow t_{2g}$ переходу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, у спектрі якого є смуга поглинання $20\,300\text{ см}^{-1}$.

16. Енергія $e_g \leftarrow t_{2g}$ переходу 34 кДж/моль . Визначте довжину хвилі (в нм), що відповідають у спектрі цьому переходу.

17. В одиницях Dq визначте енергії переходів з рівня e_g на всі інші у квадратному комплексі.

18. Параметр розщеплення в октаедричному комплексі $\Delta_o = 210\text{ нм}$. Розрахуйте довжину хвилі смуги (в нм), що відповідає $e_g \leftarrow t_{2g}$ переходу.

19. Визначте енергію стабілізації кристалічним полем у комплексі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в одиницях Dq .

3.2. Мікростани та терми

3.2.1. Атомні терми (терми вільних атомів)

Мікростани для електронної конфігурації мають однакову енергію тільки тоді, коли міжелектронні відштовхування невеликі і ними можна знехтувати. Безумовно, у випадку вільних орбіталей одного сорту наприклад таких, як р-, d-, f-орбіталі атомів, енергія буде однаковою, відштовхування відсутнє і орбіталі будуть вироджені. Водночас в одноелектронному наближенні загальноприйнята електронна формула не повністю описує розподіл електронів у атомі. Так два р-електрони можуть займати орбіталі з різним значенням орбітального кутового моменту, яким відповідають різні значення орбітального квантового числа $m_l = -1; 0; +1$. Крім того, електрони можуть мати різні орієнтації спінів, згідно зі значеннями спінового квантового числа $m_s = -1/2; +1/2$. Отже, атом із певними значеннями повного орбітального і спінового кутових моментів може знаходитися у різних станах, яким буде відповідати різна заселеність орбіталей і різні мікростани. **Мікростан конфігурації** – різні способи заповнення електронами орбіталей із певними значеннями m_l (цифра) і m_s (верхній індекс). У таблиці 3.6 наведено всі мікростани електронної конфігурації $2p^2$.

Таблиця 3.6 – Мікростани електронної конфігурації $2p^2$

M_L	M_S		
	1	0	-1
2		$+1^+, +1^-$	
1	$+1^+, 0^+$	$+1^+, 0^-; +1^-, 0^+$	$+1^-, 0^-$
0	$+1^+, -1^+$	$+1^+, -1^-; +1^-, -1^+; 0^+, 0^-$	$+1^-, -1^-$
-1	$-1^+, 0^+$	$-1^+, 0^-; -1^-, 0^+$	$-1^-, 0^-$
-2		$-1^+, -1^-$	

Наявність мікростанів у реальному атомі викликана спін-орбітальною взаємодією, яку ще називають LS-взаємодією, або Расселл–Саундерсівською взаємодією. Остання викликає подальше ділення підрівнів на додаткові орбіталі і викликає появу додаткових ліній у спектрах тонкої роздільної здатності, на що вказали ще у 1925 р. Г. Н. Рассел та Ф. А. Саундерс. Згідно з LS-взаємодією, орбіталі з двома спареними електронами мають результуючий магнітний момент, що дорівнює нулю, і не будуть розщеплюватися, тоді як у неспарених електронів таке розщеплення може відбуватись. Тому повний спіновий момент атома визначається сумою спінів окремих електронів, якщо вони на зовнішньому рівні і не є спареними: $S = \sum m_s$.

Приклад 3.10. Визначте повний спіновий момент електронів на ns^2np^2 та ns^2np^4 підрівнях.

Розв'язання. Для ns^2np^2 конфігурації маємо два неспарених електрони:

$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \text{---}$ і повний спіновий момент дорівнює $S = |1 \cdot 1/2 + 1 \cdot 1/2| = 1$.

Для ns^2np^4 конфігурації також маємо два неспарених електрони:

$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ і повний спіновий момент дорівнює $S = |1 \cdot 1/2 + 1 \cdot 1/2| = 1$.

Варто зазначити, що залежно від числа неспарених електронів S може набувати значення: $S = 0; 1/2; 1; 3/2; 2; 5/2; \dots$. Отже, наявність неспарених електронів викликає появу розщеплення енергетичних рівнів, а число їх визначається мультиплетністю (α), яка дорівнює $\alpha = 2S + 1$. Якщо $\alpha = 1$, то це синглет, 2 – дублет, 3 – триплет, 4 – квартет, 5 – квінтет, 6 – секстет та ін.

Наведені значення враховують можливі стани на s -, p -, d - та f -підрівнях. Під час цього в першому наближенні енергія рівнів атома не залежить від величини M_S , яка зв'язана з S так, як m_l зв'язана з l : $m_l = -l; -(l-1); -(l-2) \dots 0 \dots +(l-2); +(l-1); +l$.

$M_S = -S; -(S-1); -(S-2) \dots 0 \dots +(S-2); +(S-1); +S$. Тому під час визначення мультиплетності S треба брати за модулем.

Аналогічно з повним спіновим моментом, можна визначити і повний орбітальний момент (L). Для цього спочатку знаходять $M_L = \sum m_l$, а остання величина пов'язана з L так, як і m_l з l : $M_L = -L; -(L-1); -(L-2) \dots 0 \dots +(L-2); +(L-1); +L$, тобто максимальне значення $|M_L|$ і відповідає L . Величину L зазвичай позначають такими ж латинськими (але великими) літерами, що і для окремих електронів: S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), G ($L = 3$), F ($L = 4$), H ($L = 5$), I ($L = 6$), а далі літери, крім J .

*Повний спіновий та орбітальний моменти є векторними величинами, а їх суму (вектор кількості руху) називають **повним кутовим моментом** $J = L + S$. Цей момент є величиною цілочисельною, кратною $h/2\pi$, тобто J квантується через одиницю. Величина J визначає енергетичний мультиплетний рівень кожної з компонент, на які розщеплюється відповідний терм, і може набувати значення від $(L + S)$ до $(L - S)$.*

Приклад 3.11. Укажіть можливі значення повного кутового моменту для спінового $S = 1$ і орбітального $L = 1$.

Розв'язання. J змінюється від $(L + S)$ до $(L - S)$ через одиницю, тому можливі значення 2; 1; 0.

Отже, для запису термів атомів необхідно скористатися повним кутовим моментом L , мультиплетністю α , і повним кутовим моментом J та виконати такі операції:

- визначити значення L і записати відповідну літеру;
- визначити мультиплетність $\alpha = 2S + 1$ і записати її як індекс коло літери L зліва вгорі;

– визначити повний кутовий момент $J = L + S$ і записати як індекс коло літери L справа знизу.

Приклад 3.12. Записати терми станів атома, якщо відомі $L = 2$ та $S = 3/2$.

Розв’язання. Під час розв’язання враховуємо, що M_S змінюється від $-3/2$ до $3/2$ ($-3/2; -1/2; 1/2; 3/2$) і $S = 3/2$, а мультиплетність $\alpha = 2S + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$. Якщо $L = 2$, літерою терму буде D. Величину можливих повних кутових знайдемо за формулою $\alpha = L + M_S$ і таких значень буде чотири: $1/2; 3/2; 5/2; 7/2$. Тоді можливі чотири терми: ${}^4D_{1/2}; {}^4D_{3/2}; {}^4D_{5/2}$ і ${}^4D_{7/2}$.

Для визначення термів потрібно з’ясувати усі можливі розташування валентних неспарених електронів на валентних орбіталях. Такі можливі розташування, як про це вже сказано раніше, мають назву «мікростани». Для них знаходять спочатку набори значень M_L та M_S , а потім значення L та S у атома.

Приклад 3.13. Об’єднайте мікростани таблиці 3.6 та запропонуйте терми атома Карбону з конфігурацією $2p^2$.

M_L	M_S		
	1	0	-1
2		$+1^+, +1^-$	
1	$+1^+, 0^+$	$+1^+, 0^-; +1^-, 0^+$	$+1^-, 0^-$
0	$+1^+, -1^+$	$+1^+, -1^-; +1^-, -1^+; 0^+, 0^-$	$+1^-, -1^-$
-1	$-1^+, 0^+$	$-1^+, 0^-; -1^-, 0^+$	$-1^-, 0^-$
-2		$-1^+, -1^-$	

Розв’язання. Аналіз таблиці 3.6 свідчить про те, що з 15 мікростанів, які можливі для p^2 , шість мають $M_S = 1$ або -1 , а, отже, $S = 1$ та дев’ять мають $M_S = 0$, а $S = 0$. Далі треба згрупувати набір можливих m_l для відповідних значень S.

Якщо $S = 0$, то $M_L = -2$ ($-1^+, -1^-$); -1 ($0^+, -1^-$); 0 ($-1^+, 1^-$); 1 ($0^+, +1^-$); 2 ($+1^+, +1^-$), отже, $L = 2$ (D – терм).

Якщо $S = 0$, то $M_L = -1$ ($0^-, -1^+$); 0 ($+1^+, 1^-$); 1 ($+1^+, 0^-$), отже, $L = 1$ (P – терм).

Якщо $S = 0$, то $M_L = 0$ ($0^+, 0^-$), отже, $L = 0$ (S – терм).

У підсумку вибрано усі 9 мікростанів з $S = 0$.

Якщо $S = 1$, то $M_L = -1$ ($0^+, -1^+$); 0 ($+1^+, -1^+$); 1 ($1^+, 0^+$), отже, $L = 1$ (P – терм).

Якщо $S = -1$, то $M_L = -1$ ($0^-, -1^-$); 0 ($+1^-, -1^-$); 1 ($1^-, 0^-$), отже, $L = 1$ (P – терм).

У цьому випадку вибрано всі 6 мікростанів з $S = 1$, і на цьому аналіз мікростанів завершений. Далі можна розрахувати мультиплетність вироджених за J термів типу ${}^{2S+1}A$ і навести повний терм.

Для $S = 0$, мультиплетність $\alpha = 2 \cdot 0 + 1 = 1$, а вироджені терми: 1D і 1S .

Для $S = 1$, $\alpha = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, а вироджені терми: 3P , 3P і 3P .

Якщо врахувати повні кутові моменти, то:

для $S = 0$: $J = L + S$; $J = 2 + 0 = 2$ – терм 1D_2 ; $J = 1 + 0 = 1$ – терм 3P_1 ;
 $J = 0 + 0 = 0$ – терм 1S_0 ;

для $S = 1$: $J = L + S$; $J = 1 + 1 = 2$ – терм 3P_2 ;

для $S = -1$: $J = -1 + 1 = 0$ – терм 3P_0 .

Для стану 3P можливе розщеплення за кутовим моментом: $J = 1 + 1 = 2$;
 $J = 1$; $J = 0$ (J змінюється від $(L + S)$ до $(L - S)$ через один), і терми 3P_2 ; 3P_1
та 3P_0 .

Задача розподілу за енергією наведених вище термів для конфігурації p^2 досить складна і можлива лише під час виконання розрахунків, які виходять за можливості даного курсу. Проте визначити основний терм можна з урахуванням правила Хунда:

- основний стан має максимальну спінову мультиплетність (α);
- якщо декілька станів мають однакову спінову мультиплетність, то основний стан буде з більшим значенням L ;
- якщо спінова мультиплетність α та орбітальний момент L у двох станів однакові, то основним буде стан із меншим кутовим моментом J , якщо підрівень заповнений менше ніж наполовину, та з більшим J , якщо підрівень заповнений більше ніж наполовину.

Приклад 3.14. Для атома N вкажіть основний стан.

Розв'язання. Атом N має валентну конфігурацію s^2p^3 , у якій є три неспарених електрони $p^3 \uparrow \uparrow \uparrow$. Це означає, що максимальне $S = 3/2$, а спінова мультиплетність $\alpha = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$. Максимально можливе значення M_L для трьох неспарених p -електронів становить $1 + 0 + (-1) = 0$, а орбітальний момент $L = 0$, що відповідає літері S. Отже: $L = 0$, $S = 3/2$, $J = 3/2$ і $1/2$. Для підрівня, заповненого наполовину, вибираємо кутовим моментом $J = 3/2$. Основний терм атома Нітрогену ${}^4S_{3/2}$.

Варто зазначити, що атоми з однаковим числом неспарених електронів на p -, d - або f -орбіталях мають однаковий набір термів, але відрізняються кутовим моментом у термі основного стану.

Приклад 3.15. Порівняйте терми основних станів атомів C та O.

Розв'язання. Ці атоми мають однакове число неспарених електронів на p -орбіталях – по 2. Тому $S = 1$, мультиплетність $\alpha = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, максимальне значення $M_L = |1 + 0| = 1$, $L = 1$, а $J = 1 + 1 = 2$; 1 ; 0 . Отже, маємо вироджений за J терм 3P . З урахуванням J основний терм:

для C – 3P_0 (у C, тому що менше ніж наполовину заповнено p -підрівень),
для O – 3P_2 (у O, тому що більше ніж наполовину заповнено p -підрівень).

Треба відзначити, що мультиплетні рівні з однаковими L та S , але різним J мають дуже близьку енергію та фіксуються у спектрах, що записують на апаратурі з високою роздільною здатністю. Так для термів ${}^2P_{1/2}$ і ${}^2P_{3/2}$ різниця в мультиплетних рівнях складає усього 0,002 еВ. Незважаючи на це, в існуванні мультиплетних рівнів сумнівів на сьогодні вже немає. Їхнє використання, в першу чергу, дало змогу більш ґрунтовно описувати спектри не тільки атомних систем, а й молекулярних, у яких для центральних атомів (йонів) також можна розглядати відповідні терми.

3.2.2 Спектроскопічні терми в моделі вільного йона

У разі заповнення орбіталей у компактних молекулах, відштовхування доволі велике і його треба враховувати. Ось чому мікростани, які вже розглядалися для атомів р-елементів, а для d-елементів IV періоду та їх йонів у координаційних сполуках будуть розглянуті, мають різний просторовий розподіл електронів і різну енергію. Якщо об'єднати *групи мікростанів, що мають однакову енергію, то можна отримати спектроскопічно різні рівні енергії, які й називають спектроскопічними термами.*

Необхідно мати на увазі, що для 3d- і 4f-елементів найважливішою і визначальною є орієнтація спінів, а тільки потім орієнтація орбітального моменту електронів. Отже, зміна енергій термів, у першу чергу, класифікується за величиною мультиплетності $2S + 1$ і залежить від квантового числа $S = s_1 + s_2 + \dots + s_i$, а тільки за умови рівності S , за величинами орбітального моменту $L = l_1 + l_2 + \dots + l_i$.

Для 4d-, 5d- і 5f-елементів спіновий і орбітальний моменти сильно зв'язані один з одним магнітною взаємодією, яку називають спін-орбітальною, і треба орієнтуватися на повний кутовий момент $J = L + S$, який і буде визначати зміну енергій термів. Ось чому для легких d- та f-металів використовують L-S- або взаємодію Рассел–Саундерса, а для важких J-J-взаємодію. Ми будемо розглядати, в першу чергу, легкі атоми, для яких скористаємося схемою Рассела–Саундерса, яка враховує так звані *ряди Клебша–Гордона* для можливих значень L і S , згідно з якими, *орбітальний та спіновий моменти змінюються від $(s_1 + s_2 + l_1 + l_2)$ до $(l_1 - l_2)$ та $(s_1 + s_2)$ до $(s_1 - s_2)$ через одиницю:*

$$\left. \begin{array}{l} L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots (l_1 - l_2) \\ S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots (s_1 - s_2) \end{array} \right\} \text{ По модулю}$$

Треба мати на увазі, що орбітальне квантове число m_l для d-орбіталей атома може набувати значення $-2; -1; 0; +1; +2$, а спінове квантове число m_s значення $+1/2$ і $-1/2$. Наприклад, для електронної конфігурації d^2 у атома або йона для кожного електрону можливе значення $l = 2$, і тому ряд Клебша–Гордона починається з числа 4 ($2 + 2 = 4$) і завершується числом 0 ($2 - 2 = 0$). Отже, у ряду Клебша–Гордона будемо мати значення $L = 4; 3; 2; 1; 0$. Аналогічно для

S-ряду Клебша–Гордона: $m_s = 1/2$ і $S_{\max} = 1/2 + 1/2 = 1$, а $S_{\min} = 1/2 - 1/2 = 0$, отже, ряд містить два числа і $S = 1; 0$.

Приклад 3.16. Наведіть L- і S- ряди Клебша–Гордона для електронної конфігурації катіона Cr^{2+} .

Розв’язання. Катіон Cr^{2+} утворюється внаслідок відриву електронів від атома Cr ($5s^1 4d^5 - 2e^- \rightarrow 4d^4 5s^0$). Для конфігурації d^4 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \text{---} \text{---} \text{---}$ максимальне значення квантового числа $M_L = 2 + 2 + 1 + 1 = 4$ (2 електрони на орбіталі з $m_l = 2$ і 2 електрони на орбіталі з $m_l = 1$). У такому випадку $L = 4$ і ряд Клебша–Гордона: 4; 3; 2; 1; 0. Чотири електрони конфігурації d^4 можуть бути неспареними $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \text{---}$, і тоді максимальне $M_S = 4 \cdot 1/2 = 2$. Значення $S = 2$ і ряд Клебша–Гордона 2; 1; 0.

Якщо L і S вже відомі, можна навести дозволені **квантові числа M_L і M_S** , які змінюються в ряду таким чином, як і m_l та m_s для орбітального і спінового чисел l та s: $M_L = +L; (L - 1); \dots; -L$ та $M_S = S; (S - 1); \dots; -S$. Квантові числа M_L і M_S задають орієнтацію кутового моменту відносно осі, а **число їх можливих значень** можна визначити за формулами: $(2L + 1)$ значень для M_L і $(2S + 1)$ значень для M_S .

Приклад 3.17. Для $L = 3$ і $S = 1$ вкажіть значення M_L і M_S .

Розв’язання. Квантові числа M_L і M_S набувають значення від $+L$ до $-L$ і від $+S$ до $-S$ відповідно. Тоді $M_L = +3; +2; +1; 0; -1; -2; -3$, а $M_S = +1; 0; -1$.

Мікростани зручно записувати цифрою, яка відповідає значенню орбітального квантового числа m_l орбіталі та знаком спінового квантового числа m_s (+ або -) електрона, яке записують справа вгорі біля цифри. У такому випадку мікростан $(0^+, -1^-)$ для двох електронів має значення: $(l = 0, s = 1/2)$ і $(l = -1, s = -1/2)$.

Приклад 3.18. Запропонуйте можливі мікростани для d^2 електронної конфігурації, якщо $M_L = 3$, а $S = 1$.

Розв’язання. Якщо $S = 1$, то $M_S = -1; 0; +1$, якщо $M_L = 3$, то $L = 2$ і 1. Можливими мікростанами будуть: $(2^-, 1^-) - M_L = 3, M_S = -1$; $(2^+, 1^-)$ і $(2^-, 1^+) - M_L = 3, M_S = 0$; $(2^+, 1^+) - M_L = 3, M_S = +1$.

Під час створення стану обов’язково має виконуватися принцип Паулі.

Приклад 3.19. Оцініть можливість існування мікростанів: $(2^-, 2^-)$, $(2^-, 2^+)$ і $(2^+, 2^+)$.

Розв'язання. Якщо два електрони розташовані на одній орбіталі з $L = 2$, то згідно з принципом Паулі, їх спіни повинні бути антипаралельними $S = 0$. З наведених в умові мікростанів може існувати тільки $(2^-, 2^+)$, у двох інших спіни паралельні $S = 1$.

Щоб записати формулу терму, значення L задають заголовними латинськими літерами, перші чотири тривіальні, а починаючи з п'ятої за алфавітом:

Значення L	0	1	2	3	4	5	6
Літера	S	P	D	F	G	H	I

Зліва угорі біля літери терму вказують величину *мультиплетності*, яку визначають за формулою $2S + 1$. Якщо $S = 0$, то $2S + 1 = 1$, і це синглетний стан (синглет); якщо $S = 1/2$, то $2S + 1 = 2$, і це дублетний стан (дублет); якщо $S = 1$, то $2S + 1 = 3$, і це триплетний стан (триплет); якщо $S = 3/2$, то $2S + 1 = 4$, і це квадруплетний стан (квадруплет). Характерний для *спектроскопії терм* має вигляд ^{2S+1}L .

У разі потреби, яка не часто виникає в спектроскопії, справа унизу біля літери терму вказують величину повного кутового моменту $J = L + S$: (L_{L+S}) . Величина повного кутового моменту змінюється в ряду від $(L + S)$ до $(L - S)$ через одиницю.

Загальна формула терму: $(^{2S+1}L_{L+S})$.

Приклад 3.20. Наведіть терми стану s^1p^1 .

Розв'язання. Для такого стану орбітальні квантові числа $l_1 = 0$ і $l_2 = 1$, а спінові квантові числа $s_1 = +1/2$, $s_2 = -1/2$. Тоді $L = 0 + 1 = 1$, і це терми P, а $S = 1/2 + 1/2 = 1$. Мультиплетність $2S + 1 = 3$, коли $S = 1/2 + 1/2 = 1$ і $2S + 1 = 1$, коли $S = 1/2 - 1/2 = 0$. Отже, можливі два терми стану s^1p^1 : 1P і 3P .

Варто зазначити, що одному стану можуть відповідати декілька термів, і тому є сенс детальніше розглянути процедуру пошуку термів атомів з d^n -електронною конфігурацією. Поетапне виконання цієї процедури можна розглянути на прикладі d^2 -конфігурації:

– спочатку визначають можливі значення L для d -орбіталі, у якої $l = 2$, а значить, для повного орбітального квантового числа $L_{\max} = l_1 + l_2 = 2 + 2 = 4$ і $L_{\min} = l_1 - l_2 = 2 - 2 = 0$. Тоді ряд Клебша–Гордона, $L = 4; 3; 2; 1; 0$, а $M_L = 4; 3; 2; 1; 0; -1; -2; -3; -4$. Аналогічна процедура для двох електронів дає $S_{\max} = 1/2 + 1/2 = 1$, $S_{\min} = 1/2 - 1/2 = 0$, $S = 1; 0$, а $M_S = +1; 0; -1$ та $M_S = 0$;

– далі складають таблицю (табл. 3.7) можливих мікростанів d^2 -конфігурації, враховуючи всі знайдені значення $M_L M_S$;

Таблиця 3.7 – Мікростани d^2 -конфігурації

M_L	M_S		
	-1	0	+1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(2^-, -1^-)$ $(1^-, 0^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(2^+, -1^+)$ $(1^+, 0^+)$
0	$(1^-, -1^-)$ $(2^-, -2^-)$	$(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(1^+, -1^+)$ $(2^+, -2^+)$
-1	$(-2^-, 1^-)$ $(-1^-, 0^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-2^+, 1^+)$ $(-1^+, 0^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

– далі з 45 станів створюють групи з однаковим значенням M_S в інтервалі зміни значень M_L від m_{\max} до m_{\min} , як це показано в таблиці 3.8;

– для кожної групи станів визначають квантові числа L і S , мультиплетність $2S + 1$ і повний кутовий момент $J = L + S$. Якщо враховувати тільки L і максимальну мультиплетність, то групи станів відповідають таким спектроскопічним термам: 1G ($9 \cdot 1 = 9$ станів); 3F ($7 \cdot 3 = 21$ стан); 1D ($5 \cdot 1 = 5$ станів); 3P ($3 \cdot 3 = 9$ станів); 1S ($1 \cdot 1 = 1$ стан) – усього 45 станів;

– для 3F термів з $2S + 1 = 3$, спінове квантове число може мати значення не тільки 3, а і значення 1, тому з 21 стану 7 будуть відноситися до терму 1F ($7 \cdot 1 = 7$ станів), а 14 до терму 3F . Аналогічно буде терм 1P ($3 \cdot 1 = 3$ стани) і терм 3P з 6 станами;

- наявність двох значень повного кутового моменту $J = 3$ і 4 для 3F та $J = 1$ і 2 для 3P ;
- встановлюють енергії термів, використовуючи правило Хунда.

Таблиця 3.8 – Групи станів, що відповідають певним термам

M_S	M_L									Терм
	+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	-4	
00	(2 ⁺ ,2 ⁻)	(2 ⁺ ,1 ⁻)	(2 ⁺ ,0 ⁻)	(2 ⁺ ,1 ⁻)	(2 ⁺ ,2 ⁻)	(2 ⁺ ,1 ⁻)	(-2 ⁺ ,0 ⁻)	(-2 ⁺ ,-1 ⁻)	(-2 ⁺ ,2 ⁻)	1G
00		(2 ⁻ ,1 ⁺)	(2 ⁻ ,0 ⁺)	(2 ⁻ ,-1 ⁺)	(2 ⁻ ,-2 ⁺)	(-2 ⁻ ,1 ⁺)	(-2 ⁻ ,0 ⁺)	(-2 ⁻ ,-1 ⁺)		
00			(1 ⁺ ,1 ⁻)	(1 ⁺ ,0 ⁻)	(1 ⁺ ,-1 ⁻)	(-1 ⁺ ,0 ⁻)	(-1 ⁺ ,-1 ⁻)			1D
00				(1 ⁻ ,0 ⁺)	(1 ⁻ ,-1 ⁺)	(-1 ⁻ ,0 ⁺)				
00					(0 ⁻ ,0 ⁺)					1S
-1		(2 ⁻ ,1 ⁻)	(2 ⁻ ,0 ⁻)	(2 ⁻ ,-1 ⁻)	(2 ⁻ ,-2 ⁻)	(-2 ⁻ ,1 ⁻)	(-2 ⁻ ,0 ⁻)	(-2 ⁻ ,-1 ⁻)		3F_2
-1				(1 ⁻ ,0 ⁻)	(1 ⁻ ,-1 ⁻)	(-1 ⁻ ,0 ⁻)				3P_0
+1		(2 ⁺ ,1 ⁺)	(2 ⁺ ,0 ⁺)	(2 ⁺ ,-1 ⁺)	(2 ⁺ ,-2 ⁺)	(-2 ⁺ ,1 ⁺)	(-2 ⁺ ,0 ⁺)	(-2 ⁺ ,-1 ⁺)		3F_4
+1				(1 ⁺ ,0 ⁺)	(1 ⁺ ,-1 ⁺)	(-1 ⁺ ,0 ⁺)				3P_2

Найнижчу енергію має терм із найбільшою мультиплетністю. У цьому випадку для конфігурації d^2 це або 3F або 3P . Для термів з однаковою мультиплетністю нижчу енергію має терм з більшим орбітальним квантовим числом L , що вказує на основний терм 3F для цієї конфігурації.

Якщо L велике, то два електрони рухаються на орбіталі в одному напрямку, не зближуються між собою і не сильно відштовхуються (рис. 3.9а). Якщо L маленьке, то електрони рухаються в різних напрямках, зустрічаються частіше і сильніше відштовхуються (рис. 3.9б). Ось чому основним термом для d^2 -конфігурації буде саме 3F .

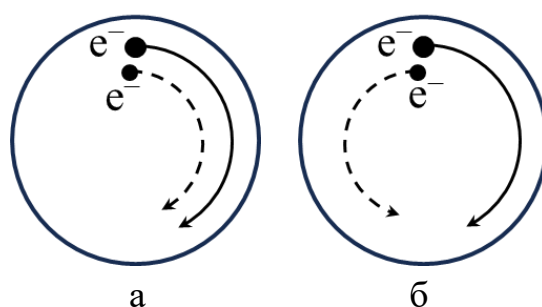


Рисунок 3.9 – Рух електронів на орбіталі в одному напрямку (а) і в різних напрямках (б)

Ще раз варто звернути увагу на першочерговий вплив мультиплетності, тоді енергія термів зменшується в ряду ${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$ (спектральні дані для Ti^{2+} дають інше ${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$).

Якщо потрібно знайти лише основний терм, то процедура спрощується до виконання зазначених трьох операцій:

- визначити максимальне M_S і максимальну мультиплетність, що йому відповідає;
- визначити вище значення M_L і L , що йому відповідає;
- записати терм.

Приклад 3.21. Навести розподіл мікростанів за термами для стану d^2 .

Розв’язання. ${}^1G: 9 \cdot 1 = 9$; ${}^3F: 7 \cdot 3 = 21$; ${}^1D: 5 \cdot 1 = 5$; ${}^3P: 3 \cdot 3 = 9$;
 ${}^1S: 1 \cdot 1 = 1$. Разом 45 мікростанів.

Приклад 3.22. Визначте основний терм стану d^3 .

Розв’язання. Три електрони можуть займати три різні орбіталі і мати паралельні спіни, тоді $S = 3 \cdot 1/2 = 3/2$, а мультиплетність $2 \cdot 3/4 + 1 = 4$. Три електрони дають максимальне M_L , якщо вони на орбіталах з $l = 2; 1; 0$, тоді $M_L = 2 + 1 + 0 = 3$ і $L = 3$. Основним термом електронного стану d^3 буде 4F .

Завдання для самостійного опрацювання

1. Наведіть ряд Клебша–Гордона для повного орбітального моменту конфігурації p^2 .
2. Укажіть величини, які необхідно знайти, щоб записати вираз терму.
3. Напишіть вирази термів, якщо: $L = 1, S = 1/2$; $L = 2, S = 1$; $L = 4, S = 3/2$;
 $L = 0, S = 5/2$.
4. Наведіть основний терм для конфігурацій: p^3 ; d^4 ; d^7 ; d^5 ; p^4 ; p^5 .
5. Наведіть формули для розрахунку мультиплетності (α) і повного кутового моменту J .
6. Укажіть основну різницю між L-S і J-J-взаємодією.
7. Наведіть значення L і S для термів: 6S ; 3G ; 4F ; 2D ; 1I .
8. Наведіть терми стану s^1p^1 ; s^1d^1 .
9. Заповніть таблицю можливих мікростанів для електронної конфігурації p^3 і визначте можливі терми.
10. Наведіть мікростани, що відповідають терму 4P електронної конфігурації d^3 .
11. Перерахуйте три правила, що визначають енергію терма.
12. Розташуйте терми у міру зростання їхньої енергії: ${}^3S, {}^2G, {}^4P; {}^2D, {}^1H, {}^4S; {}^3P, {}^3F, {}^1I; {}^2D, {}^2S, {}^2F$.
13. У Cr^{3+} і Co^{2+} основному терму відповідає $L = 3; S = 3/2$. Наведіть повні формули основних термів Cr^{3+} і Co^{2+} .
14. Наведіть терми основного стану для $d^1s^1p^2; s^1p^3; s^1p^2$.

15. Дайте визначення понять: мікростан, терм.
16. Наведіть формулу для визначення числа мікростанів терма.
17. Наведіть ряд Клебша–Гордона для повного спінового моменту електронної конфігурації p^2 .
18. Укажіть найважливішу характеристику в термів атомів 3d- і 4f-елементів.
19. Укажіть найважливішу характеристику у термів атомів 5d- і 5f-елементів.
20. Укажіть можливі значення повного кутового моменту, якщо основному стану відповідає терм 2D .
21. Укажіть основний терм атомів з електронною конфігурацією $4p^5$ і $3d^{10}$.
22. Наведіть атом 4 періоду, в якого в термі найменше значення L і найбільше значення мультиплетності.
23. Порівняйте основний стан Mn і Mn^{2+} .

– **Ефект Штарка** – розщеплення вироджених атомних орбіталей центрального атома під дією електростатичного поля лігандів.

– **Параметр розщеплення** – енергетична відстань між розщепленими орбіталями (Δ).

– **Енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) або енергія стабілізації полем лігандів (ЕСПЛ)** – загальна енергія зайнятих розщеплених орбіталей щодо енергії орбіталей на нульовій лінії.

– **Спектрохімічний ряд Фаянса-Цутида:** $I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- \approx NO_3^- \approx SCN^- \approx N_3^- < (C_2H_5O)_2PS_2 < F^- < (NH_2)CO < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < NC^- < (CH_3)CN < NH_2CH_2CO_2^- < py < NH_3 \approx C_2H_5N < en \approx SO_3^{2-} < bipy < NH_2OH < phen < NO_2^- < PPh_3 < H^- < CH_3^- < CN^- < CO$.

– **Ряд Йоргенсена:** $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$.

– **Високоспіновий комплекс** – комплекс, у якого число неспарених електронів на розщеплених орбіталях зберігається таким, як у центрального атома.

– **Низькоспіновий комплекс** – комплекс, у якого число неспарених електронів на розщеплених орбіталях менше ніж у центрального атома.

– **Ефект Яна–Теллера** – викривлення, які знімають виродження і роблять один рівень більш стійким у системі, яка має вироджені рівні.

– **Мікростан конфігурації** – різні способи заповнення електронами орбіталей із певними значеннями m_l і m_s .

– **Повний кутовий момент (J)** – сума векторів (вектор кількості руху) повного спінового та орбітального моментів.

– **Спектроскопічні терми** – групи мікростанів, що мають однакову енергію.

– **Ряди Клебша–Гордона** – ряди, у яких орбітальний та спіновий моменти змінюються від $(s_1 + s_2 + l_2)$ до $(l_1 - l_2)$ та $(s_1 + s_2)$ до $(s_1 - s_2)$ через одиницю.

– **Мультиплетність:** $2S + 1$.

– **Загальна формула терму:** $(^{2S+1}L_{L+S})$.

4. ЕНЕРГІЯ ТЕРМІВ. ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ

4.1. Енергія спектральних термів

Характер електронних спектрів залежить від трьох величин енергій взаємодій як у центрального атома, так і в комплексів у цілому: кулонівське міжелектронне відштовхування ($E_{e.e.}$), спин-орбітальна взаємодія ($E_{c.o.}$) та енергія кристалічного поля лігандів ($E_{к.п.}$). Залежно від співвідношення цих енергій маємо три варіанта поля, що впливає на розщеплення орбіталей і на число смуг в електронному спектрі комплексу:

- слабке поле: $E_{e.e.} \gg E_{c.o.} \gg E_{к.п.}$;
- проміжне поле: $E_{e.e.} > E_{к.п.} \gg E_{c.o.}$;
- сильне поле: $E_{к.п.} \gg E_{e.e.} \gg E_{c.o.}$.

Слабке поле здебільшого реалізується у f-елементів, особливо VII періоду і меншою мірою VI. Комплекси таких елементів, тобто і вплив слабого поля вивчені ще недостатньо й далі розглядатися не будуть. Проміжне і сильне поле достатньою мірою вивчено у d-елементів IV–VI періодів. У проміжного поля, яке далі буде називатися слабким полем, у першу чергу, необхідно враховувати співвідношення $E_{e.e.} > E_{к.п.}$, що характерне для d-елементів IV періоду (іноді d-елементів V періоду та f-елементів VI). Якщо $E_{к.п.} \gg E_{e.e.}$, то маємо сильне поле, яке буває у комплексів d-елементів V–VI періодів (іноді d-елементів IV).

У слабкому полі лігандів розглядається ефект Штарка, як дія кристалічного поля на Рассел–Саундерські терми, що призводить до розщеплення термів залежно від симетрії кристалічного поля (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Розщеплення атомних термів у полях різної симетрії

L	O _h	T _d	D ₃	D _{4h}	C _{4v}	C _{2v}
0	A _{1g}	A ₁	A ₁	A _{1g}	A ₁	A ₁
1	T _{1u}	T ₂	A ₂ +E	A _{2u} +E _u	A ₂ +E	A ₁ +B ₁ +B ₂
2	E _g	E	E	A _{1g} +B _{1g}	A ₁ +B ₁	2A ₁
	T _{2g}	T ₂	A ₁ +E	B _{2g} +E _g	B ₂ +E	A ₂ +B ₁ +B ₂
3	A _{2u}	A ₁	A ₂	B _{2u}	B ₂	A ₁
	T _{1u}	T ₂	A ₂ +E	A _{2u} +E _u	A ₁ +E	A ₁ +B ₁ +B ₂
	T _{2u}	T ₁	A ₁ +E	B _{2u} +E _u	B ₁ +E	A ₁ +B ₁ +B ₂
4	A _{1g}	A ₁	A ₁	A _{1g}	A ₁	A ₁
	E _g	E	E	A _{1g} +B _{1g}	A ₁ +B ₁	2A ₁
	T _{1g}	T ₁	A ₂ +E	A _{2g} +E _g	A ₂ +E	A ₂ +B ₁ +B ₂
	T _{2g}	T ₂	A ₁ +E	B _{2g} +E _g	B ₂ +E	A ₂ +B ₁ +B ₂
5	E _u	E	E	A _{1u} +B _{1u}	A ₂ +B ₂	2A ₁
	T _{1u}	T ₂	A ₂ +E	A _{2u} +E _u	A ₁ +E	A ₁ +B ₁ +B ₂
	T _{1u}	T ₂	A ₂ +E	A _{2u} +E _u	A ₁ +E	A ₁ +B ₁ +B ₂
	T _{2u}	T ₁	A ₁ +E	B _{2u} +E _u	B ₁ +E	A ₁ +B ₁ +B ₂

У сильному полі, коли $E_{к.п.} \gg E_{с.е.}$, кристалічне поле руйнує зв'язок утворений у результаті Рассел–Саундерської взаємодії, електронні рівні центрального атома розглядаються як окремі рівні, а не як багатоелектронні терми у випадку слабого поля.

Спочатку можна розглянути координаційні сполуки, в яких реалізується слабе поле ($E_{с.е.} \gg E_{к.п.}$), і починати з аналізу термів від вільного центрального атома. Для d-елементів, які частіше за інші бувають центральними атомами, залежно від d^n -конфігурації у вільного атома маємо такі терми (табл. 4.2), процедура визначення яких детально описана в попередньому розділі 3.2.2.

Таблиця 4.2 – Терми вільного атома d^n -конфігурації

Конфігурація	Терми
$d^1 i d^9$	2D
$d^2 i d^8$	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
$d^3 i d^7$	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D (2), {}^2P$
$d^4 i d^6$	${}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F (2), {}^3D, {}^3P (4), {}^1I, {}^1G (2), {}^1F, {}^1D (2), {}^1S (2)$
d^5	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G (2), {}^2D (3), {}^2P, {}^2S$

Можна помітити, що серед термів різних d^n -конфігурацій основними Рассел–Саундерськими бувають або D- або F-терми, за винятком 6S у d^5 -конфігурації. Картину розщеплення атомних станів у термінах багатоелектронних Рассел–Саундерських термів наведено в табл. 4.1. Кількість рівнів визначається кратністю виродження ($2L + 1$) і симетрією поля, наприклад:

- терм S – не вироджений ($2 \cdot 0 + 1 = 1$) і не розщеплюється;
- терм P – тричі вироджений ($2 \cdot 1 + 1 = 3$) – не розщеплюється в полях кубічної симетрії ($O_h; T_d$), але розщеплюється в полі D_{4h} на $A_{2u} + E$ (два рівні, проте один E_u двічі вироджений) і на $A_1 + B_1 + B_2$ у полі з симетрією C_{2v} .

Якщо згадати, що у розглянутому раніше комплексі $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, переходам $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$ відповідають замість однієї дві смуги в електронному спектрі (рис. 4.1), то саме таке явище і пояснюється розщепленням на молекулярні терми. Потрібно мати на увазі, що перехід $e_g \leftarrow t_{2g}$ (рис. 4.2) може здійснюватися двома способами:

- у випадку одного з можливих переходів $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$ електрон із площини ху переходить у область осі z, де вже є висока електронна густина від заповнених d_{zy} і d_{xz} орбіталей. У результаті збільшується електронне відштовхування і є значне зміщення електронної густини до ліганда (рис. 4.3);

- у випадку інших переходів $d_{z^2} \leftarrow d_{xz}$ або $d_{z^2} \leftarrow d_{yz}$, електрон залишається у відповідній площині, і він просто переміщується вздовж осі z. Результатом цього є те, що збільшення електронного відштовхування не таке сильне, як у попередньому випадку, а тоді незначним є і зміщення електронної густини до ліганда (рис. 4.3).

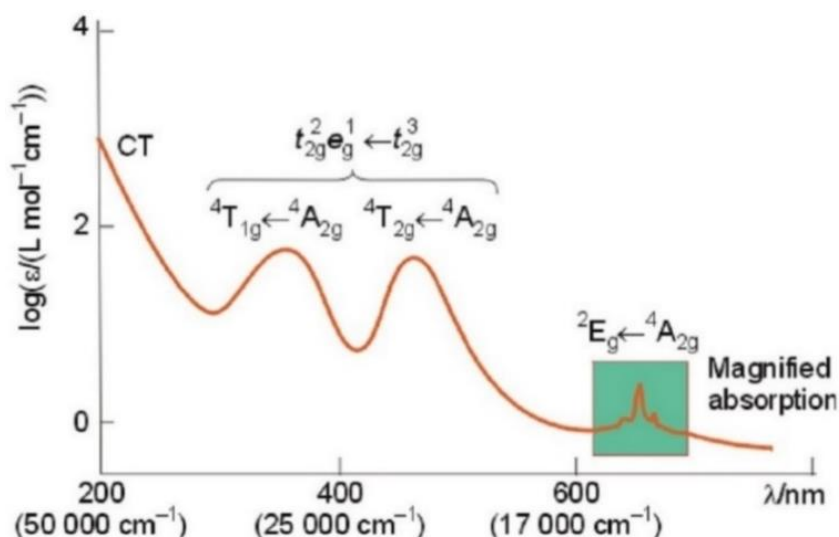


Рисунок 4.1 – Електронний спектр комплексу $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ [14]

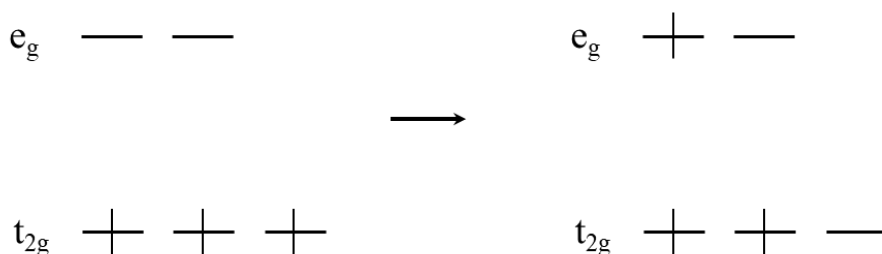


Рисунок 4.2 – $d-d$ -перехід $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$ між електронними станами

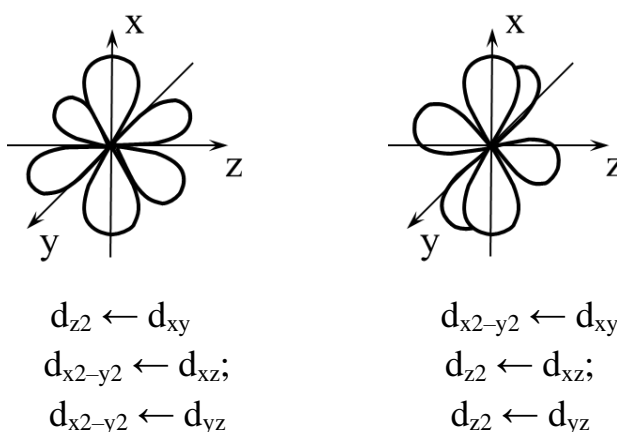


Рисунок 4.3 – Зображення орбіталей, що відповідають можливим переходам

У першому випадку більшому відштовхуванню відповідає більша енергія молекулярного терму, а в електронному спектрі переходу ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ – смуга $28\,500\text{ cm}^{-1}$. У другому випадку меншому відштовхуванню відповідає менша енергія молекулярного терму, а в електронному спектрі переходу ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ – смуга з меншим хвильовим числом $21\,550\text{ cm}^{-1}$. Символи молекулярних термів

A_{2g} , T_{2g} і T_{1g} визначаються типом симетрії загального електронного орбітального стану комплексу.

Приклад 4.1. Визначте всі переходи між d -орбіталами, що в електронному спектрі $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ відповідають переходам: ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ і смузі $28\,500\text{ см}^{-1}$ і ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ зі смугою $21\,550\text{ см}^{-1}$.

Розв'язання. Перехід ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ і смуга $28\,500\text{ см}^{-1}$ відповідають переносу одного електрону з однієї площини в іншу: $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$ (у площину xz або yz , що містять вісь z , з площини xy); $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xz}$ (у площину xy з площини xz); $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{yz}$ (у площину xy з площини yz). Перехід ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ зі смугою $21\,550\text{ см}^{-1}$ відповідає переносу електрону в межах однієї площини: $d_{z^2} \leftarrow d_{xz}$ (у площині xz); $d_{z^2} \leftarrow d_{yz}$ (у площині yz); $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ (у площині xy).

Для центрального атома Cr^{3+} , у якого розміщено електрони на кожній t_{2g} молекулярній орбіталі в методі МО або t_{2g} підрівні в методі ТКП, не важко встановити терм (незвідне представлення) основного стану, яким буде A_{2g} . Справа в тому, що під час обертання навколо осі C_3 в точковій групі O_h всі три t_{2g} орбіталі (d_{xy} , d_{yz} і d_{zx}) перетворюються одна на одну і добуток $t_{2g} \cdot t_{2g} \cdot t_{2g}$ відповідає симетричному терму A , всі орбіталі парні (g), тому і загальна симетрія g , під час обертання навколо осі C_4 орбіталі d_{yz} і d_{zx} перетворюються одна на одну, а орбіталь d_{xy} міняє знак (+1) на протилежний (-1), що вказує на асиметрію добутку $t_{2g} \cdot t_{2g} \cdot t_{2g}$ і на цифру 2, мультиплетність у випадку трьох неспарених електронів $2 \cdot 3/2 + 1 = 4$. Отже, в цілому терм основного стану не відповідає повносиметричному ${}^4A_{1g}$, а буде ${}^4A_{2g}$.

Набагато важче визначати символи термів збудженого стану ${}^4T_{2g}$ і ${}^4T_{1g}$, які відповідають квартету орбіталей або рівнів $t_{2g}^2 e_g^1$. Можна заздалегідь передбачити, що у збудженого стану зберігаються три неспарених електрони і зберігається мультиплетність чотири. Крім того, всі орбіталі на t_{2g} і e_g рівнях парні, тому і терми збудженого стану будуть парні з літерою g .

Треба мати на увазі, що для атома з одним валентним електроном повносиметричні орбіталі залишаються повносиметричними в будь-якому оточенні. Тому s -орбіталь вільного атома корелює з a_{1g} -орбіталлю комплексу. У багатоелектронних атомів повносиметричний терм S корелює з термом A_{1g} октаедричного комплексу, а терм D розщеплюється на терми T_{2g} і E_g у полі лігандів із симетрією O_h .

Приклад 4.2. Укажіть терми в комплексі ML_6 , які корелюють з термом 3P вільного атома з d^2 -конфігурацією.

Розв'язання. Три p -орбіталі тричі вироджені і відповідають t_{1u} орбіталам в октаедричному комплексі (див. табл. характеристик для групи O_h : рядок, де є x ,

у, z), і це найпростіший підхід. Можна провести детальний аналіз і дійти того ж висновку: р-орбіталей три, отже, літера t; вони симетричні відносно осі C_4 , отже, цифра 1 і в термі фрагмент t_1 ; вони асиметричні відносно центру симетрії, якому відповідає літера u, і отже, повний терм (t_{1u}). У багатоелектронному атомі терму P відповідає терм T для поля O_h . Оскільки d-орбіталі парні, то терм буде парним – T_{1g} , а мультиплетність не змінюється і для двох d-електронів $S = 1/2 + 1/2 = 1$, $2S + 1 = 3$. Отже, з термом 3P вільного атома корелює терм $^3T_{1g}$ у полі лігандів з симетрією O_h (як у табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Кореляція спектроскопічних термів для d-електронів у комплексах із симетрією O_h

Атомний терм	Число станів (L)	Терм в полі O_h
S	1 (0)	A_{1g}
P	3 (1)	T_{1g}
D	5 (2)	$T_{2g}+E_g$
F	7 (3)	$T_{1g}+T_{2g}+A_g$
G	9 (4)	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
H	11 (5)	$E_u+T_{1u}+T_{1u}+T_{2g}$
I	13 (6)	$A_{1g}+A_{2g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$

Аналогічний, наведеному в прикладі 4.2, підхід дозволяє встановити кореляцію між термами вільних атомів, які бувають у більшості комплексних іонів, і термами, октаедричних комплексів, яку й подано в таблиці 4.3.

Як вже було детально показано, за допомогою теорії кристалічного поля ідеальні за поліедром октаедричні комплекси бувають дуже рідко. Навіть, якщо не враховувати різного роду ефекти, наприклад ефект Яна–Теллера, у реальних октаедричних комплексах часто існують різного роду тетрагональні, тригональні й діагональні викривлення, які знижують симетрію. Можна за допомогою теорії груп знайти кореляцію подвійних відображень (A, B, E, T) кубічної групи (табл. 4.3) з незвідними відображеннями в групах з більш низькими симетріями (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Кореляція між спектроскопічними термами кубічної групи та групами з більш низькою симетрією

Симетрія	Відображення			Симетрія	Відображення		
O_h	A_{2g}	T_{1g}	T_{2g}	D_{3d}	A_{2g}	$A_{2g}+E_g$	$A_{1g}+E_g$
D_{4h}	B_{1g}	$A_{2g}+E_g$	$B_{2g}+E_g$	D_3 або C_{2v}	A_2	A_2+E	A_1+E
C_{4v}	B_1	A_2+E	B_2+E	C_3	A	$A+E$	$A+E$

Отже, у вільному атомі під час визначення термів d-орбіталей враховують тільки електрон-електронне відштовхування, а в комплексах треба враховувати

ще й розщеплення в полі лігандів (наприклад, в полі O_h на t_{2g} та e_g) (табл. 4.1, 4.3 і 4.4). Це важливо враховувати під час розшифровки електронних спектрів, поява смуг у яких залежить від числа спектроскопічних термів, між якими здійснюються електронні переходи. Ще більшу інформацію про кореляцію розщеплення термів у полях різної симетрії дає таблиця 4.5.

Таблиця 4.5 – Кореляція розщеплення термів різними полями лігандів

O_h	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3h}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	A_1+B_1	A_1+A_2	E_g	E	A_g+B_g
T_{1g}	T_1	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_g+2B_g
T_{2g}	T_2	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	B_2+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{1g}+E_g$	A_1+E	$2A_g+B_g$
A_{1u}	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	$A_{1u}+B_{1u}$	A_1+B_1	A_2+B_2	A_1+A_2	E_u	E	A_u+B_u
T_{1u}	T_2	$A_{2u}+E_u$	B_2+E	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{2u}+E_u$	A_2+E	A_u+2B_u
T_{2u}	T_1	$B_{2u}+E_u$	A_2+E	B_1+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{1u}+E_u$	A_1+E	$2A_u+B_u$

Приклад 4.3. Визначте терми d^2 -комплексів, що корелюють з термом 1D вільного йону (O_h поле) і пояснюють наявність тільки однієї смуги в спектрах.

Розв'язання. З таблиці характеристик O_h групи, $d_{xy, yz, zx}$ -орбіталі мають терм T_{2g} , а орбіталі d_{x^2, y^2, z^2} – E_g . Така ж інформація є і в таблиці 4.2. Терми T_{2g} і E_g зберігають синглетний характер ($S = 1/2 - 1/2 = 0, 2 \cdot 0 + 1 = 1$), як і в 1D . Отже, терми – $^1T_{2g}$ і 1E_g .

Приклад 4.4. Встановіть терми d^2 -комплексів, що корелюють з 3F вільного йону в полі O_h .

З таблиці 4.3 маємо, що F корелює з термами T_{1g}, T_{2g} і E_g . Мультиплетність, що дорівнює три у вільного йона, зберігається в спектроскопічних термах комплексу, і тому термами d^2 -комплексів, що корелюють з 3F вільного йону в полі O_h будуть $^3T_{1g} + ^3T_{2g} + ^3E_g$.

Як вже вказувалося раніше, серед термів різних d^n -конфігурацій, основними Рассел–Саундерськими термами, з урахуванням можливого зниження симетрії, зазвичай бувають D або F -терми. Саме вони є в центральних атомів координаційних сполук d -металів VI групи, й саме їхнє розщеплення в слабкому полі викликає появу смуг у спектрах. Тому має сенс розглянути розщеплення D - і F -термів у октаедричних комплексах на прикладі центральних атомів з d^1 - і d^3 -електронною конфігурацією, з урахуванням можливого зниження симетрії від O_h до D_3 , у результаті тригонального викривлення відносно осі C_3 , і

до D_{4h} , а також у підсумку тетрагонального викривлення відносно осі C_4 . Можна навести якісну схему таких розщеплень, яка проілюструє можливі електронні переходи й смуги поглинання в електронних спектрах комплексів з d^1 - і d^3 -електронною конфігурацією центральних атомів.

Приклад 4.5. Наведіть схему розщеплення D- та F-термів з конфігураціями d^1 і d^3 у полях D_3 , O_h і D_{4h} , за допомогою табл. 4.1–4.5.

Розв’язання. У випадку d^1 -електронної конфігурації центрального атома, термом вільного атома є терм 2D (табл. 4.2). Відповідно до даних табл. 4.3, терм D у полі з симетрією O_h розщеплюється на терми T_{2g} і E_g .

Унаслідок зниження симетрії поля до D_3 , відбувається розщеплення терму T_{2g} на $A_1 + E$ терми й утворюється набір спектральних термів: $A_1 + E + E$, про що свідчать дані табл. 4.4. У результаті зниження симетрії поля до D_{4h} відбувається розщеплення терму T_{2g} на терми $B_{2g} + E_g$, а терму E_g – на терми $A_{1g} + B_{1g}$ й утворюється набір спектральних термів: $E_g + B_{2g} + A_{1g} + B_{1g}$, про що свідчать дані наведені в табл. 4.4 і 4.5.

Розташування спектральних термів у випадку d^1 -електронної конфігурації центрального атома відносно нульової лінії, за яку вважають енергії нерозщеплених d -орбіталей у сферичному полі, наведено на рис. 4.4.

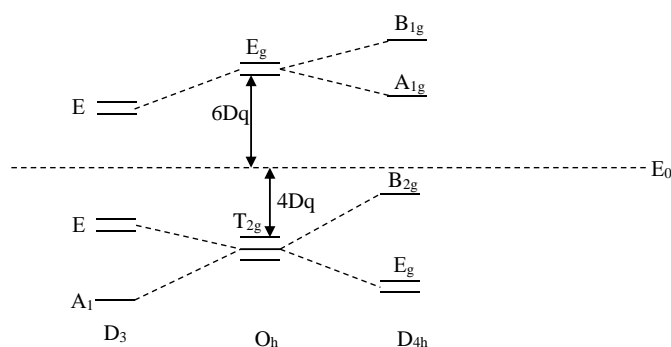


Рисунок 4.4 – Схема розщеплення 2D терму центрального атома d^1 -конфігурації в полях O_h , D_3 і D_{4h} симетрії [13]

У випадку d^3 -електронної конфігурації центрального атома, термом вільного атома є терм 4F (табл. 4.2). Відповідно до даних табл. 4.3, терм F у полі з симетрією O_h розщеплюється на терми A_{2g} , T_{2g} і T_{1g} .

Унаслідок зниження симетрії поля до D_3 , відбувається розщеплення терму T_{2g} на $A_1 + E$ терми, T_{1g} – на $A_2 + E$ терми, а терму A_{2g} – на A_2 й утворюється набір спектральних термів: $A_2 + E + A_1 + E + A_2$, про що свідчать дані табл. 4.4.

У результаті зниження симетрії поля до D_{4h} , відбувається розщеплення терму T_{2g} на терми $B_{2g} + E_g$, терму T_{1g} – на терми $A_{2g} + E_g$, а терму A_{2g} – на B_{1g} й утворюється набір спектральних термів: $B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2g} + E_g$, про що свідчать дані наведені в табл. 4.4 і 4.5.

Розташування спектральних термів у випадку d^3 -електронної конфігурації центрального атома, наведено на рис. 4.5.

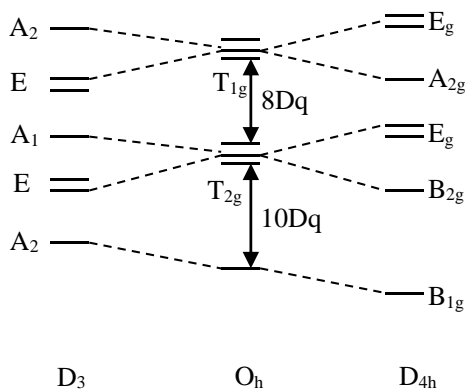


Рисунок 4.5 – Схема розщеплення 4F терму центрального атома d^3 -конфігурації в полях O_h , D_3 і D_{4h} симетрії [13]

Розташування за енергією розщеплених у різних полях Рассел–Саундерських термів комплексів 3d-металів визначається переважно електрон-електронною (міжелектронною) кулонівською взаємодією та енергією й природою поля лігандів. Від міжелектронної взаємодії $E_{e.e.}$ залежить відстань між термами на електронній діаграмі, яка на рис. 4.4 і 4.5 задавалася довільно і ці схеми носять виключно якісний характер. Водночас енергії термів можна визначити розв’язанням рівняння Шредінгера, що дозволяє отримати так звані параметри Рака A , B , C , а їхня комбінація задає енергію терма. Не зважаючи на те, що їх можна отримати чисельно, зазвичай параметри Рака A , B , C оцінюються емпірично зі спектрів вільних іонів.

Терми мають різні енергії внаслідок відштовхування електронів, що заселяють орбіталі. Всі інтеграли, що описують електрон-електронне відштовхування можна об’єднати в три комбінації, а енергію оцінити як суму трьох величин. *Три комбінації, що описують енергію відштовхування будь-якого терму, називають параметрами Рака A , B , і C .* Кожний терм заданої конфігурації має енергію, яку можна подати як лінійну комбінацію параметрів Рака. У випадку електронної конфігурації d^2 , для її термів така комбінація матиме вигляд системи рівнянь:

$$\begin{cases} E(^1S) = A + 14B + 7C \\ E(^1G) = A + 4B + 2C \\ E(^1D) = A - 3B + 2C \\ E(^3P) = A + 7B \\ E(^3F) = A - 8B. \end{cases}$$

Якщо відомі енергії термів, то розв’язком цієї систем рівнянь можна визначити значення параметрів Рака.

Варто зазначити, що A не характеризує окремий терм, він для певної електронної конфігурації у всіх комбінаціях для термів має однаковий коефіцієнт (1 для електронної конфігурації d^2) і його визначення не є обов'язковим. Якщо цікавими є тільки основні триплети 3P і 3F , то можна не визначати й параметр C . Усі три параметри Рака є додатними величинами й лише два з них, а саме B і C , визначають відстань між термами й можуть бути визначені з експериментальних електронних спектрів, а не тільки розрахованими.

Якщо $C > 5B$, то ряд термів за енергією визначають за правилом Хунда і він відповідає теоретичному ${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$. Якщо $C < 5B$, то порядок як у знайдених з експерименту ${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$. Відносні енергії в параметрі Рака B і відношення C/B для d^n -конфігурацій наведені у табл. 4.6 і 4.7.

Можна помітити, що параметр $C \sim 4B$, що можна використовувати під час оціночних розрахунків. У міру заповнення d -підрівня електронами в різних іонів параметр B зростає (зростає відштовхування електронів), а в однакових із зниженням заряду – зменшується.

Таблиця 4.6 – Відносна енергія термів у параметрах Рака

Електронна конфігурація d^n	Терм	Відносна енергія E_i
$d^{2,8}$	3F	$A - 8B$
	3P	$A + 7B$
$d^{3,7}$	4F	$3A - 15B$
	4P	$3A$
$d^{4,6}$	5D	$6A - 21B$
	3H	$6A - 17B + 4C$
	3G	$6A - 12B + 4C$
d^5	6S	$10A - 35B$
	4G	$10A - 25B + 5C$
	4F	$10A - 13B + 7C$
	4D	$10A - 18B + 5C$
	4P	$10A - 28B + 7C$

Таблиця 4.7 – Параметри Рака B у см^{-1} і C/B для d -елементів

Елемент	Заряд			
	+1	+2	+3	+4
Ti	–	720(3,7)	–	–
V	–	765(3,2)	860(4,8)	–
Cr	–	830(4,1)	1 030(3,7)	1 040(4,1)
Mn	–	960(3,5)	1 130(3,2)	–
Fe	–	1 060(4,1)	–	–
Co	–	1 120(3,9)	–	–
Ni	–	1 080(4,5)	–	–
Cu	1 220(4)	1 240(3,8)	–	–

На основі квантово-хімічних розрахунків і експериментальних даних, отриманих зі спектрів, було визначено параметр Рака B , який і подано в таблиці 4.7 разом із співвідношенням C/B , яке коливається поблизу 4.

Як це вже розглядалося в теорії кристалічного поля, в координаційних сполуках під дією поля лігандів відбувається дестабілізація атомних рівнів і їх розщеплення на підрівні. Відстань розщепленого терму від центра ваги E_0 , як це показано на рис. 4.4 і 4.5, залежить для кубічного поля (октаедр, тетраедр, куб) від кратності виродження терму, від величин параметра розщеплення $\Delta = 10 Dq$ та кратності виродження компонентів вже розщепленого терму.

У наступному прикладі проілюстровано розрахунок положення на діаграмі компонентів розщепленого терму D щодо центра ваги E_0 , в одиницях параметра розщеплення Δ . Безумовно такий розрахунок задає енергію у відносних величинах, проте з електронних спектрів можна визначити величину Δ в одиницях см^{-1} , а потім й енергію.

Приклад 4.7. Виведіть формули для положення компонентів розщеплення терму D (E і T) щодо центра ваги в октаедричному та тетраедричному полях.

Розв'язання. Якщо кратність виродження термів n_D , n_E і n_T , то $n_D = n_E + n_T$, тоді вклади енергії термів у повну енергію (E_i) мають такі вирази:

$$E_{E_g} = E_0 + \frac{n_T}{n_D} \Delta; E_{T_{2g}} = E_0 + \frac{n_E}{n_D} \Delta \text{ для октаедричного поля;}$$

$$E_{E_g} = E_0 - \frac{n_T}{n_D} \Delta; E_{T_{2g}} = E_0 - \frac{n_E}{n_D} \Delta \text{ для тетраедричного поля.}$$

Кратність виродження D терму ($2L + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$) і $n_D = 5$ у такому випадку, у терма T_{2g} $n_T = 3$, а у терма E_g $n_E = 2$. Якщо вважати $E_0 = 0$, то для октаедричного поля $E_{E_g} = \frac{3}{5} \cdot 10Dq = 6Dq$, а $E_{E_g} = -\frac{2}{5} \cdot 10Dq = -4Dq$.

Аналогічно можна задати вирази для величини розщеплення в тетраедричному полі: $E_{E_g} = -\frac{3}{5} \cdot 10Dq = -6Dq$ і $E_{E_g} = \frac{2}{5} \cdot 10Dq = 4Dq$.

Аналогічні розрахунки можна виконувати і у випадку різноманітних термів, і у випадку різноманітних полів лігандів. Під час цього, в першу чергу, треба розглядати найосновніші терми, що мають максимальну мультиплетність. Характер розщеплення Рассел–Саундерських термів у октаедричному слабому полі для різних d^n -конфігурацій наведено в табл. 4.8.

Абсолютна величина Δ , як і величина $1 Dq$ у кДж, у комплексів різна і залежить від конфігурації, природи центрального атома й поля лігандів. Розраховане співвідношення між величинами параметра розщеплення Δ у різних кубічних полях становить:

$\Delta_T \approx \frac{4}{9} \Delta_0$ і $\Delta_K \approx 2\Delta_T$; $\Delta_K \approx \frac{8}{9} \Delta_0$ (Δ_0 , Δ_T , Δ_K – параметри розщеплення в октаедричному, тетраедричному і кубічному полях).

Таблиця 4.8 – Розщеплення Рассел–Саундерських термів у октаедричному слабкому полі

Основний стан		Розщеплення		Основний стан		Розщеплення	
Конфігурація	Терм	Терм	Е, Dq	Конфігурація	Терм	Терм	Е, Dq
d ¹	² D	² T _{2g}	-4	d ⁶	⁵ D	⁵ T _{2g}	-4
		² E _g	+6			⁵ E _g	+6
d ²	³ F	³ T _{1g}	-6	d ⁷	⁴ F	⁴ T _{1g}	-6
		³ T _{2g}	+2			⁴ T _{2g}	+2
		³ A _{2g}	+12			⁴ A _{2g}	+12
d ³	⁴ F	⁴ A _{2g}	-12	d ⁸	³ F	³ A _{2g}	-12
		⁴ T _{2g}	-2			³ T _{2g}	-2
		⁴ T _{1g}	+6			³ T _{1g}	+6
d ⁵	⁶ S	⁶ A _{1g}	0	d ⁹	² D	² E _g	-6
						² T _{2g}	+4

Дані табл. 4.8 роблять можливим оформити схеми 4.4 і 4.5 з енергіями між термами в одиницях Dq.

Приклад 4.8. Наведіть графік і вкажіть відстань між термами в одиницях Dq для енергій розщепленого стану d¹-конфігурації і d²-конфігурації.

Розв’язання. У табл. 4.8 для d¹-конфігурації терми мають такі відносні енергії: E_{T_{2g}} = -4Dq і E_{E_g} = +6Dq. У зазначеному випадку відстань між термами E_{E_g} - E_{T_{2g}} = 6 - (-4) = 10Dq.

У табл. 4.8 для d²-конфігурації терми мають такі відносні енергії: E_{T_{1g}} = -6Dq; E_{T_{2g}} = +2Dq і E_{A_{2g}} = +12Dq.

Отже, відстань між термами буде: E_{T_{2g}} - E_{T_{1g}} = 2 - 6 = 8Dq і E_{A_{2g}} - E_{T_{2g}} = 12 - 2 = 10Dq.

Графік розщеплення й відстань між термами в одиницях Dq стану d¹-конфігурації і d²-конфігурації має такий вигляд (рис. 4.6).

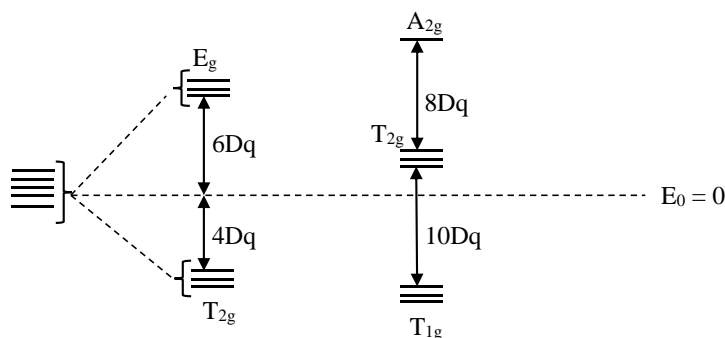


Рисунок 4.6 – Графік розщеплення і відстань між термами в одиницях Dq стану d¹- і d²-конфігурації [13]

Знак розщеплення, наведений в табл. 4.8, у випадку розщеплення основних термів з різним числом електронів, залежить від d^n -конфігурації і буває оберненим у випадках d^n та d^{10-n} -конфігурацій і d^{n+5} та d^{n-5} -конфігурацій у октаедричному полі, і збігається у випадку d^n : d^{n+5} , d^{n-5} і d^{10-n} конфігурацій. У тетраедричному полі іони з конфігурацією d^{n-5} та d^{10-n} мають обернене за знаком розщеплення, а конфігурації d^n і d^{n+5} – однакове.

Приклад 4.9. Визначте іони з однаковим і оберненим за знаком розщепленням в октаедричному полі: Ti^{3+} ; Cr^{2+} ; Co^{3+} ; Cu^{2+} .

Розв'язання. Йон Ti^{3+} має електронну конфігурацію d^1 , йон Cr^{2+} – d^4 , йон Co^{3+} – d^6 , а йон Cu^{2+} – d^9 . Розщеплення Рассел–Саундерських термів, що їм відповідають, в октаедричному полі буде таким:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Обернене:} \\ Ti^{3+} \text{ і } Cu^{2+} \\ Cr^{2+} \text{ і } Co^{3+} \end{array} \right\} \text{Відповідає} \left. \begin{array}{l} \text{Однакове} \\ Ti^{3+} \text{ і } Co^{3+} \\ Cr^{3+} \text{ і } Cu^{2+} \end{array} \right\} \text{Відповідає} \left. \begin{array}{l} (d^n \text{ і } d^{10-n}); \\ (d^{5-n} \text{ і } d^{10-n}). \end{array} \right.$$

Теоретично різницю енергій між термами в $см^{-1}$ маємо можливість розраховувати через середні, експериментально знайдені значення параметрів Рака, наведені в табл. 4.9.

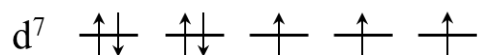
Таблиця 4.9 – Параметри Рака в $см^{-1}$ для деяких іонів перехідних металів

Йон	B	C	λ	іон	B	C	λ
$Ti^{3+} (d^1)$	–	–	154	$Fe^{2+} (d^6)$	917	4 040	–100
$V^{3+} (d^2)$	862	3 815	104	$Co^{2+} (d^7)$	971	4 497	–180
$Cr^{3+} (d^3)$	918	4 133	87	$Ni^{2+} (d^8)$	1 030	4 850	–335
$Mn^{3+} (d^4)$	965	4 450	3 850	$Cu^{2+} (d^9)$	1 238	4 659	–852
$Mn^{2+} (d^5)$	860	3 850	0				

Крім параметрів Рака, в табл. 4.9 є константа λ , яка дозволяє оцінити енергію розщеплення Рассел–Саундерських мультиплетів за рахунок спіно-орбітальної взаємодії ($E_{c.o.}$) і яка є важливою під час аналізу електронних спектрів, отриманих на приладах із високою роздільною здатністю. Дані представлені в табл. 4.7 можна використати для оцінки різниці енергій між спектроскопічними термами в одиницях параметра Рака B, а табл. 4.9 для її оцінки в $см^{-1}$. Такі розрахунки бувають доволі корисними для підтвердження віднесення смуг поглинання в експериментальних електронних спектрах до відповідних електронних переходів між термами.

Приклад 4.10. Визначте різницю в енергіях (см^{-1}) між термами з однаковою максимальною мультиплетністю в Co^{2+} , якщо відомі вирази в їх енергіях у параметрах Рака.

Розв'язання. Спершу треба визначити терм у вільного атома (йона) Co^{2+} . Останній має 7 електронів на d-підрівні, як показано на схемі нижче.



Для трьох неспарених електронів, що забезпечують максимальну мультиплетність, повний спіновий момент $S = 3 \cdot 1/2 = 3/2$, а мультиплетність $2S + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$. Неспарені електрони основного стану розташовані на орбіталях із найбільшим набором орбітального квантового числа, і повний орбітальний момент $L = 2 + 1 + 0 = 3$. Основним є терм 4F , але у таблиці є ще один терм з мультиплетністю 4 – 4P . Енергії термів у параметрах Рака (табл. 4.6): $E({}^4F) = 3A - 15B$; $E({}^4P) = 3A$, а їх різниця $E({}^4P) - E({}^4F) = 3A - 3A + 15B = 15B$. У таблиці параметр B для Co^{2+} дорівнює 971 см^{-1} . Отже, різниця в енергіях $E({}^4P) - E({}^4F) = 15 \cdot 971 = 14\,565 \text{ (см}^{-1}\text{)}$.

Приклад 4.11. В електронному спектрі $[\text{VL}_6]^{3-}$ є смуги $11\,900 \text{ см}^{-1}$ і $12\,920 \text{ см}^{-1}$, які відповідають переходам із основного терма. Визначте B і C , якщо $E({}^3F) = A - 8B$; $E({}^3P) = A + 7B$; $E({}^1D) = A - 3B + 2C$.

Розв'язання. Заряд центрального атома в комплексі $[\text{VL}_6]^{3-}$ буде $+3$ (V^{3+}), що відповідає конфігурації d^2 . Основним термом конфігурації d^2 є 3F , отже смуги поглинання відповідають переходам ${}^3P \leftarrow {}^3F$; ${}^1D \leftarrow {}^3F$. Якщо вважати, що енергія $E({}^3F) = 0$, то енергії переходів будуть:

$E({}^3P) - E({}^3F) = 12\,920 - 0 = 12\,920 \text{ см}^{-1}$, а через параметри Рака $E({}^3P) - E({}^3F) = A + 7B - A + 8B = 15B$;

$E({}^1D) - E({}^3F) = 11\,900 - 0 = 11\,900 \text{ см}^{-1}$, а через параметри Рака $E({}^1D) - E({}^3F) = A - 3B + 2C - A + 8B = 5B + 2C$.

Тоді $15B = 12\,920 \text{ см}^{-1}$ і $B = 12\,920/15 = 861,3 \text{ (см}^{-1}\text{)}$; $5B + 2C = 11\,900 \text{ см}^{-1}$ і $C = (11\,900 - 5 \cdot 861,3)/2 = 3817,8 \text{ (см}^{-1}\text{)}$.

Знайдені величини ΔE є мірою кулонівської взаємодії $E_{e.e.}$. Такі теоретично отримані дані можна порівняти з параметром розщеплення визначеним за допомогою даних, отриманих з експериментальних електронних спектрів і представлених у табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Енергія, що припадає на 1 Dq за даними електронних спектрів комплексів іонів у октаедричному полі

Електронна конфігурація	Йон	Е, см ⁻¹ на 1 Dq	Електронна конфігурація	Йон	Е, см ⁻¹ на 1 Dq
d ¹	Ti ³⁺	2 030	d ⁶	Co ³⁺ Fe ²⁺	1 910 1 000
d ²	V ³⁺	1 800	d ⁷	Co ²⁺	1 000
d ³	Cr ³⁺	1 760	d ⁸	Ni ²⁺	800
d ⁴	Mn ³⁺ Cr ²⁺	2 100 1 400	d ⁹	Cu ²⁺	1 260
d ⁵	Fe ³⁺ Mn ²⁺	1 400 750			

Для цього, спочатку знаходять енергію розщеплення Рассел–Саундерських спектроскопічних термів за допомогою даних табл. 4.8 так, як це показано детально у попередніх прикладах. Такий розрахунок дозволяє оцінити в Dq різницю в енергіях термів, між якими під час отримання електронного спектра відбуваються електронні переходи. Далі, за допомогою енергії, що припадає на 1 Dq з табл. 4.10, можна визначити енергію розщеплення відповідного терму в см⁻¹.

Приклад 4.12. Визначте енергію (см⁻¹) розщеплення основного терму в октаедричних комплексах Co²⁺, Ni²⁺.

Розв'язання. В октаедричному комплексі центральний атом Co²⁺ має електронну конфігурацію d⁷, а центральний атом Ni²⁺ – d⁸, і основним буде терм F. Дані табл. 4.5 і 4.6 свідчать про те, що у випадку обох іонів у октаедричному полі відбувається розщеплення терму F на спектральні терми A_{2g}, T_{1g} і T_{2g}. Енергія максимального розщеплення для Co²⁺ (d⁷) дорівнює різниці E_{A_{2g}} – E_{T_{1g}} = 12 + 6 = 18Dq, а для Ni²⁺ (d⁸) E_{T_{1g}} – E_{A_{2g}} = 6 + 12 = 18Dq. Аналогічну різницю в спектральних термах, що утворюються під час розщеплення терму F, можна отримати з аналізу рис. 4.6.

Використовуючи дані з табл. 4.8 про енергію в см⁻¹, що припадає на 1 Dq, можна перевести E з величин Dq в см⁻¹:

$$\text{для Co}^{2+} \Delta E = 18 \cdot 1\,000 = 18\,000 \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$\text{для Ni}^{2+} \Delta E = 18 \cdot 800 = 14\,400 \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Цікаво порівняти дані отримані у процесі розрахунку через параметри Рака в прикладі 4.10 з отриманими під час експерименту у прикладі 4.12:

$$\text{для Co}^{2+} \Delta E_{\text{Co}^{2+}} = 14\,565 \text{ (теорія) і } 18\,000 \text{ (практика)};$$

$$\text{для Ni}^{2+} \Delta E_{\text{Ni}^{2+}} = 15\,450 \text{ (теорія), } 14\,400 \text{ (практика)}.$$

Хоча ці величини й одного порядку, різниця суттєва, тому що в теорії, у першу чергу, враховано міжелектронне відштовхування $E_{e.e.}$, тоді як розрахунок з даних експерименту базується на енергії кристалічного поля $E_{к.п.}$.

Якщо $E_{к.п.} \gg E_{e.e.}$, то в основі рівнів комплексу закладено одноелектронні рівні центрального атома. Дія сильного поля відрізняється від дії слабкого, її потрібно врахувати тільки для конфігурацій іонів d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , які відрізняються в сильному й слабкому полях електронними конфігураціями й основним термом, у першу чергу тим, що в них є дві можливості заповнення орбіталей електронами:

- за правилом Хунда, у випадку лігандів слабкого поля з утворенням високоспінового комплексу;
- за принципом Паулі, у випадку сильного поля з утворенням низькоспінового комплексу.

Електронна конфігурація й основний терм спектральних іонів у сильному полі для цих випадків наведено в табл. 4.11.

Таблиця 4.11 – Електронна конфігурація й основний терм спектральних іонів у сильному октаедричному полі

Конфігурація йона	Конфігурація ЦА	Основний терм
d^4	t_{2g}^4	${}^3T_{1g}$
d^5	t_{2g}^5	${}^2T_{2g}$
d^6	t_{2g}^6	${}^1A_{1g}$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	2E_g

Під час розгляду сильного поля ($E_{к.п.} > E_{e.e.}$) виходимо з одноелектронних наближень, що задають конфігурацію вільного атома або йона. Треба брати до уваги лише ті конфігурації, в яких розщеплення під дією поля лігандів різне в слабкого та сильного поля (конфігурації іонів або атомів d^4 , d^5 , d^6 , d^7).

Потім розглядається їхнє розщеплення під впливом кулонівської міжелектронної взаємодії, що викликана полем лігандів. Тут необхідно визначити не лише основний стан, а й стани, що можуть виникнути під час збудження внаслідок переносу електронів з основного стану на стан з більшою енергією. Здебільшого буде відбуватися перерозподіл електронів між t_{2g} і e_g підрівнями. Також треба визначити основні спектральні терми для основного й збудженого станів, а за потреби, ще й їхнє розщеплення під дією спін-орбітальної взаємодії. На рис. 4.7 показано розщеплення орбіталей для конфігурації d^2 без урахування спін-орбітальної взаємодії.

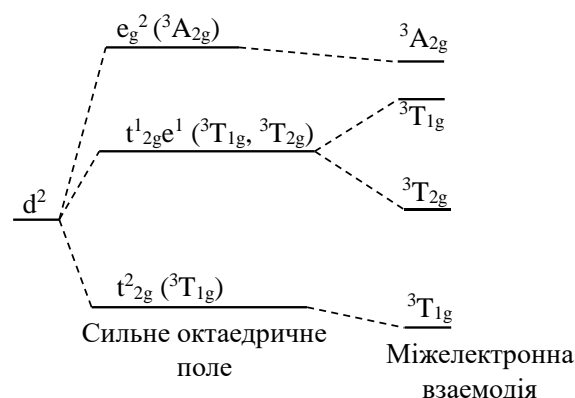


Рисунок 4.7 – Система рівнів для конфігурації d^2 , що викликана дією сильного октаедричного поля й електрон-електронним відштовхуванням [13]

Отже, у випадку слабого поля, яке часто буває в комплексів d-елементів IV періоду, важливим і достатнім є врахування тільки електрон-електронного кулонівського відштовхування й у такому випадку, відносна енергія термів визначається комбінацією параметрів Рака. У випадку сильного поля, яке характерне для d-елементів VI періоду, енергія термів задається через величину параметра розщеплення Δ_0 , а електрон-електронне кулонівське відштовхування можна не враховувати. Виникає питання, а як бути у проміжному випадку між сильним і слабким полями, яке дуже характерне для d-елементів V періоду, проте іноді зустрічається й у d-елементів IV і VI періодів. Розв'язанню цього питання допомагають кореляційні діаграми, які об'єднують два граничні випадки, побудову найпростішого варіанту яких можемо здійснити способом, що розглянутий у наступних прикладах.

Приклад 4.13. Побудуйте кореляційну діаграму для вільного йона і термів у сильному полі для конфігурації d^1 .

Розв'язання. У випадку d^1 -електронної конфігурації, існує тільки один 2D терм у вільного атома (йона), у якого не важко встановити, що орбітальний момент $L = 2$ і спіновий $S = 1/2$. В октаедричному полі електронна конфігурація з одним електроном може відповідати двом випадкам: $t_{2g}^1 e_g^0$ в основному стані, або $t_{2g}^0 e_g^1$ у збудженому. В октаедричному полі лігандів ці два стани описуються спектроскопічними термами T_{2g} і E_g відповідно. У сильному полі міжелектронне відштовхування не враховується, тому різниця в енергіях між термами T_{2g} і E_g така ж, як і між електронними конфігураціями основного $t_{2g}^1 e_g^0$ і збудженого $t_{2g}^0 e_g^1$ станів. Отже, енергетична різниця між термами T_{2g} і E_g задається параметром розщеплення, який у октаедричному полі дорівнює Δ_0 . Виходячи з наведених міркувань, можна побудувати енергетичну кореляційну діаграму між термами вільного атома й спектроскопічними термами

комплексу, яку називають *діаграмою Оргела*, спрощену форму якої для конфігурації d^1 наведено на рис. 4.8.

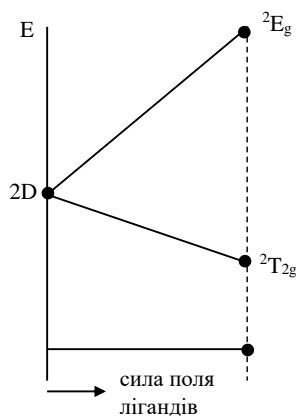


Рисунок 4.8 – Кореляційна діаграма Оргела для d^1 -електронної конфігурації вільного атома (йона) [13]

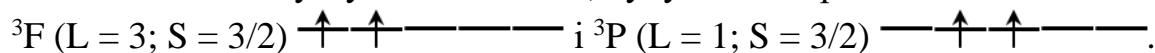
Якщо на шкалі енергій діаграми Оргела вважати, що енергія основного стану $E_{T_{2g}} = 0$, то енергія збудженого стану буде $E_{E_g} = \Delta_0$.

Аналогічно можна отримати відносні енергії термів d^9 -конфігурації йона в октаедричному полі. Як і у випадку d -конфігурації, основним термом є 2D . Тоді d^1 - і d^9 -конфігурації протилежні, якщо розглядати їх концепцією «позитивної дірки», d^9 -конфігурація може бути отримана з d^{10} -конфігурації з однією «позитивною діркою», шляхом видалення електрону. «Позитивна дірка» схожа на один електрон у d^1 за винятком того, що в незбудженому d^9 -стані «дірка» знаходиться на e_g -орбіталі, тоді як електрон d^1 знаходиться на t_{2g} -орбіталі. Отже, у випадку d^9 -конфігурації, терм 2D вільного йона розщеплюється на більш низький за енергією 2E_g терм і на більш високий ${}^2T_{2g}$ терм, і дві ситуації з d^1 - і d^9 -конфігураціями є точними протилежностями.

Так само, як d^1 і d^9 -конфігурації, пов'язані концепцією «дірки» між собою d^4 - і d^6 -, d^3 - і d^7 -, d^2 - і d^8 -конфігурації.

Приклад 4.14. Побудуйте кореляційну діаграму для основних термів вільного йона й термів сильного поля для d^2 -конфігурації.

Розв'язання. У вільного атома з конфігурацією d^2 основними термами, що мають максимальну мультиплетність, будуть два терми:



Якщо вважати енергію терму 3F за нуль, то енергія терму 3P в одиницях В може бути визначеною через відносні параметри Рака, наведені в табл. 4.6. Терму 3F відповідають параметри Рака $A - 8B$, а терму 3P параметри $A + 7B$, а їхня різниця дорівнює $\Delta E = E_{3P} - E_{3F} = A + 7B - (A - 8B) = 15B$. Остання величина й буде енергією терму 3P в одиницях В.

Дані табл. 4.3 свідчать про те, що в слабкому октаедричному полі терм 3P корелює зі спектроскопічним термом T_{1g} , а терм 3F – зі спектроскопічними термами T_{1g} , T_{2g} і A_{2g} .

У сильному октаедричному полі електронна конфігурація з двома електронами на d-орбіталях у результаті ефекту Штарка може відповідати трьом випадкам: $t_{2g}^2 e_g^0$ в основному стані, $t_{2g}^1 e_g^1$ або $t_{2g}^0 e_g^2$ – у збудженому. Відповідні електронні переходи між розщепленими в октаедричному сильному полі t_{2g} - і e_g -орбіталями представлені енергетичними діаграмами ТКП на наведеному нижче рис. 4.9. Також вказана енергія підрівнів t_{2g} і e_g відносно нульової лінії.

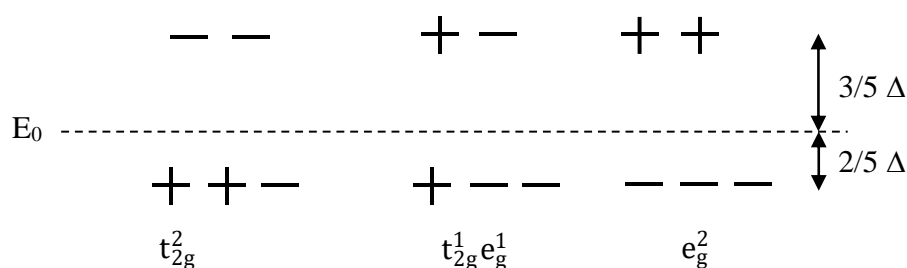


Рисунок 4.9 – Енергетичні діаграми ТКП можливих електронних переходів у центрального атома з конфігурацією d^2 [13]

В октаедричному полі лігандів ці три стани описуються спектроскопічними термами T_{1g} , T_{2g} і A_{2g} відповідно. Для цих станів енергії в одиницях Δ_0 можна розрахувати таким способом:

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}^3) = 2 \left(-\frac{2}{5} \Delta_0 \right) = -0,8 \Delta_0 ,$$

$$E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}^3) = \left(-\frac{2}{5} + \frac{3}{5} \right) \Delta_0 = +0,2 \Delta_0 ,$$

$$E(e_g^2, A_{2g}^3) = 2 \left(\frac{3}{5} \Delta_0 \right) = 1,2 \Delta_0 .$$

Якщо найнижчу енергію найнижчого терма вважати за нуль $E_{T_{1g}} = 0$, то енергії останніх будуть: $E_{T_{2g}} = (0,2 + 0,8) \Delta_0 = \Delta_0$, а $E_{A_{2g}} = (1,2 + 0,8) \Delta_0 = 2 \Delta_0$.

Далі можна розглядати випадки між слабким і сильним полями, коли ані електрон-електронне відштовхування, ані поле лігандів, не будуть мати переваги. Для цього треба встановити терми комплексу, в які переходять терми вільного атома. Так триплет $t_{2g}^2 e_g^0$ дає терм T_{1g} , це означає, що він корелює з термом 3F вільного атома. Стани $t_{2g}^1 e_g^1$ і $t_{2g}^0 e_g^2$ дають терми T_{2g} і A_{2g} , і також корелюють з термом 3F . Отже, маємо наведену на рис. 4.10 кореляційну діаграму Оргела.

Під час побудови таких кореляційних діаграм варто мати на увазі два принципи:

1. Кореляція за мультиплетністю: всі стани слабого поля корелюють зі станами такої ж симетрії і мультиплетності сильного поля.

2. Правило неперетинання: стани однієї симетрії і мультиплетності не перетинаються під час зміни сили поля лігандів.

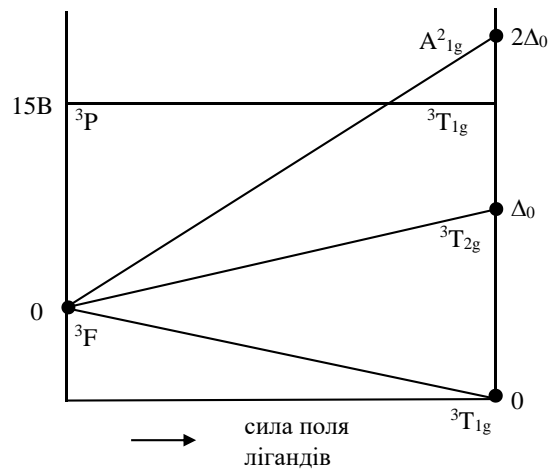


Рисунок 4.10 – Кореляційна діаграма Орела для d^2 електронної конфігурації вільного атома (йона) [13]

Так у повній кореляційній діаграмі Орела для конфігурації d^2 вільного йона, яка включає терми $3F$, $1D$, $3P$, $1G$, $1S$, у слабкому полі будуть спектроскопічні терми $3F$ ($3T_1$, $3T_2$, $3A_2$); $1D$ ($1T_2$, $1E$); $3P$ (T_1); $1G$ ($1A_1$, $1T_2$, $1T_1$, $1E_2$); $1S$ ($1A_1$), в безмежно сильному полі – t_{2g}^2 ; $t_{2g}^1 e_g^1$ і e_g^2 , а в сильному полі – $3T_1$, $1T_2$, $1E$, $1A_1$; для t_2^2 : $3T_2$, $3T_1$, $1T_2$, $1T_1$; для $t_{2g}^1 e_g^1$ і $3A_2$, $1E$, $1A_1$, не e_g^2 . У такому випадку, кореляційна діаграма має (без шкали E) зазначений вигляд (рис. 4.11).

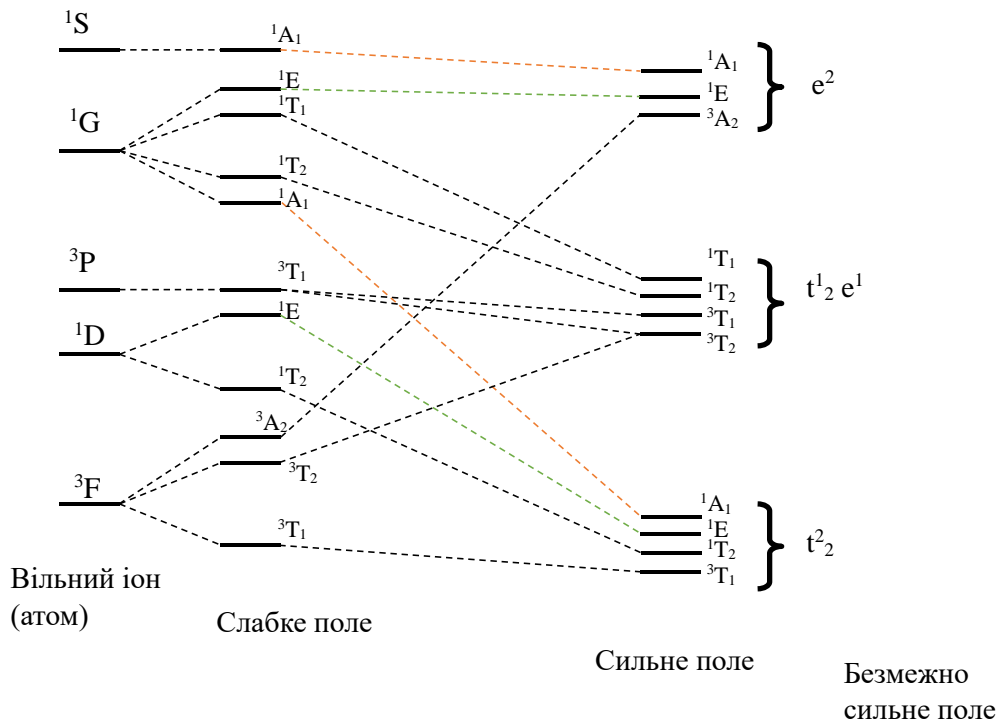


Рисунок 4.11 – Повна кореляційна діаграма Орела для d^2 -електронної конфігурації вільного атома (йона) [13]

Як вже було показано в теорії кристалічного поля, розташування розщеплених d-орбіталей у випадку октаедричних і тетраедричних комплексів протилежне. Аналогічна ситуація й у випадку кореляційних діаграм Оргела наведених на рис. 4.12.

Діаграми Оргела використовують переважно як ілюстрацію відносного розташування енергій вільних атомів і спектральних термів, проте вони не дозволяють визначати кількісні характеристики енергій електронних переходів між рівнями або термами, а також положення смуг поглинання в електронних спектрах. Наявність зазначеної низки недоліків обмежують сферу застосування діаграм Оргела в сучасній електронній спектроскопії. Більш ґрунтовну інформацію дають діаграми Танабе–Сугано, що побудовані на базі квантово-механічних розрахунків і представлені практично в усіх довідниках зі спектроскопії й спектрального аналізу.

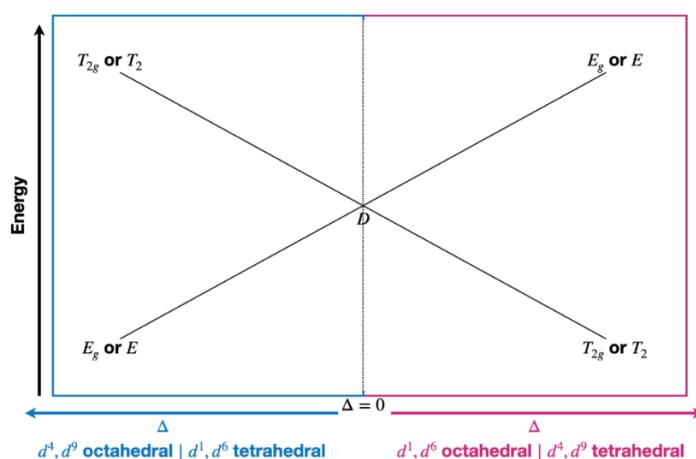


Рисунок 4.12 – Кореляційна діаграма Оргела для O_h і T_d полів лігандів [13]

На **діаграмах Танабе–Сугано**, які є кореляційними діаграмами, що представляють енергії електронних станів комплексу як функцію сили поля лігандів, на осі ординат наведено відношення енергії електронного переходу до параметра Рака E/V , а на осі абсцис – відношення параметра розщеплення до параметра Рака Δ/V . І в цих діаграмах, як і в діаграмах Оргела, за нульову енергію вибирають енергію найнижчого терму. Якщо вважати, що $C \approx 4V$, то на діаграмі можна вказати всі терми, енергія яких залежить від V і C (табл. 4.6 для поля O_h).

На відміну від діаграм Оргела, діаграми Танабе–Сугано поряд із прямими лініями містять криві, що зумовлено змішуванням термів одного типу симетрії. Якщо під час збільшення сили поля лігандів лінії термів однакової симетрії починають наближатися одна до одної, то вони не перетинаються, а вигинаються в протилежні боки одна від одної, виконуючи правило неперетинання, як це показано на рис. 4.13.

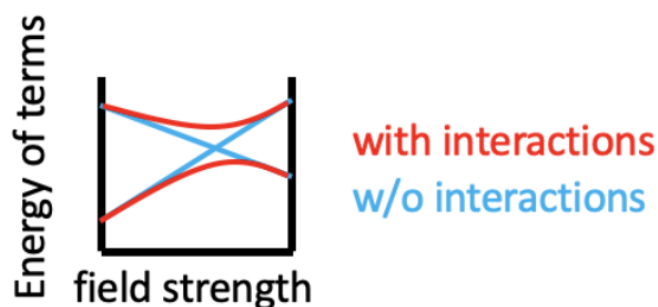


Рисунок 4.13 – Приклад лінійного вигину на діаграмах Танабе–Сугано [13]

Кожна лінія показує енергію відповідного електронного стану за зміни сили октаедричного поля лігандів. Варто зазначити, що на діаграмі Танабе–Сугано є не тільки електронні стани дозволені за спіном, але й заборонені за спіном електронні переходи, оскільки від заборонених за спіном переходів можуть з'явитися смуги малої інтенсивності в електронному спектрі. Кожен термін символу створюється шляхом розщеплення терма символу від сферичної до октаедричної симетрії, під час побудови діаграми враховується правило Хунда.

Діаграми Танабе–Сугано наведені для октаедричного поля симетрії O_h додатку, а наведені на рис. 4.14 і 4.15 ілюструють можливу різницю між ними, яка зумовлена впливом поля на можливі варіанти заповнення електронів.

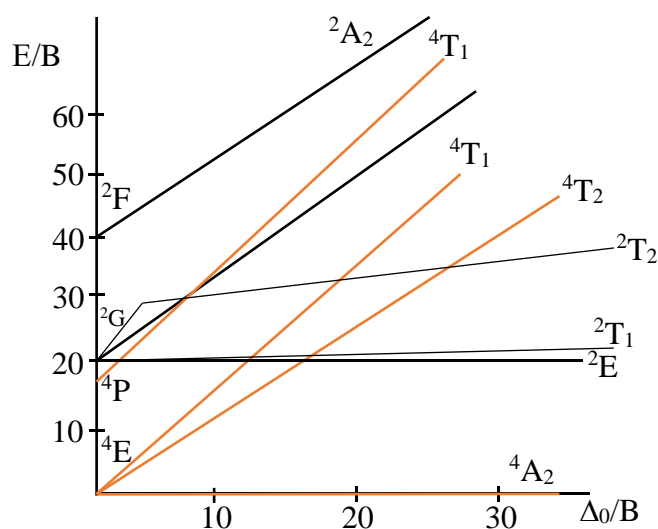


Рисунок 4.14 – Діаграма Танабе–Сугано для електронної конфігурації d^3 , $C = 4,5B$ [13]

Діаграми для іонів металів d^1 , d^2 , d^3 , d^8 і d^9 не мають розривів у енергіях за зміни поля лігандів і не залежать від сили поля лігандів. Діаграми для іонів металів d^4 , d^5 , d^6 і d^7 мають розрив у енергіях за зміни поля лігандів і залежать від нього. Розрив, показаний вертикальною лінією, показує перехід від високоспінових до низькоспінових комплексів. На лінії енергія спарювання спінів дорівнює енергії розщеплення кристалічним полем. Зліва від лінії комплекси

є **високоспіновими**, тому що енергія спарювання спінів більша за енергію розщеплення полем лігандів. Справа від лінії комплекси є **низькоспіновими**, тому що енергія спарювання спінів менша за енергію розщеплення полем лігандів.

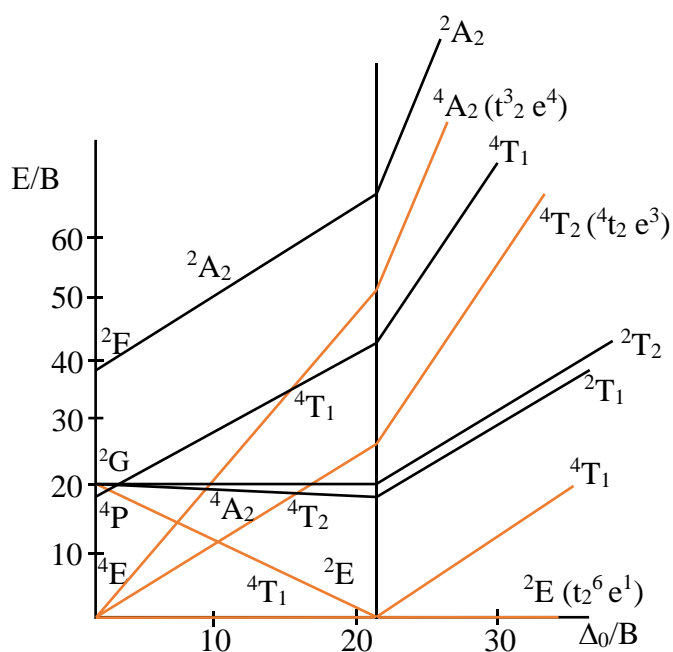


Рисунок 4.15 – Діаграма Танабе–Сугано для електронної конфігурації d^7 , $C = 4,63B$ [13]

Як вже вказувалося раніше, на діаграмах $E = 0$ для найнижчого терма, тому за зміни сили поля лігандів відбуваються різкі зміни кута нахилу ліній термів тільки для електронних конфігурацій d^4 , d^5 , d^6 , d^7 . Так на діаграмі для електронної конфігурації d^3 (рис. 4.14) E/B терму 4T_2 монотонно зростає незалежно від сили поля, а на діаграмі для електронної конфігурації d^7 (рис. 4.15), збільшує кут нахилу з віссю абсцис у сильному полі ($\Delta_0/B \geq 32$). Треба звернути увагу на те, що на діаграмі для d^3 нульовим є терм 4A_2 незалежно від сили поля, а на діаграмі для d^7 у слабкому полі ($\Delta_0/B \leq 32$) таким термом буде 4T_1 , а в сильному ($\Delta_0/B \geq 32$) – терм 2E .

Діаграми Танабе–Сугано дозволяють моделювати спектри, розраховувати параметри Рака, визначати параметр розщеплення Δ , передбачати хвильові числа або довжини хвиль смуг в електронних спектрах комплексів тощо. У хімії координаційних сполук діаграми Танабе–Сугано дозволяють прогнозувати зони поглинання ультрафіолетового та видимого випромінювання. Із використанням цих діаграм можна приблизно оцінити енергію (параметр) розщеплення поля лігандів ($10Dq$ або Δ_0), а потім можна порівняти її з отриманою під час розшифровки експериментальних спектрів. На відміну від діаграм Оргела, за допомогою яких можна опрацьовувати лише ті смуги в спектрі, яким відповідають

електронні переходи між термами з високою мультиплетністю, діаграми Танабе–Сугано працюють для комплексів і з високим, і з низьким спіном.

Використовуючи дані табл. 4.1–4.5, можна отримати систему термів в октаедричному полі. Із системи термів вибирають лише ті, в яких мультиплетності іонів і основного стану однакові й визначають число можливих смуг у спектрі, до того ж мова йде лише про дозволені за мультиплетністю. Варто мати на увазі, що не всі вони будуть у видимій частині спектра, можуть бути й у ближній інфрачервоній. Відносне поглинання смуг визначається міжелектронною взаємодією у центрального атома й силою поля лігандів, що можна враховувати за допомогою діаграм Танабе–Сугано.

Приклад 4.15. Визначте параметри розщеплення Δ_0 і Рака В зі спектра $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, що має дві смуги поглинання ($\nu_1 = 21\,550\text{ см}^{-1}$; $\nu_2 = 28\,500\text{ см}^{-1}$).

Розв’язання. Центральний атом Cr^{3+} має три d-електрони, які в октаедричному комплексі в основному стані відповідають конфігурації t_{2g}^3 . Основний терм 4F для Cr^{3+} розщеплюється в полі O_h на незвідні представлення 4A_2 , 4T_2 і 4T_1 (табл. 4.3, діаграма Танабе–Сугано на рис. 4.14).

У такому випадку смуги в електронному спектрі відповідають переходам ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (21 500) і ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (28 500). Для цих переходів $\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{E_2}{E_1} = \frac{28500}{21500} = 1,32$. На діаграмі такому співвідношенню відповідає абсциса $x = \frac{\Delta_0}{B} = 32,8$ (вертикальна зелена лінія переходів зі стрілками на рис. 4.16). Отже, $32,8B = 21\,550\text{ см}^{-1}$ і $B = 657\text{ см}^{-1}$, а смуга з меншим хвильовим числом задає параметр розщеплення $\Delta_0 = 21\,550$.

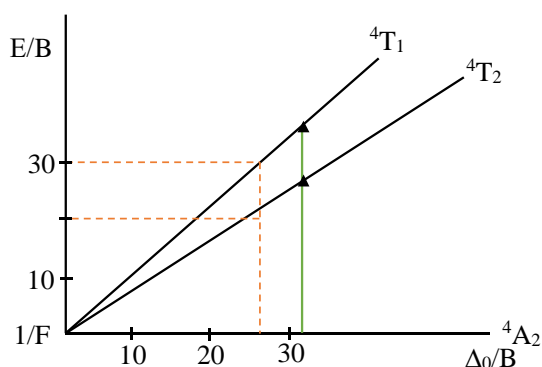


Рисунок 4.16 – Фрагмент діаграми Танабе–Сугано для електронної конфігурації d^3 [13]

Приклад 4.16. За допомогою діаграми Танабе–Сугано для d^3 -конфігурації передбачте дозволені за спіном два перших переходи, якщо в спектрі $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\Delta_0 = 17\,600\text{ см}^{-1}$, а $B = 700\text{ см}^{-1}$.

Розв'язання. Для d^3 -конфігурації йону Cr^{3+} двома першими переходами будуть ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ і ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$. Тоді можемо знайти на осі абсцис точку, де $\nu_2 : \nu_1 = E_2 : E_1$, їй відповідає абсциса $x = \frac{\Delta_0}{B} = \frac{17\,600}{700} = 25,14$ (вертикальна червона пунктирна лінія на рис. 4.16). Пунктирна лінія перетинається з лінією 4T_2 , коли ордината $y = E/B \approx 25$, а з лінією 4T_1 , коли $y = E/B \approx 23$. Отже, $E_1 = 25 \cdot 700 \approx 17\,500$ (см^{-1}), $E_2 = 32 \cdot 700 \approx 22\,400$ (см^{-1}) і в електронному спектрі треба очікувати смуги поглинання в районі $17\,900\text{--}17\,700$ см^{-1} та $22\,200\text{--}22\,600$ см^{-1} .

Оскільки діаграми Танабе–Сугано вже враховують кореляцію, яка існує між станами високого та низького спіну, то під час аналізу спектрів необхідно охопити й інші стани системи. Для того щоб зробити їх загальними, доведеться врахувати деякі інші параметри, зокрема параметр Слейтера–Кондона, параметри тригонального й тетрагонального викривлення, константу спин-орбітальної взаємодії, що вимагає складних розрахунків і далі не буде розглядатися.

Завдання для самостійного опрацювання

1. За допомогою таблиці характеристик точкової групи D_{4h} доведіть, що терм P розщеплюється на $A_{2u} + E_u$.

2. За допомогою таблиці характеристик точкової групи наведіть діаграми розщеплення атомних термів: D_{4d} – терми P і D ; T_d – терми P і S ; $C_{\infty v}$ – терми S і D ; C_{3v} – терми S , P і D .

3. Визначте симетрію поля, в якому терм D розщеплюється на: $2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$; $A_1 + E + E$; $A_1 + B_1 + B_2 + E$.

4. У полі симетрії C_{4v} встановіть атомний терм, якщо він розщепився на: $A_1 + E$; $A_1 + B_1 + B_2 + E$; $B_2 + A_1 + E + B_1 + E$.

5. Укажіть терми в комплексі ML_6 , що корелюють з термами центрального атома: 1P ; 2D ; 3F ; 2G . Наведіть розподіл електронів для цих термів.

6. Для терму D наведіть кореляцію в полях симетрії: O_h і D_3 ; O_h і D_{4h} ; O_h і D_{3d} ; O_h і C_{3v} .

7. Визначте різницю енергій в одиницях параметра Рака B для термів із максимальною мультиплетністю в комплексах Ni^{2+} .

8. В електронному спектрі V^{3+} є смуга поглинання $12\,930$ см^{-1} , яка відповідає переходу ${}^3P \leftarrow {}^3F$. Визначте значення параметра Рака B у см^{-1} .

9. Визначте різницю в одиницях параметра Рака B для термів стану d^4 з мультиплетністю 3.

10. Визначте різницю в енергіях (см^{-1}) між термами з максимальною мультиплетністю у комплексів Pd^{2+} з координаційним числом 4.

11. $E(^3F) = A - 8B$; $E(^3P) = A + 7B$; $E(^1D) = A - 3B + 2C$; $E(^1G) = A + 4B + 2C$.
У величині параметра Рака В оцініть переходи $^3P \leftarrow ^3F$; $^1D \leftarrow ^1G$; $^1D \leftarrow ^3F$ (вважайте, що $C \approx 4B$).

12. В електронному спектрі Ni^{2+} є смуга поглинання $15\,450\text{ см}^{-1}$, яка відповідає переходу між термами з максимальною мультиплетністю. Розрахуйте параметр Рака В.

13. В електронному спектрі $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ є смуги поглинання $8\,500$, $15\,450$ і $26\,000\text{ см}^{-1}$. Скористайтеся діаграмою Танабе–Сугано і визначте параметр Рака В і параметр розщеплення Δ_0 .

14. У комплексі катіона M^{3+} у газовій фазі енергії термів: $E(^3F) = A - 8B$; $E(^3P) = A + 7B$; $E(^1D) = A - 3B + 2C$; $E(^1D) - E(^3F) = 10\,710\text{ см}^{-1}$; $E(^3P) - E(^3F) = 13\,120\text{ см}^{-1}$. Розрахуйте параметри Рака В і С у см^{-1} .

15. Побудуйте діаграму Оргела для основного терму в комплексі з лігандом сильного поля $[Cr(NO_2)_6]^{2-}$.

16. Укажіть два принципи побудови кореляційних діаграм.

17. Наведіть графік в одиницях Dq для енергій розщепленого основного терму стану d^4 електронної конфігурації в октаедричному слабкому полі.

18. Укажіть принципову різницю між діаграмами Оргела і Танабе–Сугано.

19. Наведіть схему розщеплення D та F термів із конфігурації d^4 і d^8 у полях D_3 , O_h і D_{4h} за допомогою таблиць 4.1–4.5.

20. За допомогою діаграми Танабе–Сугано для d^3 -конфігурації передбачте дозволені за спіном два перших переходи, якщо у спектрі $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $\Delta_0 = 12\,100\text{ см}^{-1}$, а $B = 650\text{ см}^{-1}$.

21. Визначте Δ_0 і В з діаграми Танабе–Сугано і спектра $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $21\,550\text{ см}^{-1}$ ($^4T_{2g} \leftarrow ^4A_{2g}$); $28\,500\text{ см}^{-1}$ ($^4T_{1g} \leftarrow ^4A_{2g}$).

4.2. Електронні спектри

У спектрах комплексів, у першу чергу, фіксуються переходи з високою інтенсивністю з вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) на нижчу вільну молекулярну орбіталь (НВМО). У випадку октаедричних комплексів ці переходи переважно є переходами у d -орбіталей центрального атома, які розщепилися в полі лігандів на величину Δ_0 . Такі переходи отримали назву $d-d$ -переходи або *переходи поля лігандів*, про які піде мова далі.

Якщо мова піде про можливі переходи, що фіксуються в електронних спектрах, то електронні спектри як поглинання, так і люмінесценції, як на це вже вказувалося раніше, виникають під час збудження електронів квантами, енергія яких відповідає ближньому УФ, видимій та ближньому ІЧ діапазону електромагнітного випромінювання (180–1 200 нм). Вони характеризуються числом, площею та положенням смуг, які виникають внаслідок переходу електрона між молекулярними енергетичними рівнями (термами). Ці характеристики часто дають важливу інформацію про будову молекули та дозволяють, у деякій мірі, прогнозувати її хімічну активність із термодинамічної та кінетичної точок зору.

У розділах, присвячених загальній теорії електронної спектроскопії та теорії кристалічного поля неодноразово вказувалося про те, що виникнення електронного спектра зумовлене електронними переходами між молекулярними орбіталами. У випадку координаційних сполук d -металів переважна більшість комплексів має октаедричну, або у незначній мірі викривлену октаедричну будову, тому має сенс детальніше розглянути саме узагальнену діаграму молекулярних орбіталей (діаграма МО) октаедричного комплексу, що наведена на рис. 4.17.

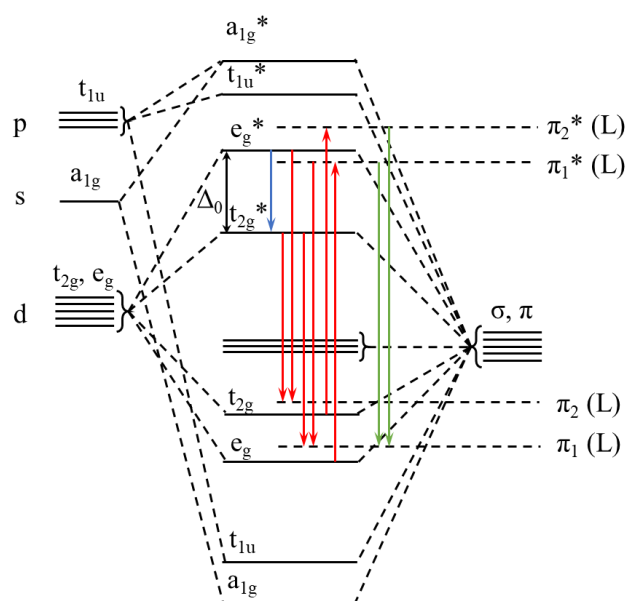


Рисунок 4.17 – Узагальнена діаграма МО октаедричного комплексу

Використання в цьому випадку теорії поля лігандів обґрунтоване тим, що в теорії кристалічного поля можна було б обговорювати тільки переходи між розщепленими d-орбіталями центрального атома (йона). Водночас на узагальненій діаграмі МО октаедричного комплексу можна виявити і далі проаналізувати електронні переходи трьох типів:

- 1) у йоні металу d-d-перехід $e_g^* \leftarrow t_{2g}^*$ – показано синьою стрілкою;
- 2) внутрішньолігандні π - π^* -переходи між орбіталями лігандів – показано зеленими стрілками;
- 3) перехід із переносом заряду d- π^* або π -d* між орбіталями комплексу і лігандів – показано червоними стрілками.

Два останніх типи переходів неможливо пояснити теорією кристалічного поля, тоді як у теорії поля лігандів, яка містить положення як методу молекулярних орбіталей, так і теорії кристалічного поля, це зробити можна.

Формально всі три типи переходів можуть викликати появу в спектрі смуг поглинання, які залежно від енергії переходу задаються певними частотами, довжинами хвилі або хвильовими числами переходу $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$. Проте не всі ці переходи фіксуються у спектрах комплексу відповідної симетрії. Для визначення можливих або дозволених, що мають високу інтенсивність, і заборонених частково неможливих із низькою інтенсивністю, існує низка відповідних правил відбору.

Як вже зазначалося, для простих молекул теорія груп за симетрією основного, збудженого станів і за симетрією переходного моменту дозволяє без розв'язання рівняння Шредінгера виявити заборонені переходи. У випадку координаційних сполук, ситуація нічим не відрізняється й для визначення дозволених переходів оцінюють дипольний момент переходу:

$\mu_i = \int \Psi^* \bar{\mu} \Psi dV$, де Ψ^* і Ψ – збуджений і основний стани, μ – оператор дипольного моменту.

Якщо $\mu_i \neq 0$, то перехід дозволений, а це можливо, якщо підінтегральний добуток $\Psi^ \mu \Psi$ має симетрію A_1 .*

Приклад 4.17. Для тетрагонально викривленого комплексу ML_6 (D_{4h}) встановить можливість переходу $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$, якщо оператори дипольного моменту μ_x і μ_y мають симетрію E_u , а оператор μ_z – симетрію A_{2u} .

Розв'язання. Якщо дипольний момент переходу $\mu_i = \int \Psi^* \bar{\mu} \Psi dV \neq 0$, то електронний перехід дозволений. Тому, щоб визначити симетрію підінтегральних добутків $A_{1g} \cdot B_{2g} \cdot E_u$ для μ_x і μ_y , і $A_{1g} \cdot B_{2g} \cdot A_{2u}$ для μ_z спочатку скористаємося таблицею характеристик, а потім і таблицею добутків для точкової групи D_{4h} , що наведені нижче.

D_{4h}	E	2C₄	C₂	2C₂'	2C₂''	i
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2

D_{4h}	A₁	A₂	B₁	B₂	E
A₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E
A₂	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁	E
B₁	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	E
B₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	E
E	E	E	E	E	A ₁ + A ₂ + B ₁ + B ₂

$A_{1g} \cdot B_{2g} \cdot E_u = B_{2g} \cdot E_u = E_u$ – підінтегральний добуток $\Psi^* \mu \Psi$ не належить до симетрії A_1 і тому перехід $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$ заборонений.

$A_{1g} \cdot B_{2g} \cdot A_{2u} = B_{2g} \cdot A_{2u} = B_{1u}$ – підінтегральний добуток $\Psi^* \mu \Psi$ не належить до симетрії A_1 і тому перехід $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$ заборонений.

Отже, такий $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$ перехід як диполь-дипольний заборонений. Якщо разом з електронним переходом реалізується й коливальний, то ситуація може змінитися й у спектрі може з'явитися смуга, яка буде відповідати електронно-коливальному переходу. Умова появи смуги внаслідок вібронного переходу така ж, як і у випадку диполь-дипольного.

Приклад 4.18. Одночасно з описаним у прикладі 4.17 електронним переходом збуджується коливальний перехід з симетрією E_u . Визначте, чи може з'явитися в електронному спектрі комплексу ML_6 смуга, що відповідатиме такому вібронному переходу?

Розв'язання. У прикладі 4.17 було показано, що перехід $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$ заборонений. Два можливих підінтегральні вирази не були повносиметричними A_1 і мали симетрію E_u і B_{1u} . Одночасний з електронним коливальний перехід змінює загальну симетрію, яка тепер буде відповідати вібронному переходу. Нову симетрію визначають як добуток симетрій електронного й коливального переходів і його можна визначити за допомогою таблиці добутків:

– добуток $B_{1u} \cdot E_u = E_g$ не містить повносиметричного внеску A_{1g} і перехід залишається забороненим;

– добуток $E_u \cdot E_u = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$ містить повносиметричний внесок A_{1g} і перехід $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$ стає дозволеним.

Отже, у електронному спектрі буде смуга, що відповідатиме $B_{2g} \leftarrow A_{1g}$ вібронному переходу, але з малою інтенсивністю.

Під час розгляду d-d-переходів варто мати на увазі той факт, що ліганди бувають двох типів. У лігандів-донорів власні π -орбіталі мають енергію нижчу за енергію t_{2g} орбіталей центрального атома, у такому випадку параметр розщеплення буде між антизв'язуючими $\pi^*_{t_{2g}}$ і антизв'язуючими $\sigma^*_{e_g}$ орбіталями, між якими й відбувається d-d-перехід. У лігандів-акцепторів власні π -орбіталі мають енергію вищу за енергію t_{2g} орбіталей центрального атома, це означає, що параметр розщеплення буде між зв'язуючими $\pi_{t_{2g}}$ і антизв'язуючими $\sigma^*_{e_g}$ орбіталями, між якими й відбувається d-d-перехід. Смуги поглинання в спектрах комплексів із лігандами-акцепторами мають меншу довжину хвилі ніж із лігандами-донорами, що треба враховувати під час розшифровки спектрів.

Незважаючи на те, що d-d-переходи в октаедричних комплексах дозволені за симетрією, інтенсивність їх смуг поглинання ніколи не буває високою, такою, як наприклад у $\pi^* \leftarrow \pi$ переходів $\epsilon = 1\ 000\text{--}50\ 000$ л/(моль · см). Зазвичай вона коливається в межах $\epsilon = 20\text{--}100$ л/(моль · см). Справа в тому, що перехід $e_g \leftarrow t_{2g}$ здійснюється між двома парними станами $g \leftarrow g$, а це заборонено за **правилом Лапорта** (у центросиметричних комплексах можливі переходи, у яких змінюється парність). Переходи $u \leftarrow g$ або $g \leftarrow u$ можливі, а $g \leftarrow g$ або $u \leftarrow u$ – неможливі. У цьому випадку інтеграл $\int \Psi^* \bar{\mu} \Psi dV \neq 0$, якщо підінтегральний добуток має парність g, і $\int \Psi^* \bar{\mu} \Psi dV = 0$, якщо парність u.

Приклад 4.19. Оцініть за парністю можливість переходів в октаедричному комплексі з молекулярної орбіталі t_{1u} на t^*_{1u} , e^*_g і t^*_{2g} , якщо оператор переходного моменту має симетрію e_u .

Розв'язання. Перехід між двома непарними орбіталями $t^*_{1u} \leftarrow t_{1u}$ за правилом Лапорта буде забороненим: добуток $u \cdot u \cdot u = u$. Переходи між непарною й парною орбіталями $e^*_g \leftarrow t_{1u}$ і $t^*_{2g} \leftarrow t_{1u}$ за правилом Лапорта будуть дозволеними: $u \cdot u \cdot g = g$.

Варто нагадати, що правило Лапорта базується на властивостях дипольного моменту переходу. Для диполь-дипольного переходу його оператор $R = \sum_i (q_i \cdot r_i)$ містить радіус r_i , який змінює знак за інверсії, це означає, що за однакової парності Ψ^* і Ψ інтеграл також змінює знак і прямує до нуля. Якщо ж Ψ^* і Ψ мають різну парність, то інтеграл не змінює знак і не дорівнює нулю.

У центросиметричних комплексах d-d-переходи поля лігандів заборонені й тому смуги, що відповідають таким переходам, мають невелику інтенсивність. Справа в тому, що правило Лапорта можна порушувати за рахунок незначного викривлення октаедру, викликаного або порушенням симетричності структури, або асиметрією складних за будовою лігандів, або впливом асиметричних коливань, що й приводить до появи смуг із низькою інтенсивністю. За відсутності

центру інверсії, наприклад, у тетраедричних комплексів, питання про заборону за парністю взагалі не стоїть. Має сенс відмітити, що d-d-смуги, заборонені за правилом Лапорта, будуть у спектрі інтенсивніші за смуги заборонені за спіном (мультиплетністю).

Як відомо, заборонені переходи зі зміною мультиплетності, тобто для дозволених d-d-переходів мультиплетність повинна бути однаковою і $\Delta S = S^* - S = 0$ (S і S^* – мультиплетності основного й збудженого станів відповідно). Варто зазначити, що спін-орбітальна взаємодія може зняти таку заборону й переходи $\Delta S \neq 0$ будуть фіксуватися в спектрі смугами з дуже низькою інтенсивністю ($\epsilon < 1$). Такі заборонені переходи можливі, а іноді навіть відіграють суттєву роль, у 4d- і 5d-атомів, і не суттєві у 3d-центральному атомів. *Порушення правил відбору за мультиплетністю у важких атомів під час спін-орбітальної взаємодії називають ефектом важкого атома.* Ось чому інтенсивність заборонених за мультиплетністю (спіном) смуг у електронному спектрі координаційних сполук з 4d- і 5d-центральному атомами та центросиметричним поліедром із лігандів більша за інтенсивність смуг з 3d-центральному атомами, у випадку однакових лігандів і координаційних поліедрів.

Як це показано вище, інтенсивність смуг у електронних спектрах координаційних сполук часто дозволяє відрізнити одну від одної не тільки, якщо вони викликані дозволеними та забороненими електронними переходами, але й серед заборонених виявити заборонені за симетрією, за парністю та за мультиплетністю. Тому є сенс ще раз розглянути інтенсивності різних типів електронних переходів, що викликають появу смуг у спектрі. Інтегральна інтенсивність смуг визначається *силою осцилятора* $f_{n,m}$, яку можна розрахувати теоретично за формулою:

$f_{n,m} = (2m_e v / 3h e^2) |M_{n,m}|^2$, де момент переходу $M_{n,m} = \int \Psi_n |R| \Psi_m dv$, m_e і e – маса і заряд електрону відповідно, v – частота в c^{-1} , Ψ_n і Ψ_m – хвильові функції основного й збудженого станів, $|R|$ – оператор перехідного моменту.

У спектроскопії силу осцилятора $f_{n,m}$ (інтегральну інтенсивність) визначають за формулою, яка містить одну з характеристик смуги – коефіцієнт екстинкції:

$f_{n,m} = (1,15 \cdot 10^3 m_e c) / (\pi^2 e N_A) \cdot \int \epsilon_{n,m}(v) dv$, де $\epsilon_{n,m}$ – коефіцієнт екстинкції для певного переходу, N_A – число Авогадро.

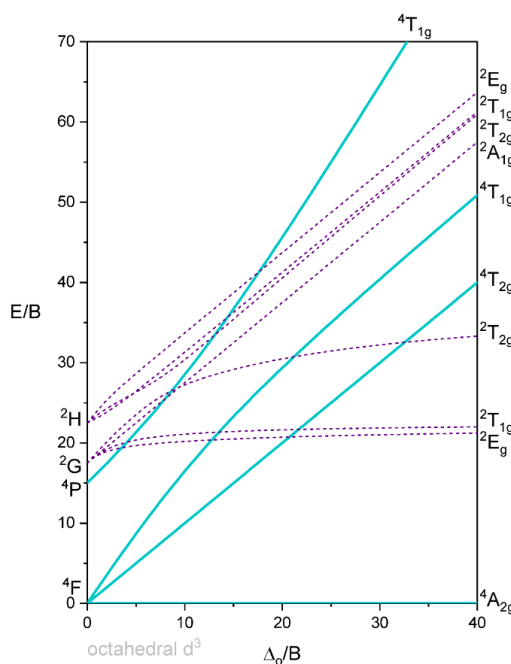
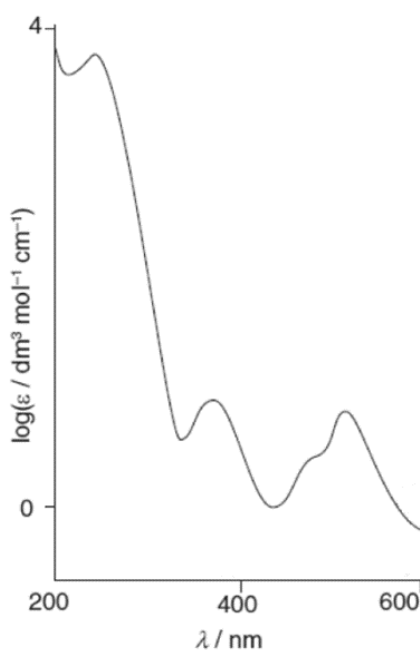
Для різних типів електронних переходів сила осцилятора та коефіцієнт екстинкції будуть різними, що й може бути використано для попередньої розшифровки спектра (табл. 4.12).

Не варто забувати, що інтенсивність переходу може змінюватися, зазвичай у бік підвищення, за рахунок різних змішувань, що вимагає обов'язкового розкладу смуги електронного спектра на гаусові компоненти. Якщо останнє вже виконано, то дані табл. 1.5 і 4.12 можуть допомогти у попередній розшифровці спектра.

Таблиця 4.12 – Сила осцилятора та екстинкція електронних переходів

Тип електронного переходу	Сила осцилятора	Екстинкція
Дозволені диполь-дипольні (е. д-д.)	$1-10^{-2}$	10^5-10^3
Заборонені за парністю е. д-д. дозволені з участю непарних коливань	$10^{-4}-10^{-5}$	10^3-10
Магнітні диполь-дипольні (м. д-д.)	10^{-6}	1
Електричні квадрупольні	10^{-7}	10^{-1}
Інтеркомбінаційні е. д-д. зі зміною мультиплетності	$10^{-6}-10^{-7}$	$1-10^{-1}$

Приклад 4.20. Зробіть попередній аналіз і запропонуйте віднесення смуг електронного спектра $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, використовуючи діаграму Танабе–Сугано.



Розв’язання. У комплексному аніоні $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ заряд центрального атома Cr^{3+} , а електронна конфігурація d^3 . Для електронного стану d^3 , відповідно з діаграми Танабе–Сугано, основним термом буде $^4A_{2g}$. Найближчими за енергією до нього будуть 2E_g , $^2T_{1g}$ і $^2T_{2g}$. Ці низькоенергетичні переходи заборонені як за парністю, так і за мультиплетністю, вони мають, згідно з табл. 1.5 і 4.12, дуже малу інтенсивність $\epsilon \sim 1$, і тому не фіксуються в спектрі.

Далі за енергією йдуть терми $^4T_{1g}$ і $^4T_{2g}$: переходи $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{1g}$ і $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{2g}$ заборонені за парністю, проте дозволені за мультиплетністю. Незважаючи на заборону за парністю, згідно з табл. 1.5 і 4.12, мають середню інтенсивність і їм відповідають друга (350–400 нм) і третя (500–600 нм) смуги в електронному спектрі. Варто згадати, що обидві смуги $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{1g}$ і $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{2g}$ належать до одного переходу в октаедричному комплексі $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$. Розщеплення на дві смуги є результатом електрон-електронного відштовхування, яке буде різним: у переходів $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$ (перехід електрону з площини xy в інші площини zy і zx ,

де є вісь z , викликає сильне електрон-електронне відштовхування); у переходу $d_{z^2} \leftarrow (d_{xz}, d_{yz})$ – відбувається просте переміщення електрона вздовж осі z , і відштовхування незначне. Наявність невеликого перегину на смузі ~ 500 нм ($20\,000\text{ см}^{-1}$) вказує на тетрагональне викривлення від O_h до C_{4v} (у випадку $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ такий перегин відсутній, а заміна NH_3 на ліганд більш слабого поля Cl^- викликає розщеплення смуги й зменшує енергії переходів). Нарешті перша смуга ~ 200 нм ($42\,000\text{ см}^{-1}$) може відповідати переходу з переносом заряду, про що свідчить її висока інтенсивність. Появу такої смуги можна пояснити переходом із переносом заряду від Cl^- на метал і зарахувати до переносу заряду з ліганду на метал (тип ПЗЛМ).

4.3. Переходи з переносом заряду

Про смуги, що відповідають переходам з переносом заряду, їх тип, енергію та інтенсивність варто поговорити окремо тому, що вони відіграють важливу роль не тільки в розшифровці спектрів, а й у інструментальному кількісному аналізі в аналітичній хімії та ідентифікації координаційних сполук.

У випадку координаційних сполук, електронні переходи й смуги, що відповідають переходам із переносом заряду (ПЗ), бувають двох типів і пов'язані з переносом електрону між орбіталями центрального атома і лігандів. Такі смуги дозволяють пояснити забарвлення сполук, і часто мають високі молярні коефіцієнти екстинкції $\epsilon \sim 1\,000\text{--}50\,000$, що робить їх характеристичними в процесі віднесення смуг поглинання. Під час цього треба враховувати, що внутрішньо-лігандні $\pi^* \leftarrow \pi$ переходи дозволені за симетрією, і тому також мають високі інтенсивності, а їхні енергії близькі до енергій переходу з переносом заряду. Останній можна відрізнити від $\pi^* \leftarrow \pi$ переходу завдяки наявності у ПЗ сильно вираженого явища *сольватохроїзму* – зміни частоти (довжини хвилі) переходу зі зміною діелектричної проникності розчинника (рис. 4.18). Загалом, зміни в електронних спектрах можна класифікувати, враховуючи положення смуги та її інтенсивність. Можливі варіанти, що виникають під час цього можна описати таким чином:

а) *батохромний зсув* – максимум поглинання смуги зміщується в бік більш довгих хвиль;

б) *гіпсохромний зсув* – максимум поглинання смуги зміщується в бік більш коротких хвиль;

в) *гіперхромний ефект* – коефіцієнт молярного поглинання (максимальна інтенсивність) збільшується;

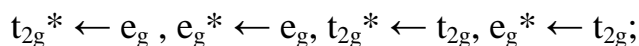
г) *гіпохромний ефект* – коефіцієнт молярного поглинання (максимальна інтенсивність) зменшується.



Рисунок 4.18 – Ефект сольватохроїзму

Можливі два варіанти переходів із переносом заряду:

– **перехід із переносом заряду ліганд → метал (ПЗЛМ)**, якщо електрон проходить в комплексі з орбіталей, що переважно відносяться до ліганда на орбіталі, що переважно відносяться до металу (показано синім на рис. 4.19):



– **перехід з переносом заряду метал → ліганд (ПЗМЛ)**, якщо електрон переходить в комплексі з орбіталей, що переважно відносяться до металу, на орбіталі, що переважно відносяться до ліганда (показано червоним на рис. 4.19):

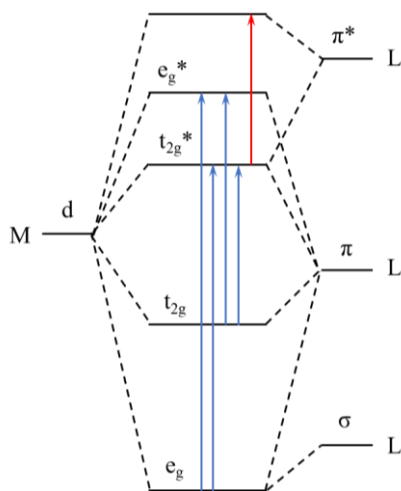
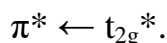


Рисунок 4.19 – Можливі переходи з переносом заряду

Отже, під час віднесення смуг у електронному спектрі до смуг із переносом заряду треба враховувати таке:

- смуги ПЗ мають високу інтенсивність (I , ϵ або $I\epsilon$, іноді нормовані);
- можлива зміна частот переходу зі зміною діелектричної проникності розчину (явище сольватохроїзму);

Можна порівняти інтенсивності смуг d-d-переходів зі смугами з переносом заряду для комплексів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+}$ (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Порівняння інтенсивності смуг ϵ ($l\epsilon$) d-d-переходів зі смугами з переносом заряду для комплексів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+}$

Комплекс	d-d-перехід			Перенос заряду
	${}^1\text{A}_1 \leftarrow {}^1\text{T}_2$	${}^1\text{A}_1 \leftarrow {}^1\text{T}_1$	${}^1\text{A}_1 \leftarrow {}^1\text{T}_1 (\text{P})$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	17 250 (1,90)			26 110 (3,43); 34 930 (4,22)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	18 230 (1,77)	21 470 (1,09)		31 800 (2,91); 39 450 (4,27)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	18 720 (1,71)	21 350 (1,08)	27 500 (1,72)	36 500 (2,65); 43 960 (4,31)

Аналіз таблиці показує помітну різницю ϵ ($l\epsilon$ наведено в дужках) для різного типу переходів, що й дозволяє розділити їх на d-d-переходи (мала інтенсивність) та переходи з переносом заряду ПЗЛМ (висока).

Переходи ПЗЛМ переважно відбуваються у видимій частині спектра, якщо ліганд має неподілену пару електронів з відносно високою енергією або метал має вільні орбіталі з низькою енергією. Саме такі переходи часто пояснюють забарвлення сполук. Так забарвлення MnO_4^- , CrO_4^{2-} пояснюється переходом електронної пари Оксигену на низькі за енергією d-орбіталі металу. Такому переходу сприяють високі ступені окислення металу, коли він має багато вільних d-орбіталей. Інтенсивне забарвлення комплексів, що зумовлене переходами з переносом заряду, часто використовують у аналітичній хімії для створення експресних методик визначення вмісту металів у різноманітних об'єктах.

Переходи ПЗМЛ бувають, якщо у ліганда є низькі за енергією π^* -орбіталі, а d-орбіталі металу заповнені й мають високу енергію, а сам метал у низькому ступені окислення. Серед лігандів у переходах ПЗМЛ часто беруть участь діаміни з двома донорними атомами N (2,2'-біпіридил, 1,10-фенантролін та ін.) та дитіолени ($^-\text{SC}(\text{R})=\text{R}\text{CS}^-$).

4.4. Забарвлення комплексів

Якщо мова йде про забарвлення комплексів, то воно може задаватися як d-d-переходами, так і переходами з переносом заряду.

Приклад 4.21. Поясніть блідо-блакитне забарвлення розчину $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та інтенсивно жовте CrO_4^{2-} .

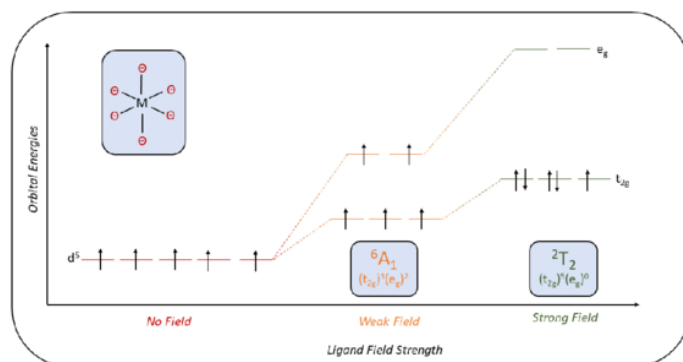
Розв'язання. Для октаедричного комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ маємо електронний стан d^3 у Cr^{3+} в полі O_h . Стану d^3 відповідають два терми вільного атома (йона) з максимальною мультиплетністю 4, а саме ${}^4\text{F}$ і ${}^4\text{P}$. Перший розщеплюється на ${}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{2g}$ і ${}^4\text{T}_{1g} (\text{F})$, а другому відповідає ${}^4\text{T}_{1g} (\text{P})$. Згідно з діаграмою Танабє–Сугано, основним термом буде ${}^4\text{A}_{2g}$, і тоді можливі переходи ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{1g}$,

${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$. Вони заборонені за парністю, дозволені за мультиплетністю, і мають згідно з табл. 1.5 і 4.12, низьку інтенсивність, що й пояснює низьку блідо-блакитну інтенсивність забарвлення розчину комплексу. Для випадку d^0 у Cr^{6+} у тетраедричному аніоні CrO_4^{2-} d-d-переходи відсутні й можливі тільки переходи з переносом заряду з t_1 незв'язуючої орбіталі Оксигену на e^* -орбіталь Хрому (ПЗЛМ).

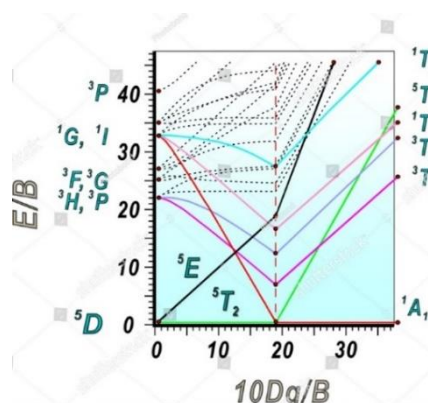
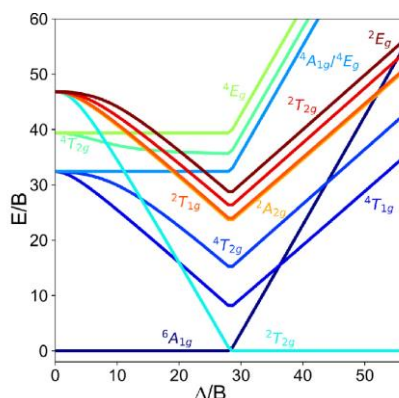
У випадку d-d-переходів забарвлення залежить ще й від сили поля лігандів, яка через параметр розщеплення впливає на енергію електронного переходу, що може потрапити у видимий діапазон.

Приклад 4.22. Поясніть відсутність забарвлення у $[FeF_6]^{3-}$ та наявність забарвлення у $[CoF_6]^{3-}$ та $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Розв'язання. У цих комплексах Me^{3+} має d-електрони ($Fe^{3+} - d^5$; $Co^{3+} - d^6$), що й зумовлює дві можливості d-d-переходів, які залежать від сили поля.



Згідно з діаграмою Танабе–Сугано, для d^5 (ліва частина $\Delta_0/B < 30$) високо-спіновий $[FeF_6]^{3-}$ (F^- – ліганд слабого поля) не має термів із мультиплетністю 6, і переходи з ${}^6A_{1g}$ заборонені за мультиплетністю.



Відсутність дозволених за спіном переходів пояснює відсутність забарвлення. Для низькоспінового $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (CN^- – ліганд сильного поля) конфігу-

рація $\text{Fe}^{3+} d^5$ (права частина діаграми Танабе–Сугано $\Delta_0/B > 30$) можливі переходи ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ і ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ і поява забарвлення. У випадку $[\text{CoF}_6]^{3-} \text{Co}^{3+}$ має конфігурацію d^6 , терм 5D розщеплюється на 5E_g і ${}^5T_{2g}$, і можливий перехід ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ (ліва частина діаграми Танабе–Сугано $\Delta_0/B < 20$). Такий перехід заборонений за парністю, що й пояснює появу забарвлення низької інтенсивності (d-d-перехід заборонений).

Можна розглянути деякі приклади віднесення смуг поглинання в спектрах d-елементів IV періоду, як найбільш поширених. Наведений на рис. 4.20 спектр комплексу $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ містить центральний атом Cr^{3+} , основний терм якого 4F розщеплюється в полі O_h на ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$ і ${}^4T_{1g}$, тому виникають дві смуги d-d-переходів ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ та ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ згідно з діаграмою Танабе–Сугано, як це вже було показано на прикладі комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. У полі D_{4h} (тетрагональне поле) 4F розщеплюється на 5 рівнів: ${}^4B_{1g}$, ${}^4E_g^a$, ${}^4B_{2g}$, ${}^4E_g^b$, ${}^4A_{2g}$, серед яких найменшу енергію має основний терм ${}^4B_{1g}$. Тому в електронному спектрі $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$, який стосується симетрії D_{4h} , варто очікувати чотири смуги, що відповідають переходам у порядку зростання їхньої енергії ($\tilde{\nu}$): ${}^4E_g^a \leftarrow {}^4B_{1g}$; ${}^4B_{2g} \leftarrow {}^4B_{1g}$; ${}^4E_g^b \leftarrow {}^4B_{1g}$ і ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4B_{1g}$.

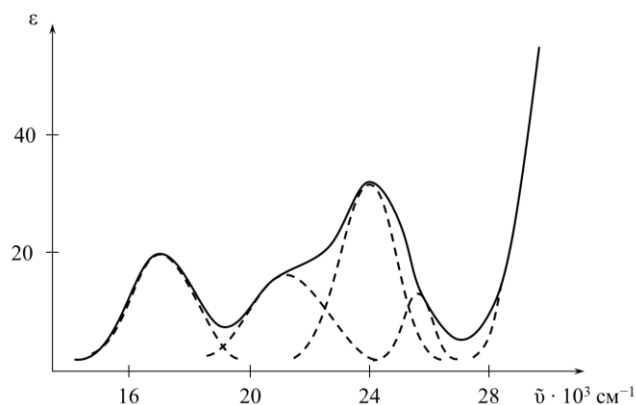


Рисунок 4.20 – Електронний спектр комплексу $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

Останню смугу d-d-переходів у спектрі дуже важко зафіксувати, проте після розкладу його на Гаусові компоненти (пунктиром на рис. 4.20) її положення та інтенсивність можна встановити. Основні переходи заборонені за парністю, тому їх інтенсивності невеликі. За відсутності доступу до табл. 1.5 і 4.13 можна приблизно орієнтуватися щодо інтенсивності переходів за допомогою зазначеного:

- **дозволені** (диполь-дипольні) $\epsilon = 10^3\text{--}10^5$;
- **заборонені за парністю** (дозволені за участі непарних коливань) $\epsilon = 10\text{--}10^3$;
- **інтеркомбінаційні зі зміною мультиплетності** $\epsilon = 0,1\text{--}1$.

Смуга $\tilde{\nu} > 28\,000\text{ cm}^{-1}$ має високу інтенсивність (ПЗЛМ з Cl^- на Cr^{3+}) і належить до переходу з переносом заряду.

У спектрі $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (рис. 4.21) Mn^{2+} (d^5 -конфігурація) має основний терм ${}^6\text{S}$, який не розщеплюється в октаедричному полі лігандів слабого поля. Тому в спектрах фіксуються переходи з ${}^6\text{S}$ зі зміною мультиплетності, вони заборонені і мають малу інтенсивність.

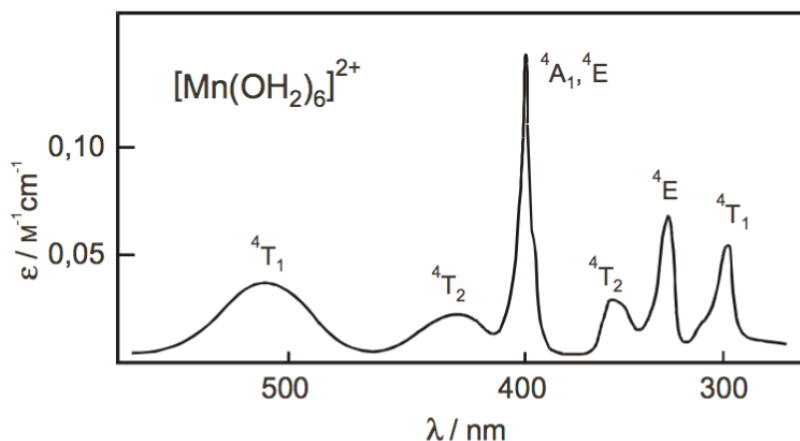


Рисунок 4.21 – Електронний спектр комплексу $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

Можна пояснити рожевий колір $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (слабке поле) і синій колір $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (слабке поле). У спектрі $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^7) два терми ${}^4\text{F}$ і ${}^4\text{P}$ розщеплюються на ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, як показано на рис. 4.22.

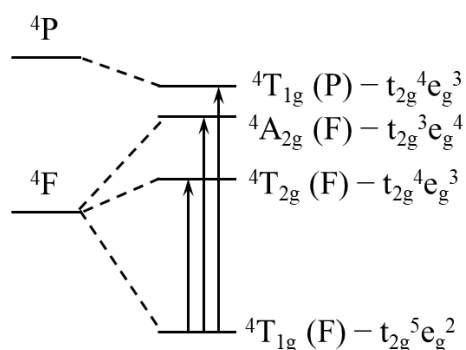


Рисунок 4.22 – Розщеплення термів ${}^4\text{F}$ і ${}^4\text{P}$ та можливі електронні переходи в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Можливі переходи ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$. У спектрі смуги $\tilde{\nu} = 8\,350\text{ cm}^{-1}$ (1 200 нм) – ближня інфрачервона зона; $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$ (500 нм) – видима, заборонена за мультиплетністю, зумовлює рожевий колір.

У випадку тетраедричного поля T_d у $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ буде спостерігатися схожа картина (рис. 4.23).

У ближньому ІЧ діапазоні буде дві смуги ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2$ і $\text{T}_2 \leftarrow {}^4\text{A}_2$, а смуга ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2$ $\tilde{\nu} = 15\,000\text{ cm}^{-1}$ (670 нм) дозволена й зумовлює синє забарвлення.

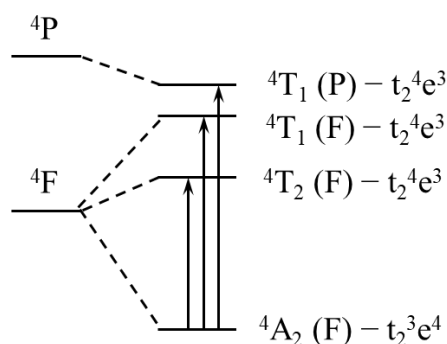


Рисунок 4.23 – Розщеплення термів 4F і 4P та можливі електронні переходи в $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

Варто зазначити, що у спектрах кристалів спостерігаються вищі смуги за смуги спектрів розчину. Таблиця віднесення смуг d-d-переходів в октаедричних комплексах d-елементів IV періоду наведена нижче (табл. 4.14). Якщо мова йде про двохелектронний перехід (заборонений) $t^2 \rightarrow e^2$, то він є низькоінтенсивним.

Внутрішньолігандні переходи бувають у координаційних сполуках, якщо ліганди мають систему кон'югованих кратних зв'язків. Зазвичай це переходи типу $\pi^* \leftarrow \pi$, і вони мало залежать від природи центрального атома, на відміну від переходів із переносом заряду. Так смуга в електронних спектрах Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} з резорцином фіксується за $\lambda = 530\text{--}550$ нм ($18\,800\text{--}18\,200$ cm^{-1}) і практично не залежить від Me^{n+} , тоді як смуга ПЗЛМ у галогенідних комплексах залежить: $\text{OsBr}_6^{3-} - 21\,500$ cm^{-1} ; $\text{IrBr}_6^{3-} - 11\,500$ cm^{-1} ; $\text{RuBr}_6^{3-} - 19\,300$ cm^{-1} .

Для **переходів d-d ($\pi^* \leftarrow n$)** можна навести такі особливості:

1. Молярний коефіцієнт екстинкції зазвичай $\varepsilon < 2\,000$. Він має невисоке значення, тому що майже всі такі переходи заборонені за парністю (для дозволених $\varepsilon \sim 10^3\text{--}10^5$).

2. У розчинах із високою діелектричною проникністю (H_2O , DMF , DMSO) та у тих, що мають розвинені водневі зв'язки, відбувається зсув смуг у синю область (гіпсохромний зсув або зсув у короткохвильову область). Вважають, що це пояснюється зниженням енергії основного стану й підвищенням енергії збудженого. Зниження енергії основного стану пояснюється впливом енергії сольватації або утворенням водневого зв'язку між молекулами розчинника й неподіленою парою електронів центрального атома або ліганда.

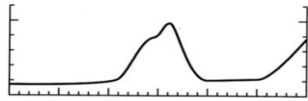
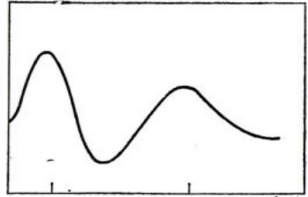
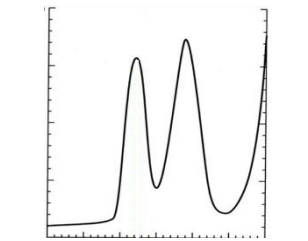
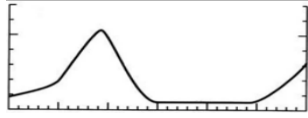
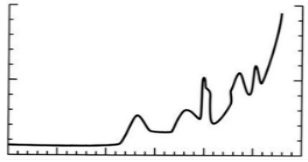
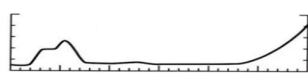
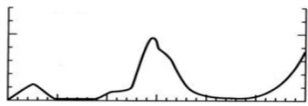
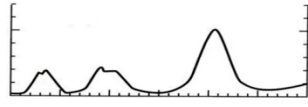
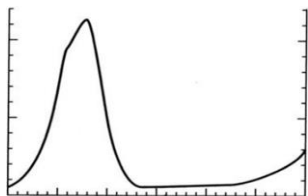
3. У кислому середовищі смуга $\pi^* \leftarrow n$ переходу може зникнути внаслідок протонування ліганда або утворення аддуктів.

У випадку **$\pi^* \leftarrow \pi$ переходів:**

1. Переходи дозволені за парністю і мають високі $\varepsilon \sim 10^3\text{--}10^5$.

2. У розчинах із високою діелектричною проникністю фіксується зсув у червону область (батохромний зсув).

Таблиця 4.14 – Віднесення смуг d-d-переходів в октаедричних комплексах d-металів IV періоду

d	Йон	Основний терм	Терм збудженого стану	Число смуг	Вигляд спектра
d ¹	Ti ³⁺ V ⁴⁺	² T ₂ (t ¹)	² E	1	
d ²	V ³⁺	³ T ₁ (t ²)	³ T ₂ (t ¹ e ¹); ³ T ₁ (P) (t ¹ e ¹); ³ A ₂ (e ²)	2	
d ³	Cr ³⁺	⁴ A ₂ (t ³)	⁴ T ₂ (t ² e ¹); ⁴ T ₁ (t ² e ¹); ⁴ T ₁ (P) (t ² e ¹)	3	
d ⁴	Cr ²⁺ Mn ³⁺	⁵ E (t ³ e ¹)	⁵ T ₂	1	
d ⁵	Mn ²⁺ Fe ³⁺	⁶ S ⁶ A ₁ (t ³ e ²)	⁴ G: ⁴ T ₁ ; ⁴ T ₂ ; ⁴ A ₁ ; ⁴ E ⁴ D: ⁴ T ₂ ; ⁴ E ⁴ P: ⁴ T ₁ ⁴ F: ⁴ A ₂ ; ⁴ T ₁	9	
d ⁶	Fe ²⁺ Co ³⁺	⁵ T ₂ ¹ A ₁	³ E ¹ T ₁ ; ¹ T ₂ ; ¹ T ₂ (P)	1 3	
d ⁷	Co ²⁺	⁴ T ₁	⁴ T ₂ ; ⁴ T ₁ (P); ⁴ A ₂	3	
d ⁸	Ni ²⁺	³ A ₂	³ T ₂ ; ³ T ₁ ; ³ T ₁ (P)	3	
d ⁹	Cu ²⁺	² E ₂	² T ₂	1	

Наведені положення дозволяють відрізнити $\pi^* \leftarrow n$ переходи від $\pi^* \leftarrow \pi$, незважаючи на їхню близьку енергію без проведення доволі складних квантово-механічних розрахунків.

Поглинання світла молекулою здійснюється вибірково: поглинаються ті кванти світла, енергія яких дорівнює різниці енергій (ΔE) між орбіталями основного й збудженого станів. Чим менша ця різниця, тим з більшими довжинами хвиль поглинається світло (рис. 1.7). Найбільша енергія потрібна для здійснення $\sigma^* \leftarrow \sigma$ електронного переходу. Тому сполуки, у яких є тільки σ -зв'язок, наприклад алкани й циклоалкани, поглинають в області довжин хвиль < 170 нм. Характеристичні смуги для них з'являються у «вакуумній» УФ області (тобто за $\lambda < 200$ нм). Вони не поглинають світло в робочому інтервалі серійних УФ спектрометрів (200–800 нм) і тому можуть використовуватися в якості розчинників під час зняття УФ спектрів інших сполук. Для $\pi^* \leftarrow \pi$ переходів, які характерні для сполук із кратним зв'язком, потрібна менша енергія; вони лежать у видимій та ближній УФ областях (200–800 нм). Переходи $\sigma^* \leftarrow n$ і $\pi^* \leftarrow n$ здійснюються з АО основного стану на відповідні МО. Перехід $\pi^* \leftarrow n$ характерний для O, N, S і галогенвмісних сполук, проявляється в ближній УФ області (~200–250 нм). Перехід $\pi^* \leftarrow n$ є забороненим, якщо електрони перебувають на чистій p-орбіталі, довжина хвилі зростає, енергія зменшується, тому його інтенсивність завжди низька (характерний для карбонільних сполук). Зазвичай n-рівні лежать вище за π -орбіталі, тому смуга $\pi^* \leftarrow n$ є найбільш довгохвильовою у спектрі поглинання (рис. 1.7).

4.5. Спектри люмінесценції

До електронних спектрів належать також і *спектри люмінесценції*, електронні переходи в яких дуже схожі. *Люмінесценція* – це світіння речовини внаслідок електронного збудження під час поглинання випромінювання. Якщо такий перехід відбувається без світіння, то енергія передається навколишньому середовищу у вигляді тепла, а не йде на збудження світіння. За різницею в механізмі можна виділити *два види люмінесценції*:

- *флуоресценція* – перехід між збудженим і основним станами з однаковою мультиплетністю. Такі переходи дозволені за спіном і будуть швидкими;
- *фосфоресценція* – перехід зі збудженого стану в основний із різною мультиплетністю. Такий перехід заборонений за спіном і відбувається доволі повільно. Спочатку відбувається дозволений за спіном перехід у збуджений стан, накопичується енергія й перехід у основний стан стає забороненим за спіном. Проте під дією спин-орбітальної взаємодії порушується правило відбору, і перехід з вилученням світла стає можливим.

Так відбувається фосфоресценція рубіну завдяки йонам Cr^{3+} (заміщують невелику частину Al^{3+} у Al_2O_3), що оточені йонами Оксигену O^{2-} з утворенням групування CrO_6 . Вихідне збудження дозволене за спіном ($t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$), яке й дає два переходи ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ і ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$. Поглинання фіксується в зеленій і фіолетовій області спектра. Потім відбувається інтеркомбінаційна конверсія в

стан 2E_g (${}^3t_{2g}$) (рис. 4.24) і фіксується червона фосфоресценція за 627 нм, що надає колір і блиск рубіну.

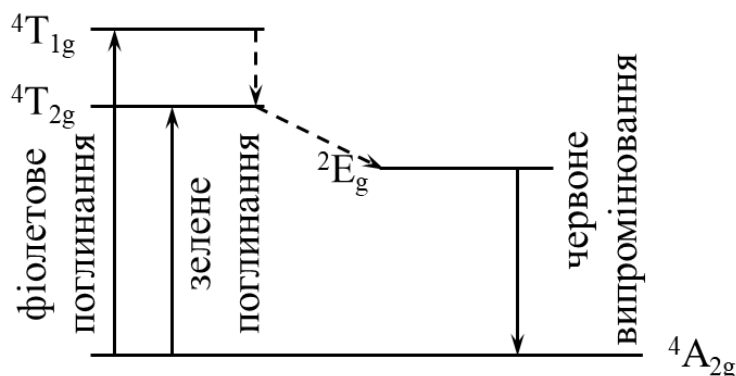


Рисунок 4.24 – Переходи, що викликають фосфоресценцію рубіну

Інтеркомбінаційна конверсія або міжсистемна конверсія – процес безвипромінювального переходу між електронними станами різної мультиплетності в молекулах. Фотофізичний процес, що веде до утворення вібраційно збуджених молекулярних частинок на нижчому електронному рівні, що потім дезактивуються до основного стану.

У спектрі поглинання $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (рис. 4.25) синглетний терм збудженого стану для центрального атома з d^6 -конфігурацією внаслідок інтеркомбінаційної конверсії переходить у триплетний із меншою енергією зі збереженням конфігурації $t_{2g}^5(\pi^*)^1$. У підсумку маємо яскраво-помаранчеве світіння. Дуже інтенсивна люмінесценція виникає у випадку f-елементів, що можна пояснити більшою екранованістю f-орбіталей.

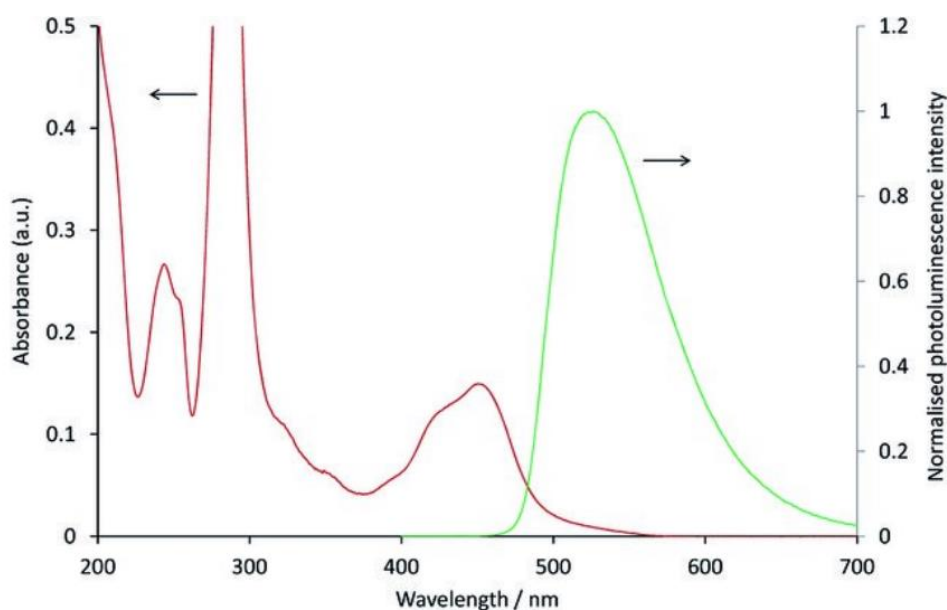


Рисунок 4.25 – Спектр поглинання 1ПЗМЛ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (червона лінія) і спектр люмінесценції 3ПЗМЛ (зелена лінія) [15]

У f-елементів електронні переходи відбуваються у видимій частині спектра. Треба мати на увазі, що f-орбіталі внутрішні й слабо перекриваються з орбіталями лігандів. Тому в першому наближенні їх можна розглянути в моделі вільного йона. Спектри мають особливості:

- максимум поглинання сильно залежить від числа неспарених електронів і мало від стереохімії оточення;
- смуги вузькі й на них практично не впливають коливальні рівні, що свідчить про слабку взаємодію f-електронів з лігандами;
- у р. з. е. час життя збудженого стану подовжений, тому є люмінесценція.

Завдання для самостійного опрацювання

1. Наведіть узагальнену діаграму МО октаедричного комплексу і проаналізуйте електронні переходи трьох типів.

2. Для тетрагонально викривленого октаедричного комплексу ML_6 (D_{4h}) встановіть можливість переходів $B_{1u} \leftarrow E_u$ і $A_{2u} \leftarrow E_u$, якщо оператори дипольного моменту μ_x і μ_y мають симетрію E_u , а оператор μ_z – симетрію A_{2u} .

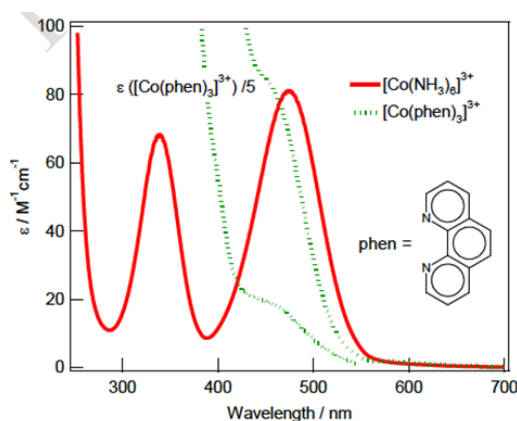
3. Одночасно з описаним у завданні 2 електронним переходом $B_{1u} \leftarrow E_u$ збуджується коливальний перехід із симетрією E_u . Визначте можливість появи в електронному спектрі смуги, що відповідатиме такому вібронному переходу.

4. Оцініть за парністю можливість переходів у октаедричному комплексі з молекулярної орбіталі e_u на t_{1u}^* , e_g^* і t_{2u} , якщо оператор переходного моменту має симетрію e_g .

5. Опишіть правила відбору за парністю (правило Лапорта) і за мультиплетністю (правило за спіном). Поясніть термін «ефект важкого атома».

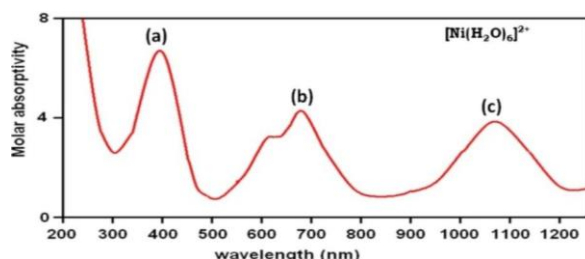
6. У комплексів V^{3+} $E(^3F) = A - 8B$; $E(^3P) = A + 7B$; $E(^1D) = A - 3B + 2C$; $B = 862 \text{ cm}^{-1}$; $C = 3815 \text{ cm}^{-1}$. Розрахуйте енергії (cm^{-1}) переходів $^3P \leftarrow ^3F$; $^1D \leftarrow ^3F$. Спрогнозуйте інтенсивність смуг у електронному спектрі.

7. Зробіть попередній аналіз і запропонуйте віднесення смуг у електронному спектрі $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ і $[Co(phen)_6]^{3+}$. Поясніть високу інтенсивність смуги 300 нм у $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ і 450 нм у $[Co(phen)_6]^{3+}$.



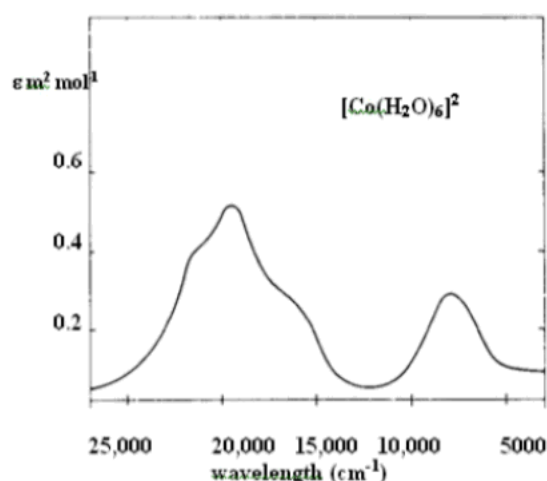
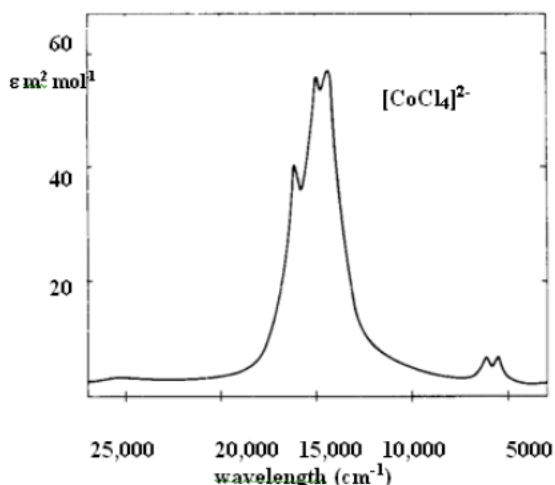
8. Запропонуйте віднесення смуг з інтенсивністю 10–100 у електронному спектрі $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$: 12 100; 18 000; 28 100 cm^{-1} .

9. Скористайтеся діаграмою Танабе–Сугано й укажіть переходи між основним і збудженими станами.



10. Укажіть класифікацію змін у електронних спектрах, враховуючи як положення смуги, так і її інтенсивність.

11. Зробіть віднесення смуг у спектрах і поясніть блідо-рожеве $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і синє забарвлення $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.



12. Визначте Δ_0 і B з діаграми Танабе–Сугано й спектра $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (21 550 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$); 28 500 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$)).

13. У спектрі комплексу $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ є смуга 460 cm^{-1} . Визначте Δ_0 в кДж/моль і колір комплексу.

14. У спектрі $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ є смуги: 16 000 cm^{-1} (дуже мала ϵ), 17 700 cm^{-1} ($\epsilon \approx 160$), 23 800 cm^{-1} ($\epsilon \approx 130$), 32 400 cm^{-1} (дуже велика ϵ), NCS^- має низьку енергію π^* -орбіталі. Зробіть віднесення смуг і тип переходу з переносом заряду.

15. Укажіть можливі переходи з основного стану й число смуг в електронному спектрі комплексів Fe^{2+} у випадку сильного і слабого поля лігандів. Скористайтеся діаграмою Танабе–Сугано.

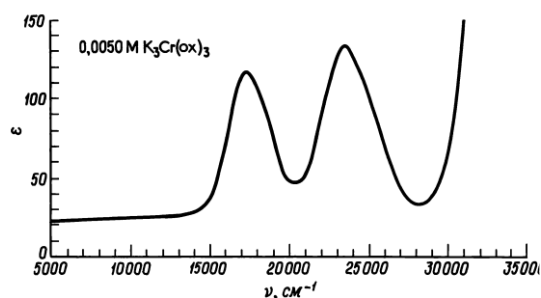
16. Для комплексів Fe^{2+} параметр Рака $B = 971 \text{ cm}^{-1}$. Оцініть довжину хвилі (нм) в електронному спектрі за рахунок переходу ${}^3\text{G} \leftarrow {}^3\text{H}$.

17. У спектрі $[V(H_2O)_6]^{2+}$ можливі смуги 5 000; 15 000; 25 000 і 35 000 cm^{-1} . Укажіть переходи, що відповідають цим смугам. Поясніть наявність тільки двох смуг у реальному спектрі. Визначте параметр Рака В і параметр розщеплення Δ_0 .

18. В електронному спектрі MnO_4^- є дві смуги 18 500 і 32 200 cm^{-1} . Встановіть тип електронних переходів, що відповідають цим смугам. Визначте параметр розщеплення Δ_T .

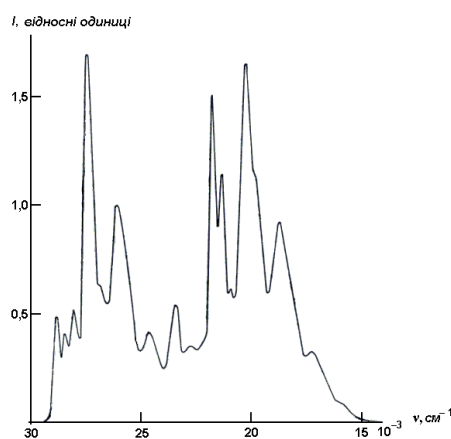
19. Опишіть типи електронних переходів з переносом заряду.

20. Укажіть електронні переходи, що викликають появу смуг поглинання в електронному спектрі $K_3[Cr(Ox)_3]$.



21. Люмінесценція, типи люмінесценції. Переходи, що відповідають поглинанню й люмінесценції.

22. У спектрі люмінесценції фенантрени в етанолі за 77 К укажіть області, що відповідають флюоресценції і області, що відповідають фосфоресценції (в проміжній області спектри перекриваються).



– Побудова кореляційних діаграм:

1. Кореляція за мультиплетністю: всі стани слабого поля корелюють зі станами такої ж симетрії й мультиплетності сильного поля.

2. Правило неперетинання: стани однієї симетрії і мультиплетності не перетинаються під час зміни сили поля лігандів.

– **Діаграми Танабе–Сугано** – кореляційні діаграми, що показують енергії електронних станів комплексу як функцію сили поля лігандів.

– **Високоспінові комплекси** – комплекси, в яких енергія спарювання спінів більша за енергію розщеплення полем лігандів.

– **Низькоспінові комплекси** – комплекси, в яких енергія спарювання спінів менша за енергію розщеплення полем лігандів.

– **Дипольний момент переходу:** $\mu_i = \int \Psi^* \bar{\mu} \Psi dV,$

де Ψ^* і Ψ – хвильові функції збудженого і основного станів;

$\bar{\mu}$ – оператор дипольного моменту.

– **Правило Ланорта:** у центросиметричних комплексах можливі переходи, у яких змінюється парність.

– **Ефект важкого атома** – порушення правил відбору за мультиплетністю у важких атомів під час спін-орбітальної взаємодії.

– **Сила осцилятора:** $f_{n,m} = (2m_e \nu / 3\hbar e^2) |M_{n,m}|^2,$

де момент переходу $M_{n,m} = \int \Psi_n |R| \Psi_m dV;$

m_e і e – маса і заряд електрону;

ν – частота, $s^{-1};$

Ψ_n і Ψ_m – хвильові функції основного й збудженого станів;

$|R|$ – оператор перехідного моменту.

– **Сольватохромізм** – зміна частоти (довжини хвилі) переходу зі змінною діелектричної проникності розчинника.

– **Батохромний зсув** – максимум поглинання смуги зміщується в бік більш довгих хвиль.

– **Гіпсохромний зсув** – максимум поглинання смуги зміщується в бік більш коротких хвиль.

– **Гіперхромний ефект** – коефіцієнт молярного поглинання (максимальна інтенсивність) збільшується.

– **Гіпохромний ефект** – коефіцієнт молярного поглинання (максимальна інтенсивність) зменшується.

– **Переходи з переносом заряду:**

1) **перехід з переносом заряду ліганд → метал (ПЗЛМ)**, якщо електрон проходить у комплексі з орбіталей переважно віднесених до ліганда на орбіталі переважно віднесені до металу;

2) **перехід з переносом заряду метал → ліганд (ПЗМЛ)**, якщо електрон переходить у комплексі з орбіталей переважно віднесених до металу на орбіталі переважно віднесені до ліганда.

– **Люмінесценція** – це світіння речовини внаслідок електронного збудження під час поглинання випромінювання.

– **Види люмінесценції:**

1. Флуоресценція – перехід між збудженим і основним станами з однаковою мультиплетністю.

2. Фосфоресценція – перехід зі збудженого стану в основний з різною мультиплетністю.

– **Інтеркомбінаційна (міжсистемна) конверсія** – процес безвипромінювального переходу між електронними станами різної мультиплетності в молекулах.

5. ФОТОЕЛЕКТРОННА ТА РЕНТГЕНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ

Впродовж останніх років фотоелектронна (ФЕС) і рентгенівська спектроскопії набули великої популярності для характеристики будови молекул, тому що вони дозволяють визначити енергії молекулярних орбіталей, які підтверджуються квантово-хімічними розрахунками. У фотоелектронній спектроскопії, на відміну від вже розглянутих, фіксується не поглинання або випромінювання електромагнітних хвиль, а кінетична енергія електронів, що утворюються під час іонізації молекул або атомів. Залежно від використаного монохроматичного випромінювання ФЕС поділяється на ультрафіолетову фотоелектронну спектроскопію (УФЕС) і рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС)

У першому випадку під час іонізації видаляються валентні електрони верхніх рівнів, а в другому – невалентні електрони внутрішніх рівнів. УФЕС дозволяє визначати не тільки енергії електронів зв'язку, а й коливальні стани молекулярного йону. Електронні переходи відбуваються між термами молекул, які й варто розглянути в першу чергу.

5.1. Терми молекул

Електронну будову лінійних молекул можна класифікувати за значеннями моменту кількості руху, якщо скористатися термами, які схожі на терми Рассела–Саундерса для атомів. У такому випадку молекулу треба розташувати вздовж головної осі, за яку часто обирають вісь z , а атомні орбіталі, що утворюють молекулярні, будуть мати однакові значення магнітного квантового числа m_l . За цієї умови s -, p - і d -атомні орбіталі можуть перекриватися за механізмами утворення σ -, π - і δ -молекулярних орбіталей.

Згідно з таблицею характеристик точкової групи $D_{\infty h}$ (табл. 5.1) (молекули типу A_2) до σ -перекриття (рис. 5.1а) здатні s , d_{z^2} (A_{1g} або Σ_g^+) та p_z (A_{1u} або Σ_u^+) орбіталі; до π -перекриття (рис. 5.1б) здатні p_x і p_y (E_{1u} або Π_u) та d_{xz} і d_{yz} (E_{1g} або Π_g) орбіталі; до δ -перекриття (рис. 5.1в) здатні d_{xy} і $d_{x^2-y^2}$ (E_{2g} або Δ_g) орбіталі.

Таблиця 5.1 – Таблиця характеристик точкової групи $D_{\infty h}$ [7]

$D_{\infty h}$	E	$\infty C_2'$	$2C_\phi$	i	$\infty \sigma_v$	$2S_\phi$	$h = \infty$
$A_{1g} (\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{1u} (\Sigma_u^+)$	1	-1	1	-1	1	-1	z
$A_{2g} (\Sigma_g^-)$	1	-1	1	1	-1	1	R_z
$A_{2u} (\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1	
$E_{1g} (\Pi_g)$	2	0	$2\cos\phi$	2	0	$-2\cos\phi$	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
$E_{1u} (\Pi_u)$	2	0	$2\cos\phi$	-2	0	$2\cos\phi$	x, y
$E_{2g} (\Delta_g)$	2	0	$2\cos 2\phi$	2	0	$2\cos 2\phi$	$xy, x^2 - y^2$
$E_{2u} (\Delta_u)$	2	0	$2\cos 2\phi$	-1	0	$-2\cos 2\phi$	

За умови їх перекриття значення m_l наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Значення m_l утворених молекулярних орбіталей під час перекриття атомних орбіталей (s ($m_l = 0$), p_x (+1), p_z (0), p_y (-1))

МО	m_l	АО	
σ	0	s, p_z, d_{z^2}	– A_{1g} та A_{1u} (Σ)
π	± 1	(p_x, p_y) (d_{xz}, d_{yz})	– двічі вироджені E_{1u} та E_{1g} (Π)
δ	± 2	$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$	– двічі вироджені E_{2g} (Δ)

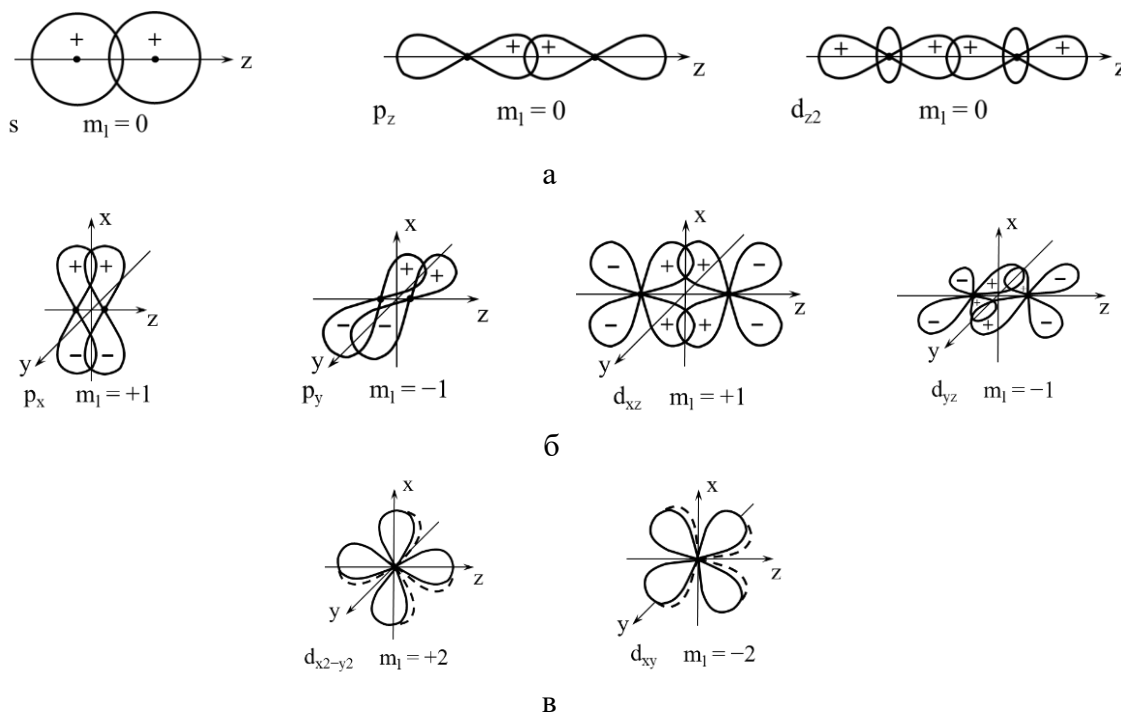


Рисунок 5.1 – σ -перекриття (а), π -перекриття (б), δ -перекриття (в) орбіталей

У випадку точкової групи $C_{\infty v}$ (табл. 5.3) (молекули АВ) симетрія орбіталей не містить u і g , а все інше залишається: s, d_{z^2} (A_1 або Σ^+), p_z (A_1 або Σ^+), p_x і p_y (E_1 або Π), d_{xz} і d_{yz} (E_1 або Π), d_{xy} і $d_{x^2-y^2}$ (E_2 або Δ).

Таблиця 5.3 – Таблиця характеристик точкової групи $C_{\infty v}$ [7]

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_{\infty'}$	$\infty\sigma_v$	$h = \infty$
$A_1 (\Sigma^+)$	1	1	1	1	(z) ($x^2 + y^2, z^2$)
$A_2 (\Sigma^-)$	1	1	1	-1	R_z
$E_1 (\Pi)$	2	-2	$2\cos\varphi$	0	(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)
$E_2 (\Delta)$	2	2	$2\cos 2\varphi$	0	$x^2 - y^2, xy$

Терми молекул, як і у випадку атомів, записують у вигляді $^{2S+1}M_L$, де S – сумарний спин $m_{S1} + m_{S2} + \dots + m_{Sn}$ для неспарених електронів, а величину M_L наведено в табл. 5.4 для різних молекулярних станів.

Таблиця 5.4 – Величина M_L для різних молекулярних станів

Стан	M_L
Σ	0
Π	± 1
Δ	± 2
Φ	± 3

Процедура визначення терму лінійної молекули містить низку дій, які можна розглянути на прикладі двох молекул H_2 і O_2 .

Для H_2 основний стан має $(1\sigma_s)^2 (1\sigma_s^*)^0$ або $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^0$.

1. Визначаємо M_L для кожного електрона на σ_s орбіталі, для якої $M_L = 0$: $M_L = 0 + 0 = 0$, такому стану відповідає символ Σ .

2. Визначаємо M_S , враховуючи принцип Паулі: $M_S = +1/2 + (-1/2) = 0$.

3. Визначаємо мультиплетність $2S + 1$: $2M_S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$.

4. Записуємо терм основного стану H_2 : $^1\Sigma$.

Цей приклад вказує на те, що повністю заповненим молекулярним орбіталям завжди відповідає $M_L = 0$ і $M_S = 0$, тому що кожному додатному m_l відповідає від'ємне m_l , а спіни електронів антипаралельні $+1/2$ і $-1/2$. Це означає, що за наявності неспарених електронів заповнені електронами орбіталі можна взагалі не враховувати.

Для O_2 основний стан $(1\sigma_s)^2 (1\sigma_s^*)^2 (2\sigma_z)^2 (1\pi_{y,x})^4 (1\pi_y^*)^1 (1\pi_x)^1 (2\sigma_z^*)^0$ або $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 (2\sigma_u)^0$ містить два неспарених електрони на π^* орбіталях, а інші заповнені повністю і далі не враховуються. Неспарені електрони можна на π_y і π_x орбіталях розташувати по-різному, обов'язково виконуючи принцип Паулі. Як і в атома, під час цього виникає набір мікростанів із різним значенням M_L і M_S . M_L може мати значення $+2$; $+1$; 0 ; -1 ; -2 , тому що для π -орбіталей $m_l = 1$, а M_S може бути $+1$; 0 ; -1 ($|M_S| = 1/2 + 1/2 = 1$ або $|M_S| = 1/2 - 1/2 = 0$). Мікростани наведені в табл. 5.5.

Мікростани з $M_L = 1$ відсутні, тому що для $m_l = -1$ і $m_l = +1$ два електрони можуть давати або $+1 + 1 = 2$, або $+1 - 1 = 0$. Отже, для $M_S = 0$ можливі два мікростани з $M_L = +2$ і $M_L = -2$. Така комбінація відповідає терму з $L = 2$ (Δ -терм) і зі спіноюю мультиплетністю $2S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$. Отже, терм $^1\Delta$.

У випадку $M_S = 0$ є мікростани з $M_L = 0$, а значить L і S дорівнюють нулю, спінова мультиплетність $2S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$, і терм $^1\Sigma$. Зрештою, є стан $M_S = -1$; 0 ; $+1$ і $M_L = 0$, для якого $2S + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, і терм $^3\Sigma$.

Як і у випадку атомів, основним термом (незбуджений стан) буде стан із найбільшою спіноюю мультиплетністю $^3\Sigma$, що узгоджується з принципом Паулі і правилом Хунда: $\uparrow\uparrow$ або $\downarrow\downarrow$ ($1\pi_{u(x)}^1$ або $1\pi_{u(y)}^1$).

Таблиця 5.5 – Мікростани молекули O₂

M _L		M _S		
		+1	0	-1
$\uparrow\downarrow$ —	2		π_1^+, π_1^-	
	1	—	—	—
\uparrow — \uparrow	0	π_1^+, π_{-1}^+	—	—
\uparrow — \downarrow \downarrow — \uparrow	0	—	π_1^+, π_{-1}^- π_1^-, π_{-1}^+	—
\downarrow — \downarrow	0	—	—	π_1^-, π_{-1}^-
	-1	—	—	—
— $\uparrow\downarrow$	-2	—	π_{-1}^+, π_{-1}^-	—

Подібно визначаються терми не лише молекул, а й іонів, що утворюють ці молекули. Така ж процедура буде й під час визначення термів гетероядерних молекул. Наприклад, можна навести основні стани таких молекул і йонів: Li₂ (¹Σ); B₂ (³Σ); C₂ (¹Σ, ³Π); N₂ (¹Σ); O₂ (³Σ); F₂ (¹Σ); O₂⁺ (²Π); O₂⁻ (²Π); BF (¹Σ); BO (²Σ); BN (³Π); CO (¹Σ); CO⁺ (²Σ); CO⁻ (²Π); NO (²Π); NO⁺ (¹Σ); NO⁻ (³Σ). Варто мати на увазі, що для всіх двохатомних молекул неспарені електрони можуть бути розташовані трьома способами:

\uparrow σ, і тоді ²Σ; \uparrow — π, і тоді ²Π; \uparrow \uparrow π, і тоді ³Σ (¹Δ і ¹Σ).

Коли всі електрони спарені:

$\uparrow\downarrow$ σ, і тоді ¹Σ; $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ π, і тоді ¹Σ.

Усе це пов'язано з двома можливими діаграмами МО для молекул 2-го й більших періодів типу A₂ (1σ_g 1σ_u 2σ_g 1π_u 1π_g 2σ_u) або АВ (1σ 2σ 1π 1π¹ 3σ 2π 2π¹ 4σ). У гетероатомних молекул атоми можуть бути із різних періодів. На рис. 5.2 наведена діаграма міжгалоїдної молекули ICl, у якій усі електрони спарені й основний стан ¹Σ.

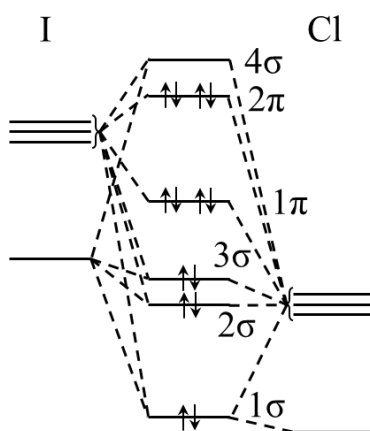


Рисунок 5.2 – Діаграма молекулярних орбіталей молекули ICl

5.2. Теоретичні основи фотоелектронної спектроскопії

Якщо фотон зустрічається з атомом або молекулою, то з'являється явище вилучення фотоелектрону, що й є основою фотоелектронної спектроскопії (ФЕС). Її предметом є кінетична енергія електронів, що вилучаються в процесі іонізації атома або молекули під час зіткнення останніх із фотонами. Існує **два варіанти фотоелектронної спектроскопії**:

– **рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС)**, у якій збуджуючим джерелом випромінювання є рентгенівські промені. РФЕС вивчає, в першу чергу, невалентні електрони;

– **ультрафіолетова електронна спектроскопія (УФЕС)**, що працює з ультрафіолетовим збуджуючим випромінюванням, енергія якого суттєво менша за рентгенівське. В УФЕС визначають енергії зв'язків, отже слідкують або за валентними електронами, або за збудженими коливальними станами молекулярних іонів, що утворилися під час фотоіонізації.

Фотоелектронний спектр (ФЕС) – це графік залежності числа фотоелектронів від їх кінетичної енергії. У такому випадку максимуми в спектрі сполук відповідають фотоіонізації електронів із різних енергетичних рівнів (атомних або молекулярних орбіталей, у першу чергу останніх).

За використання вакууму як точки відліку, енергія, що потрібна для вилучення електрону з системи дорівнює енергії іонізації: $E_{\text{в}} = I$ – енергія, що потрібна для відриву електрона та віддалення його на безмежну відстань від ядра (поля ядер у молекулі):

$E_{\text{в}} = E_{\text{дис}} - E_{\text{кін}} - E_{\text{від}}$, де $E_{\text{дис}} = h\nu$ – енергія іонізуючої радіації; $E_{\text{кін}} = E_{\text{к}}$ – кінетична енергія вибитих фотоелектронів; $E_{\text{від}}$ – енергія віддачі атома або молекули. Величиною $E_{\text{від}}$ можна знехтувати, за винятком РФЕС атома Гідрогену. Тоді $E_{\text{в}} = E_{\text{дис}} - E_{\text{кін}}$, енергія іонізації $I = h\nu - E_{\text{к}}$, кінетична енергія вибитих електронів $E_{\text{к}} = h\nu - I$. Чим нижча енергія електрона в молекулі (сильніше зв'язаний у молекулі), тим вища його енергія іонізації і менша кінетична енергія такого фотоелектрона. Смуги в спектрі відповідають різним значенням кінетичної енергії вибитих електронів $E_{\text{к}} = h\nu - I$ і дають інформацію про їх розташування на енергетичних рівнях молекулярних орбіталей (рис. 5.3).

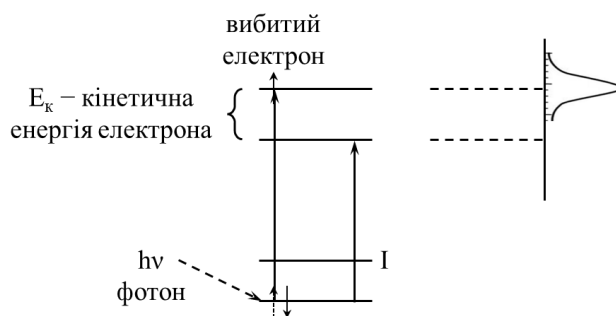


Рисунок 5.3 – Переходи, що викликають появу смуг у ФЕС

На рис. 5.4 наведений ФЕС $[\text{Coen}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$. Три смуги належать до іонізації атомів N в NH_2 , NO_2^- NO_3^- . Мова йде про втрату твердою речовиною 1s-електронів N різних групувань NH_2 , NO_2^- NO_3^- . В енергіях зв'язку електронів оболонки виникають хімічні зсуви високої енергії ($1 \text{ eV} = 8\,067 \text{ cm}^{-1} = 23,06 \text{ ккал/ моль} = 96,5 \text{ кДж/моль}$).

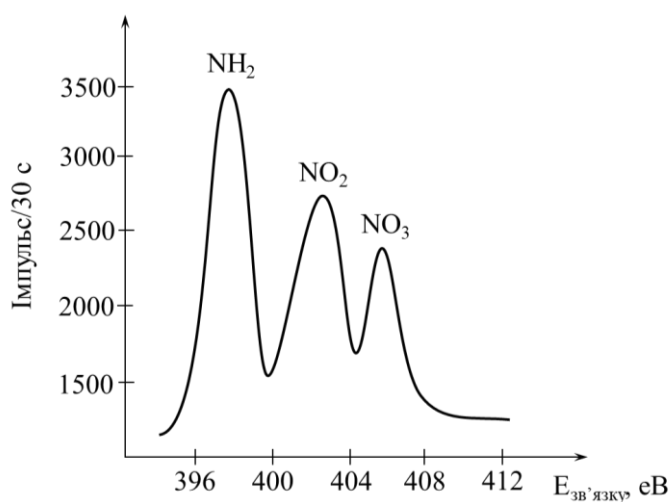


Рисунок 5.4 – Фотоелектронний спектр $[\text{Coen}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$

У випадку УФЕС, енергія джерела дозволяє фіксувати коливальну будову в електронному стані іонізованої молекули. У цьому плані УФЕС схожа на електронну спектроскопію (ЕС), проте в ЕС коливальна будова фіксується у збудженого електронного стану молекули, а в УФЕС – у електронного стану іонізованої молекули.

У такому випадку $I_v = I_a + E_{\text{кол}} + E_{\text{обер}} = h\nu - E_k$, де I_v – **вертикальна енергія іонізації** – енергія переходу між основним коливальним станом молекули й коливальним станом йону; I_a – **адіабатична енергія іонізації** – енергія переходу між основним коливальним станом молекули й основним станом йону; $E_{\text{кол}}$ – коливальна енергія; $E_{\text{обер}}$ – оберտальна енергія в іонізованій молекули. Різницю між цими іонізаціями ілюструє рис. 5.5.

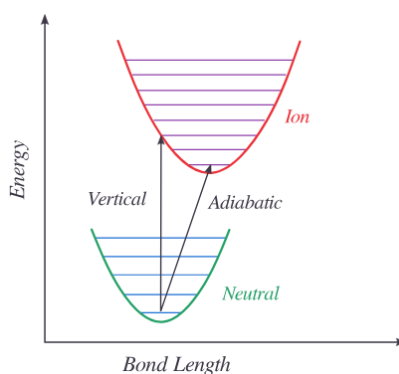


Рисунок 5.5 – Різниця між вертикальною та адіабатичною енергіями іонізації [16]

Джерелом випромінювання в УФЕС є He(I) резонансна лампа з енергією 21,21 еВ, що обмежує використання тільки валентних електронів, а вимірювання проводять у газовій фазі (дуже рідко в розчині або твердому стані). У випадку РФЕС використовують K_{α} випромінювання Mg і Al (1 253,6 еВ і 1 486,6 еВ) і можна використовувати будь-які агрегатні стани (часто у твердому стані).

5.3. Теорема Купманса

УФЕС дозволяє якісно дослідити валентні електрони газуватої речовини на базі інформації, отриманої з ФЕС. У цьому плані можна доволі детально розглянути спектр УФЕС для N_2 , що отриманий за $E_{He} = 21,21$ еВ (рис. 5.6).

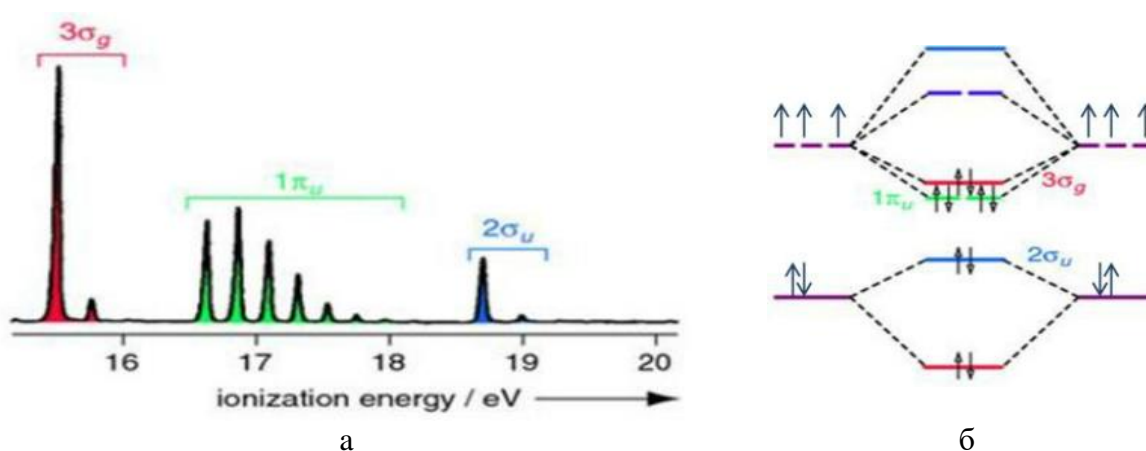


Рисунок 5.6 – Фотоелектронний спектр (а) та діаграма МО (б) молекули N_2 [17]

У спектрі фіксується тонка структура, якій відповідають три коливально структурованих фотоіонізаційних процеси, яким відповідають зони: $\sim 15,5$ еВ, $\sim 17-17,5$ еВ, ~ 19 еВ. Кожний квант енергії, що витрачається на коливальні переходи, зменшує кінетичну енергію фотоелектрона і викликає появу додаткової до основної смуги. Широка коливальна структура виникає, якщо електрон вибито з орбіталі, на якій він мав помітний вплив на ядра (структуру молекули). Для незв'язуючої орбіталі коливальна структура майже не помітна.

Отже, смугам у спектрі УФЕС відповідають іонізації з трьох вищих заповнених МО молекули N_2 ($2\sigma_u$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$). Іонізація з інших рівнів вимагає $E > 21,21$ еВ, що не досягається лампою He (I). У випадку РФЕС є смуга 37,3 еВ ($2\sigma_g$) і 409,9 еВ ($1\sigma_u$ і $1\sigma_g$).

Смуга, що відповідає найнижчій енергії іонізації, виникає завдяки фотоелектронам із найвищої молекулярної орбіталі, на якій електрон утримується найслабше. Наступні смуги мають більш високу енергію, що вказує на відрив електрону з молекулярних орбіталей з меншою енергією. Відповідність між молекулярними орбіталями й смугами в ФЕС проілюстровано на рис. 5.7.

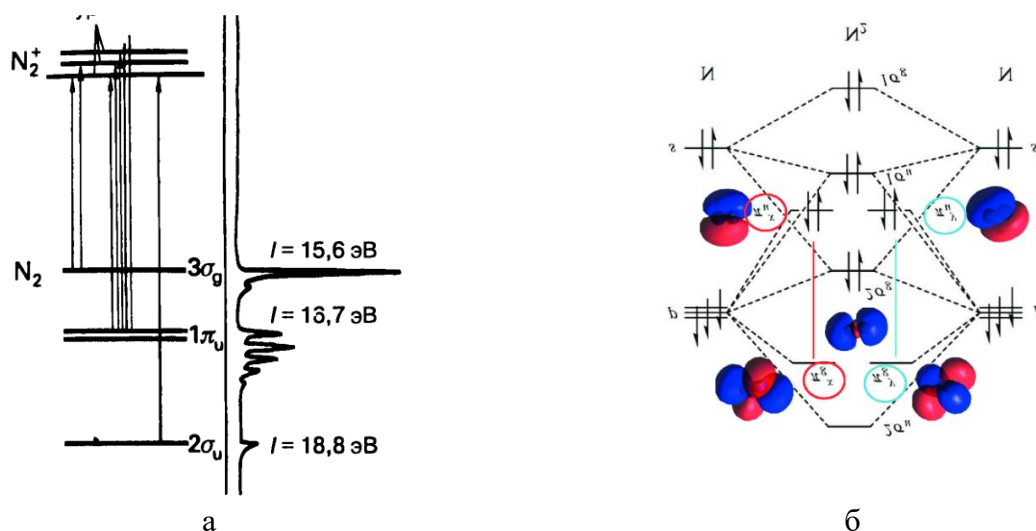


Рисунок 5.7 – Відповідність між УФЕС спектром і вищими зайнятими молекулярними орбіталями N_2 (a) та діаграма МО (b) молекули N_2 [18]

Теорема Купманса: енергія вертикальної іонізації дорівнює значенню енергій МО в методі Хартрі–Фокка–Ротана з протилежним знаком.

Варто мати на увазі, що теорема Купманса вимагає збереження типів молекулярних орбіталей у іонізованій молекулі таких, як і у вихідній. Розрахунок для молекул типу A_2 не складний, проте його треба підтвердити експериментально, що й можна зробити завдяки ФЕЕС. Для N_2 можна порівняти значення в таблиці 5.6 між спектроскопічними даними й розрахунком за методом Хартрі–Фокка. Між результатами отриманими експериментально методами рентгенівської та ультрафіолетової електронної спектроскопії є значне узгодження, а у випадку теоретичних розрахунків – відповідність погана.

Таблиця 5.6 – Порівняння експериментальних та теоретичних значень енергій іонізації (eV) для молекули N_2

МО	Кінцевий стан	РФЕС	УФЕС	ХФР N_2	ХФР N_2^+
$3\sigma_g$	$2\Sigma_g^+$	15,5	15,57	17,28	15,99
$1\pi_u$	$2\Pi_u$	16,8	16,96	16,75	15,34
$2\sigma_u$	$2\Sigma_u^+$	18,6	18,75	21,17	19,74
$2\sigma_g$	$2\Sigma_g^+$	37,3		40,1	
$1\sigma_g/\sigma_u$	$2\Sigma_{g,u}$	409,9		426,61 і 426,71	

В експерименті й у теорії енергії молекулярних орбіталей $3\sigma_g$ і $1\pi_u$ N_2 виявилися оберненими, що й вплинуло на точність розрахунків. Деякі типи напівемпіричних розрахунків, у яких уже враховано оберненість цих орбіталей, хоча й дають краще узгодження між теорією й спектрами, проте все ще недостатнє, про що свідчать дані табл. 5.7 для молекули CO.

Таблиця 5.7 – Порівняння значень енергії іонізації (eV) для молекули CO

Орбіталь	РФЕС	УФЕС	Розрахунок CO
3σ	14,5	13,98	15,08
1π	17,2	16,58	17,35
2σ	20,1	19,67	21,85
1σ	38,3		41,40
C _{1s}	295,9		309,13
O _{1s}	542,1		562,21

Вважається, що у випадку зв'язуючих орбіталей геометрія йона й молекули однакова і коливальні стани один над одним (рис. 5.8а). Це фіксується у N₂ для рівнів 2σ_u і 3σ_g, які будуть або антизв'язуючими або слабо зв'язуючими, і у спектрі буде один максимум. Для сильно зв'язуючої або сильно антизв'язуючої найсильніший максимум буде за максимальної енергії й буде відповідати **вертикальній іонізації** (електронний перехід без зміни між'ядерної відстані в молекулі та йоні), тоді як адіабатична іонізація, якій відповідає перехід із нульового на другий коливальний рівень, буде мати менше значення енергії, як видно на рис. 5.8б.

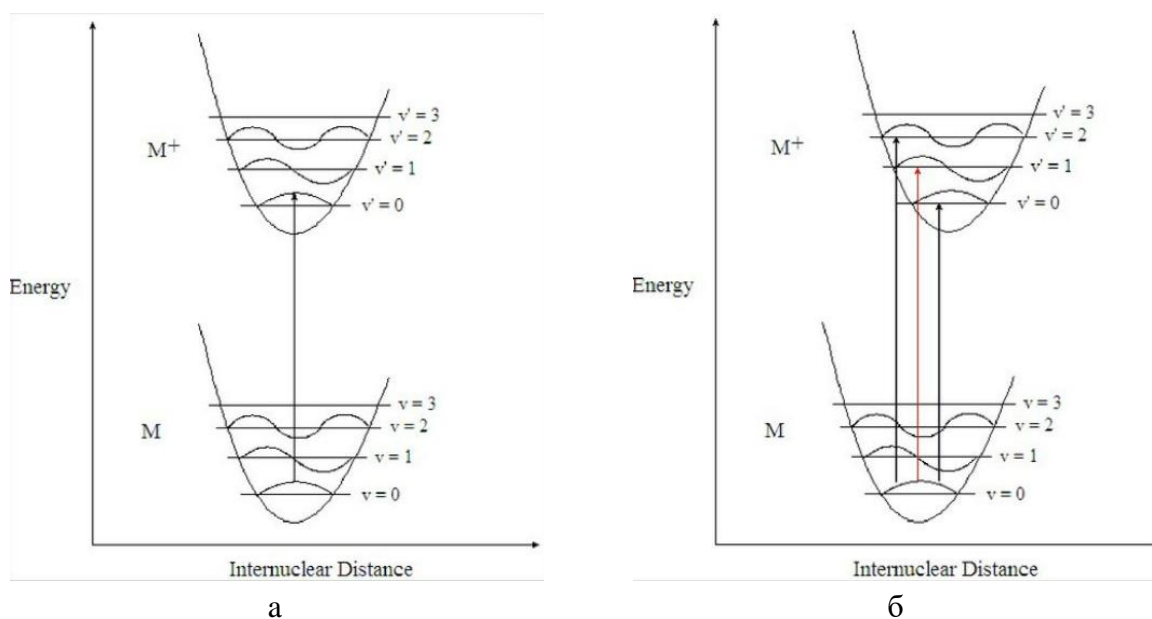


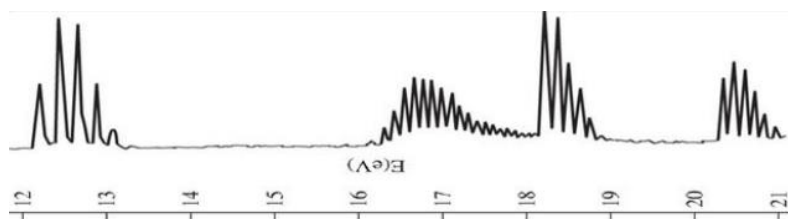
Рисунок 5.8 – Молекулярна іонізація орбіталей

Отже, в УФС спектрі молекули N₂ будуть смуги, яким відповідають орбіталі різної природи, що наведені в табл. 5.8.

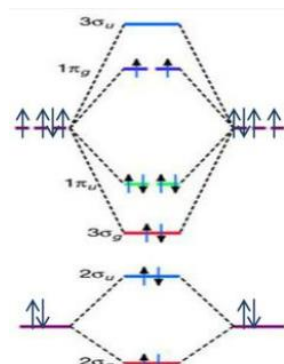
Загалом досліджено багато газуватих молекул та радикалів, аналіз спектрів яких свідчить про те, що у випадку парамагнітних молекул, спектри УФЕС і РФЕС є більш складними. Наприклад, для молекули O₂ такий спектр і діаграму МО наведено на рис. 5.9 (2σ_g)² (2σ_u)² (3σ_g)² (1π_u)⁴ (1π_g)¹ (1π_g)¹ (3σ_u)⁰.

Таблиця 5.8 – Природа орбіталей молекули N₂

МО	УФС	Природа орбіталі
3σ _g	2 150 см ⁻¹	слабко зв'язуюча
1π _u	1 810 см ⁻¹	сильно звязуюча
2σ _u	2 390 см ⁻¹	слабко антизв'язуюча



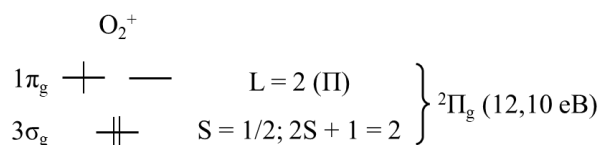
а



б

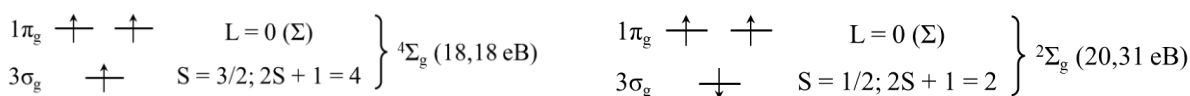
Рисунок 5.9 – Фотоелектронний спектр (а) та діаграма МО (б) молекули O₂ [19]

Варто зазначити, що фотоіонізація з 1π_g орбіталі (антизв'язуюча) призводить до йона O₂⁺ з одним неспареним електроном 1π_g¹, для якого можливий лише один стан ²Π_g, тому й виникає один максимум у спектрі УФЕС.

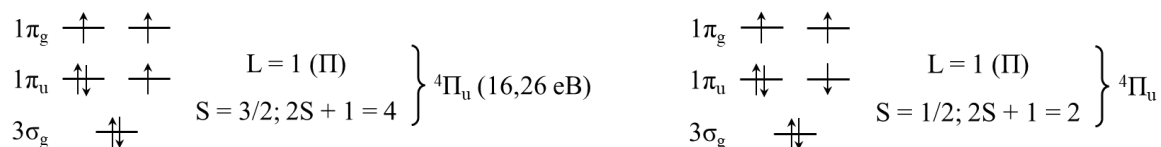


В інших випадках виникають по два можливих стани з різною орієнтацією спінів і різною мультиплетністю:

– у випадку іонізації з 3σ_g орбіталі виникають стани з термами ⁴Σ_g і ²Σ_g;



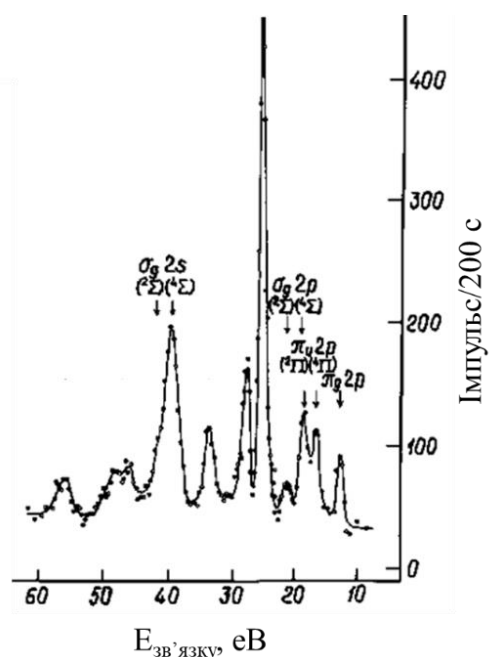
– у випадку іонізації з 1π_u орбіталі виникають стани з термами ⁴Π_u і ²Π_u.



Стани з різними термами мають різну енергію, що викликає розщеплення смуг, яке і фіксується в РФЕС спектрі, наведеному в табл. 5.9 і на рис. 5.10. Такі розщеплення дають корисну інформацію під час встановлення будови молекул. Одноцентрові обмінні інтеграли визначають різницю в енергіях між квартетними і дублетними станами й свідчать про суттєве міжелектронне відштовхування.

Таблиця 5.9 – Дані про вертикальну іонізацію O₂

Одноелектронна МО	Терм йона	РФЕС, еВ	УФЕС, еВ
$\pi_g 2p$	$^2\Pi_g$	13,1	12,10
$\pi_u 2p$	$^4\Pi_u$ і $^2\Pi_u$	17,0 і –	16,26
$\sigma_g 2p$	$^4\Sigma_g$ і $^2\Sigma_g$	18,8 і 21,1	18,18 і –
$\sigma_u 2s$	$^4\Sigma_u$ і $^2\Sigma_u$	25,3 і 27,9	24,5 (He II)
$\sigma_g 2s$	$^4\Sigma_g$ і $^2\Sigma_g$	39,6 і 41,6	
1s O ₂	$^4\Sigma$ і $^2\Sigma$	543,1 і 544,2	

Рисунок 5.10 – Спектр РФЕС молекули O₂

У більш складних молекул спектри мають багато смуг і їх розшифровка стає доволі складною задачею. Такі спектри несуть у собі багато інформації про потенціали іонізації, про енергії коливання іонізованих молекул, про спінорбітальну взаємодію, про Ян–Теллеровські розщеплення, про обмінні взаємодії. У підсумку смуги перекриваються, утворюються широкі смуги з погано виродженою коливальною структурою, які без додаткових операцій по розкладу на компоненти погано піддаються розшифровці.

5.4. Теоретичні основи рентгенівської спектроскопії

Якщо речовину опроміювати рентгенівськими хвилями, то в ній можуть відбутися відриви електронів із різних рівнів, або переходи із зайнятих на вільні рівні енергії, що викликає появу **абсорбційних спектрів**. Якщо електрони переходять з вищих заповнених рівнів на нижчі вакантні, то фіксується **емісійний спектр**. У обох випадках можуть брати участь як глибинні рівні (енергія іонізації ~1 000 еВ), так і зовнішні (~1–10 еВ) (рис. 5.11).

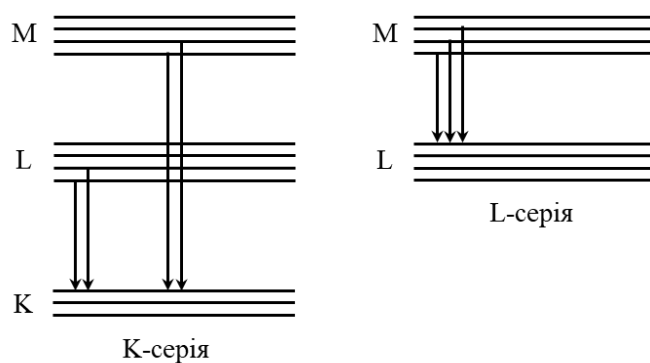


Рисунок 5.11 – Переходи, що викликають появу спектрів

Інтенсивність переходів регулюється правилами відбору ($\Delta L = 1$, $\Delta j = 1$, $\Delta n \neq 0$). Якщо вони виконуються, то смуги мають високу інтенсивність. Утворення хімічних зв'язків змінює енергію глибинних рівнів на $\sim 10\text{--}20$ eV, проте характеристичність спектра залишається. Загалом рентгенівські емісійні спектри характеризують в першу чергу властивості зовнішніх заповнених МО, а абсорбційні – вільних МО, що дає можливість отримати незалежну, на відміну від електронних спектрів, інформацію про нижчу вільну (НВМО) та вищу заповнену (ВЗМО) орбіталі. Як і у випадку електронної спектроскопії, експериментальні дані про переходи між МО не завжди підлягають теоремі Купманса, проте деякий збіг буває. Тому рентгенівські спектри дозволяють порахувати МО, отримані квантово-механічними розрахунками й розташовані відповідно до теореми Купманса. У термінах МО ЛКАО рентгенівські спектри показують розташування МО відповідно до їхньої енергії, розподіл електронної густини, дозволяють оцінити внесок атомних орбіталей у молекулярні.

Інтенсивність смуг пов'язана з *моментом переходу* $M = \int \varphi_i(M) \varphi_j d\nu$, де φ_i , φ_j – хвильові функції станів, між якими відбувається перехід.

$\varphi_i = C_1 s_A + C_2 p_A + C_3 d_A + \sum C_{b,x} X_{b,x}$ (останній член фіксує внесок інших атомів, крім А), φ_j має такий самий вигляд, але інші C_i . Наприклад: $M = C_1^2 \int 1s_A(M) 2p_x d\nu$, де $1s_A$ – орбіталь А, на яку переходять електрони з $2p_A$ орбіталі, що входить у МО φ_i . Такий розгляд не охоплює інші складові з точки зору заборони за симетрією ($\int 1s_A(M) 1s_A d\nu$, або $\int 1s_A(M) 3d_A d\nu$), або малий вклад $\int 1s_A(M) X_{k,x} d\nu$, яким можна знехтувати). Тоді інтенсивність переходу $\varphi_1 \rightarrow 1s_A$ та $\varphi_2 \rightarrow 1s_A$ співвідносяться як $I_1/I_2 = (C_{1,1})^2/(C_{1,2})^2$. Це дозволяє оцінити вклад, наприклад р-орбіталей атома А в молекулярні орбіталі φ_1 і φ_2 . Отримані експериментальні I_1 та I_2 можна порівняти з визначеними за розрахунком МО ЛКАО, внести відповідні корективи в розрахунок і підтвердити обрану модель.

Зміна енергій глибинних електронів під час утворення зв'язків у молекулі корелює зі зміною електронної густини й називається хімічним зсувом, що

дозволяє визначити заряди на атомах. Для визначення зарядів на атомі, його порівнюють із вже відомими зарядами атома в інших сполуках. Наприклад, якщо мова йде про заряд Cl, в якості відомих можна взяти NaCl (заряд у Cl -1) та Cl₂ (заряд у Cl 0). Зсув у сполуки порівнюють зі зсувом на цих еталонах і оцінюють заряд на Cl. Більш надійним є **метод ефективного йона**. Суть його в тому, що моделюють ситуацію і виконують розрахунки МО ЛКАО для різних зарядів Cl: -2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$, далі порівнюють теоретичні спектри з експериментальними. Такі розрахунки дають поліноми типу $\Delta E_k = 0,00045 + 0,179767q + 0,115842q^2$, який отримано для Р.

– **Фотоелектронна спектроскопія:**

1) **рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС)**, у якій збуджуючим джерелом випромінювання є рентгенівські промені, вивчає першочергово невалентні електрони;

2) **ультрафіолетова електронна спектроскопія (УФЕС)**, що працює з ультрафіолетовим збуджуючим випромінюванням, енергія якого суттєво менша за рентгенівське. В УФЕС визначають енергії зв'язків, отже, слідкують або за валентними електронами, або за збудженими коливальними станами молекулярних іонів, що утворилися під час фотоіонізації.

– **Фотоелектронний спектр (ФЕС)** – це графік залежності числа фотоелектронів від їх кінетичної енергії.

– **Теорема Купманса:** енергія вертикальної іонізації дорівнює значенню енергій МО в методі Хартрі–Фокка–Ротана з протилежним знаком.

– **Вертикальна іонізація** – електронний перехід без зміни між'ядерної відстані в молекулі та йоні.

– **Момент переходу:** $M = \int \varphi_i(M)\varphi_j d\nu$,

де φ_i , φ_j – хвильові функції станів, між якими відбувається перехід;

$\varphi_i = C_1 s_A + C_2 p_A + C_3 d_A + \sum C_{b,x} X_{b,x}$.

– **Хімічний зсув** – зміна енергій глибинних електронів під час утворення зв'язків у молекулі, що корелює зі зміною електронної густини.

Завдання для самостійного опрацювання

1. У точковій групі D_{∞h} серед A_{1g}; Σ_u⁺; E_{1u}; E_{2g} і Δ_g виберіть здатні до σ- і до δ-перекриття. Відповідь обґрунтуйте.

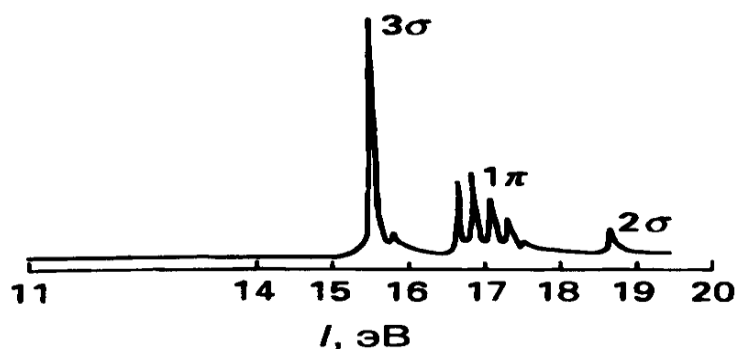
2. У точковій групі C_{∞v} серед A₁; Σ⁺; E₁; E₂ і Δ виберіть здатні до π-перекриття. Відповідь обґрунтуйте.

3. Наведіть терми основного стану молекул: B₂; C₂; O₂; BN і CO.

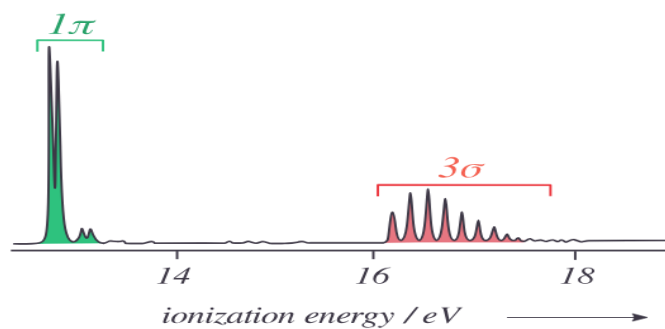
4. Наведіть терми основного стану іонів: H₂⁺; C₂⁻; O₂²⁻; BN⁺ і CO⁻.

5. Порівняйте основні терми NO⁺; NO і NO⁻.

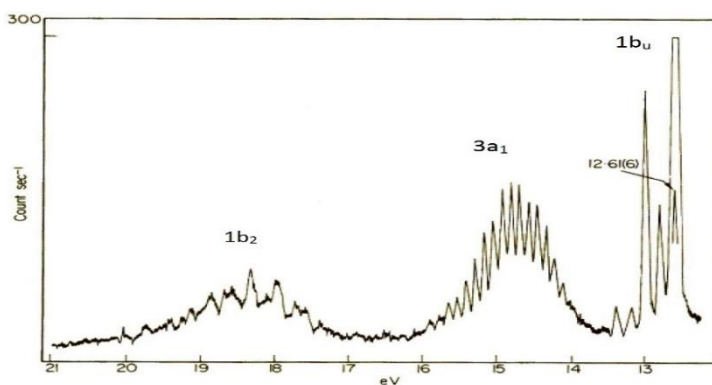
6. Перерахуйте можливі терми для 2 електронів на π_x^* і π_y^* орбіталях.
7. Наведіть таблицю мікростанів для катіону O_2^+ .
8. Визначте терми молекули CO.
9. Укажіть збуджуючі випромінювання, що використовуються в фотоелектронній спектроскопії.
10. Наведіть рівняння зв'язку між енергією іонізації в ФЕС і законом збереження енергії.
11. Виведіть формулу для розрахунку енергії смуги в фотоелектронному спектрі.
12. Теорема Купманса та умови її використання.
13. Проілюструйте зв'язок між діаграмою молекулярних орбіталей катіона O_2^{2+} і смугами в його УФЕС.
14. Укажіть умову, за якої в ФЕС будуть тільки одинарні лінії і не буде дублетів.
15. Поясніть різницю між адиабатичною та вертикальною іонізацією.
16. У ФЕС N_2 є смуги 15,6; 16,7 і 18,8 еВ. Визначте кінетичну енергію вибитих електронів, якщо збуджуюча енергія 21,2 еВ.
17. Поясніть наявність двох смуг 18,8 і 21,1 еВ у ФЕС O_2 для іонізації з $3\sigma_g$ орбіталі й однієї 13,1 еВ з $1\pi_g$ орбіталі.
18. Намалюйте фрагмент діаграми МО молекули CO, враховуючи наведений нижче УФЕС. Поясніть різницю в характері спектра для π і σ орбіталей. Укажіть, яка зі смуг іонізації з 1π орбіталі відповідає вертикальній іонізації.



19. Поясніть УФЕС HCl. Наведіть діаграму МО цієї молекули.



20. Поясніть, чому метод ВЗ передбачає для молекули H_2O два вертикальні потенціали іонізації, а метод МО – чотири. Яке з цих двох передбачень підтверджує УФЕС?



21. Укажіть рівні, які характеризують у першу чергу емісійні та адсорбційні рентгенівські спектри.

22. Поясніть суть методу ефективного йона.

ДОДАТОК
Таблиці характеристик для різних точкових груп [20]

C₁	E
A	1

C_s	E	σ_h	Базисні функції	
A'	1	1	x, y, R _z	x ² , y ² , z ² , xy
A''	1	-1	z, R _x , R _y	yz, xz

C_i	E	i	Базисні функції	
A_g	1	1	R _x , R _y , R _z	x ² , y ² , z ² , xy, yz, xz
A_u	1	-1	x, y, z	

C₂	E	C₂	Базисні функції	
A	1	1	z, R _z	x ² , y ² , z ² , xy
B	1	-1	x, y, R _x , R _y	yz, xz

C₃	E	C₃	C₃²	Базисні функції	
A	1	1	1	z, R _z	x ² + y ² , z ²
E	1	<i>e</i>	<i>e</i> [*]	x + iy, R _x + iR _y	x ² - y ² , xy, yz, xz
	1	<i>e</i> [*]	<i>e</i>	x - iy, R _x - iR _y	

$$e = e^{2\pi i/3}$$

C₄	E	C₄	C₂	C₄³	Базисні функції	
A	1	1	1	1	z, R _z	x ² + y ² , z ²
B	1	-1	1	-1		x ² - y ² , xy
E	1	<i>i</i>	-1	- <i>i</i>	x + iy, R _x + iR _y	yz, xz
	1	- <i>i</i>	-1	<i>i</i>	x - iy, R _x - iR _y	

C₅	E	C₅	C₅²	C₅³	C₅⁴	Базисні функції	
A	1	1	1	1	1	z, R _z	x ² + y ² , z ²
E₁	1	<i>e</i>	<i>e</i> ²	<i>e</i> ^{2*}	<i>e</i> [*]	x + iy, R _x + iR _y	yz, xz
	1	<i>e</i> [*]	<i>e</i> ^{2*}	<i>e</i> ²	<i>e</i>	x - iy, R _x - iR _y	
E₂	1	<i>e</i> ²	<i>e</i> [*]	<i>e</i>	<i>e</i> ^{2*}	x, y, R _x , R _y	x ² - y ² , xy
	1	<i>e</i> ^{2*}	<i>e</i>	<i>e</i> [*]	<i>e</i> ²		

$$e = e^{2\pi i/5}$$

C₆	E	C₆	C₃	C₂	C₃²	C₆⁵	Базисні функції	
A	1	1	1	1	1	1	z, R _z	x ² + y ² , z ²
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E₁	1	<i>e</i>	- <i>e</i> [*]	-1	- <i>e</i>	<i>e</i> [*]	x + iy, R _x + iR _y	yz, xz
	1	<i>e</i> [*]	- <i>e</i>	-1	- <i>e</i> [*]	<i>e</i>	x - iy, R _x - iR _y	
E₂	1	- <i>e</i> [*]	- <i>e</i>	1	- <i>e</i> [*]	- <i>e</i>	x, y, R _x , R _y	x ² - y ² , xy
	1	- <i>e</i>	- <i>e</i> [*]	1	- <i>e</i>	- <i>e</i> [*]		

$$e = e^{\pi i/3}$$

C_{2v}	E	C₂	σ_v (zx)	σ_v (yz)	Базисні функції	
A₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	x, y, R_x, R_y	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$3\sigma_v$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	
E_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz
E_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0		$x^2 - y^2, xy$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$x^2 - y^2, xy$

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_{\infty}'$	$\infty\sigma_v$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	-2	$2\cos\varphi$	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz
E_2	2	2	$2\cos 2\varphi$	0		$x^2 - y^2, 2xy$
...		

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	Базисні функції	
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	Базисні функції	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E'	1	e	e^*	1	e	e^*	$x + iy$ $x - iy$	$x^2 - y^2, xy$
E''	1	e	e^*	-1	$-e$	$-e^*$	$R_x + iR_y$ $R_x - iR_y$	xz, yz

$$e = e^{2\pi i/3}$$

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4	Базисні функції	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	$R_x + iR_y$	xz, yz
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i	$R_x - iR_y$	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	$x + iy$	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$	$x - iy$	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9	Базисні функції	
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1'	1	e	e^2	e^*	1	e	e^2	e^{2*}	e^*	$x + iy$	
	1	e^*	e^{2*}	e	1	e^*	e^{2*}	e^2	e	$x - iy$	
E_2'	1	e^2	e^*	e^{2*}	1	e^2	e^*	e	e^{2*}		$x^2 - y^2, xy$
	1	e^{2*}	e	e^2	1	e^{2*}	e	e^*	e^2		
A''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	1	e	e^2	e^*	-1	$-e$	$-e^2$	$-e^{2*}$	$-e^*$	$R_x + iR_y$	xz, yz
	1	e^*	e^{2*}	e	-1	$-e^*$	$-e^{2*}$	$-e^2$	$-e$	$R_x - iR_y$	
E_2''	1	e^2	e^*	e^{2*}	-1	$-e^2$	$-e^*$	$-e$	$-e^{2*}$		
	1	e^{2*}	e	e^2	-1	$-e^{2*}$	$-e$	$-e^*$	$-e^2$		

$$e = e^{2\pi i/5}$$

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3	Базисні функції	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	1	e	$-e^*$	-1	$-e$	e^*	1	e	$-e^*$	-1	$-e$	e^*	$R_x + iR_y$	xz, yz
	1	e^*	$-e$	-1	$-e^*$	e	1	e^*	$-e$	-1	$-e^*$	e	$R_x - iR_y$	
E_{2g}	1	$-e^*$	$-e$	1	$-e^*$	$-e$	1	$-e^*$	$-e$	1	$-e^*$	$-e$		$x^2 - y^2, xy$
	1	$-e$	$-e^*$	1	$-e$	$-e^*$	1	$-e$	$-e^*$	1	$-e$	$-e^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	1	e	$-e^*$	-1	$-e$	e^*	-1	$-e$	e^*	1	e	$-e^*$	$x + iy$	
	1	e^*	$-e$	-1	$-e^*$	e	-1	$-e^*$	e	1	e^*	$-e$	$x - iy$	
E_{2u}	1	$-e^*$	$-e$	1	$-e^*$	$-e$	-1	e^*	e	-1	e^*	e		
	1	$-e$	$-e^*$	1	$-e$	$-e^*$	-1	e	e^*	-1	e	e^*		

$$e = e^{\pi i/3}$$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	Базисні функції	
A	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	x, y, R_x, R_y	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$

D ₄	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ ''	Базисні функції	
A	1	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
B ₁	1	1	1	-1	-1	z, R _z	
B ₂	1	-1	1	1	-1		x ² - y ²
B ₃	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	x, y, R _x , R _y	xz, yz

D ₅	E	2C ₅	2C ₅ ²	5C ₂ '	Базисні функції	
A ₁	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	1	-1	z, R _z	
E ₁	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	x, y, R _x , R _y	xz, yz
E ₂	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0		

D ₆	E	2C ₆	2C ₃	C ₂	3C ₂ '	3C ₂ ''	Базисні функції	
A ₁	1	1	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	1	1	-1	-1	z, R _z	
B ₁	1	-1	1	-1	1	-1		
B ₂	1	-1	1	-1	-1	1		
E ₁	2	1	-1	-2	0	0	x, y, R _x , R _y	xz, yz
E ₂	2	-1	-1	2	0	0		x ² - y ² , xy

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (yz)	Базисні функції	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² , y ² , z ²
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R _z	xy
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R _y	xz
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R _x	yz
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v	Базисні функції	
A ₁ '	1	1	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
A ₂ '	1	1	-1	1	1	-1	R _z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	x, y	x ² - y ² , xy
A ₁ ''	1	1	1	-1	-1	-1		
A ₂ ''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	R _x , R _y	xz, yz

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ ''	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d	Базисні функції
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	R _z
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x ² - y ²
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R _x , R _y , xz, yz
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	x, y

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2'$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	Базисні функції
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E_1'	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	x, y
E_2'	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0	$x^2 - y^2, xy$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E_1''	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	-2	$-2\cos(2\pi/5)$	$-2\cos(4\pi/5)$	0	R_x, R_y, xz, yz
E_2''	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0	-2	$-2\cos(4\pi/5)$	$-2\cos(2\pi/5)$	0	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Базисні функції
A_{1g}	1	1	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	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	R_x, R_y, xz, yz
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	$x^2 - y^2, xy$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	x, y
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

$D_{\infty h}$	E	$\infty C_2'$	$2C_\phi$	i	$\infty \sigma_v$	$2S_\phi$	Базисні функції	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	z	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	R_z	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1		
E_{1g}	2	0	$2\cos\phi$	2	0	$-2\cos\phi$	R_x, R_y	zx, yz
E_{1u}	2	0	$2\cos\phi$	-2	0	$2\cos\phi$	x, y	
E_{2g}	2	0	$2\cos 2\phi$	2	0	$2\cos 2\phi$		$xy, x^2 - y^2$
E_{2u}	2	0	$2\cos 2\phi$	-1	0	$-2\cos 2\phi$		
...		

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	Базисні функції	
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	Базисні функції	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	R_x, R_y	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	x, y	

D _{4d}	E	2S ₈	2C ₄	2S ₈ ³	C ₂	4C ₂ '	4σ _d	Базисні функції	
A ₁	1	1	1	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	1	1	1	-1	-1	R _z	
B ₁	1	-1	1	-1	1	-1	-1		
B ₂	1	-1	1	-1	1	1	1	z	
E ₁	2	2 ^{1/2}	0	-2 ^{1/2}	-2	0	0	x, y	
E ₂	2	0	-2	0	2	0	0		x ² - y ² , xy
E ₃	2	-2 ^{1/2}	0	2 ^{1/2}	-2	0	0	R _x , R _y	xz, yz

D _{5d}	E	2C ₅	2C ₅ ²	5C ₂ '	i	2S ₁₀ ³	2S ₁₀	5σ _d	Базисні функції
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² , z ²
A _{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R _z
E _{1g}	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	R _x , R _y , xz, yz
E _{2g}	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	x ² - y ² , xy
A _{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E _{1u}	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	-2	-2cos(2π/5)	-2cos(4π/5)	0	x, y
E _{2u}	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	-2	-2cos(4π/5)	-2cos(2π/5)	0	

D _{6d}	E	2S ₁₂	2C ₆	2S ₄	2C ₃	2S ₁₂ ⁵	C ₂	6C ₂ '	6σ _d	Базисні функції	
A ₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R _z	
B ₁	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B ₂	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E ₁	2	3 ^{1/2}	1	0	-1	-3 ^{1/2}	-2	0	0	x, y	
E ₂	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		x ² - y ² , xy
E ₃	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E ₄	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E ₅	2	-3 ^{1/2}	1	0	-1	3 ^{1/2}	-2	0	0	R _x , R _y	xz, yz

S ₄	E	S ₄	C ₂	S ₄ ³	Базисні функції	
A	1	1	1	1	R _z	x ² + y ² , z ²
B	1	-1	1	-1	z	x ² - y ² , xy
E	1	i	-1	-i	x + iy, R _x + iR _y	yz, xz
	1	-i	-1	i	x - iy, R _x - iR _y	

S ₆	E	C ₃	C ₃ ²	i	S ₆ ⁵	S ₆	Базисні функції	
A _g	1	1	1	1	1	1	R _z	x ² + y ² , z ²
E _g	1	e	e*	1	e	e*	R _x + iR _y , R _x - iR _y	x ² + y ² , xy, xz, yz
A _u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E _u	1	e	e*	-1	-e	-e*	x + iy, x - iy	

$$e = e^{2\pi i/3}$$

S ₈	E	S ₈	C ₄	S ₈ ³	C ₂	S ₈ ⁵	C ₄ ³	S ₈ ⁷	Базисні функції	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R _z	x ² + y ² , z ²
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E ₁	1	e	i	-e*	-1	-e	-i	e*	x + iy,	yz, xz
	1	e*	-i	-e	-1	-e*	i	e	x - iy	
E ₂	1	i	-1	-i	1	i	-1	-i		x ² - y ² , xy
	1	-i	-1	i	1	-i	-1	i		
E ₃	1	-e	i	e*	-1	e	-i	-e*	R _x + iR _y ,	
	1	-e*	-i	e	-1	e*	i	-e	R _x - iR _y	

$$e = e^{\pi i/4}$$

S ₁₀	E	C ₅	C ₅ ²	C ₅ ³	C ₅ ⁴	i	S ₁₀ ⁷	S ₁₀ ⁹	S ₁₀	S ₁₀ ³	Базисні функції	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R _z	x ² + y ² , z ²
E _{1g}	1	e	e ²	e ^{2*}	e*	1	e	e ²	e ²	e*	R _x + iR _y ,	xz, yz
	1	e*	e ^{2*}	e ²	e	1	e*	e ^{2*}	e ^{2*}	e	R _x - iR _y	
E _{2g}	1	e ²	e*	e	e ^{2*}	1	e ²	e*	e	e ^{2*}		x ² + y ² , xy
	1	e ^{2*}	e	e*	e ²	1	e ^{2*}	e	e*	e ²		
A _u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E _{1u}	1	e	e ²	e ^{2*}	e*	-1	-e	-e ²	-e ^{2*}	-e*	x + iy,	
	1	e*	e ^{2*}	e ²	e	-1	-e*	-e ^{2*}	-e ²	-e	x - iy	
E _{2u}	1	e ²	e*	e	e ^{2*}	-1	-e ²	-e*	-e	-e ^{2*}		
	1	e ^{2*}	e	e*	e ²	-1	-e ^{2*}	-e	-e*	-e ²		

$$e = e^{2\pi i/5}$$

T	E	3C ₂	4C ₃	4C ₃ '	Базисні функції	
A	1	1	1	1		x ² + y ² + z ²
E	1	1	e ^{2π/3}	e ^{-2π/3}		x ² - y ² , 3z ² - r ²
	1	1	e ^{-2π/3}	e ^{2π/3}		
T	3	-1	0	0	x, y, z, R _x , R _y , R _z	yz, zx, xy

T _d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d	Базисні функції	
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		x ² - y ² , 2z 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

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d	Базисні функції	
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	xy, xz, yz	
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		

Таблиці множення для деяких точкових груп [7]

C₁	A
A	A

C_s	A'	A''
A'	A'	A''
A''	A''	A'

C_i	A_g	A_u
A_g	A_g	A_u
A_u	A_u	A_g

C₂	A	B
A	A	B
B	B	A

C₃	A	E
A	A	E
E	B	2A + E

C₄, S₄	A	B	E
A	A	B	E
B	B	A	E
E	E	E	2A + 2B

C₅	A	E₁	E₂
A	A	E₁	E₂
E₁	E₁	2A + E₂	E₁ + E₂
E₂	E₂	E₁ + E₂	2A + E₁

C₆	A	B	E₁	E₂
A	A	B	E₁	E₂
B	B	A	E₂	E₁
E₁	E₁	E₂	2A + E₂	2B + E₁
E₂	E₂	E₁	2B + E₁	2A + E₂

C_{2v}	A₁	A₂	B₁	B₂
A₁	A₁	A₂	B₁	B₂
A₂	A₂	A₁	B₂	B₁
B₁	B₁	B₂	A₁	A₂
B₂	B₂	B₁	A₂	A₁

C_{3v}, D₃	A₁	A₂	E
A₁	A₁	A₂	E
A₂	A₂	A₁	E
E	E	E	A₁ + A₂ + E

C_{4v}, D₄, D_{2d}	A₁	A₂	B₁	B₂	E
A₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E
A₂	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁	E
B₁	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	E
B₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	E
E	E	E	E	E	A ₁ + A ₂ + B ₁ + B ₂

C_{5v}, D₅	A₁	A₂	E₁	E₂
A₁	A ₁	A ₂	E ₁	E ₂
A₂	A ₂	A ₁	E ₂	E ₁
E₁	E ₁	E ₁	A ₁ + A ₂ + E ₂	E ₁ + E ₂
E₂	E ₂	E ₂	E ₁ + E ₂	A ₁ + A ₂ + E ₂

C_{6v}, D₆	A₁	A₂	B₁	B₂	E₁	E₂
A₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₁	E ₂
A₂	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁	E ₁	E ₂
B₁	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	E ₂	E ₁
B₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	E ₂	E ₁
E₁	E ₁	E ₁	E ₂	E ₂	A ₁ + A ₂ + E ₂	B ₁ + B ₂ + E ₁
E₂	E ₂	E ₂	E ₁	E ₁	B ₁ + B ₂ + E ₁	A ₁ + A ₂ + E ₂

C_{2h}	A_g	B_g	A_u	B_u
A_g	A _g	B _g	A _u	B _u
B_g	B _g	A _g	B _u	A _u
A_u	A _u	B _u	A _g	B _g
B_u	B _u	A _u	B _g	A _g

C_{3h}	A'	E'	A''	E''
A'	A'	E'	A''	E''
E'	E'	2A' + E'	E''	2A'' + E''
A''	A''	E''	A'	E'
E''	E''	2A'' + E''	E'	2A' + E'

C_{4h}	A_g	B_g	E_g	A_u	B_u	E_u
A_g	A _g	B _g	E _g	A _u	B _u	E _u
B_g	B _g	A _g	E _g	B _u	A _u	E _u
E_g	E _g	E _g	A _g + B _g + E _g	E _u	E _u	A _u + B _u + E _u
A_u	A _u	B _u	E _u	A _g	B _g	E _g
B_u	B _u	A _u	E _u	B _g	A _g	E _g
E_u	E _u	E _u	A _u + B _u + E _u	E _g	E _g	A _g + B _g + E _g

C_{5h}	A'	E₁'	E₂'	A''	E₁''	E₂''
A'	A'	E ₁ '	E ₂ '	A''	E ₁ ''	E ₂ ''
E₁'	E ₁ '	2A' + E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '	E ₁ ''	2A'' + E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''
E₂'	E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '	2A' + E ₁ '	E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ '	2A'' + E ₁ ''
A''	A''	E ₁ ''	E ₂ ''	A'	E ₁ '	E ₂ '
E₁''	E ₁ ''	2A'' + E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''	E ₁ '	2A' + E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '
E₂''	E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''	2A'' + E ₁ ''	E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '	2A' + E ₁ '

C_{6h}	A_g	B_g	E_{1g}	E_{2g}	A_u	B_u	E_{1u}	E_{2u}
A_g	A _g	B _g	E _{1g}	E _{2g}	A _u	B _u	E _{1u}	E _{2u}
B_g	B _g	A _g	E _{2g}	E _{1g}	B _u	A _u	E _{2u}	E _{1u}
E_{1g}	E _{1g}	E _g	2A _g + E _{2g}	2B _g + E _{1g}	E _{1u}	E _{2u}	2A _u + E _{2u}	2B _u + E _{1u}
E_{2g}	E _{2g}	E _{1g}	2B _g + E _{1g}	2A _g + E _{2g}	E _{2u}	E _{1u}	2B _u + E _{1u}	2A _u + E _{2u}
A_u	A _u	B _u	E _{1u}	E _{2u}	A _g	B _g	E _{1g}	E _{2g}
B_u	B _u	A _u	E _{2u}	E _{1u}	B _g	A _g	E _{2g}	E _{1g}
E_{1u}	E _{1u}	E _{2u}	2A _u + E _{2u}	2B _u + E _{1u}	E _{1g}	E _{2g}	2A _g + E _{2g}	2B _g + E _{1g}
E_{2u}	E _{2u}	E _{1u}	2B _u + E _{1u}	2A _u + E _{2u}	E _{2g}	E _{1g}	2B _g + E _{1g}	2A _g + E _{2g}

D₂	A	B₁	B₂	B₃
A	A	B ₁	B ₂	B ₃
B₁	B ₁	A	B ₃	B ₂
B₂	B ₂	B ₃	A	B ₁
B₃	B ₃	B ₂	B ₁	A

D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
A_g	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}	A _u	B _{1u}	B _{2u}	B _{3u}
B_{1g}	B _{1g}	A _g	B _{3g}	B _{2g}	B _{1u}	A _u	B _{3u}	B _{2u}
B_{2g}	B _{2g}	B _{3g}	A _g	B _{1g}	B _{2u}	B _{3u}	A _u	B _{1u}
B_{3g}	B _{3g}	B _{2g}	B _{1g}	A _g	B _{3u}	B _{2u}	B _{1u}	A _u
A_u	A _u	B _{1u}	B _{2u}	B _{3u}	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}
B_{1u}	B _{1u}	A _u	B _{3u}	B _{2u}	B _{1g}	A _g	B _{3g}	B _{2g}
B_{2u}	B _{2u}	B _{3u}	A _u	B _{1u}	B _{2g}	B _{3g}	A _g	B _{1g}
B_{3u}	B _{3u}	B _{2u}	B _{1u}	A _u	B _{3g}	B _{2g}	B _{1g}	A _g

D_{3h}	A₁'	A₂'	E'	A₁''	A₂''	E''
A₁'	A ₁ '	A ₂ '	E'	A ₁ ''	A ₂ ''	E''
A₂'	A ₂ '	A ₁ '	E'	A ₂ ''	A ₁ ''	E''
E'	E'	E'	A ₁ ' + A ₂ ' + E'	E''	E''	A ₁ '' + A ₂ '' + E''
A₁''	A ₁ ''	A ₂ ''	E''	A ₁ '	A ₂ '	E'
A₂''	A ₂ ''	A ₁ ''	E''	A ₂ '	A ₁ '	E'
E''	E''	E''	A ₁ '' + A ₂ '' + E''	E'	E'	A ₁ ' + A ₂ ' + E'

D_{4h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_u
A_{1g}	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _g	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _u
A_{2g}	A _{2g}	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _g	A _{2u}	A _{1u}	B _{2u}	B _{1u}	E _u
B_{1g}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	E _g	B _{1u}	B _{2u}	A _{1u}	A _{2u}	E _u
B_{2g}	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{1g}	E _g	B _{2u}	B _{1u}	A _{2u}	A _{1u}	E _u
E_g	E _g	E _g	E _g	E _g	A _{1g} + A _{2g} + B _{1g} + B _{2g}	E _u	E _u	E _u	E _u	A _{1u} + A _{2u} + B _{1u} + B _{2u}
A_{1u}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _u	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _g
A_{2u}	A _{2u}	A _{1u}	B _{2u}	B _{1u}	E _u	A _{2g}	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _g
B_{1u}	B _{1u}	B _{2u}	A _{1u}	A _{2u}	E _u	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	E _g
B_{2u}	B _{2u}	B _{1u}	A _{2u}	A _{1u}	E _u	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{1g}	E _g
E_u	E _u	E _u	E _u	E _u	A _{1u} + A _{2u} + B _{1u} + B _{2u}	E _g	E _g	E _g	E _g	A _{1g} + A _{2g} + B _{1g} + B _{2g}

D _{5h}	A ₁ '	A ₂ '	E ₁ '	E ₂ '	A ₁ ''	A ₂ ''	E ₁ ''	E ₂ ''
A ₁ '	A ₁ '	A ₂ '	E ₁ '	E ₂ '	A ₁ ''	A ₂ ''	E ₁ ''	E ₂ ''
A ₂ '	A ₂ '	A ₁ '	E ₁ '	E ₂ '	A ₂ ''	A ₁ ''	E ₁ ''	E ₂ ''
E ₁ '	E ₁ '	E ₁ '	A ₁ ' + A ₂ ' + E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '	E ₁ ''	E ₁ ''	A ₁ '' + A ₂ '' + E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''
E ₂ '	E ₂ '	E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '	A ₁ ' + A ₂ ' + E ₁ '	E ₂ ''	E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''	A ₁ '' + A ₂ '' + E ₁ ''
A ₁ ''	A ₁ ''	A ₂ ''	E ₁ ''	E ₂ ''	A ₁ '	A ₂ '	E ₁ '	E ₂ '
A ₂ ''	A ₂ ''	A ₁ ''	E ₁ ''	E ₂ ''	A ₂ '	A ₁ '	E ₁ '	E ₂ '
E ₁ ''	E ₁ ''	E ₁ ''	A ₁ '' + A ₂ '' + E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''	E ₁ '	E ₁ '	A ₁ ' + A ₂ ' + E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '
E ₂ ''	E ₂ ''	E ₂ ''	E ₁ '' + E ₂ ''	A ₁ '' + A ₂ '' + E ₁ ''	E ₂ '	E ₂ '	E ₁ ' + E ₂ '	A ₁ ' + A ₂ ' + E ₁ '

D _{6h}	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _{1u}	E _{2u}
A _{1g}	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _{1u}	E _{2u}
A _{2g}	A _{2g}	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{2u}	A _{1u}	B _{2u}	B _{1u}	E _{1u}	E _{2u}
B _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	E _{2g}	E _{1g}	B _{1u}	B _{2u}	A _{1u}	A _{2u}	E _{2u}	E _{1u}
B _{2g}	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{1g}	E _{2g}	E _{1g}	B _{2u}	B _{1u}	A _{2u}	A _{1u}	E _{2u}	E _{1u}
E _{1g}	E _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	E _{2g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}	B _{1g} + B _{2g} + E _{1g}	E _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	E _{2u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}	B _{1u} + B _{2u} + E _{1u}
E _{2g}	E _{2g}	E _{2g}	E _{1g}	E _{1g}	B _{1g} + B _{2g} + E _{1g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}	E _{2u}	E _{2u}	E _{1u}	E _{1u}	B _{1u} + B _{2u} + E _{1u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}
A _{1u}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _{1u}	E _{2u}	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _{1g}	E _{2g}
A _{2u}	A _{2u}	A _{1u}	B _{2u}	B _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	A _{2g}	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _{1g}	E _{2g}
B _{1u}	B _{1u}	B _{2u}	A _{1u}	A _{2u}	E _{2u}	E _{1u}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	E _{2g}	E _{1g}
B _{2u}	B _{2u}	B _{1u}	A _{2u}	A _{1u}	E _{2u}	E _{1u}	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{1g}	E _{2g}	E _{1g}
E _{1u}	E _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	E _{2u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}	B _{1u} + B _{2u} + E _{1u}	E _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	E _{2g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}	B _{1g} + B _{2g} + E _{1g}
E _{2u}	E _{2u}	E _{2u}	E _{1u}	E _{1u}	B _{1u} + B _{2u} + E _{1u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}	E _{2g}	E _{2g}	E _{1g}	E _{1g}	B _{1g} + B _{2g} + E _{1g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}

D _{3d}	A _{1g}	A _{2g}	E _g	A _{1u}	A _{2u}	E _u
A _{1g}	A _{1g}	A _{2g}	E _g	A _{1u}	A _{2u}	E _u
A _{2g}	A _{2g}	A _{1g}	E _g	A _{2u}	A _{1u}	E _u
E _g	E _g	E _g	A _{1g} + A _{2g} + E _g	E _u	E _u	A _{1u} + A _{2u} + E _u
A _{1u}	A _{1u}	A _{2u}	E _u	A _{1g}	A _{2g}	E _g
A _{2u}	A _{2u}	A _{1u}	E _u	A _{2g}	A _{1g}	E _g
E _u	E _u	E _u	A _{1u} + A _{2u} + E _u	E _g	E _g	A _{1g} + A _{2g} + E _g

D _{4d}	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₁	E ₂	E ₃
A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₃	E ₂	E ₃
A ₂	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁	E ₃	E ₂	E ₃
B ₁	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	E ₃	E ₂	E ₁
B ₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	E ₃	E ₂	E ₁
E ₁	E ₁	E ₁	E ₃	E ₃	A ₁ + A ₂ + E ₂	E ₁ + E ₃	B ₁ + B ₂ + E ₂
E ₂	E ₂	E ₂	E ₂	E ₂	E ₁ + E ₃	A ₁ + A ₂ + B ₁ + B ₂	E ₁ + E ₃
E ₃	E ₃	E ₃	E ₁	E ₁	B ₁ + B ₂ + E ₂	E ₁ + E ₃	A ₁ + A ₂ + E ₂

D _{5d}	A _{1g}	A _{2g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	E _{1u}	E _{2u}
A _{1g}	A _{1g}	A _{2g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	E _{1u}	E _{2u}
A _{2g}	A _{2g}	A _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{2u}	A _{1u}	E _{1u}	E _{2u}
E _{1g}	E _{1g}	E _{1g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}	E _{1g} + E _{2g}	E _{1u}	E _{1u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}	E _{1u} + E _{2u}
E _{2g}	E _{2g}	E _{2g}	E _{1g} + E _{2g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}	E _{2u}	E _{2u}	E _{1u} + E _{2u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}
A _{1u}	A _{1u}	A _{2u}	E _{1u}	E _{2u}	A _{1g}	A _{2g}	E _{1g}	E _{2g}
A _{2u}	A _{2u}	A _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	A _{2g}	A _{1g}	E _{1g}	E _{2g}
E _{1u}	E _{1u}	E _{1u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}	E _{1u} + E _{2u}	E _{1g}	E _{1g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}	E _{1g} + E _{2g}
E _{2u}	E _{2u}	E _{2u}	E _{1u} + E _{2u}	A _{1u} + A _{2u} + E _{2u}	E _{2g}	E _{2g}	E _{1g} + E _{2g}	A _{1g} + A _{2g} + E _{2g}

D_{6d}	A₁	A₂	B₁	B₂	E₁	E₂	E₃	E₄	E₅
A₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
A₂	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
B₁	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	E ₅	E ₄	E ₃	E ₂	E ₁
B₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	E ₅	E ₄	E ₃	E ₂	E ₁
E₁	E ₁	E ₁	E ₅	E ₅	A ₁ + A ₂ + E ₂	E ₁ + E ₃	E ₂ + E ₄	E ₃ + E ₅	B ₁ + B ₂ + E ₄
E₂	E ₂	E ₂	E ₄	E ₄	E ₁ + E ₃	A ₁ + A ₂ + E ₄	E ₁ + E ₅	B ₁ + B ₂ + E ₃	E ₃ + E ₅
E₃	E ₃	E ₃	E ₃	E ₃	E ₂ + E ₄	E ₁ + E ₅	A ₁ + A ₂ + B ₁ + B ₂	E ₁ + E ₅	E ₂ + E ₄
E₄	E ₄	E ₄	E ₂	E ₂	E ₃ + E ₅	B ₁ + B ₂ + E ₂	E ₁ + E ₅	A ₁ + A ₂ + E ₄	E ₁ + E ₃
E₅	E ₅	E ₅	E ₁	E ₁	B ₁ + B ₂ + E ₄	E ₃ + E ₅	E ₂ + E ₄	E ₁ + E ₃	A ₁ + A ₂ + E ₂

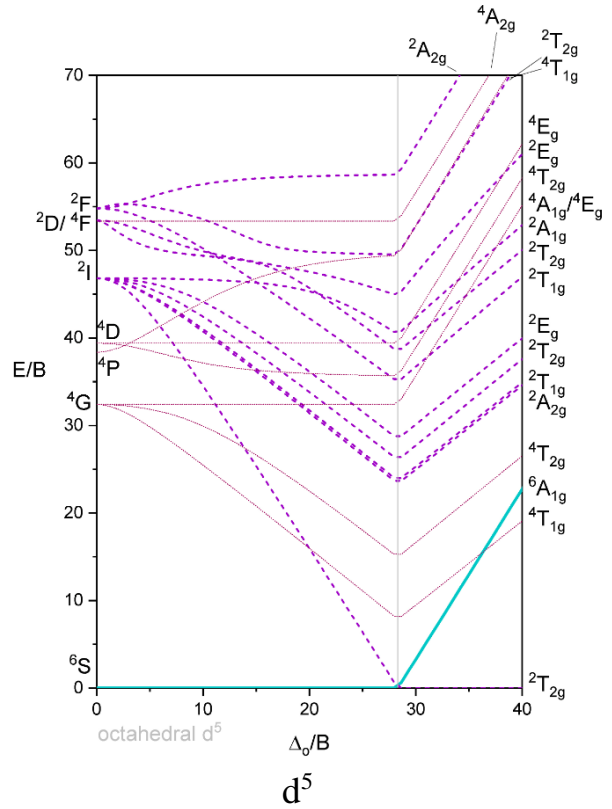
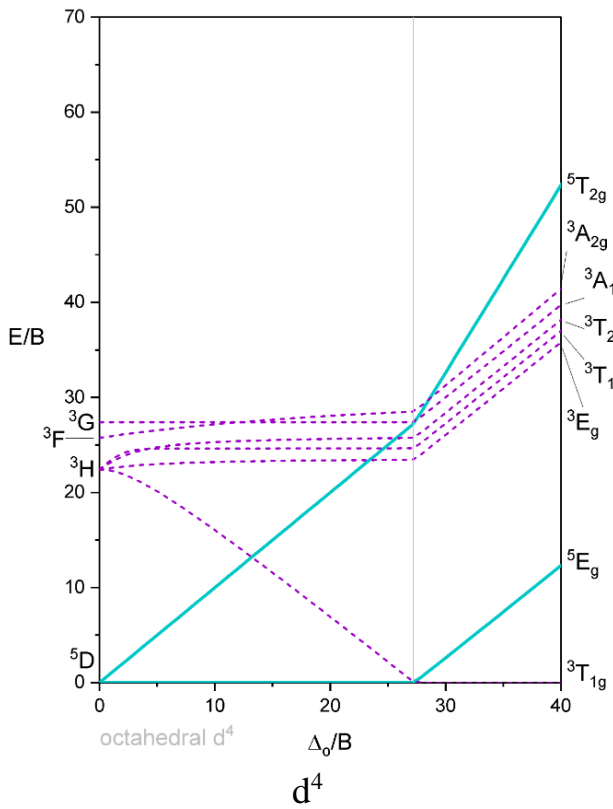
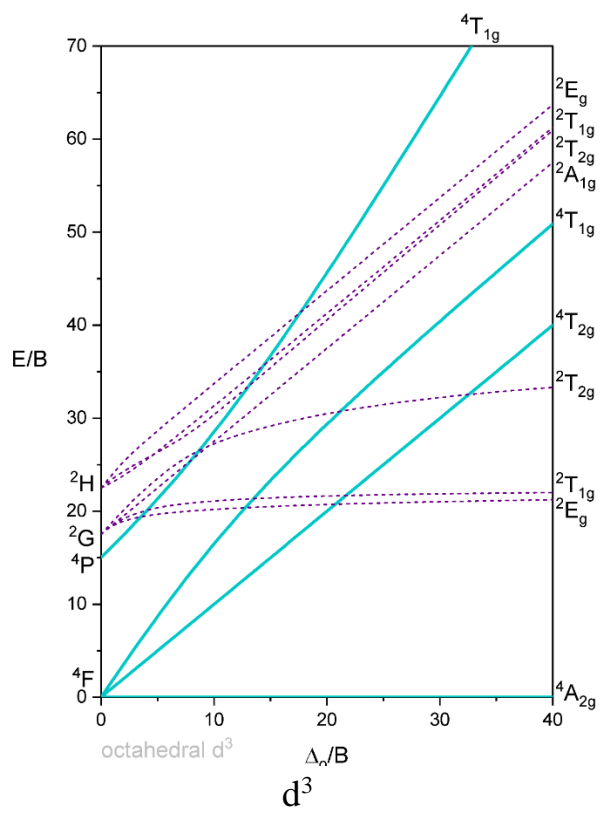
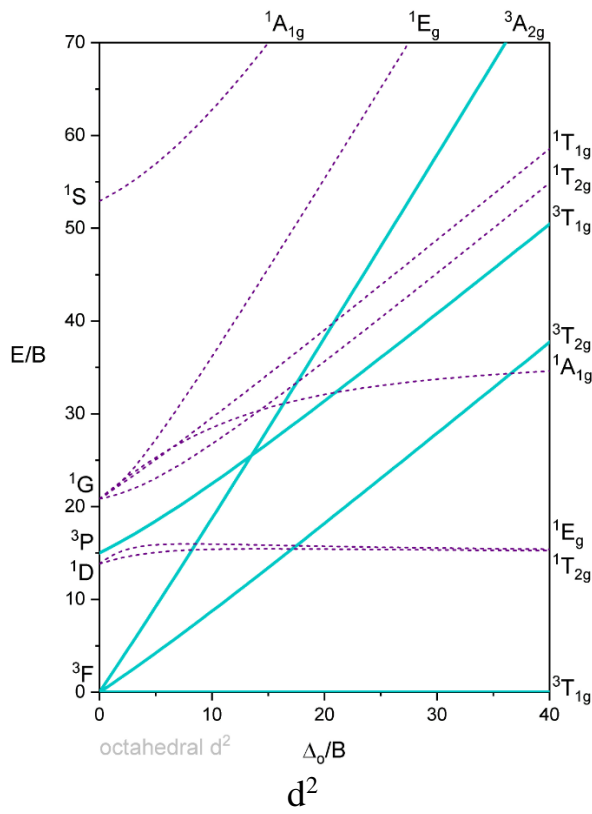
S₆	A_g	E_g	A_u	E_u
A_g	A _g	E _g	A _u	E _u
E_g	E _g	2A _g + E _g	E _u	2A _u + E _u
A_u	A _u	E _u	A _g	E _g
E_u	E _u	2A _u + E _u	E _g	2A _g + E _g

S₈	A	B	E₁	E₂	E₃
A	A	B	E ₁	E ₂	E ₃
B	B	A	E ₃	E ₂	E ₁
E₁	E ₁	E ₃	2A + E ₂	E ₁ + E ₃	2B + E ₂
E₂	E ₂	E ₂	E ₁ + E ₃	2A + 2B	E ₁ + E ₃
E₃	E ₃	E ₁	2B + E ₂	E ₁ + E ₃	2A + E ₂

O, T_d	A₁	A₂	E	T₁	T₂
A₁	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A₂	A ₂	A ₁	E	T ₂	T ₁
E	E	E	A ₁ + A ₂ + E	T ₁ + T ₂	T ₁ + T ₂
T₁	T ₁	T ₂	T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₁ + T ₂	A ₂ + E + T ₁ + T ₂
T₂	T ₂	T ₁	T ₁ + T ₂	A ₂ + E + T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₁ + T ₂

O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
A_{1g}	A _{1g}	A _{2g}	E _g	T _{1g}	T _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	E _u	T _{1u}	T _{2u}
A_{2g}	A _{2g}	A _{1g}	E _g	T _{2g}	T _{1g}	A _{2u}	A _{1u}	E _u	T _{2u}	T _{1u}
E_g	E _g	E _g	A _{1g} + A _{2g} + E _g	T _{1g} + T _{2g}	T _{1g} + T _{2g}	E _u	E _u	A _{1u} + A _{2u} + E _u	T _{1u} + T _{2u}	T _{1u} + T _{2u}
T_{1g}	T _{1g}	T _{2g}	T _{1g} + T _{2g}	A _{1g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}	A _{2g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}	T _{1u}	T _{2u}	T _{1u} + T _{2u}	A _{1u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}	A _{2u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}
T_{2g}	T _{2g}	T _{1g}	T _{1g} + T _{2g}	A _{2g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}	A _{1g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u} + T _{2u}	A _{2u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}	A _{1u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}
A_{1u}	A _{1u}	A _{2u}	E _u	T _{1u}	T _{2u}	A _{1g}	A _{2g}	E _g	T _{1g}	T _{2g}
A_{2u}	A _{2u}	A _{1u}	E _u	T _{2u}	T _{1u}	A _{2g}	A _{1g}	E _g	T _{2g}	T _{1g}
E_u	E _u	E _u	A _{1u} + A _{2u} + E _u	T _{1u} + T _{2u}	T _{1u} + T _{2u}	E _g	E _g	A _{1g} + A _{2g} + E _g	T _{1g} + T _{2g}	T _{1g} + T _{2g}
T_{1u}	T _{1u}	T _{2u}	T _{1u} + T _{2u}	A _{1u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}	A _{2u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}	T _{1g}	T _{2g}	T _{1g} + T _{2g}	A _{1g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}	A _{2g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}
T_{2u}	T _{2u}	T _{1u}	T _{1u} + T _{2u}	A _{2u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}	A _{1u} + E _u + T _{1u} + T _{2u}	T _{2g}	T _{1g}	T _{1g} + T _{2g}	A _{2g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}	A _{1g} + E _g + T _{1g} + T _{2g}

Діаграми Танабе–Сугано для комплексів точкової групи O_h [13]



Деякі сталі величини

Позначення	Стала	Величина	
		в одиницях SGS	в одиницях СІ
k	стала Больцмана	$1,3807 \cdot 10^{-16}$ ерг \cdot К ⁻¹	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot К ⁻¹
h	стала Планка	$6,6262 \cdot 10^{-27}$ ерг \cdot с	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с
c	швидкість світла у вакуумі	$2,9979 \cdot 10^{10}$ см \cdot с ⁻¹	$2,9979 \cdot 10^8$ м \cdot с ⁻¹
N	число Авогадро	$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
e	заряд електрона	$1,6022 \cdot 10^{-20}$ або $4,8023 \cdot 10^{-10}$	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл
аом	атомна одиниця маси	$1,6606 \cdot 10^{-24}$ г	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
β	магнетон Бора	$9,2741 \cdot 10^{-21}$ ерг \cdot Е ⁻¹	$9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж \cdot Т ⁻¹
β_N	ядерний магнетон	$5,0508 \cdot 10^{-24}$ ерг \cdot Е ⁻¹	$5,0508 \cdot 10^{-27}$ Дж \cdot Т ⁻¹
m_e	маса спокою електрона	$9,1095 \cdot 10^{-28}$ г	$9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг
m_p	маса спокою протона	$1,6726 \cdot 10^{-24}$ г	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг
μ_e	магнітний момент електрона	$9,2848 \cdot 10^{-21}$ ерг \cdot Е ⁻¹	$9,2848 \cdot 10^{-24}$ Дж \cdot Т ⁻¹

Перевідні коефіцієнти

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ еВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 1,9865 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Гц} = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Кл} = 1,3807 \cdot 10^{-27} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кВт} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ ерг} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}$$

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Пацай І. О. Фізичні методи дослідження: курс лекцій. Львів, 2014.
2. Quantum States of Atoms and Molecules / T. J. Zielinski et al. *Journal of Chemical Education*. 2005. Vol. 82, №. 12. P. 1880. DOI: 10.1021/ed082p1880.2.
3. Nano A. Towards optical memories: switchable optical systems for electron and energy transfer processes: thesis. 2015. URL: <http://www.theses.fr/2015STRAF011/document> (дата звернення: 08.04.2025).
4. Савицький А. В., Бурачек В. Р. Оптичні та фотоелектричні властивості напівпровідників: навч. посіб. 2-ге вид. Чернівці: Рута, 2000. 93 с.
5. Принцип Франка–Кондона. *Вікіпедія*. URL: https://uk.wikipedia.org/wiki/Принцип_Франка_-_Кондона#/media/Файл:Franck-Condon-diagram.png (дата звернення: 29.04.2025).
6. Latscha H. P., Kazmaier U., Klein H. A. Photochemie. *Organische Chemie*. Berlin, Heidelberg, 2015. P. 399–403. DOI: 10.1007/978-3-662-46180-8_26.
7. Vallance C. Molecular Symmetry, Group Theory, Applications: lecture. Oxford: Oxford University. 57 p.
8. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу: навч. посіб. Львів: Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2008. 362 с.
9. Web IITD Sites. URL: https://web.iitd.ac.in/~sdeep/Elias_Inorg_lec_3.pdf (дата звернення: 13.05.2025).
10. McMurry J. Organic Chemistry: A Tenth Edition. Houston: OpenStax, 2023. 467 p. URL: <https://openstax.org/details/books/organic-chemistry?Book%20details> (дата звернення: 21.05.2025).
11. College Automation. URL: <https://nowgonggirlscollege.co.in/attendance/classnotes/files/1632153018.pdf> (дата звернення: 26.05.2025).
12. Electronic Spectra of Transition Metal Complexes. *eGyanKosh*. Unit 14. 27 p. URL: <https://egyankosh.ac.in/bitstream/123456789/104604/1/Unit-14.pdf> (дата звернення: 03.06.2025).
13. Kathryn Haas. Absorption of Light (4.1). *LibreTexts Chemistry*. URL: https://chem.libretexts.org/Courses/Ripon_College/CHM_321:_Inorganic_Chemistry/04:_Electronic_Structure_and_Spectra_of_d-Metal_Complexes/4.01:_Absorption_of_Light (дата звернення: 05.06.2025).
14. Electronic Spectra of Complexes. *Radchem.nevada.edu*. URL: <https://online.anyflip.com/rviq/nink/mobile/index.html#>
15. New perspectives on the annihilation electrogenerated chemiluminescence of mixed metal complexes in solution / E. Kerr et al. *Chemical Science*. 2016. Vol. 7, № 8. P. 5271–5279. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/sc/c6sc01570k> (дата звернення: 30.06.2025).

16. A systematic study of the effects of thionation in naphthalene dimide derivatives to tune their nonlinear optical properties / C.-H. Lai et al. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2019. Vol. 87. P. 68–75. DOI: 10.1016/j.jmgm.2018.11.010.

17. *Photoelectron Spectroscopy*. URL: <https://www.slideserve.com/tillotson/photoelectron-spectroscopy-powerpoint-ppt-presentation> (дата звернення: 30.06.25).

18. A DFT Study on the Efficacy of Linking Agents (Sulfur and Nitrogen) to Connect Trans-azobenzene Sandwiched Between Two Gold Electrodes / C. Karthika et al. *Croatia Chemica Acta*. 2020. Vol. 93, № 2. DOI: 10.5562/cca3695.

19. Study Guide – Chem 210. Chapter 3. *Forgotten Planet*. URL: https://www.forgottenplanet.com/studyguide/chem210/chem210_ch3.html (дата звернення: 02.07.2025).

20. List of character tables for chemically important 3D point groups. *Wikipedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_character_tables_for_chemically_important_3D_point_groups (дата звернення: 15.07.2025).

Навчальне видання

Розанцев Георгій Михайлович
Швед Олена Миколаївна
Попова Аліна Володимирівна

**МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН ТА РЕАКЦІЙ
ЧАСТИНА II.
ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ**

Навчальний посібник
для здобувачів ОС «Магістр» спеціальності 102 Хімія

Редактор Л. О. Ноцька
Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 03.11.2025
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 9,53.
Тираж 30. Зам. 102.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018