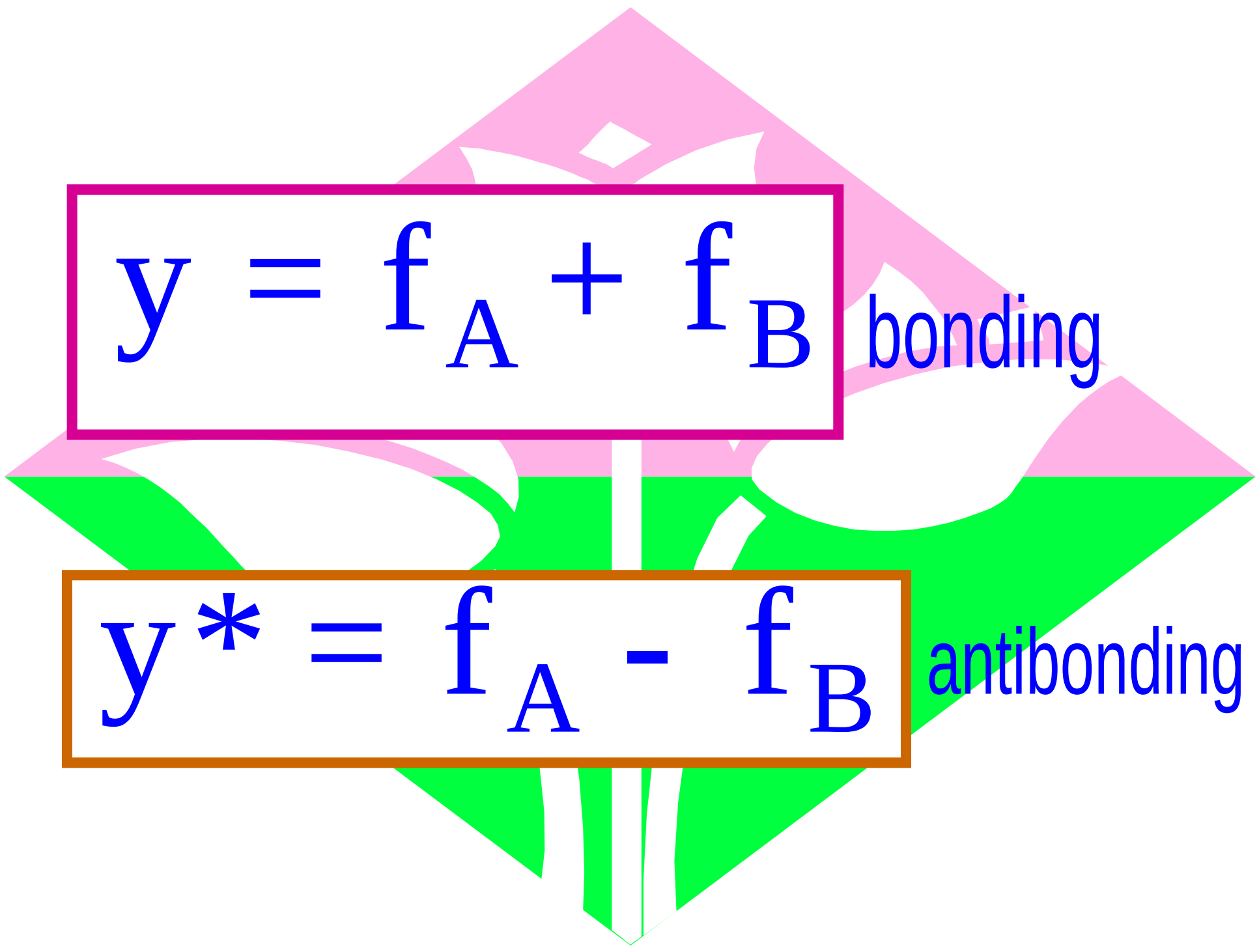


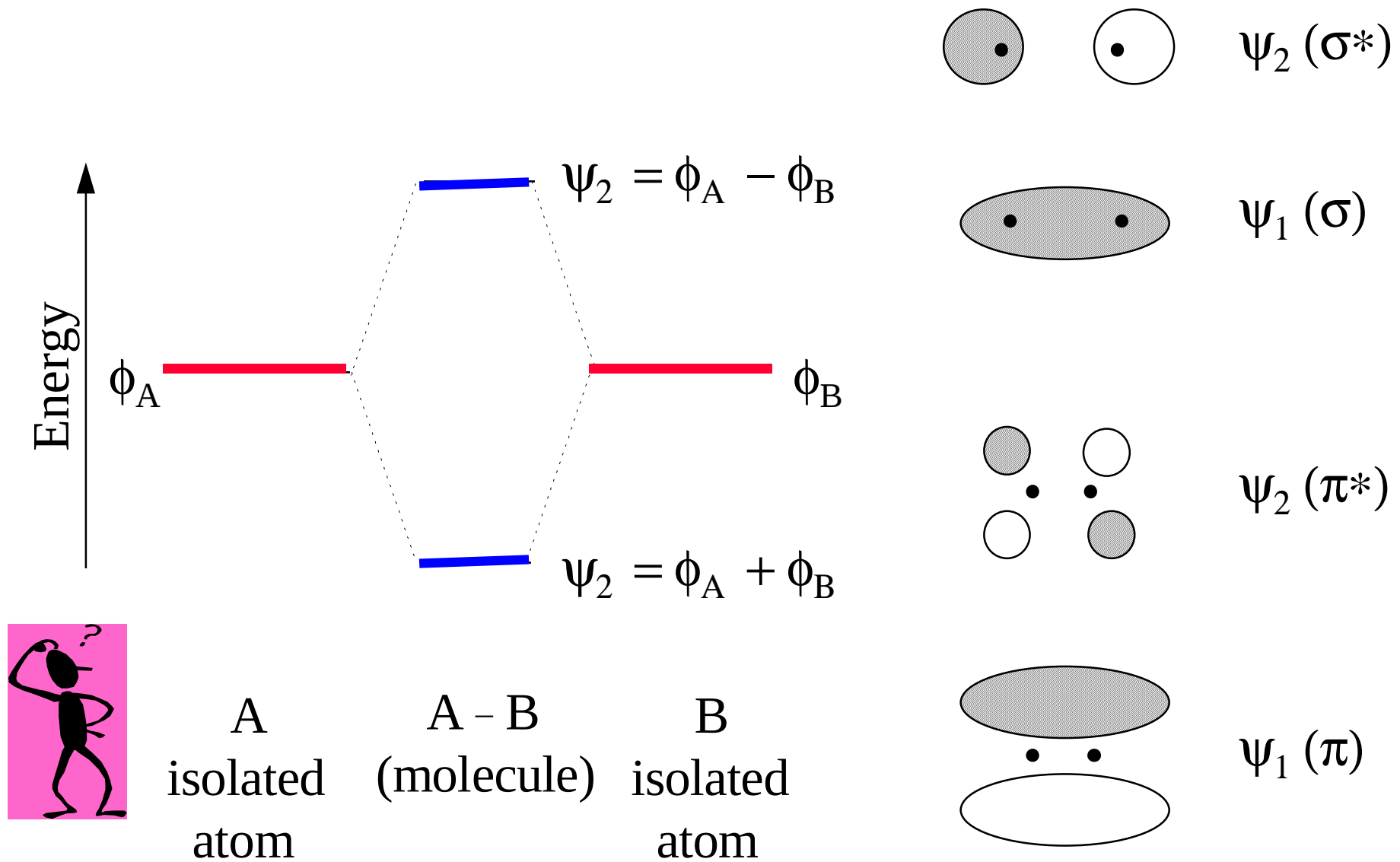
โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล และชนิดของ Transitions

Molecular Orbitals (MO)

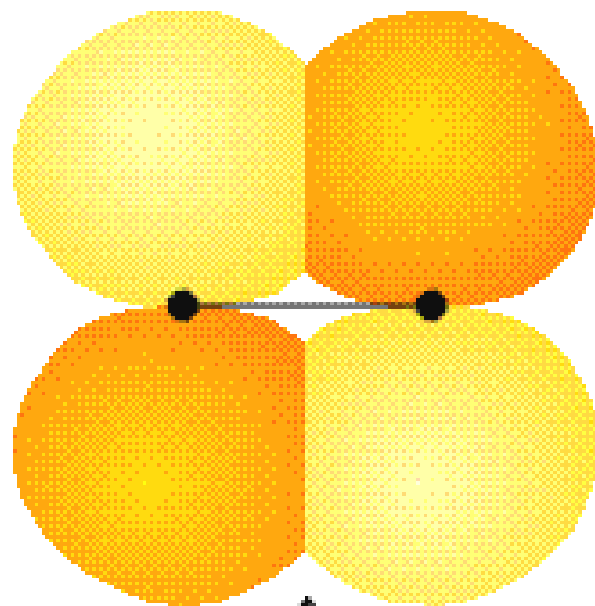
เป็นการรวมเชิงเส้นของ Valence shell
ของ Atomic orbitals

A molecular orbital diagram showing the combination of two atomic orbitals, f_A and f_B, to form bonding and antibonding molecular orbitals. The diagram features two large, overlapping lobes. The upper lobe is pink and represents the bonding molecular orbital, while the lower lobe is green and represents the antibonding molecular orbital. The lobes are connected by a central vertical line. The bonding lobe is wider and more spread out, while the antibonding lobe is narrower and more concentrated.
$$y = f_A + f_B$$
 bonding

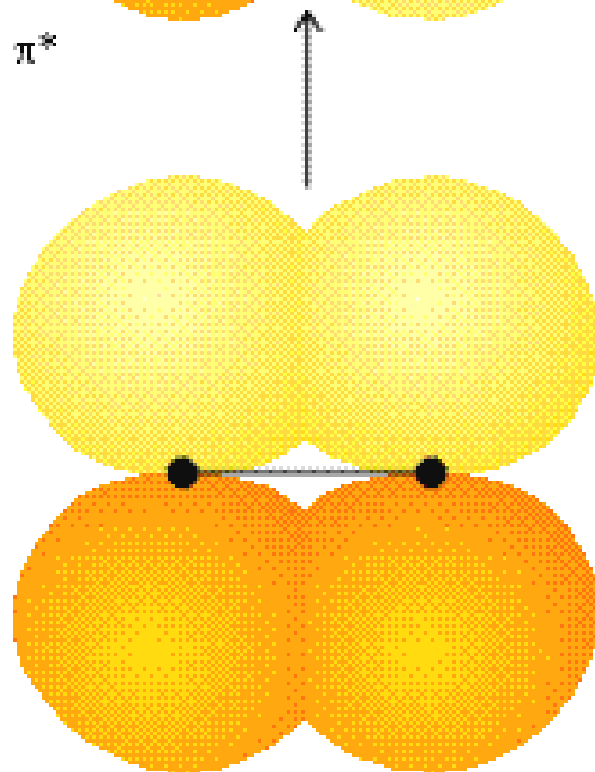
$$y^* = f_A - f_B$$
 antibonding



รูปที่ 4.1 Interaction of two identical atomic orbitals



π^*

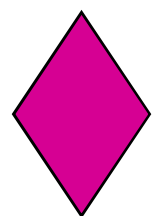


π

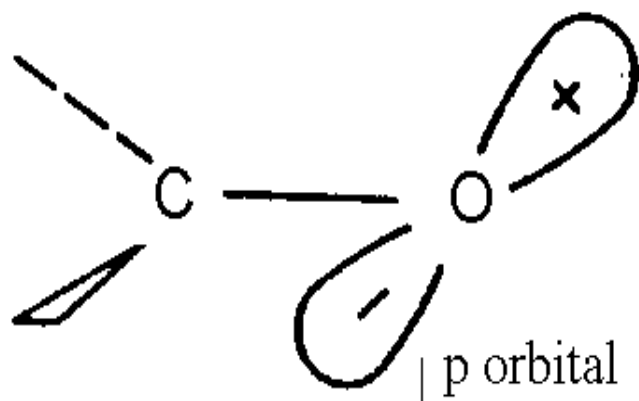
π

n-Orbital

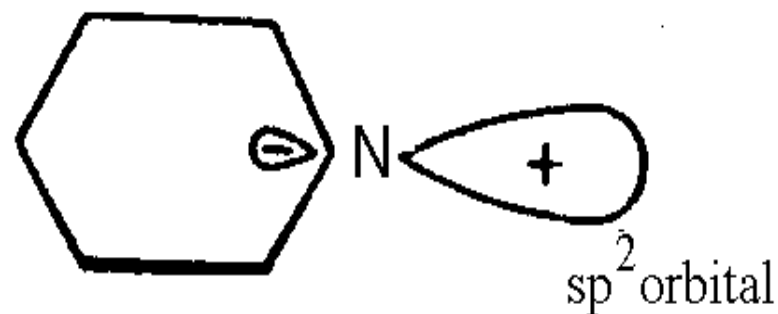
orbital ที่บรรจุคู่อิเล็กตรอน
ที่ไม่ใช้ในการสร้างพันธะ
(คู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว : *lone pair electron*)



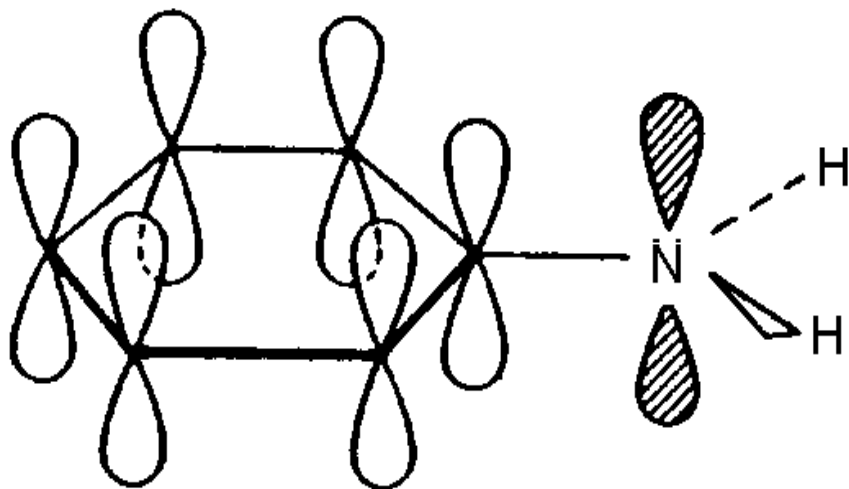
(non-bonding Orbital)



n-orbital of
Carbonyl group



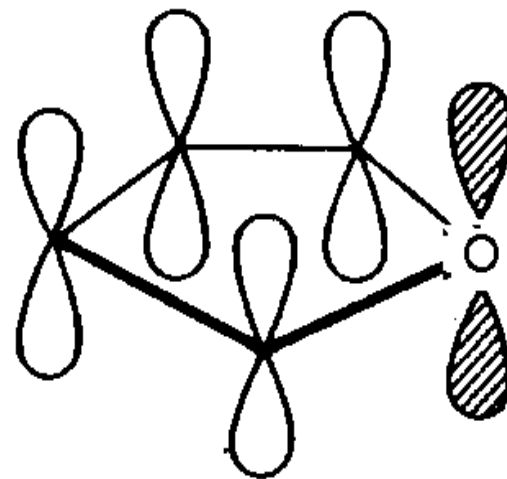
n-orbital of
Pyridine



Lone pair orbital

ของ **Aniline**

ไม่ใช่ n-orbital

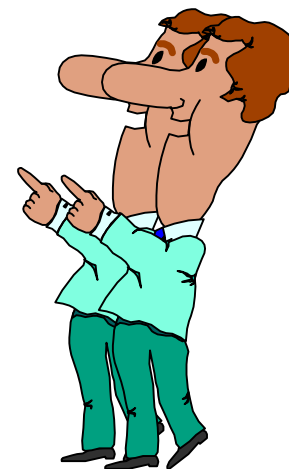


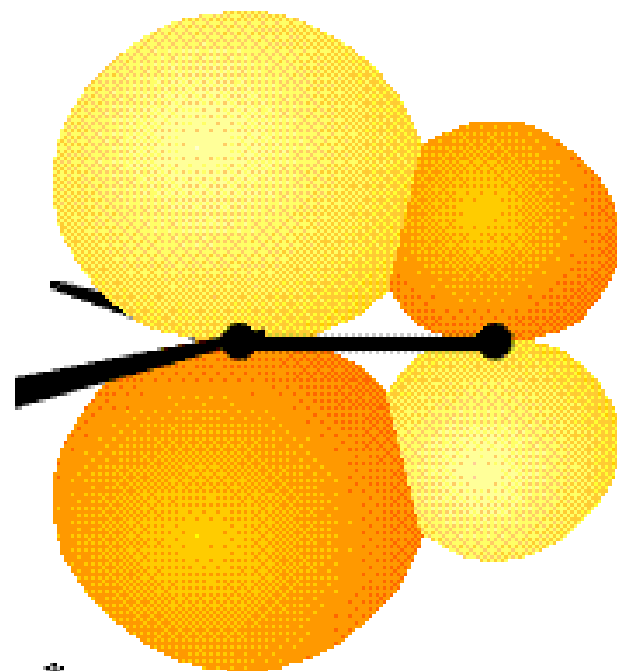
Lone pair orbital

ของ **Furan**

ไม่ใช่ n-orbital

เพราะเป็น orbital
ที่ Conjugated กับ p-orbital





π^*

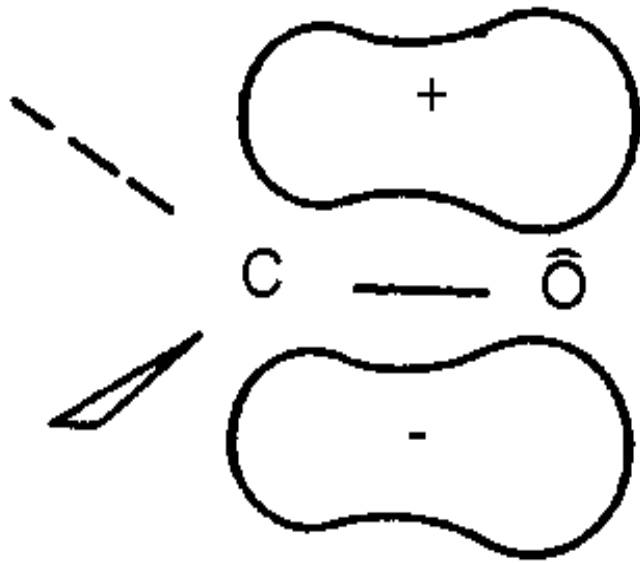
π^*



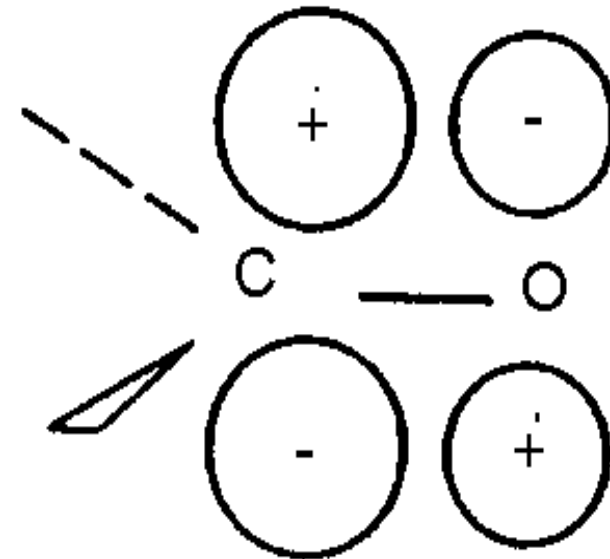
n

n

p Orbital

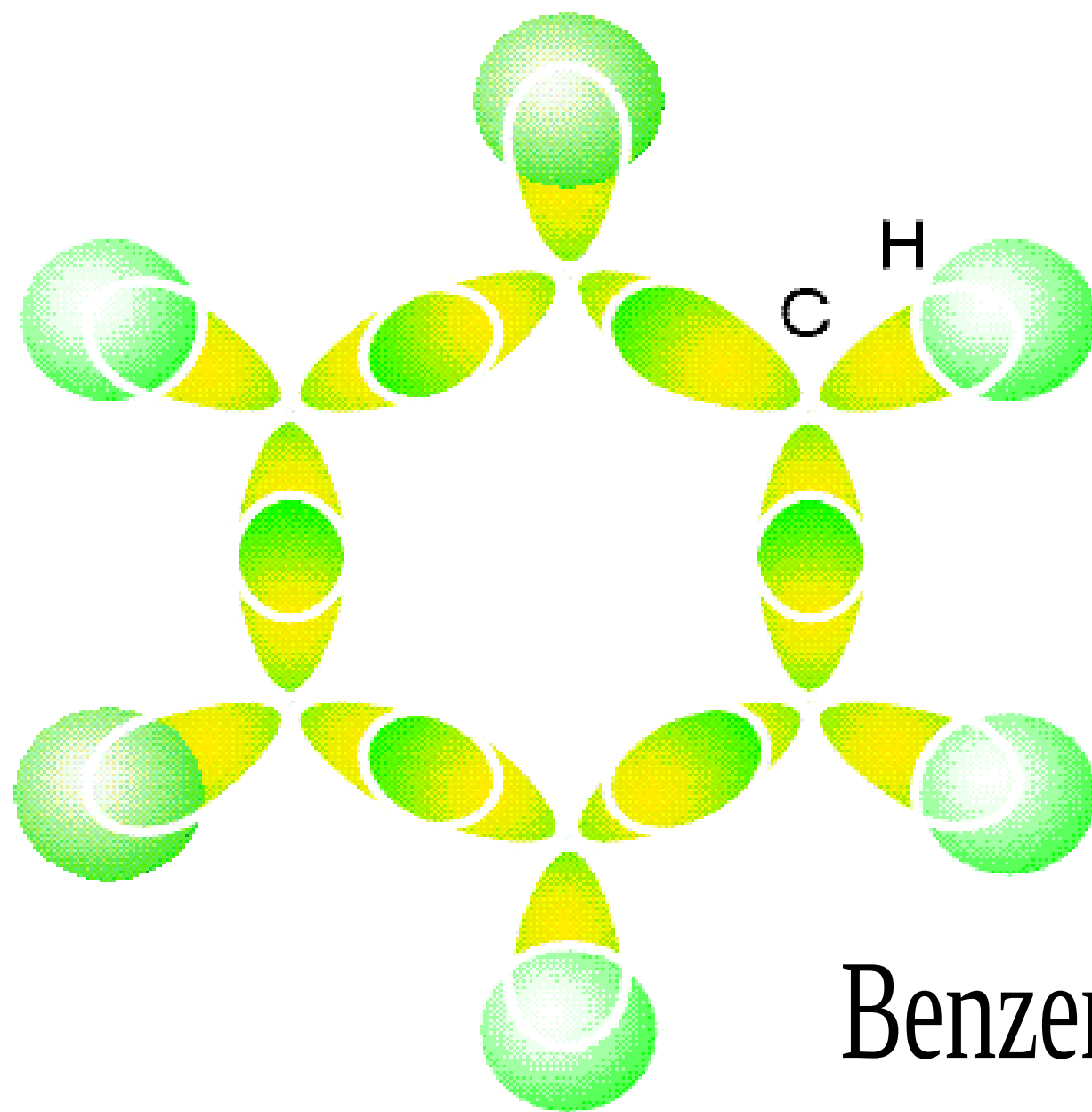


p

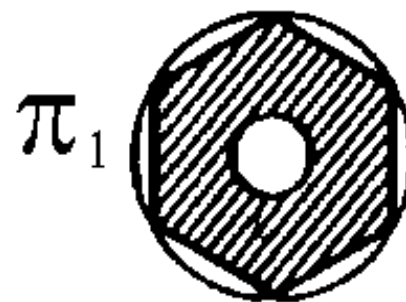
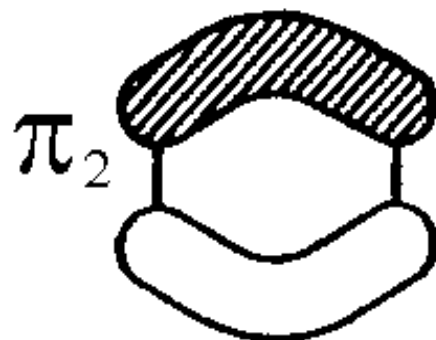
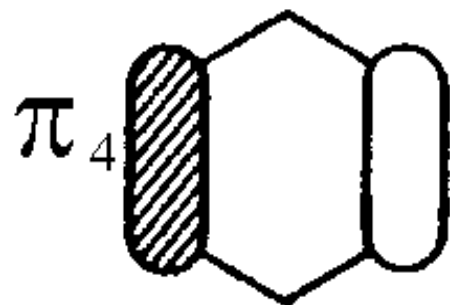
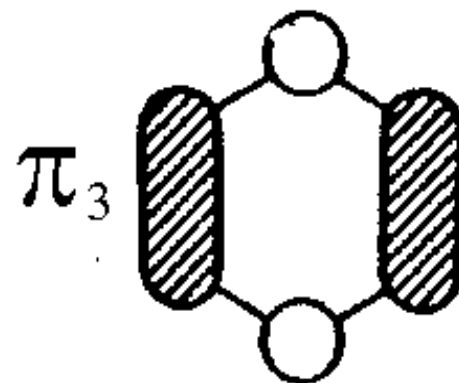
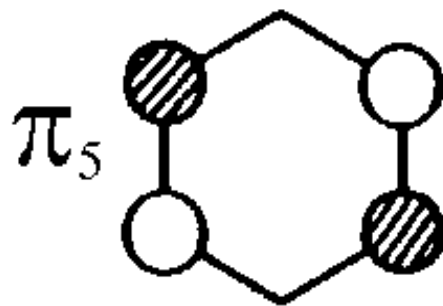
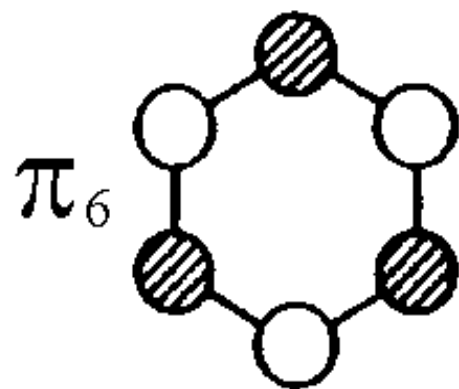


p*

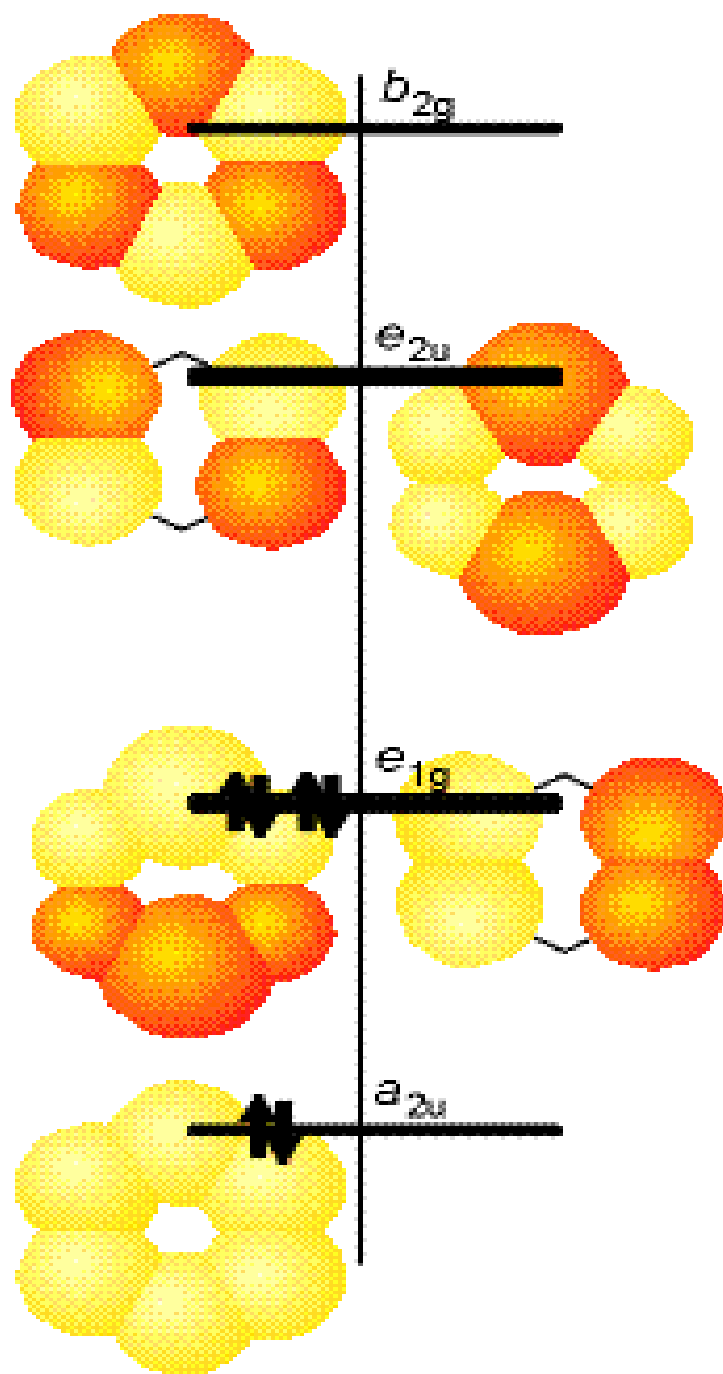
p Orbital ของกลุ่มคาร์บอนิล



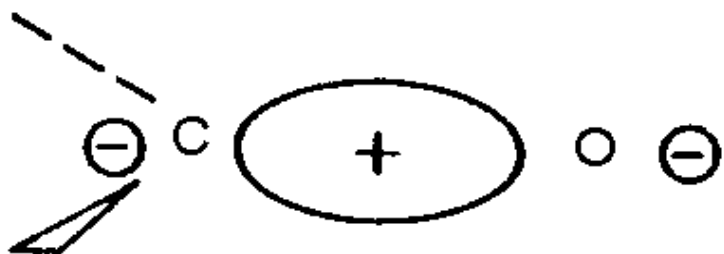
Benzene



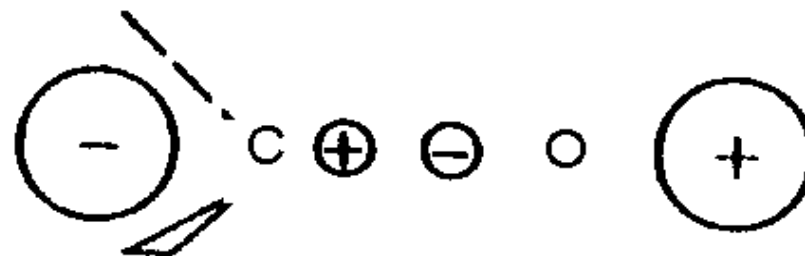
p Orbital ของเบนซีน



s and s* Orbital



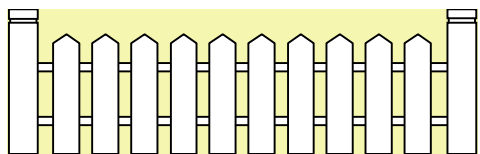
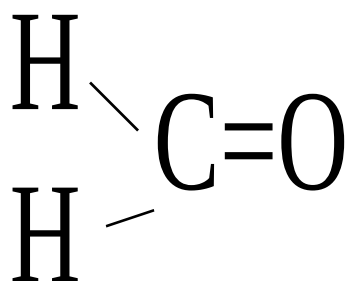
s orbital ของ
carbonyl group



s* orbital ของ
carbonyl group

Ground State Configuration

Formaldehyde



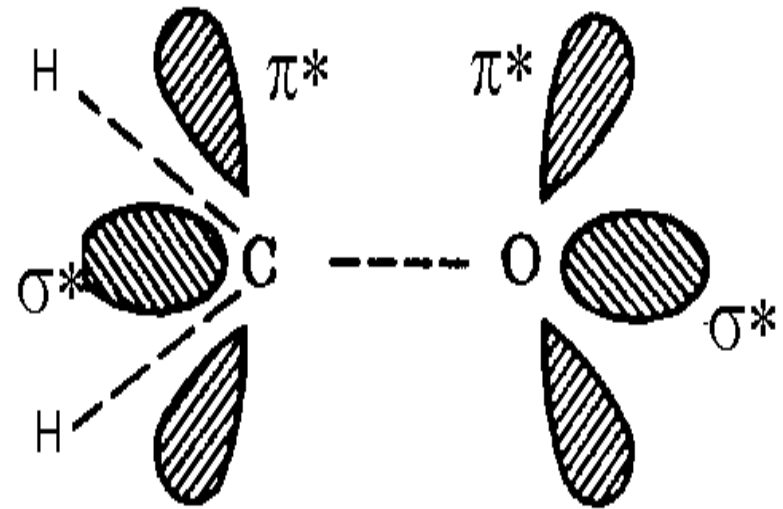
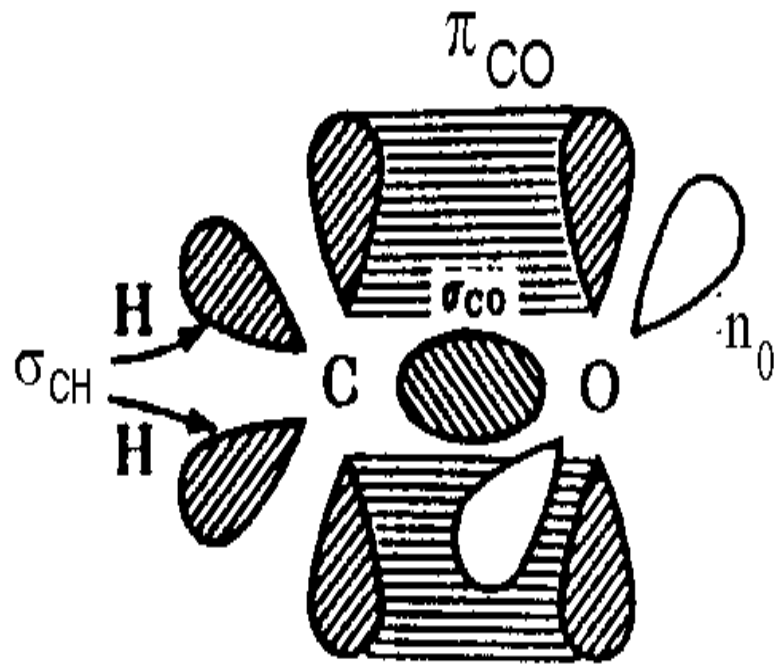
H : $1S^1$

C : $1S^2 \ 2S^2 \ 2P^2$

O : $1S^2 \ 2S^2 \ 2P^4$

H : $1S^1$

มีอิเล็กตรอน **16** ตัวใน s-และ P-orbital



พันธะในโมเลกุล

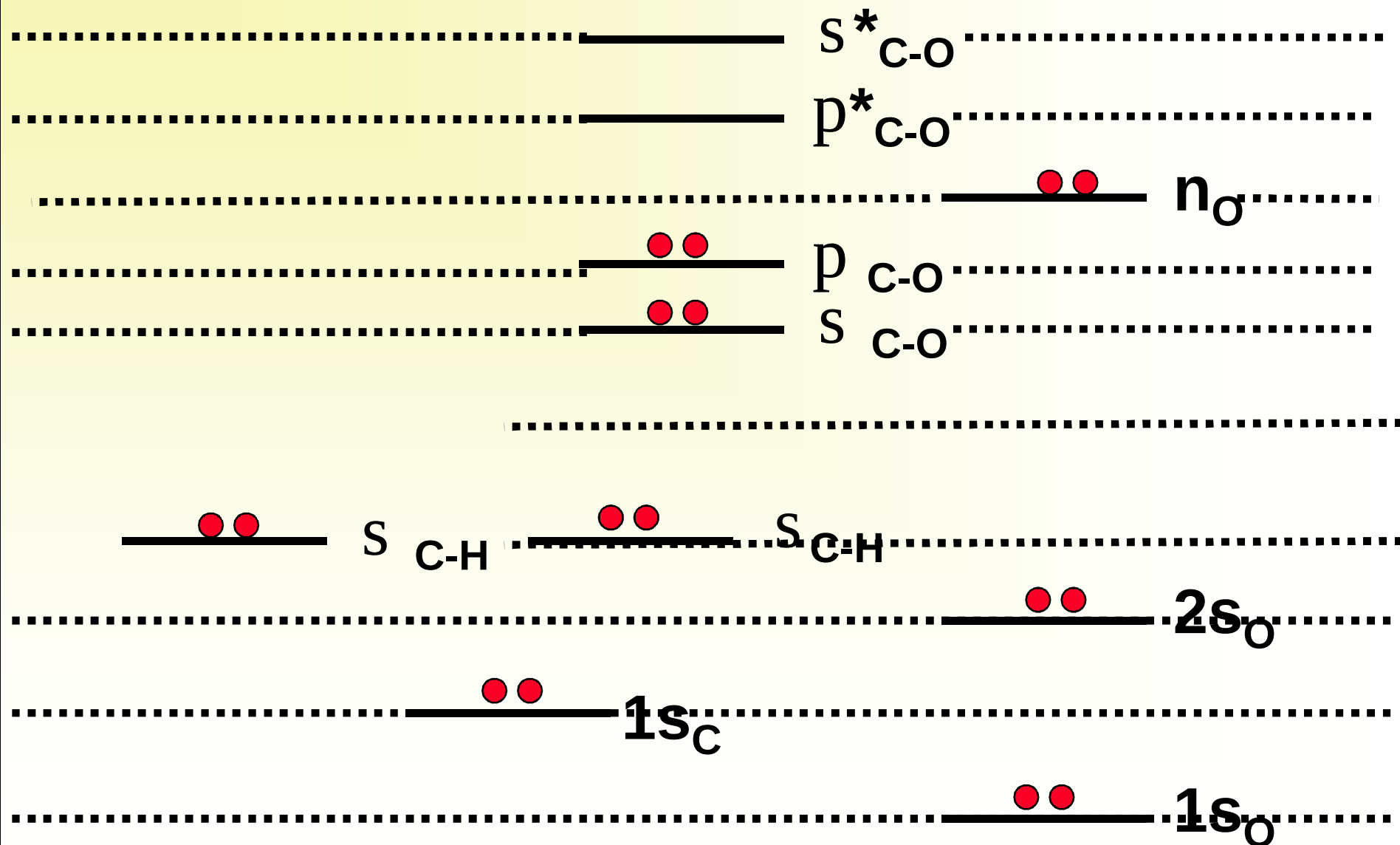


$2s_{\text{C-H}}$

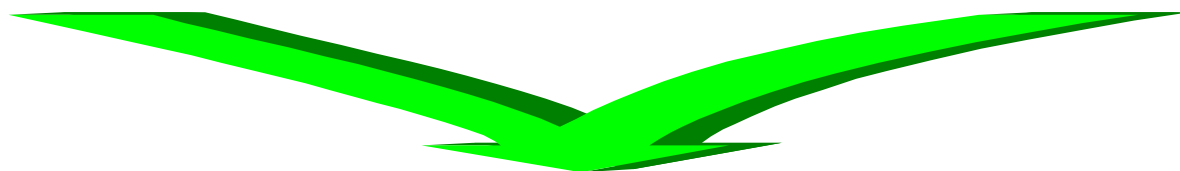
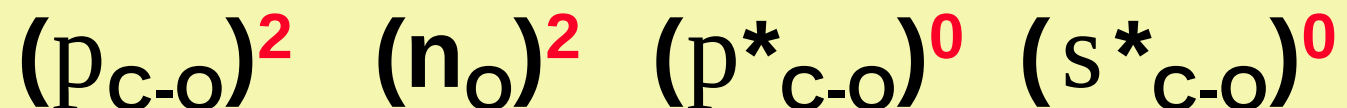
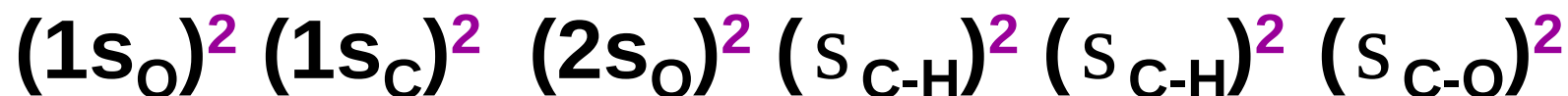
$1s_{\text{C-O}}$

$1p_{\text{C-O}}$

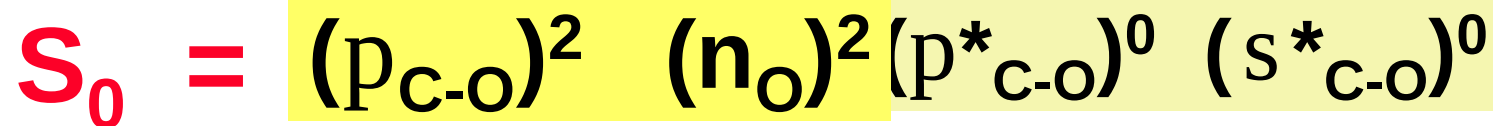
การจัดเรียงระดับพลังงาน

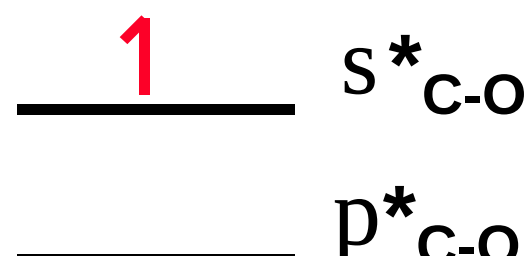
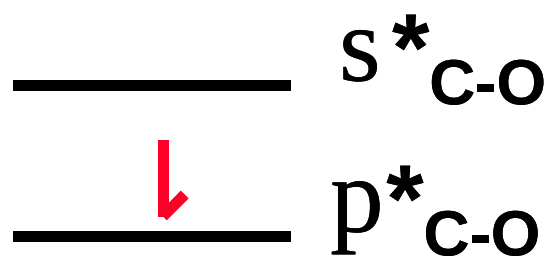
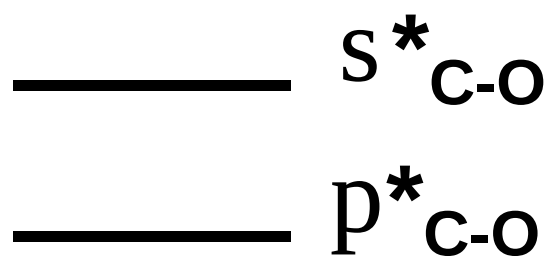


การจัดเต็มอิเล็กตรอน **16** ตัว



Ground State Electronic Configuration





S_0 :
ground state

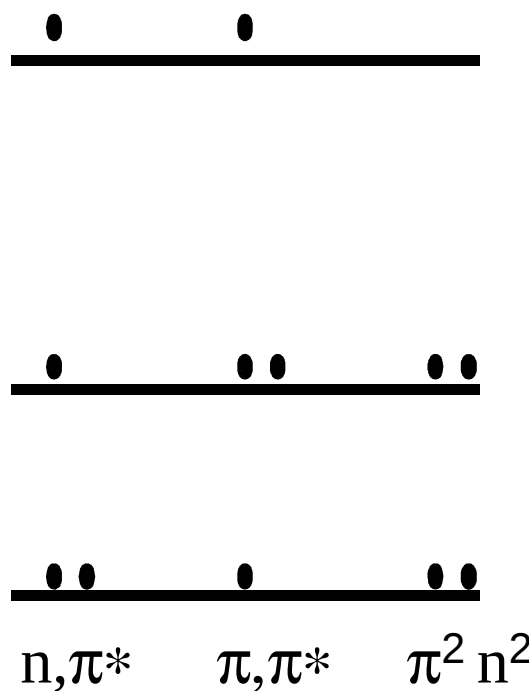
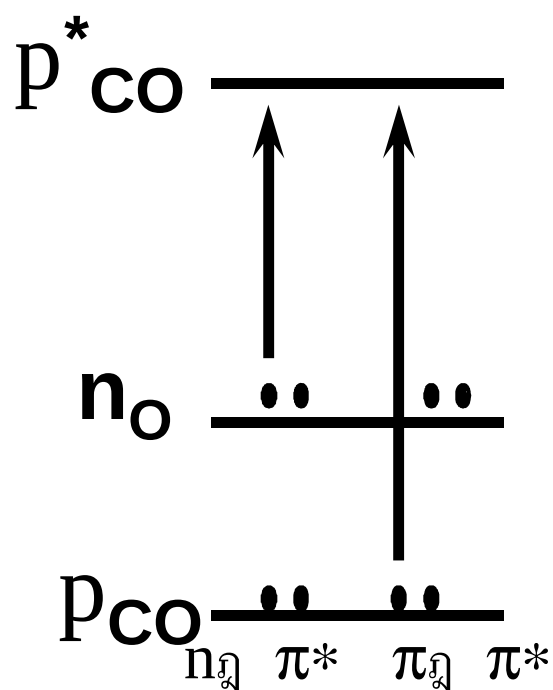
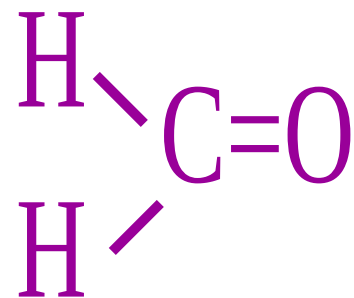
S_n :
excited state



T_n :
excited state



Formaldehyde



S_2 p, p^* p, p^* T_2

S_1 n, p^* n, p^* T_1

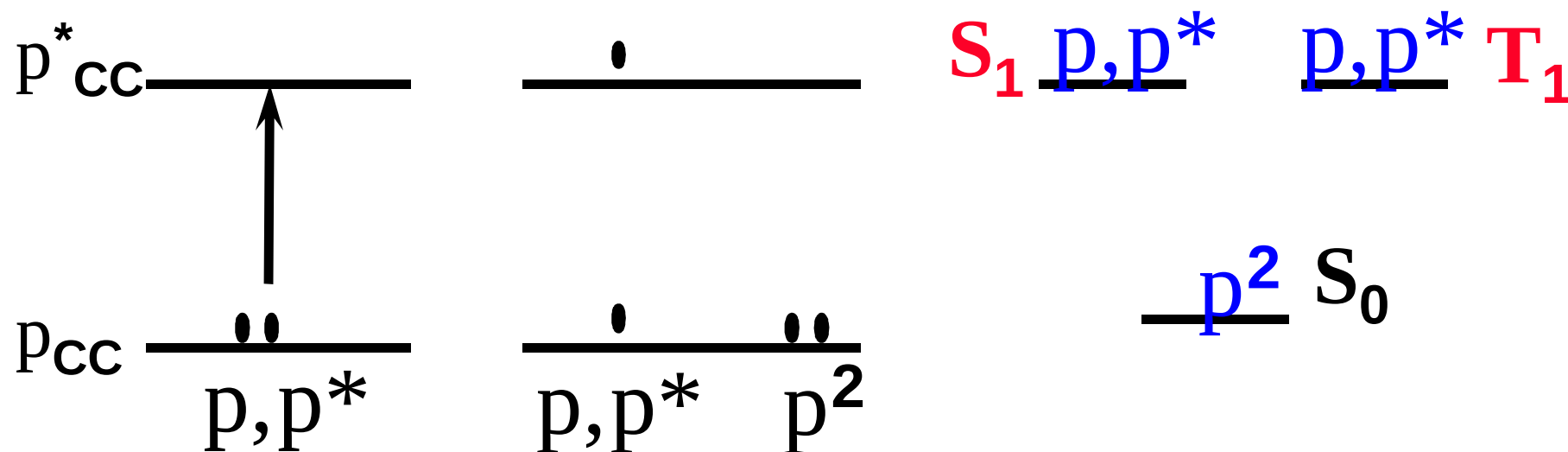
$p^2 n^2$ S_0

(a) Transitions

(b) Configurations

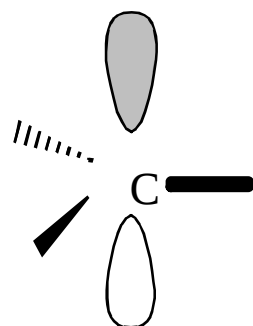
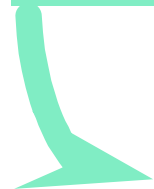
(c) States

$p \rightarrow p^*$ Transition



(a) Transitions (b) Configurations (c) States

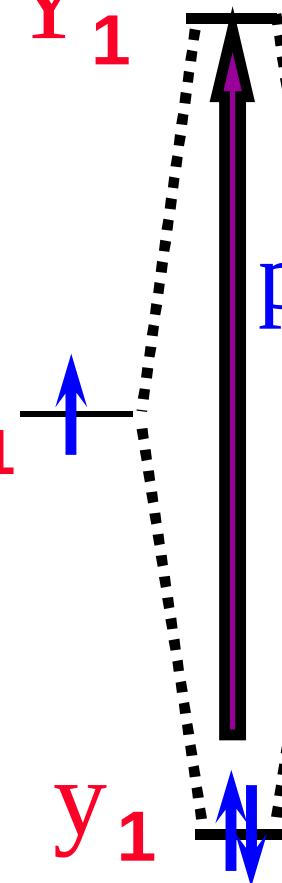
atomic
orbital
 f_1



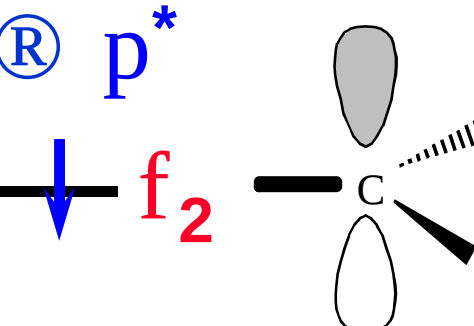
f_1

Y_1^*

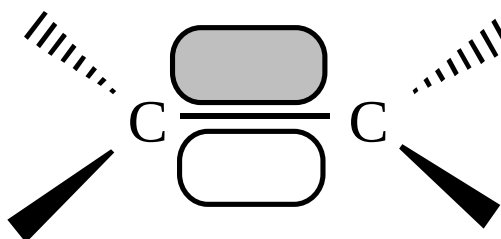
y_1



$p \oplus p^*$



f_2



antibonding
orbital

$$(y_1^* = f_1 - f_2)$$

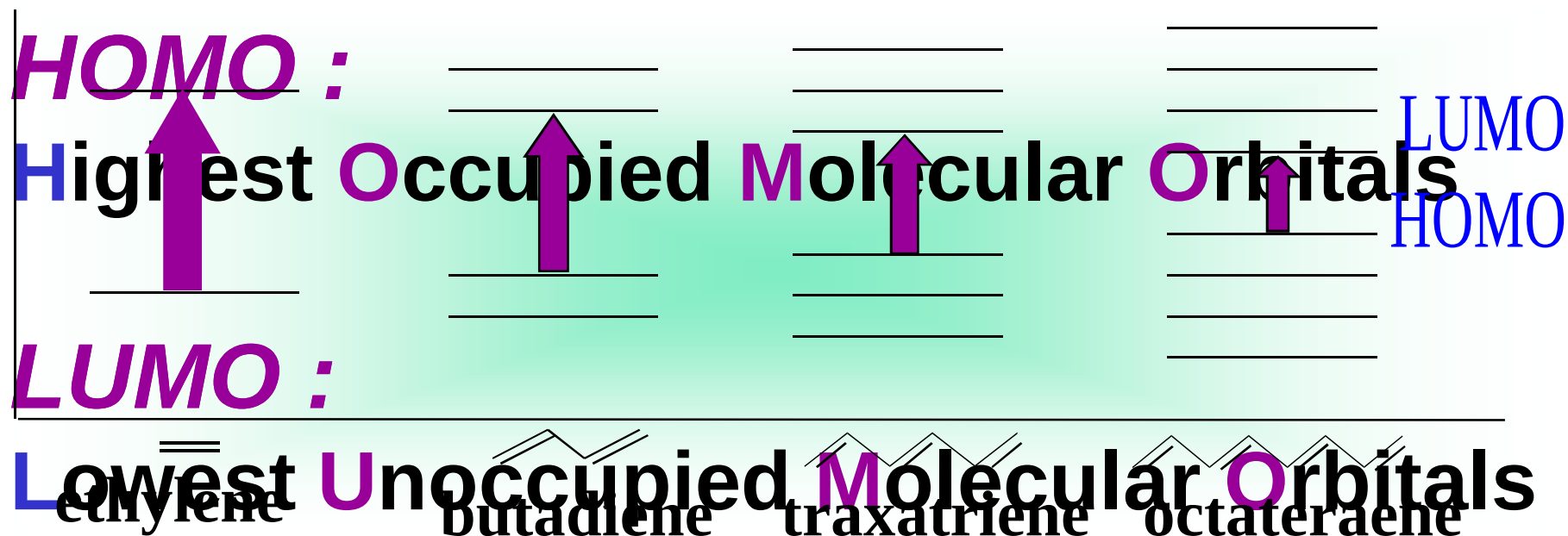
atomic
orbital
 f_2

bonding
orbital

$$(y_1 = f_1 + f_2)$$

Conjugation shift of $p \rightarrow p^*$ Transition

Energy gap ของ HOMO และ LUMO ลดลง
เมื่อจำนวน conjugated double bonds เพิ่มขึ้น



Conjugation shift of $p \rightarrow p^*$ Transition

เมื่อจำนวน conjugated double bonds

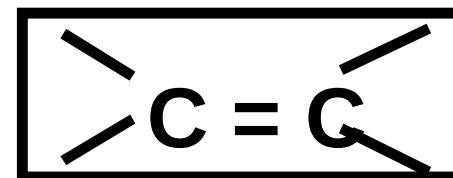
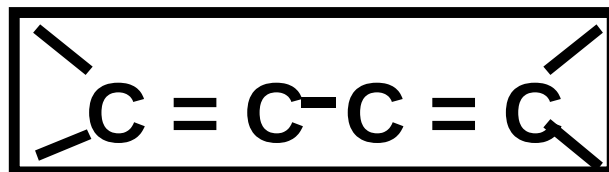
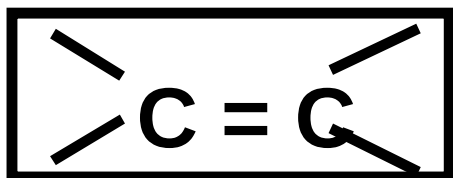
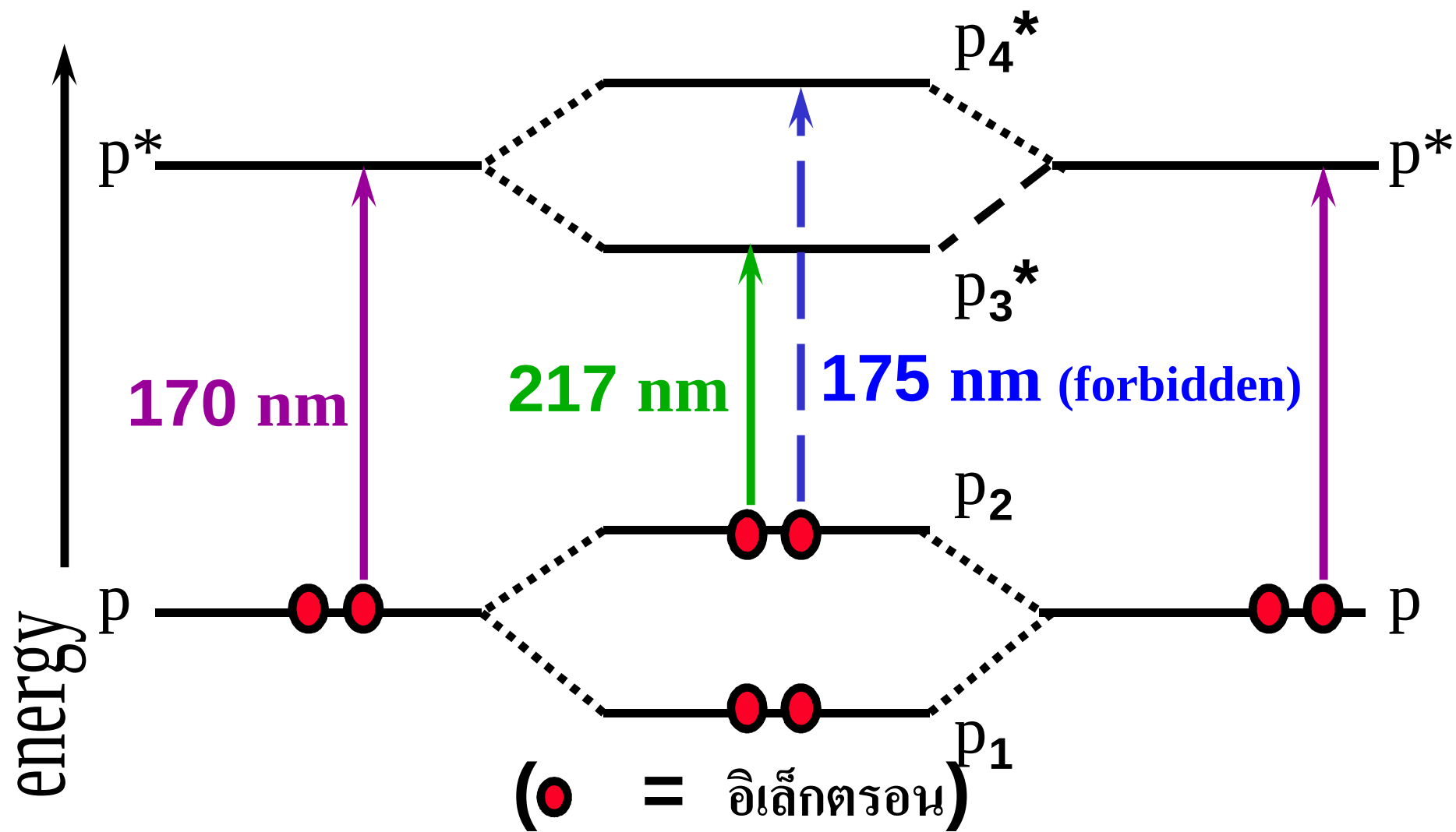
เพิ่มขึ้น พลังงานของการ transition

$(p \rightarrow p^*)$ ลดลง มีผลให้ความยาว

คลื่นแสง เพิ่มขึ้น (เรียกว่า เกิด

“Bathochromic displacement”

หรือ *red shift*)



200

λ_{max} (nm)
300
400

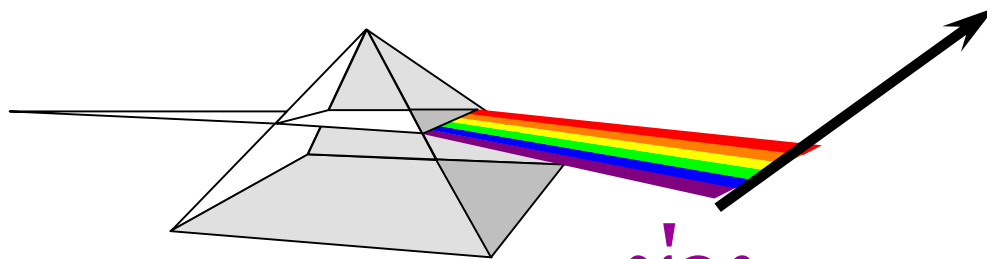
500

50

2 3 4 5 6 7 8 9

จำนวนของพันธะคู่ $\rightarrow$

Bathochromic displacement
“Red shift”



แดง 1 ยาว
(พลังงานต่ำ)

ม่วง

1 สั้น (พลังงานสูง)

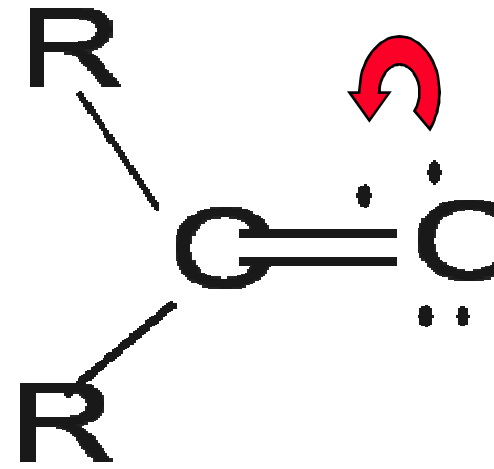
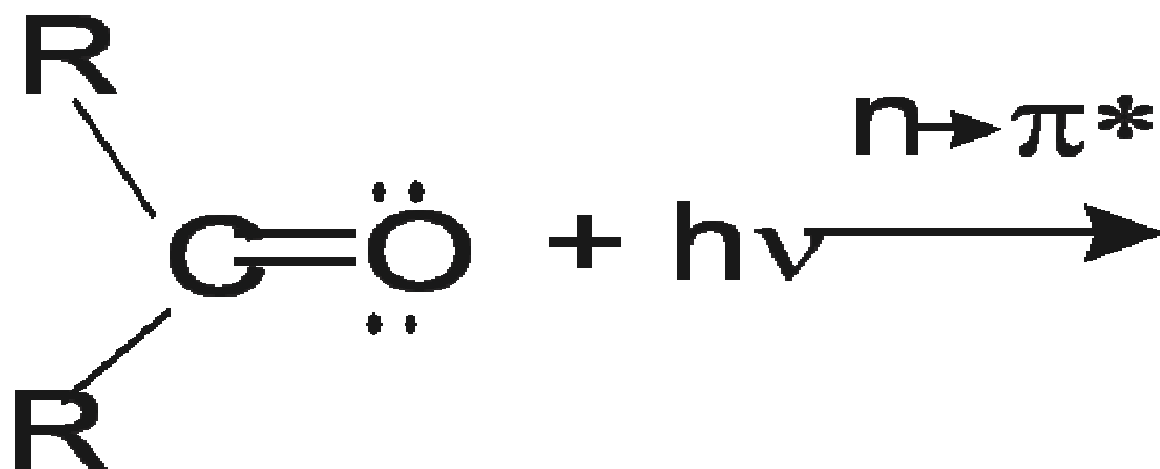
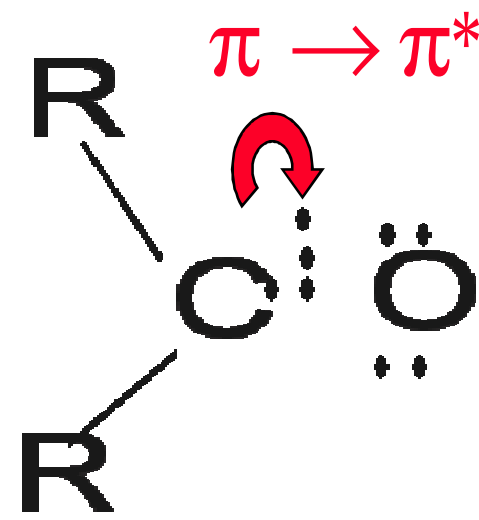
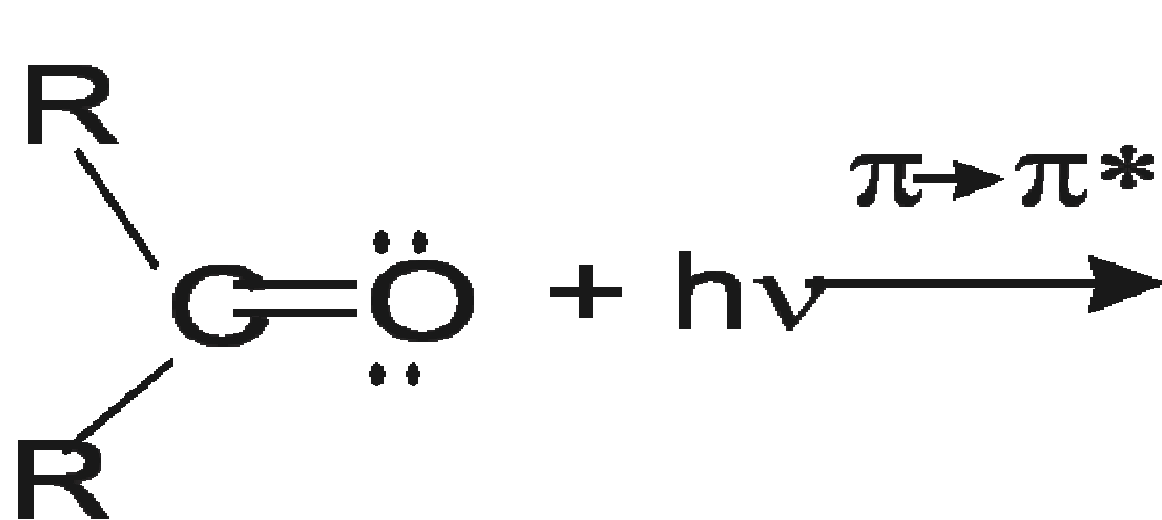
$n \rightarrow \pi^*$ Transition

มักจะพบใน โมเลกุลที่มี *chromophores*
(กลุ่มอะตอมที่ดูดกลืนแสง)

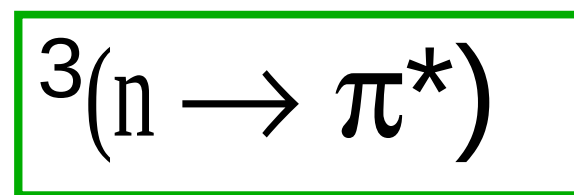
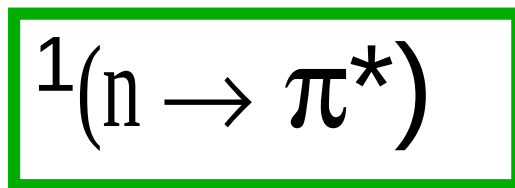
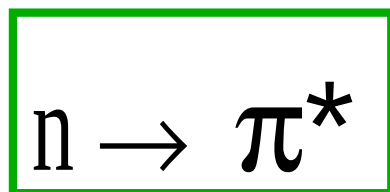
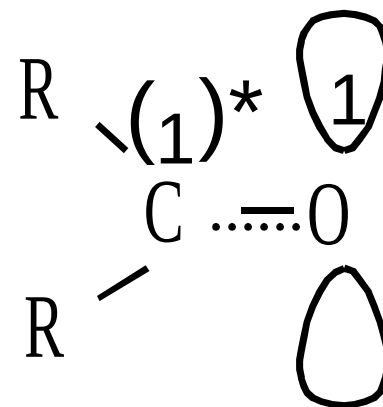
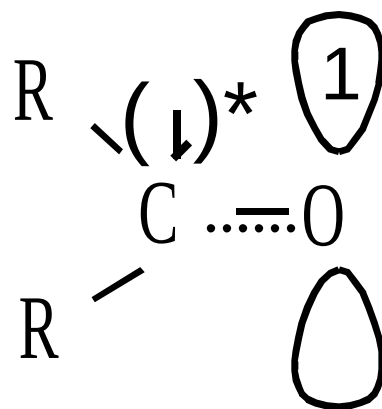
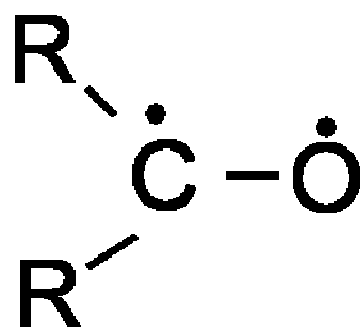
ที่มีพันธะร่วมกับ hetero-atoms เช่น

C=O, C=N, C=S, N=N, N=O

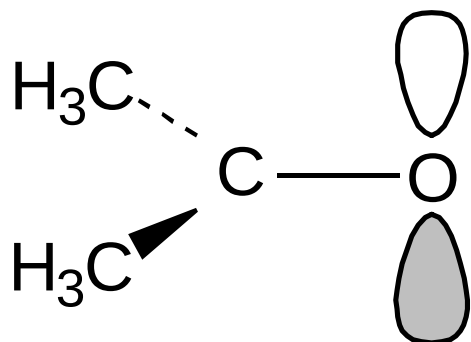
เป็นต้น



อิเล็กตรอนอยู่อย่างไหน

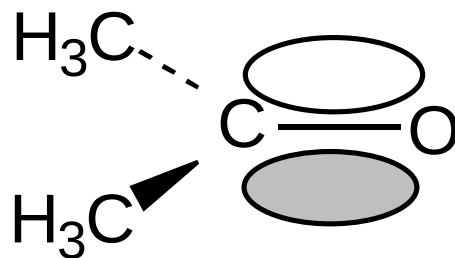


Plan

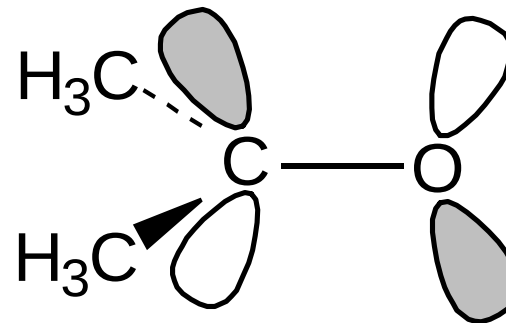


n-orbital

Elevation



π -orbital



π^* -orbital

S_0

doubly
occupied

doubly
occupied

vacant

$S_1 (n, \pi^*)$

singly
occupied

doubly
occupied

singly
occupied

$n \rightarrow \sigma^*$ Transition

มักพบในสารประกอบต่อไปนี้:

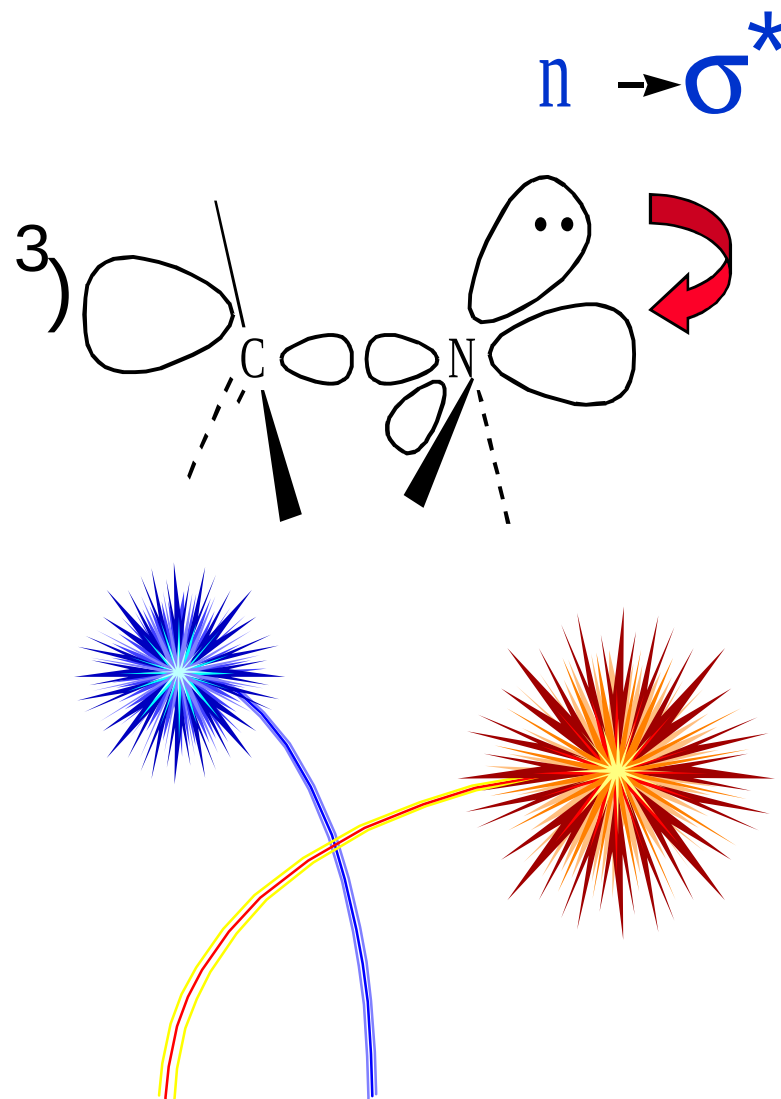
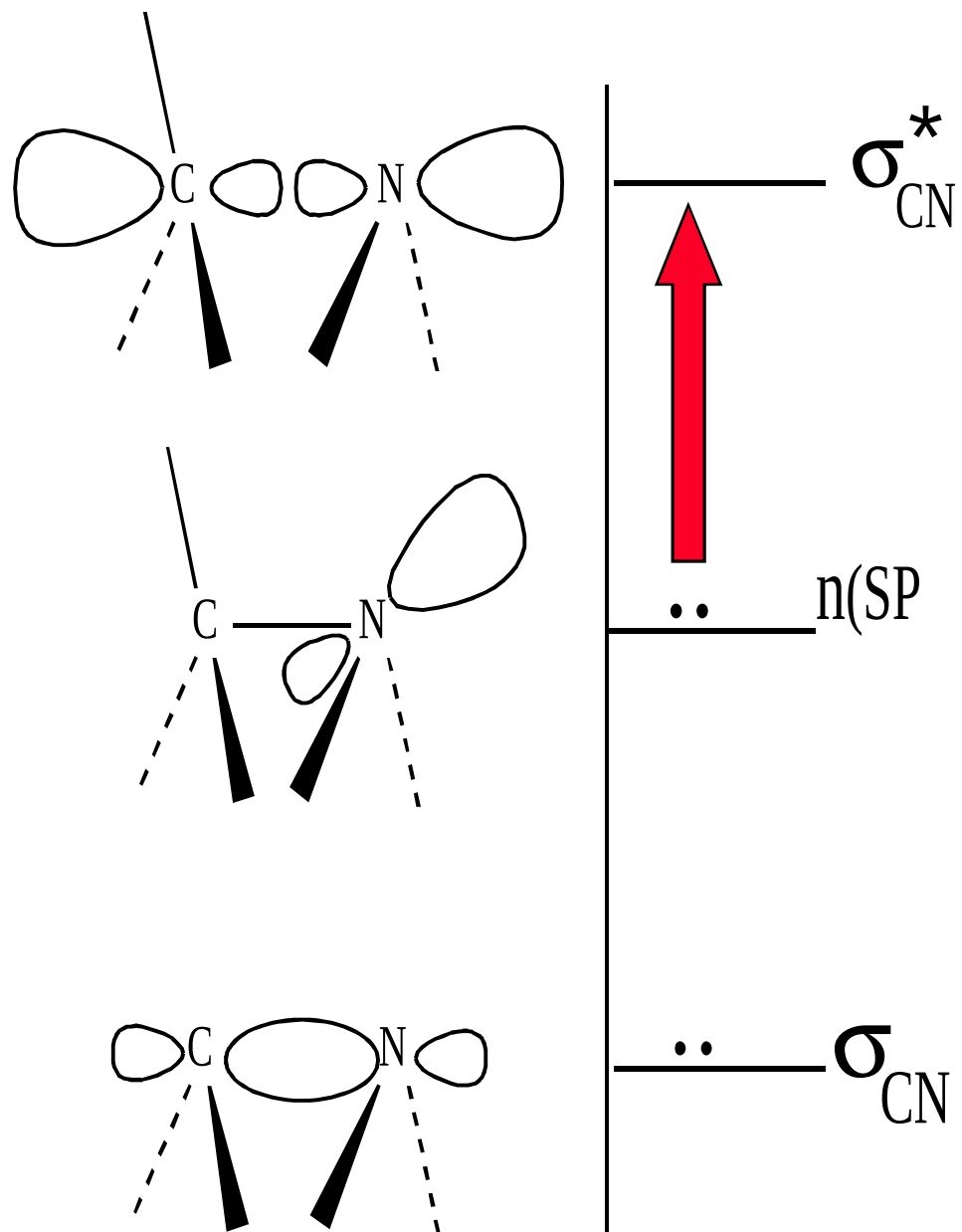
☀ มี hetero atoms เช่น $\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}$, $\text{R}-\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}\text{H}$

☀ จำพวก alkylhalide ($\text{R}-\text{X}$)

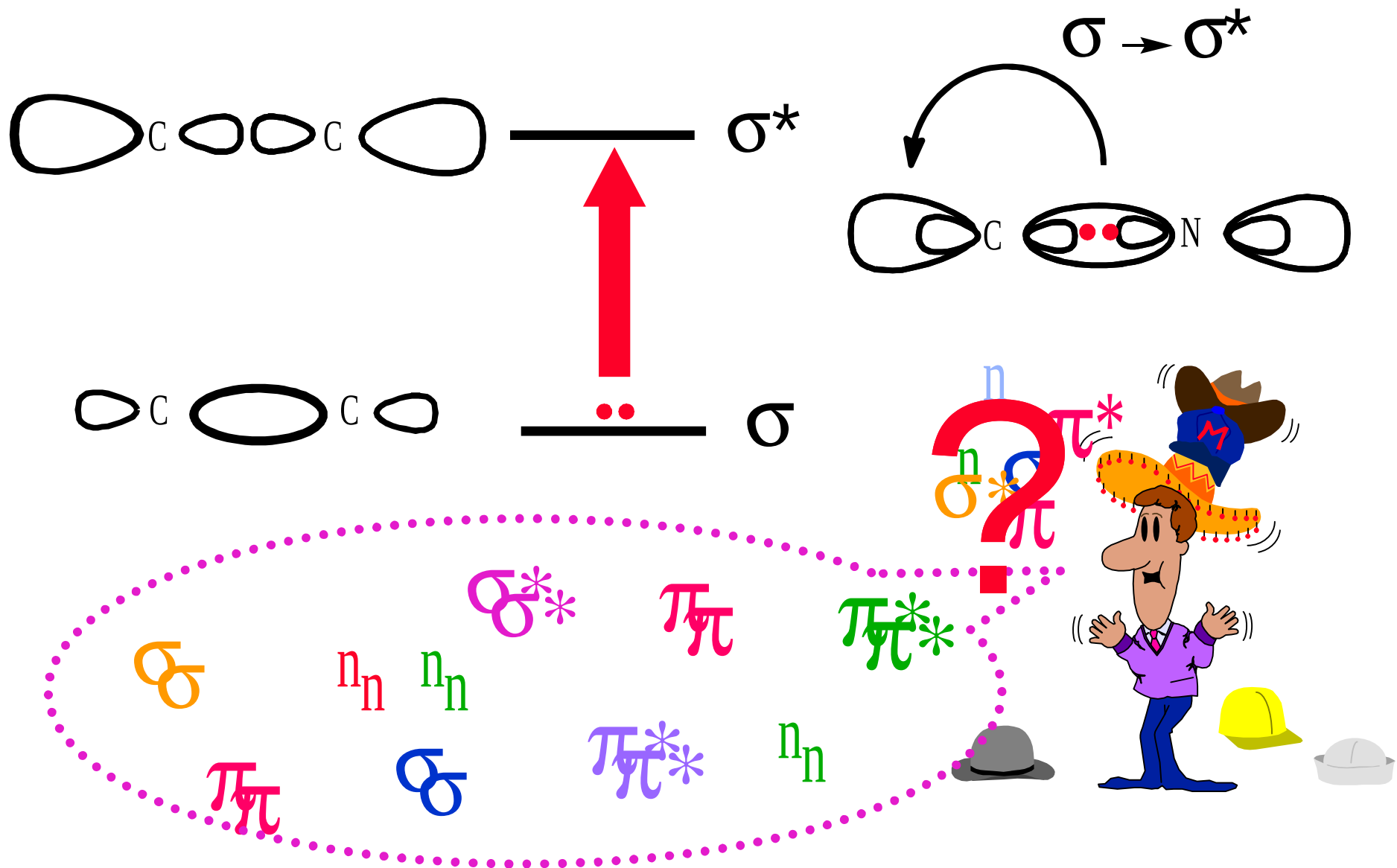
เมื่อ $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$

☀ ที่มีค่า Ionization Potential ต่ำๆ

ซึ่งจะถูก ionized ได้ง่าย



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Transition



การเกิด $\sigma \rightarrow \sigma^*$ จะต้องใช้พลังงานสูงมากๆ

คือ ในช่วงแสง vacuum UV (< 200 nm)

มักเกิดกับสารประกอบพันธะเดี่ยวเช่น alkane

เมื่อเกิดการ transition แบบนี้แล้ว มักมีผล

ทำให้พันธะของโมเลกุลถูกทำลายลง

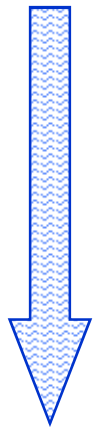
เกิดเป็นอนุมูลอิสระ (radicals)



Charge-Transfer Transition
(CT) หรือ

Electron-Transfer Transition
(ET)

เมื่อสารดูดกลืนแสง มีการถ่ายเทประจุ
(charge transfer) (หรืออิเล็กตรอน) ระหว่าง
สารที่ให้อิเล็กตรอน (Donor)
และ สารที่รับอิเล็กตรอน (Acceptor)



สารที่ให้
อิเล็กตรอน
(Donor)



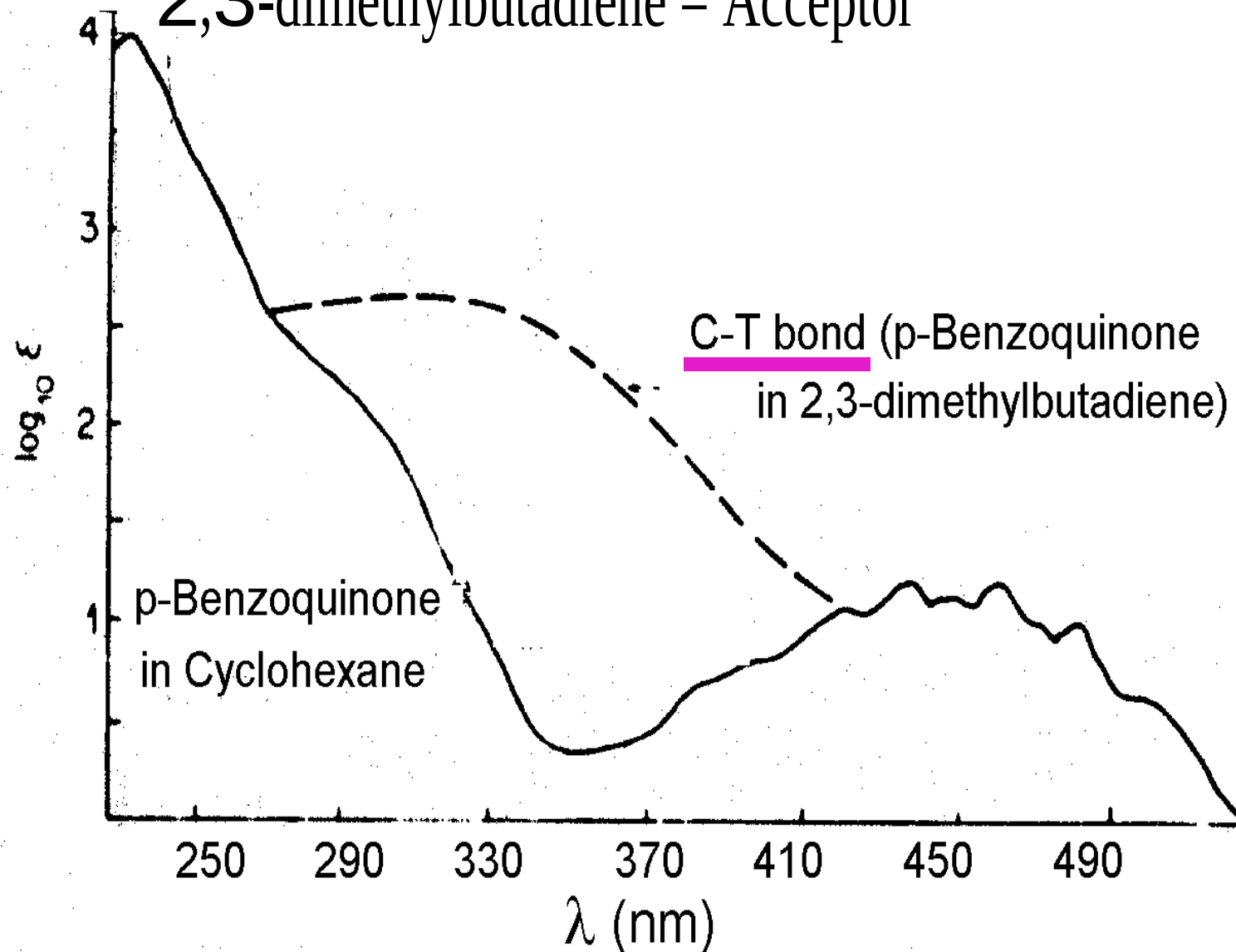
สารที่รับ
อิเล็กตรอน
(Acceptor)

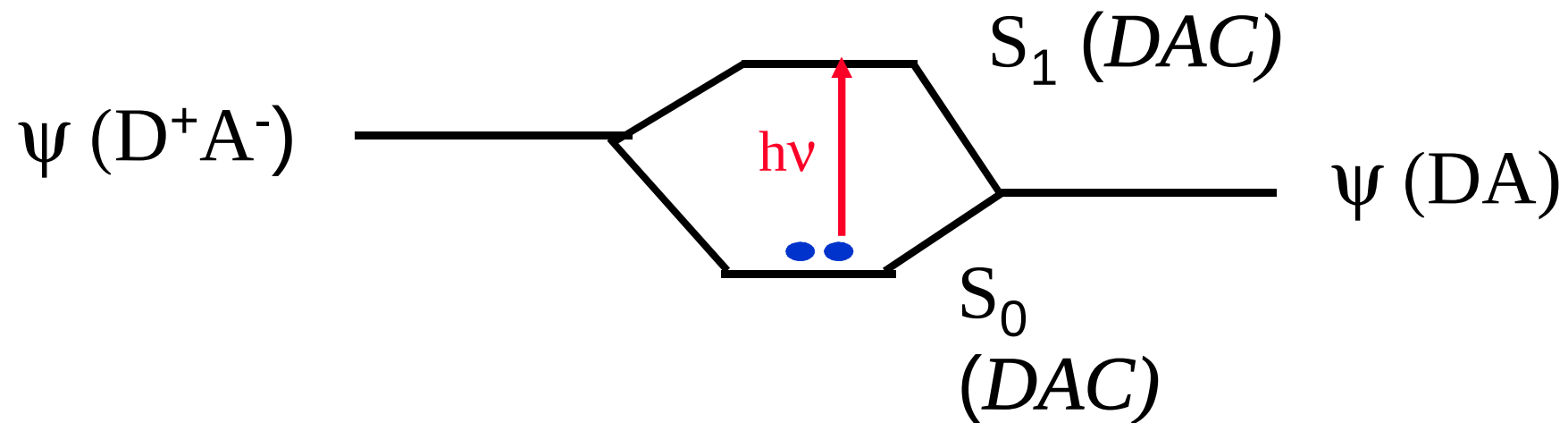


สารประกอบ
เชิงซ้อนที่เกิด
จากการรวมตัวกัน
ของ D และ A
(Donor-Acceptor
Complex)

p-benzoquinone = Donor

2,3-dimethylbutadiene = Acceptor





ground state: $\psi_{S_0} = a\psi_{(DA)} + b\psi_{(D^+A^-)}$

excited state: $\psi_{S_1} = a\psi_{(D^+A^-)} - b\psi_{(DA)}$

$\Psi_{(DA)}$

คือ wave function ของ “no-bonding
structure”(DA) โดยที่มีเพียงแรงดึงดูด
ระหว่างโมเลกุล (intermolecular force) เช่น
H-bond หรือ
dipole-dipole interaction

$$\Psi_{(D^+A^-)}$$

คือ wave function ของ ลักษณะการ
เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ที่อิเล็กตรอน
ของตัวให้อิเล็กตรอน (Donor) ย้ายไปอยู่
กับตัวรับ (Acceptor) อย่างสมบูรณ์
(D^+A^-)

ground state: $\psi_{s_0} = a\psi_{(DA)} + b\psi_{(D^+A^-)}$

excited state: $\psi_{s_1} = a\psi_{(D^+A^-)} - b\psi_{(DA)}$

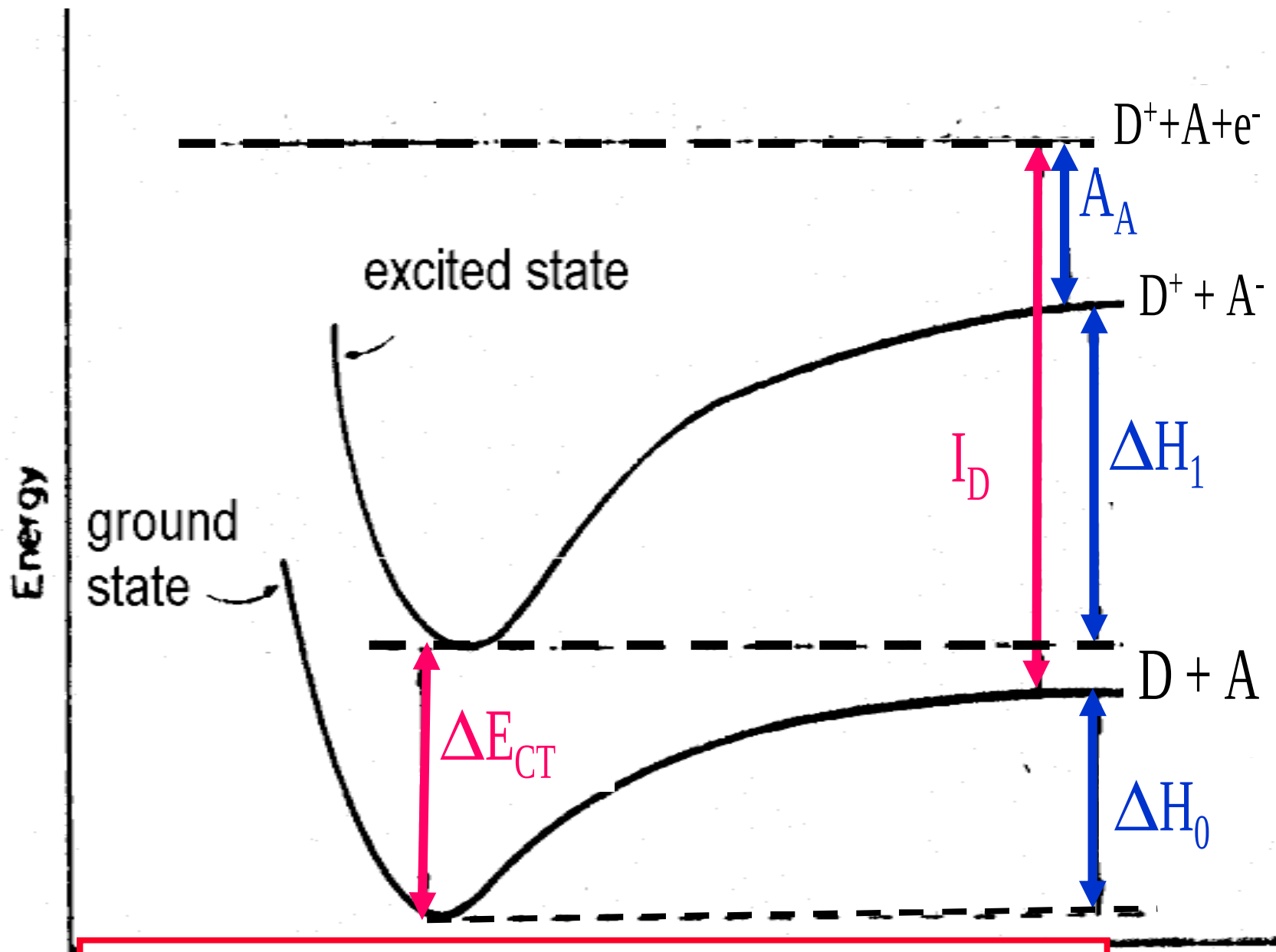
$$b \ll a$$

$$\psi_{s_0} \approx a\psi_{(DA)}$$

$$\psi_{s_1} \approx a\psi_{(D^+A^-)}$$

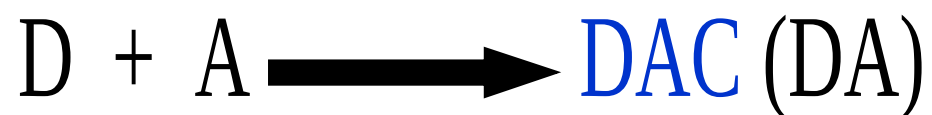
ไม่มีพันธะ ไม่เกิด
สารประกอบเชิงซ้อน

เกิดสารประกอบ
เชิงซ้อนที่ยึดกัน
ด้วยประจุไฟฟ้า



$$\Delta E_{CT} + \Delta H_1 + A_A = \Delta H_0 + I_D$$

ΔH_0 คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี
ของการเกิด DAC ที่สถานะพื้น



ΔH_1 คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี
ของการเกิด DAC ที่สถานะเร้า



A_A คือ พลังงานที่ต้องคายออกมา เมื่อ
โมเลกุล A รับอิเล็กตรอน **1**ตัว
(Electron Affinity)

I_D คือ พลังงานที่ใช้เพื่อให้ D คาย
อิเล็กตรอน (Ionization Potential)

ΔE_{CT} คือ พลังงานที่ทำให้เกิด
Charge Transfer Transition

$$\Delta E_{\text{CT}} + \Delta H_1 + A_A = \Delta H_0 + I_D$$

หรือจัดรูปเป็น

$$\Delta E_{\text{CT}} = I_D - A_A - (\Delta H_1 - \Delta H_0)$$

(EA) Acceptor + (ED) Donor $\longrightarrow$ Charge transfer complex
(CT complex)



