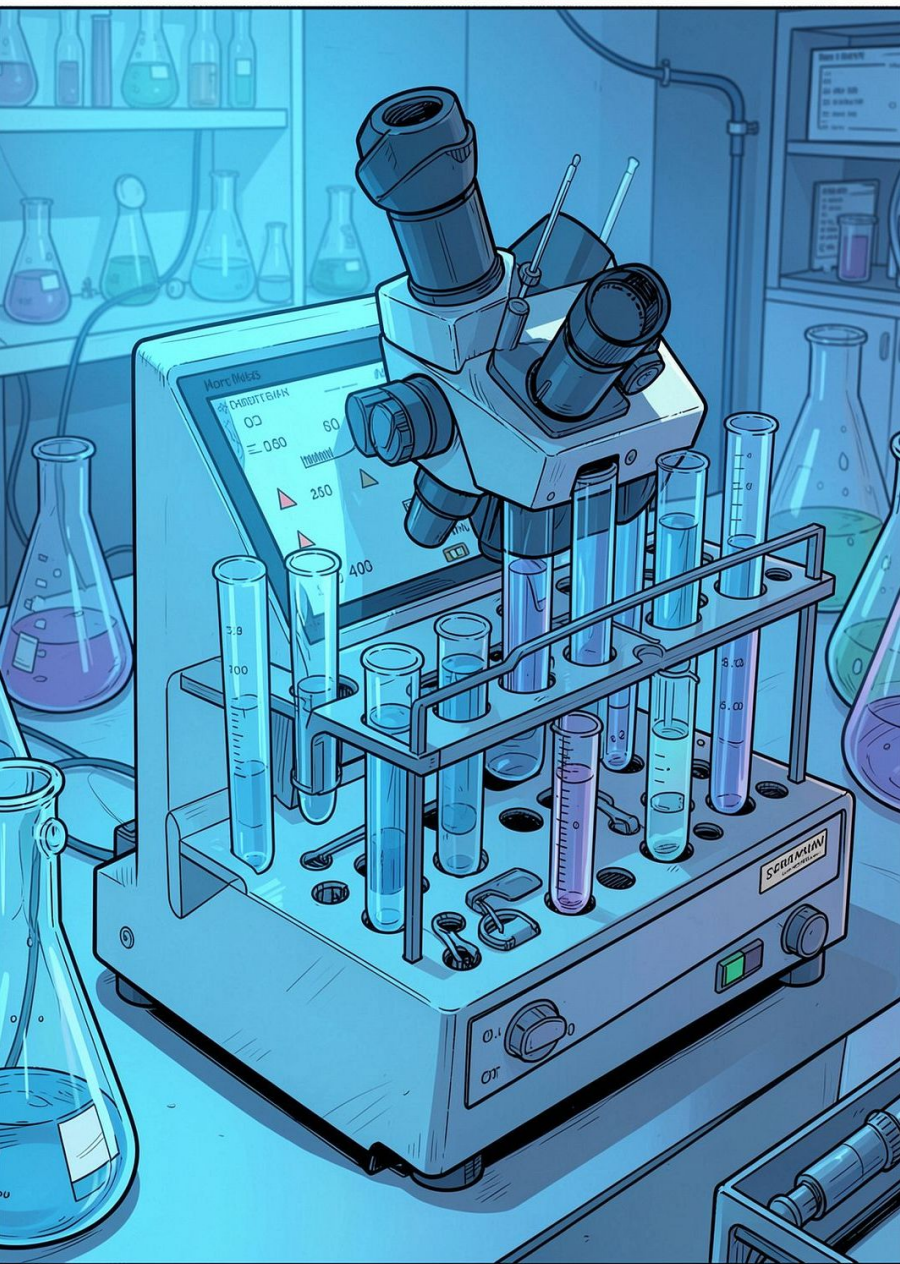
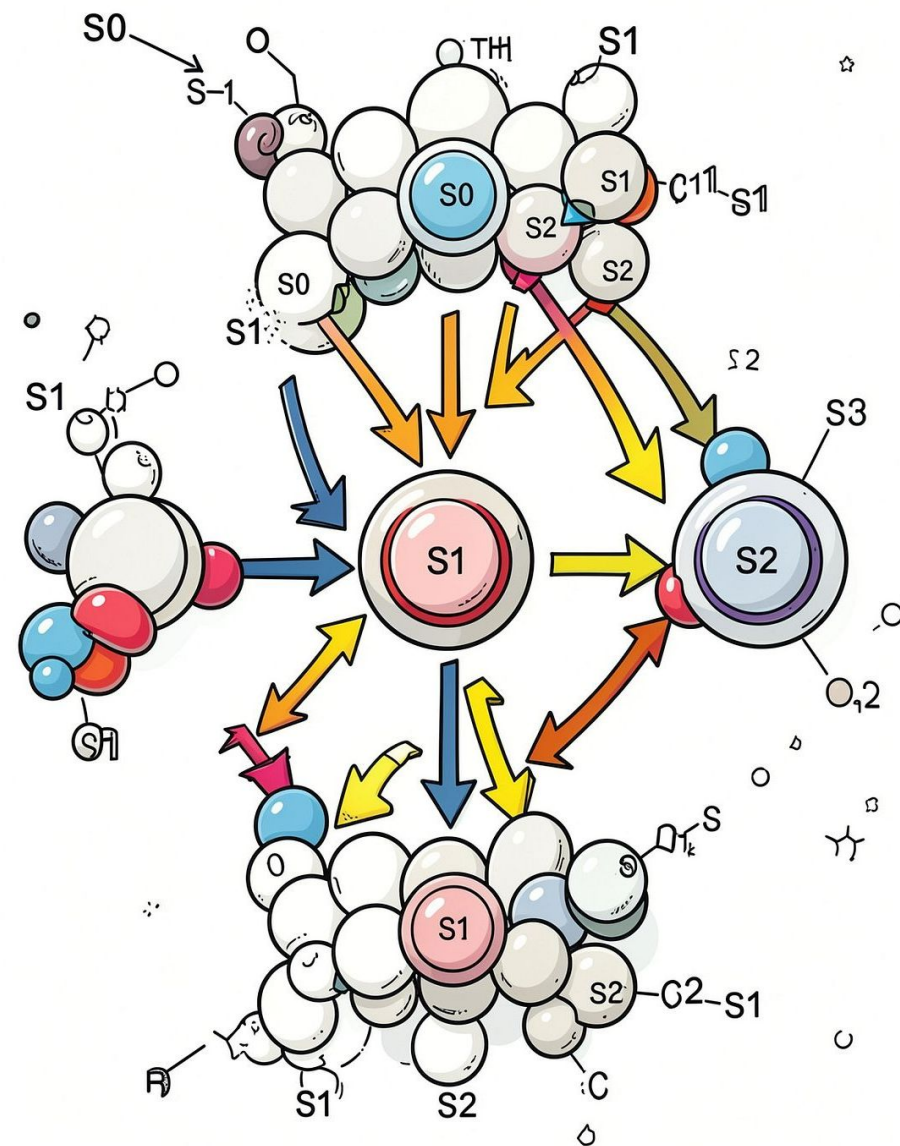




Электрондық жұтылу спектрлерін қолдану: кіріспе

Электрондық жұтылу спектрі — молекула электромагниттік сәулені жұту нәтижесінде электронның бір энергетикалық күйден басқа күйге өтуін сипаттайтын аналитикалық құрал. Бұл әдіс молекулалық құрылымды, электрондық деңгейлерді, химиялық құрамды, молекулааралық әсерлесулерді және зат концентрациясын зерттеуге мүмкіндік береді. Мұнда негізгі физикалық негіздерден бастап аналитикалық қолдануларға дейінгі негізгі ұғымдар мен мысалдар берілген.



Физикалық негізі: электрондық деңгейлер және ауысулар

Молекулада электрондық энергия деңгейлері дискретті. Әр деңгей ішінде тербелмелі және айналмалы поддеңгейлер бар, сондықтан бір электрондық ауысу өзімен бірге бірнеше жақын орналасқан тербеліс-көпауысуды тудырып, жұтылу жолағын құрайды. Негізгі өрнек: $E = h\nu = hc/\lambda$; егер $h\nu = E_2 - E_1$ болса, фотон жұтылады да молекула қозған күйге өтеді ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$). Қосымша релаксация механизмдері: тербелмелі релаксация, ішкі конверсия және люминесценция.

Негізгі спектральдық сипаттамалар

Жұтылу максимум (λ_{max})

Жұтылу интенсивтігі ең жоғары болатын толқын ұзындығы — молекуланың электрондық құрылымына тәуелді негізгі көрсеткіш.

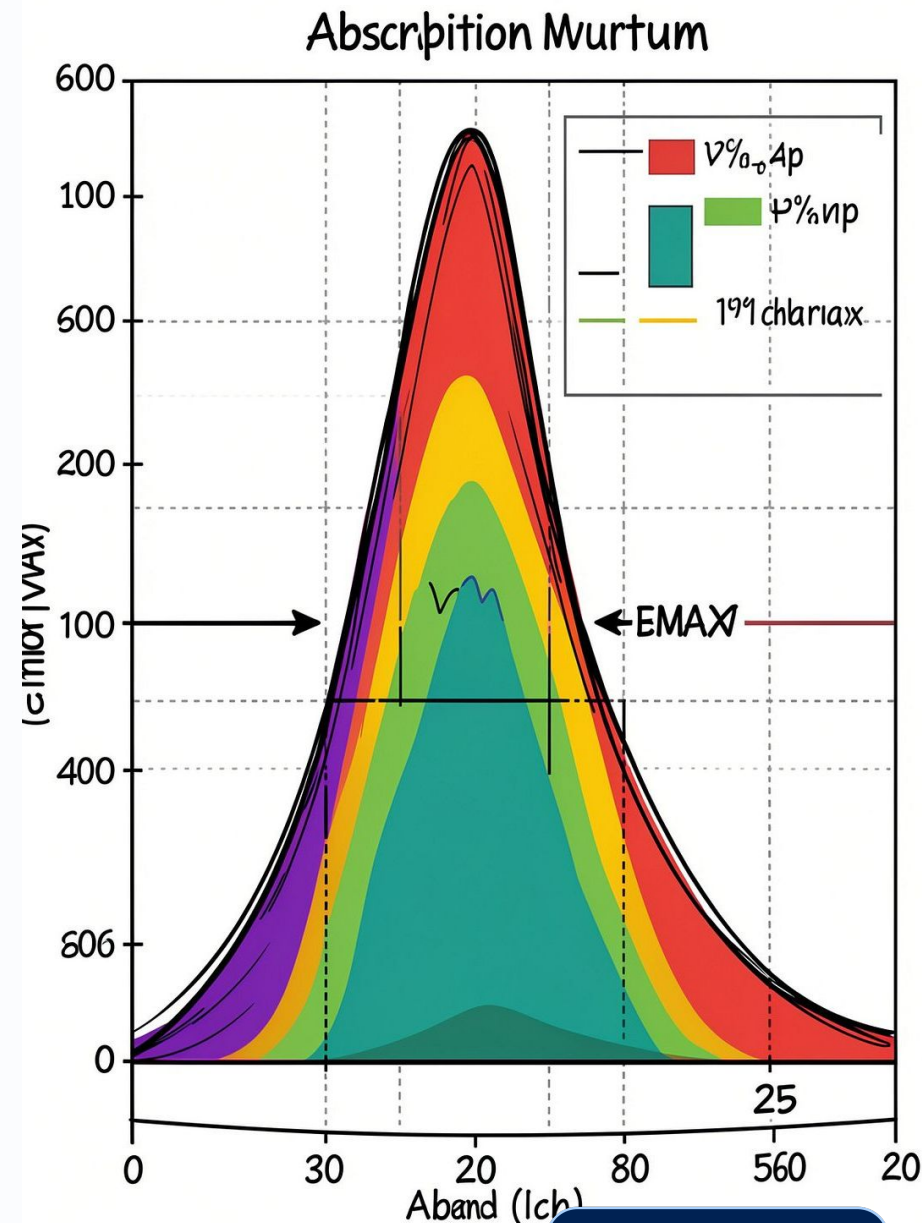
Интенсивтілік

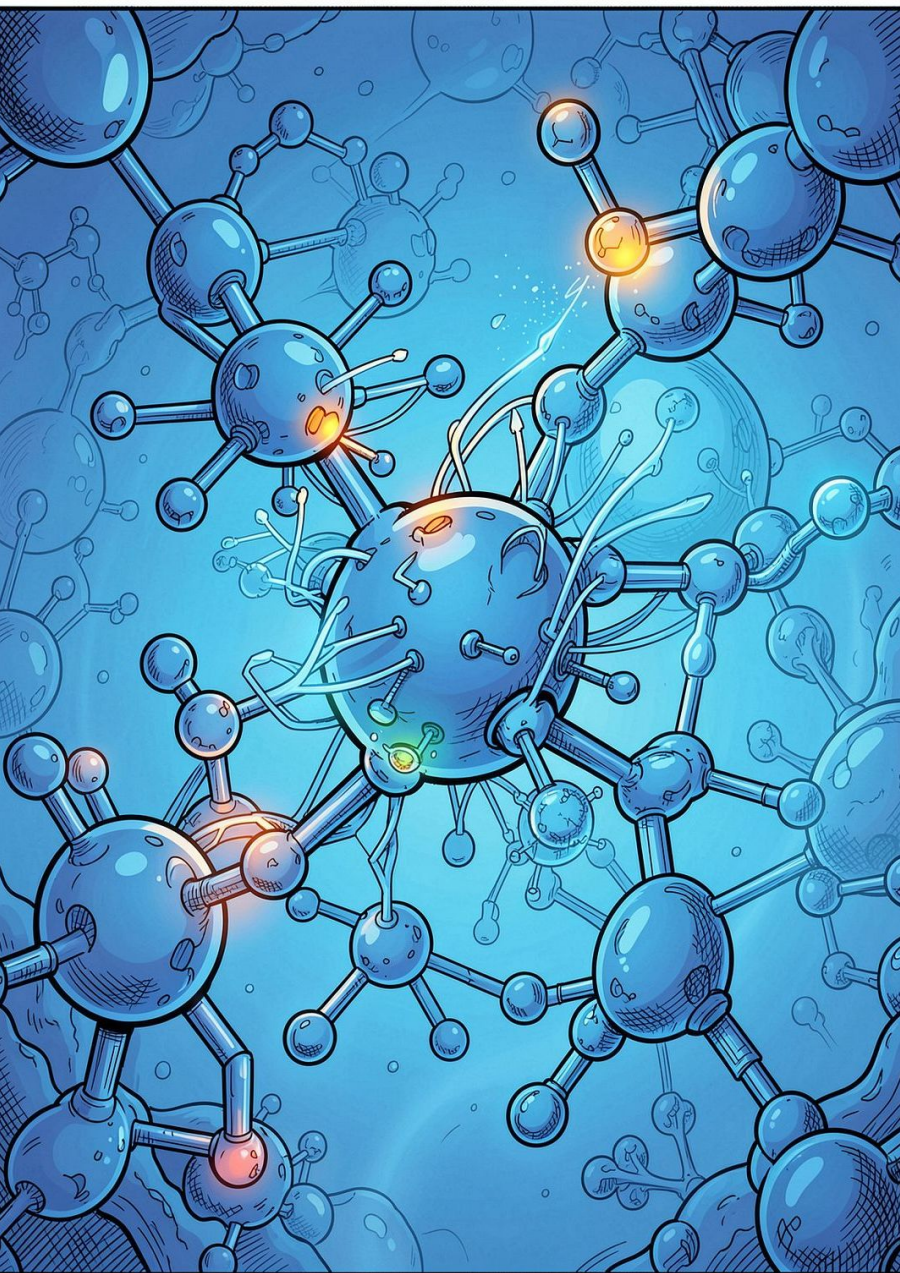
Белгілі толқын ұзындығындағы жұтылатын сәуле мөлшері — концентрация, ϵ және молекулалық қасиеттерге байланысты.

Жолақ ені

Тартқыш жолақтың ені молекуланың ортаның әсерінен, тербеліс-электрондық құрылымнан және өзара әсерлесулерден сигнал береді.

Тәжірибеде концентрацияны сандық есептеу үшін Бугер–Ламберт–Бер заңы қолданылады: $A = \epsilon c l \rightarrow c = A / (\epsilon l)$. Бұл формула спектрофотометриялық анықтаудың негізі.

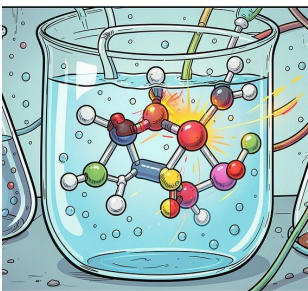




Молекулалық құрылымды зерттеу

Электрондық жұтылу спектрлері молекуладағы хромофорлар мен электрондардың делокализациясын анықтауға мүмкіндік береді. Спектрдің орын ауыстыруы мен формасын талдау арқылы электрондық күйлердің энергиясы, $\pi \rightarrow \pi^*$ немесе $n \rightarrow \pi^*$ ауысулары, конъюгация дәрежесі және молекула геометриясындағы өзгерістер туралы қорытындылар жасауға болады. Спектр «электрондық саусақ ізі» ретінде қызмет етеді — құрылымдық өзгерістер энергия деңгейлері мен λ_{max} арқылы көрінеді.

Еріткіш және молекулааралық әсерлесулер әсері



Солвотохромизм

Еріткіштің полярлығы молекуланың энергетикалық деңгейлерін өзгертіп, λ_{max} ығысуына (қызыл немесе көк ығысу) әкелуі мүмкін.



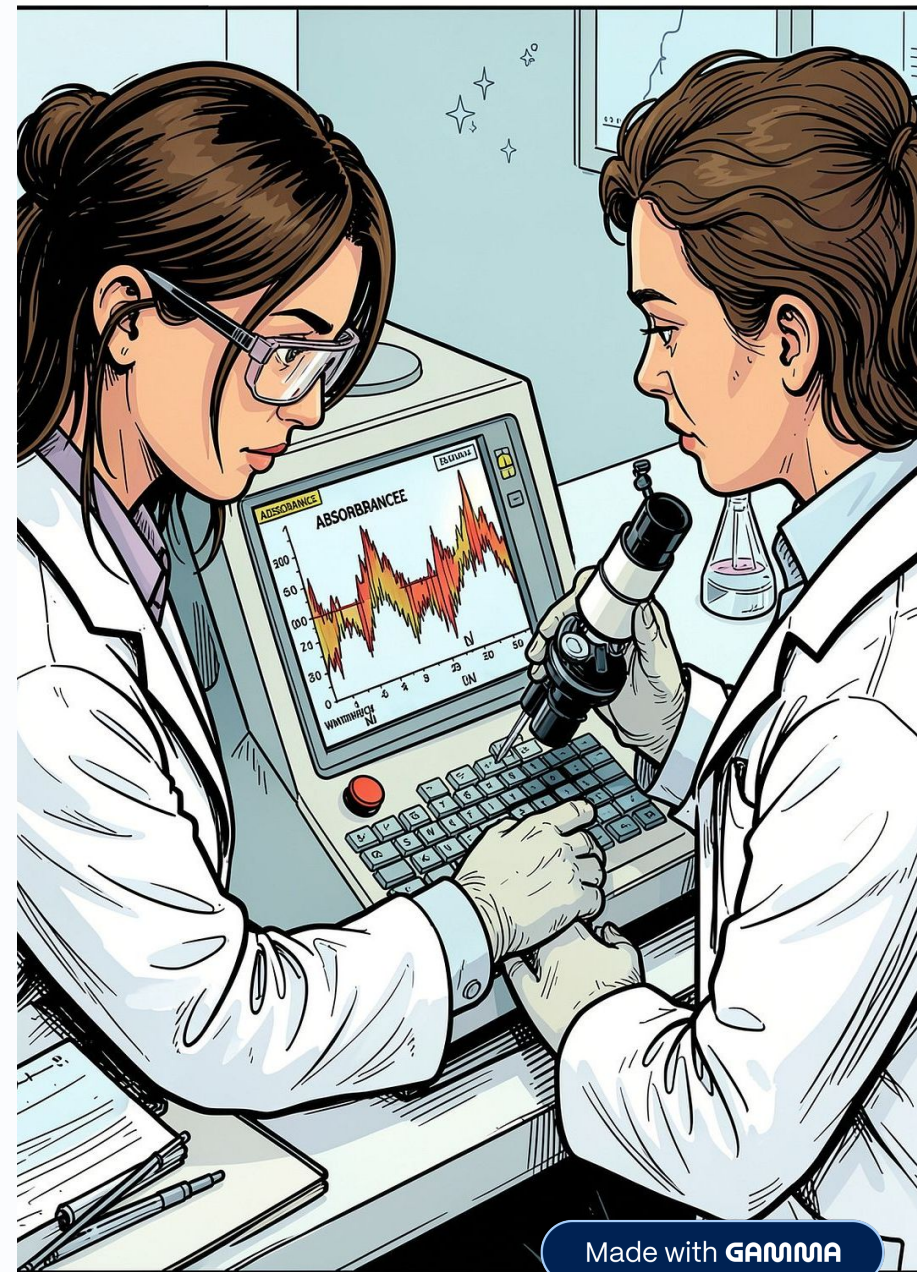
Агрегация және ассоциация

Молекулалардың ассоциациясы жаңа жұтылу жолақтарын немесе жолақтардың өзгеруін тудырады — спектр арқылы ассоциациялардың түрі мен дәрежесін анықтауға болады.

Левшин мен Салецкий зерттеулері еріткіш табиғаты мен молекулааралық әсерлесулердің спектрлік сипаттамаларға маңызды ықпалын көрсетеді: жолақ ені, формасы және интенсивтілік өзгереді, бұл құрылымдық және динамикалық ақпарат береді.

Аналитикалық қолданулар: сапалық және сандық талдау

Электрондық спектрлер аналитикалық химияда кеңінен қолданылады. Сапалық түрде λ_{max} және спектр пішіні арқылы заттың құрамын және хромофорларды анықтайды. Сандық талдауда $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ формуласы арқылы концентрация есептеледі: $c = A/(\epsilon \cdot l)$ — егер ϵ және l белгілі болса. Қолдану салалары: химиялық талдау, биологиялық зерттеулер, фармацевтика, материалтану және өндірістік бақылау — ерітіндінің концентрациясын тез әрі дәл анықтауға мүмкіндік береді.





Жұтылу және люминесценцияның өзара байланысы

Жұтылу кезінде молекула S_0 күйінен жоғары қозған S_n күйіне ауысады; кейін тез тербелмелі релаксация нәтижесінде S_1 деңгейіне түседі. $S_1 \rightarrow S_0$ сәуле шығарған кезде люминесценция пайда болады. Әдетте $\lambda_{em} > \lambda_{abs}$ (Стокс ығысуы). Жұтылу спектрі қозуды сипаттайды, ал люминесценция спектрі — қозған күйден сәуле шығару қабілетін; екеуін бірге зерттеу фотофизикалық механизмдер мен қоршаған орта әсерін толық ашады.

Қорытынды және негізгі қолданулар

Негізгі қорытындылар

Электрондық жұтылу спектрі молекуланың электрондық құрылымы мен энергетикалық күйлері туралы дәл ақпарат береді әрі тәжірибеде кеңінен қолданылатын диагностикалық әдіс болып табылады.

Қолдану аялары

Химия, биология, фармацевтика, материалтану, өндірістік бақылау — концентрация анықтау, хромофорды идентификация және молекулааралық әсерлесулерді зерттеу.

Ұсыныстар

Жұтылу деректерін талдағанда еріткіш әсерін, жолақ енін және мүмкін люминесценцияны ескеріңіз; математикалық модельдер мен салыстырмалы зерттеулер арқылы құрылымдық интерпретацияны нығайту ұсынылады.

- ❑ Кілттік ұғымдар: λ_{max} , ϵ (молярлық жұтылу коэффициенті), Бугер–Ламберт–Бер заңы, Стокс ығысуы.

