

§ 1.2. Люминесценцияның түрлері және олардың жіктелуі

Люминесценция — табиғатта кең таралған сәуле шығару түрлерінің бірі. Ол заттың қоздыру энергиясын жұтуы және оның бөлшектерінің қалыпты күйден қозған электрондық күйге өтуі нәтижесінде пайда болады. Осылайша, люминесценция деп атомдарда, молекулаларда, иондарда және басқа да күрделі кешендерде электрондық өтулер нәтижесінде пайда болатын, яғни осы бөлшектердің қозған күйден қалыпты күйге қайтуы кезінде байқалатын сәуле шығаруды айтады [1].

Люминесценция тепе-теңдіксіз процесс болып табылады, өйткені сәуле шығарғаннан кейін молекула ұзақ уақыт бойы қозбаған күйде қала алады (алайда ол негізінен қайтадан қоздырылуы мүмкін). Яғни жалпы жағдайда сыртқы сәуле шығару өрісі мен молекуланың сәуле шығаруы арасында тепе-теңдік орнайды деп қарастырылмайды.

Нақты жағдайларда бір-біріне тәуелсіз жарық шығаратын көптеген молекулалардың бір мезгілде сәуле шығаруы байқалады. Соның нәтижесінде когерентсіз сәуле шығару пайда болады. Бұл жағдайда жұтылған энергия заттың өзіндік сәуле шығаруына түрленеді. Осы қасиет люминесценцияны жарықтың шашырауы мен шағылуы құбылыстарынан ажыратады.

Люминесценциялау қабілетіне ие органикалық және бейорганикалық заттардың алуан түрлі көптеген түрлері бар. Олардың қасиеттері бір-бірінен едәуір ерекшеленуі мүмкін. Бұл айырмашылықтар люминесценция құбылыстарын жіктеу қажеттілігін туғызады.

Мұндай жіктеудің алғашқы әрекетінде сәуле шығару процесінің ұзақтығы негізге алынды [2]. Осы жіктеу нәтижесінде люминесценцияның белгілі барлық түрлері флуоресценция және фосфоресценция деп аталатын екі үлкен класқа бөлінді.

Флуоресценция деп қоздыру тоқтатылғаннан кейін лезде ($\approx 10^{-9}$ с) өшетін сәуле шығаруды түсінді; ал фосфоресценция деп қоздыру тоқтатылғаннан кейін белгілі бір уақыт аралығында ($>10^{-6}$ с) жалғасатын сәуле шығаруды есептеді. Мұндай жіктеу таза сапалық сипатқа ие болды және сәуле шығарудың осы екі түрінің арасында нақты шекара белгілеуге мүмкіндік бермеді.

Екінші жіктеу түрінің негізіне люминесценцияны қоздырудың әртүрлі тәсілдері алынды. Затты жарық кванттарымен қоздырған кезде пайда болатын сәуле шығару фотолюминесценция деп аталды [3]. Қазіргі уақытта фотолюминесценцияның ерекше түрі — газ күйінде болатын атомдардың жарықпен қоздырылуына сәйкес келетін атомдық флуоресценция жеке қарастырылады [4].

Катодтық сәулелердің әсерінен пайда болатын сәуле шығару катодолюминесценция деп аталды [5]. Сәуле шығару рентген сәулелерімен қоздырылған жағдайда рентгенолюминесценция пайда болады [6]. Радиолюминесценция радиоактивті ыдырау өнімдері мен ғарыш сәулелері тәрізді жылдам бөлшектермен қоздырылады. Электр өрісінің әсерінен туындайтын сәуле шығару электролюминесценция деп аталады [7].

Люминесценцияның басқа да түрлері бар [2]. Солардың бірі — хемилюминесценция. Бұл жағдайда қоздыру энергиясының көзі химиялық реакцияның энергиясы болып табылады. Оның бір түрі ретінде тірі организмдерде ерекше заттар тотыққан кезде пайда болатын биолюминесценцияны қарастыруға болады. Соңғы уақытта электрохемилюминесценция кеңінен дамыды [8].

С.И. Вавилов ұсынған үшінші жіктеудің негізіне люминесценция процесінің кинетикасы алынған [9]. Осы жіктеу бойынша сәуле шығару резонанстық, өздігінен жүретін, мәжбүрленген және рекомбинациялық болып бөлінеді.

Резонанстық флуоресценция деп қоздырушы жарықтың жұтылған фотондарымен энергиясы бірдей фотондардың сәуле шығару процесін айтады (2, а-сурет). Флуоресценцияның бұл түрі газдарда және кристалдарда кездеседі. Резонанстық флуоресценция атомдық флуоресценция процесінің негізін құрайды.

Өздігінен жүретін люминесценция кезінде (2, б-сурет) молекула қоздырылғаннан кейін қозбаған E_0 деңгейінен жоғары орналасқан қозған E_1 электрондық деңгейіне өтеді. Осы деңгейден молекула өзіне берілген энергияның артық бөлігін сәуле шығармай жоғалтып, төменірек орналасқан қозған E_2 деңгейіне өтеді.

Бастапқы E_0 деңгейіне қайта оралу люминесценция квантының шығарылуымен жүреді. Шығарылатын кванттың энергиясы жұтылған кванттың энергиясынан төмен болады.

Өздігінен жүретін люминесценция күрделі молекулалардың булары мен ерітінділерінде, молекулалық кристалдарда, сондай-ақ қатты денелердегі қоспалық орталықтарда байқалады. Резонанстық және өздігінен жүретін люминесценция кезінде молекуланың қозған күйден қалыпты күйге қайту ықтималдығы оның ішкі қасиеттерімен анықталады және температураға тәуелді болмайды.

Мәжбүрленген люминесценция анағұрлым күрделі жолмен жүреді (2, в-сурет). Бұл сұлбада E_0 , E_1 және E_2 деңгейлерінен басқа M метатұрақты деңгейі бар. Оның E_0 деңгейіне тікелей өтуіне тыйым салынған.

Молекула қоздырылған кезде E_0 деңгейінен E_1 деңгейіне өтеді. Одан кейін сәуле шығармай E_2 деңгейіне, содан соң M деңгейіне ауысуы мүмкін. Молекула M метатұрақты деңгейінде ішкі тербелістік энергиясының немесе сырттан берілген жылу энергиясының есебінен жеткілікті ұзақ уақыт болады. Одан кейін ол қайтадан E_2 деңгейіне өтеді. Осы деңгейден молекула люминесценция квантын шығарып, өздігінен E_0 деңгейіне қайтып келе алады.

Айтылғандардан бұл жағдайда сәуле шығару ұзақтығының өздігінен жүретін люминесценциядан айырмашылығы — оның температураға едәуір тәуелді екені көрінеді.

Люминесценцияның бұл түрі төмен температурадағы немесе қатаң ортаға орналастырылған күрделі органикалық молекулаларға тән. Өздігінен және мәжбүрленген сәуле шығару көбінесе молекулалық жүйелерде кездеседі. Сондықтан сәуле шығарудың бұл түрлері молекулалық люминесценция деген ортақ ұғыммен жиі біріктіріледі.

Рекомбинациялық люминесценция анағұрлым күрделі сипатқа ие. Бұл жағдайда ол қоздыру кезінде бір-бірінен бөлініп кеткен зарядтары қарама-қарсы екі сәуле шығару орталығының қайта қосылуы кезінде пайда болады. Бұрын оларды ажыратуға жұмсалған энергия қайта қосылу кезінде бөлініп, сәуле шығару орталығын қозған күйге ауыстырады. Орталық қалыпты күйге өткен кезде өздігінен немесе мәжбүрленген сәуле шығару пайда болады.

Рекомбинациялық люминесценция әртүрлі газдарда байқалады. Мұнда радикалдардың немесе иондардың рекомбинациясы нәтижесінде олардың қозған молекулалары түзіледі. Алайда рекомбинациялық сәуле шығару көбінесе люминофорларды —

кристаллофосфорлар деп аталатын күрделі бейорганикалық кристалдарды зерттеу кезінде кездеседі.

§ 1.3. Электрондық өтулер және олардың қарқындылығы

Өту моменттері. Жарықтың жұтылуы

Жарық толқыны электрлік **E** және магниттік **H** векторларымен сипатталады. Электромагниттік өрісте қозғалатын электронға электр өрісі тарапынан **eE** шамасына тең Лоренц күші әсер етеді, мұндағы **e** — электрон заряды.

Магнит өрісі тарапынан электронға әсер ететін күш:

$$(e/c)[\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}]$$

шамасына тең, мұндағы **v** — электрон жылдамдығының векторы.

v $\ll$ **c** болғандықтан, магнит өрісінің электронға әсері аз. Сондықтан жарықтың жұтылуы іс жүзінде электр өрісінің молекула электрондарымен өзара әрекеттесуінің нәтижесінде жүзеге асады.

Бірінші жуықтауда жарық толқыны электр өрісінің электронға әсерін **E** электрлік векторының молекуланың **μ** дипольдік моментімен өзара әрекеттесуі ретінде қарастыруға болады [10].

Молекуланың дипольдік моменті оның зарядтарының арасындағы орташа **r** қашықтығына көбейтілген заряд шамасына тең:

$$\mu = e \sum \mathbf{r}_i. \quad (1.3.1)$$

Молекуланың энергетикалық деңгейлері арасындағы өту ықтималдығын анықтау үшін Шредингер теңдеуі шешіледі:

$$\mathbf{i}(\hbar/2\pi)(\partial\psi/\partial t) = \mathbf{H}_0\psi - (E\mu)\psi. \quad (1.3.2)$$

Мұндағы **ψ** — молекуланың меншікті функциясы; **H₀** — молекулалық жүйенің жарық квантымен өзара әрекеттескенге дейінгі энергиясын сипаттайтын статикалық Гамильтон операторы.

(1.3.2) теңдеуінің шешімін мына түрде жазуға болады:

$$\psi(t) = \sum_j \mathbf{b}_j(t) \psi_j \exp[-(2\pi i/\hbar)E_j t]. \quad (1.3.3)$$

Мұндағы **j** — деңгей нөмірі; **E_j** — осы деңгейдің энергиясы.

b_j(t) шамасының физикалық мағынасы мынадай: **|b_j(Δt)|²** — молекуланың **Δt** уақыт аралығы өткеннен кейін **E₁** күйінен **E₂** күйіне өту ықтималдығы. Бұл жағдайда:

$$|\mathbf{b}_j(\Delta t)|^2 = (\pi^2/\hbar^2)E_0^2|\mu_{12}|^2\Delta t. \quad (1.3.4)$$

Мұндағы E_0 — жиілігі $(E_2 - E_1)/h$ болатын түскен толқынның электр өрісі векторының амплитудасы; $\mathbf{l}$ — электр өрісінің бағытын сипаттайтын бірлік вектор. Егер $\mathbf{l}$ бағыты μ_{12} -ге перпендикуляр болса, жұтылу болмайды; μ_{12} — $E_1 \rightarrow E_2$ өтуінің дипольдік моменті.

ψ_1 күйіндегі молекула мына екі шарт орындалған кезде ν жиілікті жарықты жұта алады:

1. ψ_2 күйі бар және ол үшін:

$$E_2 - E_1 = h\nu;$$

2. Өтудің дипольдік моменті:

$$\mu_{12} = \langle \psi_1 | \mu | \psi_2 \rangle$$

нөлге тең болмауы керек, яғни молекула зарядының ығысуы орын алуы тиіс.

Дипольдері ретсіз орналасқан заттарды қарастырайық. Бұл жағдайда E және μ векторлары арасындағы бұрыштың барлық мүмкін мәндері бойынша орташа алу осы бұрыш косинусы квадратының орташа мәнін береді, ол $1/3$ -ке тең.

Егер u сәулелік энергияның көлемдік тығыздығы болса және ол E_0 шамасымен:

$$E_0^2 = u/\nu$$

катынасы арқылы байланысса, мұндағы ν — ортадағы жарық жылдамдығы, онда вакуумдегі $|b_{12}(\Delta t)|^2$ өту ықтималдығын былай жазуға болады:

$$|b_{12}(\Delta t)|^2 = (8\pi^3/3h^2)|\mu_{12}|^2 u = B_{12}u, \quad (1.3.5)$$

мұндағы B_{12} — жұтылуға арналған Эйнштейннің екінші коэффициенті.

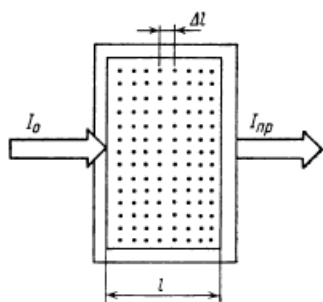
(1.3.5) формуласынан өту ықтималдығы дипольдік момент матрицалық элементінің квадратына тәуелді екені көрінеді:

$$|\mu_{12}|^2 = e^2 |r_{12}|^2.$$

$|b_j(\Delta t)|^2$ шамасын $h\nu_{12}$ энергиясына көбейтсек, бір молекуланың 1 секунд ішінде жұтатын энергиясын аламыз. Сонда жұтылу қарқындылығын I_{Π} былай жазуға болады:

$$I_{\Pi} = u(N_1 - N_2)B_{12}h\nu_{12}, \quad (1.3.6)$$

мұндағы $(N_1 - N_2)$ — көлем бірлігіндегі бастапқы ψ_1 және соңғы ψ_2 күйлеріндегі молекулалар сандарының айырмасы.



3-сурет. Зат қабатындағы жарықтың жұтылуы.

Жарықтың жұтылу қарқындылығы эксперимент арқылы өлшенетін Бугер–Ламберт–Бер заңымен байланысты. Бұл заңды мына түрде тұжырымдауға болады.

Ішінде зерттелетін зат орналасқан ұзындығы l тікбұрышты кюветаға қарқындылығы I_0 болатын параллель жарық шоғы түссін (3-сурет). Кювета қабырғаларындағы жарықтың шағылуын өлшеу кезінде өтеуге болатындықтан, оны жоқ деп есептейміз. Сонымен қатар жарықтың шашырауы елеусіз деп ұйғарамыз. Онда:

$$I_0 = I_n + I_{пр}, \quad (1.3.7)$$

мұндағы I_n — жұтылған жарық қарқындылығы; $I_{пр}$ — кюветадан өткен жарық шоғының қарқындылығы.

Кюветаның ішінен қалыңдығы Δl болатын жұқа қабатты бөліп алайық. Осы қабатта жұтылатын жарық қарқындылығы dI_n түскен жарық қарқындылығының I_0 , қабат қалыңдығының Δl және қабаттағы молекулалардың толық тиімді жұтылу қимасының көбейтіндісіне тең.

Көлденең қимасының ауданы 1 см^2 болатын қабат үшін:

$$dI_n = I_0 k C \Delta l, \quad (1.3.8)$$

мұндағы C — молекулалардың концентрациясы, яғни 1 см^3 көлемдегі молекулалар саны; k — бір молекуланың см^2 -пен өлшенетін тиімді жұтылу қимасы.

(1.3.8) өрнегін 0-ден I -ге дейін интегралдау арқылы Бугер–Ламберт–Бер заңын аламыз:

$$I_{пр}/I_0 = \exp(-kCl), \quad (1.3.9)$$

немесе:

$$\lg(I_0/I_{пр}) = \alpha Cl. \quad (1.3.10)$$

Монохроматтық сәуле шығару жиілігіне тәуелді α шамасы заттың концентрация бірлігіне келетін ондық жұтылу көрсеткіші деп аталады. Егер концентрация литрдегі мольмен, ал қабаттың қалыңдығы сантиметрмен өрнектелсе, онда α жұтылу коэффициенті немесе экстинкция коэффициенті деп аталып, ϵ әрпімен белгіленеді.

k және ϵ шамалары арасында мынадай қатынас орындалады:

$$k = 2300\varepsilon/N, \quad (1.3.11)$$

мұндағы $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — Авогадро саны.

Молекулалардың жарық шығаруы

Жоғарыда келтірілген электромагниттік өрістің әсерінен болатын дипольдік өтулердің ықтималдықтары жарықтың жұтылуы үшін алынған. Алайда өрнектерді қорытып шығару кезінде бұл жағдай еш жерде арнайы ескерілмеді. Сондықтан есептеу нәтижелері төменгі қозбаған күйден сыртқы электромагниттік өрістің әсерінен жоғары қозған күйге өтумен байланысты процестер үшін де, яғни мәжбүрленген сәуле шығару процестері үшін де дұрыс болады.

Бұл жағдайда мәжбүрленген $2 \rightarrow 1$ өтуінің ықтималдығын былай жазуға болады:

$$|b_{21}(\Delta t)|^2 = (8\pi^3/3h^2)|\mu_{21}|^2 u = B_{21}u, \quad (1.3.12)$$

мұндағы B_{21} — өту ықтималдығы мен сәуле шығару тығыздығы арасындағы пропорционалдық коэффициенті. Ол мәжбүрленген сәуле шығаруға арналған Эйнштейн коэффициенті деп аталады.

Индукцияланған өтулерге арналған B_{12} және B_{21} Эйнштейн коэффициенттері арасында мынадай қатынас орындалады:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}, \quad (1.3.13)$$

мұндағы g_1 және g_2 — сәйкесінше 1 және 2 деңгейлердің еселік азғындалу дәрежелері, яғни статистикалық салмақтары.

Эксперименттік деректерден мәжбүрленген сәуле шығарудан басқа өздігінен жүретін немесе спонтанды сәуле шығару да болатыны анықталған. Сондықтан жалпы жағдайда сәуле шығару ықтималдығы:

$$|b_{21}(\Delta t)|^2 = A_{21}t + B_{21}u \quad (1.3.14)$$

шамасына тең.

Мұндағы A_{21} — жиілігі ν_{21} болатын спонтанды сәуле шығаруға арналған Эйнштейн коэффициенті:

$$A_{21} = (64\pi^4/3hc^3)\nu_{21}^3|\mu_{12}|^2. \quad (1.3.15)$$

Спонтанды сәуле шығару бөлшектің жоғарғы күйден төменгі күйге өздігінен өтуі нәтижесінде пайда болады. Төменгі күйден жоғарғы күйге қарай өздігінен жүретін өтулер болмайды.

Қозған 2 күйінен қозбаған 1 күйіне өту кезіндегі сәуле шығару қарқындылығы:

$$I_{\text{исп}} = N_2 h \nu_{21} (A_{21} + u B_{21}). \quad (1.3.16)$$

Қалыпты жағдайларда спонтанды сәуле шығару мәжбүрленген сәуле шығарудан толық басым болатындықтан:

$$I_{\text{исп}} = N_2 h \nu_{21} A_{21}. \quad (1.3.17)$$

Осциллятор күші

Өту ықтималдығын қарастырған кезде **осциллятор күші** ұғымы қолданылады. Ол электрондардың белгілі бір орбиталардағы дипольдік тербелістерінің дәрежелері арасындағы айырманың өлшемі болып табылады. Классикалық физикада бұл тербелістері жұтылу немесе сәуле шығару жолағының пайда болуына әкелетін электрондардың тиімді саны ретінде түсіндіріледі.

f_{12} осциллятор күшінің шамасы мына өрнекпен анықталады:

$$f_{12} = (8\pi c \bar{\nu} m / 3 h e^2) |\mu_{12}|^2, \quad (1.3.18)$$

мұндағы m және e — электронның массасы мен заряды; $\bar{\nu}$ — жарықтың жұтылуы жүретін жиілік; c — вакуумдегі жарық жылдамдығы.

Осциллятор күші мен экстинкция коэффициентінің байланысы:

$$f_{12} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu}, \quad (1.3.19)$$

өрнегімен анықталады.

Мұндағы $\int \epsilon d\bar{\nu}$ — экстинкция коэффициентінің жиілікке тәуелділік қисығы астындағы аудан.

Өту ықтималдығы және қозған күйдің өмір сүру уақыты

Молекуланың қозған күйінің сәуле шығару арқылы өмір сүру уақыты жарықтың спонтанды шығарылу процесімен байланысты және:

$$\tau = 1/A_{21} \quad (1.3.20)$$

шамасына тең.

A_{21} және f_{12} шамалары мына қатынаспен байланысқан:

$$A_{21} = (2/3) f_{12} \bar{\nu}_{21}^2 (g_1/g_2), \quad (1.3.21)$$

мұндағы g_1 және g_2 — сәйкес деңгейлердің азғындалу дәрежелері.

Сәуле шығару арқылы өмір сүру уақыты τ мен экстинкция коэффициенті Боуэн–Уокс формуласы арқылы байланысады:

$$1/\tau = 2900 n^2 (\bar{\nu}_{\text{погл}}^{\text{max}})^2 \int \epsilon d\bar{\nu}, \quad (1.3.22)$$

мұндағы $\bar{\nu}_{\text{жұт}}^{\text{max}}$ — жұтылу жолағы максимумының жиілігі; n — ортаның сыну көрсеткіші.

Молекулалық орбитальдар

Көпатомды молекулалардағы электрондық өтулердің табиғаты олардың электрондық құрылысымен тығыз байланысты. Берік байланысқан ішкі қабаттарға жататын электрондарды қоздыру үшін рентген сәулелерінің фотондарына сәйкес келетін өте үлкен энергия қажет. Сондықтан бұл электрондар спектрдің көрінетін және ультракүлгін аймақтарында жарықтың жұтылуына қатыспайды.

Атомдардың сыртқы электрондық қабатындағы анағұрлым қозғалғыш, **валенттік электрондар** деп аталатын электрондар қозған күйге әлдеқайда жеңіл өтеді. Бұл жағдайда қоздыру энергиясының шамасы валенттік электрондар қатысатын электрондық өтулердің сипатымен анықталады.

Молекуладағы әрбір электрон өзін нүктелік заряд ретінде емес, жалпы теріс заряды біркелкі таралмаған және электронның **e** зарядына тең электрондық бұлт ретінде көрсететіні белгілі.

Кванттық механика тұрғысынан ψ^2 меншікті функциясының квадраты кеңістіктің белгілі бір бөлігінде электронның орналасу ықтималдығының тығыздығын, яғни электрондық тығыздықтың таралуын көрсетеді. Толқындық функция электронның бүкіл кеңістікте орналасу ықтималдығы бірге тең болатындай етіп нормаланады.

Бір электронды толқындық функциялар **орбитальдар** деп аталады. Атомдағы электрон төрт кванттық санмен сипатталады. Бас кванттық саны **n** бірдей электрондар бір қабатты, ал **n** және **l** мәндері бірдей электрондар бір қабықшаны алады, мұндағы **l** — орбиталық немесе азимуттық кванттық сан.

Қабаттарды **K, L, M, ...** әріптерімен белгілеу қабылданған. Оларға сәйкесінше:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

мәндері сәйкес келеді.

Қабықшалар **s, p, d, f** индекстерімен белгіленеді. Оларға азимуттық кванттық санның:

$$l = 0, 1, 2, 3$$

мәндері сәйкес келеді.

Есептеулер **s-электрондар** орбитальдарының сфералық симметриялы пішінге ие екенін көрсетеді (4, а-сурет). **p-электрондардың** орбитальдары пішіні бойынша гантельге ұқсайды (4, б-сурет), ал **d-электрондар** үшін кеңістіктегі анағұрлым күрделі таралулар байқалады. 4, в-суретте осындай таралулардың үш түрі көрсетілген.

Атомдық және молекулалық орбитальдар ажыратылады. Әдетте бір электронды молекулалық орбитальдар бір электронды атомдық орбитальдардың сызықтық комбинациясы түрінде беріледі.

Молекулалық орбитальдың энергиясы жеке орналасқан атомдардың сәйкес энергетикалық деңгейлерінен төмен болады. Мұндай орбиталь **байланыстырушы орбиталь**, ал оның түзілуіне қатысатын электрондар **байланыстырушы электрондар** деп аталады.

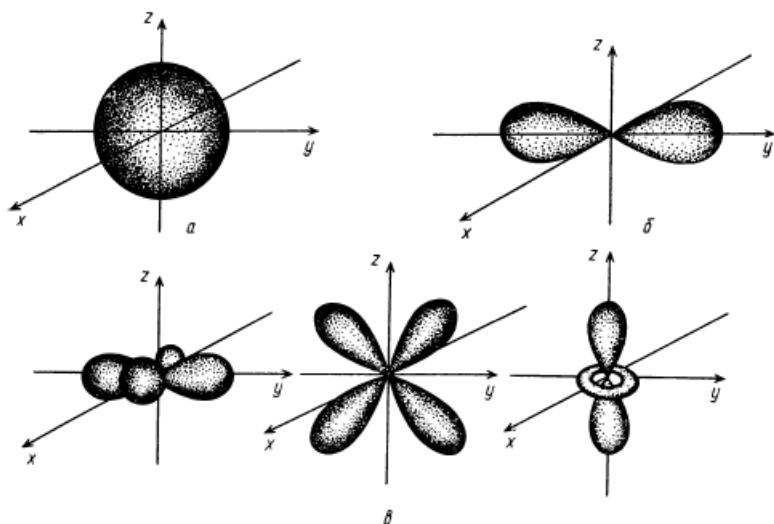
5-суретте атомдар арасындағы қашықтыққа байланысты атомдық орбитальдар арасындағы байланыс энергиясының өзгеруі көрсетілген. Төменгі қисық

байланыстырушы молекулалық орбитальды сипаттайды. Бұл қисықта R_0 қашықтықта минимумның болуы атомдар одан әрі жақындаған кезде ядролардың тебілу күштерінің басым бола бастауымен түсіндіріледі.

Нақты молекулалық жүйелерде $E(RAB)$ тәуелділігінің ең төменгі нүктесіне жетілмейді. Жеке атомдық орбитальдардың энергетикалық деңгейі мен молекуланың нөлдік деңгейі арасындағы Ед айырмасы (5-сурет) оның **байланыс энергиясы** немесе **диссоциация энергиясы** деп аталады.

Егер молекулалық орбитальдың энергиясы жеке орналасқан атомдардың сәйкес деңгейлерінің энергиясынан жоғары болса, онда мұндай орбиталь және онда орналасқан электрондар **қопсытушы** деп аталады.

Бұл жағдайда ядролар жақындаған сайын энергияның қашықтыққа тәуелділік қисығы монотонды түрде өседі (5-сурет). Қопсытушы орбитальдың электрондармен толтырылуы химиялық байланыстың әлсіреуіне және молекуланың оны құрайтын атомдарға ыдырауына әкеледі.



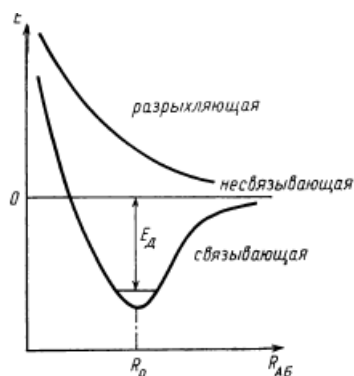
4-сурет. Сутегі атомының **s (а), p (б) және d (в)** күйлеріне арналған орбиталь модельдері.

Егер молекулалық орбитальдың энергиясы жеке орналасқан атомдардың сәйкес орбитальдарының энергиясына тең болса (5-сурет), онда ол **байланыстырмайтын орбиталь** деп аталып, **n** әрпімен белгіленеді.

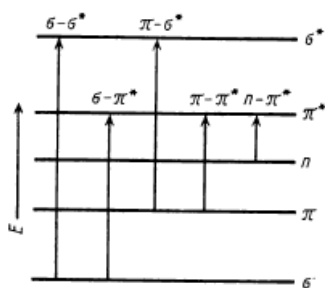
Бұл жағдайда химиялық байланыстардың түзілуіне қатыспайтын валенттік электрондар бөлінбеген электрон жұптары болып табылады және **n-электрондар** деп аталады. **n-электрондардың** жұтылу жолақтарының қарқындылығы төмен болады. Олар алыс және жақын ультракүлгін аймақтарда, сондай-ақ спектрдің көрінетін бөлігінде орналасуы мүмкін.

Қарапайым дара байланысты екі жұптасқан электрон қатысатын **σ -электрондар** түзеді. Бұл байланыс **σ -байланыс** деп аталады. Олар атомдардың центрлерін қосатын түзуге қатысты симметриялы, созылған біртұтас электрондық бұлт түзеді. Зарядтың басым бөлігі атомдар арасындағы кеңістікте шоғырланады.

σ -электрондар бір-бірімен берік байланысқан және спектрдің көрінетін әрі жақын ультракүлгін аймақтарындағы жарықтың жұтылуына қатыспайды. Олардың жұтылу жолақтары алыс және вакуумдық ультракүлгін аймақтарда орналасқан.



5-сурет. Атомдар арасындағы қашықтыққа байланысты байланыс энергиясының тәуелділігі.



6-сурет. Молекуланың энергетикалық деңгейлерінің орналасу сұлбасы және электрондық өтулердің түрлері.

Атомдар арасында екінші байланыс — **π -байланыс** пайда болған кезде екі ядро өрісінде тағы екі электрон, яғни **π -электрондар** орналасады. Олардың электрондық бұлттары **σ -байланыс** сызығына, яғни молекула жазықтығына перпендикуляр түзулерге қатысты симметриялы және қимасында осы түзудің екі жағына орналасқан сегіздік пішініне ие болады.

Пайда болған біртұтас **π -электрондар бұлтының** тығыздығы да **σ -байланыс** сызығының екі жағында шоғырланады. Оның мәні **σ -байланыс** сызығынан **0,1 нм** қашықтықта ең жоғары болады және осы сызықтың деңгейінде нөлге айналады.

Кванттық-механикалық түсініктерге сәйкес электрон осы бұлттың екі бөлігінде де орналасады. Нәтижесінде **π -электрондар** үнемі молекула жазықтығынан тыс орналасады. Бұл олардың **σ -электрондармен** салыстырғанда реакциялық қабілетінің едәуір жоғары болуын анықтайды.

Қозғалғыштығы жоғары **π -электрондар** бүкіл молекулаға ортақ электрондық бұлтты оңай түзеді және оның оптикалық қасиеттерін едәуір дәрежеде анықтайды. **π -электрондармен** байланысты жұтылу жолақтары **σ -жолақтармен** салыстырғанда ұзын толқындар жағына айтарлықтай ығысқан және жақын ультракүлгін, тіпті спектрдің көрінетін аймағында орналасады.

Электрондардың байланыстырмайтын **п-орбитальдардан** байланыстырушы **σ-** және **π-орбитальдарға** өтуі энергияның бөлінуімен қатар жүреді. Сондықтан **σ-** және **π-орбитальдардың** энергетикалық деңгейлері **п-орбитальдардың** деңгейлерінен төмен орналасады.

Бұл орбитальдар энергия деңгейлері бойынша мынадай ретпен орналасады:

$$\sigma < \pi < n$$

(6-сурет).

Әдетте негізгі күйде барлық байланыстырушы және байланыстырмайтын орбитальдар толтырылған болады. Қозған күйге өту сәйкес электрондардың энергетикалық деңгейлері жоғары бос орбитальдарға, яғни қопсытушы орбитальдарға ауысуын білдіреді.

Энергия деңгейі бойынша бұл орбитальдар байланыстырмайтын **п-орбитальдардан** жоғары орналасады. Сонымен бірге әрбір байланыстырушы **σ-** және **π-орбитальға** сәйкесінше қопсытушы **σ*** және **π*** орбиталь сәйкес келеді.

6-суретте молекулалық орбитальдардың үш түріне сәйкес энергетикалық деңгейлердің өзара орналасу сұлбасы бір электронды жуықтауда көрсетілген. Сонымен қатар молекула энергиялары әртүрлі жарық кванттарын жұтқан кезде жүзеге асуы мүмкін электрондық өтулердің түрлері көрсетілген.

Электрондық өтулердің бірнеше түрі белгілі. Олардың ішіндегі ең маңыздылары мыналар:

1. Молекуланың негізгі күйіндегі байланыстырушы орбитальдан энергиясы жоғары қопсытушы орбитальға электронның өтуі:

σ→σ* және **π→π*** өтулері.

σ→σ* өтуіне сәйкес келетін жұтылу жолақтары вакуумдық ультракүлгін аймақта орналасады. Ал **π→π*** өтулеріне жататын жолақтар ұзын толқындар жағына ығысқан және жақын ультракүлгін аймақта орналасады.

2. Молекуланың негізгі күйіндегі байланыстырмайтын орбитальдан энергиясы жоғары қопсытушы орбитальға электронның өтуі:

n→σ* және **n→π*** өтулері.

n→σ* өтуіне сәйкес келетін жұтылу жолақтары, әдетте, алыс және жақын ультракүлгін аймақтарда орналасады. **n→π*** өтулеріне байланысты жолақтар ұзын толқындар жағына ығысқан және жақын ультракүлгін аймақта немесе спектрдің көрінетін бөлігінде орналасады.