

## § 5.1. Еріткіштің органикалық заттардың электрондық спектрлеріне әсері

Заттарды әртүрлі еріткіштерге енгізген кезде олардың жұтылу және люминесценция электрондық спектрлерінің газ фазасындағы сол заттардың спектрлерімен салыстырғанда айтарлықтай өзгертіні жиі байқалады. Бұл кезде жұтылу мен сәуле шығару жолақтарының абсолюттік шамалары да, олардың спектрдің толқын ұзындықтары шкаласы бойындағы ығысуы да өзгереді [1]. Мұның себебі — зерттелетін молекуланың бұл жағдайда жарық толқыны өрісінің әсерінде ғана емес, сонымен қатар молекулааралық күштердің өрісінде де болуы. Бұл өрістің сипаты қоршаған ортаның табиғатына байланысты. Ерітіндідегі молекулалардың спектрлік сипаттамаларының өзгеруі осы молекулааралық әрекеттесулердің шамасына айтарлықтай тәуелді.

Ерітінділердегі молекулааралық әрекеттесулерді олардың ортақ сипатын ескере отырып, әмбебап және спецификалық әрекеттесулерге бөлу қабылданған. Әмбебап әрекеттесулер еріткіш молекулаларының бүкіл жиынтығының еріген зат молекулаларына ұжымдық әсерімен байланысты. Бұл әрекеттесу ортаның макроскопиялық сипаттамаларымен: диэлектрлік өтімділікпен, дипольдік моментпен және сыну көрсеткішімен анықталады. Спецификалық әрекеттесулер зерттелетін молекуланың бір немесе бірнеше көршілес еріткіш молекуласымен өзара әсерлесуі нәтижесінде пайда болады. Оларға, атап айтқанда, сутектік байланыстардың және заряд тасымалданатын кешендердің түзілуі жатады.

### Әмбебап әрекеттесулер

Әмбебап, яғни ұжымдық әрекеттесулерге әдетте ван-дер-Ваальс күштері жатады. Олардың жалпы сипаты бар және барлық ерітінділерде кездеседі. Молекулалар арасындағы әрекеттесуді сипаттау үшін осы әрекеттесулердің  $F(y)$  күшін немесе  $\phi(y)$  потенциалын білу қажет:

$$F(y) = -d\phi(y)/dy, \quad \phi(y) = \int F(y)dy, \quad (5.1.1)$$

мұндағы  $y$  — әрекеттесетін молекулалардың арасындағы қашықтық.

Екі молекуланың әрекеттесу потенциалын молекулааралық күштердің әртүрлі табиғатын ескеретін қосылғыштардың қосындысы түрінде көрсетуге болады. Әмбебап ван-дер-Ваальс әрекеттесулерінің потенциалын былай жазуға болады:

$$\phi_{\text{эмб}} = \phi_{\text{ор}} + \phi_{\text{инд}} + \phi_{\text{дисп}}, \quad (5.1.2)$$

мұндағы  $\phi_{\text{ор}}$ ,  $\phi_{\text{инд}}$  және  $\phi_{\text{дисп}}$  — тиісінше бағдарлық, индукциялық және дисперсиялық әрекеттесулердің потенциалдары.

Еріген заттың молекулалары мен тұрақты дипольдік моменттері  $\mu_1$  және  $\mu_2$  болатын еріткіш молекулалары арасындағы диполь-дипольдік әрекеттесу олардың өзара орналасуын әрекеттесу энергиясы минимал болатындай етіп бағдарлайды. Мұндай диполь-дипольдік әрекеттесулер бағдарлық әрекеттесулер деп аталады. Бағдарлық әрекеттесулердің потенциалы Кеезом формуласымен анықталады [2]:

$$\phi_{\text{ор}}(y) = -(2/3) \cdot \mu_1^2 \mu_2^2 / (kTy^6), \quad (5.1.3)$$

мұндағы  $y$  — әрекеттесетін молекулалардың арасындағы қашықтық.

Диполь-дипольдік әрекеттесуден басқа жоғары ретті моменттердің өзара әсерлесуі де болуы мүмкін. Сонымен қатар ерітіндіде молекулааралық әрекеттесулердің мынадай түрлері кездеседі:

1. Тұрақты дипольдік моменті бар еріген зат молекулалары мен еріткіш молекулаларында индукцияланған дипольдік моменттердің арасындағы әрекеттесу. Мұндай жағдай еріген зат полярлы, ал еріткіш полярсыз болғанда орын алады.
2. Тұрақты дипольдік моменті бар еріткіш молекулалары мен еріген зат молекулаларында индукцияланған дипольдік моменттердің арасындағы әрекеттесу. Мұндай жағдай еріткіш полярлы, ал еріген зат полярсыз болғанда орын алады.
3. Еріген зат молекуласының ауысу дипольдік моменті мен еріткіш молекуласының индукцияланған дипольдік моментінің арасындағы әрекеттесу. Бұл жағдай еріген зат пен еріткіш молекулаларында тұрақты дипольдік момент болмаған кезде байқалады.

Осы үш әрекеттесу түрінің барлығы бір дипольдік моменттің болуы және екінші, индукцияланған дипольдік моменттің пайда болуымен сипатталатындықтан, олар индукциялық әрекеттесулер деп аталады. Оның потенциалы Дебай формуласымен анықталады [3]:

$$\varphi_{\text{инд}}(y) = -(\sigma_1 \mu_1^2 + \sigma_2 \mu_2^2)/y^6, \quad (5.1.4)$$

мұндағы  $\sigma_1$  және  $\sigma_2$  — әрекеттесетін молекулалардың изотропты полярланғыштықтары. Олар қоздырушы жарық толқынының әсерінен молекуланың электрондық қабықшасының ығысу қабілетін анықтайды;  $\mu_1$  және  $\mu_2$  — әрекеттесетін молекулалардың дипольдік моменттері, олардың біреуі индукцияланған дипольдік момент болып табылады.

Осы екі әрекеттесу түрінен басқа полярлы және полярсыз молекулаларға тән дисперсиялық әрекеттесулер де болады. Дисперсиялық әрекеттесулер электрондық ауысулардың еріген зат молекуласы электрондық тығыздығының таралуын өзгертуінен пайда болады. Электрондық тығыздықтың мұндай тербелістерінің нәтижесінде молекулаларда бір-бірімен әрекеттесетін дипольдер индукцияланады. Дисперсиялық әрекеттесулердің потенциалы Лондон өрнегімен анықталады [4]:

$$\varphi_{\text{дисп}}(y) = -(3/2) \cdot [E_{D1} E_{D2} / (E_{D1} + E_{D2})] \cdot \sigma_1 \sigma_2 / y^6, \quad (5.1.5)$$

мұндағы  $E_{D1}$  және  $E_{D2}$  — тиісінше еріген зат пен еріткіш молекулаларының иондану энергиялары.

Ван-дер-Ваальс әрекеттесуі әсерінен ерітіндідегі молекулалардың электрондық спектрлерінің өзгерістерін есептеу үшін олардың энергиясын білу қажет. Қазіргі уақытта ерітіндідегі әрекеттесу энергиясын дәл анықтау мүмкін емес. Сондықтан органикалық заттар ерітінділерінің электрондық спектрлерін есептеу үшін олардың құрылысы жөнінде әртүрлі модельдік түсініктер қолданылады.

Ең көп таралғаны — Онзагер моделі. Бұл модельде зат молекуласы радиусы  $r$  болатын сфералық қуыста орналасады, ал оның ортасында  $\mu$  нүктелік диполі болады деп қарастырылады. Мұндай модель үшін молекулаға әсер ететін тиімді жергілікті өріс  $E^{\wedge}_{\text{п\_тиім}}$  екі құрамдастың қосындысына тең:

$$E^{\wedge}_{\text{п\_тиім}} = E_1^{\wedge}_{\text{п}} + E_2^{\wedge}_{\text{п}}, \quad (5.1.6)$$

мұндағы  $E_1^{\text{п}}$  — еріткіш молекулаларының жиынтық дипольдік моментінің әсерінен пайда болатын орташа макроскопиялық өрістің кернеулігі;  $E_2^{\text{п}}$  — еріген зат молекуласының дипольдік моменті әсерінен қоршаған молекулалардың поляризациялануы нәтижесінде пайда болатын реактивтік өрістің кернеулігі. Бұл жағдайда молекуланың дипольдік моменті:

$$\mu = \mu_0 + \sigma E_1^{\text{п}} \text{ тиім, (5.1.7)}$$

мұндағы  $\mu_0$  — оқшауланған молекуланың дипольдік моменті.

Орташа макроскопиялық өрістің кернеулігі мына өрнекпен анықталады:

$$E_1^{\text{п}} = 3\varepsilon E^{\text{п}} / (2\varepsilon + 1), \text{ (5.1.8)}$$

мұндағы  $E^{\text{п}}$  — түсетін жарық толқыны өрісінің кернеулігі;  $\varepsilon$  — ортаның диэлектрлік өтімділігі.

Реактивтік өрістің кернеулігі:

$$E_2^{\text{п}} = 2\mu_0 \sigma / r^3, \text{ (5.1.9)}$$

мұндағы  $\sigma$  — еріткіштің полярланғыштығы.

Егер еріткіштің полярланғыштығы оның молекулаларының дипольдік моменттерінің қозғалғыштығы нәтижесінде пайда болса, онда  $\sigma$  үшін:

$$\sigma(\varepsilon) = (\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1). \text{ (5.1.10)}$$

Еріткіш полярланғыштығының бұл құрамдасы төмен жиілікті полярланғыштық деп аталады. Электрондардың қозғалғыштығы нәтижесінде пайда болатын полярланғыштық, яғни жоғары жиілікті полярланғыштық, сыну көрсеткішінің функциясы болып табылады:

$$\sigma(n) = (n^2 - 1) / (2n^2 + 1). \text{ (5.1.11)}$$

Осы құрамдастардың айырмасы:

$$\Delta\sigma = (\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1) - (n^2 - 1) / (2n^2 + 1) \text{ (5.1.12)}$$

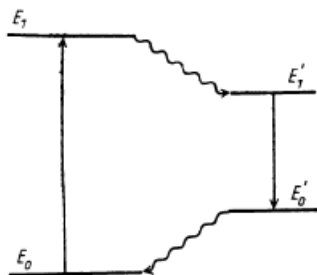
бағдарлық полярланғыштық деп аталады. Егер еріткіштің дипольдік моменті болмаса, онда  $\Delta\sigma = 0$ .

$E_2^{\text{п}}$  реактивтік өрісі:

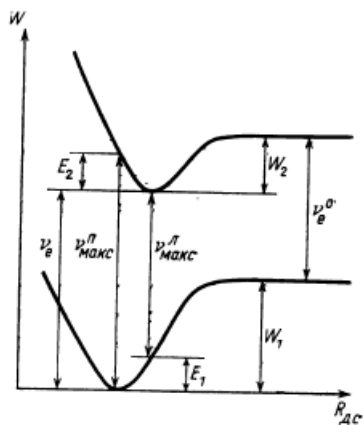
$$E_2^{\text{п}} = (2\mu / r^3) [\sigma(n) + \Delta\sigma]. \text{ (5.1.13)}$$

Сонымен, Онзагердің тиімді өрісі  $\varepsilon$  және  $n$  сияқты жалпыланған макроскопиялық параметрлермен ғана емес, сонымен қатар молекуланың микроскопиялық сипаттамалары  $\mu$  және  $\sigma$  арқылы да анықталады. Кейін Бёттчер [5] осы модельге толықтырулар енгізіп,  $r$  шамасына молекуланың тиімді радиусы мағынасын берді және оны тәжірибе арқылы анықтау әдістерін ұсынды. Қазіргі уақытта Онзагер–Бёттчер моделі «молекула–орта» жүйесінің ең жалпы физикалық моделі болып саналады.

Еріткіштің электрондық спектрлерге әсерін реактивтік өрістің негізгі және қозған күйлердегі молекулалардың  $\mu_g$  және  $\mu_e$  дипольдік моменттерімен әрекеттесу энергиясын есептеу арқылы бағалауға болады. Жұтылу және люминесценция жиіліктері электрондық энергияның мәнімен анықталатындықтан, молекулааралық күштердің әсері электрондық деңгейлердің құрылымын өзгертуі тиіс.



77-сурет. Полярлы еріткіштегі молекуланың энергетикалық деңгейлерінің төртдеңгейлі сұлбасы



78-сурет. Су тектік байланысы бар кешендердің потенциалдық қисықтары

Қоздыру және молекуланың жарық шығаруы кезінде нақты өрістерде жүретін процестер сұлбасын қарастырайық. Ол молекуланың төртдеңгейлі сұлбасы деп аталады және 77-суретте көрсетілген.

$E_0$  және  $E_1$  — оқшауланған молекуланың негізгі және қозған күйлері болсын. Еріткішпен әрекеттесу нәтижесінде молекуланың электрондық энергиясы  $E_0'$  және  $E_1'$  шамаларына өзгереді. Франк–Кондон қағидасына сәйкес электрондық ауысулар молекулалардағы ядролардың қозғалыс жылдамдығынан едәуір жоғары жылдамдықпен жүреді. Сондықтан молекула фотонды жұтқан кезде ол қоршаған ортаның әсерінен қозған күйдің тепе-теңдіксіз конфигурациясына, яғни Франк–Кондон күйіне өтеді. Бұл күйде молекуланың геометриясы мен еріткіш қабықшасының конфигурациясы негізгі күйдегідей сақталады.

Одан кейін еріткіш молекулалары қайта бағдарланып, тепе-тең қозған  $E_1'$  күйі түзіледі. Осы тепе-тең күйден жарық кванты шығарылып, нәтижесінде тепе-теңдіксіз  $E_0'$  күйі пайда болады. Кейін еріткіш қабықшасының релаксациясы нәтижесінде молекуланың тепе-тең  $E_0$  күйі қалыптасады. Осы сұлбаның негізінде ерітінділердің люминесценция және жұтылу спектрлерінің бу фазасындағы спектрлерге қатысты ығысуын анықтауға болады.

Осы түсініктерге және ерітінділердегі эмбебап ван-дер-Ваальс әрекеттесулері теориясының дамуына сүйене отырып, Н. Г. Бахшиев еріткіш пен еріген зат молекулаларының физикалық сипаттамалары арқылы жұтылу және люминесценция спектрлерінің ығысуын байланыстыруды ұсынды [1]. Люминесценция спектрінің максимумы үшін алынған өрнек:

$$\Delta\nu_{\text{л}} = [(2n^2 + 1)^2 / (hcr^3(n^2 + 2)^2)] \cdot [2\mu_e(\mu_g \cos\beta - \mu_e)(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) + (\mu_g^2 - 2\mu_g\mu_e + \mu_e^2)(n^2 - 1)/(n^2 + 2) + P(n^2 - 1)/(n^2 + 1)], \quad (5.1.14)$$

мұндағы  $\beta$  — молекуланың негізгі және қозған күйлеріндегі дипольдік моменттердің арасындағы бұрыш;  $P$  — дисперсиялық әрекеттесуді ескеретін және зерттелетін жолақ осцилляторының күшіне тәуелді параметр.

Алынған қатынас кең көлемді тәжірибелік тексеруден өтті. Көп жағдайда теория мен тәжірибе нәтижелерінің жақсы сәйкестігі байқалды. Сонымен қатар еріткіштің спектрдің жұтылу және люминесценция жолақтарының орналасуына әсер етуі (5.1.14) түріндегі тәуелділікке сәйкес келмейтін көптеген ерітінділер анықталды. Бұл ауытқулар күшті спецификалық әрекеттесулердің болуымен түсіндіріледі.

#### Спецификалық әрекеттесулер

Бұл әрекеттесулер еріген заттың бір немесе бірнеше көршілес молекуласы мен еріткіш молекулалары арасында жүреді және олардың спецификалық химиялық қасиеттеріне тәуелді болады. Спецификалық әсерлер сутектік байланыстарға, қышқыл-негіздік әрекеттесулерге немесе заряд тасымалданатын әрекеттесулерге байланысты болуы мүмкін.

Спецификалық әрекеттесулер энергиясы бірнеше кДж/моль шамасын құрайды. Бұл химиялық байланыс энергиясынан, яғни жүздеген кДж/мольден әлдеқайда аз, бірақ ван-дер-Ваальс әрекеттесу энергиясынан, яғни кДж/мольдің үлестерінен жоғары.

Спецификалық әрекеттесулерді сутектік байланыстың түзілуі мысалында қарастырайық. Сутектік байланыс  $H$  атомынан басқа әртүрлі молекулаларға жататын  $R_1DH$  және  $CR_2$  функционалдық топтарының арасында пайда болады. Бұл байланыс сұлбалық түрде былай көрсетіледі:



мұндағы сутек негізгі  $D-H$  химиялық байланысынан бөлек, квазихимиялық, яғни әлсіз  $H \cdots C$  байланысын түзеді.

Еріген зат молекуласының еріткіш молекуласымен әрекеттесуі нәтижесінде сутектік байланыстардың түзілуі олардың люминесценциялық сипаттамаларына қатты әсер етуі мүмкін. Қозған күйдегі еріген заттың  $A$  молекуласы негізгі күйдегі еріткіштің  $B$  молекуласымен немесе қозған күйдегі еріткіш молекуласымен сутектік байланыс түзе алады.

Сонымен қатар сутектік байланыс бастапқы заттардан бұрын негізгі күйде болған кешеннің қоздырылуы кезінде де түзілуі мүмкін. Жұлдызша қозған күйді білдіреді:

$$AB \rightarrow (hv) (AB)^*. \quad (5.1.16)$$

Екінші нұсқада қозған А молекуласының өмір сүру уақыты ішінде оның қозбаған В молекуласымен сутектік байланысы түзіліп, нәтижесінде қозған кешен пайда болады:

$$A \rightarrow (hv) A^*; \quad A^* + B \rightarrow (AB)^*. \quad (5.1.17)$$

Бірінші жағдайда А молекуласының В молекуласымен сутектік байланыс түзуі А затының жұтылу спектріне де, флуоресценция спектріне де әсер етеді. Екінші жағдайда сутектік байланыс А заты қоздырылғаннан кейін ғана түзілетіндіктен, қозған кешеннің түзілуі тек флуоресценция спектрінің өзгеруіне әкеледі.

Спектрлік ығысулардың сутектік байланыс энергиясымен байланысын түсіндіру үшін  $R_1D-H \cdots CR_2$  кешенінің потенциалдық қисықтарын D және C атомдарының арасындағы R қашықтықтың функциясы ретінде қарастырайық [2]. 78-суретте негізгі  $S_0$  және қозған  $S_1$  күйлерінің потенциалдық қисықтары көрсетілген. Олардың минимумдары кешеннің тепе-теңдік күйлеріне сәйкес келеді.  $R_{DC} \rightarrow \infty$  болғанда кешен энергиясы еркін жүйенің, яғни сутектік байланысы жоқ жүйенің энергиясына жақындайды.

Бұл жағдайда 0–0 ауысуының жиілігі еркін жүйеде  $\nu_e^0$ -ге тең. Қозған күйдегі сутектік байланыстың энергиясы  $W_2$ -ге, ал негізгі күйде  $W_1$ -ге тең болады. Кешеннің жарықты жұтуы Франк–Кондон қағидасына сәйкес жүреді. Жұтылудың  $\nu^{\wedge}_{ж\_макс}$  және люминесценцияның  $\nu^{\wedge}_{л\_макс}$  ең ықтимал ауысулары негізгі және қозған потенциалдық қисықтардың минимумдарынан өтеді.

78-суреттегі энергетикалық диаграммалардан қарастырылып отырған жүйенің негізгі параметрлері үшін мынадай қатынастарды жазуға болады [2]:

$$h\nu_e = h(\nu_e - \nu_e^0) = W_1 - W_2, \quad (5.1.18)$$

$$h\nu^{\wedge}_{ж\_макс} = h(\nu^{\wedge}_{ж\_макс} - \nu_e^0) = W_1 - W_2 + E_2, \quad (5.1.19)$$

$$h\nu^{\wedge}_{л\_макс} = h(\nu^{\wedge}_{л\_макс} - \nu_e^0) = W_1 - W_2 - E_1, \quad (5.1.20)$$

мұндағы  $E_1$  және  $E_2$  — тиісінше негізгі және қозған күйлердің тепе-теңдіксіз тербелмелі деңгейлерінің энергиялары. Молекула қоздыру және люминесценция процестерінің нәтижесінде осы деңгейлерге өтеді.

(5.1.18)–(5.1.20) өрнектерінен электрондық ауысу жиілігінің де, жұтылу мен люминесценция максимумдарының да ығысуы негізгі және қозған электрондық күйлердегі сутектік байланыс энергияларының айырмасына тәуелді екені көрінеді. Сондықтан бұл спектрлік ығысулар молекула деңгейлерінің табиғатына да байланысты болады.

$\pi\pi^*$ -ауысулар кезінде молекула қозған күйде негізгі күйге қарағанда берігірек сутектік байланыстар түзеді. Сондықтан еріткіштердің сутектік байланыс түзу қабілеті артқан сайын жұтылу және люминесценция спектрлерінің ұзын толқынды ығысуы жүреді. Бұл жағдайда флуоресценция спектрінің ығысу шамасы әдетте жұтылу спектрінің ығысуынан үлкен болады.

Керісінше,  $\pi\pi^*$ -күйлер қоздырылғанда молекуланың қозған күйдегі сутектік байланыстар түзу ықтималдығы негізгі күйдегіден төмен болады. Сондықтан еріткіштің сутектік

байланыс түзу қабілеті артқан кезде жұтылу спектрлері қысқа толқынды аймаққа ығысады, ал флуоресценция спектрлері еріткіш қасиеттерінің бұл өзгерістеріне сезімтал болмайды.

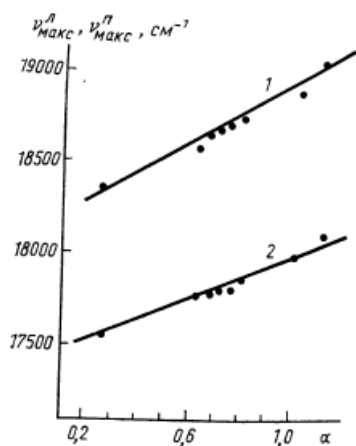
Еріткіштің еріген молекулалармен сутектік байланыс түзуге бейімділігінің олардың спектрлік-люминесценциялық сипаттамаларына әсерін бағалаудың бірнеше эмпирикалық тәсілі белгілі. Мысалы, [6] жұмысында еріткіштің еріген молекуламен сутектік байланыс түзу мүмкіндігін сипаттайтын  $\alpha$  параметрі енгізілген.

79-суретте  $\alpha$  параметрінің әртүрлі мәндеріне ие еріткіштерде ерітілген эритрозин бояғышы үшін жұтылу спектрінің  $\nu^{\text{ж}}_{\text{макс}}$  және люминесценцияның  $\nu^{\text{л}}_{\text{макс}}$  максимумдарының  $\alpha$ -ға тәуелділіктері көрсетілген [7]. Суреттен жұтылу және люминесценция спектрлері максимумдарының жиіліктері  $\alpha$  шамасына сызықтық тәуелді екені көрінеді:

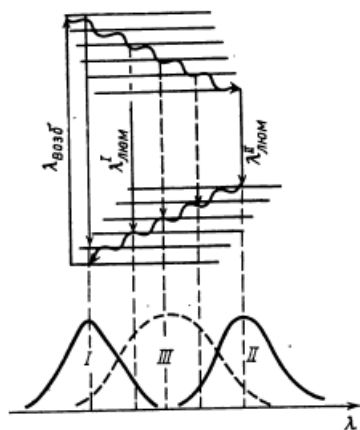
$$\nu^{\text{ж}}_{\text{макс}} = 18\,600 + 800\alpha, \quad (5.1.21)$$

$$\nu^{\text{л}}_{\text{макс}} = 17\,400 + 600\alpha. \quad (5.1.22)$$

$\nu^{\text{ж}}_{\text{макс}}(\alpha)$  тәуелділігінің тіктеу болуы сутектік байланыстар түзілген кезде эритрозин молекуласының қозған күйі негізгі күйіне қарағанда әлсізірек тұрақтанатынын көрсетеді. Демек, қоздыру кезінде бояғыш пен еріткіш молекулаларының арасында түзілетін сутектік байланыстар әлсірейді.



79-сурет.  $\alpha$  параметрінің әртүрлі мәндеріне ие еріткіштердегі эритрозиннің жұтылу спектрі  $\nu^{\text{ж}}_{\text{макс}}$  (1) және флуоресценция спектрі  $\nu^{\text{л}}_{\text{макс}}$  (2) максимумдарының орналасуы



80-сурет. Бағдарлық континуум сұлбасы

Осылайша, электрондық спектроскопия әдістерімен сутектік байланысы бар кешендерді зерттеу олардың қасиеттері туралы ақпаратты айтарлықтай кеңейтуге мүмкіндік береді.