

§ 4.2. Баяулатылған флуоресценция

Баяулатылған флуоресценцияның (БФ) спектрі жылдам флуоресценция спектрінен өзгеше болмайды. Алайда оның өшу уақыты қозған синглетті күйдің өмір сүру ұзақтығынан едәуір үлкен және фосфоресценция уақытымен шамалас. Сонымен қатар, БФ триплетті күйлерді тиімді түрде сөндіретін оттектің болуына сезімтал. Паркер ұсынған түсініктерге [13] сәйкес БФ-ның екі түрі болады: Е түрі (эозин типтес қосылыстарда байқалады) және Р түрі (алғаш рет пирен үшін тіркелген).

Е түріндегі баяулатылған флуоресценция

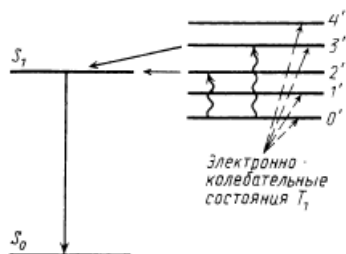
Е түріндегі БФ-ның пайда болу механизмі 71-суретте түсіндірілген. Молекулалардың жылулық активтенуі есебінен олар төменгі T_1 триплетті деңгейінен жоғарырақ T_1^* тербелмелі деңгейлеріне өтеді. Осы деңгейлерден интеркомбинациялық конверсия нәтижесінде молекула алғашқы қозған S_1 синглетті күйіне ауысады. T_1^* қозған тербелмелі деңгейіндегі, одан $T_1^* \rightarrow S_1$ интеркомбинациялық конверсиясы жүзеге асатын молекулалардың концентрациясы мынаған тең [14]:

$$[T_1^*] = [T_1] \exp(-\Delta E_{ST}/RT), \quad (4.2.1)$$

мұндағы ΔE_{ST} — S_1 және T_1 деңгейлерінің арасындағы энергетикалық аралық; R — әмбебап газ тұрақтысы; T — температура. Жылулық активтену жылдамдығының тұрақтысы:

$$k_{TA} = k_{TS} \exp(-\Delta E_{ST}/RT), \quad (4.2.2)$$

мұндағы k_{TS} — $T_1^* \rightarrow S_1$ конверсиясының жылдамдық тұрақтысы.



71-сурет. Е түріндегі баяулатылған флуоресценцияның пайда болу сұлбасы

Е түріндегі баяулатылған флуоресценцияның интенсивтілігі $I^E_{БФ}$ мен триплетті молекулалардың концентрациясы арасында сызықтық тәуелділік бар:

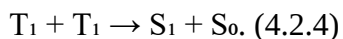
$$I^E_{БФ} = \alpha V_{флк_TA} [T_1], \quad (4.2.3)$$

мұндағы α — қондырғының параметрлерімен анықталатын тұрақты шама.

Р түріндегі баяулатылған флуоресценция

Бұл жарық шығару түрі пирен типтес қосылыстарда байқалады. Ол молекулалар арасындағы триплет-триплеттік энергия тасымалы, яғни триплет-триплеттік аннигиляция (ТТА) барысында пайда болады. В. Л. Ермолаев ТТА-ның алмасу-резонанстық механизм бойынша екі триплетті молекуладан тұратын жанасу кешендерінің түзілуі нәтижесінде

жүзеге асатынын көрсетті. Бұл кезде молекулалардың біреуі қозған синглетті күйге өтеді [15]:

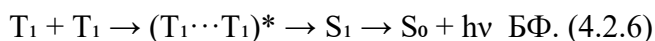


ТТА алғаш рет карбазол, флуорен және фенантрен буларында байқалды. Р түріндегі БФ интенсивтілігі триплетті молекулалар концентрациясының квадратына пропорционал. Бұл триплетті күйдің дезактивациялану процесінің бимолекулалық сипатымен түсіндіріледі. Р түріндегі БФ интенсивтілігі мына қатынаспен анықталады:

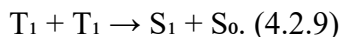
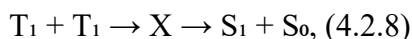
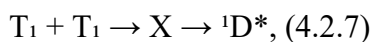
$$I_P \text{ БФ} = \frac{1}{2} k_{\text{ДВ}} \text{ флр} [T_1]^2, (4.2.5)$$

мұндағы $k_{\text{Д}}$ — молекулалардың диффузиялық орын ауыстыру тұрақтысы; $V_{\text{фл}}$ — флуоресценцияның кванттық шығымы; ρ — жанасу кешеніндегі молекулалардың біреуінің қозған синглетті күйде пайда болу ықтималдығы; $[T_1]$ — T_1 триплетті күйіндегі молекулалардың концентрациясы.

Аннигиляцияланатын молекулалар жұбы баяулатылған мономерлік флуоресценцияны ғана емес, сонымен бірге эксимерлік кешеннің түзілуіне байланысты баяулатылған эксимерлік флуоресценцияны да тудыруы мүмкін:



Р түріндегі БФ ұзақ уақыт зерттелгеніне қарамастан, оның механизмі әлі толық анықталған жоқ. Паркер ТТА механизмінің мынадай нұсқаларын ұсынды [16]:



Осы түсініктерге сәйкес жоғары температураларда екі триплетті молекуланың өзара әрекеттесуі олардың соқтығысуы нәтижесінде жүзеге асады, яғни (4.2.7) және (4.2.8) процестері жүреді. Мұндағы X — триплетті молекулалар кездескен сәтте түзілетін аралық күй, ал ${}^1D^*$ — қозған эксимер. Төмен температураларда молекулалардың ұзақ өмір сүретін триплет-триплеттік өзара әрекеттесуі жүзеге асады, яғни (4.2.9) процесі жүреді.

Биркс [17] ТТА-ның аралық өнімі ретінде синглетті, триплетті және квинтетті спиндік күйлері бар қысқа өмір сүретін эксимер ұғымын енгізді.

Паркердің пікірінше, эксимерлер диффузиялық-бақыланатын соқтығысу процестері арқылы түзіледі. Бұл жағдайда S_1 және S_0 күйлері соқтығысу процестерінің көмегімен де, алыстан әсер ететін алмасу әрекеттесуі арқылы да пайда болады.

Стивенс [18] ТТА кезінде синглетті қозған және негізгі S_1 , S_0 күйлеріндегі эксимерлік жұптың түзілуі бір мезгілде жүреді деп ұсынды. Ал пайда болған мономерлер өзара соқтығысқан кезде де эксимерлер түзе алады. Осы модельге сәйкес эксимерлердің түзілуі триплетті молекулалар арасындағы қашықтық аз болғанда жүреді. Ал үлкенірек қашықтықта триплетті қозған молекулалар үшін қажетті алмасу әрекеттесуі болмайды. Біздің көзқарасымыз бойынша, алмасу-резонанстық механизм Р түріндегі баяулатылған флуоресценцияның пайда болуындағы негізгі механизм болып табылады.

Р түріндегі сенсбилизацияланған баяулатылған флуоресценция

Мұндай жарық шығару төменгі триплетті деңгейлерде орналасқан донор немесе сенсбилизатор Д мен акцептор А молекулалары соқтығысқан кезде пайда болады:



Бірінші процестің ықтималдығы ρ_D -ға, ал екінші процестің ықтималдығы ρ_A -ға тең.

Мұндағы ρ_D және ρ_A — тиісінше Д және А молекулаларының қозған синглетті күйде пайда болу ықтималдықтары. Қозған синглетті молекуланың түзілу ықтималдығы энергетикалық деңгейі Д және А молекулаларының триплетті деңгейлерінен төмен орналасқан өзара әрекеттесуші жұп компоненті үшін үлкен болады.

Жалпы жағдайда БФ интенсивтілігінің триплетті молекулалардың $[T_D]$ және $[T_A]$ концентрацияларына тәуелділігі [14]:

$$I^D_БФ = \alpha B^D_флк_D \rho_D [T_D][T_A], (4.2.12)$$

$$I^A_БФ = \alpha B^A_флк_A \rho_A [T_D][T_A], (4.2.13)$$

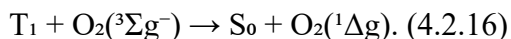
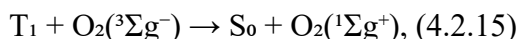
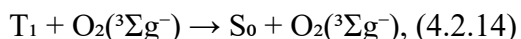
мұндағы $B^D_фл$ және $B^A_фл$ — тиісінше Д және А молекулалары флуоресценциясының кванттық шығымдары; α — қондырғының параметрлерімен анықталатын тұрақты; k_D және k_A — тиісінше Д және А молекулаларының диффузиялық орын ауыстыру тұрақтылары.

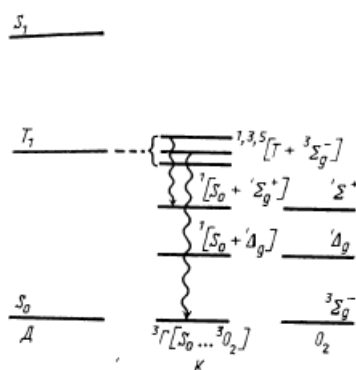
Ескерту. Әдебиетте «аралас түрдегі ТТ-аннигиляция» термині жиі қолданылады.

Оттектің қозған молекулалардың дезактивациялануына әсері

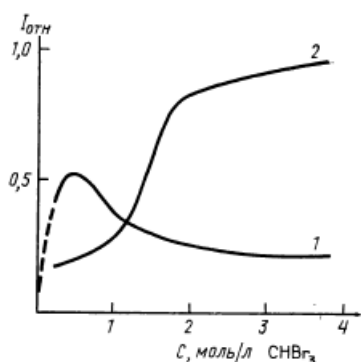
Оттектің физикалық әсері органикалық молекулалардың синглетті және триплетті күйлерінің қайтымды сөндірілуіне әкеледі. Молекулалардың триплетті күйлерінің оттеппен сөндірілуі қысқа өмір сүретін соқтығысу кешеніндегі әлсіз алмасу әрекеттесуінің нәтижесі ретінде қарастырылады. 72-суретте антраценнің (Д), оттектің (O_2) және түзілетін соқтығысу кешенінің (К) энергетикалық деңгейлерінің орналасуы көрсетілген.

Егер антрацен мен оттектің екі молекуласы сәйкесінше T_1 ($S_1 = 1$) және $^3O_2$ ($S = 1$) триплетті күйлерінде болса, олардың диффузиялық қозғалысы нәтижесінде мынадай спиндік күйлері бар кешен түзілуі мүмкін: квинтетті ($S = 2$), триплетті ($S = 1$) және синглетті ($S = 0$). Бұл жағдайда қозған триплетті молекулалардың сөндірілу сұлбасы:





72-сурет. Антраценнің (Д), оттектің (O₂) және түзілетін соқтығысу кешенінің (К) энергетикалық деңгейлерінің сұлбасы



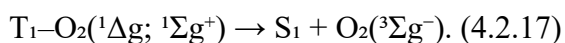
73-сурет. Родамин 6Ж-ның спирттік ерітіндісіндегі баяулатылған флуоресценцияның (1) және фосфоресценцияның (2) бромформ концентрациясына тәуелділігі

Оттек молекулаларының триплетті күйлерді сөндіруін зерттеуге арналған жұмыстардың көпшілігінде электрондық козу энергиясының триплетті күйдегі молекуладан триплетті оттек молекулаларына алмасу механизмі бойынша берілуі осындай дезактивацияның негізгі механизмі екені көрсетілген. Теориялық есептеулер энергияның тасымалдануы нәтижесінде негізінен ¹Δg синглетті оттегі түзілетінін көрсетті [20]. Сонымен қатар, оттек молекулаларының триплетті күйді сөндіруінің басқа механизмдері, мысалы, заряд тасымалы арқылы жүретін механизмдер де қарастырылады. Қазіргі уақытта осы екі механизмнің біреуінің басымдығы жөнінде біржақты қорытынды жасау мүмкін емес.

Осыған байланысты [22] жұмысын атап өту қажет. Онда этилен—O₂ жүйесі мысалында соқтығысу кешенінің табиғатын түсіндіру үшін тікелей кванттық-механикалық есептеулер жүргізілген. Бұл есептеулер S₀ → T₁ ауысуларының интенсивтілігінің өзгеруінде заряд тасымалы бар күйлердің анықтаушы рөл атқаратынын көрсетті.

Көптеген эксперименттік зерттеулер оттектің спектрлік-люминесценттік сипаттамаларға әсері негізінен мынадай болатынын көрсетті: S₀ → T₁ жұтылу интенсивтілігі артады, флуоресценция мен фосфоресценцияның кванттық шығымдары кемиді және фосфоресценцияның өмір сүру ұзақтығы қысқарады.

Соңғы жұмыстарда [23; 24] синглетті оттек молекулаларының ерітінділерде де, полимерлік матрицаларда да триплетті люминофор молекулаларымен жүретін аннигиляция реакцияларына қатысып, баяулатылған флуоресценцияның күшеюіне әкелетіні анықталды. Бұл процесті мынадай ықшамдалған сұлба түрінде көрсетуге болады [23; 24]:



Соқтығысу кешенінде заряд тасымалы жұптағы тиімді алмасу әрекеттесуінің нәтижесінде және қозған S_1 молекулаларының түзілуіне қажетті энергия тапшылығына байланысты жүзеге асуы мүмкін.

Ауыр атомның ТТ-аннигиляцияға әсері

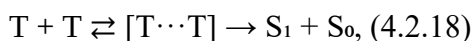
Сыртқы ауыр атомның (САА) ТТ-аннигиляцияға әсерін родамин 6Ж-ның спирттік ерітінділері мысалында қарастырайық [25]. 73-суретте осы бояғыштың баяулатылған флуоресценциясы интенсивтілігінің $I_{\text{БФ}}$ және фосфоресценция интенсивтілігінің $I_{\text{фос}}$ спирттік ерітіндідегі бромформның ($CHBr_3$) мөлшеріне тәуелді өзгерістері көрсетілген. 73-суреттен бромформның аз концентрацияларында БФ интенсивтілігі, яғни 1-қисық, тез артып, САА концентрациясы шамамен 0,5 моль/л болғанда максимумға жететіні, одан кейін кемитіні көрінеді. Сонымен қатар $I_{\text{БФ}}[BTA]$ және $I_{\text{фос}}[BTA]$ тәуелділіктері, яғни 2-қисық, өзара кері сипатта болады.

$I_{\text{БФ}}$ -тың САА концентрациясына тәуелділігін түсіндіру үшін мынадай механизм ұсынылған [25]. Спиндік бұрыштық моменттерді қосу ережесіне сәйкес триплетті күйдегі екі молекуланың бірігуі тоғыз спиндік мультиплетті тудырады: бір синглетті, үш триплетті және бес квинтетті. САА туғызатын спин-орбиталық әрекеттесу нәтижесінде бұл мультиплеттер араласады. Араласуға барлық синглетті және квинтетті күйлер қатысқан жағдайда сегіз спиндік мультиплеттің барлығында синглетті күйдің қоспасы болады. Бұл күйге ауысу ықтималдығы артады. Сондықтан $S_1 \rightarrow S_0$ сәулесіз ауысу ықтималдығы көбейіп, $I_{\text{БФ}}$ артады; бұл 73-суреттегі 1-қисыққа сәйкес келеді.

САА-ның белгілі бір концентрациясынан бастап бояғыштың екі триплетті молекуласынан және бір САА молекуласынан тұратын үштік соқтығысу кешендері түзіледі. $(T \cdots T)$ жұбындағы мұндай кешендерде заряд тасымалы бар күйлер пайда болуы мүмкін. Бұл күйлер S -күйлерінің энергиясын төмендетіп, $S_1 + S_0$ күйіне сәулесіз ауысу ықтималдығын азайтады. Сонымен қатар бояғыштың триплетті күйі мен САА-ның синглетті немесе триплетті күйі арасында алмасу жүруі мүмкін. Соның нәтижесінде $I_{\text{БФ}}$ кеміп, $I_{\text{фос}}$ артады; бұл 73-суреттегі 2-қисыққа сәйкес келеді.

Магнит өрісінің ерітінділердегі баяулатылған флуоресценцияға әсері

Магнит өрісінің ТТА-ға әсер ету механизмін алғаш рет [26] жұмысында түсіндірген. Онда ТТА үш жылдамдық тұрақтысымен сипатталған:



мұндағы k_1 — триплетті молекулалардың кездесу жылдамдығының тұрақтысы; k_{-1} — $[T \cdots T]$ кешенінің бастапқы компоненттерге ыдырау жылдамдығының тұрақтысы; k_2 — молекулалардың синглетті деңгейлерге өту жылдамдығының тұрақтысы.

Жоғарыда екі триплетті молекула соқтығысқанда тоғыз спиндік күй пайда болатыны атап өтілді. Бұл жағдайда синглетті арна бойынша ауысу ықтималдығы [26]:

$$\sum_{i=1}^9 (k_2 S_i) / (k_{-1} + k_2 S_i). \quad (4.2.19)$$

ТТА жылдамдығының тұрақтысын былай жазуға болады:

$$k_{\text{TTA}} = (1/9)k_1 \sum_{i=1}^9 (k_2 S_i) / (k_{-1} + k_2 S_i). \quad (4.2.20)$$

Сыртқы магнит өрісі болмаған кезде триплетті жұптың тоғыз спиндік күйінің үшеуінде синглетті компонент болады. Бұл жағдайда спиндердің бағыты молекулалық осьтердің бағытымен сәйкес келеді. Магнит өрісі қосылған кезде жағдай өзгереді. Тоғыз спиндік күйдің тек екеуінде ғана синглетті компонент сақталады, өйткені спиндер күш сызықтары бойымен бағдарланады. Сондықтан (4.2.20) өрнегіне сәйкес синглетті компонент үлесінің азаюы ТТА ықтималдығының, демек, баяулатылған флуоресценция интенсивтілігінің төмендеуіне әкеледі.

Сұйық ерітінділерде бұған қоса молекулалардың диффузиясы жүреді. Осы процесс кезінде жеке триплеттердің спиндері қайтадан бағдарлануы мүмкін, яғни спиндік релаксация жүзеге асады. Еріткіш ұяшығындағы жұптың өмір сүру уақыты ұзақ болғандықтан, бастапқы жұпқа қайта оралған кезде екі триплеттің спиндерінің әртүрлі комбинациялары нөлдік толық спин береді де, ТТА синглетті арна бойынша жүзеге асады.

Магнит өрісі түсірілген кезде [27] бойынша спиндердің релаксациясын екі уақытпен — бойлық және көлденең релаксация уақыттарымен сипаттауға болады:

$$1/\tau_1 \sim A\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2),$$

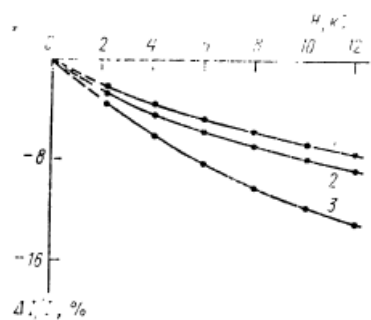
$$1/\tau_2 \sim B\tau_c + C\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2), \quad (4.2.21)$$

мұндағы τ_1 және τ_2 — тиісінше бойлық және көлденең релаксация уақыттары; A , B және C — магнит өрісіне тәуелсіз тұрақтылар; ω_0 — спиндік прецессияның ларморлық жиілігі, $\omega_0 = g\beta H_0/\hbar$; β — Бор магнетоны; H_0 — магнит өрісінің кернеулігі; τ_c — кездейсоқ ұйытқудың корреляция уақыты.

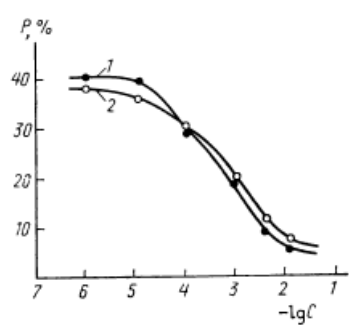
(4.2.21) тәуелділігінен магнит өрісінің кернеулігі артқан кезде τ_1 және τ_2 релаксация уақыттарының өсетіні көрінеді. Бұл триплетті молекулалар қайта соқтығысқан кезде синглетті жұптың пайда болу ықтималдығын азайтады. Нәтижесінде баяулатылған флуоресценция интенсивтілігі кемиді, бұл тәжірибеде де байқалады.

ТТА арқылы анықталатын БФ-ға магнит өрісінің әсерін эозин–антрацен жүйесі мысалында көрсетуге болады [28]. 74-суретте магнит өрісі бар кездегі $H(I_H)$ және өріс жоқ кездегі $H(I)$ мәндері бойынша өлшенген БФ интенсивтілігінің салыстырмалы өзгерісінің $(I_H - I)/I$ магнит өрісінің кернеулігіне тәуелділігі берілген. Магнит өрісінің кернеулігі артқан сайын эозиннің де, яғни 1-қисықтың, антраценнің де, яғни 2-қисықтың, БФ интенсивтілігі азаяды. Эозин мен антрацен типіндегі аралас ТТА жағдайында, яғни 3-қисықта, магниттік әсер жеке алынған молекулалардағы ТТА жағдайына қарағанда әлдеқайда күшті болады. Осындай нәтижелер басқа жүйелер үшін де алынған [14].

Аралас түрдегі ТТА кезінде магнит өрісінің күштірек әсер етуін триплетті молекулалар соқтығысқанда кешеннің екі синглетті күйі: бастапқысы — соқтығысу кезінде, ал соңғысы — кешен ыдыраған кезде түзілетінімен түсіндіруге болады. ТТА барысында осы күйлердің араласуы тікелей емес, заряд тасымалы бар күй түріндегі «аралық күй» арқылы жүреді. Бұл жағдайда магнит өрісі заряд тасымалы бар күйдегі синглет-триплеттік ауысуларды индукциялайды.



74-сурет. Эозиннің (1), антраценнің (2) және аралас ТТА жағдайындағы эозиннің (3) баяулатылған флуоресценциясының салыстырмалы интенсивтілігінің $\Delta I/I$ магнит өрісіне тәуелділігі



75-сурет. Эозиннің жылдам (1) және баяулатылған (2) флуоресценциясының поляризация дәрежесінің P бояғыш концентрациясына тәуелділігі