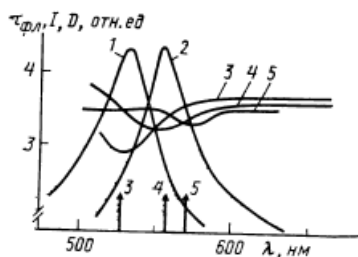
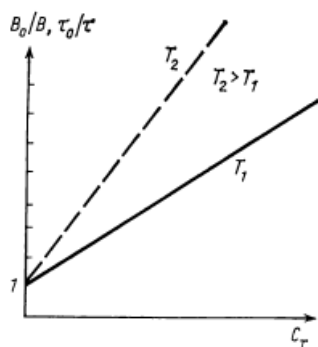


§ 5.3. Люминесценцияның динамикалық және статикалық сөнуі

Молекулаішілік және молекулааралық әрекеттесулер, әдетте, зерттелетін заттардың люминесценция шығымының төмендеуіне әкеледі, яғни жарық шығарудың сөнуімен қатар жүреді. Люминесценцияның сөну процестерінің алуан түрлері бар және олардың табиғаты да әртүрлі. Сөну ерітінділерді қыздыру нәтижесінде, яғни температуралық сөну кезінде, әртүрлі қоспаларды қосқанда, яғни бөгде қоспалармен сөндіру кезінде, еріген заттың концентрациясы артқанда, яғни концентрациялық сөну кезінде және басқа жағдайларда байқалады.



85-сурет. Глицериндегі родамин 6Ж ерітіндісінің $\tau_{\text{фл}}$ шамасының сәуле шығару толқынының ұзындығына тәуелділігі; $C = 10^{-6}$ моль/л; 3–5-қисықтар әртүрлі қоздыру толқын ұзындықтарына сәйкес келеді: 3 — 532 нм; 4 — 558 нм; 5 — 570 нм; 1 — жұтылу спектрі; 2 — флуоресценция спектрі



86-сурет. Динамикалық сөну кезіндегі I_0/C және τ_0/τ шамаларының сөндіргіш концентрациясына C_T тәуелділіктерінің сұлбалық көрінісі; T_1 және T_2 — еріткіштің температуралары, $T_2 > T_1$

Люминесценцияның сөну процестерін сипаттау үшін С. И. Вавилов [13] ұсынған жіктеу қолданылады. Осы жіктеу бойынша сөнудің барлық түрлері бірінші және екінші текті сөну болып бөлінеді.

Бірінші текті сөну деп заттың қозбаған молекулаларына әсер еткен кезде люминесценция шығымы азаятын процестерді атайды. Мұндай сөну статикалық сөну деп те аталады. Екінші текті сөну кезінде люминесценция шығымы заттың қозған молекулаларына әсер ету нәтижесінде азаяды. Бұл жағдайда қозған молекулалардың сәулесіз дезактивациясы не қозған молекулалардың энергиясын қозбаған молекулаларға беру нәтижесінде, не қозу энергиясын сөндіргіштің ядроларына беру нәтижесінде жүзеге асады.

Бірінші текті люминесценциялық сөну кезінде молекулалардың қозған күйінің орташа өмір сүру ұзақтығы τ тұрақты болып қалады. Себебі қозған күйге сыртқы әсерден

сақталып қалған молекулалар ғана өтеді. Екінші текті сөну кезінде қозған молекулаларға сөндіргіш әсер ететіндіктен, олардың орташа өмір сүру ұзақтығы τ өзгереді. Осы жіктеуді пайдаланып, люминесценцияның зерттелетін сөнуінің табиғатын бірімәнді анықтауға болады.

Динамикалық сөну

Люминесценциялайтын қосылыстар ерітіндісіне көптеген бөгде қоспаларды қосу люминесценцияның сөнуіне әкеледі. Сөнудің бұл түрі газдарда, сұйықтықтарда және қатты денелерде байқалады. Люминесценцияны түрлі түсті заттар да, түссіз заттар да сөндіре алады. Түссіз заттардың көрінетін спектр аймағында елеулі жұтылу жолағы болмайды. Сонымен қатар люминесценция спектрінің көрінетін жолағымен қабаттасатын жұтылу жолақтары бар боялған заттар да сөндіргіш бола алады.

Алдымен флуоресценциялайтын зат молекулалары мен сөндіргіш молекулаларының кездейсоқ соқтығысуларына байланысты сөнуді қарастырайық. Сөнудің бұл түрі динамикалық сөну деп аталады. Оның кинетикасы Штерн–Фольмер формуласымен сипатталады:

$$I_0/I = 1 + K_D C_T, \quad (5.3.1)$$

мұндағы K_D — динамикалық сөнудің тұрақтысы; C_T — сөндіргіштің концентрациясы; I_0 және I — тиісінше сөндіргіш жоқ және сөндіргіш бар кездегі люминесценция шығымдары. K_D тұрақтысы мына өрнекпен анықталады:

$$K_D = \beta \tau_0 Z, \quad (5.3.2)$$

мұндағы Z — люминесценциялайтын зат молекулалары мен сөндіргіш молекулаларының уақыт бірлігіндегі кездесу саны; $\tau_0 Z$ — люминесценциялайтын заттың қозған молекулаларының қозған күйде болған уақытында сөндіргіш молекулаларымен кездесу саны; $\beta \leq 1$ — молекулалардың сөндіргішпен кездесу тиімділігін сипаттайтын тұрақты шама.

Динамикалық сөну тұрақтысы K_D -ны I_0/I шамасының C_T -ға сызықтық тәуелділігі арқылы да анықтауға болады. Бұл тәуелділіктің көлбеулігі K_D -ға тең және ордината осінде бірге тең кесінді қалдырады. Мұндай тәуелділік 86-суретте көрсетілген.

Бояғыштардың концентрацияланған ерітінділерінде (5.3.1) сызықтық тәуелділігі орындалмайды. С. И. Вавилов, И. М. Франк және Б. Я. Свешников [13] люминесценциялайтын ерітінділердің бөгде қоспалармен сөнуінің диффузиялық теориясын жасады.

Молекулалардың τ_0 уақыт ішінде броундық қозғалыс нәтижесінде диффузиялануын ескеріп, олар еріткіштің тұтқырлығына η тәуелді Z кездесу санын есептейтін өрнек алды. Бұл үшін қозған люминесценциялайтын зат молекулаларының айналасында белгілі бір әсер ету сферасы бар деп есептелді. Сөндіргіш молекуласы осы сфераға түскен кезде сөндіргіштік әсер пайда болады. Осы түсініктер негізінде салыстырмалы жарық шығымы I_0/I , сөндіргіш концентрациясы C_T , еріткіш тұтқырлығы η және ортаның температурасы T арасындағы байланысты көрсететін қатынас алынды:

$$I_0/I = [1 + \beta \tau_0 C_T \cdot 2(d_1 + d_2)/(3d_1 d_2) \cdot kT/\eta] \delta, \quad (5.3.3)$$

мұндағы d_1 және d_2 — люминесценциялайтын зат пен сөндіргіштің соқтығысатын молекулаларының радиустары; δ — β , τ_0 , C_T , $(d_1 + d_2)$ және диффузия коэффициентіне тәуелді түзету көбейткіші; k — Больцман тұрақтысы.

Динамикалық сөну молекуланың қозған күйін дезактивациялайтын процесс болғандықтан, люминесценцияның сөндіргіш жоқ кездегі τ_0 және сөндіргіш бар кездегі τ өшу уақыттары мына өрнектермен анықталады:

$$\tau_0 = 1/K_{\text{фл}}, \quad (5.3.4)$$

$$\tau = (K_{\text{фл}} + K_{\text{ДС}_T})^{-1}, \quad (5.3.5)$$

мұндағы $K_{\text{фл}}$ — молекуланың қозған күйінің сәуле шығару арқылы дезактивациялану жылдамдығының тұрақтысы.

Осыдан:

$$\tau_0/\tau = 1 + \beta\tau_0 C_T = 1 + K_{\text{ДС}_T}. \quad (5.3.6)$$

Алынған қатынасты (5.3.1) формуласымен салыстыру динамикалық сөну кезінде флуоресценция шығымы мен өшу уақытының бірдей салыстырмалы төмендейтінін көрсетеді:

$$B_0/B = \tau_0/\tau. \quad (5.3.7)$$

Демек, динамикалық сөну С. И. Вавилов жіктеуі бойынша екінші текті сөну болып табылады.

Динамикалық сөну тұрақтысы K_D молекулалардың бір-біріне қарай диффузиялану жылдамдығымен анықталады. Өз кезегінде K_c процесінің молекулалық тұрақтысын, яғни диффузия арқылы бақыланатын реакцияның жылдамдық тұрақтысын Смолуховский теңдеуі арқылы анықтауға болады [14]:

$$K_c = (4\pi N/1000)(d_1 + d_2)(D_1 + D_2), \quad (5.3.8)$$

мұндағы D_1 және D_2 — тиісінше флуоресценциялайтын молекула мен сөндіргіш молекулаларының диффузия коэффициенттері; N — Авогадро саны.

Диффузия коэффициенттерін Стокс–Эйнштейн теңдеуінен есептеуге болады [15]:

$$D_i = kT/(6\pi\eta d_i), \quad (5.3.9)$$

мұндағы k — Больцман тұрақтысы; η — еріткіштің тұтқырлығы; d_i — молекуланың радиусы; d_1 — флуоресценциялайтын молекуланың, d_2 — сөндіргіш молекулаларының радиусы.

Динамикалық сөнудің K_D жылдамдық тұрақтысы K_c шамасымен сөну тиімділігі γ арқылы байланысқан:

$$K_D = \gamma K_c. \quad (5.3.10)$$

Демек, динамикалық сөну диффузияға тәуелді. (5.3.9) формуласынан температураның жоғарылауы молекулалардың диффузиясын арттыратыны және K_D тұрақтысының T температураға пропорционал екені көрінеді. Бұл 86-суреттегі мәліметтермен расталады. Онда $T_1 < T_2$ болатын екі температура үшін $K_D(C_T)$ тәуелділігі сұлбалық түрде көрсетілген.

Статикалық сөну

Статикалық сөну флуоресценцияламайтын кешендердің негізгі күйде түзілуіне байланысты. Люминесценциялайтын заттың A молекулалары және сөндіргіштің B молекулалары болсын. Олардың әрекеттесуі нәтижесінде қозбаған күйде кешендер түзілуі мүмкін:

$$A + B \rightleftharpoons AB. (5.3.11)$$

A молекулаларының X үлесі AB кешендерін түзді деп есептейік. Люминесценция интенсивтілігі люминесценциялайтын заттың сөндірілмеген молекулаларының концентрациясына пропорционал болатындықтан, B сөндіргіші бар кезде ерітіндінің люминесценция интенсивтілігін былай жазуға болады:

$$B = Z(1 - X)C_A, (5.3.12)$$

мұндағы Z — пропорционалдық коэффициенті; C_A — A молекулаларының концентрациясы.

Сөндіргіш жоқ кездегі ерітіндінің люминесценция интенсивтілігі B_0 :

$$B_0 = ZC_A. (5.3.13)$$

Осыдан:

$$(B_0 - B)/B = X/(1 - X). (5.3.14)$$

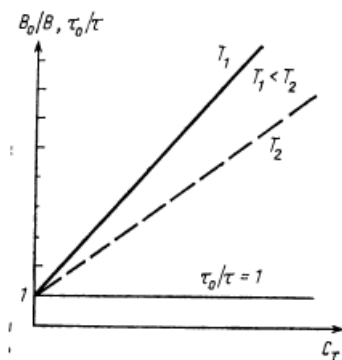
(5.3.14) өрнегінің оң жағы түзілген кешендердің концентрация бойынша нормаланбаған статикалық тепе-теңдік тұрақтысын білдіреді. Сөндіргіштің әрбір молекуласы A молекуласымен әрекеттеседі деп есептелетіндіктен, оның нәтижесінде түзілетін кешен концентрациясы сөндіргіш концентрациясына C_T тең болады. Осыны ескере отырып, (5.3.14) өрнегін мына түрде жазуға болады:

$$B_0/B = 1 + K_{CT} C_T, (5.3.15)$$

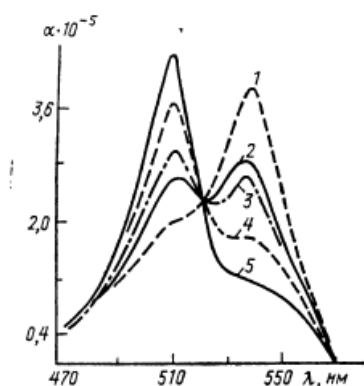
мұндағы K_{CT} — түзілген кешеннің тепе-теңдік тұрақтысы.

Осылайша, статикалық сөну де Штерн–Фольмер типіндегі теңдеумен сипатталады. Бірақ бұл жағдайда сөну тұрақтысы түзілген кешеннің тепе-теңдік тұрақтысын білдіреді.

87-суретте B_0/B шамасының сөндіргіш концентрациясына C_T тәуелділігі көрсетілген. Кешендермен байланысқан A молекулалары, әдетте, флуоресценцияламайды. Ал люминесценциялайтын молекулалар сөндіргішпен әрекеттеспейді. Сондықтан олардың қозған күйінің орташа өмір сүру ұзақтығы сөндіргіш концентрациясына C_T тәуелді болмайды. Осы себепті статикалық сөну кезінде барлық C_T концентрацияларында $\tau_0/\tau = 1$ болады.



87-сурет. Статикалық сөну кезіндегі B_0/B және τ_0/τ шамаларының сөндіргіш концентрациясына C_T тәуелділіктерінің сұлбалық көрінісі; T_1 және T_2 — еріткіш температуралары



88-сурет. Пропанол (10%) мен CCl_4 (90%) қоспасындағы родамин 6Ж жұтылу спектрінің ерітінді концентрациясына тәуелділігі, г/мл: 1 — 10^{-6} ; 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1 \cdot 10^{-4}$; 5 — $5 \cdot 10^{-4}$

Динамикалық сөну мен статикалық сөнудің басқа да айырмашылықтары бар. Мысалы, еріткіш температурасының жоғарылауы кешендердің тұрақтылығын төмендетеді, демек, статикалық сөнудің K_{CT} тұрақтысының мәнін азайтады. Ал динамикалық сөнудің K_D тұрақтысы температура жоғарылаған сайын артады.

87-суретте статикалық сөну үшін $T_1 < T_2$ болатын екі температурадағы $B_0/B(C_T)$ тәуелділіктері көрсетілген. Динамикалық сөну тек қозған күйдегі молекулаларға әсер ететіндіктен, жұтылу спектрлерінде байқалмайды. Статикалық сөну, керісінше, жұтылу спектрлерінің өзгеруімен қатар жүреді. Мұндай өзгерістер күрделі органикалық молекулалардың ассоциациялануы кезінде пайда болады.