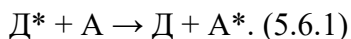


§ 5.6. Электрондық қозу энергиясының тасымалдануы. Люминесценцияның концентрациялық деполяризациясы және концентрациялық сөнуі

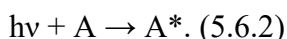
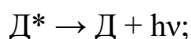
Электрондық қозу энергиясының тасымалдану құбылысы әдетте мына түрде сипатталады. Бастапқыда қозған донор молекуласы D^* негізгі күйіне қайтып, өзінің энергиясын қозбаған акцептор молекуласына A береді. Соның нәтижесінде акцептор молекуласы қозған күйге өтеді. Бұл процесті келесі сұлба арқылы көрсетуге болады:



Акцептордың өзі де қозған күйде болуы мүмкін. Мұндай жағдай, мысалы, триплет-триплеттік аннигиляция кезінде кездеседі (§ 4).

Бір-бірімен бәсекелесетін электрондық энергия тасымалының екі механизмі бар: донор люминесценциясының акцептор арқылы қайта жұтылуы нәтижесінде пайда болатын сәулелік механизм және сәулесіз механизм.

Энергияның сәулелік тасымалдануы акцептордың донор шығарған фотондарды жұтуы кезінде жүзеге асады:



Мұндай энергия тасымалының жылдамдығы мына өрнекпен анықталады [47]:

$$K_{\text{сәул}} = [C_A I / (\tau_D B_D)] \int F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) d\nu, \quad (5.6.3)$$

мұндағы C_A — акцептор молекулаларының концентрациясы; I — энергия тасымалданатын қашықтық; B_D — донор флуоресценциясының кванттық шығымы; $F_D(\nu)$ — донор флуоресценциясының бірге нормаланған спектрі, яғни $\int F_D(\nu) d\nu = 1$; $\epsilon_A(\nu)$ — ν толқындық санына байланысты акцептордың молярлық ондық экстинкция коэффициенті; τ_D — донордың қозған күйінің орташа өмір сүру ұзақтығы.

Ескерту. Донор мен акцептор бірдей молекулалар болған жағдайда «энергия миграциясы» термині қолданылады.

Сәулелік энергия тасымалының механизмі сұйылтылған ерітінділерде басым болуы мүмкін. Акцептор концентрациясы артқан сайын оның тиімділігі біртіндеп азаяды. Энергия тасымалының әсері ерітінді зерттелетін ыдыстың пішіні мен өлшемдеріне тәуелді болады. Себебі ыдыс қабырғаларына жақын орналасқан молекулалар шығарған фотондардың саны ыдыстың ортасындағы молекулалар шығарған фотондарға қарағанда аз болады.

Электрондық қозу энергиясының сәулесіз тасымалдануы донордың қозған D^* молекулалары мен акцептордың қозбаған A молекулалары өзара әрекеттескен кезде жүреді. Осындай әрекеттесу нәтижесінде донордың қозған күйі D^* энергиясы азырақ электрондық-тербелмелі күйге өтуінің қосымша ықтималдығы пайда болады. Сонымен бір мезгілде A молекуласы энергиясы жоғарырақ қозған күйге өтеді.

Электрондық қозу энергиясының сәулесіз тасымалдануын екі түрге бөлу қабылданған: қозған акцептор молекулалары мен қозған донор молекулаларының электрондық

қабықшалары бір-бірімен қабаттасатын алмасу-резонанстық тасымал және әрекеттесетін молекулалардың электрондық қабықшалары қабаттаспайтын, бірақ донордың қозған молекулалары қозбаған акцептор молекулаларымен әлсіз кулондық әрекеттесетін индукциялық-резонанстық тасымал [48].

Ерітінділерде молекулааралық концентрация аз болғанда және молекулалардың арақашықтығы шамамен 30–500 Å болғанда, молекулааралық әрекеттесу энергиясы Франк–Кондон әрекеттесуінен, яғни негізгі және қозған күйлердегі ядролардың тербелмелі энергиялары айырмасынан әлдеқайда аз болады. Бұл жағдайда негізгі рөлді диполь-дипольдік әрекеттесу атқарады. Ол электрондық қозу энергиясын тасымалдаудың индукциялық-резонанстық механизмінің пайда болуын қамтамасыз етеді.

Бұл жағдайда энергия тасымалы «индукциялық» деп аталады, өйткені ол молекулалар қоспасында квазистационарлық электромагниттік өрістердің және резонанстың пайда болуына байланысты болады. Осындай механизммен жүретін энергия миграциясы әрекеттесетін молекулалардың электрондық спектрлерін өзгертпейді. Бірақ ол донор молекуласының қозған күйінің орташа өмір сүру ұзақтығының қысқаруын туғызады. Бұл уақыт органикалық молекулалардың қозған күйлерінің орташа өмір сүру ұзақтығымен шамалас болады: шамамен $3 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-12}$ с.

Ерітінділердегі энергияның резонанстық миграциясының феноменологиялық теориясын С. И. Вавилов жасаған [49]. Ол қоршаған молекулалардың барлығы ескеріліп, энергия берілу ықтималдығы олардың бәрімен анықталатын маңызды жағдайды қарастырды. Сондықтан бұл құбылыс статистикалық сипатқа ие болады.

Кейін қозу энергиясының тасымалдану теориясы Фёрстер [50], М. Д. Галанин [51] және Декстер [52] еңбектерінде дамытылды. Бұл жұмыстардағы нәтижелер энергияның бір молекуладан екінші молекулаға тасымалдану ықтималдығын әр молекуладағы электрондық-тербелмелі ауысулар ықтималдықтарымен, яғни әрекеттесетін молекулалардың оптикалық сипаттамаларымен байланыстыруға мүмкіндік берді.

М. Д. Галанин резонанстық энергия тасымалының классикалық теориясын дамытты. Бұл теорияда молекулалар дипольдік осцилляторлар ретінде қарастырылды. Фёрстер диполь-дипольдік әрекеттесуге негізделген сәулесіз энергия тасымалының кванттық-механикалық теориясын ұсынды. Декстер бұл теорияны алмасу және диполь-квадрупольдік әрекеттесулер жағдайларына таратты.

Кванттық механикадағы ұйытқулар теориясы бастапқы күйі ψ_1 толқындық функциясымен, ал соңғы күйі ψ_2 толқындық функциясымен сипатталатын молекулалық жүйенің $K(R_{DA})$ ауысу ықтималдығын анықтайтын қатынасты береді:

$$K(R_{DA}) = (2\pi/\hbar)\rho|\langle\psi_1|H|\psi_2\rangle|^2, \quad (5.6.4)$$

мұндағы ρ — соңғы күйлердің тығыздығы; H — әрекеттесу гамильтонианы; R_{DA} — донор D мен акцептор A молекулаларын қосатын вектор.

Диполь-дипольдік жуықтауда:

$$H = [e^2/(\epsilon R_{DA}^3)]\{(\mathbf{r}_D \mathbf{r}_A) - \frac{3}{R_{DA}^2}(\mathbf{r}_A \mathbf{R}_{DA})(\mathbf{r}_D \mathbf{R}_{DA})\}, \quad (5.6.5)$$

мұндағы r_D және r_A — D және A молекулаларының ауырлық орталықтарын олардың сыртқы электрондық қабықшаларындағы электрондармен қосатын векторлар; e — электрон заряды; ϵ — ортаның диэлектрлік өтімділігі.

Осыны ескергенде диполь-дипольдік тасымал тұрақтысы K_{dd} үшін [50]:

$$K_{dd} = (1/\tau_D)(R^0_{DA}/R_{DA})^6, \quad (5.6.6)$$

өрнегі алынады.

Мұндағы τ_D — донордың қозған күйінің орташа өмір сүру ұзақтығы; R^0_{DA} — энергия тасымалы мен сәуле шығару арқылы дезактивация ықтималдықтары тең болатын тасымалдың критикалық радиусы. Ол мына өрнекпен анықталады [50]:

$$(R^0_{DA})^6 = [9000 \ln 10 \cdot k^2 V_D / (128 \pi^5 n^4 N)] \int_0^\infty F_D(v) \epsilon_A(v) dv / v^4, \quad (5.6.7)$$

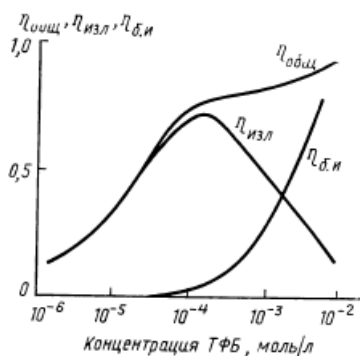
мұндағы V_D — донор флуоресценциясының кванттық шығымы; N — Авогадро саны; n — еріткіштің сыну көрсеткіші; k^2 — бағдарлық фактор:

$$k^2 = (\cos \beta_{DA} - 3 \cos \beta_{DR} \cos \beta_{AR})^2, \quad (5.6.8)$$

мұндағы β_{DA} — донор мен акцептордағы ауысулардың дипольдік моменттері бағыттарының арасындағы бұрыш; β_{DR} және β_{AR} — осы дипольдік моменттердің бағыттары мен R_{DA} векторы арасындағы бұрыштар.

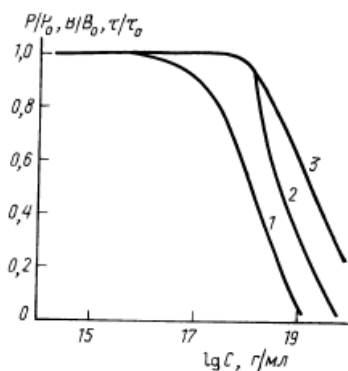
Молекулалардың броундық айналу жылдамдығы жеткілікті жоғары болған жағдайда R^0_{DA} шамасын есептеу кезінде бағдарлық фактордың орташа мәнін $k^2 = 2/3$ деп қабылдауға болады. Қатты ерітінділерде k^2 шамасы $0,84 \cdot 2/3$ мәнімен алмастырылады.

(5.6.7) өрнегінен қозу энергиясының сәулесіз тасымалдану ықтималдығы да, сәулелік тасымал ықтималдығы сияқты, донор люминесценциясының электрондық-тербелмелі спектрі мен акцептордың жұтылу спектрінің өзара қабаттасуына пропорционал екені көрінеді. Осы спектрлердің арасында қабаттасу болғандықтан, энергия тасымалының екі түрі қатар жүреді. Олардың арақатынасын 95-сурет сипаттайды. Онда n-терфенилден тетрафенилбутadiенге энергия тасымалының кванттық тиімділігінің концентрацияға тәуелділігі көрсетілген [53].



95-сурет. Толуол ерітіндісіндегі n-терфенилден ($2,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тетрафенилбутadiенге энергияның синглет-синглеттік тасымалдануы: $\eta_{жалпы}$ — тасымалдың жалпы кванттық

тиімділігі; $\eta_{\text{сәул}}$ — сәулелік компонент; $\eta_{\text{сәулсіз}}$ — энергия тасымалының сәулесіз компоненті



96-сурет. Глицериндегі флуоресцеин ерітіндісінің салыстырмалы поляризациясының (1), сәуле шығару шығымының (2) және флуоресценциясының орташа өмір сүру ұзақтығының (3) ерітінді концентрациясына тәуелділігі

95-суреттен сұйылтылған ерітінділерде энергия тасымалының сәулелік механизмі басым болатыны көрінеді. Ал концентрациясы жоғары ерітінділерде энергия тасымалының сәулесіз механизмі анықтаушы рөл атқарады.

Кулондық мүшелерден басқа энергия тасымалына жауап беретін H ұйытқу операторы алмасу электрондық әрекеттесуін сипаттайтын мүшелерді де қамтуы мүмкін. Декстер [52] алмасу-резонанстық механизм бойынша энергия тасымалының ықтималдығына арналған өрнекті алды:

$$K_{\text{алм}} \sim \exp(-2R_{\text{ДА}}/L) \int_0^\infty F_{\text{Д}}(v) \varepsilon_{\text{А}}(v) dv, \quad (5.6.9)$$

мұндағы L — тұрақты шама.

Кулондық әрекеттесуден айырмашылығы $K_{\text{алм}}$ дипольдік осцилляторлардың күшіне тәуелді емес. Донор мен акцептор арасындағы энергия тасымалы алмасу механизмі бойынша аз қашықтықтарда жүреді. Бұл процесс атомдар арасында электрон алмасуын қажет етеді. Мұндай алмасу молекулалардың электрондық қабықшалары қабаттасқан жағдайда ғана мүмкін болады.

Алмасу-резонанстық механизм бойынша жүзеге асатын және спин бойынша рұқсат етілген сәулесіз энергия тасымалының мысалы — триплет-триплеттік энергия тасымалы және триплет-триплеттік аннигиляция.

Сәулесіз энергия тасымалы процестерінің ең тән көріністерінің бірі — люминесценцияның концентрациялық деполаризациясы (КДЛ). Бұл құбылысты бір-бірінен тәуелсіз Б. Л. Левшин [54], Вейгерт [55] және Гавиола [56] ашқан. Ол люминесценциялайтын ерітінділердің концентрациясы артқан кезде сәуле шығару поляризациясы дәрежесінің төмендеуінен тұрады. Концентрациялық деполаризация көптеген люминесценциялайтын заттарда байқалады. Бірақ зерттелетін молекулалардың табиғатына байланысты поляризация дәрежесі төмендей бастайтын шекті концентрация әртүрлі болады.

Энергия тасымалының бір актісінен кейін сәуле шығару поляризациясының азаюын М. Д. Галанин есептеген [43]. Екінші реттік сәуле шығарудың бір тасымал актісінен кейінгі поляризация дәрежесі $1/4^2$ -ге тең болады, яғни ол іс жүзінде толық депполяризацияланады.

Люминесценцияның концентрациялық депполяризациясын сипаттау үшін энергия миграциясының әртүрлі модельдері ұсынылды [48]. Барлық жағдайлар үшін есептің дәл шешімін Е. Н. Бодунов Монте-Карло әдісімен алды [48]. [48] бойынша анизотропияның теориялық шамасы шамамен 2%-ға дейінгі дәлдікпен мына функция арқылы жуықтатылады:

$$r/r_0 = [1 + \pi\gamma/(2\sqrt{2}) + 0,555\gamma^2 + 0,035\gamma^3]^{-1}, \quad (5.6.10)$$

мұндағы $0 \leq \gamma \leq 10$; $\gamma = C/C_0$; r — C концентрациялы ерітінді сәуле шығаруының анизотропиясы; r_0 — $C \rightarrow 0$ болғандағы сәуле шығару анизотропиясы; C_0 — тасымалдың критикалық концентрациясы.

Аз концентрациялар кезінде (5.6.10) өрнегі мына түрге өтеді:

$$r/r_0 = 1 - [\pi/(2\sqrt{2})] \cdot C/C_0. \quad (5.6.11)$$

Бұл тәуелділіктердің барлығы тұтқыр ерітінділер үшін алынғандықтан, концентрациялық депполяризация теориясының әртүрлі нұсқаларында молекулалардың диффузиясын ескеруге әрекет жасалды. [57] жұмысында молекулалар диффузиясының КДЛ-ға әсерін есепке алудың ерекше әдісі ұсынылды. Оның көмегімен (5.6.10) тәуелділігінен еріген люминесценциялайтын зат молекулаларының диффузиясын ескеретін жағдайдағы сәуле шығару анизотропиясының формуласы алынды [57]:

$$r/r_0 = \{1 + 6D\tau_D + [\pi/(2\sqrt{2})]\gamma\sqrt{1 - 6D\tau_D} + 0,555\gamma^2 + 0,035\gamma^2/\sqrt{1 + 6D\tau_D}\}^{-1}, \quad (5.6.12)$$

мұндағы D — диффузия коэффициенті.

Люминесценцияның концентрациялық депполяризациясын эксперименттік зерттеу көптеген жұмыстарда жүргізілді. Электрондық қозу энергиясының тасымалдануымен байланысты сәуле шығару депполяризациясының химиялық қосылыстар түзбейтіні дәлелденді. Бірақ ерітінді концентрациясының өзгеруінің кең аралығындағы КДЛ тәжірибелерін түсіндіру тек люминесценцияның концентрациялық сөнуі, яғни КТЛ құбылысын ескергенде ғана мүмкін болды.

КТЛ бояғыштардың сулы ерітінділерінде кеңінен байқалады. Әдетте ол суда ерітілген заттарда қарқынды дамиды, спирттер мен басқа органикалық еріткіштерде әлсіз байқалады және ортаның тұтқырлығына аз тәуелді болады. 96-суретте глицериндегі флуоресцеин ерітіндісінің салыстырмалы поляризациясының, яғни 1-қисықтың және сәуле шығару шығымының, яғни 2-қисықтың концентрацияға тәуелділігі көрсетілген.

Концентрация одан әрі артқан кезде КДЛ мен КТЛ-дан бөлек еріген зат молекуласының қозған күйінің орташа өмір сүру ұзақтығы да азаяды, 96-суреттегі 3-қисық. 96-суреттен барлық үш шаманың аз концентрациялар аралығында өзгеріссіз қалатыны, ал одан кейін төмендей бастайтыны көрінеді. Поляризация ең төмен концентрацияларда азаяды. Сәуле шығару шығымын төмендету үшін концентрацияны едәуір арттыру қажет, ал өмір сүру ұзақтығы одан да жоғары концентрацияларда ғана төмендейді.

Концентрациялық әсерлерді түсіндірген кезде молекулалар бір-біріне қатты жақындаған жағдайда өзара әрекеттесудің кемінде екі түрі пайда болуы мүмкін екенін ескеру керек: ассоциацияланған молекулалардың түзілуі кезіндегі әрекеттесу (§ 5.4) және индукциялық-резонанстық байланыс.

КТЛ құбылысы Ж. Перреннің люминесценциялайтын молекулалар арасындағы «индукциялық-резонанстық» әрекеттесулердің классикалық теориясын жасауына негіз болды [58]. Кейін Ф. Перрен [59] резонанстық қозу энергиясының миграциясы теориясын және молекулалардың ассоциациялану теориясын біріктіруге мүмкіндік беретін идея ұсынды.

В. Л. Левшин жүргізген тәжірибелер нәтижесінде КТЛ қозу миграциясының ассоциаттарға бағытталуынан пайда болуы мүмкін деген болжам жасалды. Кейін Ф. А. Душичкин [60] қозу энергиясын мономерлерден ассоциаттарға тасымалдау есебінен люминесценцияның сөну теориясын дамытты. Бірақ бұл жұмыста ассоциаттардың қоздырушы жарықты белсенді емес жұтуы ескерілмеді және есептеулерде бірқатар негізсіз жеңілдетулер жасалды.

В. Л. Левшин [61] жасаған теорияда КТЛ-дың үш негізгі себебі қарастырылады:

1. Қоздырушы жарықты ассоциаттардың белсенді емес жұтуы нәтижесінде пайда болатын сөну.
2. Қозған мономерлерден люминесценцияламайтын ассоциаттарға энергия миграциясы нәтижесінде пайда болатын сөну.
3. Қозған мономерлерден қозбаған мономерлерге энергия берілуі кезіндегі сөну.

Осы үш сөну түрінің молекулалар концентрациясына тәуелділіктері әртүрлі. Бірінші сөну түрінің дамуы негізінен мономерлер мен ассоциаттар арасындағы қашықтықпен, яғни ассоциаттар концентрациясына тәуелді болады.

Ассоциаттардың қозу энергиясын белсенді емес жұтуын ескерген кезде ерітінді концентрациясы артқан сайын тәжірибеде байқалатын τ/τ_0 шамасының V/V_0 сәуле шығару шығымының азаюынан кейін қалуы орын алады, 96-сурет. Бұл ассоциацияланған молекулалардың жұтылуы есебінен мономерлердің жұтылу үлесінің төмендеуімен түсіндіріледі. Ассоциациялану әлі болмаған ерітінділерде белсенді емес жұтылу аз болады және сәуле шығарудың V/V_0 шығымы мен τ/τ_0 шамалары шамамен бірдей өзгереді.

Үшінші процестің дамуы мономер молекулаларының арасындағы қашықтықпен анықталады, яғни абсолюттік мономер концентрациясына тәуелді болады.

ҚДЛ мен КТЛ-ды сипаттайтын ең заманауи теориялардың бірі — Бореско теориясы. Бұл теория люминесценция поляризациясына алғашқы бірнеше ауысудан кейінгі қозу энергиясының үлесін, энергияның ассоциаттарға резонанстық тасымалдануын, сондай-ақ люминесценциялайтын молекулалар концентрациясының флуктуацияларын ескеруге мүмкіндік береді.

Осы теорияның негізінде салыстырмалы анизотропия үшін мына өрнек алынған [62]:

$$\tau/\tau_0 = \exp(-8\gamma)/(1 + \gamma/8) + [1 + \exp(-8\gamma)](1 - \alpha_0\beta f) \times \\ \times [1 + \frac{1}{2}(\alpha_0\beta f)^2 / \{1 - \frac{3}{4}(\alpha_0\beta f)^2\}], \quad (5.6.13)$$

мұндағы:

$$f = f(\gamma) = \sqrt{\pi} \cdot \exp(\gamma^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma)],$$

$$\beta = \gamma_D / \gamma,$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_A = (\sqrt{\pi}/2)(C^M/C_0^M + C^A/C_0^A).$$

Мұндағы α_0 — мономерлер арасында энергия берілген кезде сөнудің болмау ықтималдығы; C^M және C^A , сондай-ақ C_0^M және C_0^A — тиісінше мономерлер мен ассоциаттардың концентрациялары және олардың критикалық концентрациялары;

$$\operatorname{erf}(\gamma) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^\gamma \exp(-t^2) dt.$$

γ_D және γ_A — донор мен акцептордың келтірілген концентрациялары. Аз концентрациялар кезінде бұл өрнек (5.6.10) теңдеуімен салыстырылады. Үлкен концентрациялар кезінде ол тәжірибелік мәндермен, соның ішінде молекулалардың ассоциациялануын ескеретін жағдайларда жақсы сәйкеседі.

Люминесценцияның салыстырмалы кванттық шығымы үшін осы теория мына тәуелділікке әкеледі [63]:

$$V/V_0 = [1 - f(\gamma)]/[1 - \alpha_0 \beta f(\gamma)]. \quad (5.6.14)$$

Бояғыш ерітінділерінің КТЛ-ын зерттеу тәжірибелері теориямен жақсы сәйкестікті көрсетті. Бұл жағдайда мономерлер арасында электрондық қозу энергиясы тасымалданған кезде люминесценцияның сөнбеуін ескеретін α_0 параметрінің мәні қатты ерітінділердегі КТЛ үшін қабылданған мәнге тең болды.

Тұтқырлығы төмен ерітінділер үшін (5.6.14) өрнегінен алынған тәжірибелік мәліметтерде $\alpha_0 < 1$ болды. Яғни мономер–мономер миграциясы актілерінде энергия жоғалуы байқалды. Бірақ [64] жұмысында көрсетілгендей, бұл (5.6.14) өрнегінде еріген заттың диффузияланатын молекулаларына энергия тасымалдануы салдарынан люминесценцияның сөнуі ескерілмегенімен байланысты.

Осы құбылысты ескергенде электрондық қозу энергиясының мономер молекулалары арасында миграциялануы люминесценцияның концентрациялық сөнуіне іс жүзінде әкелмейді. Демек, КТЛ қоздырушы жарықты люминесценцияламайтын ассоциаттардың белсенді емес жұтуынан және қозу энергиясының мономер бояғыш молекулаларынан олардың люминесценцияламайтын ассоциаттарына берілуінен туындайды.

В. Л. Левшин мен оның қызметкерлері осы екі концентрациялық сөну түрін сандық түрде ажыратуға мүмкіндік беретін әдістер ұсынды [65]. Энергияның қозған мономерлерден люминесценцияламайтын ассоциаттарға миграциялануынан пайда болатын КТЛ-ды белсенді емес жұтылудан туындайтын сөнуден ажырату үшін зерттелетін ерітіндінің жұқа қабаттарындағы люминесценция интенсивтілігі I_l өлшенеді. Бұл жағдайда:

$$I_l = I_0 \alpha_M C X \chi, \quad (5.6.15)$$

мұндағы I_0 — қоздырушы жарықтың интенсивтілігі; l — қабат қалыңдығы; α_M — таңдалған толқын ұзындығындағы мономерлердің жұтылу көрсеткіші; C — концентрация; X — жартылай ассоциацияланған ерітіндідегі мономерлердің үлесі; χ — қозу энергиясының ассоциаттарға берілуінен пайда болатын люминесценцияны сөндіру коэффициенті.

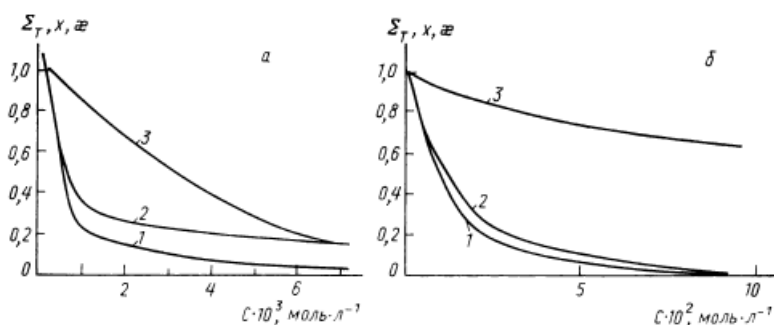
Қосынды концентрациялық сөну мына теңдеумен анықталады:

$$\Sigma_T = I_{\text{л}} / (I_0 \alpha_{\text{MC}}) = X \chi. \quad (5.6.16)$$

Зерттелетін әртүрлі концентрациялы ерітінділер сериясы үшін Σ_T шамалары тәжірибе жүзінде анықталады. Әр концентрация үшін алынған Σ_T мәндерін $X(C)$ шамасына бөліп, люминесценцияның миграциялық сөну барысын сипаттайтын тәуелділік анықталады:

$$\chi(C) = \Sigma_T(C) / X(C). \quad (5.6.17)$$

97-суретте судағы родамин 6Ж және Na-флуоресцеин ерітінділерінің КТЛ-ын әртүрлі құрамдастарға бөлу көрсетілген.



97-сурет. Судағы родамин 6Ж (а) және Na-флуоресцеин (б) ерітінділерінің КТЛ-ын ажырату: қосынды КТЛ — 1-қисықтар; белсенді емес жұтылудан пайда болатын сөну — родамин 6Ж үшін 2-қисық, Na-флуоресцеин үшін 3-қисық; миграциялық сөну — родамин 6Ж үшін 3-қисық, Na-флуоресцеин үшін 2-қисық

97-суреттен родамин 6Ж ерітіндісіндегі қосынды сөнуге қоздырушы жарықтың белсенді емес жұтылуы негізгі үлес қосатыны көрінеді. Ал Na-флуоресцеинде сөну негізінен қозу энергиясының люминесценцияламайтын ассоциаттарға миграциялануымен анықталады.

Электрондық қозу энергиясының тасымалдануы бірдей молекулалардың арасында ғана емес, әртүрлі органикалық заттардың бірнеше түрі бар ерітінділерде де жүруі мүмкін. Бұл жағдайда донор молекуласы жұтқан жарық квантының энергиясы басқа заттың қозбаған акцептор молекуласына берілуі мүмкін.

Бұл процесс донор молекуласының өзіндік флуоресценциясының сөнуімен қатар жүреді. Осы кезде акцептор молекулалары люминесценциялық қабілетке ие болса, акцептор молекулаларының флуоресценциясы пайда болады. Бұл құбылыс сенсбилизацияланған флуоресценция деп аталады.

Электрондық қозу энергиясының әртүрлі молекулалар арасында тасымалдануын зерттеудің алғашқы нәтижелерін Ж. Перрен алған [58]. Ол донор молекулалары энергияны берген кезде акцептор молекулаларының сенсбилизацияланған люминесценциясының пайда болатынын көрсетті.

Кейін көпкомпонентті жүйелердегі қозу энергиясының тасымалдану процестерін Фёрстер, С. И. Вавилов және М. Д. Галанин зерттеді. Донордың флуоресценциясының сөнуі акцептордың жұтылу спектрі мен донордың люминесценция спектрінің қабаттасуы артқан сайын күшейетіні анықталды.

М. Д. Галанин [51] донордың флуоресценциясының кванттық шығымы артқан сайын сенсбилизацияланған флуоресценцияның кванттық шығымы да артатынын көрсетті. Кейбір жағдайларда сенсбилизацияланған флуоресценцияның орташа өмір сүру ұзақтығы да ұлғаяды.

Диполь-дипольдік энергия тасымалының орындалатынын дәлелдейтін тікелей тәжірибелер импульстік қоздыру кезінде акцептор болған жағдайда донор люминесценциясының өшу кинетикасын өлшеуге негізделген. Мұндай тәжірибелерді алғаш рет Беннет жұқа плексиглас пластиналарындағы екі жүйемен жүргізген [66].

Кейін Рем мен Эйзенталь тұтқыр еріткіште родамин 6Ж-дан малахит жасылына қозу энергиясының тасымалдануын зерттеді [67]. Бірінші жағдайда тәжірибеде алынған критикалық радиус мәндері Фёрстер–Галанин теориясы бойынша алынған мәндермен іс жүзінде сәйкес келді. Екінші жағдайда тәжірибелік және теориялық R^0_{DA} мәндерінің арасындағы айырмашылық анықталды. Мұны молекулалардың диффузиясына және электрондық қозу энергиясының миграциясына жұмсалатын энергиямен түсіндіруге болады.

Зерттелген ерітінділердің көпшілігінде донордың люминесценциясының сөнуі арқылы анықталған энергия тасымалының тиімділігі акцептордың сенсбилизацияланған люминесценциясы бойынша анықталған тиімділікке тең болды. Алайда кейбір жүйелерде донордан акцепторға энергия тасымалы кезінде әртекті ассоциаттардың пайда болуына байланысты энергия шығындары байқалды [68; 69].

В. Л. Левшин мен оның қызметкерлері люминесценция донорының және оның сенсбилизацияланған люминесценциясының концентрациялық деполяризациясын зерттеу негізінде әртекті ассоциаттардың түзілу дәрежесін анықтау әдісін ұсынды [70].

Жоғарыда молекулалардың электрондық қозу энергиясын тасымалдау процесін теориялық қарастырғанда, өзара әрекеттесетін молекулалар арасында энергияның берілуі резонанс шарты орындалған кезде жүзеге асатыны айтылды. Бірақ конденсацияланған орталарда еріген зат молекуласының еріткіштің қоршаған молекулаларымен әрекеттесуі оның энергетикалық деңгейлерінің орнын едәуір өзгерте алады.

Қозған деңгейлердің мұндай қайта топтасуы әрекеттесетін молекулалар жүйесіндегі қозу энергиясының донордан акцепторға берілу жылдамдығын кең аралықта өзгертеді және спектрлердің біртекті емес кеңеюіне әкеледі (§ 5.2). Бұл қозу алмасуының тиімділігіне әсер етуі тиіс.

Мұндай жағдайда молекулалар арасындағы энергияның ретсіз миграциясының орнына қысқа толқынды күйден ұзын толқынды стационарлық күйге бағытталған энергия тасымалы жүзеге асады. Бұл күй бағдарлық-флуктуациялық молекулааралық әрекеттесумен шартталған.

[71; 72] жұмыстарында осындай бағытталған энергия тасымалы нәтижесінде концентрациялық ығысу кезінде флуоресценция спектрінің ұзын толқынды ығысуы пайда болатыны көрсетілді. Кейін наносекундтық ажыратуы бар спектроскопия әдісімен қозу энергиясының бағытталған тасымалының тікелей дәлелдері алынды [73].

Энергия тасымалының бағытталған болуының тағы бір көрінісі — «Вебер әсері». Вебер [74] полипропиленгликольдің жұқа қабықшаларындағы концентрациялық люминесценция

деполяризациясының 220 К температурада жұтылу жолағының ұзын толқынды шетінде қоздырған кезде азаятынын анықтады.

Кейін бұл құбылыстың жалпы сипатқа ие екені және ароматты көмірсутектерде, органикалық бояғыштарда әрі гетероциклді қосылыстарда байқалатыны көрсетілді. Жұтылу жолағының ұзын толқынды шетінде қоздырған кезде энергия тасымалы ықтималдығының, яғни деполяризацияның азаюы «ұзын толқынды» флуоресценциялық орталықтардың қоздырылуымен байланысты. Олардың саны аз болады және молекулааралық әрекеттесу флуктуациялық сипатта болғандықтан, бір-бірінен алыс орналасады.

Флуоресценция спектрінің максимумы маңында қоздырғанда қысқа толқынды орталықтар да, ұзын толқынды орталықтар да қозады. Бұл кезде қозу энергиясының миграциясы жүреді.

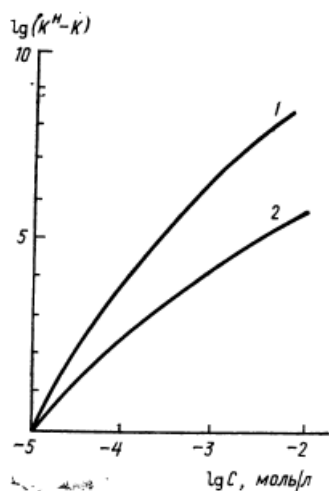
Біртекті емес кеңейген спектрлер жағдайындағы электрондық қозу энергиясының миграция тиімділігін талдау үшін [75] жұмысында оның критикалық радиусын анықтайтын мына қатынас алынды:

$$[R^0/(R^0)_{б.е.}]^6 = \sqrt{[1 + (\sigma^{б.е.}/\sigma)^2] \times \exp\{-(\sigma^{б.е.})^2 \Delta\nu^2 / [4\sigma^2(\sigma^2 + (\sigma^{б.е.})^2)]\}}, \quad (5.6.18)$$

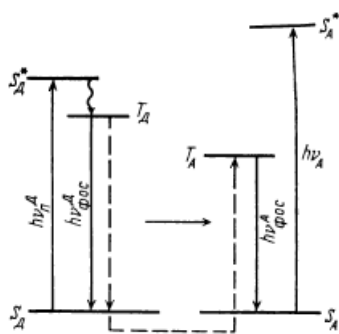
мұндағы σ және $\sigma^{б.е.}$ — сәйкесінше спектрдің біртекті емес кеңеюі болмаған және болған жағдайдағы флуоресценция спектрінің жартылай ені; $\Delta\nu$ — жұтылу және флуоресценция спектрлері арасындағы стокстық ығысу шамасы; R^0 — (5.6.7) қатынасымен анықталады.

Қозу энергиясын тасымалдау жылдамдығының тұрақтысын (5.6.6) өрнегі арқылы есептеу нәтижелері [76] біртекті емес орталардағы бояғыштар үшін бұл тұрақтының сәйкес таза спирттік ерітіндідегі мәнінен едәуір жоғары болатынын көрсетті.

Родамин 6Ж және кумарин 47 бояғыштары үшін алынған есептеу нәтижелері 98-суретте берілген. Мұнда этанолдық ерітіндіге аз мөлшерде диметилсульфоксид қосылған кезде пайда болатын концентрациялық тәуелділіктер көрсетілген.



98-сурет. Родамин 6Ж (1) және кумарин 47 (2) бояғыштарының таза этанолдық ерітінділеріне диметилсульфоксидтің аз мөлшері қосылған кездегі қозу энергиясын тасымалдау тұрақтылары айырмасының $k^H - k$ логарифмінің концентрацияға тәуелділігі



99-сурет. Донор Д мен акцептор А молекулаларының қозбаған және қозған синглетті S_D , S_{D^*} , S_A , S_{A^*} және триплетті T_D , T_A электрондық деңгейлерінің орналасу сұлбасы және сенсбилизацияланған фосфоресценцияның пайда болуына әкелетін энергияның қозу және тасымалдану процестері

Біртекті емес спектрлер жағдайында электрондық қозу энергиясының әртүрлі донор және акцептор молекулалары арасында тасымалдануы донор люминесценциясының кванттық шығымы мен акцептордың жұтылу спектрлерінің шамасына, сондай-ақ қоздырушы жарықтың жиілігіне байланысты болады [77].

Біртекті емес спектрлер жағдайында родамин 6Ж–крезил күлгін жүйесін зерттеу [78] теория мен тәжірибе арасында жақсы сәйкестік бар екенін көрсетті.

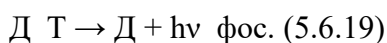
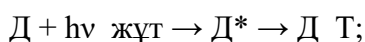
Жоғарыда донор мен акцептор молекулаларының арасында олардың синглетті күйінде пайда болатын диполь-дипольдік электрондық қозу энергиясының тасымалынан басқа, молекулалар триплетті күйде болғанда дамидын алмасу механизмі де болуы мүмкін екені атап өтілді.

Бұл жағдайда молекулалар триплетті күйде жеткілікті ұзақ уақыт болуы тиіс. Мұндай жағдай, мысалы, зерттелетін заттарды едәуір салқындатқанда орын алады. Қатты салқындатылған ерітіндіге шамамен 10^{-2} – 10^{-1} моль/л концентрацияда екінші компонент қосылсын. Ол А акцепторының рөлін атқарады.

Д және А молекулаларының арасында қозу энергиясы беріле бастайды. Соның нәтижесінде акцептор А молекуласының жаңа ұзақ уақыттық сәуле шығаруы пайда болады. Бұл сәуле шығару сенсбилизацияланған фосфоресценция деп аталады. Оны алғаш рет А. Н. Теренин мен В. Л. Ермолаев ашқан [79].

Егер донор Д мен акцептор А молекулаларының электрондық деңгейлерінің өзара орналасу сұлбасын және олардың арасындағы ықтимал ауысуларды қарастырсақ, сенсбилизацияланған фосфоресценцияның мәнін оңай түсінуге болады, 99-сурет.

Ерітіндіде тек донор Д молекулалары болған жағдайда кәдімгі фосфоресценция мына сұлба бойынша дамиды:

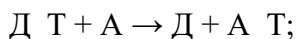


Бұл сұлбадан Д молекуласы $h\nu$ жұт жарық кванттарын жұтып, қозбаған $S_Д$ күйінен қозған синглетті $S_Д$ деңгейіне, яғни Д күйіне өтетіні көрінеді. Осыдан белгілі бір жағдайларда молекула триплетті $T_Д$ деңгейіне, яғни $Д_Т$ күйіне өте алады.

$T_Д$ триплетті деңгейі сәулелік жолмен дезактивацияланғанда $Д_Т$ молекуласы қозбаған $S_Д$ деңгейіне қайтып, $h\nu_фос$ фосфоресценция квантын шығарады.

Егер ерітіндіде А акцепторының молекулалары да болса және олардың қозу энергиясы донор молекулаларының $T_Д$ триплетті деңгейінен төмен орналасқан $T_А$ триплетті деңгейлері болса, онда донордың қозған молекулалары акцептор молекулаларына энергия бере алады.

Осындай жағдайда акцептор молекулаларын қоздыру тек донор молекулалары қозған кезде ғана жүзеге асады. Сондықтан донор молекуласының дезактивациясы акцептор молекуласын қоздыру арқылы жүреді. Акцептор молекуласының энергиясы $T_А$ деңгейіне жеткен кезде оның дезактивациясы мына сұлба бойынша жүзеге асады:



Демек, донор молекулаларының жанында акцептор молекулалары болған кезде донордың $Д_Т$ молекулалары өздерінің $T_Д$ триплетті деңгейінен акцептор молекулаларының $T_А$ триплетті деңгейіне өте алады. Осы триплетті күйден акцептор молекулалары қозбаған $S_А$ күйіне қайтып, сенсбилизацияланған фосфоресценцияның $h\nu^{А_фос}$ кванттарын шығарады.

Нәтижесінде донор молекулаларының фосфоресценциясы сөнеді және қоздырушы жарық кванттарын тікелей жұтпаған, бірақ қозу энергиясын донор молекулаларынан резонанстық жолмен алған акцептор молекулаларының сенсбилизацияланған фосфоресценциясы пайда болады.