

Баяулатылған флуоресценцияның поляризациясы

С. И. Вавилов пен В. Л. Левшин баяулатылған флуоресценцияның да, жылдам флуоресценцияның да поляризация дәрежелері бірдей болатынын көрсетті [29]. Кейінірек П. П. Феофилов баяулатылған және жылдам флуоресценцияның поляризация спектрлері мен концентрациялық депполяризация қисықтарының жүрісі бірдей екенін анықтады [30]. Мысал ретінде 75-суретте бояғыш концентрациясына байланысты эозиннің баяулатылған және жылдам флуоресценциясының поляризация дәрежесі P -ның өзгерісі көрсетілген. Бұл тәуелділіктердің іс жүзінде толық сәйкес келетіні көрінеді. Мұның өзі қозбаған молекула мен метастабильді деңгейдегі молекула арасында энергия алмасудың болмайтынын көрсетеді. Баяулатылған және жылдам флуоресценцияның поляризация спектрлерінің сәйкес келуі жарық шығарудың екі түріне де жауап беретін орталықтардың бірдей екенін дәлелдейтін сенімді дәйек болып табылады. Сонымен қатар, бұл § 4.2-де сипатталған баяулатылған флуоресценция моделінің дұрыстығын растайды.

Фосфоресценцияның поляризациясы

T -күйден негізгі S_0 күйіне сәуле шығара ауысу нәтижесінде байқалатын фосфоресценцияның поляризациясы флуоресценция поляризациясынан айтарлықтай ерекшеленеді. Я. Ф. Свечников пен В. Л. Ермолаев фосфоресценция спектрі бойынша поляризация дәрежесінің өзгерісін зерттеп, көптеген қосылыстарда фосфоресценцияның поляризация дәрежесінің таңбасы жұтылу спектрінің әртүрлі аймақтарында қоздырылған флуоресценцияның поляризация дәрежесінің таңбасына қарама-қарсы болатынын көрсетті [31]. Бұл бірінші жуықтауда фосфоресценцияға жауап беретін осциллятордың «жылдам» флуоресценцияға жауап беретін осцилляторға перпендикуляр екенін көрсетеді.

Ароматты қосылыстардағы рұқсат етілген синглет-синглеттік $\pi\pi^*$ -ауысулар бензол сақиналарының жазықтығында поляризацияланады. Сондықтан фосфоресценцияның поляризациясы қарама-қарсы болса, ауысу бензол сақиналарының жазықтығына перпендикуляр бағытта қарқынды болуы тиіс. Мұндай жағдай триплетті күй $\pi\pi^*$ -күй болған кезде орын алады. $^3(\pi\pi^*)$ -триплеттің спин-орбиталық әрекеттесу есебінен $^1(\pi\pi^*)$ күйімен араласуы молекула жазықтығындағы $T_1 \rightarrow S_0$ ауысуының поляризациясын туғызады. T -күйлердің қоздырылуы синглетті деңгейлердегі жұтылу арқылы жүзеге асатындықтан, поляризация спектрлерінен интеркомбинациялық және синглет-синглеттік ауысулардың өзара бағдарлануы туралы ақпарат алуға болады.

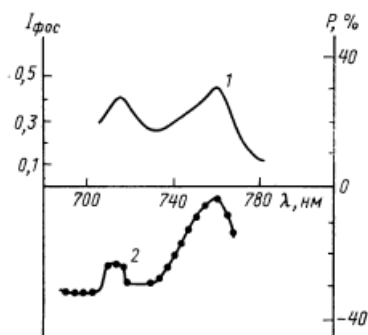
Фосфоресценцияның поляризациясын өлшеу құрамында гетероатомы бар қосылыстардың триплетті деңгейінің табиғатын, яғни оның $\pi\pi^*$ немесе $\pi\pi^*$ күйіне жататынын анықтаудың өте тиімді әдісі болып табылады. Мұндай заттарда рұқсат етілген $\pi\pi^*$ -ауысулармен спин-орбиталық әрекеттесу нәтижесінде $\pi\pi^*$ -күйден шығатын сәулелену, $\pi\pi^*$ -триплетті деңгейден шығатын сәулеленуге қарама-қарсы, молекула жазықтығында поляризациялануы тиіс. Сонымен бірге триплетті $\pi\pi^*$ -деңгейден $\sigma\pi^*$ - және $\pi\pi^*$ -рұқсат етілген ауысулармен спин-орбиталық араласу нәтижесінде пайда болатын сәулелену молекула жазықтығына перпендикуляр поляризацияланады.

[32] жұмысында пиримидин мен пиразиннің фосфоресценциясы олардың молекулалық жазықтықтарында поляризацияланатынын көрсетілген. Бұл осы типтегі молекулалардың төменгі триплетті күйінің $\pi\pi^*$ -табиғатын дәлелдейді. Фосфоресценцияның поляризациясын өлшеу басқа қосылыстардағы триплетті күйлерді сәйкестендіру үшін де табысты қолданылады.

Тіпті синглетті күйлер арасындағы ауысулардың осцилляторлары сызықтық болған жағдайда да, фосфоресценцияға жауап беретін осциллятор, әдетте, аралас болады. Басқаша айтқанда, егер флуоресценцияға жауап беретін осциллятор белгілі бір молекулалық осьтің бойымен бағытталса, фосфоресценцияға жауап беретін осциллятордың бағыты бұл оське параллель де, перпендикуляр да болмайды, керісінше оған қатысты белгілі бір құраушылары болады. Бұл триплеттің әртүрлі спиндік компоненттерінің әртүрлі синглетті күйлермен араласуының нәтижесі болып табылады. Мұндай жағдайда флуоресценция мен фосфоресценцияның поляризация спектрлерін салыстыру арқылы триплетті күйге араласатын синглетті күйлердің симметриясын анықтауға, содан кейін триплетті деңгейдің симметриясы туралы қорытынды жасауға болады.

Фосфоресценция спектрінің қалыптасуына тербелмелі ұйытқулар айтарлықтай әсер етеді. Олар спин-тербелмелік әрекеттесумен де, мультиплеттілігі бірдей деңгейлер жүйесіндегі электрондық-тербелмелік әрекеттесумен де байланысты болуы мүмкін. Басқаша айтқанда, синглетті күй триплетті күймен спин-орбиталық әрекеттесу арқылы, ал басқа синглетті күймен электрондық-тербелмелік әрекеттесу арқылы байланысады. Триплетті күйлер арасында электрондық-тербелмелік байланыс, сондай-ақ олардың біреуінің синглетті күймен спин-орбиталық байланысы да болуы мүмкін. Нәтижесінде фосфоресценция спектрінде тербелмелі құрылым пайда болады. Бұл құрылым тербелмелі жолақтардың түзілуіне және спектрдің поляризация дәрежесіне тәуелділігіне әкеледі.

76-суретте 77 К температурада тетрагидрофуран мен α -глицериннің 4:1 қатынасындағы қоспасындағы Pd-родопорфирин XV үшін фосфоресценция спектрі — 1-қисық және $P(\lambda_{\text{фос}})$ тәуелділігі — 2-қисық көрсетілген [32].



76-сурет. 77 К температурада тетрагидрофуран мен α -глицериннің 4:1 қатынасындағы қоспасындағы Pd-родопорфирин XV-тің фосфоресценция спектрі (1) және P поляризация дәрежесінің $\lambda_{\text{фос}}$ толқын ұзындығына тәуелділігі (2)

Жоғарыда молекула құрамына ауыр атомды енгізу интеркомбинациялық конверсияның ықтималдығын арттыратыны атап өтілген болатын. Бұл құбылыстың механизмін нақтылауға фосфоресценцияның поляризациясын өлшеу мүмкіндік береді. Галогеннафталиндердің фосфоресценциясын зерттеу кезінде екі қосалқы спектр — I және II анықталды [34]. I қосалқы спектрі молекула жазықтығынан тыс бағытта поляризацияланған және өзінің құрылымы мен поляризация спектрі бойынша нафталин спектріне ұқсас. II қосалқы спектрі молекула жазықтығында поляризацияланған. Ол нафталин спектрінде болмайды және электрондық-тербелмелік әрі спин-орбиталық әрекеттесулердің әсерінен пайда болады.

Бертель [35] ауыр атомның молекулаішілік әсерін былай түсіндірді:

1. I қосалқы спектрі төменгі триплетті күйдің жазықтықтан тыс күйлермен, мысалы $\sigma\pi^*$ -күйлермен, ұйытқуы нәтижесінде пайда болады;
2. II қосалқы спектрі мына сұлбалардың біреуі бойынша пайда болады:

$S_{\sigma\sigma^*} \rightarrow (\text{виброндық әрекеттесу}) S_{\sigma\pi^*} \rightarrow (\text{спин-орбиталық әрекеттесу}) T_{\pi\pi^*}$,

немесе

$S_{\pi\pi^*} \rightarrow (\text{спин-орбиталық әрекеттесу}) T_{\sigma\pi^*} \rightarrow (\text{виброндық әрекеттесу}) T_{\pi\pi^*}$. (4.3.1)

I қосалқы спектрі бірінші ретті, ал II қосалқы спектрі екінші ретті әрекеттесудің нәтижесі болғанына қарамастан, олардың интенсивтіліктері өзара шамалас. Бұл I қосалқы спектріне жауап беретін $S_{\sigma\sigma^*} \rightarrow S_0$ немесе $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ ауысуларының сәуле шығару қабілеті II қосалқы спектріне жауап беретін $S_{\sigma\pi^*} \rightarrow S_0$ ауысуының сәуле шығару қабілетінен шамамен бір реттік шамаға артық болуымен түсіндіріледі.

Фосфоресценцияның поляризация спектрлерінің көмегімен ауыр атомның қатысуынан спин-орбиталық әрекеттесудің күшею механизмдерін зерттеуге болады. Мұндай жүйелерге, мысалы, фенантреннің галоген туындылары [36] және хлорофилл тәрізді молекулалардың металл кешендері жатады [33].

Қорытындылай келе, қарапайым молекулалардың фосфоресценция поляризациясы жеткілікті дәрежеде жақсы зерттелгенін атап өту қажет. Ал күрделі молекулалардың, әсіресе бояғыштардың, фосфоресценция поляризациясы әлі де егжей-тегжейлі зерттеуді қажет етеді.