

§ 5.2. Органикалық молекулалар ерітінділеріндегі спектрлердің біртекті емес кеңеюі

Молекулааралық әрекеттесулерді қарастырған кезде еріткіш атомдарының полярлық релаксация уақыты τ_R молекуланың қозған күйінің орташа өмір сүру уақытынан $\tau_{\text{фл}}$ әлдеқайда аз болады деп есептелді. Бұл жағдайда сәуле шығару еріткіш пен сольваттық қабықша арасында тепе-теңдік орнағаннан және қозған молекула электрондары біркелкі таралғаннан кейінгі релаксацияланған күйден жүзеге асады. Алайда нақты молекулалық жүйелерде еріткіш молекулаларының релаксация процестері уақытқа тәуелді болады. Релаксация кинетикасы флуоресценция спектрлерінің температураға тәуелділігінен ерекше айқын көрінеді. Температураның өзгеруі молекуланың қозған күйінің орташа өмір сүру уақыты $\tau_{\text{фл}}$ мен еріткіштің релаксация уақыты τ_R арасындағы қатынастың айтарлықтай өзгеруіне әкеледі.

Ерітінділерде еріткіш молекулаларының жылулық, яғни флуктуациялық қозғалысының нәтижесінде әртүрлі қарапайым ұяшықтар — сольваттар пайда болады. Олардың құрамына флуоресценциялайтын молекула, яғни активатор және оның ең жақын ортасы кіреді. Бұл сольваттардың конфигурациялары әртүрлі болады. Сондықтан еріген зат молекуласына қатысты әртүрлі орналасқан еріткіш молекулалары әртүрлі электростатикалық өрістер туғызады. Электрондық спектрлердің орны, сондай-ақ таза электрондық 0–0 ауысуының ν_{00} жиілігі молекулаға әсер ететін реактивтік өрістің R шамасына тәуелді болғандықтан, мұндай ерітінділерде таза электрондық ауысу жиіліктерінің статистикалық шашырауы, яғни спектрлердің біртекті емес кеңеюі байқалады.

Молекулааралық әрекеттесулердің және олардың флуктуациялық сипатының тағы бір көрінісі — еріткіш молекулаларының ретсіз ілгерілемелі және айналмалы қозғалысы. Бұл жағдайда молекула өзін қоршаған сольваттық қабықшамен бірге біртұтас жүйе ретінде қозғала алады.

Органикалық заттар ерітінділерінің спектрлерінің біртекті емес кеңею процестерін түсіндіру үшін әртүрлі энергетикалық диаграммалар қолданылды. Солардың біріншісі — 80-суретте көрсетілген бағдарлық континуум сұлбасы [8]. § 5.1-де қарастырылған төртдеңгейлі жүйеден айырмашылығы, бұл модельде ерітіндіде екі ғана орталық емес, әртүрлі реактивтік R өрістері бар молекулалық конфигурациялардың үздіксіз статистикалық жиынтығы болады деп есептеледі.

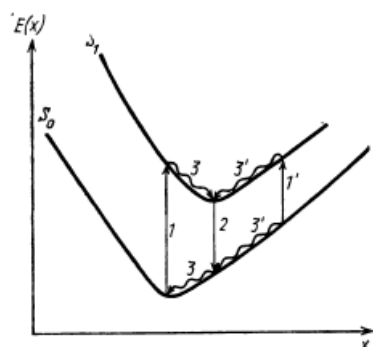
Флуоресценция әртүрлі, жиі әрі сирек кездесетін күйлердің тұтас жиынтығынан жүзеге асуы мүмкін. Бұл күйлер 80-суретте I және II сандарымен белгіленген. Суреттің төменгі бөлігінде бастапқы қозған және релаксацияланған күйлерден шығатын люминесценция спектрлерінің қисықтары көрсетілген.

Егер $\tau_R \approx \tau_{\text{фл}}$ болса, 80-суретте III санымен белгіленген аралық спектр байқалады. Оның ені I және II спектрлерінің енінен үлкен болады. Себебі бұл жағдайда сәуле шығару тек I және II күйлерінен ғана емес, сонымен қатар басқа да жартылай релаксацияланған көптеген күйлерден жүзеге асады.

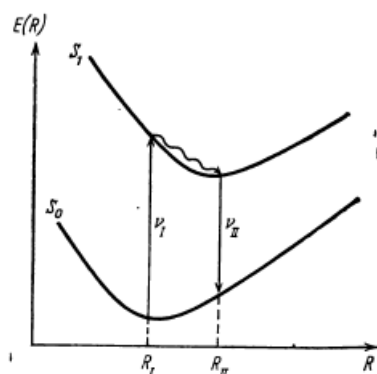
Полярлы ерітінді моделінің тағы бір түрі — Б. И. Степанов ұсынған потенциалдық қисықтар сұлбасы. Бұл сұлбада электрондық энергияның E молекуланың қоршаған ортамен әрекеттесуінің жалпыланған x координатасына тәуелділігі көрсетіледі. Ол негізгі және қозған күйлер үшін 81-суретте берілген.

Қозған күйдегі молекуланың дипольдік моменті негізгі күйдегі молекуланың дипольдік моментінен үлкен болғандықтан, $S_0(x)$ және $S_1(x)$ потенциалдық қисықтарының минимумдары бір-біріне қатысты ығысқан болады.

Молекула қоздырылған кезде Франк–Кондон қағидасына сәйкес оның конфигурациясы өзгермейді. Сондықтан қозған молекулалар бастапқыда тепе-теңдіксіз ортада орналасады. Одан кейін олардың сольваттық қабықшалары қайта құрыла бастайды. Егер мұндай қайта құрылудың уақыты қозған молекуланың орташа өмір сүру уақытынан аз болса, сольваттар тепе-тең күйге өтеді. Қозған молекуланың релаксациялану уақыты қоздыру жиілігіне тәуелді болады және спектрдің ұзын толқынды аймағына қарай жылжыған сайын кемиді.



81-сурет. Б. И. Степановтың потенциалдық қисықтар сұлбасы: 1, 1' — жұтылу; 2 — дезактивация; 3, 3' — релаксациялық процестер



82-сурет. Еріткіш молекулаларының еріген зат молекуласымен конфигурациялық әрекеттесуінің потенциалдық энергиясының жалпыланған реактивтік өрістің R шамасына тәуелділігі — өрістік диаграмма; S_0 және S_1 — молекуланың негізгі және қозған электрондық-тербелмелі күйлері

Бұл сұлбаның негізгі кемшілігі — бағдарлық координаталар кеңістігінің абстрактілі түрде берілуі. Мысалы, берілген сольват конфигурациясының қалай графикалық көрсетілетінінің түсініксіз болуы.

А. Н. Рубинов пен В. И. Томин бағдарлық күйлер диаграммасын ұсынды [9]. Қазіргі уақытта ол ерітінділер спектрлерінің біртекті емес кеңеюін сипаттау үшін кеңінен қолданылады. Бұл диаграммада сольваттардың конфигурациялық құрылымын сипаттау үшін бағдарлық координаталар жиынтығының орнына жалпыланған реактивтік электрондық өрістің R кернеулігі қолданылады.

Реактивтік өріс кернеулігіне сольват конфигурациясының потенциалдық энергиясының тәуелділігі негізгі күй үшін $R = R_I$ нүктесінде, ал қозған күй үшін $R = R_{II}$ нүктесінде минимумы бар параболалар түрінде болады. R_I және R_{II} шамалары мына формулалармен анықталады:

$$R_I = \sigma \mu_I, (5.2.1)$$

$$R_{II} = \sigma \mu_{II}, (5.2.2)$$

мұндағы σ — еріткіш молекулаларының полярланғыштығы; μ_I және μ_{II} — тиісінше негізгі және қозған күйлердегі молекуланың дипольдік моменттері.

82-суретте сольваттың потенциалдық энергиясының өрістік диаграммасы көрсетілген. Франк–Кондон қағидасына сәйкес бұл диаграммадағы жұтылу және сәуле шығару ауысулары тек вертикаль бағытта жүруі мүмкін. Реактивтік өріс кернеулігі R болған кезде таза электрондық ауысу жиілігін бірінші жуықтауда былай анықтауға болады:

$$h\nu_{эл} = h\nu_{эл}^0 - \Delta\mu R, (5.2.3)$$

мұндағы $\Delta\mu$ — молекуланың қозған және негізгі күйлеріндегі дипольдік моменттерінің айырмасы; $\nu_{эл}^0$ — оқшауланған молекуладағы электрондық ауысу жиілігі.

82-суреттегі өрістік диаграммадан біртекті емес молекулалар ансамблінің ν_I және ν_{II} сипаттамалық жиіліктері болатыны көрінеді. ν_I жиілігі негізінен негізгі күйде тепе-теңдікте орналасқан сольваттардың 0–0 ауысуына, ал ν_{II} жиілігі қозған күйдегі тепе-тең сольваттардың 0–0 ауысуына сәйкес келеді. Бұл жиіліктер мына өрнектермен анықталады [9]:

$$h\nu_I = h\nu_{эл}^0 - \Delta\mu \mu_I \sigma, (5.2.4)$$

$$h\nu_{II} = h\nu_I - (\Delta\mu)^2 \sigma. (5.2.5)$$

Энергетикалық деңгейлердің конфигурациялық кеңеюі ерітінділердің электрондық жұтылу және люминесценция спектрлеріне әсер етеді. Бұл жағдайда оларды электрондық-тербелмелі-бағдарлық спектрлер ретінде қарастыру керек.

Мұндай жұтылу және люминесценция спектрлерін құру үшін сольваттардың конфигурациялық күйлер бойынша ауысу ықтималдығының таралу функциясын ϕ және еріген зат молекулаларының тербелмелі күйлер бойынша таралу функциясын білу қажет. Эйнштейннің B коэффициенті жұтылу жолағының тербелмелі контурын, ал Эйнштейннің A коэффициенті сәуленің өздігінен шығарылу жолағының тербелмелі контурын сипаттайтындықтан, жұтылу мен люминесценция жолақтарындағы интенсивтіліктің таралуын былай жазуға болады:

$$I_{жұт}(\nu) = h\nu \int_0^\infty \rho(\nu_{эл}) B(\nu_{эл} - \nu) d\nu_{эл}, (5.2.6)$$

$$I_{сәул}(\nu) = nh\nu \int_0^\infty \rho(\nu_{эл}) A(\nu - \nu_{эл}) d\nu_{эл}, (5.2.7)$$

мұндағы n^* — қозған молекулалардың саны; $\rho(\nu_{эл})$ және $\rho^*(\nu_{эл})$ — еріген зат молекулаларының жарықты жұтуы және шығаруы кезіндегі сольваттардың электрондық ауысу жиіліктері бойынша таралуы.

Белгілі бір уақыт мезетінде тепе-теңдіксіз сольваттар ансамблі болатындықтан, жұтылу кезіндегі электрондық ауысу жиіліктері бойынша олардың таралуын мына түрде көрсетуге болады:

$$\rho(v) = c g(v) \exp[-((v - v_I)/\Delta v)^2], \quad (5.2.8)$$

мұндағы

$$\Delta v = (\Delta \mu / h) \sqrt{2 \sigma k T}. \quad (5.2.9)$$

(5.2.8) формуласындағы c — тұрақты; g — күйдің статистикалық салмағы. Ол энергияның белгілі бір мәнімен анықталады.

(5.2.9) өрнегі жұтылу спектрінің біртекті емес кеңею шамасын сипаттайды. Формуладан бұл шаманың еріткіштің полярланғыштығына, еріген зат молекуласының дипольдік моментінің өзгеруіне және температураға тәуелді екені көрінеді.

Еріткіштің полярланғыштығы σ ортаның диэлектрлік өтімділігімен байланысты болғандықтан, жұтылу спектрінің біртекті емес кеңею шамасы осы параметрлер арасындағы тәуелділікпен анықталады. Молекуланың өлшемі неғұрлым кіші болса, спектрдің біртекті емес кеңею әсері соғұрлым күшті болады.

Қоршаған орта қозғалысы болған кезде байқалатын сәуле шығару спектрінің ені молекуланың қозған күйінің орташа өмір сүру уақыты $\tau_{\text{фл}}$ мен релаксация уақыты τ_R арасындағы қатынасқа тәуелді болады.

Егер

$$\tau_{\text{фл}} \gg \tau_R, \quad (5.2.10)$$

шарты орындалса, қозған күйдің өмір сүру уақыты ішінде сольваттардың конфигурациялық энергия бойынша тепе-тең таралуы орнап үлгереді. Бұл жағдайда электрондық ауысу жиіліктері бойынша сольваттардың таралуы гаусстық түрде болады [9]:

$$\rho^*(v_{\text{эл}}) = c g^*(v_{\text{эл}}) \exp[-((v_{\text{II}} - v)/\Delta v)^2]. \quad (5.2.11)$$

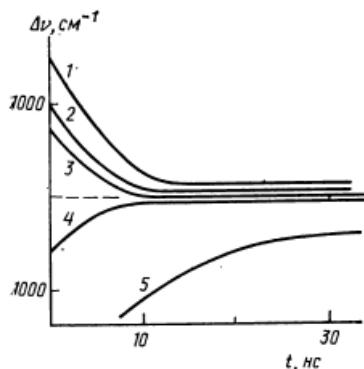
Флуоресценция стационарлық режимде бақыланған кезде қоздыру жиілігіне $v_{\text{қоз}}$ тәуелді болмайтын бір ғана спектр байқалады. Басқаша айтқанда, біртекті емес жүйе спектрлік тұрғыдан біртекті жүйе тәрізді әрекет етеді. Оның флуоресценция спектрі де біртекті ортаның спектрі сияқты болады.

Алайда кинетикалық спектроскопия әдісін қолданып, флуоресценцияның «лездік» спектрлерін өлшегенде:

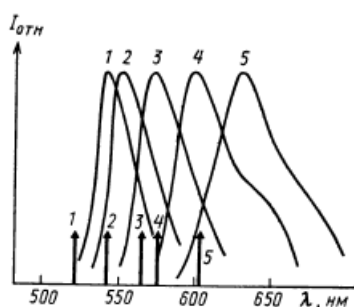
$$\Delta t \ll \tau_R, \quad (5.2.12)$$

шарты орындалса, флуоресценция спектрінің орны қоздыру жарығының жиілігіне тәуелді болады. Мұндағы Δt — өлшеу уақыты. Өте қысқа өлшеу уақытында сольваттардың құрылымы өзгермей, бастапқы қалпында сақталады. Δt артқан сайын v_{II} жиілігінің қоздыру жарығының жиілігіне тәуелділігі әлсірейді, ал $\Delta t \rightarrow \infty$ кезінде толығымен жойылады.

Спектрлердің біртекті емес кеңеюінің мұндай түрі динамикалық біртекті емес кеңею деп аталады. 83-суретте n-пропанолдағы 3-амино-N-метилфталимид үшін флуоресценция спектрлерінің ығысуы $\Delta\nu$ -дің әртүрлі қоздыру жиіліктерінде уақытқа тәуелділігі көрсетілген [10]. Келтірілген мәліметтер флуоресценция спектрі максимумы орнының қоздыру жарығы жиілігіне тәуелділігінің үш түрі болатынын көрсетеді.



83-сурет. n-пропанолдағы 3-амино-N-метилфталимидтің флуоресценция спектрі ығысуының $\Delta\nu$ уақытқа тәуелділігі; қоздыру жиіліктері: 1 — 24 096 см^{-1} ; 2 — 22 470 см^{-1} ; 3 — 21 980 см^{-1} ; 4 — 21 500 см^{-1} ; 5 — 21 190 см^{-1}



84-сурет. $T = 77 \text{ K}$ кезінде этанолдағы родамин 6Ж ерітіндісінің флуоресценция спектрінің батохромдық ығысуы; тілшелер қоздыру толқындарының ұзындықтарын көрсетеді

1. Спектрдің стокстық аймағында, оның жұтылу максимумына жақын жерде қоздырған кезде люминесценция спектрінің бастапқы ығысуы $\Delta\nu(t) > 0$ болады. Бақылау уақыты артқан сайын спектр қызыл аймаққа ығысады — 1–3-қисықтар. Бұл құбылыс «төмен қарай релаксация» деп аталады.
2. Антистокстық қоздыру кезінде жүйенің релаксациясы люминесценция спектрінің қысқа толқынды ығысуымен бірге жүреді — 4 және 5-қисықтар. Бұл құбылыс «жоғары қарай релаксация» деп аталады.
3. Үшінші жағдай ерітіндіні белгілі бір жиілікпен қоздыруға сәйкес келеді. Мұндай қоздыру негізгі күйдің белгілі бір қосалқы деңгейлерінде орналасқан сольваттарды тікелей қозған күйдің тепе-теңдік аймағына ауыстырады. Нөлдік бағдарлық тербелмелі қосалқы деңгейінің және қозған күйдің орналасуы нәтижесінде флуоресценция спектрі уақытқа тәуелді болмайды.

Мына қатынас орындалғанда жағдай айтарлықтай өзгереді:

$$\tau_{\text{фл}} \ll \tau_{\text{R}}. \quad (5.2.13)$$

Бұл жағдайда қозған күйдегі бағдарлық энергия молекуланың флуоресценциялық өмір сүру уақыты ішінде өзгермейді. Сондықтан $\rho^*(\nu_{\text{эл}})$ таралу функциясы қоздыру жарығының $\nu_{\text{қоз}}$ жиілігіне тәуелді болады. Жалпы түрде $\rho^*(\nu_{\text{эл}}, \nu_{\text{қоз}})$ таралу функциясы мына өрнекпен анықталады [9]:

$$\rho^*(\nu_{\text{эл}}, \nu_{\text{қоз}}) = n^*(\nu_{\text{эл}}, \nu_{\text{қоз}})/n^*(\nu_{\text{қоз}}), \quad (5.2.14)$$

мұндағы $n^*(\nu_{\text{эл}}, \nu_{\text{қоз}})$ — электрондық ауысу жиілігі $\nu_{\text{эл}}$ болатын қозған сольваттар саны; $n^*(\nu_{\text{қоз}})$ — қозған сольваттардың жалпы саны.

$\tau_{\text{фл}} \ll \tau_{\text{R}}$ шарты орындалғанда жүйенің спектрлік қасиеттері қозған күйдің өмір сүру уақыты ішінде өзгермейтіндіктен, спектрлердің мұндай біртекті емес кеңеюі статикалық кеңею деп аталады. Оның негізгі ерекшелігі — қоздыру жиілігіне тәуелді флуоресценция спектрі орнының уақыт өтуіне байланысты өзгермеуі.

(5.2.13) шарты әдетте қатты ерітінділер үшін орындалады. Сондықтан люминесценция спектрлерінің қоздыру жиілігіне тәжірибелік тәуелділігі мұздатылған ерітінділерде, яғни $T = 77 \text{ K}$ кезінде де, полимерлік матрицаларға енгізілген молекулалар үшін де байқалады.

84-суретте $T = 77 \text{ K}$ кезінде этанолдағы родамин 6Ж ерітіндісінің әртүрлі қоздыру толқын ұзындықтарында алынған люминесценция спектрлері мысал ретінде көрсетілген [11]. Суреттен қоздыру жарығының толқын ұзындығы артқан сайын флуоресценция спектрінің ұзын толқынды ығысуы байқалатыны көрінеді. Мұндай флуоресценция батохромдық флуоресценция деп аталады.

Бұл нәтиже еріген зат молекуласының тепе-теңдіксіз конфигурациялары бар сольваттық орталықтардың тікелей қоздырылуымен түсіндіріледі. Осындай орталықтар өздерінің оптикалық сипаттамалары — люминесценция спектрі максимумының орны және оның ені бойынша бір-бірінен ерекшеленеді.

85-суретте глицериндегі родамин 6Ж үшін флуоресценцияның өшу уақыты $\tau_{\text{фл}}$ -дың оның сәуле шығару спектрі бойындағы өзгерісі әртүрлі қоздыру толқын ұзындықтарында көрсетілген [12]. Бұл мәліметтер глицериндегі родамин 6Ж ерітіндісінің флуоресценциясының өшу уақыты $\tau_{\text{фл}}$ қоздыру жарығының жиілігіне де, флуоресценция спектріндегі бақылау аймағына да тәуелді болатынын көрсетеді.

Осылайша, спектрлердің біртекті емес кеңеюі полярлы ерітінділерге де, қатты күйдегі жүйелерге де тән. Сондықтан бұл құбылыс барлық спектроскопиялық зерттеулерде міндетті түрде ескерілуі тиіс.