

4. REZONANSINĖ ELEKTRONINIO MOLEKULIŲ SUŽADINIMO ENERGIJOS PERNAŠA

4.1. Energijos pernašos reiškinys

Jei sužadinta donoro molekulė D^* grįžta į savo pagrindinę nesužadintąją būseną D perduodama elektroninio sužadavimo energiją akceptorius molekulei A , šiai pereinant iš nesužadintosios būsenos A į sužadintąją A^* , tai šis procesas vadinamas elektroninio sužadavimo energijos pernaša:



Akceptorius ir pats gali būti sužadintoje būsenoje, kaip kad triplet-tripletinės anihiliacijos atveju. Energijos donoru ir akceptoriumi gali būti ir tos pačios medžiagos molekulės; šis procesas vadinamas energijos migracija:

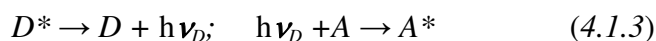


Energijos pernašos proceso pasėkoje dažnai galima stebėti donoro molekulės liuminescencijos arba jo sąlygotos fotocheminės reakcijos intensyvumo mažėjimą. Todėl toks vyksmas vadinamas gesinimu (žr. 2.11 skyrių). Tada, nors šviesos kvantus sugeria donoras, sužadintojoje būsenoje atsiduria akceptorius molekulė, ir su donoru susijusius vyksmus pakeičia akceptorius molekulei charakteringos fotocheminės reakcijos bei liuminescencija. Tokie vyksmai, kuriuose dalyvauja energijos pernašos būdu sužadinta akceptorius molekulė, vadinami sensibilizuotaisiais.

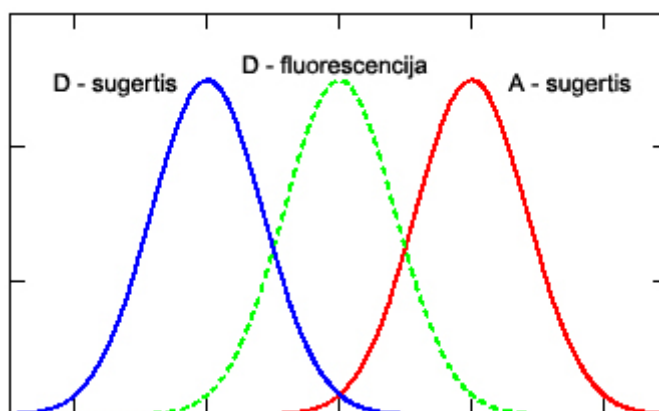
4.1.1. Spindulinė energijos pernaša

Energijos pernaša gali vykti dviem būdais – spinduliniu, kai sugeriama donoro išspinduliuota energija, bei nespinduliniu. Nespindulinė energijos pernaša savo ruožtu skirstoma į vykstančią kuloniniu (dėl induktyvinės-rezonansinės sąveikos) arba pakaitiniu (dėl pakaitinės-rezonansinės sąveikos) mechanizmu.

Spindulinė energijos pernaša yra dviejų stadijų vyksmas nereikalaujantis tiesioginės donoro ir akceptorius sąveikos. Pirmiausia elektroninio sužadavimo energija susieta su donoro molekule D^* ir prarandama sukuriant (išspinduliuojant) šviesos kvantą, o tada, dėl rezonansinės šio fotono sugerties, sužadavimo energija lokalizuojasi akceptorius molekulėje A :



Kitaip tariant, vyksta donoro liuminescencijos kvanto reabsorbicija akceptoriaus molekulėje. Dėl savo tariamo paprastumo šis energijos pernašos mechanizmas dažnai vadinamas trivialiu.



4.1 pav. Donoro sugerties ir fluorescencijos bei akceptoriaus sugerties spektrai.

Spindulinės energijos pernašos tikimybė arba sparta priklauso nuo donoro emisijos kvantinio našumo, atsidūrusių emituoto fotono kelyje akceptoriaus molekulių skaičiaus, bei akceptoriaus gebos sugerti emituotą fotoną. Kitaip tariant, spindulinės energijos pernašos efektyvumas bus didelis, jei bus didelis donoro emisijos kvantinis našumas toje spektro srityje, kur stipriai sugeria akceptorius, t. y. jis priklausys nuo donoro emisijos ir akceptoriaus sugerties spektrų sanklodos. Matematiškai spektrų sanklodos integralas gali būti užrašytas

$$S = \int F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) d\nu, \quad (4.1.4)$$

kur funkcija $F_D(\nu)$ aprašo donoro fluorescencijos spektrą, o funkcija $\varepsilon_A(\nu)$ – akceptoriaus sugerties spektrą. Šis energijos pernašos būdas dominuoja stipriai praskiestuose tirpaluose, nes didėjant atstumui tarp donoro ir akceptoriaus molekulių, pernašos tikimybė mažėja silpnai, lyginant su kitais energijos pernašos būdais.

Dėl spindulinės energijos migracijos tarp vienodų molekulių, kai persikloja jų sugerties ir emisijos spektrai, iškraipomi medžiagų fluorescencijos spektrai, bei jų sužadavimo trukmių matavimo kinetikos. Todėl norint išvengti reabsorbicijos, tirpalų koncentracija turi būti pakankamai maža, kad spektrinė persiklojimo sritis nepaveiktų matavimų rezultatų.

4.1.2 Nespindulinė energijos pernaša

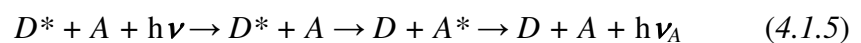
Šiame skyrelyje aptariama nespindulinė energijos pernaša, kuri galima, kai donoro ir akceptoriaus molekulės yra pakankamai arti vienos kitos.

Tokia pernaša gali vykti, kai molekulės susiduria viena su kita, ir ji sąlygota difuzijos parametru. Tačiau ji nėra efektyvi, kadangi molekulių kontakto trukmė labai trumpa, lyginant su laiko tarpais, kai jos viena nuo kitos nutolę. Kita vertus, biologinėse sistemose daugelis

pigmentinių molekulių yra įterptos į baltyminę globulę ir nuolat yra arti viena kitos. Tad daugiau dėmesio bus skirta energijos pernašai nepriklausančiai nuo molekulių difuzijos.

Teoriniai skaičiavimai demonstruoja, kad net vienintelė sužadavimo energijos pernaša iš vienos molekulės į atsitiktinai orientuotą kitą molekulę, praktiškai sąlygoja visišką fluorescencijos depoliarizaciją, tad poliarizaciniai matavimai sužadavimo energijos pernašai tirti yra netinkami. Sužadavimo energijos pernašos tarp skirtingų medžiagų molekulių tyrimuose naudojami šie metodai:

1. Donoro fluorescencijos kvantinio našumo mažėjimo matavimai esant energijos akceptoriumi (žr. 2.11 skyrių).
2. Akceptoriaus, sensibilizuoto donoru, fluorescencijos matavimas.



3. Sensibilizuotų fotocheminių reakcijų tyrimas. Šviesos fotonus labiausiai sugeria donoro molekulės, o akceptoriaus molekulės energijos pernašos dėka inicijuoja fotocheminį procesą.
4. Pernašos įvertinimui galima matuoti donoro fluorescencijos gyvavimo trukmės (τ_0) mažėjimą, esant akceptoriumi, o taip pat fluorescencijos gyvavimo trukmės τ_A padidėjimą, žadinant donoro molekules, kadangi, vykstant energijos pernašai nuo donoro D^* į akceptoriumi A , trukmė τ_A yra suma donoro gyvavimo trukmės iki energijos pernašos momento ir akceptoriaus sužadintos būsenos gyvavimo trukmės.

4.2. Induktyvinės rezonansinės energijos pernašos teorija

Šią teoriją leido sukurti Fiorsterio, Galanino, Vavilovo darbai pagrįsti tirpalų fluorescencijos depoliarizacijos ir sensibilizuotos fluorescencijos nagrinėjimu. Pagal šią teoriją tarp sužadintos donoro molekulės ir akceptoriaus molekulės vyksta elektrostatinė sąveika aprašoma dipolio – indukuoto dipolio modeliu.

Tam, kad ši energijos pernaša būtų efektyvi, būtina patenkinti:

- Rezonanso sąlygą – energinis tarpas tarp pagrindinės ir sužadintos abiejų molekulių būsenų turi būti vienodas (turi sutapti nuosavi osciliatorių dažniai);
- Indukcijos sąlygą – turi būti pakankamai stipri sąveika tarp molekulių.

Šių sąlygų užtikrinimui pernašos metu turi būti patenkinta keletas reikalavimų:

1. Energijos donoras D^* privalo fluorescuoti, kadangi energijos pernašos tikimybė proporcinga donoro sužadintos būsenos gyvavimo trukmei, o ši priklauso nuo

fluorescencijos gyvavimo trukmės ir fluorescencijos kvantinio našumo,– tad vienodomis sąlygomis energijos pernaša vyks efektyviau tuomet, kai donoro fluorescencijos kvantinis našumas bus didesnis.

2. Donoro fluorescencijos spektras $[F_D(\nu)]$ turi persikloti su akceptorius sugerties spektru $[\epsilon_A(\nu)]$ – rezonanso sąlyga.
3. Donoro ir akceptorius molekulės turi būti pakankamai arti, kadangi energijos pernašos tikimybė atvirkščiai proporcinga atstumo tarp donoro ir akceptorius molekulių šeštam laipsniui ($1/R^6$), žr. (4.2.1).
4. Donoro ir akceptorius molekulės turi būti palankiai orientuotos viena kitos atžvilgiu (orientacijos faktorius Φ^2). Jeigu donoro spindulinio šuolio ir akceptorius sugerties šuolio dipoliniai momentai orientuoti statmenai vienas kito atžvilgiu – energijos pernaša nevyks ($\Phi^2=0$). Jeigu momentų kryptys sutampa su vienetinio vektoriaus, jungiančio donoro (D^*) ir akceptorius (A) molekules, kryptimi, tai energijos pernašos tikimybė bus maksimali ($\Phi^2=4$). Tirpaluose esant chaotiškai molekulių orientacijai ir vykstant greitam jų sukimuisi, vidutinė Φ^2 vertė lygi 2/3.

Tada, kai šios sąlygos tenkinamos, energijos pernašos greičio konstanta k_p nusakoma Fiorsterio lygtimi:

$$k_p(R) = \alpha \frac{\Phi^2}{R^6} \cdot \frac{\varphi_D}{\tau_D} \cdot \frac{S_{AD}}{S_D} \quad (4.2.1)$$

čia α – proporcingumo koeficientas, $\alpha = 9000 \cdot \frac{\ln 10}{128 \cdot \pi \cdot n^4 \cdot N_A}$, kur n – terpės lūžio rodiklis,

N_A – Avogadro skaičius; φ_D – donoro fluorescencijos kvantinis našumas, $\varphi_D = k_{fD} / (k_{fD} + k_{VKD})$; τ_D – vidutinė donoro sužadintos būsenos gyvavimo trukmė nesant akceptorius, $\tau_D = 1 / (k_{fD} + k_{VKD})$; Φ – šuolių dipolinių momentų vektorių tarpusavio orientacijos faktorius;

$S_{AD} = \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu$ – donoro fluorescencijos ir akceptorius sugerties spektrų

sanklodos integralas; ν – spinduliuotės dažnis, ϵ_A – akceptorius molinis ekstinkcijos koeficientas, F_D – santykiniais vienetais išreiškiamas donoro fluorescencijos intensyvumas;

$S_D = \int_0^\infty F_D(\nu) d\nu$ – donoro fluorescencijos spektro kreivės ribojamas plotas.

Įsivedant S_{AD} / S_D santykį, galima normuoti donoro fluorescencijos intensyvumą, kuomet skaičiuojama donoro ir akceptorius spektrų sankloda.

Energijos pernašos tikimybė W priklauso nuo atstumo R tarp donoro ir akceptorius molekulių.:

$$W(R) = k_p(R) / (k_{fID} + k_{VKD} + k_p(R)) \quad (4.2.2)$$

Keičiant nuotolį R nuo 0 iki ∞ , galima rasti tokią jo vertę R_0 , kai $W(R_0) = 0,5$. Šis nuotolis vadinamas Fiorsterio nuotoliu. Tuomet

$$k_p(R_0) = k_{fID} + k_{VKD} = 1 / \tau_{fID} \quad (4.2.3)$$

ir, pasinaudojus (4.2.1) išraiška, Fiorsterio nuotolis lygus:

$$R_0^6 = \alpha \Phi^2 \varphi_D \cdot \frac{S_{AD}}{S_D} \quad (4.2.4)$$

Kitais žodžiais, kai $R = R_0$, pusė sužadintų donoro molekulių perduoda energiją akceptorius molekulėms. Eksperimentiškai iš spektrinių duomenų įvertinus S_{AD} / S_D , galima rasti Fiorsterio nuotolį, ir žinant pernašos tikimybę, galima apskaičiuoti tarpmolekulinį atstumą R . Energijos pernašos tikimybę galima įvertinti pagal donoro fluorescencijos gerinimą dalyvaujant akceptorius molekulėms: $W(R) = I_{fDA} / I_{fID} = \varphi_{DA} / \varphi_D$, čia skaitiklyje atidėtos donoro fluorescencijos intensyvumo ar fluorescencijos kvantinio našumo vertės, kai tarpėje yra akceptorius, o vardiklyje – kai jo nėra.

Tuomet

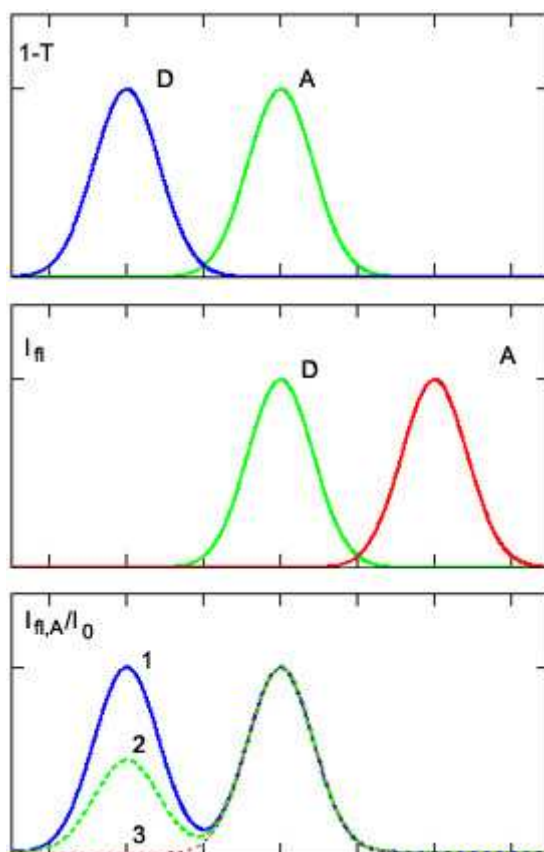
$$\frac{I_{fDA}}{I_{fID}} = \frac{\varphi_{DA}}{\varphi_D} = \frac{(k_{fID} + k_{VKD}) \cdot k_{fID}}{k_{fID}(k_{fID} + k_{VKD} + k_p(R))} = \frac{1}{1 + (R_0/R)^6} \quad (4.2.5)$$

Sąryšiai (4.2.1) –(4.2.6) tiksliai galioja tik tokiose sistemose, kur viena donoro molekulė sąveikauja su viena akceptorius molekule. Be to, visose porose molekulės yra nutolę vienodais atstumais viena nuo kitos. Tačiau tirpaluose dažniausiai daugybė donoro molekulių yra apsuptos keliomis akceptorius molekulėmis atsitiktiniais nuotoliais ir vienu metu sąveikauja su jais visais. Tokiais atvejais sąryšis (4.2.5) tampa sudėtingesnis.

4.3. Induktyvinės rezonansinės energijos pernašos reiškinių panaudojimas atstumo tarp molekulių skaičiavimams

Vienas iš paplitusių metodų atstumo tarp molekulių skaičiavimui yra paremtas akceptorius fluorescencijos žadinimo spektrų matavimu sistemoje, kur yra donoras ir akceptorius.

Tegu tirpale turime D ir A molekules. Abu jie gali fluorescuoti. Donoro fluorescencijos spektras persidengia su akceptoriaus sugerties spektru. Jeigu matuojant akceptoriaus fluorescencijos žadinimo spektrą registruojama kreivė 1, kuri sutampa su mišinio sugerties spektru, tai turėsime 100% energijos pernašą $D^* \rightarrow A^*$, kreivė 2 atitinka tarpinį variantą (kai pernešama dalis sužadavimo energijos), kreivė 3 spektre stebima tuomet, kai energijos pernaša nevyksta.



4.2 pav. Donoro D – akceptoriaus A mišinio spektroskopinių tyrimų duomenys. Viršuje – sugerties spektrai, viduryje – fluorescencijos spektrai, apačioje – akceptoriaus fluorescencijos žadinimo spektrai: 1- 100% energijos pernaša $D^* \rightarrow A^*$; 2 – tarpinis variantas (kai pernešama dalis sužadavimo energijos), kreivė 3 – kai energijos pernaša nevyksta.

Kad išvengtų trivialios reabsorbcijos, naudojamosi plonomis kiuvetėmis, didžiausios akceptoriaus sugerties juostos optinis tankis turi būti nedidelis – apie 0,1. Nesant reabsorbcijos trumpabangiai maksimumai 1 ir 2 rodo energijos pernašą. Pernašos efektyvumas W lygus plotų po kreive 2 ir po kreive 1 santykiui.

Analitinė išraiška energijos pernašos efektyvumui W gali būti gauta iš lygties nusakančios akceptoriaus A liuminescencijos intensyvumą, žadinant monochromatine šviesa (žr. (2.10.12) išraišką), ir lygi:

$$I_{f_A} = I_0 \frac{\kappa \varphi_A (1-T)(D_A + D_D W)}{D_A + D_D} \quad (4.3.1)$$

Kur κ – matavimo aparatūros konstanta, φ_A – akceptoriaus fluorescencijos kvantinis našumas; T – žadinančios šviesos pralaidumas; D_A ir D_D – donoro ir akceptoriaus grynų tirpalų optiniai tankiai, $\frac{D_A}{D_A + D_D}$ – akceptoriaus sugertos šviesos dalis, $\frac{D_D}{D_A + D_D}$ – donoro sugertos šviesos dalis mišinyje.

Eksperimentiškai įvertinus W , pagal (4.2.5) sąryšį galima rasti nuotolį tarp molekulių R .

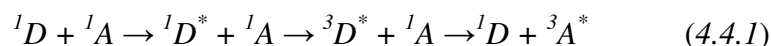
4.4. Pamaininė rezonansinė energijos pernaša

Šiuo atveju energijos pernaša vyksta, kai molekulės dėl erdvinės struktūros ypatybių yra pastoviam kontakte. Dar viena būtina sąlyga ta, kad donoro D^* ir akceptoriaus A molekulių elektronų debesėliai būtų persikloję. Pernašos atstumas tokiu atveju siekia 1,1 – 1,3 nm, tai maždaug atitinka 0,2 – 0,3 M akceptoriaus koncentraciją

Galimi du energijos pernašos atvejai:

1. Singulet – singuletinė;
2. Triplet – tripletinė.

Labiausiai žinoma yra triplet-tripletinė energijos pernaša:



Eksperimentiškai tokia energijos pernaša buvo stebima benzaldehido ir naftalino porų atveju.

Benzaldehido S_1 būsenos lygmuo yra žemiau nei naftalino S_1 lygmuo. Jeigu mišinys žadinamas $\lambda=366$ nm, galima sužadinti tik donorą.

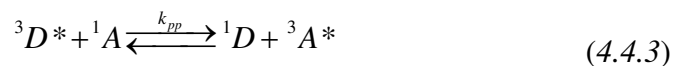
Naftalino $S_0 \rightarrow S_1$ sužadinimui reikalingas bangos ilgis $\lambda < 310$ nm. Todėl žadinant 366 nm spinduliuote galima sužadinti tik donorą, ir singulet-singuletinės energijos pernašos nebus. Tačiau naftalino T_1 lygmuo yra žemiau negu benzaldehido. Tai sąlygoja triplet-tripletinę pernašą, bei sensibilizuotą naftalino fosforescenciją, stebimą eterio – etanolio tirpiklyje 77 K temperatūroje.

Pagal Deksterio teoriją pamaininės rezonansinės energijos pernašos konstanta k_{pp} :

$$k_{pp} = k \cdot z^2 \frac{\int_0^\infty F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) d\nu}{\int_0^\infty F_D(\nu) d\nu \cdot \int_0^\infty \varepsilon_A(\nu) d\nu} \quad (4.4.2)$$

k - eksperimentinė konstanta; z – dydis, proporcingas pamaininiam integralui, kuris apibūdina elektrostatinę sąveiką tarp dviejų elektroninių debesėlių; $\int_0^{\infty} F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) d\nu$ – donoro fluorescencijos spektro ir $S_0 \rightarrow T_1$ akceptorius sugerties spektro sanklodos integralas.

Eksperimentiškai parodyta, kad jeigu akceptorius T_1 lygmuo yra žemiau donoro T_1 , tai fosforescencijos gesinimo konstanta k_q yra artima difuzinei gesinimo konstantai. Tai rodo didelį energijos pernašos efektyvumą vykstant susidūrimams tarp molekulių. Reikia pastebėti, kad $k_q = k_{pp}$, jeigu energijos pernaša vyksta tik į vieną pusę – iš ${}^3D^* \rightarrow {}^1A$, susidarant ${}^3A^*$; tačiau, jeigu ${}^3D^*$ ir ${}^3A^*$ energijos palyginamos, tai galima atgalinė energijos pernaša:



Tokiu atveju eksperimentiškai išmatuojama $k_q < k_{pp}$.

Elektroninės energijos pernašos greičio konstanta yra svarbus kinetinis įvairių fotocheminių ir fotoninių vyksmų parametras ir jai įvertinti yra keletas eksperimentinių būdų. Tiesioginis būdas – chromoforo sužadimas trumpu šviesos impulsu ir sužadintosios molekulės elgsenos registravimas, pavyzdžiui, matuojant sugerties arba emisijos mažėjimą. Kitas metodas yra pagrįstas konkurencija tarp emisijos kanalo ir cheminės reakcijos. Populiari yra kinetinė schema, kai į sistemą įterpiama medžiaga gesiklis, atliekanti energijos akceptorius vaidmenį (žr. 4.1 skyrių).