

ӘОК 538.915

**МОЛЕКУЛААРАЛЫҚ ИНДУКТИВТІ-РЕЗОНАНСТЫҚ ЭНЕГИЯ  
ТАСЫМАЛДАНУЫН ЗЕРТТЕУ**

**Тәжіғалиева Жанна Тұрақбайқызы**

[zhanok\\_t@mail.ru](mailto:zhanok_t@mail.ru)

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан  
Ғылыми жетекші – Жүнісбеков А.М

**Кіріспе**

**Органикалық молекулалардағы электрондық қозудың энергия тасымалы.**

Қазіргі таңда электрондық қозудың энергия тасымалдану процесі зерттеушілердің қызығушылығын арттыруда. Соңғы жылдары бұл мәселе өзінің қолданыс аясының

кеңдігімен таралған мәселе болып табылады, себебі бұл процесс жарық энергиясын электр энергиясына айналдыруға мүмкіндік беретін қондырғыларда қолданылады [1]. Жалпы электрондық қозудың сәулеленбейтін энергия тасымалдау процесі қазіргі таңға дейін жарық шашыратқыш концентраторлар жасауда кеңінен қолданылуда. Сонымен қатар биологиялық молекулалардағы флуоресценцияланатын нүктелер арасындағы арақашықтығын анықтауда және фотоактивті медициналық препараттардың сезімталдығын арттыруда энергия тасымалданудың Ферстер механизмін қолданған зерттеу жұмыстары аз емес [3].

Электролитті күн ұяшықтарының сезімталдығын арттыратын молекулалар арасындағы сәулеленбейтін энергия тасымалдану процестері және осы процестің күн элементтерінің фотоэлектрлік параметрлеріне әсері жаңадан дамып келе жатыр деп айтсақ та болады. Бұл мақалада молекулалар арасындағы электрондық қозудың энергия тасымалдану процесінің әр түрлі ортаға байланысты өзгерісі қарастырылады.

Электрондық қозу энергиясының тасымалы – электрондардың қозу актісі мен электрондардың қозу энергиясы қолданылатын соңғы құбыластар арасындағы аралық процесс деп есептеледі [1,3]. Энергия тасымалын молекулалардың спецификалық өзара әрекеттесуі деп қарастырсақ болады [4,5]. Энергия тасымалы өзара әрекеттесетін молекулалардың әрекеттесу типіне қарай алмасу немесе индуктивті – резонанстық механизм есебінен жүзеге асады.

Электрондық қозу энергиясының тасымалын зерттеген кезде энергияның донор және акцептор молекулаларының орналасуын сипаттайтын факторды есепке алған жөн. Бұл факторлардың молекулааралық энергия тасымалына әсерін тәжірибелік тұрғыда зерттеу үшін ЛБ технологиясын қолдануымызға болады, ол донорлы-акцепторлы жүйені қалыптастыруға мүмкіндік береді. Бұл технологияны қолдану арқылы нанокұрылымдардағы басқарылатын электрондық қозу энергиясының тасымалын іске асыруға болады.

Энергия тасымалы процесінің өзектілігі фотовольтаикалық ұяшықтарда энергия тасымалдану процесіне қызығушылықтың артуымен түсіндіріледі.

#### **Ферстер механизмі бойынша энергия тасымалдану моделі.**

Жүйеде энергия тасымалдануы болған кезде флуоресценция сәнуінің аналитикалық сипаттамасын жасау күрделірек болып келеді. Донорлы-акцепторлы жұптан тұратын қарапайым жүйені алып қарастырайық. Жүйеде энергия тасымалы мен флуоресценциядан басқа жүйеде ешқандай процесс жүрмейді деп болжанады. Акцептор өздігінен флуоресценцияламайды, яғни энергия тасымалы болмаған кезде донордың флуоресценциясы ғана байқалады[3].

Энергия тасымалы  $D' + A \rightarrow D + A'$  (мұндағы  $D, A$  - сәйкесінше донор жән акцептор молекулалары) сызбасы бойынша фотондардың аралық шығарылу немесе жұтылу процесінсіз жүреді. Қозу тасымалы донор флуоресценциясының өмір сүру ұзақтығы мен кванттық шығуының азаюымен қатар жүреді, бұл процесс акцептор есебінен іске асады. Донор және акцептор молекулаларының өзара әрекеттесуінің сипатына қарай энергия тасымалының әр түрлі механизмдері жүзеге асырылады. Біз тасымалданудың индуктивті резонанстық механизмін қарастырдық. Алғаш рет сандық түрде бұл механизмді 1948 жылы Ферстер сипаттаған болатын. Ферстердің теориясы бойынша энергия тасымалдану жылдамдығы донордың флуоресценция және акцептордың жұтылу спектрларының жабылу деңгейіне, әрекеттесуші молекулалардың арақашықтығына тәуелді. Әрекеттесуші молекулалар арасындағы арақашықтық донор қоздырылған күйде болған уақыт ішінде тұрақты болуы қажет. Индуктивті – резонанстық механизм бойынша энергия тасымалдану жылдамдығының тұрақтысы[5]:

$$k_d = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \quad (1)$$

мұндағы  $\tau_d$  – акцептор болмаған кездегі донордың қоздырылған күйде өмір сүру ұзақтығы;

$R_0$ - сипаттамалық арақашықтық (Ферстер радиусы), яғни энергия тасымалының жылдамдық тұрақтысы акцептор болмаған кездегі донордың флуоресценция жылдамдығына тең болатын арақашықтық. Осылайша  $C = R_0$  болған кезде молекулалардың жартысы тасымалдану энергиясы есебінен, ал қалған бөлігі сәуле шығарылатын және сәуле шығарылмайтын механизмдер есебінен дезактивациялайды.

$r$  – донор мен акцептор арақашықтығы.

Ферстер радиусы келесі түрде анықталады[5]:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)k^2 Q_d}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty \frac{F_d(\bar{\nu})\varepsilon_0(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (2)$$

мұндағы  $k^2$  – донор және акцептор өтулерінің дипольдік моменттері кеңістігіндегі өзара бағдарын сипаттайтын фактор;

$Q_d$ - акцептор болмаған кездегі донордың кванттық шығуы;

$N_A$ - Авогадро саны;

$n$  - ортаның сыну көрсеткіші;

$F(\bar{\nu})$  -  $\bar{\nu}$  мен  $\bar{\nu} + \Delta\bar{\nu}$  аралығында толқындық сандар шкаласындағы донор флуоресценциясының қалыптасқан интенсивтілігі;

$\varepsilon(\bar{\nu})$  -  $\bar{\nu}$  санына сәйкес акцептордың экстинкция коэффициенті. Энергия тасымалының эффективтілігі донормен жұтылған фотондар санының акцепторға өткен фотондар санына қатынасымен анықталады[3]:

$$p_d = \frac{k_d}{\tau_d^{-1} + k_d} \quad (3)$$

немесе

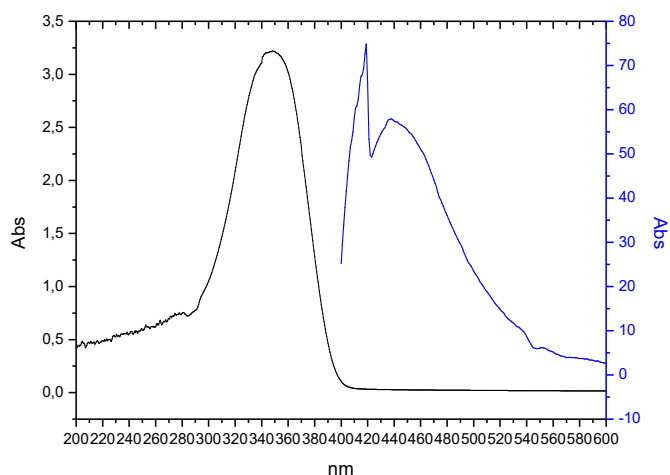
$$p_d = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6} \quad (4)$$

Ферстер теориясы қолданылу шарттары қанағаттандырылған кезде ғана тәжірибемен сәйкес келеді. Қолданылу шарттарына өзара әрекеттесу төмен, ал релаксация жоғары болуы жатады.  $R_0$ - ден 5-10 есе аз арақашықтықта өзара әрекеттесу жоғары болады.

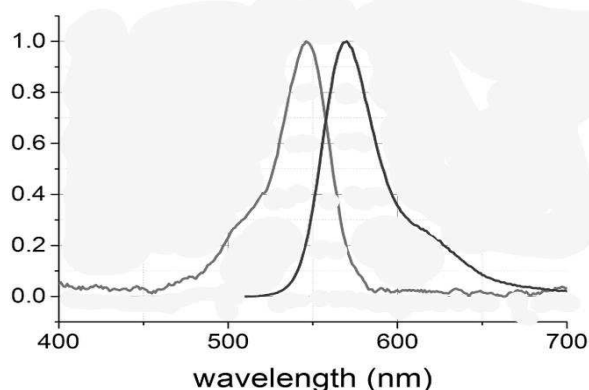
#### Эксперименттік нәтижелер және талдау

Синглет – синглетті энергия тасымалының сәуле шығару процесі келесідей: донорлы-акцепторлы молекулалары бар қоспаға акцептор молекулаларының тікелей фотоқозуы жүріп кетпейтіндей толқын ұзындықтағы жарық түсіру қажет. Донордың флуоресценция интенсивтілігі жүйеде акцептор молекулалары болмаған кездегі молекулалар интенсивтілігімен салыстыруға келетіндей дәрежеде болуға тиіс. Донор секілді акцептор энергия флуоресценциясы да жеткілікті дәрежеде кванттық шығуға ие болуға тиісті. Сондықтан біз ксантенон бояғыштары молекулаларының жұтылу және флуоресценция электрондық спектрлерін өлшеп алдық. Сонымен қатар родамин В және стилбененің спирттегі ерітінділерінің флуоресценция және жұтылу спектрлері өлшеп алынды.

Алынған мәліметтер негізінде энергия доноры ретінде стилбене молекулалары, ал энергия акцепторы ретінде родамин В молекулалары қолданылды. Аталған байланыстар спектрлері 1-2 – суреттерде көрсетілген.



1-сурет – Стильбене молекуласының жұтылу және флуоресценция спектрлері



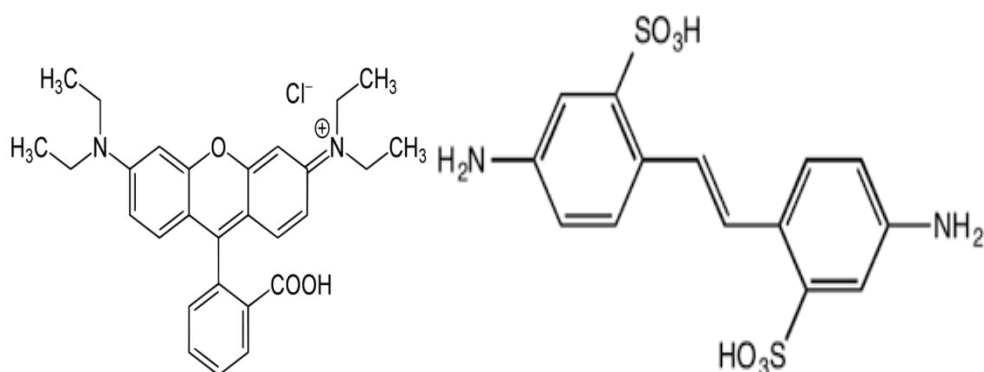
2-сурет – Родамин В молекуласының жұтылу және флуоресценция спектрлері

[3,4] бойынша ксантенон бояғыштары молекулалары ассоциат түзуге бейім болып келеді. Қоспадағы молекулалар концентрациясын арттырумен ассоциаттар процесінің эффективтілігі де артады. Молекулалар үшін критикалық концентрация мәні таңдап алынған ерітіндіге байланысты болады. Мысалы родамин В молекулалары үшін молекулаларының судағы ассоциациясы  $C=10^{-7}$  моль/л концентрациясынан, ал спирте  $C=10^{-5}$  моль/л – ден басталады.

Көпкомпонентті жүйелерде біртекті ассоциаттардың түзілуімен қатар, біртекті ассоциаттардың да түзілуі байқалады. Ассоциаттардың түзілу процесін жұтылудың электрондық спектрімен ғана емес, флуоресценция спектрімен де зерттейді[5].

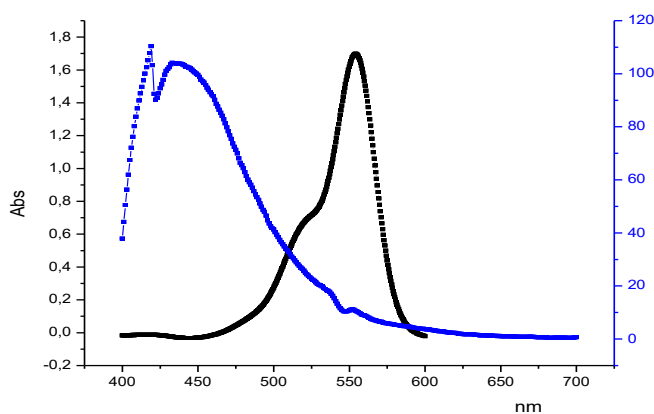
Жұтылу спектрлерінде молекулалардың ассоциациясы қосымша жолақтардың пайда болуымен түсіндіріледі, яғни бұл жолақтар мономерлердің жұтылу спектрлерге қатысты қысқа толқынды немесе ұзын толқынды жағынан байқалады. Жолақтардың қысқа немесе ұзын толқынды жағынан пайда болуы түзілген димерге байланысты болады. Кейбір бояғыштардың ассоциаттары флуоресценциялауы мүмкін. Мұндай спектральдық өзгерістер әртекті ассоциаттар түзілген кезде де байқалады[4]. Ассоциаттар электрондық спектрлерді қармай отырып мономер молекулаларының флуоресценциясын бәсеңдетуі мүмкін. Бәсеңдету механизмі мономерлерден ассоциаттарға резонанстық энергия тасымалымен және мономерлердің жұтылу жолақтарындағы қоздыру сәулелерінің ассоциаттармен жұтылуымен байланысты болады. Мономер және ассоциаттар ерітіндісінде донор немесе акцепторлардың жеткілікті мөлшерде болуы молекулааралық энергия тасымалын зерттеуге кері әсерін тигізеді. Сондықтан молекулааралық байланыс энергиясын зерттеу үшін біздің жұмысымызда молекулалардың концентрациясы келесідей болды: донор молекулалары үшін

С 4Д 0=2\*10<sup>5</sup> моль/л, ал акцептор молекулалары үшін от 10<sup>5</sup>-7 0 моль/л до 5 02\*10<sup>5</sup>-6 0 моль/л аралығында өзгеріп отырды.



3-сурет – Родамин В және стилбене молекулаларының құрылымдық формулалары

Стилбене және родамин В молекулалары арасындағы энергия алмасу процесін қарастырайық. 3 – суретте зерттелген байланыстардың құрылымдық формуласы көрсетілген. Көріп отырғанымыздай люминофорлар құрамындағы ұзын көмірсутекті байланыспен ерекшеленеді. Құрамында көмірсутекті байланысы бар молекулалар гидрофобты молекулалар болып табылады, сондықтан мұндай молекулалар беттік-активті деп есептеледі. 4 - суретте көріп отырғанымыздай спектрлердің қабаттасу деңгейі жақсы, бұл өз кезегінде молекулааралық энергия тасымалын іске асыруға септігін тигізеді. Ал екікомпонентті жүйенің флуоресценциясы 5 – суретте көрсетілген. 1 қисық – С=2\*10<sup>5</sup> моль/л кезіндегі қоспада акцептор молекулалары болмаған кездегі флуоресцеин молекулаларының флуоресценция спектрі. Ерітіндіге С=5\*10<sup>5</sup> моль/л родамин С қосқан кезде донордың флуоресценция интенсивтілігінің төмендеуі байқалады. Егер де ары қарай акцептор концентрациясын арттыра беретін болсақ, ол донор молекулаларының флуоресценция интенсивтілігінің төмендеуіне алып келеді және ұзын толқынды аймақта акцептор молекулаларының жарқырау спектрлері пайда болады. Осыған ұқсас мәліметтер беттік-активті молекулалар үшін де алынды. Тәжірибе барысында қоспа флуоресцеин молекулаларымен жақсы жұтылатын 0 – 470 нм толқын ұзындығындағы жарықпен қоздырылды.



4-сурет – Стилбене және Родамин В молекулаларының сәйкесінше флуоресценция және жұтылу спектрлері. Қабысу интегралы

Электрондық қозудың энергия тасымалдану процесінің тиімділігін донор және акцептор молекулалары арасындағы R<sub>0</sub> критикалық арақашықтық шамасымен сипаттауға

болады ((2)- Ферстер формуласы). Осы формула көмегімен донордың флуоресценция және акцептордың жұтылу спектрлерінің қабысу интегралы есептеп алынды (1-кесте) (4-сурет).

Есептеп алынған қабысу интегралы және  $R_0$

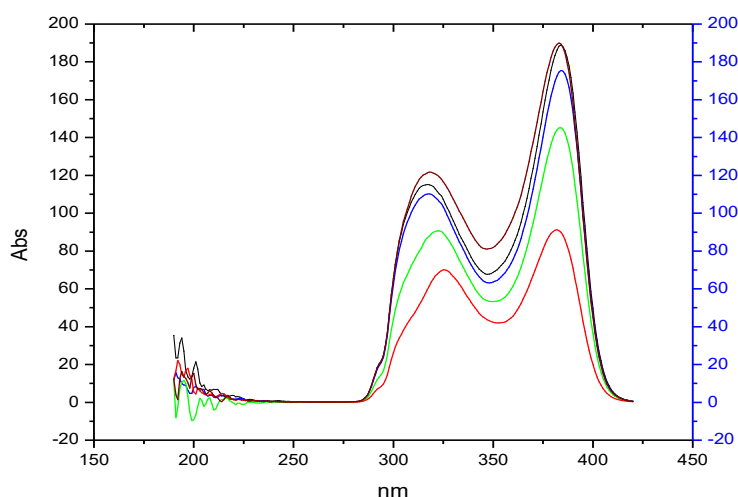
1-кесте

Ерітінді	Қабаттасу интегралы, $M^{-1} cm^3$	$R_0, \text{Å}$	$C_0, \text{моль/л}$
Донор	$9,40 \cdot 10^{-6}$	102,09	3
Акцептор	$4,55 \cdot 10^{-6}$	90,46	5
Донор+акцептор	$1,16 \cdot 10^{-6}$	72,04	10

Есептеп алынған нәтижелерге сүйене отырып төменде көрсетілген формула бойынша критикалық концентрация мәні есептеп алынды [3]:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{1}{NR_0^3} \right) \quad (5)$$

Есептеп алынған критикалық концентрация мәні 1-кестеде көрсетілген. Есептеу нәтижелерінен ерітіндідегі донор және акцептор молекулаларының концентрациясы критикалық мәнінен аз екенін көруге болады. Бұл дегеніміз донор молекуласымен жұтылатын қоздыру энергиясының біраз мөлшері сәуле болып шығарылады немесе сәулеленбей акцептор молекуласына беріледі деген сөз.



5-сурет – Акцептордың әр түрлі концентрациядағы пайда болған люминесценция спектрлері

Ксантенон бояғыштарындағы беттік – активті бөлшектер қоспадағы молекулалар диффузиясына әсер етеді. Жоғарыда баяндалған жұмыста донор мен акцептор арақашықтығы диффузия әсерінен де өзгеріп отыратындығы анықталды. Сондықтан бәсеңдеу кинетикасын өлшеген кезде де осы факторды есепке алған жөн.

### Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Горбачевич С.К. Спектроскопия молекулярных взаимодействий нелинейные эффекты. Минск.: БГУ, 2002. –151 с.
2. Каплан И.Г., Родимова О.Б. Межмолекулярные взаимодействия // Усп. физ. наук. – 1978. – Т. 126, №3. – С. 405-449.
3. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.В., Шахвередов Т.А., Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения, – Л.: Наука, 1977.–311 с.
4. Бахшиев Л.Н. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Л.: Наука, 1972.– 210 с.
5. Силиныш Э., Курик М. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации. – Рига.: Занатне, 1988. –329с.