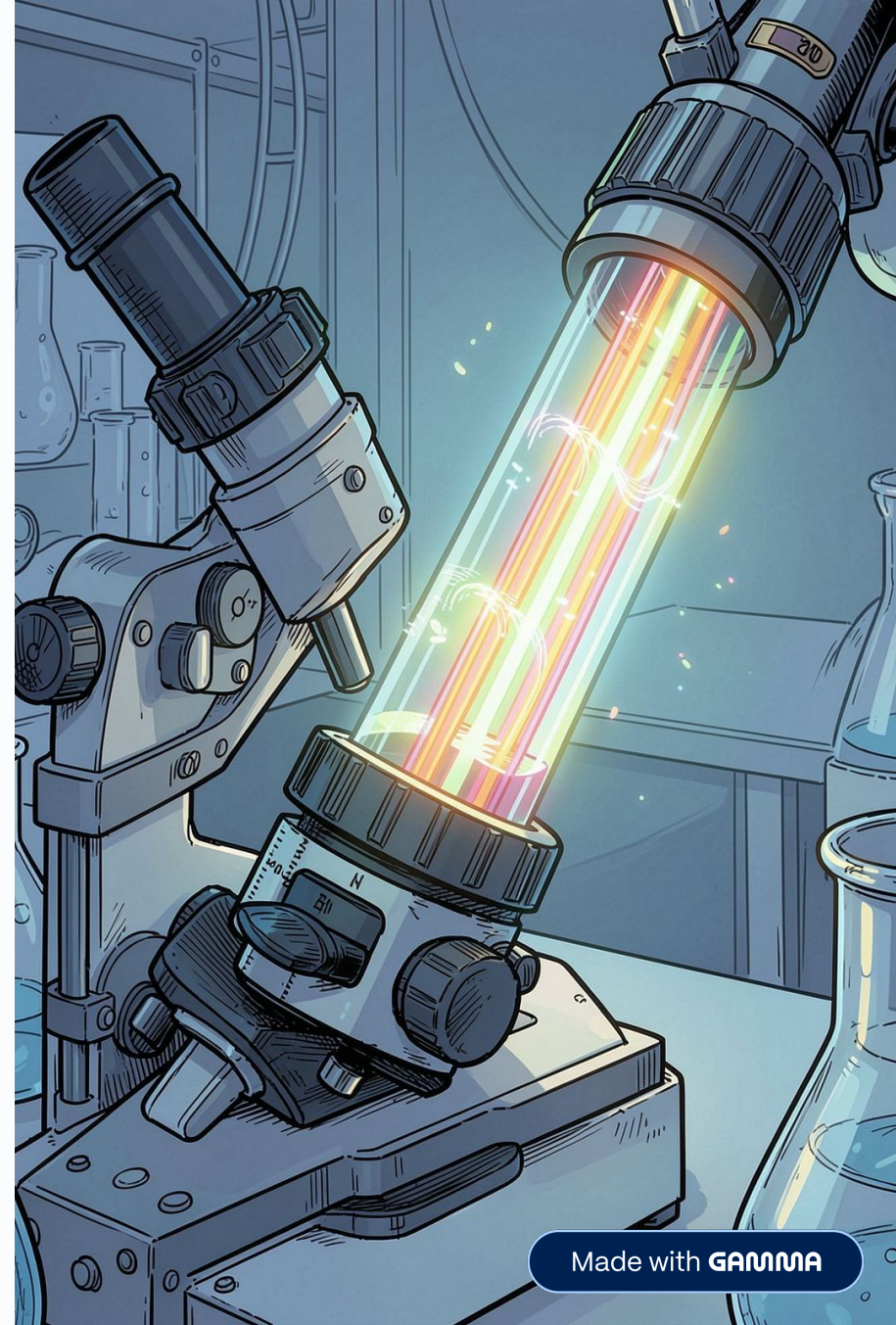
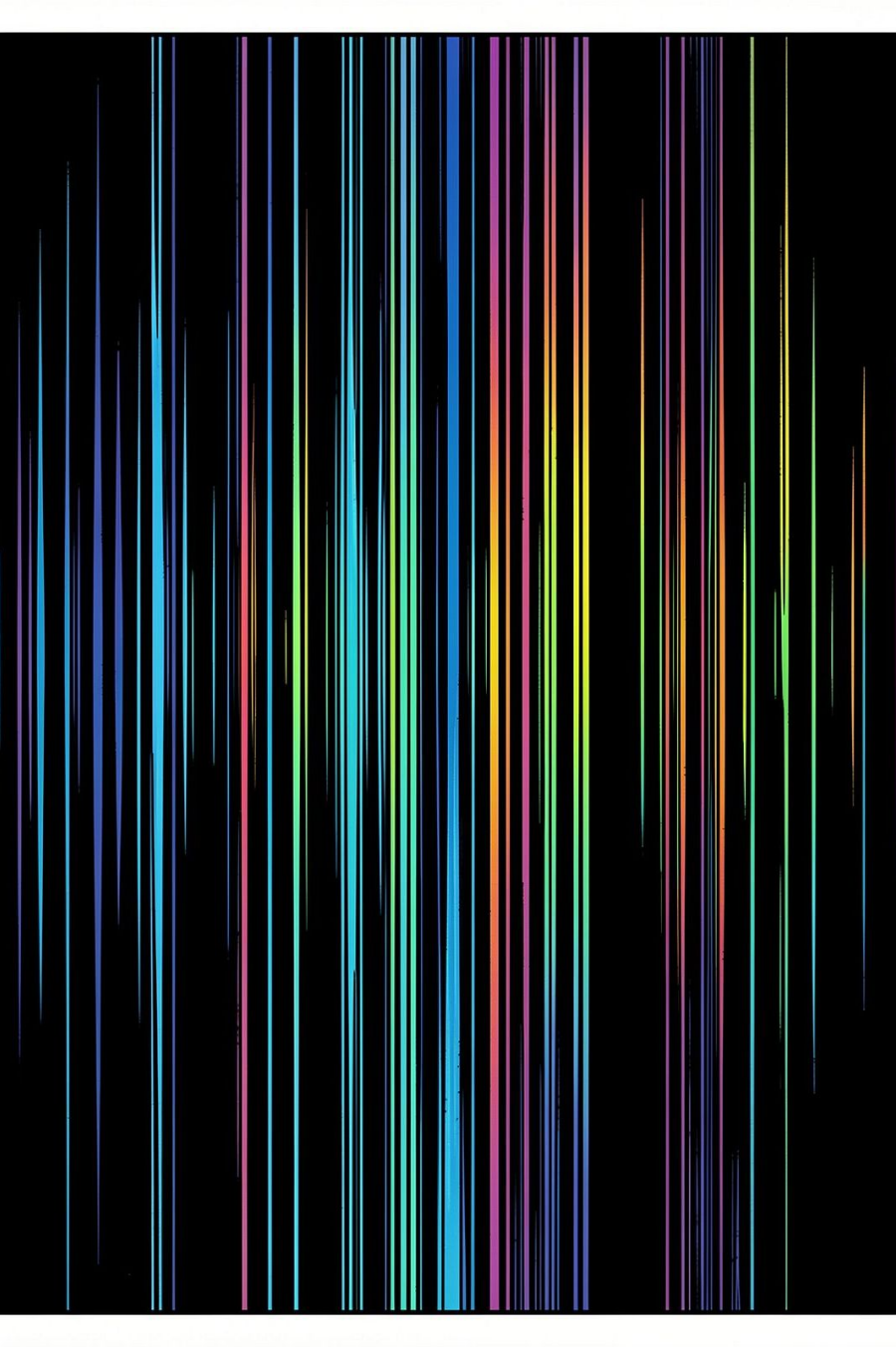


Люминесценция спектрлеріндегі сызықтық кеңею — кіріспе

Бұл презентацияда спектралдық сызықтың кеңеюі деген не екені, оның негізгі себептері және біртекті (гомогенді) мен біртекті емес (гетерогенді) кеңею механизмдерінің физикалық мәні қарастырылады. Мақсат — зертханалық және теориялық контексте спектр еніне әсер ететін факторларды жүйелі түрде көрсету және тәжірибелік интерпретацияға практикалық нұсқаулар беру.





Спектралдық сызықтың кеңеюі дегеніміз не?

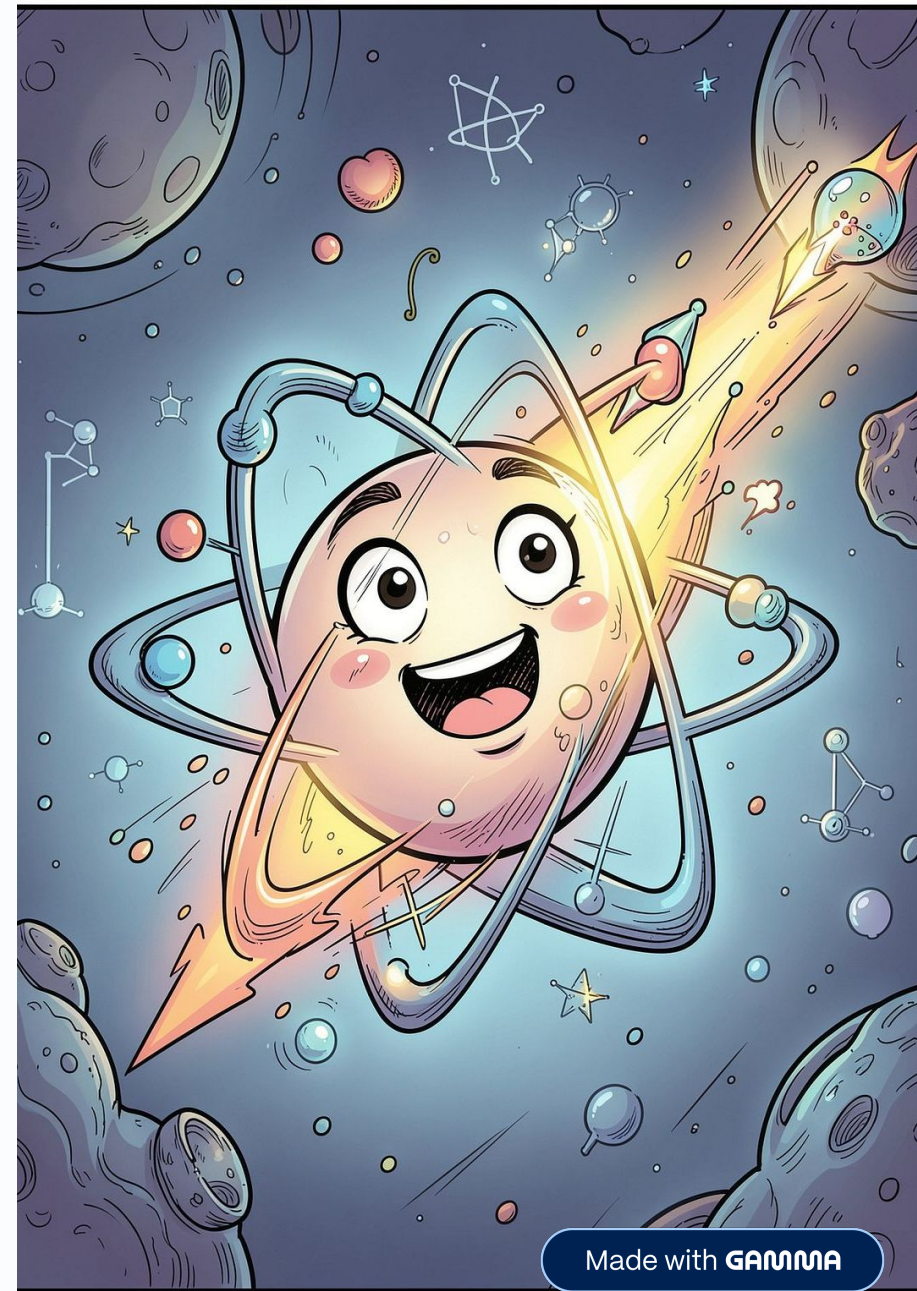
Идеал жағдайда атом немесе молекула белгілі бір энергиялы фотон шығарғанда тек бір жиілік байқалуы тиіс: $E_2 - E_1 = h\nu$. Тәжірибеде сызықтар шексіз жіңішке болмайды және кейбір шағын еніне ие: $\Delta\nu$ немесе $\Delta\lambda$. Өлшеуде жиі қолданылатын сипаттама — жартылай биіктіктегі толық ені (FWHM). Кеңеюдің физикасы — кванттық, термодинамикалық және коллективіе механизмдердің ықпалының нәтижесі.

Табиғи (құбылыстық) кеңею

Қозған күйдің шектеулі өмір сүру уақыты (τ) Энергия—уақыт анықталмаушылығы арқылы сызықтың табиғи еніне әкеледі: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$. Сондықтан $\Delta E \approx \hbar/\tau$ және $\nu = E/h$ болғандықтан

$$\Delta \nu \approx 1/(2\pi \tau)$$

Қорытынды: τ қысқа болған сайын табиғи кеңею үлкен. Бұл әсер жеке атом/молекула қасиетіне тәуелді және спектрдің минималды, фундаменталды ені ретінде қарастырылады.



Біртекті кеңею — анықтамасы

Барлық бөлшектерге ортақ фазалық бұзылу немесе энергия аймағы бірдей механизмдер есебінен сызықтың кеңеюі.

Негізгі механизмдер

- Табиғи кеңею (т байланысты)
- Соқтығыстық (коллизияндық) кеңею
- Қысымдық әсерлер (соңғысы коллизияндықты күшейтеді)

Физикалық мәні

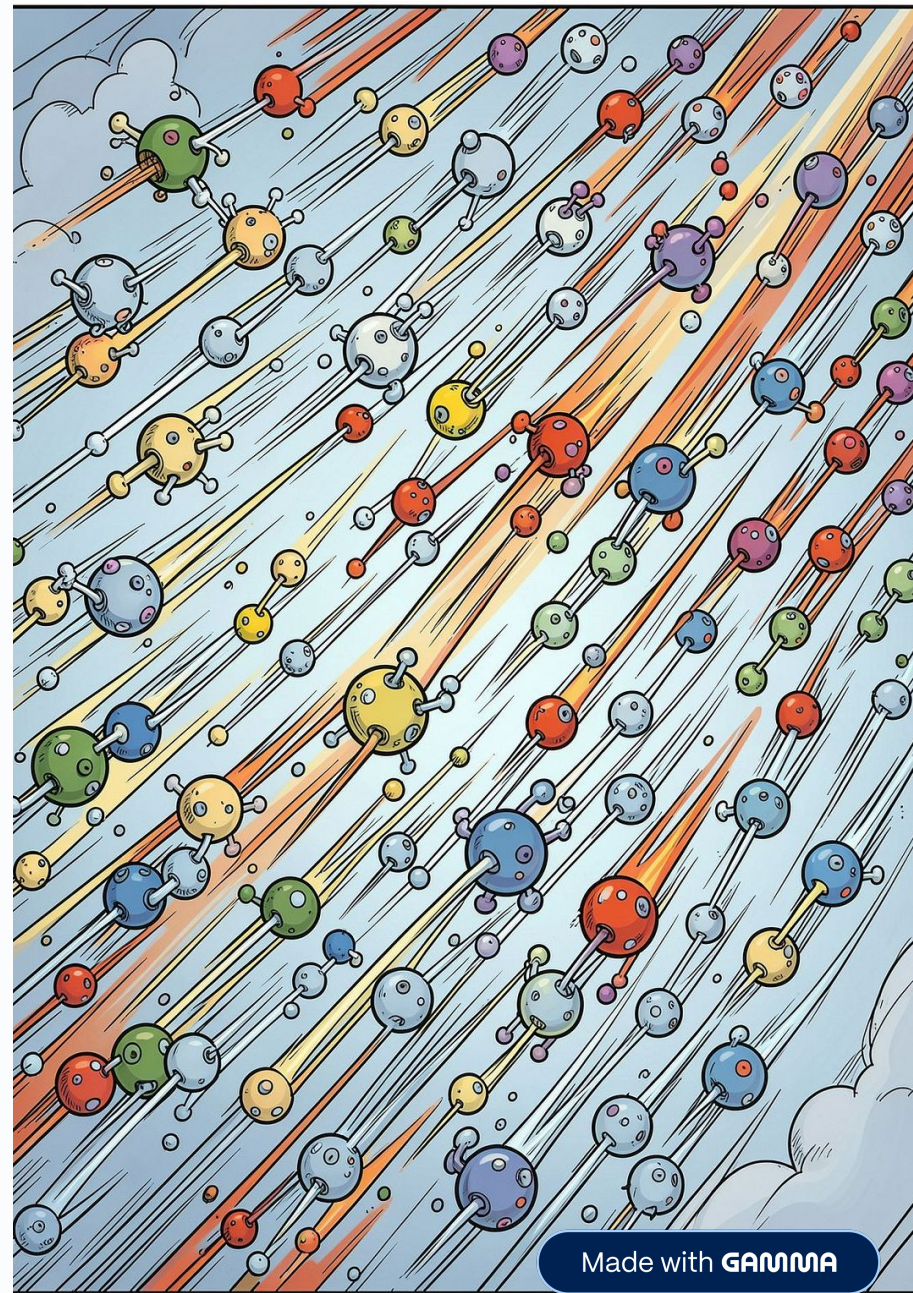
Барлық атомдар/молекулалар ұқсас ортада болғанда олардың жеке сызығының өзі кеңейеді — бұл біртекті кеңею.

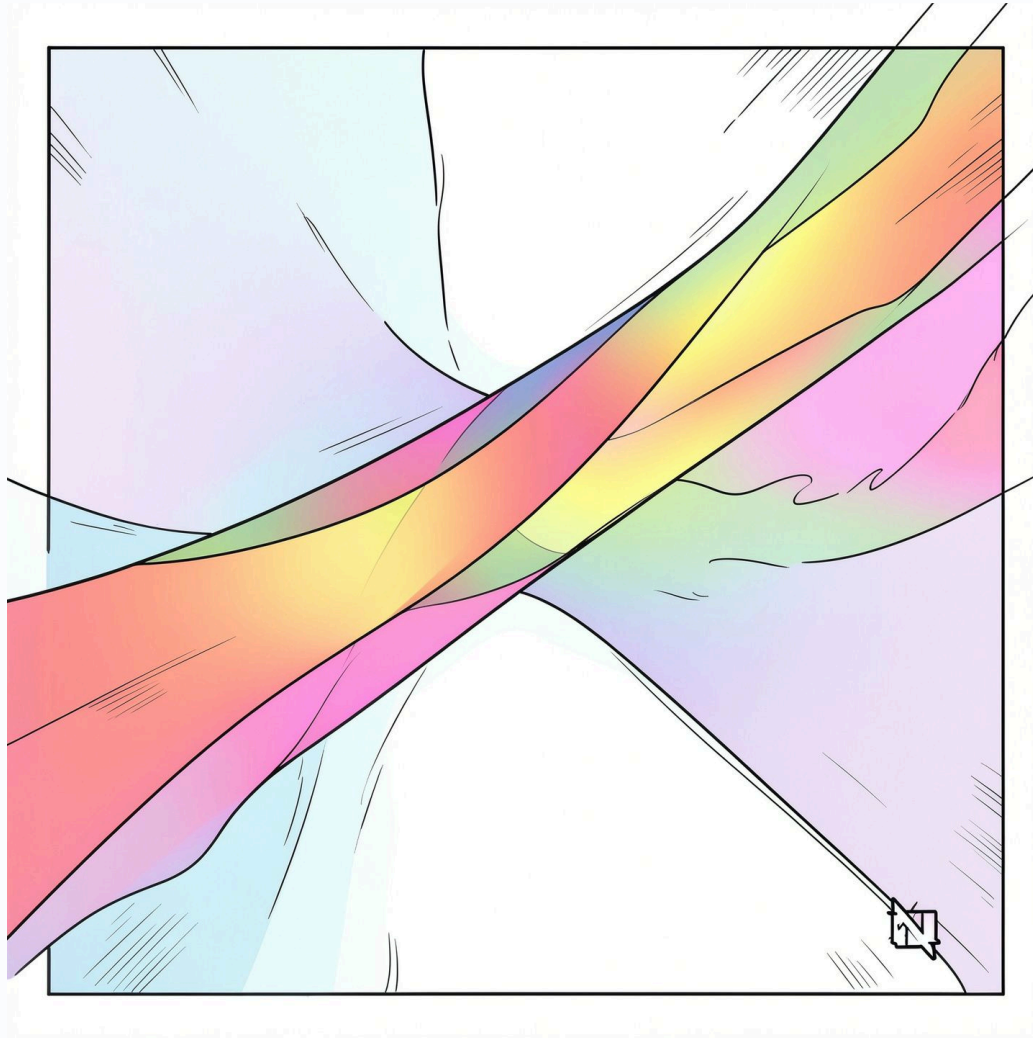
Доплерлік (біртекті емес) кеңею

Доплерлік кеңею молекулалардың жылулық қозғалысының нәтижесі: қозғалыс бағытына байланысты байқалатын жиілік $\nu' \approx \nu_0(1 + v/c)$. Классикалық терминде сызықтың доплерлік ені геометриялық түрде:

$$\Delta \nu_D \propto \nu_0 \sqrt{T / M}$$

Яғни $\Delta \nu_D \sim \sqrt{T}$ және $\Delta \nu_D \sim 1/\sqrt{M}$. Бұл — статистикалық жылдамдық таралуының нәтижесі, және ол біртекті емес кеңеюге жатады, себебі әр молекулаға қатысты резонанс жиілігі өзгеріп отырады.

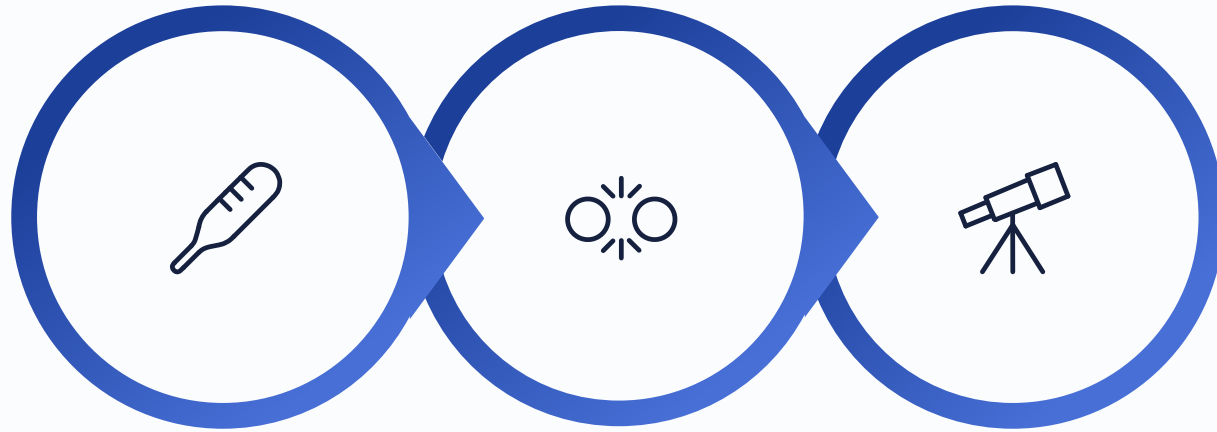




Біртекті vs біртекті емес — кестелік ескерту

Екі механизмнің басты айырмашылығы — әсер субъектілерінің біркелкілігі: біртекті кеңеюде әр бөлшектің жеке сызығы кеңейеді (фазаның бұзылуы, өмір уақыты қысқаруы), ал біртекті емес кеңеюде әр бөлшектің резонанстық жиілігі сәл әртүрлі болып, олардың қосындысы кең жолақты спектр береді.

- Біртекті: табиғи, соқтығыстық, қысымдық
- Біртекті емес: Доплер, локалдық ортаның вариациясы, ақаулар

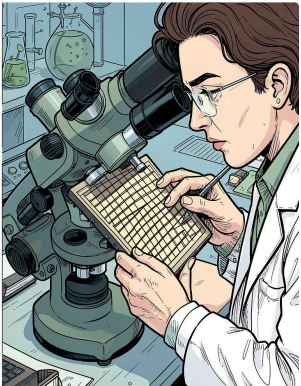


Doppler
Broadening

Collisional
Broadening

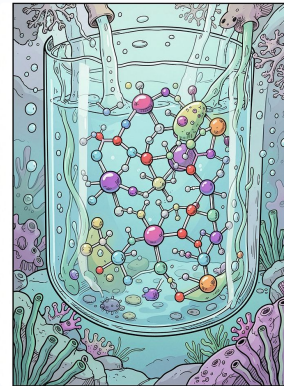
Instrumental
Broadening

Суретте тәжірибелік спектрдегі негізгі қосындылар көрсетілген: доплерлік → коллизионды → аспаптық. Әрқайсысының физикалық тәуелділігі әртүрлі және жиілік бойынша әр түрлі профильдерге (гаусс/лоренц) әкеледі.



Аспаптық фактор

Спектрометрдің шекті ажыратады қабілеті (резолюция) қысқа сызықтарды жасанды түрде кеңейтеді. Практикалық спектрде аспаптық профильді кері есептеу (deconvolution) арқылы алып тастау қажет.



Орта және химиялық әсерлер

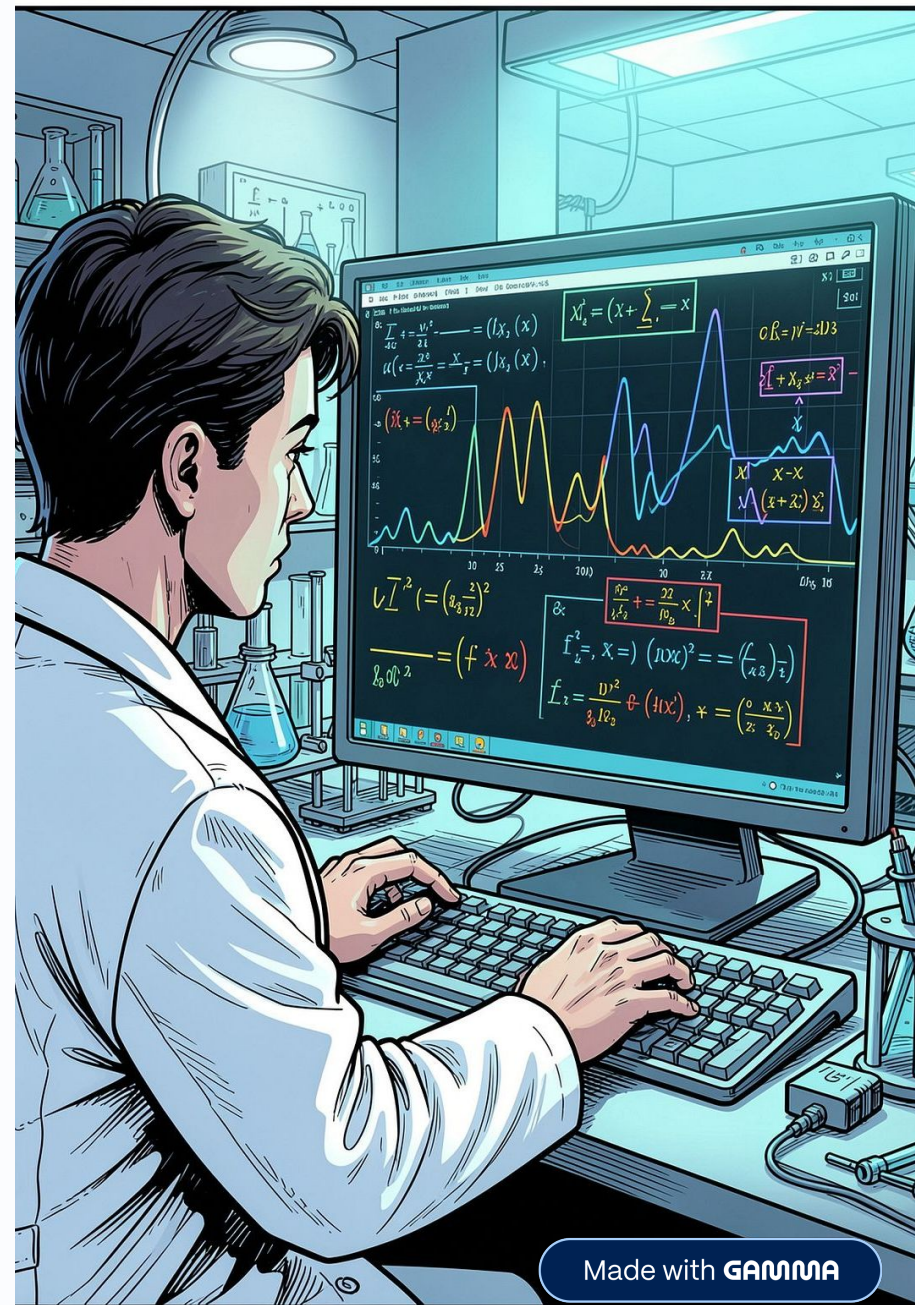
Еріткіш, кристалдық тор, қоспалар және молекулааралық өзара әсерлесулер сызықтың орнын жылжытып, қосымша еніне әсер етеді (солвенс эффектілері, локализация).

Спектралдық еніне әсер ететін факторлардың жинақталған теңдеуі

Практикалық жағдайда бірнеше механизм қатар әрекет етеді. Жалпы жиілік ені шамамен қосындыға тең деп қарастырылады (пайдалы жуықтау):

$$\Delta\nu_{\text{total}} \approx \Delta\nu_{\text{natural}} + \Delta\nu_{\text{collision}} + \Delta\nu_{\text{Doppler}} + \Delta\nu_{\text{environment}} + \Delta\nu_{\text{instrument}}$$

Әрбір мүшенің спектрлік профильге (Lorentzian — соқтығыстық/табиғи, Gaussian — доплерлік) ықпалы бар, ал шынайы профиль көбіне Voigt-профиліне жақын.



SAURTIORY BOARDS

$$(x + \frac{x^2 m x x}{x - 403}) \cdot 0, + (3^1 + 1)^n \cdot 0, x (2 + 1) = 0^2)$$

$$(x^2 = \frac{x^2}{\partial x} - 0) + \frac{1 \times 22}{x - 32^2} = x^8, - \frac{2x}{2,3} + 0)$$

$$+ (x) = (1) \frac{1^2 0}{x, g,} = \frac{1 m (84^2)}{1 H_2, 08^5} (7, + 0, 6)$$

$$IX, + \frac{m^2}{01} = (7) + \frac{x^2 n (0,2^2)}{\sqrt{x^3 - 0^2 2^2}} (Z)^2 + 8^2)$$

SWETIINCRIE:
 $\frac{2^2 + (x^2 + 0^2)}{2^2 + (x^2 + 0^2)} =, 2^2 = (0^2 =, (5) (\%)$

SAUN CRMRY: $(\lambda^2 =, (5) x)$

$$(x^2 + 0)^3 + \frac{01, 3}{4 + 0}$$

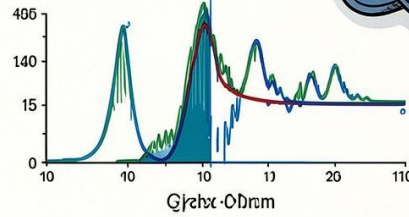
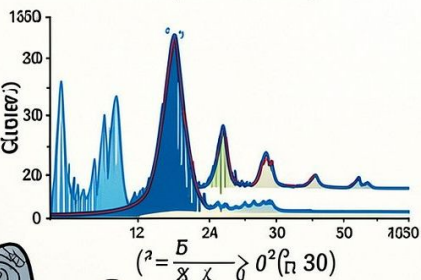
MOIORE: $\frac{x}{x^2 + 0,} \cdot \frac{V', x 0^3 m 0}{x^2 + 0,} \cdot \frac{V', x 0^3 m 0}{x^2 + 0,}$

$$(x_1 +) = \frac{x + 8}{(x^4 8)} f_1 (x^2 = (1^2, 0^2))$$

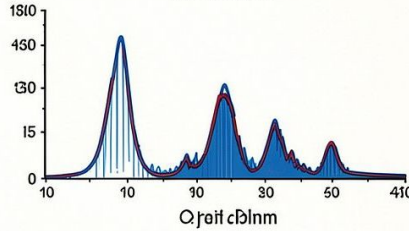
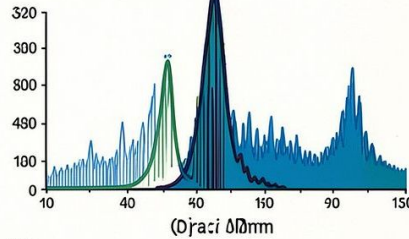
$$01) + (1) \frac{x + 42)^2}{2 - 33} (0^3 x - \frac{19, 23}{5^2 4} + (1^2 m; (5, 1^2)$$

$$x - \frac{4^2, x 2^2}{G, - 33} \rightarrow - \frac{N0^2}{20} = x) = 2 + 10100)$$

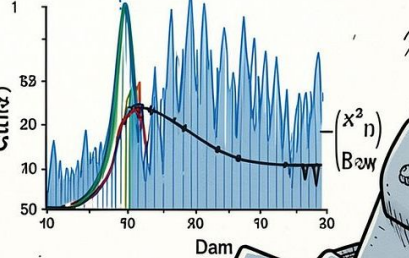
WOILIERACH: $(N^{22} = (1/6, 08)$



Oaxtry Figest



Olahan Sgee



Қорытынды және тәжірибелік ұсыныстар

Негізгі қорытындылар:

- Табиғи кеңею τ арқылы анықталады: $\tau \downarrow \rightarrow \Delta v_{\text{natural}} \uparrow$.
- Температура доплерлік кеңеюді күшейтеді: $T \uparrow \rightarrow \Delta v_D \uparrow$; ауыр массаларда әсер аз.
- Қысым пен соқтығысу — біртекті кеңеюдің маңызды компоненті: $P \uparrow \rightarrow$ коллизия $\uparrow \rightarrow \Delta v_{\text{collision}} \uparrow$.
- Аспаптық өлшеу дәлдігі мен орта факторларын ескеріп, профильдерді деконволюциялау қажет.

Тәжірибеде спектр профильдерін талдау арқылы τ , T , P және орта әсерлерін сандық бағалауға болады — бұл материалдар мен қоршаған орта физикасын зерттеуге көпшілік қолданылатын әдіс.