

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЖӘНЕ ОНЫҢ НЕГІЗГІ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

§ 1.1. Жарықтың затпен өзара әрекеттесуі. Молекулалардың энергетикалық деңгейлері

Жарықтың табиғаты мен қасиеттері. Әдетте жарық (оптикалық сәуле шығару) деп жиіліктері адам көзі қабылдайтын электромагниттік толқындарды түсінеді. Алайда оптикалық сәуле шығару ұғымына көбінесе электромагниттік сәуле шығарудың инфрақызыл (ИК) және ультракүлгін (УК) аймақтары да енгізіледі. Бұл аймақтар көрінетін спектрге ұзын толқынды және қысқа толқынды шеттері жағынан жақын орналасқан.

Электромагниттік сәуле шығару толқындық қозғалыс қасиеттерімен қатар бөлшектер ағынының қасиеттеріне де ие (корпускулалық-толқындық дуализм). Жарық толқындарының таралуы электромагниттік өрістің Максвелл теңдеулеріне бағынады. Бұл теңдеулер жарықтың шағылуы, сынуы, дифракциясы, интерференциясы және поляризациясы сияқты құбылыстарды түсіндіруге мүмкіндік береді.

Электромагниттік толқын вакуумде $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с жылдамдықпен таралады. Оның электрлік және магниттік құраушылары өзара перпендикуляр және толқынның таралу бағытына да перпендикуляр орналасады (көлденең толқын).

Электромагниттік сәуле шығару ν жиілігімен және λ толқын ұзындығымен сипатталады. Жиілік деп электрлік немесе магниттік өріс кернеулігінің амплитудасы бірлік уақыт ішінде максимал мәніне жететін қайталанулар санын айтады. T шамасы:

$$T = 1/\nu, \quad (1.1.1)$$

тербеліс периоды деп аталады.

Толқынның бір тербеліс периоды ішінде жүріп өтетін қашықтығы толқын ұзындығы деп аталады. Әдетте толқын ұзындығы λ мынадай бірліктермен өлшенеді: микрометрмен (мкм), нанометрмен (нм), ангстреммен (Å), сондай-ақ:

$$1 \text{ Å} = 10^{-1} \text{ нм} = 10^{-4} \text{ мкм} = 10^{-7} \text{ мм} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}.$$

λ және ν шамалары мына қатынаспен байланысады:

$$\nu = c/\lambda. \quad (1.1.2)$$

мұндағы c — вакуумдегі жарық жылдамдығы. Осы сипаттамалардан басқа спектроскопияда жол ұзындығының бірлігіне келетін толқындар санын сипаттайтын **толқындық сан** деп аталатын $\bar{\nu}$ шамасы жиі қолданылады (см^{-1}):

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c. \quad (1.1.3)$$

Толқындық сан мен толқын ұзындығының өлшем бірліктері арасында мынадай байланыс бар:

$$\text{см}^{-1} = (1/\text{мкм}) \cdot 10^4. \quad (1.1.4)$$

Мүмкіндіктері кең болғанына қарамастан, классикалық толқындық теория жарықтың бірқатар маңызды қасиеттерін, ең алдымен жарықтың жұтылуы мен шығарылуы процестерін, сондай-ақ жұтылған жарықтың әсерін түсіндіре алмайды. Жарықтың

жұтылуы мен шығарылуын сипаттау үшін жарықтың кванттық теориясы қолданылады. Бұл теорияға сәйкес электромагниттік сәуле энергиясы мен импульсі бар жарық бөлшектерінің — **кванттардың** ағыны болып табылады. Жарық квантының энергиясы **E** мына қатынаспен анықталады:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}, \quad (1.1.5)$$

мұндағы $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — Планк тұрақтысы. Фотон энергиясын мынадай бірліктермен көрсету қабылданған (толқын ұзындығы λ — нм-мен):

$$E = 1,986 \cdot 10^{-16} / \lambda \text{ Дж немесе } E = 1,2398 \cdot 10^3 / \lambda \text{ эВ.}$$

Молекулалардың энергетикалық деңгейлерінің диаграммасы

Молекула электромагниттік сәулені жұтқан кезде оның энергиясы жұтылған фотонның **E** энергиясына тең шамаға артады. Кванттық теорияға сәйкес жүйенің энергиясы оның ішкі қасиеттерімен анықталады. Молекулалардың күрделі құрылысы әртүрлі энергетикалық күйлердің (деңгейлердің) болуына мүмкіндік береді. Жарық кванты жұтылған кезде әрбір молекула төменгі энергетикалық деңгейден жоғары энергетикалық деңгейге өте алады. Молекуланың толық энергиясы **E** электрондық қозу энергиясынан **Eэл**, ядролардың тербеліс энергиясынан **Eтер** және тұтас молекуланың айналу энергиясынан **Eайн** құралады:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{тер}} + E_{\text{айн}}. \quad (1.1.6)$$

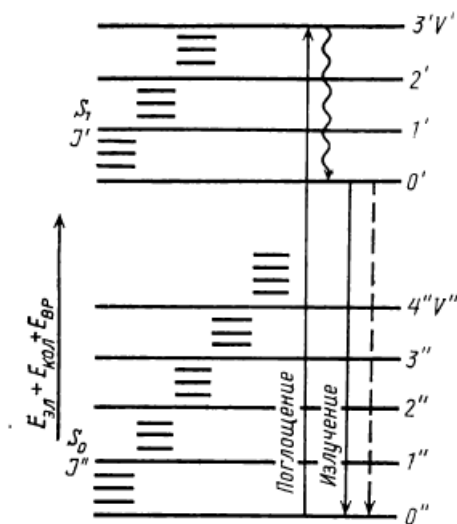
Теориялық және эксперименттік бағалаулардан:

$$E_{\text{эл}} > E_{\text{тер}} > E_{\text{айн}}. \quad (1.1.7)$$

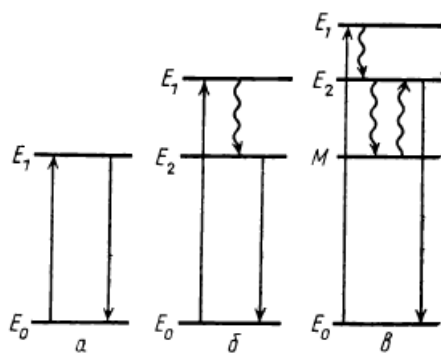
екені белгілі.

Бірінші жуықтауда **Eэл**, **Eтер**, **Eайн** энергияларын бір-біріне тәуелсіз деп есептеуге болады. Алайда молекулалардың энергетикалық күйлерін неғұрлым қатаң қарастырған кезде электрондық-тербелістік және тербелістік-айналмалық өзара әрекеттесу мүмкіндігін ескеру қажет.

1-суретте екі атомды молекуланың энергетикалық деңгейлерінің ықшамдалған сұлбасы берілген. Мұнда әрбір электрондық күйге (сұлбада олар сол жақта **S₀** және **S₁** таңбаларымен белгіленген) **V''** және **V'** тербелістік деңгейлер жүйесі, ал әрбір тербелістік ішкі деңгейге бір-біріне жақын орналасқан **J''** және **J'** айналмалық күйлерінің жиынтығы сәйкес келеді. Барлық молекулалардың айналмалық деңгейлері бір-біріне соншалықты жақын орналасқандықтан, 1-суретте тербелістік деңгейлерді тұтас жолақтар түрінде көрсетуге болады.



1-сурет. Екі атомды молекуланың электрондық (S_0 , S_1), тербелістік (V' , V'') және айналмалық (J' , J'') деңгейлері.



2-сурет. Люминесценция кезіндегі электрондық деңгейлер мен олардың арасындағы өтулердің сұлбасы:

а — бірімәнді;

б — аралық күйі бар;

в — аралық метатұрақты деңгейі бар.

Энергетикалық деңгейлер: E_0 — қозбаған; E_1 , E_2 — қозған; M — метатұрақты.

Қозбаған және қозған электрондық күйлердің тербелістік деңгейлері бойынша молекулалардың тепе-теңдік таралуы Больцман формуласымен сипатталады:

$$n_i = n_0 \exp(-E_{i\text{тер}}/kT), \quad (1.1.8)$$

мұндағы n_0 — молекулалардың жалпы саны; n_i — энергиясы $E_{i\text{тер}}$ болатын i -ші тербелістік деңгейдегі молекулалардың саны; k — Больцман тұрақтысы; T — температура.

Төмен температураларда, $E_{\text{тер}} \gg kT$ болған кезде, молекулалардың басым бөлігі S_0 және S_1 электрондық күйлерінің нөлдік тербелістік деңгейлерінде орналасады. Сондықтан бөлме температурасында жарықтың жұтылуымен жүретін өтулер негізінен S_0 күйінің $0''$

деңгейінен жүзеге асады (1-сурет). Электрондық-тербелістік деңгейлер арасындағы өтулер жарықтың жұтылуымен ғана емес, оның шығарылуымен де қатар жүруі мүмкін.

Бордың іріктеу ережесіне сәйкес молекулалық өтулердің ν жиілігі жүйе энергиясының өзгерісімен анықталады және мынаған тең:

$$\nu = \Delta E_{эл}/h + \Delta E_{тер}/h + \Delta E_{айн}/h, \quad (1.1.9)$$

мұндағы $\Delta E_{эл}$, $\Delta E_{тер}$, $\Delta E_{айн}$ — молекулалық өтулер кезіндегі электрондық, тербелістік және айналмалық энергиялардың сәйкес өзгерістері.

Кез келген қозған электрондық күйдің жоғарғы тербелістік деңгейлеріне түскен молекулалар артық тербелістік энергиясын өте тез жоғалтып, оның нөлдік тербелістік деңгейіне өтеді. Бұл процесс **тербелістік релаксация** деп аталады.

1-суретте мұндай өту толқынды сызықпен белгіленген. Сонымен бірге әртүрлі электрондық күйлер арасында сәуле шығармайтын молекулаішілік өту — **ішкі конверсия** да жүруі мүмкін.

Осылайша, жарық квантын жұтудың нәтижесінде молекула ақырында қозған S_1 электрондық күйінің төменгі тербелістік деңгейінде орналасады. S_1 күйінен екінші қозған S_2 электрондық күйіне өту тербелістік релаксациямен және ішкі конверсиямен табысты бәсекелесе алатындай өте жоғары жылдамдыққа ие болуы тиіс. Сондықтан жоғары электрондық қозған күйлерден сәуле шығару өте сирек байқалады.

Қозған S_1 күйінің төменгі тербелістік деңгейінен қозбаған S_0 күйіне ішкі конверсия баяу жүретін процесс болғандықтан, S_1 күйінен сәуле шығарушы өту мүмкіндігі пайда болады (тұтас сызық). Бұл өту жылдамдығы салыстырмалы түрде төмен болған жағдайда да жүзеге асады.