

§ 1.5. Молекулалық люминесценцияның спектрлік заңдылықтары

Люминесценция спектрінің қоздырушы жарықтың толқын ұзындығына тәуелсіздігі

Көпатомды молекулалардың электрондық жұтылу спектрлері жалпақ, жайылған жолақтар жиынтығынан тұрады. Сондықтан флуоресценцияны зерттелетін зат жұтатын спектрдің кез келген бөлігіндегі сәуле шығару арқылы қоздыруға болады. Жиіліктері бір жұтылу жолағының шегінде орналасқан жарықпен қоздырған кезде молекулалар жоғарғы электрондық күйлердің әртүрлі тербелістік деңгейлеріне өтеді; әртүрлі жұтылу жолақтарында қоздыру молекулалардың әртүрлі қозған электрондық күйлерге өтуімен қатар жүреді.

Екі жағдайда да люминесценция спектрінің қоздырушы жарықтың толқын ұзындығына тәуелділігі байқалуға тиіс сияқты. Алайда тәжірибе бұл болжамды растамайды. Сәуле шығару спектрінің пішіні мен орналасуының λ_{возб}-қа тәуелсіздігіне негізделген тәжірибе күрделі молекулалардың флуоресценция механизмін анықтауға мүмкіндік береді.

Үлкен қоздыру кванттарын жұтқан кезде (11-сурет) молекула қозбаған S_0 күйінен S_2 , S_3 және т.б. күйлеріне өтеді. Осы жағдайлардың барлығында флуоресценция спектрі өзгеріссіз қалатындықтан, сәуле шығару ауысуы әрқашан люминесценттік күй деп аталатын бір ғана деңгейден жүзеге асады деп есептеу керек. Көрсетілген сызбада мұндай күй S_1 деңгейі болып табылады.

Қозу энергиясының артық мөлшері бұл процесте тербеліс энергиясына айналады. 11-суретте көрсетілген $S_2 \rightarrow S_1$ және $S_3 \rightarrow S_1$ ауысулары сәуле шығармай, яғни ирек сызықтармен бейнеленгендей, жүзеге асады, өйткені S_2 және S_3 күйлерін қоздырған кезде жаңа сәуле шығару жолақтарының пайда болуы байқалмайды. Мұндай ауысулардың өту уақыты өте аз: шамамен $10^{-12} - 10^{-13}$ с.

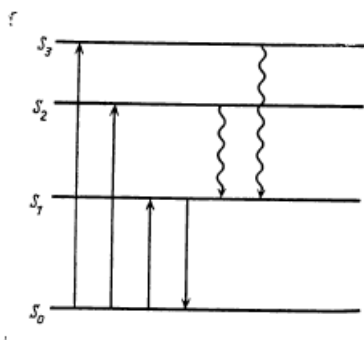
Молекулаішілік өзара әрекеттесулер люминесценция спектріне әсер ететінін атап өткен жөн. Люминесценциялаушы зат молекулаларының өзара немесе еріткіш молекулаларымен әрекеттесуі бұл жерде екінші реттік рөл атқарады.

Люминесценция спектрлерінің қоздырушы жарықтың толқын ұзындығына тәуелсіздігін бірінші қозған электрондық күйдің әртүрлі тербелістік деңгейлерінен E^* кол негізгі күйдің әртүрлі тербелістік деңгейлеріне E^0 кол өтулер мысалында көрсетуге болады (12-сурет). Шынында да, § 1.3-те молекула шығаратын жарықтың интенсивтілігі ауысу ықтималдығына, шығарылатын кванттың $h\nu_{исп}$ шамасына және бастапқы деңгейде орналасқан қозған молекулалардың санына тәуелді екені атап өтілген болатын.

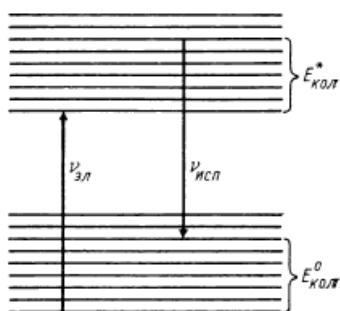
Тербелістік энергия деңгейлері арасындағы ауысулар кезіндегі флуоресценция интенсивтілігін мына түрде жазуға болады:

$$I_{исп} = nh\nu_{исп} \int \rho(E + h\nu) f(E, \nu) dE. \quad (1.5.1)$$

Мұндағы $\rho(E + h\nu)dE$ — жүйе энергиясының мәні $E + h\nu$ -ден $E + h\nu + dE$ -ге дейінгі аралықта орналасу ықтималдығы; $f(E, \nu)$ — $h\nu_{исп} = E_{эл} + E_{кол} + E^0_{кол}$ квантының шығарылуымен өтетін ауысу ықтималдығы; $E_{кол}$ және $E^0_{кол}$ — жоғарғы және төменгі электрондық күйлердің тербелістік деңгейлері; $E_{эл}$ — жоғарғы электрондық деңгей.



11-сурет. Молекулалық энергетикалық деңгейлердің және олардың арасындағы ауысулардың диаграммасы



12-сурет. Негізгі және қозған күйлердің тербелістік деңгейлерінің және олардың арасындағы ауысулардың диаграммалары

Молекула жарық шығарған кезде висп жиілігі (12-сурет) мына қатынасты қанағаттандырады:

$$h\nu_{исп} + E^0_{кол} = h\nu_{эл} + E^*_{кол}. \quad (1.5.2)$$

Олай болса, (1.5.1) өрнегін мына түрде көрсетуге болады:

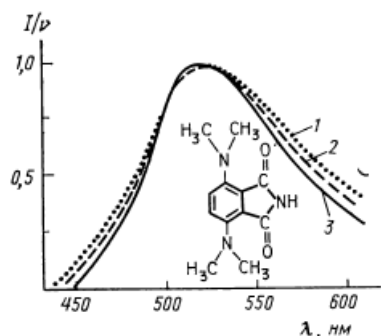
$$I_{исп} = nh\nu_{исп} \int \rho(E_{кол}) f(E_{кол}, \nu) dE^*_{кол}. \quad (1.5.3)$$

Интеграл астындағы (1.5.3) өрнекте $f(E_{кол}, \nu)$ функциясы қоздырушы жарықтың жиілігіне тәуелді емес және сәуле шығаратын жүйенің ішкі қасиеттерімен анықталады. $\rho(E_{кол})$ функциясы да қоздырушы жарықтың жиілігіне тәуелді емес. Соңғы тұжырым тек күрделі молекулалар үшін орындалады, сондықтан флуоресценция спектрінің қоздырушы жарық жиілігіне тәуелсіздігі де молекулаішілік өзара әрекеттесулермен анықталатын күрделі молекулаларда ғана байқалады.

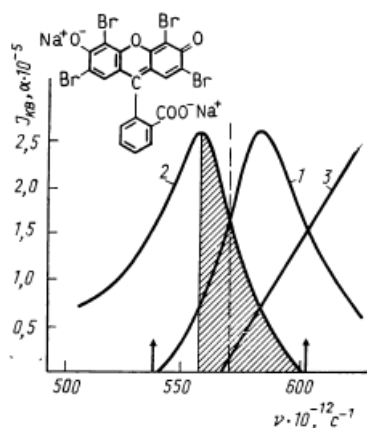
Мәні бойынша мұндай заңдылықтың болуы молекуланың күрделілік өлшемі бола алады. Бұл ретте күрделі молекулалар үшін флуоресценция спектрлерінің қоздырушы жарықтың толқын ұзындығына тәуелсіздігі газ фазасында да байқалады (13-сурет).

13-суреттен 3,6-тетраметилдиаминофталимид буларының люминесценция спектрі қоздырушы жарық жиілігі өзгерген кезде өте аз өзгередіні көрінеді. Ал жартылай күрделі

және қарапайым молекулалардан тұратын заттардың булары мен газдарында әртүрлі толқын ұзындықтарымен қоздырған кезде люминесценция спектрлері өзгереді.



13-сурет. 3,6-тетраметилдиаминофталимид булары люминесценциясы спектрінің қоздырушы жарықтың толқын ұзындығына тәуелділігі: 1 — 313; 2 — 366; 3 — 435 нм



14-сурет. Эозиннің судағы ерітіндісінің жұтылу (1) және люминесценция (2) спектрлері; 3 — $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ тәуелділігі

Стокс—Ломмель заңы

Молекулалық люминесценцияның маңызды заңдылығы жұтылу және люминесценция спектрлерінің өзара орналасуынан байқалады. Ұзақ уақыт бойы бұл тәуелділік Стокс ережесімен сипатталады деп есептелді. Бұл ережеге сәйкес, қоздырушы жарықтың жиілігі әрқашан люминесценция жиілігінен үлкен немесе оған тең болады [16]:

$$\nu_{\text{возб}} \geq \nu_{\text{люм}}. \quad (1.5.4)$$

Молекула жарықты жұтқанда және шығарғанда оның электрондық энергиясы да, тербелістік энергиясы да өзгереді. Сондықтан қоздыру және люминесценция жиіліктері молекула энергиясының мынадай өзгерістеріне сәйкес келеді:

$$h\nu_{\text{возб}} = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}},$$

$$h\nu_{\text{люм}} = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}}. \quad (1.5.5)$$

Жарықты жұту және шығару кезінде іс жүзінде әрқашан бір ғана электрондық ауысу жүзеге асатындықтан, Стокс ережесінің орындалуы үшін мына қатынас сақталуы керек:

$$h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{люм}} = \Delta E_{\text{кол}} - \Delta E^*_{\text{кол}} > 0. \quad (1.5.6)$$

Бұл молекула жұтқан энергияның тек бір бөлігі ғана люминесценцияны қоздыруға жұмсалатынын, ал қалған бөлігі сәуле шығармайтын ауысулар нәтижесінде тербелістік энергияның артуына шығындалатынын білдіреді.

Сонымен бірге молекула деңгейлері арасындағы жұтылу кезіндегі ауысу жиіліктері сәуле шығару кезіндегі жиіліктерден аз болуы мүмкін, яғни жұтылу және люминесценция спектрлері бір-бірімен қабаттасуы ықтимал. Мысалы, 14-суретте эозин бояғышының судағы ерітіндісінің жұтылу және люминесценция спектрлері көрсетілген. Суреттен бұл заттың жұтылу және люминесценция спектрлері бір-бірімен едәуір қабаттасатыны көрінеді.

Егер люминесценцияны спектрлердің қабаттасу аймағына сәйкес келетін жиілікпен қоздырса, Стокс ережесі люминесценция спектрінің толқын ұзындығы қоздыру жиілігінен үлкен болатын бөлігінде ғана орындалуға тиіс. Ал спектрдің қысқа толқынды бөлігі жоғалуы керек еді. Мұндай жағдайда люминесценция спектрінің стокстық шекарасы байқалуға тиіс деп айтылады.

Алайда бұрын қарастырылған люминесценция спектрінің қоздырушы жарық жиілігіне тәуелсіздігіне сәйкес бұлай болмайды. Демек, Стокс ережесі бұзылады. Бұл жағдайда жарықты жұту және одан кейін молекулалардың жарық шығаруы тербелістік энергияның кемуімен қатар жүреді және мына қатынас орындалуы керек:

$$h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{исп}} = \Delta E_{\text{кол}} - \Delta E^*_{\text{кол}} < 0. \quad (1.5.7)$$

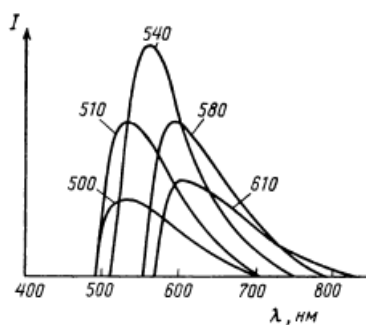
Стокс ережесі тек газ фазасындағы атомдар мен қарапайым молекулалар үшін қатаң орындалады. Шынында да, атомдарда жарықтың жұтылуы жоғарғы электрондық күйлердің біріне өтумен бірге жүреді. Олардың жарық шығаруы не осы қозған электрондық күйден, бұл жағдайда шығарылатын жарық жиілігі қоздырушы жарық жиілігіне тең болады, не төменірек электрондық күйлерден жүзеге асады. Соңғы жағдайда молекула шығаратын жарықтың жиілігі қоздырушы жарық жиілігінен төмен болады.

Қарапайым молекулалардың булары үшін Стокс ережесінің орындалуын 15-сурет көрсетеді. Онда йод буларының қоздырушы жарық толқын ұзындығына тәуелді люминесценция спектрлері берілген. 15-суреттен спектрдің Стокс ережесі орындалатын бөлігі стокстық аймақ деп аталатыны, ал Стокс ережесі бұзылатын бөлігі антистокстық аймақ деп аталатыны көрінеді.

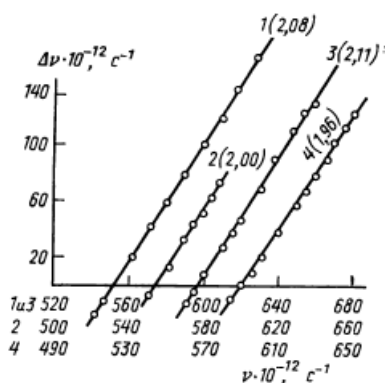
Стокс ережесінің көптеген эксперименттік деректерге сәйкес келмеуін жою үшін Ломмель оны кеңірек тұжырыммен алмастыруды ұсынды [17]: жалпы сәуле шығару спектрі және оның максимумы жұтылу спектрімен және оның максимумымен салыстырғанда әрқашан ұзын толқындар жағына ығысқан. Бұл тәуелділік Стокс—Ломмель заңы деп аталды және оны мына түрде жазуға болады:

$$h\nu_{\text{макс}}^{\text{люм}} \leq h\nu_{\text{макс}}^{\text{погл}}. \quad (1.5.8)$$

Бұл заң люминесценциялаушы заттардың көпшілігі үшін орындалады.



15-сурет. Әртүрлі толқын ұзындықтарындағы жарықпен қоздырылған йод буларының люминесценция спектрлерінің стокстық шекаралары; қоздыру толқын ұзындықтары спектрлер қисықтарының жанында нм-мен көрсетілген



16-сурет. Родамин 6Ж-ның судағы ерітінділерінде (1), Na-флуоресцеинде (4), сондай-ақ Na-тетрайодфлуоресцеиннің этанолдағы ерітінділерінде (2) және родаминдік қызғылт сарыда (3) айналық симметрия ережесінің тексерілуі

Айтылғандарға қатысты бірнеше ескерту жасау қажет.

Біріншіден, Стокс ережесі мен Стокс—Ломмель заңының физикалық мағыналары әртүрлі. Стокс ережесі молекуланың жарықты жұтуы мен шығаруындағы жеке актіні сипаттаса, Стокс—Ломмель заңы статистикалық сипатқа ие және молекулалардың бүкіл жиынтығының жұтқыштық және сәуле шығарғыштық қасиеттеріне қатысты.

Екіншіден, люминесценция спектрінің антистокстық аймағының түзілуі энергияның сақталу заңына қайшы келмейді. Бұл жағдайда молекуланың тербелістік энергиясы, ал қозбаған молекула әрқашан белгілі бір тербелістік энергия қорына ие болады, ішінара оның люминесценция энергиясына айналады. Соның нәтижесінде мына шартты қанағаттандыратын үлкен люминесценция кванттары түзіледі:

$$h\nu_{\text{люм}} > h\nu_{\text{погл.}} \quad (1.5.9)$$

Үшіншіден, Стокс—Ломмель заңы В. Л. Левшин анықтаған жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесінің сапалық көрінісі болып табылады.

Левшиннің жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесі

В. Л. Левшин молекулалық жарқырауға қабілетті көптеген заттарға тән заңдылықты — жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесін анықтады. Оны былай тұжырымдауға болады [3]: нормаланған жұтылу спектрлері $\alpha(\nu)$ және люминесценция спектрлері $I(\nu)/\nu$ спектрлердің қиылысу нүктесі арқылы өтетін жиілік осіне перпендикуляр түзуге қатысты айналық симметриялы болады. Мұнда α — жұтылу көрсеткіші, ал I — ν жиілігіндегі люминесценция интенсивтілігі.

Спектрлердің айналық симметриясын 14-сурет көрсетеді. Одан екі спектрдің де олардың қиылысу нүктесі арқылы жүргізілген үзік сызыққа қатысты симметриялы екені көрінеді.

Айналық симметрия ережесінің математикалық жазылуы:

$$\nu_{\text{погл}} + \nu_{\text{люм}} = 2\nu_0, \quad (1.5.10)$$

мұндағы $\nu_{\text{погл}}$ — жұтылатын жарықтың жиілігі; $\nu_{\text{люм}}$ — люминесценция спектріндегі оған симметриялы жиілік; ν_0 — жұтылу және люминесценция спектрлерінің қиылысу нүктесі арқылы жүргізілген симметрия сызығының жиілігі. (1.5.10) өрнегін мына қатынаспен алмастыруға болады:

$$\nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{люм}} = 2(\nu_{\text{погл}} - \nu_0). \quad (1.5.11)$$

Бірқатар жағдайларда (1.5.11) қатынасы екіге тең бұрыштық коэффициенті бар $\nu_{\text{погл}}$ -ге тәуелді $\Delta\nu_{\text{погл}} = \nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{люм}}$ сызықтық тәуелділігі үшін де, жиіліктердің сандық мәндеріне қатысты да қатаң орындалады.

Мысал ретінде 14-суретте эозин бояғышының судағы ерітіндісі үшін $\Delta\nu(\nu_{\text{погл}})$ сызықтық тәуелділігі көрсетілген, яғни $\Delta\nu(\nu_{\text{погл}})$ тәуелділігін тұрғызу жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесінің орындалуын тексерудің қолайлы тәсілі болып табылады.

16-суретте төрт бояғыш үшін $\Delta\nu(\nu_{\text{погл}})$ тәуелділіктері келтірілген. Олардың барлығында $\Delta\nu$ -дің $\nu_{\text{погл}}$ -ге сызықтық тәуелділігі байқалады және $\Delta\nu(\nu_{\text{погл}})$ түзулерінің көлбеулік бұрышы тангенстерінің мәндері іс жүзінде бірдей екені көрінеді. Олардың бұрыштық коэффициенттері жақша ішінде көрсетілген. Бұл деректерден төрт бояғыштың барлығында жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесі қатаң орындалатыны байқалады.

Жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесі орындалуы үшін сәйкес жұтылу және люминесценция сызықтарының жиілік симметриясымен қатар интенсивтілік симметриясы да болуы қажет. Бұл талаптарды В. Л. Левшин өз еңбектерінде анықтаған. Оларды толығырақ қарастырайық.

Жұтылу және люминесценция жолақтарындағы интенсивтіліктердің таралуын мына өрнектермен сипаттауға болады:

$$I_{\text{погл}}(\nu) = nh\nu \int_0^\infty \rho(E_{\text{кол}}) \alpha(E_{\text{кол}}, \nu_{\text{погл}}) dE_{\text{кол}},$$

$$I_{\text{исп}}(\nu) = nh\nu \int_0^\infty \rho(E_{\text{кол}}) f(E_{\text{кол}}, \nu_{\text{исп}}) dE_{\text{кол}}. \quad (1.5.12)$$

Мұндағы $\alpha(E_{\text{кол}}, \nu_{\text{погл}})$ — жарық квантының жұтылуымен өтетін ауысу ықтималдығы.

Айналық симметрия ережесіне сәйкес мына теңдік орындалуға тиіс:

$$bB(\nu_0 + \Delta\nu) = A(\nu_0 - \Delta\nu), \quad (1.5.13)$$

мұндағы ν_0 — жұтылу және люминесценция спектрлерінің симметрия сызығының жиілігі; $\Delta\nu$ — флуоресценция немесе жұтылу жиілігі мен ν_0 жиілігі айырымының абсолюттік мәні; b — белгілі бір тұрақты көбейткіш. Бұл көбейткіштің енгізілуі Исп шамасының тәжірибеде салыстырмалы бірліктермен өлшенетіндігіне байланысты; B және A — сәйкесінше жұтылу мен спонтанды сәуле шығаруға арналған Эйнштейн коэффициенттері.

(1.5.12) өрнегін $h\nu$ -ге бөліп және бір жағынан жұтылу мен люминесценция интенсивтіліктері арасындағы, екінші жағынан Эйнштейн коэффициенттері арасындағы байланысты — (1.3.6) және (1.3.16) формулаларын — ескерсек, (1.5.13) өрнегін мына түрде жазуға болады:

$$\int_0^\infty \rho^*(E_{\text{кол}}) A(E_{\text{кол}}, \nu_0 - \Delta\nu) dE^*_{\text{кол}} = b \int_0^\infty \rho(E_{\text{кол}}) B(E_{\text{кол}}, \nu_0 + \Delta\nu) dE. \quad (1.5.14)$$

(1.5.14)-тен таралу функциялары мен ауысу ықтималдықтары үшін орындалуы тиіс мына шарттар шығады:

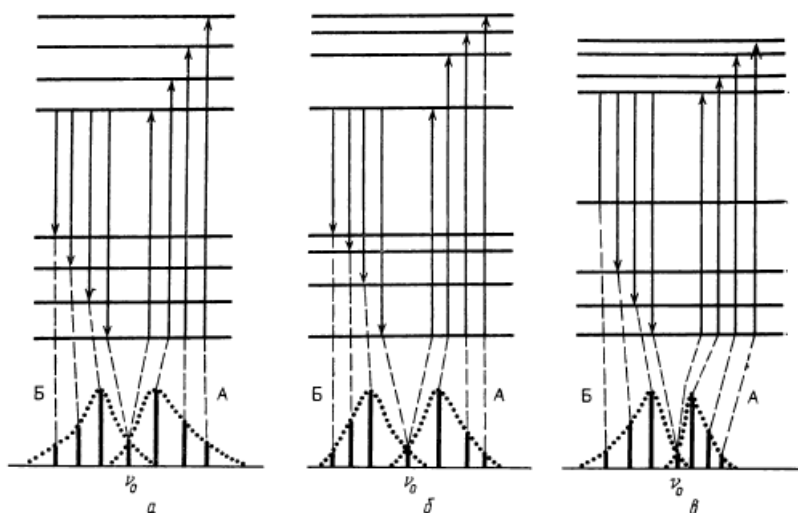
$$\rho^*(E^*_{\text{кол}}) = \rho(E_{\text{кол}}), \quad (1.5.15)$$

$$A(E^*_{\text{кол}}, \nu_0 - \Delta\nu) = bB(E_{\text{кол}}, \nu_0 + \Delta\nu). \quad (1.5.16)$$

(1.5.15) шарты жұтылу және люминесценция спектрлерінің симметриясы сақталуы үшін молекуланың негізгі және қозған электрондық күйлерінің тербелістік деңгейлер жүйелері бірдей құрылуы қажет екенін көрсетеді. Яғни жоғарғы және төменгі электрондық күйлердегі молекулалардың тербелістік деңгейлер бойынша таралуы сәйкес келуі, сондай-ақ температурамен анықталатын тербелістік энергияның орташа қорлары тең болуы керек.

Бұл 17-суретте көрсетілген. Онда молекуланың қозбаған және қозған электрондық күйлерінің тербелістік деңгейлері берілген. 17,а-суретте бұл деңгейлер бірдей құрылымға ие және эквидистантты, яғни гармониялық осциллятор моделіне сәйкес келеді. 17,б-суретте тербелістік деңгейлердің екі жүйесі де бірдей құрылған, бірақ олардың арақашықтығы реттік нөмірі артқан сайын кемиді, яғни ангармониялық осциллятор моделі қарастырылған.

Сонымен бірге 17,в-суретте қозған және қозбаған электрондық күйлер үшін деңгейлер саны мен олардың арақашықтығы бірдей емес жағдай берілген. Алғашқы екі жағдайда жұтылу жиіліктерінің айналық симметриясы, сондай-ақ жұтылу және люминесценция спектрлерінің төменгі бөліктеріндегі интенсивтілік симметриясы қатаң орындалады. Үшінші жағдайда мұндай сәйкестік болмайды, өйткені жұтылу және люминесценция спектрлеріндегі сызықтар саны мен олардың арақашықтықтары бірдей емес.

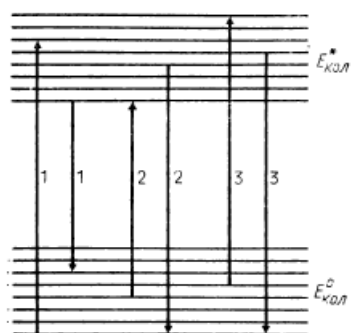


17-сурет. Молекулалық жұтылу (А) және люминесценция (Б) спектрлеріндегі жиілік симметриясының пайда болуын түсіндіретін электрондық-тербелістік деңгейлер мен олардың арасындағы ауысулардың сызбалары: а — спектрлер симметриясының пайда болуы, гармониялық осциллятор моделі; б — сол құбылыс, ангармониялық осциллятор моделі; в — асимметриялық спектрлердің пайда болуы

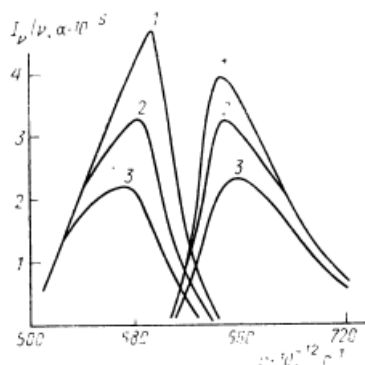
Енді $\nu_0 = \nu_{00}$ болған жағдай үшін (1.5.16) қатынасын қарастырайық. Мұндағы ν_{00} — таза электрондық ауысу жиілігі; $h\Delta\nu$ электрондық-тербелістік ауысу кезіндегі тербелістік энергияның өзгеруін сипаттайды; b тұрақтысы зерттелетін затқа тән және спектрдің барлық жиіліктері үшін тұрақты болады.

Айтылғандарды 18-сурет түсіндіреді. Онда бірдей цифрлармен белгіленген, ықтималдықтары тек b көбейткішімен ғана ерекшеленетін ауысулар көрсетілген. Осыдан төменгі электрондық күйдің $E^0_{\text{кол}}$ тербелістік деңгейлерінен жарық жұтылуымен өтетін, тербелістік энергиялары $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$ және т.б. шамаларға өзгертін ауысулардың интенсивтіліктері жоғарғы электрондық күйдің $E^*_{\text{кол}} = E^0_{\text{кол}}$ тербелістік деңгейлерінен жүзеге асатын және тербелістік энергиялары дәл сондай шамаларға өзгертін сәуле шығару ауысуларының ықтималдықтарына пропорционал болады.

Сонымен, жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесінің қатаң орындалуы жиіліктер мен интенсивтіліктердің айналық симметриясы жүзеге асатын жағдайларда ғана мүмкін. Сондықтан 17,а және 17,б-суреттерде берілген молекулалық жүйелер үшін спектрлер симметриясы байқалады.



18-сурет. Молекулалардың негізгі және қозған электрондық күйлеріндегі тербелістік деңгейлердің және олардың арасындағы ауысулардың диаграммалары



19-сурет. Температураның жұтылу спектрлеріне (оң жақта) және этил спиртіндегі 3,6-диаминоакридин гидрохлоридінің люминесценция спектрлеріне (сол жақта) әсері, $C = 1,7 \cdot 10^{-5}$ г/мл: 1 — $T = -100$ °C; 2 — $T = -25$ °C; 3 — $T = 100$ °C

(1.5.16) қатынасының неғұрлым қатаң кванттық-механикалық негіздемесін Д. И. Блохинцев ұсынды. Ол айналық симметрия заңының $\alpha(\nu)$ және $I(\nu)/\nu$ спектрлері үшін емес, $\alpha(\nu)/\nu$ және $I(\nu)/\nu^4$ тәуелділіктері үшін қатаң орындалатынын көрсетті.

Бұл жағдайда айналық симметрия спектрінің осі жиілігі бірнеше шамаға өзгереді. Сонымен бірге симметрия осінің жиілігі де өзгереді. Алайда жалпақ жолақтар үшін бұл өзгеріс елеусіз болады.

Жиіліктердің айналық симметриясына арналған Левшин ережесі қатаң орындалған кезде $\nu_{\text{погл}}$ және $\nu_{\text{изл}}$ жиіліктері үшін мына теңдік орындалады:

$$\nu_{\text{изл.кв}} / \alpha \nu_{\text{погл}} = a, \quad (1.5.17)$$

мұндағы $\nu_{\text{изл.кв}}$ — $\nu_{\text{изл}}$ жиілігіндегі люминесценцияның кванттық интенсивтілігі. Әрбір ν жиілігі үшін:

$$\nu \nu_{\text{изл.кв}} = E(\nu) / h \nu,$$

мұндағы $E(\nu)$ — $d\nu$ жиіліктер аралығындағы люминесценцияның сәулелік ағыны; h — Планк тұрақтысы; $\alpha \nu_{\text{погл}}$ — $\nu_{\text{погл}}$ жиілігіндегі жұтылу коэффициенті; a — жиілікке тәуелсіз пропорционалдық көбейткіш.

Жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы болған кезде (1.5.17) қатынасы барлық жиіліктер үшін орындалуы керек, яғни:

$$I_{\text{кв}} / A = \text{const}, \quad (1.5.18)$$

мұндағы $I_{\text{кв}}$ — зерттелетін заттың кванттық люминесценциялық қабілеті; ол люминесценцияның кванттық спектрімен анықталады; A — жұтылу спектрімен сипатталатын заттың жұтқыштық қабілеті.

Демек, берілген заттың жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы ережесі қатаң орындалған жағдайда оның сәуле шығарғыштық және жұтқыштық қабілеттерінің қатынасы тұрақты болуы тиіс.

(1.5.18) өрнегінен әртүрлі сыртқы әсерлер кезінде, мысалы еріткішті алмастырғанда және т.б., спектрлердің айналық симметриясы тек бұл әсерлер заттың сәуле шығарғыштық және жұтқыштық қабілеттеріне бірдей ықпал еткен жағдайда ғана сақталатыны шығады.

Алайда тәжірибеде бұл шарт сирек орындалады. Осындай жағдайлардың өзінде спектрлердің симметриясы сапалық тұрғыдан сақталады, бірақ симметрия осінің жиілігі мен таза электрондық ауысудың жиілігі өзгереді.

Мысал ретінде 19-суретте әртүрлі температуралар кезінде этил спиртіндегі 3,6-диаминоакридин гидрохлоридінің жұтылу және люминесценция спектрлері көрсетілген [3]. Суреттен жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы сапалық тұрғыдан сақталғанымен, таза электрондық ауысу жиілігінің едәуір өзгеретіні көрінеді.

Б. И. Степановтың жұтылу және люминесценция спектрлері арасындағы әмбебап қатынасы

Б. И. Степанов молекулалардың жеке ерекшеліктерін есепке алмайтын жалпы термодинамикалық пайымдауларға сүйене отырып, олардың жұтылу және люминесценция спектрлері арасындағы әмбебап қатынасты алды [18; 19].

Бұл қатынасты қорытып шығарудағы негізгі болжам жұтылу және люминесценция актілерінің арасындағы уақыт ішінде қозған электрондық күйдің тербелістік деңгейлері бойынша молекулалардың тепе-теңдік таралуы орнығып үлгереді деген тұжырым болды. Бұл таралу ортаның температурасымен анықталады.

Мұндай жағдайда жылулық сәуле шығару спектріндегі энергияның таралуы Кирхгоф заңымен анықталады. Оны мына түрде жазуға болады:

$$wt. исп / A = [h\nu^3 / (\pi^2 c^3)] \cdot 1 / [\exp(h\nu / kT) - 1] = u, \quad (1.5.19)$$

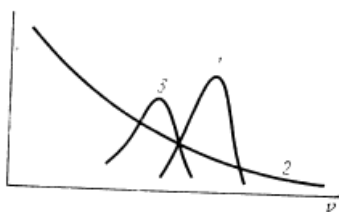
мұндағы $wt. исп$ — жылулық сәуле шығару қуаты; A — заттың жұтқыштық қабілеті; u — тепе-тең сәуле шығарудың спектрлік тығыздығы; h — әмбебап тұрақты.

(1.5.19) өрнегінің көмегімен молекулалардың жылулық сәуле шығару спектріндегі энергияның таралуын анықтауға болады. Заттың жұтқыштық қабілеті жұтылу коэффициентіне пропорционал болады. Оның толқын ұзындығына тәуелді пішіні тәжірибе арқылы анықталады.

Оның толқын ұзындығына тәуелді жолағы 20-суретте көрсетілген (1-қисық). Осы суреттегі 2-қисық спектрдің көрінетін бөлігіндегі Планк функциясының жуық жүрісін көрсетеді; ордината осінің масштабы шартты түрде алынған.

A -ның u -ға көбейтіндісі заттың жылулық сәуле шығару жолағының контурын анықтайды (3-қисық). Біз үлкен жиіліктер мен төмен температуралар жағдайын қарастырып отырғандықтан, $h\nu \gg kT$ шарты орындалады. Сондықтан $wt. исп / A$ шамасын Вин формуласы бойынша жеткілікті дәл анықтауға болады:

$$wt. исп / A = [h\nu^3 / (\pi^2 c^3)] \exp(-h\nu / kT). \quad (1.5.20)$$



20-сурет. Б. И. Степановтың әмбебап қатынасын түсіндіру: 1 — жұтылу жолағының контуры; 2 — Планк функциясы; 3 — жылулық сәуле шығару жолағының контуры

Осыны ескере отырып, Б. И. Степанов жұтылу және люминесценция спектрлері арасындағы әмбебап қатынасты алды:

$$I\nu/\alpha\nu = D(T)\nu^3 \exp(-h\nu/kT), \quad (1.5.21)$$

мұндағы $I\nu$ — ν жиілігіндегі люминесценция қуаты; $\alpha\nu$ — ν жиілігіндегі жұтылу коэффициенті; $D(T)$ — T температурасына тәуелді тұрақты; k — Больцман тұрақтысы; h — Планк тұрақтысы.

(1.5.21) өрнегін логарифмдеу арқылы жұтылу және люминесценция спектрлері арасындағы әмбебап қатынасты тәжірибелік тексеруге ыңғайлы түрде көрсетуге болады:

$$\ln(I\nu/\alpha\nu) - 3\ln\nu = \text{const} - h\nu/kT = F. \quad (1.5.22)$$

(1.5.22) өрнегінен әмбебап қатынас орындалған кезде оның оң жағы жиіліктің сызықтық функциясы болатыны көрінеді. 21-суретте флуоресцеин бояғышының судағы ерітіндісі үшін осы тәуелділік берілген.

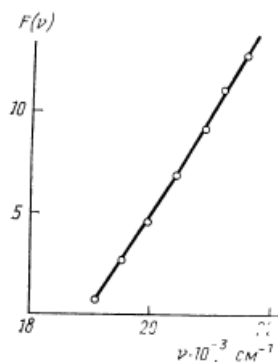
Көлбеулік бұрышының тангенсі:

$$\text{tg}\varphi = h/kT \quad (1.5.23)$$

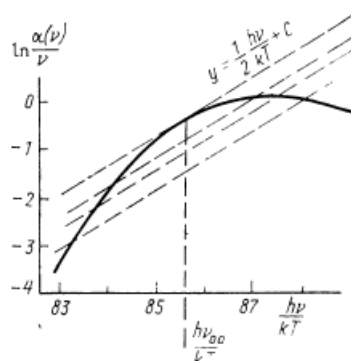
болғандықтан, люминесценциялаушы жүйенің температурасын, сонымен бірге әмбебап қатынастың орындалуын анықтау қиын емес.

Осыған байланысты қатынасты дұрыс тексеру үшін зерттелетін затта тек бір типті жұтқыш орталықтар болуы керек екенін атап өткен жөн.

Степановтың әмбебап қатынасын тексеру оның қозған күйдегі молекулаларының тербелістік деңгейлері бойынша тепе-теңдік таралуы орнығып үлгеретін конденсацияланған орталардағы күрделі молекулалар үшін орындалатынын көрсетті. Бұл молекулалардың қозған күйдегі орташа өмір сүру уақытынан қысқа уақыт аралығында жүзеге асады.



21-сурет. $C = 5 \cdot 10^{-6}$ г/мл концентрациясындағы флуоресцеиннің судағы ерітіндісі үшін F шамасының ν -ге тәуелділігі



22-сурет. Родамин Б-ның этанолдағы ерітіндісінің жұтылу спектрі бойынша ν_{00} жиілігін анықтау

Электрондық ауысулардың жиіліктерін анықтау

Жұтылу және сәуле шығару коэффициенттерін есептеу, молекулаішілік және молекулааралық өзара әрекеттесулерді зерттеу және басқа да бірқатар міндеттерді шешу үшін молекулалардың электрондық ауысуларының энергияларын білу қажет. Қазіргі кезде таза электрондық $0 \rightarrow 0$ ауысудың ν_{00} жиілігін анықтаудың бірнеше әдісі әзірленген. Олардың кейбірін қарастырайық.

Егер молекула люминесценциялық қабілетке ие болып, оның жұтылу және люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы байқалса, таза электрондық ауысу жиілігі әдетте екі спектрдің қиылысу нүктесі арқылы өтетін симметрия сызығының жиілігімен теңестіріледі. ν_{00} -ді анықтаудың бұл спектроскопиялық әдісі ұзақ уақыт бойы жалғыз әрі жалпы қабылданған әдіс болды.

В. П. Ключков [20; 21] тұтас спектрлер жағдайында ν_{00} жиілігін анықтаудың басқа әдісін ұсынды. Бұл әдісте бірөлшемді гармониялық осциллятор моделінен алынған, тербелістік құрылымы бар спектрлерге арналған Мак-Кой мен Росс формулалары пайдаланылды [22]:

$$J_n/J_0 = (\nu_n/\nu_{00}) \cdot x^{2n}/n!, \quad (1.5.24)$$

мұндағы J_0 — ν_{00} жиілігіндегі жұтылу сызығының интенсивтілігі; x — ядролардың тепе-теңдік арақашықтықтарының ығысуын сипаттайтын молекулалық параметр; J_n — мына жиілікке сәйкес келетін n -ші максимумның интенсивтілігі:

$$\nu_n = \nu_{00} + n\nu_{\text{КОЛ}}, \quad (1.5.25)$$

мұндағы $\nu_{\text{КОЛ}}$ — электрондық спектрде ең жоғары интенсивтілікпен байқалатын толық симметриялы тербелістің жиілігі.

Тербелістік кванттың n нөмірі мына өрнектен анықталады:

$$n = k_1/(k_2 - k_1), \quad (1.5.26)$$

мұндағы:

$$k_1 = (I_{n+1}\nu_n)/(I_n\nu_{n+1}) = x^2/(n+1), \quad (1.5.27)$$

$$k_2 = (I_n\nu_{n-1})/(I_{n-1}\nu_n) = x^2/n. \quad (1.5.28)$$

k_1 және k_2 шамаларын тәжірибе жүзінде келесі тәсілмен анықтауға болады. ν_n және $\nu_{\text{КОЛ}}$ мәндері еркін таңдалады. Жұтылу немесе люминесценция спектрінде үш жиілік нүктесі үшін I_n , I_{n-1} және I_{n+1} интенсивтіліктері өлшенеді:

$$\nu_n, \quad \nu_{n-1} = \nu_n - \nu_{\text{КОЛ}}, \quad \nu_{n+1} = \nu_n + \nu_{\text{КОЛ}}.$$

Содан кейін k_1 және k_2 анықталады. Олардың мәндерін біле отырып, (1.5.26) формуласы бойынша n шамасын анықтауға болады. Белгілі n және ν_n мәндері бойынша (1.5.25) қатынасынан $0 \rightarrow 0$ ауысудың жиілігі табылады.

$0 \rightarrow 0$ ауысу жиілігін анықтаудың басқа әдісі [23] жұтылу және сәуле шығару спектрлері арасындағы Степановтың әмбебап қатынасын пайдалануға негізделген.

ν_{00} жиілігі жұтылу спектрі бойынша анықталған кезде ол $\ln[\alpha(\nu)/\nu]$ қисығы мен:

$$y = (h\nu/2kT) + C$$

түзуінің қиылысу нүктесінің абсциссасына тең $h\nu_{00}/kT$ мәнінен табылады. 22-суретте осы әдіспен родамин Б-ның этанолдағы ерітіндісі үшін ν_{00} -ді анықтау көрсетілген.

ν_{00} жиілігін люминесценция спектрі бойынша анықтаған кезде ордината осіне $\ln[I(\nu)/\nu^4]$ мәні, ал абсцисса осіне $h\nu/kT$ мәні салынады.

Бұл жағдайда $h\nu_{00}/kT$ қатынасы:

$$y = (-h\nu/2kT) + C$$

түзуінің $\ln[I(\nu)/\nu^4]$ қисығымен жанасу нүктесінің абсциссасына немесе олардың қиылысуының орта нүктесінің абсциссасына тең болады.

Таза электрондық ауысу жиілігін анықтауға арналған қарапайым аналитикалық өрнектерді Л. П. Казаченко [24] алды. Бұл өрнектер Б. И. Степановтың әмбебап қатынасына

негізделеді және жұтылу мен люминесценция спектрлерінің айналық симметриясы туралы қосымша болжамды, сондай-ақ олардың жолақтарының гаусстық пішінін қолданады.

Бұл жағдайда:

$$\nu_{00} = \nu_{\text{макс}}^{\text{погл}} - (\Delta\nu_{\text{погл}})^2 / (16 \ln 2 kT), \quad (1.5.29)$$

немесе:

$$\nu_{00} = \nu_{\text{макс}}^{\text{люм}} - (\Delta\nu_{\text{люм}})^2 / (16 \ln 2 kT), \quad (1.5.30)$$

мұндағы $\Delta\nu_{\text{погл}}$ және $\Delta\nu_{\text{люм}}$ — сәйкесінше жұтылу немесе люминесценция жолағының жартылай ені.