

§ 1.8. Антистокстық люминесценция

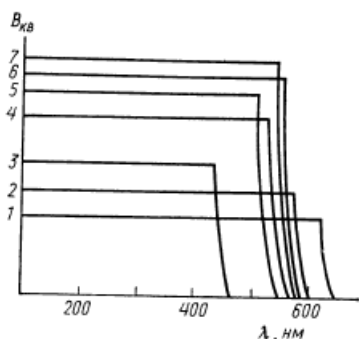
Молекулалардың антистокстық флуоресценциясын зерттеуге көптеген жұмыстар арналған. Жиілігі ν таза электрондық ауысу жиілігінен ν_{00} төмен болатын энергиясы аз қоздырушы кванттарды жұту есебінен қысқа толқынды люминесценцияның пайда болуы молекулалардағы тербелістік энергия қорының пайдаланылуы нәтижесінде мүмкін болады.

Антистокстық люминесценцияның табиғаты мен спектрдің антистокстық бөлігіндегі сәуле шығарудың кванттық шығымының өзгерістері көптеген зерттеулерде жан-жақты талданып, көпжылдық пікірталас туғызды. Бұл пікірталасты қазіргі уақытта да аяқталған деп есептеуге болмайды [37].

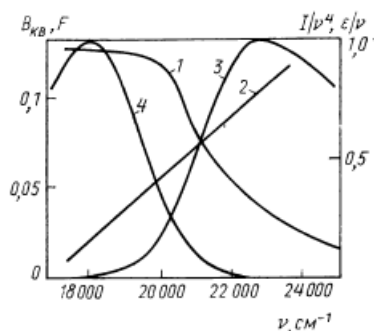
(1.7.4) формуласынан қоздыру спектрінің стокстық аймағында ерітінділер люминесценциясының кванттық шығымы $\lambda_{\text{возб}}$ -қа тәуелді болмайтыны көрінеді. $\lambda_{\text{возб}}$ ұлғайған кезде жарқыраудың энергетикалық шығымы үздіксіз артады (30-сурет).

Егер люминесценцияның кванттық шығымы антистокстық қоздыру кезінде де өзгермейтін болса, жарқыраудың энергетикалық шығымы кез келген шамаға дейін артуы мүмкін еді. Бірақ мұндай құбылыс тәжірибеде байқалмайды.

Сондықтан Вавилов заңы анықталғаннан кейін люминесценцияның бірден үлкен энергетикалық шығымын алу мүмкіндігін түсіндіруге арналған бірқатар зерттеулер жүргізілді. Бұл жұмыстардың авторлары негізінен идеал термодинамикалық циклдерді қарастыруға сүйенді. Осы зерттеулердің кейбір нәтижелеріне тоқталайық.



31-сурет. Кейбір бояғыштар люминесценциясының кванттық шығымының қоздырушы жарық толқынының ұзындығына тәуелділігі: 1 — родамин 6Ж; 2 — бенгалдық қызғылт; 3 — β -нафтол; 4 — эозин; 5 — флуоресцеин; 6 — акридин; 7 — эритрозин



32-сурет. 3,6-тетраметилдиаминофталимид буларының люминесценциясының кванттық шығымының B_{kv} (1) және F функциясының (2) қоздырушы жарықтың ν жиілігіне тәуелділігі: 3 — жұтылу спектрі; 4 — люминесценция спектрі

Э. И. Адирович [38] келесі модельді ұсынды. Екі люминофор — олардың біреуі стокстық, екіншісі антистокстық люминесценцияға жауап береді — қабырғалары айналық шағылдыратын ыдысқа орналастырылады. Бір люминофор T_1 температурасында, екіншісі T_2 температурасында орналасады, мұнда $T_1 \leq T_2$.

Бірінші люминофор ν_1 жиілігіндегі монохроматты жарықты ν_2 жиілігіндегі жарыққа түрлендіреді. Бұл процестің энергетикалық шығымы бірден үлкен болады. Екінші люминофор жиіліктердің кері түрленуін энергетикалық шығымы бірден аз болатындай жүзеге асырады.

Автор осы модель негізінде мұндай тұйық цикл нәтижесінде энергия T_1 температуралы резервуардан T_2 температуралы резервуарға беріледі деп көрсетті. $T_1 \leq T_2$ болғандықтан, бұл термодинамиканың екінші заңына қайшы келеді. Осы арқылы автор люминесценцияның энергетикалық шығымы бірден үлкен бола алмайды деген қорытынды жасады.

Кейінірек [39] жұмыста бұл модельдің негізсіз екені көрсетілді. Бұл екі себеппен түсіндіріледі.

Біріншіден, модельде фондық жылулық сәуле шығару есепке алынбаған.

Екіншіден, энергияның кері түрленуі жүзеге аспайтын жағдайда ν_1 жиілігіндегі жарықты ν_2 жиілігіндегі жарыққа толығымен түрлендіретін люминофордың болуы болжанады. Мұндай кері түрлену екінші люминофорға тән.

[39] жұмыстың авторлары едәуір болуы ықтимал фондық жылулық сәуле шығаруды есепке алғанда толық сәуле шығару мен люминесценцияның бір-бірінен өзгеше болатынын көрсетті. Бұл жағдайда қарастырылатын жүйедегі жарқыраудың энергетикалық шығымы бірден үлкен болуы мүмкін. Мұндай қорытынды үш деңгейлі жүйеге қолданылған кванттық оптика заңдары негізінде жасалды [19].

Л. Д. Ландау [40] абсолют қара дененің сәуле шығаруымен тепе-теңдікте болатын люминесценциялаушы дененің температуралық сәуле шығаруын қарастыру негізінде люминесценция шығымы мәселесін зерттеді. Бұл ретте жүйе энтропиясының өзгерісі есепке алынды.

Екі жағдай қарастырылды:

1. Монохроматты сәуле шығаруды монохроматты сәуле шығаруға түрлендіру.
2. Монохроматты қоздыру кезінде люминесценцияның белгілі бір $\Delta\nu$ жиіліктер аралығын қамтуы.

Нәтижесінде Л. Д. Ландау люминесценцияның энергетикалық шығымы бірден шамалы ғана артық болуы мүмкін деген қорытындыға келді.

Сонымен, көптеген жұмыстарда энергетикалық шығымы бірден үлкен жарқырауға ие заттардың болуының теориялық мүмкіндігі көрсетілді. Алайда тұтас спектрді жұту және

шығару жағдайында бұл мәселенің қарастырылуы әлі жоқ болғандықтан, мұндай жүйелер, ең ықтимал жағдайда, қарапайым молекулалар болуы мүмкін.

С. И. Вавиловтың соңғы еңбектерінде [41] бірден үлкен энергетикалық жарқырау шығымының болу мүмкіндігі туралы болжамдар бар, бірақ бұл тек сиретілген газдардың люминесценциясына қатысты.

В. Л. Левшин [3] кең спектрлері бар заттар үшін жарқыраудың бірден үлкен энергетикалық шығымын күтуге негіз жоқ екенін термодинамика тұрғысынан емес, молекулалар ансамблін статистикалық қарастыру арқылы көрсетті.

Теориялық есептеулерден бір нәрсе анық: $\lambda_{\text{возб}}$ ұлғайған кезде антистокстық аймақта люминесценция шығымының тәжірибеде байқалатын төмендеуіне жалпы термодинамикалық негіздеме беру мүмкін емес.

Сондықтан люминесценция шығымының мұндай төмендеу себептерін анықтауға арналған бірқатар жұмыстар жүргізілді. Олардың ішінде антистокстық аймақтағы люминесценция шығымының төмендеуін түсіндіретін де, бұл фактіні күмәнді деп есептейтін де зерттеулер болды.

Жұтылу жолағының ұзын толқынды шетіндегі жұтылу өте аз болып, $\lambda_{\text{возб}}$ өскен сайын жылдам кемитіндіктен, тіпті бөгде қоспалардың, ассоциаттардың және молекулалардың әртүрлі иондық формаларының өте аз мөлшерінің болуы антистокстық аймақтағы әлсіз жұтылуды едәуір арттыруы мүмкін. Соның салдарынан заттың люминесценциясының кванттық шығымы жалған түрде төмендейтіндей көрінеді.

Қоспалардың осындай аз мөлшері негізгі интенсивті жұтылу жолағында іс жүзінде байқалмайды. Сондықтан стокстық аймақтағы жарқыраудың кванттық шығымына айтарлықтай әсер етпейді.

Демек, белгілі заттар ерітінділерінің люминесценциялық-энергетикалық сипаттамаларын зерттегенде олардың құрамында қандай да бір қоспалардың болмауын қамтамасыз ету қажет [37].

[42] жұмыста Б. И. Степановтың әмбебап қатынасы бояғыштар ерітінділеріне қолданылды. Жұтылу және люминесценция спектрлерінің қабаттасу аймағының ұзын толқынды шетінде $F(v)$ функциясы — (1.5.22)-ні қараңыз — сызықтық болуын тоқтататыны анықталды. Бұл ауытқулар зерттелетін ерітінділер люминесценциясы шығымының антистокстық төмендеуімен сапалық тұрғыдан байланысты болып шықты.

М. Н. Аленцев [43] пен Ю. Т. Мазуренконың [44] жұмыстарында антистокстық аймақта кванттық шығымның төмендеуі мен $F(v)$ функциясының сызықтылығы арасындағы байланыс расталды.

32-суретте 3,6-тетраметилдиаминофталимид булары үшін люминесценцияның кванттық шығымының $V_{\text{кв}}(v)$ тәуелділігі — 1, $F(v)$ функциясы — 2, жұтылу спектрі — 3 және люминесценция спектрі — 4 берілген [37].

Суреттен зерттелетін зат буларының антистокстық флуоресценциясының кванттық шығымының төмендеуі болмайтыны көрінеді. Оған сәйкес $F(v)$ функциясы кең спектрлік аралықта сызықтық болады.

Алайда күрделі молекулалар булары флуоресценциясының кванттық шығымы спектрдің стокстық аймағында жиілікке қатты тәуелді болады.

Осылайша, Вавилов заңының қолданылу шекарасы түпкілікті анықталады: қоздыру спектрінің стокстық аймағына қатысты заңның тұжырымдамасы тек конденсацияланған фаза үшін дұрыс болады.

Бұл жағдайда люминесценциялаушы молекулалар қоршаған орта молекулаларымен күшті әрекеттесіп, қоздыру процесінде алынған артық тербелістік энергияны оларға береді.

Бірқатар жағдайларда — органикалық заттардың ерітінділері мен буларында — барлық бөгде жұтқыш орталықтар толық жойылған кезде антистокстық аймақта люминесценцияның кванттық шығымының төмендеуі байқалмайтыны көрсетілді. Сонымен қатар [45; 46] жұмыстарда сипатталған таза ерітінділермен жүргізілген тәжірибелер кванттық шығымның антистокстық төмендеуі бар екенін растады.

Кванттық шығымның антистокстық төмендеуін Козьма [45] егжей-тегжейлі зерттеді. Көптеген тәжірибелер нәтижесінде ол жарқыраудың кванттық шығымының антистокстық кемуі ерітіндідегі қоспалардың болуына байланысты емес, люминесценциялаушы заттың молекулаларымен тікелей байланысты деген қорытындыға келді.

Антистокстық флуоресценцияның молекулаішілік механизмін Б. И. Степанов та қарастырды [47]. Ол күрделі молекулалардың антистокстық флуоресценциясының кванттық шығымының қоздырушы жарық жиілігіне тәуелділігі олардың жұтылу коэффициентінің кему барысымен сәйкес келетінін теориялық тұрғыда көрсетті. Бұл шамалар үшін бірдей температуралық тәуелділік байқалады.

Родаминдік бояғыштар мен фталимидтер ерітінділерін зерттеуге арналған [48] жұмыста спектрдің осы бөлігін жұтатын молекулаларда артық тербелістік энергия қорының болуына байланысты антистокстық аймақта қоздыру кезінде люминесценцияның кванттық шығымы төмендейтіні көрсетілді.

Алынған нәтижелер күрделі молекулалар спектрлерінің біртекті емес бағдарлық кеңеюі туралы түсінік негізінде талданды.

Бұл модельге сәйкес спектрлердің кеңеюінде зерттелетін молекуланы қоршаған еріткіш молекулалары қабықшаларының бағдарлық құрылымының флуктуациялары елеулі рөл атқарады. Осы флуктуациялар салдарынан электрондық ауысу жиіліктерінің статистикалық шашырауы байқалады. Өйткені олардың мәндері сольваттың локальдық электр өрісіне тәуелді болады.

Жұтылу спектрлері ұзын толқынды болатын сольваттар, яғни антистокстық аймаққа сәйкес келетін орталықтар үлкен реактивтік өрістермен сипатталады. Бұл өрістер люминофордың еріткіш молекулаларымен соқтығысуы кезінде жүзеге асады.

Реактивтік өрістің артуы жылулық флуктуациялармен байланысты және қоршаған ортаның ілгерілемелі және айналмалы қозғалыс энергиясының бір бөлігінің люминофор молекулаларының тербелістік энергиясына өтуімен қатар жүреді.

Тербелістік энергияның артуы сәуле шығармайтын ауысулар ықтималдығын көбейтеді және соның салдарынан люминесценцияның кванттық шығымын азайтады.

Басқаша айтқанда, антистокстық люминесценция шығымының төмендеуі люминесценциялаушы жүйелердің гетерогенділігімен, яғни тербелістік энергия қорлары бойынша ерекшеленетін қысқа толқынды және ұзын толқынды орталықтардың болуымен түсіндіріледі.

Жұтатын және сәуле шығаратын орталықтар бірмолекулалы әрі бірдей болған жағдайда бұл флуоресценциялық сипаттамалар бүкіл қоздыру аймағында тұрақты болады.

Соңғы жылдары жиілікті еселеу эффектісімен түсіндіруге болатын стокстық ығысуы өте үлкен люминесценциялаушы жүйелер зерттелді [49]. Люминесценция жиілігі қоздырушы жарық жиілігінен бірнеше есе жоғары болуы мүмкін екені анықталды.

Осындай құбылыстар байқалатын люминесценциялаушы заттар әртүрлі аталады:

- жиілікті жоғары түрлендіргіштер;
- инфрақызыл сәулені көрінетін жарыққа түрлендіргіштер;
- инфрақызыл сәулелену есептегіштері;
- энергия тасымалы арқылы жиілікті түрлендіргіштер;
- кооперативтік немесе антистокстық қосылыстар.

Жиіліктің едәуір артуымен энергия кванттарының пайда болуын түсіндіретін бірнеше механизм ұсынылды. Олардың негізгілерін қысқаша қарастырайық.

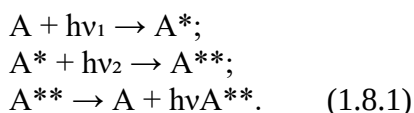
Кванттардың тізбектей жұтылу механизмі

Бірінші механизмді инфрақызыл кванттар есептегішінің жұмысын түсіндіру үшін Бломберген [50] ұсынды. Мұнда көрінетін спектр аймағында байқалатын люминесценцияны қоздыру инфрақызыл кванттармен жүргізіледі.

Бұл механизм кванттарды бір атомның тізбектей жұтуын қарастырады. А атомы бірнеше 1, 2, 3 және т.б. қозған күйлерде бола алады делік.

$h\nu_1$ кванты жұтылған кезде атом негізгі деңгейден 1-қозған деңгейге өтеді. Келесі $h\nu_2$ квантының жұтылуы 1-деңгейден 2-деңгейге және т.б. ауысуды тудырады.

Қандай да бір қозған деңгейден атомның жарық квантын шығарып, негізгі күйге өтуі мүмкін. Қарапайым жағдайда бұл 2-деңгейден жүзеге асады. Үш деңгейлі жүйе үшін процесс сызбалық түрде былай жазылады:



Мұндағы A^* — 1-күйдегі қозған атом; A^{**} — 2-күйдегі қозған атом; $h\nu A^{**}$ — атомның 2-күйден қозбаған A күйіне өтуі кезінде шығарылатын жарық кванты.

Антистокстық люминесценцияның кристалдардағы басқа механизмін құрамында сирек жер элементтері бар люминофорлардың жарқырауын зерттеу негізінде Озель [51] ұсынды.

Активаторлары Er^{3+} және Yb^{3+} иондары болған үлгілердің люминесценциясын зерттеу олардың жарқырау интенсивтілігі қоздырушы инфрақызыл жарықтың интенсивтілігінің

квадратына тәуелді екенін көрсетті. Бұл процестің бір Er^{3+} ионының қоздырушы екі квантты тізбектей жұтуынан тұратынын болжауға мүмкіндік берді.

33-суретте осы процесті түсіндіретін сызба көрсетілген. Онда $^2\text{F}_{7/2}$ және $^2\text{F}_{5/2}$ — Yb^{3+} ионының қозбаған және қозған электрондық деңгейлері.

Er^{3+} ионының қозбаған $^4\text{I}_{15/2}$ деңгейі және $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ және т.б. қозған деңгейлері болады.

Озельдің түсінігі бойынша кристалда қоздыру энергиясы Yb^{3+} иондарынан Er^{3+} иондарына тасымалдануы мүмкін.

Er^{3+} ионының $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ және $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ деңгейлерінің арасындағы энергетикалық арақашықтықтар бірдей болғандықтан, мұндай тасымал екі қозған Yb^{3+} ионынан бір Er^{3+} ионына тізбектей жүзеге асуы мүмкін.

Осындай қоздыру энергиясын тасымалдау нәтижесінде Er^{3+} ионы $^4\text{I}_{11/2}$ деңгейінен $^4\text{F}_{7/2}$ деңгейіне өтеді (33-сурет). $^4\text{S}_{3/2}$ деңгейіне термиялық релаксациядан кейін — ирек сызықты меңзер — $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ауысуы жүзеге асады. Бұл ауысуға максимумы 540 нм болатын жолақ сәйкес келеді.

Қарастырылған антистокстық люминесценция механизмінің сипатты белгісі — энергияның сенсбилизатордан сәуле шығарушы активаторға берілуі. Сондықтан оны көбінесе люминесценцияның тізбектей сенсбилизациясы деп атайды.

Қоздыру энергиясын тізбектей тасымалдауға қатысатын басқа иондар жұптары, мысалы Yb^{3+} және Tm^{3+} жұбы үшін Озель толқын ұзындығы 960 нм болатын үш қоздырушы кванттың тізбектей жұтылуын анықтады. Соның нәтижесінде толқын ұзындығы 470 нм люминесценция пайда болады. Бұл жағдайда сәуле шығару жарықтығы қоздырушы сәуле интенсивтілігінің үшінші дәрежесіне пропорционал өседі.

Кооперативтік қоздыру механизмі

В. В. Овсянкин мен П. П. Феофилов инфрақызыл сәулені түрлендірудің басқа механизмін ұсынды. Ол люминесценцияның кооперативтік қоздырылуы немесе кооперативтік сенсбилизациясы деп аталды [52].

Бұл механизм люминофорлардың спектрлік сипаттамаларын ғана емес, олардың жарқырауының өшу кинетикасын зерттеуге де негізделеді.

Өлшеулер инфрақызыл және көрінетін жарықпен қоздырған кездегі жарқыраудың өшу уақыты екі реттік шамаға ерекшеленетінін көрсетті. Инфрақызыл қоздыру кезінде жарқырау ұзақтығының артуы қоздыру энергиясының аралық деңгейлерде сақталуымен түсіндірілді. Осы деңгейлерде энергиялардың қосылуы, яғни жинақталуы жүзеге асады.

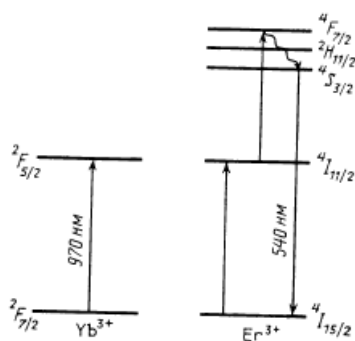
Бұл механизмді 34-сурет түсіндіреді. Онда сол жақта активатордың — Er^{3+} иондарының — энергетикалық деңгейлері және барий фториді негізіндегі инфрақызыл сәулелену есептегішінің деңгейлері көрсетілген.

Толқын ұзындығы $\lambda = 980$ нм инфрақызыл сәулемен қоздырған кезде Er^{3+} иондары $^4\text{I}_{11/2}$ деңгейіне өтеді (34,а-сурет). Кристалда қоздыру энергиясының берілуі салдарынан қатар орналасқан екі Er^{3+} ионы қозған күйде болуы мүмкін.

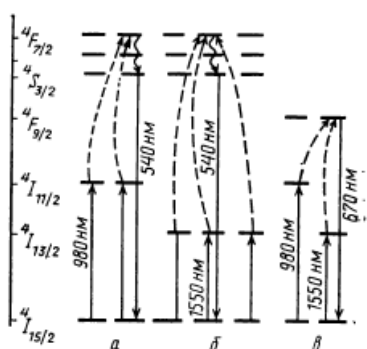
Олардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде бір ион өз энергиясын жоғалтып, екінші ионның энергиясын екі есе арттыратын жағдай туындауы мүмкін (34,а-сурет).

Осылайша, энергиясы бірдей екі қоздыру үлесінің энергиясы бірдей екі ионның біреуінде жинақталады.

Er^{3+} иондары үшін $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ және $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ауысуларының энергиялары тең болғандықтан, энергияның жинақталуы $^4\text{F}_{7/2}$ деңгейінде жүзеге асады. Сәйкес ауысулар 34-суретте үзік сызықты меңзерлермен көрсетілген.



33-сурет. Кристалдардағы антистокстық люминесценцияның тізбектей механизмін түсіндіретін иондар деңгейлері арасындағы энергетикалық деңгейлер мен ауысулар сызбасы



34-сурет. Люминесценцияның кооперативтік сенсбилизациясын түсіндіретін иондар деңгейлері арасындағы энергетикалық деңгейлер мен ауысулар сызбасы

Одан кейін $^4\text{S}_{3/2}$ деңгейіне термиялық релаксация — ирек сызық — жүреді және $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ауысуы жүзеге асады. Бұл ауысуға толқын ұзындығы 540 нм болатын жарқырау сәйкес келеді.

Зерттеулер Er^{3+} иондарының жасыл жарқырауы оларды толқын ұзындығы 1550 нм сәулемен қоздырған кезде де байқалатынын көрсетті. Мұндай жағдайда бір жарық квантын алу үшін үш қозған Er^{3+} ионының энергиясын бір ионда жинақтау қажет (34,б-сурет).

Осындай қоздыру кезінде Er^{3+} иондары $^4\text{I}_{13/2}$ деңгейіне өтеді (34,б-сурет). $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ауысуының энергиясы $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ауысуы энергиясының үш мәніне тең болғандықтан, үш қозған Er^{3+} ионының энергиясын бір ионда жинақтау нәтижесінде ол $^4\text{F}_{7/2}$ деңгейіне өтеді.

Одан кейін $^4S_{3/2}$ деңгейіне термиялық релаксация — ирек меңзер — жүреді және $^4S_{3/2}$ деңгейінен $^4I_{15/2}$ деңгейіне толқын ұзындығы 540 нм квант шығарыла отырып ауысу жүзеге асады.

Тәжірибелер Er^{3+} иондары инфрақызыл аймақта қоздырылған кезде максимумы 670 нм болатын қызыл жарқырау да бере алатынын көрсетті [53]. Мұндай жағдайда қоздырудың екі кванты кооперативтік түрде қосылады: олардың бірінің толқын ұзындығы 980 нм, ал екіншісінікі 1550 нм болады (34,в-сурет).

§ 1.9. Жоғары қозған күйлерден флуоресценция

Жоғарыда флуоресценцияның молекула бастапқыда қай деңгейге қоздырылғанына қарамастан, әдетте бірінші қозған синглеттік күйдің төменгі тербелістік деңгейлерінен шығатыны атап өтілді. Бұл тұрақсыз жоғары синглеттік күйлерден тұрақты люминесценттік күйге сәуле шығармай өтетін ауысулар жылдамдығының жоғары болуымен түсіндіріледі.

Осындай жылдам ауысулар нәтижесінде S_1 күйі тиімді түрде қоныстанады, ал жоғары S_n күйлері тез босайды. Сондықтан жоғары электрондық күйлерден шығатын люминесценцияның шығымы аз болады. Алайда белгілі жағдайларда бұл көріністі өзгертуге болады.

$v\text{-}ff$ жиілігі жұтылған кезде (35-сурет) молекула жоғары қозған S_n электрондық деңгейіне өтеді. S_n күйінен шығатын люминесценция төменірек орналасқан S_m электрондық деңгейлеріне ($m < n$) оптикалық ауысуларға сәйкес келеді.

Қазіргі уақытта $S_n \rightarrow S_0$ ауысуларына сәйкес келетін люминесценция сенімді түрде бақыланады. Мұндағы S_0 — негізгі қозбаған электрондық күй. Сондықтан 35-суретте дәл осы ауысулар көрсетілген. Сызбадағы ирек меңзерлер сәуле шығармайтын ауысуларды білдіреді.

Бұл ауысулар жоғары қозған электрондық күйдің төменгі тербелістік деңгейінен негізгі S_0 күйінің әртүрлі тербелістік деңгейлеріне жүзеге асуы мүмкін.

35-суреттің оң жағында қозған S_2 электрондық күйінен негізгі S_0 күйінің тербелістік деңгейлеріне өтулер көрсетілген. Соңғы уақытқа дейін дәл осындай сәуле шығару азулен мен оның туындыларының ерітінділерінде тіркелген болатын [54]. 36-суретте азуленнің этанолдағы жұтылу және люминесценция спектрлері көрсетілген.

36-суретте 1-қисық — жұтылу спектрі, ал 2-қисық — люминесценция спектрі. Суреттен бұл затта жұтылудың екі жолағы бар екені көрінеді.

Спектрдің қызыл аймағындағы әлсіз жолақ молекуланың негізгі S_0 күйінен бірінші қозған S_1 күйіне өтуімен байланысты, яғни $S_0 \rightarrow S_1$ ауысуына сәйкес келеді. Ультракүлгін жолақ $S_0 \rightarrow S_2$ ауысуына сәйкес келеді.

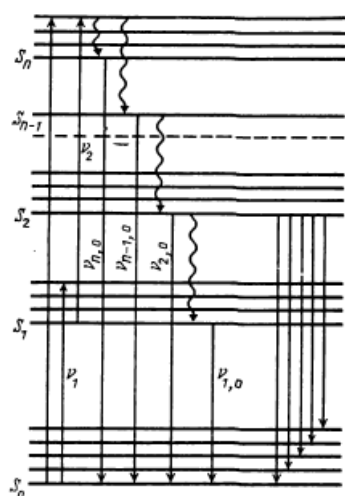
Жұтылудың қысқа толқынды жолағы шегінде қоздырған кезде $25\,000\text{--}28\,000\text{ см}^{-1}$ жиіліктер аймағында люминесценция байқалады. Бұл кезде люминесценция жолағы мен екінші жұтылу жолағы бір-біріне қатысты симметриялы болады.

Азуленнің S_2 күйінен S_0 күйіне өтуінен туындайтын жеткілікті интенсивті жарқырауы S_2 күйінен төменірек орналасқан S_1 қозған күйіне ішкі конверсияның баяу жүретінін

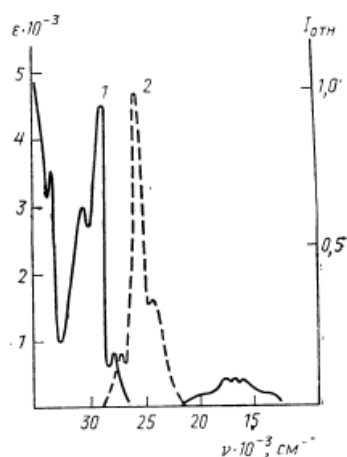
көрсетеді. Бұл S_1 және S_2 күйлері энергияларының айырымы үлкен болғандықтан, ішкі конверсияның қажетті шарты болып табылатын потенциалдық қисықтардың бір-бірімен қабаттасуының аз болуымен түсіндіріледі.

Азуленнің жұтылудың бірінші ұзын толқынды жолағына сәйкес келетін люминесценциясын ұзақ уақыт бойы тіркеу мүмкін болмады. Бұл осындай жарқыраудың кванттық шығымы аз болған кезде ерітіндідегі қоспалардың люминесценциясын жоюдың өте қиын болуымен байланысты еді.

Қоспалардың болуы жоғары қозған күйлерден шығатын әлсіз сәуле шығаруға да күшті әсер етеді. Сондықтан кванттық шығымы шамамен 10^{-3} болатын осындай процестерді зерттеудегі негізгі қиындық бақыланатын жарқыраудың зерттелетін молекулалардағы $S_n \rightarrow S_0$ ауысуынан туындайтынын, кездейсоқ қоспалардың сәуле шығаруынан пайда болмағанын дәлелдеу болып табылады.



35-сурет. Жоғары электрондық күйлер қоздырылған кездегі электрондық-тербелістік деңгейлер мен олардың арасындағы ауысулардың сызбасы



36-сурет. Азуленнің этанолдағы ерітіндісінің жұтылу (1) және люминесценция (2) спектрлері; $\nu_{\text{возб}} = 31,9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$

Еріткіштегі сәуле шығаратын зат пен қоспалардың жарқырау интенсивтіліктерінің арақатынасын ерітінді концентрациясын арттыру арқылы бірінші процестің пайдасына өзгертуге болады.

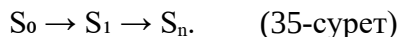
Мысалы, ерітінді концентрациясын 10^{-1} моль/л-ге дейін арттыру S_n күйінен шығатын, кванттық шығымы шамамен 10^{-6} болатын сәуле шығаруды бақылауға мүмкіндік береді.

Алайда мұндай өлшеулер тек сапалық сипатта болуы мүмкін екенін атап өткен жөн. Өйткені ерітіндідегі люминесценцияның қайталама жұтылуы салдарынан сәуле шығару спектрінің пішіні қатты өзгеруі ықтимал. Сонымен қатар жоғары электрондық күйлер люминесценциясын зерттеу үшін үлкен концентрацияларды қолдану көптеген органикалық заттардың жеткіліксіз ерігіштігімен шектеледі.

Осыны ескере отырып, $S_0 \rightarrow S_n$ ауысуы нәтижесінде S_n күйін қоныстандырудың қарастырылған бірфотондық әдісі кванттық шығымы 10^{-3} -тен жоғары люминесценцияны сенімді түрде тіркеуге мүмкіндік береді. Ал заттардың көпшілігінде жоғары қозған күйлерден шығатын люминесценцияның кванттық шығымы аз — 10^{-3} -тен төмен — және өмір сүру ұзақтығы қысқа. Бұл оны тіркеуді едәуір қиындатады.

Қазіргі кезде жоғары қозған күйлер люминесценциясының қасиеттерін зерттеуге арналған жұмыстар санының тез өсуі осы процестерді зерттеудің жаңа әдістерінің жасалуымен түсіндіріледі.

Бұған ең алдымен жоғары электрондық күйлерді сатылы лазерлік қоныстандыру әдісін қолдану жатады [55]. Бұл әдісте күйлердің қоныстануы екі фотонды бірінен кейін бірін жұту есебінен жүзеге асады:



Мұндай қоздыру кезінде:

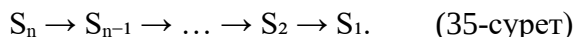
$$\nu_{\text{эфф}} = \nu_{01}^0 + \nu_2,$$

мұндағы ν_{01}^0 — $S_0 \rightarrow S_1$ таза $0 \rightarrow 0$ ауысуының жиілігі.

Бұл ретте люминесценция барлық S_n электрондық күйлерінен шығарылады. Олардан өтетін ауысуларға рұқсат етілген және олардың энергиясы:

$$E_n < \nu_{\text{эфф}}. \quad [56]$$

Бояғыштардың жоғары қозған күйлерінен шығатын люминесценцияны зерттеу кезінде әртүрлі S_n күйлері үшін оның $\nu_{\text{эфф}}$ -ке тәуелді спектрлік өзгерістері болмайтыны анықталды. Алынған нәтижелер негізінде бұл күйлердің сатылы деактивациялану сипаты туралы қорытынды жасалды:



Жоғары қозған күйлер деактивациясының бұл механизмі ең алдымен процестің жылдамдық тұрақтысының K_{nm} көршілес n және m күйлері арасындағы энергетикалық ΔE_{nm} аралығына тәуелді болуымен түсіндіріледі.

K_{nm} шамасының ΔE_{nm} -ге күшті тәуелділігіне байланысты жоғары қозған күйлердің сәуле шығармай деактивациялануының негізгі арнасы төменірек орналасқан электрондық күйлерге ішкі конверсия болып табылады. Мұндай деактивацияның жылдамдығы $\Delta E_{n,n-1}$ энергетикалық аралығының шамасымен анықталады.

Жоғары қозған күйлер люминесценциясының көптеген қасиеттері де $\Delta E_{n,n-1}$ аралығының шамасына тәуелді. Мұны S_2 күйінен шығатын сәуле шығару мысалында байқауға болады.

Энергиялар айырымының екі шекті жағдайын бөліп қарастырайық:

- $\Delta E_{21} = E_2 - E_1 > 10\,000\text{--}12\,000\text{ см}^{-1}$ болатын үлкен энергетикалық аралық;
- $\Delta E_{21} < 3000\text{ см}^{-1}$ болатын кіші энергетикалық аралық.

ΔE_{21} аралығы үлкен молекулалар ішкі конверсияның K_{21} жылдамдығының аз болуымен сипатталады. Бұл жоғары қозған күйлерден шығатын люминесценцияның кванттық шығымының салыстырмалы түрде үлкен болуына себеп болады.

Мысалы, азулен үшін $\Delta E_{21} = 14\,000\text{ см}^{-1}$ болған кезде $V_{kv} = 0,03$.

Осымен қатар ΔE_{21} аралығы үлкен органикалық қосылыстардың тағы бір ерекшелігі байқалады: S_1 күйінен шығатын сәуле интенсивтілігі әлсіз болады. Мәселен, бастапқыда азуленнің осы күйден шығатын люминесценциясын мүлде бақылау мүмкін болмады. Қазіргі уақытта оның $S_1 \rightarrow S_0$ және $S_2 \rightarrow S_1$ сәуле шығару спектрлері сенімді түрде өлшенді [57].

Осы өлшеулерден S_2 және S_1 күйлерінен жүретін ішкі конверсиялардың жылдамдықтары анықталды:

$$K_{21} \approx 10^8\text{ с}^{-1},$$

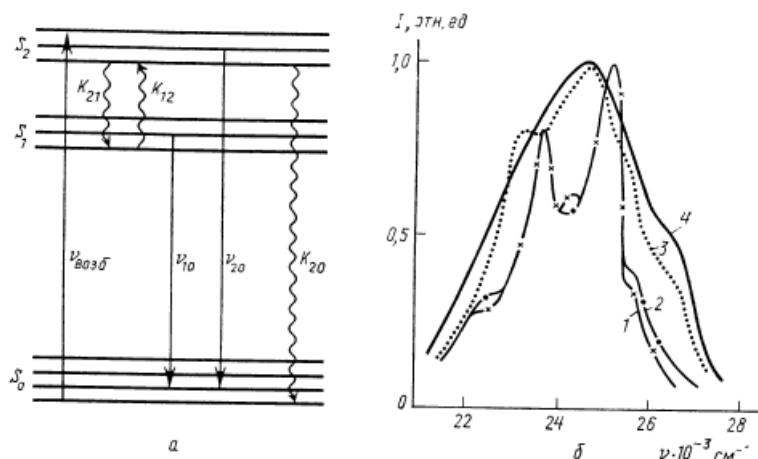
$$K_{20} \approx 10^8\text{ с}^{-1},$$

$$K_{10} \approx 10^{11}\text{ с}^{-1}.$$

Көрініп тұрғандай, S_2 және S_1 күйлерінен S_0 күйіне конверсия жылдамдықтары бір-бірінен үш реттік шамаға ерекшеленеді. Бұл азуленнің люминесценциялық сипаттамаларын анықтайды: S_2 күйінен шығатын сәуле жақсы тіркеледі, ал S_1 күйінен шығатын жарқырау іс жүзінде байқалмайды.

ΔE_{21} аралығы аз болған кезде K_{21} жылдамдық тұрақтысының мәні үлкен болады. Сондықтан люминесценция S_1 күйінен де, S_2 күйінен де өтетін ауысулар есебінен жүзеге асады. Мұндай сәуле шығару қосарланған люминесценция деп аталады.

37,а-сурет қосарланған люминесценцияның пайда болуын түсіндіреді.



37-сурет. Электрондық-

тербелістік деңгейлер мен олардың арасындағы ауысулар сызбасы: а — қосарланған люминесценция кезіндегі сызба; б — $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурадағы 3,4-бензпирен буларының қосарланған люминесценциясы: $\lambda_{\text{возб}} = 405$ (1), 365 (2), 313 (3), 248 нм (4)

ΔE_{21} аралығының шамасы температурамен анықталады. Сондықтан оның мәніне байланысты қосарланған люминесценцияның пайда болуы да, болмауы да мүмкін. Белме температурасында қосарланған люминесценция $\Delta E_{21} < 3000\text{ cm}^{-1}$ болғанда байқалады.

Бұл жағдайда термиялық активтендірілген ауысулардың жылдамдық тұрақтысы:

$$K_{21} > K_{10},$$

мұндағы K_{10} — S_1 күйінің $S_1 \rightarrow S_0$ арнасынан басқа барлық арналар бойынша деактивациялану жылдамдығының тұрақтысы.

S_2 және S_1 деңгейлерінің N_2 және N_1 қоныстануларының қатынасы Больцман көбейткішімен анықталады:

$$N_2/N_1 = \exp(-\Delta E_{21}/kT).$$

Бұл кезде қай деңгей қоздырылғанына қарамастан, люминесценция S_1 күйінен де, S_2 күйінен де пайда болады.

Төмен температураларда мүлде басқа көрініс байқалады. Мұндай жағдайда K_{12} жылдамдық тұрақтысы (37,а-сурет) сәуле шығармай деактивацияланудың K_{10} жылдамдық тұрақтысынан әлдеқайда аз болады. Сондықтан S_2 күйінен шығатын люминесценцияны бұл жағдайда тек:

$$\nu_{\text{эфф}} \geq \nu_{02}^0$$

жиілігімен қоздырғанда ғана бақылауға болады. Мұндағы ν_{02}^0 — S_2 және S_0 күйлерінің нөлдік тербелістік деңгейлері арасындағы энергетикалық аралық.

S_2 деңгейінің қоныстануы K_{21} және K_{20} жылдамдық тұрақтыларымен анықталатындықтан, K_{21} үлкен болған кезде S_2 күйінен шығатын люминесценция байқалмайды. Мұндағы K_{20} — S_2 күйінің сәуле шығармай деактивациялану жылдамдығының тұрақтысы.

37,6-суретте $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурадағы 3,4-бензпирен буларының қосарланған люминесценция спектрлері қоздыру толқынының ұзындығына байланысты көрсетілген.

Қосарланған люминесценцияның $\lambda_{\text{возб}}$ -тың әртүрлі мәндерінде және қандай күйдің қоздырылғанына тәуелсіз байқалатыны көрінеді:

- S_1 күйі: $\lambda_{\text{возб}} = 405\text{ нм}$ — 1-қисық; 365 нм — 2-қисық;
- S_2 күйі: $\lambda_{\text{возб}} = 313\text{ нм}$ — 3-қисық; 248 нм — 4-қисық.

Біз ΔE_{21} энергетикалық аралығының екі шекті жағдайын қарастырдық. Алайда күрделі молекулалардың көпшілігінде бұл аралық шамамен $3000\text{--}8000\text{ см}^{-1}$ болады.

Мұндай энергетикалық аралығы аз молекулаларда $S_2 \rightarrow S_1$ конверсиясының жылдамдығы едәуір үлкен. Сондықтан олар S_2 күйінен шығатын кванттық шығымның аздығымен — шамамен 10^{-6} — және S_2 қозған күйіндегі өмір сүру ұзақтығының қысқалығымен сипатталады.

Соңғы жылдары S_2 күйінен шығатын әлсіз люминесценция сенімді тіркелген бірқатар жұмыстар орындалды.

Қысқа өмір сүретін S_2 күйлері қоздырылған кездегі жарқырауды қарастырайық. Мұндай күйлер әдетте екіфотондық жұтылу әдісімен алынады.

Мысал ретінде 38-суретте жұтылу спектрімен қатар 1,2-бензантраценнің пентандағы ерітіндісінің S_4 күйінен шығатын сәуле шығару спектрлері көрсетілген. S_4 күйін қоздыру екіфотондық әдіспен жүргізілді. 38-суретте:

- $\nu_{\text{эфф}} = 40\,100\text{ см}^{-1}$ — 2-қисық;
- $\nu_{\text{эфф}} = 44\,500\text{ см}^{-1}$ — 3-қисық.

Жоғары қозған күйлерден шығатын сәуле спектрінде — 2-қисық — екі аймақты бөліп көрсетуге болады: ұзын толқынды және қысқа толқынды.

Олардың біріншісіндегі сәуле шығару спектрі жұтылу спектрімен корреляцияланады, яғни олардың шамамен айналық симметриясы байқалады.

Екінші, қысқа толқынды аймақ орналасуы $\nu_{\text{возб}}$ қоздыру жиілігіне тәуелді болатын жолақтар жиынтығынан тұрады.

Осы аймақтардың арасында S_2 күйінен шығатын ыстық люминесценцияға жатқызылатын тұтас жарқырау байқалады. Бұл — S_2 күйінің әртүрлі тербелістік деңгейлерінен шығатын сәуле.

Ұзын толқынды спектрлік жолақ релаксациядан кейінгі люминесценцияны сипаттайды. Яғни бұл молекуланың S_n күйіндегі ішкі молекулалық тербелістік релаксация аяқталып, тербелістік деңгейлер бойынша тепе-тең таралу орныққаннан кейін шығарылатын люминесценция.

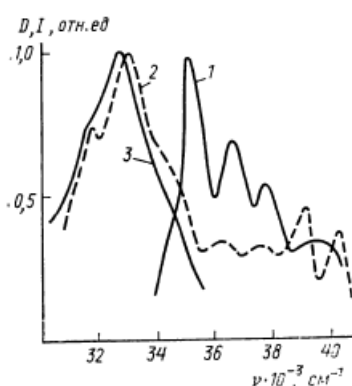
Мұндай люминесценцияның спектрі газ фазасында да, ерітінділерде де $\nu_{\text{возб}}$ -қа тәуелді болады.

Егер $\nu_{\text{возб}}$ люминесценция және жұтылу симметриясының ν_{0n}^0 жиілігіне жақын болса, люминесценция және жұтылу жолақтарының контурлары симметриялы болады (38-суреттегі 1 және 2-қисықтар).

Ал $\nu_{\text{возб}} > \nu_{0n}^0$ болған жағдайда тербелістік құрылымның жайылуы мен люминесценция спектрі максимумының ұзын толқын жағына ығысуы байқалады — 3-қисық. Соның салдарынан айналық симметрия нашарлайды.

Люминесценция спектрінің $\nu_{\text{возб}}$ -қа мұндай тәуелділігі жоғары күйлердің өмір сүру уақыты ішінде қозған молекулалар мен еріткіш молекулалары арасында тербелістік энергия алмасуының жүзеге асып үлгермеуімен түсіндіріледі.

Соның нәтижесінде қозған молекулалар деактивациялану сәтіне дейін қоздыру кезінде алған энергиясын сақтайды. Сонымен қатар $\nu_{\text{возб}}$ ұлғайған кезде жоғары қозған күйлер люминесценциясының кванттық шығымы төмендейді.



38-сурет. 1,2-бензантраценнің $S_0 \rightarrow S_n$ жұтылу (1) және жоғары қозған электрондық күйлерден шығатын люминесценция (2, 3) спектрлері; $\nu_{\text{эфф}} = 40\,100\text{ см}^{-1}$ (2) және $44\,500\text{ см}^{-1}$ (3)

Молекулалардың жоғары қозған күйлерінен шығатын люминесценция спектріндегі қысқа толқынды жүйе [58] жұмыста $S_1 \rightarrow S_n$ жұтылу жолағы контурының біртекті емес кеңеюі жағдайындағы жеке орталықтардың қоздырылуының нәтижесі ретінде түсіндірілді. Бұл § 1.6-да қарастырылған селективті қоздыру кезіндегі спектрлерге ұқсас.

[59] жұмыста бұл болжам мұздатылған, $T = 77\text{ К}$ температурадағы бірқатар бояғыштардың этанолдағы ерітінділері — родамин Б, акридиндік қызыл, магалалық қызыл — мысалында расталды.

Бақыланатын спектрлік өзгерістердің балама түсіндірмесі ретінде бұл аймақта жарықтың антистокстық электрондық-тербелістік комбинациялық шашырауы — АЭКР — эффектісінің болуы туралы болжам ұсынылды.

Мұндай түсіндіру сатылы қоздыру кезіндегі полиметиндік бояғыштар ерітінділерінің спектрлерін интерпретациялау үшін ұсынылды [60]. Кейінірек ол коронен мен 1,2-бензантрацен ерітінділерінің жоғары қозған күйлерінен шығатын люминесценцияны бақылау кезіндегі спектрдің қысқа толқынды шетіндегі өзгерістерді түсіндіру үшін пайдаланылды [61; 62].

Жоғары қозған электрондық күйлерден шығатын қысқа толқынды сәуле спектрлерін сипаттайтын осы модельді растайтын деректерді келтірмес бұрын, жарықтың комбинациялық шашырауы құбылысының физикалық мәнін қысқаша қарастырайық [63].

Төменгі $V = 0$ тербелістік деңгейінде орналасқан молекула деңгейлер арасындағы $V = 0$ және $V = 1$ энергетикалық аралығынан едәуір үлкен $h\nu_0$ энергиялы жарық квантымен әрекеттессін.

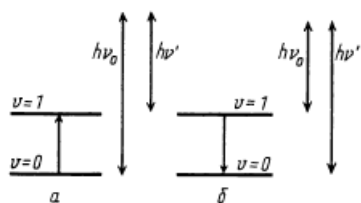
Бұл жағдайда квант энергиясының бір бөлігі молекуланы қоздыруға жұмсалады және молекула $V = 1$ жоғары энергетикалық күйіне өтеді. Энергияның қалған бөлігі $h\nu'$ жарық кванты түрінде шашырайды.

39,а-суретте осы қарапайым кванттық процесті түсіндіретін сызба берілген.

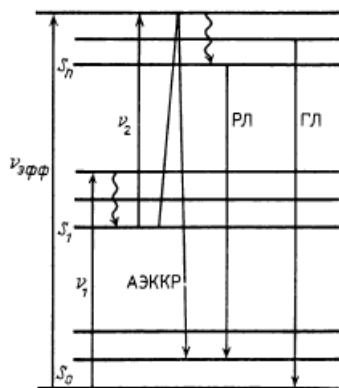
Энергияның сақталу заңына сәйкес:

$$h\nu_0 = h\nu' + h\nu_{01}, \quad (1.9.1)$$

мұндағы $h\nu_{01}$ — $V(0) \rightarrow V(1)$ ауысуының энергиясы.



39-сурет. Стокстық (а) және антистокстық (б) сателлиттер пайда болған кездегі жарықтың комбинациялық шашырауының қарапайым кванттық актілерінің сызбасы



40-сурет. Антистокстық электрондық-тербелістік комбинациялық шашыраудың — АЭКР — екі сатылы қоздыру сызбасы: ГЛ — ыстық люминесценция; РЛ — релаксациядан кейінгі люминесценция

(1.9.1)-ден:

$$\nu' = \nu_0 - \nu_{01}. \quad (1.9.2)$$

Демек, шашыраған жарық квантының жиілігі қоздырушы жарық квантының жиілігінен аз болады. Спектрде қызыл, яғни стокстық сателлит пайда болады.

Қоздырушы жарық кванты қозған $V = 1$ тербелістік күйіндегі молекуламен әрекеттескен жағдайда молекула шашыраған жарық квантына энергия бере отырып, негізгі $V = 0$ күйіне өте алады (39,б-сурет). Бұл мына жиіліктегі күлгін, яғни антистокстық сателлиттің пайда болуына алып келеді:

$$\nu' = \nu_0 + \nu_{01}. \quad (1.9.3)$$

Бір жағынан жарықтың жұтылуы мен шығарылуы, екінші жағынан оның шашырауы арасында түбегейлі айырмашылық бар.

Жарықты жұту немесе шығару актілеріне жұтылатын немесе шығарылатын бір фотон катысады. Мұндай процестер бірінші реттік процестер деп аталады.

Жарықтың шашырауы екінші реттік процесс болып табылады. Әрбір қарапайым актіге бастапқы және шашыраған квант бір мезгілде қатысады. Молекуланың ауысулары нөлдік және бірінші деңгейлер арасында ғана емес, кейінгі тербелістік деңгейлер арасында да жүзеге асуы мүмкін.

[55] жұмыста жоғары қозған күйлерден шығатын сәуле спектрінің қысқа толқынды бөлігі — 38-сурет — жарықтың комбинациялық шашырауымен түсіндіріледі.

Мұндай жүйелер үшін жарықтың комбинациялық шашырауы кезінде аралық энергетикалық күй арқылы өтетін виртуалдық ауысулар 40-суретте көрсетілген. Сонымен бірге мұнда релаксациядан кейінгі люминесценция — РЛ — және ыстық люминесценция — ГЛ — кезіндегі ауысулар да берілген.

Қысқа толқынды жарқыраудың бұл механизмі кезінде бірінші қоздыру квантының жұтылуы нәтижесінде молекула S_1 қозған электрондық күйіне өтеді. ν_2 жиілікті екінші кванттың әсерінен молекула шашыраған квантқа энергия бере отырып, S_0 электрондық күйінің қандай да бір тербелістік деңгейіне өтеді.

Шашыраған кванттың жиілігі:

$$\nu' = \nu_{10}^0 + \nu_2 - \sum_i \nu_i^{\text{кол}},$$

$$\nu'' = \nu_{10}^0 + \nu_{01}. \quad (1.9.4)$$

Мұндағы $\nu_i^{\text{кол}}$ — негізгі электрондық күйдің i -ші тербелістік деңгейінің жиілігі.

Жоғары қозған күйлерден шығатын қайталама жарқырау спектрінде АЭКР бар екенін дәлелдеу үшін [55] жұмыстың авторлары Шпольский матрицаларында алынған 1,2-бензантраценнің флуоресценция спектрлеріндегі — $S_1 \rightarrow S_0$ ауысуы — және АЭКР спектрлеріндегі интенсивтіліктің таралу ұқсастығын келтіреді.

Мұндай жүйелерде люминесценцияның кванттық шығымы S_n күйінен люминесценция шығарған молекулалар санының осы күйге келген молекулалар санына қатынасына тең [64].

Жоғары қозған синглеттік күйлер люминесценциясының кванттық шығымдары 10^{-4} – 10^{-6} аралығына сәйкес келеді. 3-кестеде [64] жұмыста бірқатар заттар үшін алынған мәндер берілген.

3-кесте. Бірқатар заттардың ерітінділеріндегі жоғары қозған электрондық күйлер люминесценциясының Вкв кванттық шығымдарының мәндері [64]

Зат	Еріткіш	Вкв
9-Фенилакридин	этанол	$1 \cdot 10^{-5}$
9,10-Ди-n-пропилаантрацен	гептан	$3 \cdot 10^{-5}$
Акридин	этанол	$4 \cdot 10^{-5}$
N-Метилакридон	этанол	$5 \cdot 10^{-5}$
1,2-Бензантрацен	гексан	$1 \cdot 10^{-4}$

Жоғары қозған синглеттік күйлерден шығатын люминесценцияның кванттық шығымы төмен болғандықтан, ол әлі де кең практикалық қолданыс тапқан жоқ.

Алайда оның бірегей қасиеттері, ең алдымен толық дерлік инерциясыздығы, люминесценцияның бұл түрін ғылыми және қолданбалы есептерді шешуде пайдалануға мүмкіндік береді.

Оның көмегімен күрделі органикалық молекулалардың жоғары энергетикалық күйлерінде жүретін аса жылдам процестер туралы ақпарат алуға, сәулеленудің молекулалармен әрекеттесуі кезіндегі молекулаішілік және молекулааралық релаксацияларды зерттеуге болады.

Сонымен қатар люминесценция спектрлері пішінінің қоздырушы жарық жиілігіне сезімталдығы күрделі органикалық заттарды люминесценциялық талдаудың жаңа әдістерін жасау үшін пайдаланылуы мүмкін.