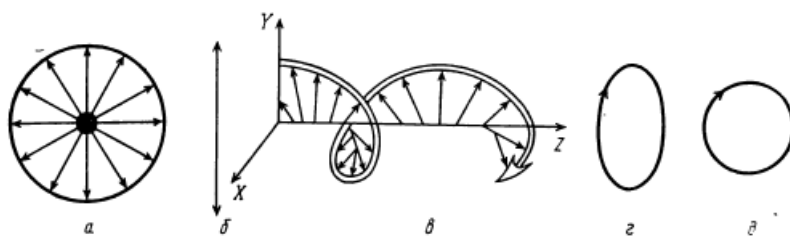


§ 2.1. Люминесценцияның поляризациясы және оның қасиеттері

Жарықтың көлденең электромагниттік толқын екені белгілі. Оның электрлік E және магниттік H векторлары бір-біріне және толқынның таралу бағытына перпендикуляр болады. Жарық көздерінің көпшілігі E және H векторлары барлық бағыттарда бірдей амплитудалармен тербелетін электромагниттік толқындарды шығарады (41, а-сурет). Мұндай жарық поляризацияланбаған немесе табиғи жарық деп аталады. Егер электрлік E векторының тербелістері бір бағытта қатаң бекітілген болса, онда толқын сызықтық поляризацияланған деп аталады (41, б-сурет). Сондай-ақ электр өрісі кернеулігінің тербелістерін сипаттайтын вектор толқын таралған кезде сағат тілінің бағытымен немесе оған қарсы бағытта айнала алатыны белгілі (41, в-сурет). Бұл жағдайда оң немесе сол жақ поляризацияланған жарық туралы айтылады. Егер бұл кезде E векторының ұшы жарық сәулесінің таралу бағытына перпендикуляр жазықтықта эллипс сызса, онда толқын эллипстік поляризацияланған деп аталады (41, г-сурет); ал егер шеңбер сызса (41, д-сурет), онда толқын циркулярлы поляризацияланған немесе шеңбер бойымен поляризацияланған деп аталады.

Люминесценциялаушы заттардың молекулалары оптикалық анизотропты болады, сондықтан әрбір молекуланың люминесценттік сәуле шығаруы ішінара поляризацияланған. Алайда анизотропты молекулалар ретсіз бағдарланған болса (мысал ретінде күрделі органикалық қосылыстардың ерітінділерін алуға болады), онда тұтас алғанда зат изотропты болады, ал оның люминесценциясы поляризацияланбайды. Осылайша, люминесценцияның поляризациясын зерттеу үшін сәуле шығарушылардың бағдар бойынша таралу анизотропиясы қажет. Мұндай анизотропия жүйенің өзіндік қасиеттеріне байланысты болуы мүмкін (мысалы, кристалдарда немесе бояғыштардың бағдарланған қабыршақтарында), сондай-ақ сыртқы әсерден, мысалы, жарық сәулесінің әсерінен туындауы мүмкін.

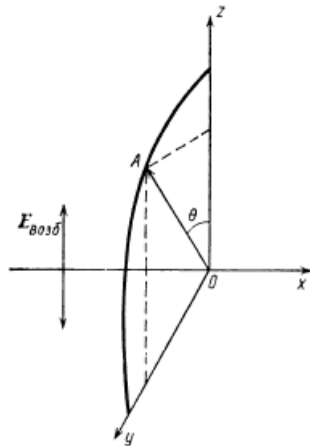


41-сурет. Табиғи жарық үшін E векторының өзгеруі (а) және толқын шеңберлік поляризацияланған кездегі кеңістікте белгілі бір уақыт мезетіндегі E векторының өзгеруі (в); сызықтық (б), эллипстік (г) және шеңберлік (д) поляризациялар.

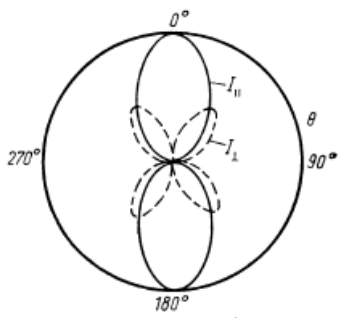
Сызықтық поляризацияланған жарықпен қоздыру кезінде жарықты жұтушы осцилляторы түскен жарықтың электрлік векторына параллель орналасқан молекулалар жұтады; ал жұтушы осцилляторы қоздырушы жарықтың электрлік векторына перпендикуляр орналасқан молекулаларда жұтылу мүлде болмайды. Аралық бағытта бағдарланған молекулалар жұтылу ықтималдығының белгілі бір аралық мәндеріне ие болады. Басқаша айтқанда, поляризацияланған жарық затпен әрекеттескен кезде қоздырушы жарықтың электрлік векторының тербеліс бағытына барынша жақын бағдарланған молекулалар басым түрде қозады. Әрине, мұндай жағдайларда люминесценция жарығының электрлік векторы да басым бағыттарға ие болуы тиіс. Кез келген бағыттағы люминесценция интенсивтілігін, кез келген жарық ағынының интенсивтілігі сияқты, өзара перпендикуляр екі бағытта поляризацияланған $I_{||}$ және $I_{\perp}$ екі жарық ағыны интенсивтіліктерінің қосындысы түрінде көрсетуге болады. Бұл бағыттардың біреуі люминесценцияның

электрлік векторының ең үлкен тербелістерінің бағытымен ($I_{\parallel}$), ал екіншісі ең кіші тербелістерінің бағытымен ($I_{\perp}$) сәйкес келеді.

Алайда іс жүзінде $I_{\parallel}$ қоздырушы жарықтың электрлік векторының ең үлкен тербелістерінің бағытына сәйкес келеді ($I_{\parallel} \parallel E_{\text{қозд}}$), ал $I_{\perp}$ оның ең кіші тербелістерінің бағытына сәйкес келеді ($I_{\perp} \perp E_{\text{қозд}}$).



42-сурет. Люминесценция интенсивтілігінің ауысудың дипольдік моменті мен қоздырушы жарықтың электрлік векторы $E_{\text{қозд}}$ бағыты арасындағы θ бұрышына тәуелді таралуын зерттеу сұлбасы.



43-сурет. $I_{\parallel}$ және $I_{\perp}$ интенсивтіліктерінің ауысудың дипольдік моменті мен $E_{\text{қозд}}$ бағыты арасындағы θ бұрышына тәуелділігі.

Люминесценцияның $I_{\parallel}$ және $I_{\perp}$ интенсивтіліктерінің ауысудың дипольдік моменті мен $E_{\text{қозд}}$ бағыты арасындағы θ бұрышына тәуелді таралуын қарастырайық (42-сурет). x осінің бойымен электрлік векторының $E_{\text{қозд}}$ тербелістері z осінің бойымен бағытталған сызықтық поляризацияланған жарық таралсын. Люминесценция қоздыру бағытына перпендикуляр бағытта (y осі) бақыланады. OA осцилляторын таңдап алайық. Оның дипольдік моменті осы бағытпен сәйкес келеді, z осімен θ бұрышын құрайды және zOy жазықтығында жатады. Қоздырушы жарықтың $E_{\text{қозд}}$ тербеліс векторының OA осцилляторына түсірілген проекциясы $E_{\text{қозд}} \cos \theta$ -ға тең болады. Қоздырушы жарықтың әсерінен осциляторда амплитудасы $aE_{\text{қозд}} \cos \theta$ -ға тең тербелістер пайда болады, мұндағы a — пропорционалдық коэффициенті. Осцилятор тербелістерінің $I_{\parallel}$ және $I_{\perp}$ проекциялары мынаған тең болады:

$$I_{\parallel} = aE_{\text{қозд}}^2 \cos^2 \theta. \quad (2.1.1)$$

$$I_{\perp} = aE_{\text{қозд}} \cos \theta \sin \theta. (2.1.2)$$

43-суретте $I_{\parallel}$ және $I_{\perp}$ интенсивтіліктерінің ауысудың дипольдік моменті мен $E_{\text{қозд}}$ бағыты арасындағы θ бұрышына тәуелділігі көрсетілген. Суреттен, біріншіден, поляризацияланған жарықпен қоздырған кездегі люминесценцияның электрлік векторы қоздырушы жарықтың поляризация бағытымен сәйкес келетін басым бағытқа ие болатыны көрінеді; екіншіден, егер молекулалар жиынтығы қоздырылса, олардың дипольдік моменттері параллель болған жағдайда люминесценция толық поляризацияланады. Барлық басқа жағдайларда люминесценция ішінара поляризацияланған болады. Сондықтан поляризацияланған люминесценцияны сандық бағалау үшін люминесценцияның поляризация дәрежесі ұғымы енгізіледі:

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}). (2.1.3)$$

Мұндағы $I_{\parallel}$ және $I_{\perp}$ — қоздырушы жарықтың электрлік векторына сәйкесінше параллель және перпендикуляр орналасқан поляризацияланған люминесценцияның құраушылары. $I_{\parallel}$ шамасы $I_{\perp}$ -ден үлкен де, кіші де болуы мүмкін, осыған сәйкес P шамасы нөлден үлкен немесе кіші болады. Демек, қоздырушы жарықтың электрлік векторына перпендикуляр люминесценттік тербелістердің амплитудасы қоздырушы жарықтың тербелістеріне параллель тербелістер амплитудасынан үлкен болады.

Көптеген авторлардың еңбектерінде поляризацияланған люминесценцияның поляризация дәрежесінен басқа анизотропия дәрежесі деп аталатын тағы бір сипаттамасы қолданылады:

$$r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp}). (2.1.4)$$

Бұл шама қоздырушы жарықтың электрлік векторына перпендикуляр үшінші құраушыны ескеруімен сәуле шығарудың поляризация дәрежесінен ерекшеленеді. Поляризацияланған люминесценция процестерін сипаттау үшін осы сипаттаманы қолдану дұрысырақ, өйткені (2.1.4) өрнегінің бөлімінде интенсивтіліктің толық мәніне пропорционал шама орналасқан. Ал (2.1.3) формуласында люминесценцияның берілген бағыттағы интенсивтілігінің мәні қолданылады. P және r шамаларының арасында мынадай байланыс бар:

$$r = 2P / (3 - P), P = 3r / (2 + r). (2.1.5)$$

Поляризацияланған люминесценция әдетте сызықтық поляризацияланған жарықпен қоздыру кезінде байқалады. Алайда ол табиғи жарықпен қоздыру кезінде де пайда болуы мүмкін. Бұл жағдайда қоздырушы жарықтың бағыты люминесценцияны бақылау бағытымен сәйкес келмеуі тиіс. Сонда изотропты орталар үшін люминесценцияны поляризацияланған жарықпен қоздырған кездегі поляризация дәрежесі R_p мен табиғи жарықпен қоздырған кездегі поляризация дәрежесі R_e арасында С. И. Вавилов пен В. Л. Левшин [1] анықтаған мынадай байланыс орындалады:

$$R_e = 2R_p / (2 - R_p), \text{ немесе } R_p = 2R_e / (2 + R_e). (2.1.6)$$

Оптикалық орталардың анизотропиясы жарық шығару кезінде ғана емес, оны жұту кезінде де байқалады. Жарықтың жұтылу анизотропиясын сипаттау үшін дихроизм дәрежесі ұғымы енгізіледі:

$$d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp}). (2.1.7)$$

Мұндағы $D_{\parallel}$ және $D_{\perp}$ — зерттелетін үлгіні электрлік векторының тербелістері жүйенің бас оптикалық осіне сәйкесінше параллель және перпендикуляр бағытталған сызықтық поляризацияланған жарықпен сәулелендірген кезде өлшенген оптикалық тығыздықтар.

Дихроизмнен басқа, жұтылу анизотропиясы дихроизмдік қатынаспен де сипатталады:

$$R_a = D_{\parallel}/D_{\perp}. \quad (2.1.8)$$

Немесе келтірілген дихроизммен сипатталады:

$$L_{\infty} = (D_{\parallel} - D_{\perp})/[1/3(D_{\parallel} + 2D_{\perp})]. \quad (2.1.9)$$

§ 2.2. Изотропты орталардың поляризацияланған люминесценциясының осцилляторлық моделі

Поляризациялық люминесценция теориясына қатысты мәселелер алғаш рет [2] еңбекте қарастырылды. Авторлар бұл құбылыстың ерекшеліктерін толық анизотропты осцилляторлар моделінің көмегімен сипаттауды ұсынды. Бұл ретте сәуле шығарудың поляризациясына сыртқы факторлар да, люминесценциялаушы молекулалардың ішкі қасиеттері де әсер ете алатыны атап өтілді. Осы тұрғыдан алғанда, люминесценцияның поляризациясын ішінара анизотропты осцилляторлардың көмегімен сипаттау дұрысырақ болар еді. Алайда В. Л. Левшин мұндай күрделендірудің артық екенін көрсетті, өйткені анизотропты осцилляторлар моделі күрделі органикалық молекулалар ерітінділерінің поляризацияланған люминесценциясының барлық негізгі заңдылықтарын сипаттауға мүмкіндік берді. Бұдан әрі қарастыруларда осы модель қолданылады.

Левшин—Перрен формуласы. Толық анизотропты осцилляторлардың қабылданған моделіне сәйкес жарықты жұту және люминесценция процестері бір-біріне қатысты белгілі бір α бұрышымен орналасқан дипольдер арқылы анықталады. Жұтылу мен люминесценция дипольдерінің бағыттары әртүрлі болатын молекула моделінің екі нұсқасы болуы мүмкін екенін атап өткен жөн: статикалық нұсқа — молекула осьтеріне қатысты қатаң бағдарланған әртүрлі осцилляторлар жарықты жұтады және шығарады; кинематикалық нұсқа — жарықты бір диполь жұтады және шығарады, бірақ молекула қозған күйде болған уақыт ішінде бұл диполь молекулалық осьтерге қатысты α бұрышына бұрылып үлгереді. Бұл жағдайда есептеу нәтижелері α бұрышына қандай физикалық мағына берілетініне тәуелді болмайды. П. П. Феофиловтың кристалдарға енгізілген молекулалардың люминесценциясы мен дихроизмінің поляризациясын зерттеуі [3] статикалық модельдің басымдығын көрсетті. Поляризация дәрежесінің есебі алғаш рет В. Л. Левшиннің [4], кейінірек Ф. Перреннің [5] осцилляторлық моделі негізінде жүргізілді. Бұл тәуелділік Левшин—Перрен формуласы деп аталды:

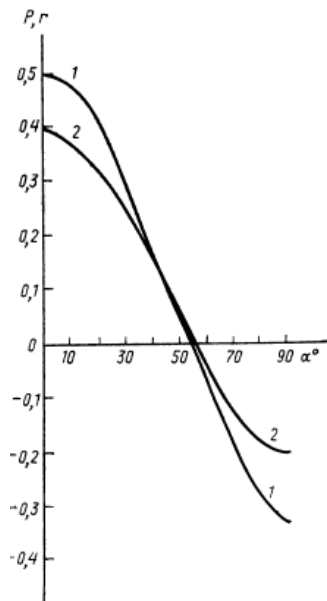
$$P = (3\cos^2\alpha - 1)/(3 + \cos^2\alpha). \quad (2.2.1)$$

Бұл формула сызықтық поляризацияланған жарықпен қоздырылатын люминесценцияның поляризация дәрежесі мен жарықты жұтуға және шығаруға жауапты дипольдердің арасындағы α бұрышының арасындағы байланысты анықтайды. 44-суретте P шамасының α бұрышына тәуелділігі көрсетілген (1-қисық). Суреттен α бұрышы 0° -тан 90° -қа дейін өзгерген кезде P шамасының 0,5-тен $-0,33$ -ке дейінгі аралықта өзгертінді көрінеді.

Сәуле шығару анизотропиясының белгіленулерінде Левшин—Перрен формуласы мынадай түрде жазылады:

$$r = \frac{1}{5}(3\cos^2\alpha - 1). \quad (2.2.2)$$

44-суретте осы тәуелділік те көрсетілген (2-қисық). Бұл жағдайда α бұрышы 0° -тан 90° -қа дейін өзгерген кезде r шамасы $0,4$ -тен $-0,2$ -ге дейін өзгереді.



44-сурет. Люминесценцияның поляризация дәрежесінің P (1) және сәуле шығару анизотропиясы дәрежесінің r (2) α бұрышына тәуелділігі.

Люминесценцияның айналмалы деполяризациясы. Классикалық осцилляторлық модель люминесценцияның деполяризация теориясын жұтушы және сәуле шығарушы осцилляторлардың өзара орналасуының өзгеруімен байланысты емес құбылыс ретінде де дамытуға мүмкіндік берді. Сұйық ерітінділердегі молекулалар броундық қозғалыс жасайды. Бұл қозғалысты молекулалардың ілгерілемелі орын ауыстыруы мен айналуына бөлуге болады. Жоғарыда атап өтілгендей, затты поляризацияланған жарықпен қоздырған кезде қозған молекулалардың, яғни дипольдердің таралуында анизотропия пайда болады. Броундық айналу процестерінің әсерінен, ал ілгерілемелі броундық қозғалыс люминесценцияның поляризациясына ықпал етпейді, қозған осцилляторлардың — молекулалардың — басым бағдарлануы жойылады. Сондықтан ерітіндінің тұтқырлығы жеткілікті дәрежеде аз болғанда, қозған молекулалардың кеңістікте таралуы изотропты болуы мүмкін, соның салдарынан люминесценция поляризацияланбайды. Бұл жағдайда люминесценция деполяризацияланған болады.

Айналмалы деполяризацияның сандық теориясын алғаш рет В. Л. Левшин [4], кейінірек Перрен [5] сфералық-симметриялы молекулалардың айналмалы диффузия моделін пайдалану арқылы ұсынды.

Кез келген уақыт мезетіндегі сәуле шығару анизотропиясы мынаған тең:

$$r(t) = [I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)] / [I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)]. \quad (2.2.3)$$

$t = 0$ кезінде $r(0) = r_0$ белгіленуі қолданылады. r_0 шамасы сәуле шығарудың шектік анизотропиясы деп аталады және Левшин—Перрен формуласы (2.2.2) бойынша анықталады.

А. Яблонский $r(t)$ шамасының экспоненциалдық функциямен сипатталатынын көрсетті [6, 7]:

$$r(t) = r_0 \exp(-6D_d t), \quad (2.2.4)$$

мұндағы D_d — айналмалы диффузия коэффициенті. Стационарлық қоздыру кезінде люминесценцияның өшу заңы да экспоненциалдық сипатқа ие болатынын ескерсек, люминесценцияның орташа анизотропиясы үшін:

$$r = (r_0/\tau_0) \int_0^\infty \exp[-(t/\tau_0)(1 + 6D_d \tau_0)] dt = r_0/(1 + 6D_d \tau_0). \quad (2.2.5)$$

Мұндағы τ_0 — қозған молекулалардың орташа өмір сүру уақыты. Айналмалы диффузия коэффициенті D_d Эйнштейн—Дебай—Стокс моделінің аясында, яғни гидродинамикалық жуықтауда:

$$D_d = kT/(6\eta V), \quad (2.2.6)$$

мұндағы T — абсолют температура, η — ерітіндінің тұтқырлығы, V — молекуланың көлемі, k — Больцман тұрақтысы. Осы формуланы ескере отырып, (2.2.5) қатынасын мына түрде қайта жазуға болады:

$$1/r = (1/r_0)(1 + kT\tau_0/\eta V). \quad (2.2.7)$$

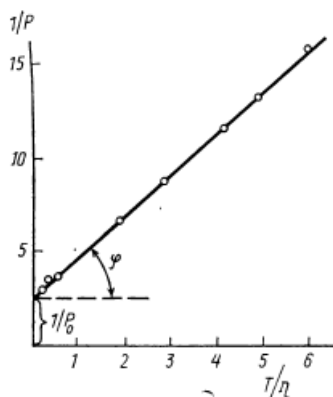
Поляризация дәрежесінің белгіленулерінде:

$$1/P = 1/P_0 + (1/P_0 - 1/3)kT\tau_0/V\eta, \quad (2.2.8)$$

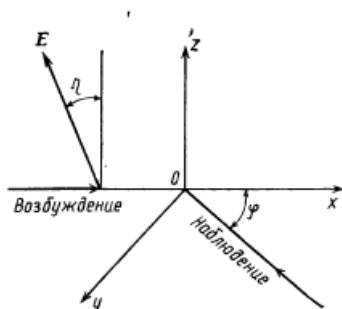
мұндағы P_0 — люминесценцияның шектік поляризация дәрежесі. (2.2.8) тәуелділігі де Левшин—Перрен формуласы деп аталды. Ол $1/P$ және T/η шамаларының арасындағы сызықтық байланысты анықтайды. Ордината осіне $1/P$ шамасын, ал абсцисса осіне T/η шамасын түсірсек, 45-суретте көрсетілген түзу сызық алынады. Бұл түзу ордината осінен $1/P_0$ -ге тең кесіндіні бөліп өтеді. Осы түзудің абсцисса осіне көлбеулік бұрышының тангенсі:

$$\operatorname{tg} \varphi = (1/P_0 - 1/3)k\tau_0/V. \quad (2.2.9)$$

τ_0 шамасының белгілі мәнінде бұл өрнек молекулалық көлемнің мәнін анықтауға мүмкіндік береді. Егер молекулалардың өлшемдері басқа тәуелсіз әдіспен анықталса, (2.2.9) қатынасы зерттелетін молекулалардың қозған күйдегі орташа өмір сүру уақытын τ_0 анықтауға мүмкіндік береді.



45-сурет. $1/P$ шамасының T/η шамасына тәуелділігі.



46-сурет. Поляризациялық диаграммаларды бақылау сұлбасы.

Әдетте мұндай өлшеулер кезінде P_0 шамасы 0,3–0,45 мәндерінен аспайды және зерттелетін затқа байланысты болады, дегенмен оны (2.2.1) формула бойынша есептегенде бұл шама 0,5-ке жетуі тиіс. Температура неғұрлым жоғары, еріткіштің тұтқырлығы неғұрлым төмен, зерттелетін молекулалардың өлшемдері неғұрлым кіші және олардың қозған күйінің орташа ұзақтығы неғұрлым үлкен болса, деполяризация соғұрлым жоғары болады. Сондықтан поляризацияланған люминесценцияны зерттеу кезінде сыртқы деполяризациялаушы факторларды жоюға тырысады: тұтқыр ерітінділерді немесе қатты орталарды, мысалы, полимерлік материалдарды пайдаланады, температураны төмендетеді. Барлық сыртқы деполяризациялаушы факторлар жойылған жағдайларда люминесценцияның поляризация дәрежесі поляризацияның шектік дәрежесі P_0 деп аталатын максимал мәнге ие болады. Алайда мұндай жағдайларда да $P = 0,5$ шектік мәніне іс жүзінде қол жеткізу мүмкін емес. Бұл белгілі бір ішкі деполяризациялаушы процестердің бар екенін білдіреді. Сондықтан еріген молекулалардың өлшемдері туралы маңызды ақпаратты олардың люминесценциясының шектік поляризация дәрежесінің P_0 мәндері бойынша алуға болады.

Молекула симметриясы неғұрлым жоғары болса, P_0 мәні соғұрлым кіші болатыны анықталды [3]. Бұл толық сызықтық осциллятор моделі бойынша люминесценцияның шектік поляризациясының 0,5-ке тең мәні тек симметриясы жеткілікті дәрежеде төмен молекулаларға ғана қолданылатынымен түсіндіріледі. Симметриясы жоғары жазық молекулаларда жұтылу немесе сәуле шығару осцилляторы үшін бір бағытты бірімді түрде бөліп көрсету мүмкін емес. Сондықтан мұндай молекулалардағы жұтылу немесе сәуле шығару процестері молекула жазықтығындағы бірнеше бағыт бойынша құраушылары бірдей болатын жазық осциллятормен сипатталады. Есептеулерге сәйкес [9], жазық молекулалар үшін флуоресценцияның поляризация дәрежесі 0,14-тен аспайды. Бұл — жазық осциллятор. Симметриясы төмен молекулалар үшін осы теориялық түсініктерге сәйкес 0,14 пен 0,5 аралығындағы мәндерді қабылдауы мүмкін.

Левшин—Перреннің айналмалы деполяризация формуласын қорытып шығарудың негізінде жатқан шарттарды атап өтейік (2.2.8): 1) молекулалардың изотропты таралуы; 2) олардың сәуле шығаруының дипольдік сипаты; 3) жеке молекулалардың люминесценция интенсивтілігінің экспоненциалдық өшуі; 4) молекулалардың броундық айналуының гидродинамикалық заңы.

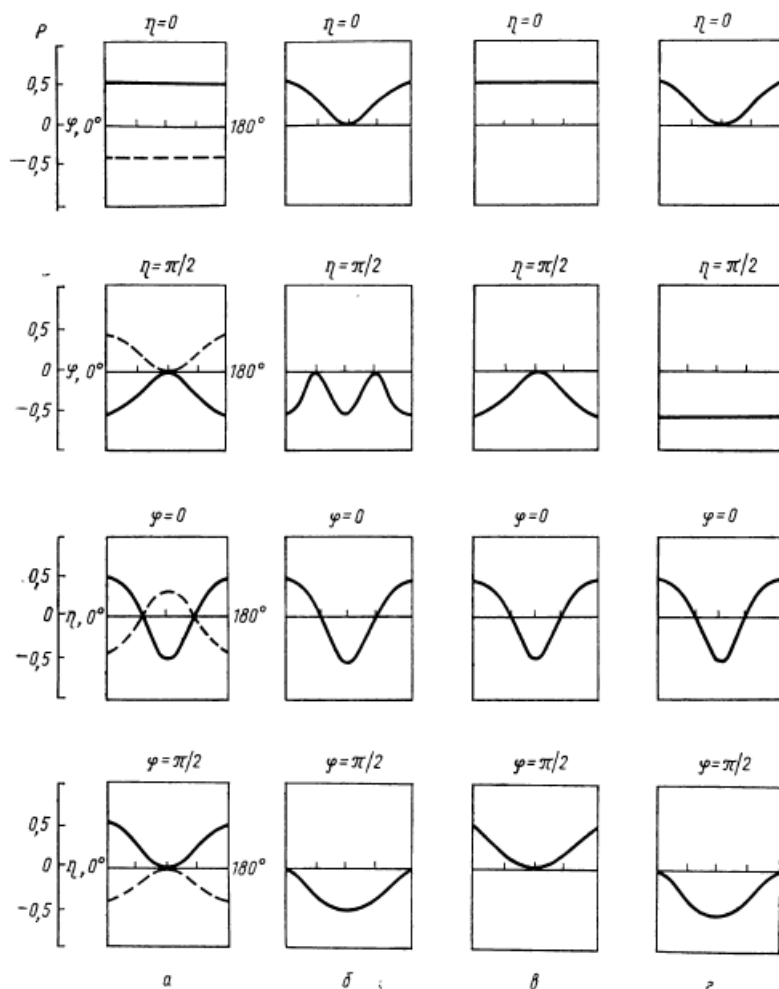
Люминесценциялаушы жүйеде осы шарттар орындалмаған жағдайда Левшин—Перрен формуласынан ауытқулар болуы мүмкін. Мысалы, пішіні сферадан өзгеше зат молекулалары үшін сәуле шығару анизотропиясы [10] еңбекте алынған өрнекпен сипатталады:

$$r = r_0(1 + Ak\tau T/V\eta) / \{1 + [(1 + A)k\tau T/V\eta]\}, \quad (2.2.10)$$

мұндағы $A = I/(6kT\tau^2)$ — молекула пішінінің сфералық пішіннен ауытқуын сипаттайтын параметр, I — олардың инерция моменті.

Поляризациялық диаграммалар. Жұтылу мен люминесценцияға жауапты қарапайым осцилляторларды әрдайым электрлік дипольдермен сәйкестендіруге бола бермейді. Кейбір жағдайларда олар электрлік немесе магниттік квадрупольдердің қасиеттеріне ие болады. Мультипольдік осциллятордың бірден-бір сипаттамасы — сәуле шығарушылардың кеңістікте таралу анизотропиясын сипаттайтын сәуле шығару интенсивтілігінің бұрыштық тәуелділігі.

Қозған молекулалардың бағыттар бойынша бағдарлануы жұтушы орталықтың табиғатына байланысты және люминесценцияның поляризациясында көрініс табады. Осыған сүйене отырып, С. И. Вавилов қарапайым сәуле шығарушылардың мультипольдігін анықтауға мүмкіндік беретін поляризациялық диаграммалар әдісін ұсынды [11]. Әрбір қарапайым сәуле шығарушының түріне тән поляризациялық диаграммалар люминесценцияның поляризация дәрежесінің бақылау бағытына және қоздырушы жарықтың электрлік векторының вертикаль оське қатысты бағдарлануына тәуелділігін көрсетеді. Поляризациялық диаграммаларды бақылау сұлбасы 46-суретте көрсетілген. Мұндағы η бұрышы қоздырушы жарықтың электрлік векторы E тербелістерінің вертикаль оське көлбеулігін, ал φ бұрышы люминесценцияны бақылау бағытының қоздырушы жарықтың таралу бағытына қатысты орналасуын сипаттайды. Іс жүзінде бұл әдіс η және φ бұрыштарының біреуін тұрақты ұстап, поляризация дәрежесінің екінші бұрышқа тәуелділігін өлшеуге негізделеді.

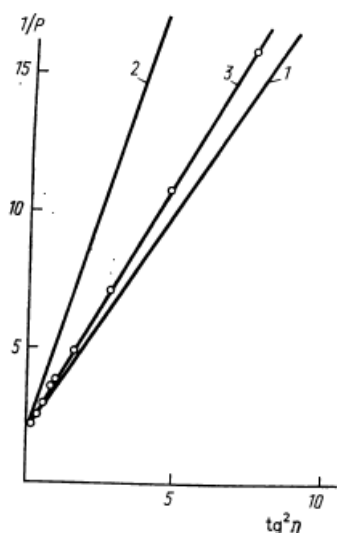


47-сурет. Қарапайым сәуле шығарушылардың әртүрлі комбинациялары үшін есептелген поляризациялық диаграммалар: диполь—диполь (а); квадруполь—квадруполь (б); диполь—квадруполь (в); квадруполь—диполь (г).

Есептеу және тәжірибе жүзінде алынған поляризациялық диаграммаларды салыстыру зерттелетін жұтушы және сәуле шығарушы жүйелердің мультипольдігін бірмәнді анықтауға мүмкіндік береді. Мысал ретінде 47-суретте $P = f(\varphi)$ түріндегі поляризациялық диаграммалар $\eta = 0$ және $\eta = \pi/2$ болғанда, сондай-ақ $P = f(\eta)$ түріндегі диаграммалар $\varphi = 0$ және $\varphi = \pi/2$ болғанда көрсетілген. Бұл диаграммалар жұтылу—сәуле шығару қарапайым сәуле шығарушыларының әртүрлі комбинациялары үшін есептелген: бірдей электрлік дипольдер мен квадрупольдер, яғни диполь—диполь, квадруполь—квадруполь, диполь—квадруполь және квадруполь—диполь.

Поляризациялық диаграммалардың түрі сәуле шығарушылардың мультипольдігін тек арнайы жағдайларда, яғни $\eta = 0$, $\varphi = 0$ немесе $\varphi = \pi/2$ болғанда поляризация дәрежесінің абсолют мәні $1/2$ -ге жақын болған кезде ғана бірмәнді анықтай алатынын атап өткен жөн. Максимал P мәні $1/3$ -тен аспайтын жағдайда жұтушы жүйенің мультипольдігі туралы бірмәнді қорытынды жасау мүмкін емес. 47-суреттен «диполь—диполь» (а) және «диполь—квадруполь» (в) сәуле шығарушылары үшін поляризациялық диаграммалардың ұқсастығы байқалады. Бұл жерде тек зерттеулер санын көбейту ғана бірмәнді жауап бере алады.

[12] еңбекте сәуле шығарушылардың мультипольдігін сандық бағалаудың анағұрлым қарапайым тәсілі ұсынылды. Ол $\varphi = \pi/2$ болғандағы $P(\eta)$ тәуелділігін $1/P$ және $\text{tg}^2\eta$ немесе $\text{ctg}^2\eta$ координаталарында тұрғызуға негізделген. 48-суретте диполь—диполь (1) және диполь—квадруполь (2) сәуле шығарушылары үшін $1/P$ шамасының $\text{tg}^2\eta$ шамасына теориялық тәуелділіктері көрсетілген. Сол суретте 4-амино-N-метилфталимид үшін тәжірибе жүзінде алынған тәуелділік (3) те берілген [13]. 1 және 3 тәуелділіктерді салыстыру осы заттың сәуле шығарушы жүйесін электрлік дипольге бірмәнді жатқызуға болатынын көрсетеді.

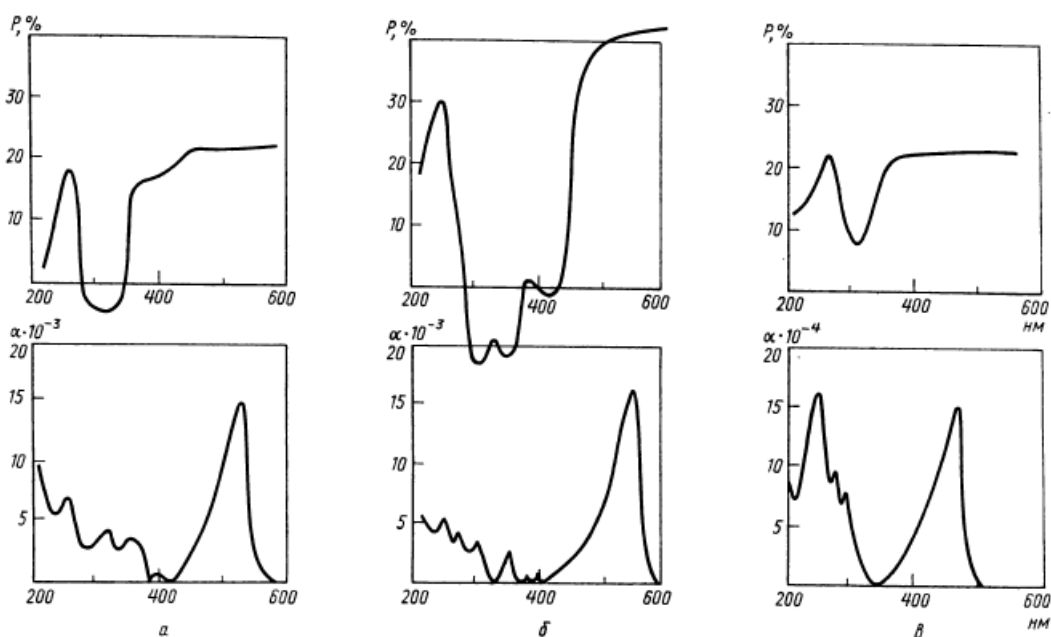


48-сурет. Диполь—диполь (1) және диполь—квадруполь (2) сәуле шығарушылары үшін $1/P$ шамасының $\text{tg}^2\eta$ шамасына теориялық тәуелділіктері (1, 2) және тәжірибелік тәуелділігі (3).

Молекулалық кристалдардағы сәуле шығарушы осцилляторлардың бағдарлануын анықтау үшін люминесценцияның поляризациялық диаграммалары әдісін Н. Д. Жемчугов қолданды. Ол антраценге, стильбенге, салицил қышқылына және оның кейбір тұздарына [14, 15], сондай-ақ негізгі заттағы қоспа молекулаларының бағдарлануын күрт айқындау мәселесіне қолданылды. Негізгі зат ретінде антрацен, 1,4-дифенилбутadiен-1,3 және 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5, ал қоспа ретінде нафталин пайдаланылды [16].

Поляризациялық спектрлер. Люминесценцияның поляризация дәрежесі люминесценцияны қоздыру және шығару жиіліктеріне ($\nu_{\text{қозд}}$ және $\nu_{\text{бақ}}$) байланысты болады. Бақылау жиілігі тіркелген жағдайда, яғни $\nu_{\text{бақ}} = \text{const}$ болғанда, $P(\nu_{\text{қозд}})$ тәуелділігі әдетте қоздырудың поляризациялық спектрі деп аталады. Ал қоздыру жиілігі тіркелген жағдайда $P(\nu_{\text{бақ}})$ тәуелділігі сәуле шығарудың поляризациялық спектрі деп аталады. $\nu_{\text{бақ}}$ өзгерген кездегі поляризация дәрежесінің өзгерісі көптеген қосылыстарда ұқсас сипатта болғандықтан, поляризациялық спектр деп көбінесе $P(\nu_{\text{қозд}})$ тәуелділігі түсініледі.

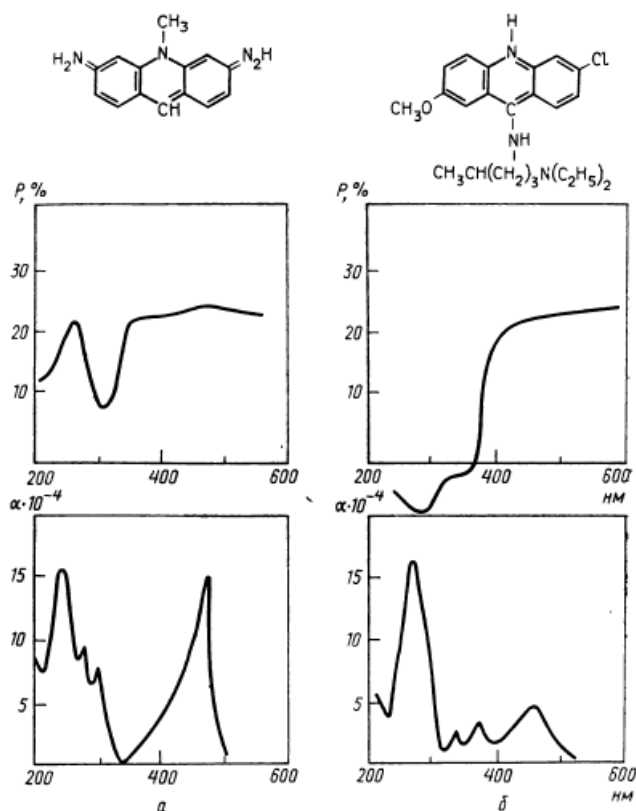
$P(\nu_{\text{қозд}})$ тәуелділігін алғаш рет С. И. Вавилов зерттеді. Кейінірек оны С. И. Вавилов [17] пен П. П. Феофилов егжей-тегжейлі зерттеп, поляризациялық спектрлердің люминесценциялаушы заттардың жұтылу және сәуле шығару электрондық спектрлерімен байланысын анықтады. 49-суретте үш бояғыштың ерітінділері үшін люминесценцияның поляризациялық спектрлері мен электрондық жұтылу спектрлері көрсетілген: эозин (а), родамин С (б) және трипафлавин (в). Бір электрондық жұтылу жолағының шегінде орналасқан жиіліктегі жарықпен қоздырған кезде люминесценцияның поляризация дәрежесі іс жүзінде өзгермейтіні көрінеді. Бұл классикалық осцилляторлық теорияға сәйкес әрбір жеке электрондық ауысуға өзінің жұтылу осцилляторы сәйкес келетінін білдіреді. Барлық органикалық қосылыстарда электрондық жұтылу жолақтары бір-бірімен қабаттасатындықтан, поляризация дәрежесі $\nu_{\text{қозд}}$ жиілігіне байланысты бірқалыпты әрі сатылы түрде өзгереді.



49-сурет. Эозиннің (а), родамин С-нің (б) және трипафлавиннің (в) глицериндегі ерітінділерінің люминесценция поляризациясының спектрлері және электрондық жұтылу спектрлері.

Молекулалық жүйелердің қасиеттерін зерттеу үшін поляризациялық спектрлерді табысты қолдануға болады. Біріншіден, олардың көмегімен молекуладағы жұтылу және люминесценция осцилляторларының өзара орналасуын анықтауға болады. Жұтылу спектрінің әртүрлі аймақтарында қоздырған кезде люминесценцияның поляризация дәрежесін өлшеп, Левшин—Перрен формуласының (2.2.1) көмегімен зерттелетін молекулалардағы жұтылу және сәуле шығару осцилляторларының өзара орналасуын анықтайтын α бұрышын табуға болады.

Екіншіден, поляризациялық спектрлердің көмегімен жұтушы осцилляторлардың органикалық қосылыстардың түсіне байланысты болатын молекула осіне қатысты абсолют бағдарлануын анықтауға болады. Теорияға сәйкес [18], органикалық қосылыстардың құрамында тек дара қарапайым және оқшауланған қос байланыстар болған кезде олардың жұтылуы бір-біріне тәуелсіз болады. Мұндай жұтылу ультракүлгін аймақта жүреді. Молекулаларда кезектесіп орналасқан дара және қос байланыстардан құралған қабысқан тізбектер болған кезде жұтылу спектрдің ұзынтолқынды бөлігіне ығысады. Мұндай тізбектер құрылымдық формулаларда ауксохромдар деп аталатын және белгілі бір таңбалы зарядты локализациялай алатын арнайы топтармен — NH_2 , OH , HS және т.б. топтармен аяқталады (50-сурет). Осы түсініктерге сәйкес, бояғыш молекулаларының 50-суретте көрсетілген көрінетін жұтылу жолақтары ауксохромдық топтарға байланысты, ал спектрдің ультракүлгін аймағындағы 250–270 nm қарқынды жұтылу жолақтары молекула құрылымындағы бензол сақиналарының болуымен байланысты.



50-сурет. Трипфлавиннің (а) және акрихиннің (б) жұтылу спектрлері мен поляризациялық спектрлері.

П. П. Феофилов кейіннен тәжірибелермен расталған болжам айтты. Бұл болжам бойынша ұзынтолқынды жұтылу ауксохромдар арасындағы зарядтың тербелісі есебінен пайда болады, ал оған сәйкес осциллятор бір ауксохромнан екіншісіне қарай бағытталады [3].

Мысалы, триафлавин молекуласы үшін ұзынтолқынды жұтылу жолағына сәйкес келетін осцилляторды $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ сызығының бойымен орналасқан деп есептеуге болады (50, а-сурет). Қысқатолқынды жолақта қоздырған кезде триафлавиннің поляризация дәрежесі шамасы мен таңбасы жағынан спектрдің көрінетін бөлігіндегі жарықпен қоздырған кездегі мәніне жақын болады (50, а-сурет). Бұл қысқатолқынды жұтылу осцилляторының бағыты ұзынтолқынды жұтылу осцилляторының бағытына параллель деп есептеуге мүмкіндік береді.

Поляризациялық спектрлердің мүлде басқа сипаты ауксохромдары бензол сақиналары тізбегінің екі жағында орналасқан акридиннің кейбір туындыларында байқалады. Оларға акридин, акрихин және т.б. жатады. 50, б-суретте мысал ретінде акрихиннің жұтылу және поляризациялық спектрлері көрсетілген. Акрихиннің люминесценция поляризациясының қысқатолқынды қоздыру кезіндегі дәрежесі теріс мәнге ие екені көрінеді. Бұл қысқатолқынды жұтылу осцилляторы бензол сақиналары тізбегінің бойымен бағытталған болса, онда люминесценцияның оң бағытын анықтайтын ұзынтолқынды жұтылу осцилляторының бағдары оған перпендикуляр бағыт болып табылатынын білдіреді. Сонымен қатар, егер люминесценцияның поляризация дәрежесінің мәні оның шектік мәндеріне — $1/2$ немесе $-1/3$ -ке жақын болса, молекула құрылымы мен оның поляризациялық спектрі арасындағы байланысты анықтау қиын болатынын атап өткен жөн.

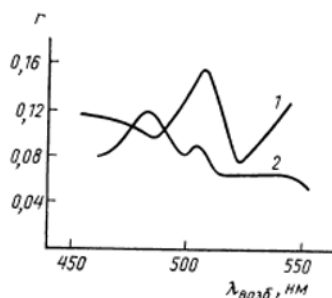
Поляризациялық спектрлерді қолданудың үшінші бағыты күрделі люминесценциялаушы заттардың химиялық құрамындағы өзгерістерді зерттеумен байланысты. П. П. Феофилов [3] люминесценциялаушы заттардың құрылымдық өзгерістері ерітіндінің қышқылдығын сипаттайтын рН шамасы өзгерген кезде поляризациялық спектрлерде күрт өзгерістер туғызатынын көрсетті. Спектрдің және ерітінді қышқылдығының өзгеруі порфириндер молекулаларының құрылымын зерттеу үшін пайдаланылды [19]. Бұл зерттеулер көп жағдайда поляризациялық спектрлердің жұтылу және люминесценция спектрлеріне қарағанда зерттелетін қосылыстың химиялық құрамындағы шағын өзгерістерге анағұрлым сезімтал болатынын көрсетті.

Поляризациялық спектрлер көпқұрауышты сәуле шығаруды зерттеу кезінде жасырын ауысуларды анықтау үшін де қолданылуы мүмкін. Люминесценция спектрінде де, жұтылудың жеке жолақтарында да поляризация дәрежесінің күрт өзгеруі құрылымы әртүрлі бірнеше сәуле шығарушы орталықтың болуын көрсетуі мүмкін. Оларға қоспалар, ассоциаттар, иондық және изомерлік пішіндер және т.б. жатады.

Көпқұрауышты сәуле шығарудың құрамын анықтау кезінде бірқұрауышты жүйелердің поляризациялық спектрлерін зерттегенде әртүрлі депполяризациялаушы факторлардың әсерін болдырмауға тырысатынын атап өткен жөн. Ал көпқұрауышты ерітінділерді зерттеген кезде, керісінше, депполяризация пайдаланылады, өйткені оның әсері әртүрлі сәуле шығару орталықтарына әртүрлі болады.

Мұндай тәсілге мысал ретінде спирттік ерітінділердегі және әртүрлі температуралардағы, сондай-ақ спирт пен CCl_4 қоспаларындағы родамин 6Ж-ның поляризацияланған люминесценциясын зерттеуді келтіруге болады [20]. Бұл ерітінділердің құрамында бірнеше бояғыш молекулаларынан тұратын және люминесценциялау қабілетіне ие кешендер — ассоциаттар болады. Осындай люминесценциялаушы жүйелерде электрондық қозу энергиясының донор молекулалары арасында берілу процестерінің салдарынан молекулалардың сәуле шығаруы депполяризацияланады. Бұл родамин 6Ж ассоциацияланған молекулаларының поляризациялық спектрлерін зерттеуге мүмкіндік берді.

51-суретте родамин 6Ж ассоциаттарының сәуле шығару анизотропиясының қоздырушы жарық толқынының ұзындығына тәуелділігі көрсетілген. 1-қисық $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ концентрациядағы және $T = -130^\circ \text{C}$ температурадағы спирттік ерітінді үшін, ал 2-қисық құрамында 97% CCl_4 бар ерітінді үшін $T = +20^\circ \text{C}$ температурада алынған. Поляризациялық спектрлерді тіркеу $\lambda_{\text{бәк}} = 620 \text{ nm}$ болғанда жүргізілді. Бұл өлшеулер күрделі ассоциаттардың негізгі жұтылу жолағын анықтауға мүмкіндік берді. Родамин 6Ж ассоциаттарының екіқұрауышты ерітіндідегі люминесценция спектрінің максимумы $\lambda = 480 \text{ nm}$ -ге, ал мұздатылған спирттік ерітіндіде $\lambda = 505 \text{ nm}$ -ге сәйкес келеді (51-сурет).



51-сурет. Родамин 6Ж ассоциаттарының сәуле шығару анизотропиясының қоздырушы жарық толқынының ұзындығына тәуелділігі: спирттік ерітінді үшін $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $T = -130^\circ \text{C}$ (1) және құрамында 97% CCl_4 бар ерітінді үшін $T = +20^\circ \text{C}$ (2).

Левшин—Перрен формуласы бойынша мұндай агрегаттардың сәуле шығару поляризациясының сипаттамалары негізінде олардың көлемін, содан кейін құрылымын анықтауға болады.