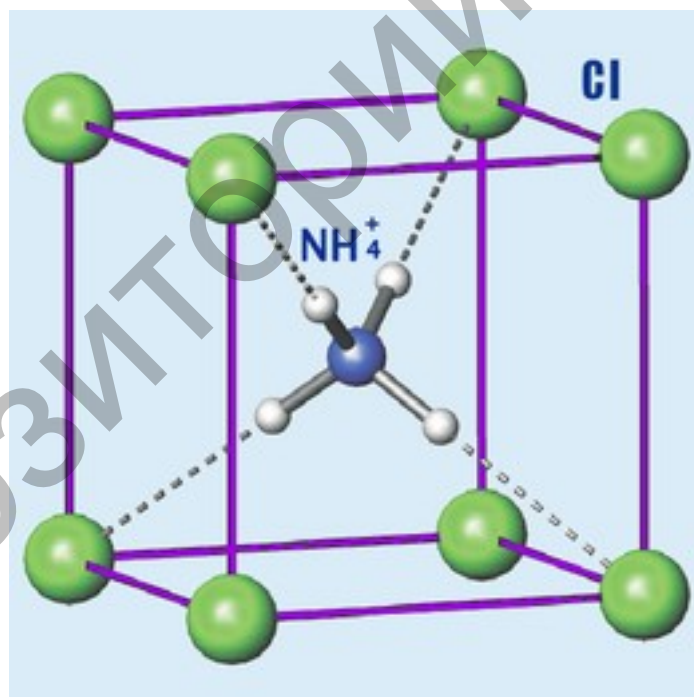


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

АКАДЕМИК Е.А. БӨКЕТОВ АТЫНДАҒЫ
ҚАРАҒАНДЫ МЕМЛЕКЕТТІК УНИВЕРСИТЕТІ

Көкетай Т.Ә.

Конденсирленген күйдегі заттардың оптикасы мен люминесценциясы



Қарағанды 2019

Көкетай Т.Ә.

**Конденсирленген күйдегі заттардың
оптикасы мен люминесценциясы**

Репозиторий Қарғу

Қарағанды 2019

УДК 536.37
ББК 22.3а73
К69

**Баспаға академик Е.А. Бөкетов атындағы
Қарағанды мемлекеттік университеті
Ғылыми кеңесі шешімімен ұсынылған.**

ISBN 978-9965-39-848-3

Бұл оқу құралында конденсирленген күйдегі (газ, молекула, кристал) денелерде байқалатын жарықтың оптикасы және люминесценция құбылыстары қарастырылады.

Қысқаша тарихи ескертулерден кейін, люминесценция құбылысының анықтамасы, оның түрлерге жіктелуі, негізгі сипаттамалары мен зерттеу құралдары және әдістері баяндалады.

Келесі тарауларда газдардың күрделі молекулаларды және кристалдардың оптикасы және люминесценция құбылыстарының пайдалы механизмдері және сипаттамалары түсіндіріледі.

Жауапты редактор – ф.-м.ғ.д., профессор Ақылбеков А.Т.

Рецензенттер: ф.-м.ғ.д., профессор Кутербеков К.А.

ф.-м.ғ.к., доцент Салькеева А.К.

ф.-м.ғ.к., профессор Аймұханов А.К.

Көкетай Т.Ә. Оқу құралы.
2019.-117б.

ISBN 978-9965-39-848-3

©Көкетай Т.Ә.2019

Мазмұны

| | |
|---|-----|
| <u>I тарау Кіріспе</u> | 4 |
| §1 Тарихи ескертулер | 4 |
| §2 Люминесценция тарихы туралы | 6 |
| <u>II тарау Люминесценцияның негізгі ұғымдары</u> | 6 |
| §1 Люминесценцияның анықтамасы | 8 |
| §2 Люминесценцияның түрлерге жіктелуі | 8 |
| §3 Люминесценцияланатын заттардың негізгі сипаттамалары | 11 |
| §4 Люминесценция құбылыстарын зерттеу әдістері мен аспаптары | 20 |
| <u>III тарау Газдардың жарық шығаруы</u> | 23 |
| §1 Сәулелену көздерінің негізгі ұғымдары | 23 |
| §2 Газдағы атомдардың резонансты люминесценциялары | 24 |
| §3 Газдардың электролюминесценциясы | 27 |
| §4 Екіатомды газдардың люминесценциясы | 30 |
| <u>IV тарау Күрделі молекулалардың жарық шығаруы</u> | 33 |
| §1 Күрделі молекулалардың негізгі қасиеттері | 33 |
| §2 Күрделі молекулалардың жұту және шығару спектрлері | 38 |
| §3 Кешенді молекулалардың қоздырылған күйінің ұзақтығы | 49 |
| §4 Шығым | 53 |
| §5 Антистоксті люминесценция | 69 |
| §6 Күрделі молекулалардың метастабильді люминесценциясы | 62 |
| §7 Күрделі молекулалардың сенсбилизацияланған люминесценциясы | 65 |
| <u>V тарау Люминесценцияланатын кристалдардың құрылысы және өсіруі</u> | 74 |
| §1 Қатты денелердің кристалдық торы мен қасиеттері | 74 |
| §2 Кристалдық тордың өзіндік ақаулары | 80 |
| §3 Кристалдың қоспалық ақаулары | 86 |
| §4 Кристал торының қарапайым қозулары | 90 |
| §4 Кристаллофосфорды дайындау | 93 |
| <u>VI тарау Люминофорлардың аумақтық сұлбесі</u> | 102 |
| §1 Адибаттық жуықтау | 102 |
| §2 Кристалдағы электрон энергиясының спектрі | 105 |
| §3 Идеал кристалдағы электрондардың қозғалысы | 109 |
| §4 Жергілікті (локальді) ақаулары бар кристалдар | 112 |
| §5 Жартылай өткізгіш кристалдардағы электрондардың статистикасы | 116 |

I тарау Кіріспе

§1 Тарихи ескертулер

Ғылыми пән ретінде люминесценция, өзінің мазмұны бойынша қатты дене физикасы, жартылай өткізгіш физикасы және т.б. танымал және кеңінен зерттелген пәндермен байланысып және олармен аралас болып табылады. Алайда, люминесценцияның мазмұны аталған пәндермен шектелмейді. Люминесценция саласында жұмыс істейтін ғылыми қызметкер жан жақты ғалым болуына мәжбүр, оны заттың әр түрлі жай-күйлерінде барлық қасиеттеріне қызығушылық танытуы тиіс. Заттың люминесценттік сәулеленуі бұл заттың күйі және оның құрылымы туралы айтатын сигналдар мен белгілер.

Люминесценттік сәулелену заттардың барлық күйлерінде анықталған. Іс жүзінде, газды шығаратын шамдар түрінде, мысалы, газдардың электролюминесценциясы кеңінен қолданылады, ол электр тоғының энергиясын жарық ағынын энергиясына айналдырудың ең тиімді әдістерінің бірі болып саналады. Органикалық заттардың түрлі ерітінділерінің флуоресценциясы - люминесценцияның тағы бір түрі – медицинада, биологияда, ауыл шаруашылығында және т. б. люминесцентті талдауда кеңінен қолданылады. Кристалды қатты денелер мен шыны тәрізді заттардың люминесценциясы атомдық энергетикаға арналған лазер мен дозиметриялық аспаптардан бастап, балаларға арналған ойыншықтарға және әйелдерге арналған зергерлік бұйымдарға дейін көптеген құралдарды жасау үшін қолданылады. Ақырында, материяның төртінші күйі – плазма, және мұнда люминесценция байқалады.

Электрлік токпен қозған плазма (газ шығаратын плазма) тұрақты артық температуралық тепе-теңдік күймен салыстырғанда, люминесценттік сәулелену түрінде энергия береді. Осы курста қатты денедегі люминесценция құбылысына ерекше көңіл бөлінген.

§2 Люминесценция тарихы туралы

Сұйықтықтардың люминесценциясы, атап айтқанда ағаш тұнбасының флуоресценциясы lignumnephriticum /фармацияда қолданылады/ 1570 жылы сипатталған. Бірақ сол кездегі ғалымдар /Бойл, Ньютон, Гук/ бұл құбылысты түсетін сәулелердің шашырауы немесе дисперсиясы деп санаған.

Кристалдық денелердің люминесценциясы алғаш рет итальяндық етікші Винченцо Касчиароломен сипатталған, ол өзінің алхимиялық тәжірибелері үшін қолайлы шикізатты іздеу кезінде барийсульфаттың табиғи қалдық жарық шығаруын және термолюминесценциясын анықтаған. Бұл шамамен 1600 жылы болды. Алайда, болашақта люминесценция құбылысын зерттеуді әрі қарай екі ғасыр бойы жүргізбеген, тек XIX ғасырда ғана ғалымдар осы құбылысты зерттеуге қайтадан кірісті.

Люминесценция теориясын құрудағы ең үлкен жетістіктер француз ғалымы Эдуард Беккерельге тиесілі. Ол люминесценттік сәулеленудің спектралды құрамын, көптеген заттардың қозу спектрлерін, сәулеленуден кейінгі жарықталу және температураның жарықталуға әсерін зерттеді. Стокс 1852 жылда

люминесценцияланушы заттар қозған кезде өзін-өзі жарқырайтын және шығарылатын жарық қозу жарығының спектрінде жоқ ұзындықтағы толқындардың болуы мүмкін екенін дәлелдеді.

Өткен ғасырдың соңында фотолюминесценциядан басқа люминесценцияның басқа да түрлері – катодлюминесценция /Крукс, Гольдштейн/ газдардың электрлюминесценциясы, радиолюминесценция, хемилюминесценция /В.Петров/, рентгенлюминесценция табылды. Кристалды люминесценцияланатын заттардың /люминофорлардың/ синтезін зерттеу бойынша үлкен жұмысты Ленард орындады. Люминесценция саласындағы зерттеулердің нәтижелері өткен ғасырдың бірінші ширегінің соңына дейін П. Ленард, О. Шмидт және П. Томашектің "Фосфоресценция және флуоресценция" екі томдық /анықтамалық/ кітабында баяндалған.

Қазіргі заманғы люминесценция ғылым саласы ретінде ХХ ғасырдың 30-шы жылдарында дами бастайды. Сол кезде әр түрлі елдерде ірі люминесценция мектептері құрылды. КСРО-да люминесценцияны зерттеу негізінен С.И. Вавиловтың басшылығымен дами бастады. Онымен бірге В.Л. Левшин, В.А. Антонов-Романовский жұмыс істейді. Кристалды люминесценцияланатын заттар теориясының негіздерін Д.И. Блохинцев дамытады.

Голландияда Класенс, Германияда Роль және Шен цинк сульфид түріндегілюминофорларды зерттеу бойынша өзінің іргелі зерттеулерін жариялайды.

1921 жылы Лосев кремний карбидінде, ал 1936 жылы Дессо – цинк сульфидінде электрлюминесценцияны анықтады.

Электрлюминесценцияны зерттеу және оның қолдану мүмкіндіктері Электрлюминесценцияны және оны қолдану мүмкіндіктерін зерттеу елуінші жылдардан бастап, АҚШ-та бірнеше ірі корпорацияларда, сондай-ақ Франция мен КСРО-да қарқынды дамып келеді. Сілтілі-галоидты кристалдарда /Зейц, Вильямс, Клемент, Феофилов, Лушик/ жарылу орталықтарын зерттеу кезінде өте қызықты нәтижелер алынды. Молекулалық қосылыстардың люминесценциясын зерттеу саласында да жұмыс сәтті жүріп жатыр. Осы салада өткен ғасырдың бірінші жартысында қол жеткізілген негізгі нәтижелер Прингсгейннің «Флуоресценция және фосфоресценция» және В.Л. Левшиннің «Сұйық және қатты заттардың Фотолюминесценциясы» кітаптарында жазылған. Люминесценциядағы соңғы жаңа және ірі жаңалықтары лазерлік техника саласына Люминесценциядағы соңғы жаңа және ірі жаңалықтар лазерлік техника аймағына /жарық күшейткіштері және рубин кристалындағы люминесценттік құбылыстарды қолданатын генераторлар, кейбір жартылай өткізгіштер үшін рг-өткелде когерентті шығару жатады/. Бұл құбылыстардың бірнеше жыл бұрын ғана анықталғанына қарамастан, қазіргі уақытта бұл проблемамен түрлі елдердегі ірі ғылыми ұжымдар айналысады.

II тарау
Люминесценцияның негізгі ұғымдары
§1 Люминесценцияның анықтамасы

Заттың сәулеленуінің келесі түрлері белгілі: температуралық сәулелену, люминесценция, Черенковтың сәулеленуі, жарықтың шашырауы. Сәулелегіштердің оқшауланған жүйесін /осцилляторларды/ қарау кезінде сәулеленудің барлық басқа түрлерінен температуралық сәулеленуді оның тепе-тең болып табылатындығы белгісі бойынша бөлуге болады. Мұндай жүйенің эмиссиялық және абсорбциялық қабілеті $E_{\nu,T}$ және $A_{\nu,T}$ Кирхгоф заңына бағынады

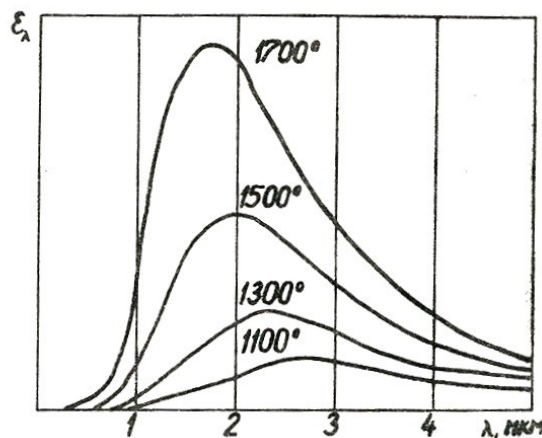
$$\frac{E_{\nu,T}}{A_{\nu,T}} = \varepsilon_{\nu,T} \quad (2.1)$$

$E_{\nu,T}$ мәні материалға тәуелді емес және мүлдем қара дененің эмиссиялық қабілетінетен, өйткені абсолюттік қара денеде $A_{\nu,T}=1$. Абсолютті қара дененің эмиссиялық қабілеті Планк формуласымен сипатталады (сурет. 1)

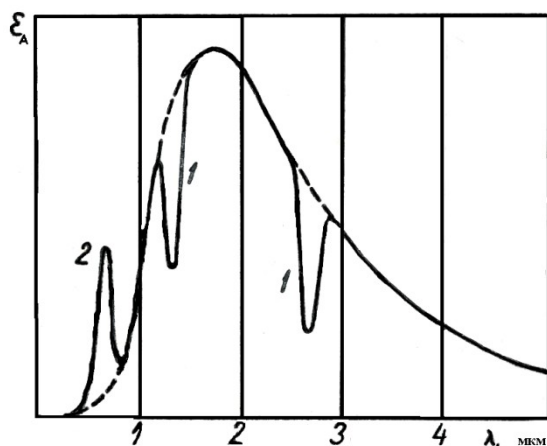
$$\varepsilon_{\nu,T} = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{2\nu}{e^{\frac{2\nu}{kT}} - 1} \quad (2.2)$$

Егер осындай жүйенің термодинамикалық тепе-теңдігі қандай да бір сыртқы фактормен бұзылса /бұл процесті әрі қарай қозу деп атайтын боламыз/, онда эмиссиялық қабілет Планк формуласына қарағанда күрделі формуламен сипатталады. 2-ші суретте дене сәулеленуінің термодинамикалық тепе-теңдік жағдайынан кейбір мүмкін болатын ауытқулар көрсетілген. Жылу тепе-теңдігінің энергиясымен салыстырғанда артық энергия люминесценция жағдайында люминесценцияланатын денемен сәулелену түрінде беріледі.

Видеман люминесценцияны жылулық сәулеленуден артық шығатын сәуле ретінде болатынын анықтады.



1-сурет Термодинамикалық тепе-теңдік сәулеленуі



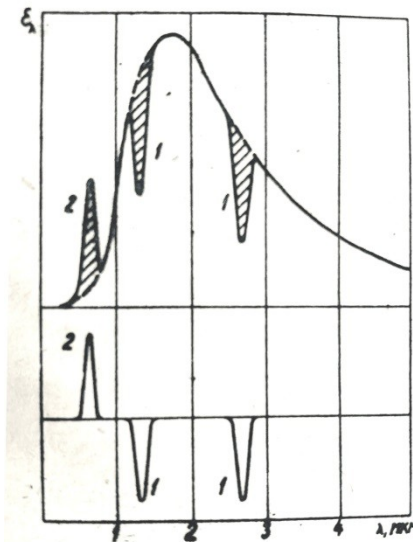
2-сурет Термодинамикалық теңсіздіктің шығару спектрі.
1/ Теріс шығаратын спектр аймағы. 2/ Оң шығаратын спектр аймағы

Дегенмен, бұл анықтама люминесценцияны Черенковтың сәулеленуінен, шашыраған жарықпен және шағылту жарықпен ерекшелендіруге мүмкіндік бермейді. Сонымен қатар, люминесценцияның белгілі бір ұзақтығы бар тәуелсіз жарықталу екенін есте ұстауымыз керек. С.И. Вавилов люминесценцияның келесі анықтамасын берді:

Люминесценция – жарықтың тербеліс кезеңінен асатын соңғы ұзақтығы болған жағдайда, дененің артық температуралық сәуле шығаруы деп табылады.

Люминесценцияның ұзақтығы әдетте 10^{-10} секундтан 10^6 секундқа дейін өзгереді. Люминесценцияның осы анықтамасын пайдалана отырып, Вавилов және оның оқушысы Черенков люминесцентті сәулеленуден жарық шығарудың Черенковтың сәулеленуі /1933/ деп жана түрін белгіледі – ол осы ортада жарықтың таралу жылдамдығына қарағанда үлкен жылдамдығы бар электрондардың зат арқылы өту кезінде пайда болады.

Әдетте, люминесценция тепе-теңдік сәулеленудің оң артық ағынын білдіреді /2-ші сурет 2-ші аудан/. Бірақ 2-ші суретте 1 ауданда көрсетілген жағдай да мүмкін. Егер бұл аймақтағы шығарылу жарықтық тербеліс кезеңінен асатын ұзақтыққа ие болса, онда жарықтың мұндай түрін теріс люминесценция деп атаған жөн. Егер сәулелену қабылдағышы /Тіркеуші аспап/ және сәулелену жүйе бірдей температураға ие болса, онда теріс люминесценция жағдайында құрал теріс көрсеткіштерді береді. Бұл қабылдағыштың өзі шығаратын кванттар саны люминесценцияланушы зат жағынан қабылдағышқа түсетін кванттар санынан көп екенін білдіреді.



3-сурет Люминесценцияның теріс және оң спектрі

Люминесценцияның жоғарыда айтылған анықтамасы іс жүзінде қолданылуы мүмкін екендігіне қарамастан, бүгінгі таңда бірқатар сын-ескертпелер жасалуда. Мысалы, жалпы жағдайда шығарудың толық ағынын тепе-теңдік және тепе-тең емес бөлікке бөлу мүмкін емес. Мұндай мәселені сызықтық оптика жағдайында ғана шешуге рұқсат етіледі. Сонымен қатар, жарықталу ұзақтығы әрдайым жұмыс істемейді. Мысалы, газдың тығыздығы төмен болған кезде олардың резонанстық сәулеленуді ұзақтығына қарай люминесценция ретінде жіктелуі мүмкін. Бірақ жарқырайтын будың (натрий буы) тығыздығын жоғарылату арқылы резонанстық сәулелену айналықшағылуға айналады.

Сондай-ақ теріс жұту коэффициенті бар жарықталу жүйелерді қарастырған кезде қиындықтар пайда болады. Мұндай жүйелерге кванттық генераторлар жатады

Әртүрлі типті екінші жарықталуды жіктеу үшін қажетті ең қатаң критерийлер кванттық электродинамикада ғана берілуі мүмкін. Бұл сұрақтар Б.И. Степанов пен В.П. Грибковскийдің "Введение в теорию люминесценции" кітабында толығырақ баяндалады.

§2 Люминесценцияның түрлерге жіктелуі

Газдарды, сұйықтықтарды және қатты денелерді люминесценттік сәулегеушірай алады. Жарықталу қоршаған ортаға люминесценцияланушы жүйенің жылу тепе-теңдігін бұзу нәтижесінде пайда болады. Бұл люминесценттік жүйенің /мұнда және одан әрі біз оң люминесценция туралы айтамыз/ энергиясын арттыру арқылы қозу үрдісінде жасалады. Люминесценцияны әр түрлі жолдармен қоздыруға болады. Қозуды тоқтатқаннан кейін қалдық жарылу байқалады - люминесценциялау жүйесі үлкен немесе аз уақыт аралығында осы жүйеге тән люминесценция жарығын шығарады. Люминесценциямен байланысты барлық тәжірибелік деректер белгілі бір қатаң

зандылықтармен жарықталу механизміне тән немесе басқа да люминесценцияланушы жүйелермен түсіндіріледі.

Жоғарыда айтылғандарды негізге ала отырып, келесі ерекшеліктерді ескере ала отырып, люминесценцияны жіктеуге болады: 1/ жарқырайтын жүйелердің ерекшеліктері, 2/ қозу тәсілі, 2/ кейінгі жарықтандырудың ұзақтығы және 4/ сәулеленудің механизмі.

Бұл жіктеу принциптерін толығырақ қарастырсақ.

1./ Жарқырайтын жүйелердің ерекшеліктері бойынша жіктелуі. Жіктеудің осы қағидағарына сәйкес люминесценцияның келесі түрлерін атап өтуге болады:

1. Оқшауланған атомдардың люминесценциясы. Газдың жарқырауы ішінен ағып жатқан ток пен газдың резонанстық эмиссиясы арқылы сәулеленген газдар люминесценцияның бұл түріне жатады. Люминесценцияның бұл түрі қозған энергияның жұтылуы мен сәулеленуі бір атомда немесе молекулада пайда болатындығымен сипатталады. Люминесценцияланатын атомның айналасымен өзара әрекеттесуі аз.

2. Күрделі молекулалардың люминесценциясы. Бұл жағдайда жұтылу және сәулелену сол молекулада /атомда, ионда/ жүреді, бірақ бұл жағдайда молекуланың ортамен күшті өзара әрекеттесуі жүзеге асырылады. Бұл жарықтың түрі органикалық молекулалардың ерітінділеріне, сондай-ақ көптеген шыны тәрізді люминесценциялық заттарға тән.

3. Кристалдардың люминесценциясы. Қозу энергиясы кристалды тормен немесе ерекше атомдармен жұтылады, / иондармен/, атомдарда немесе иондарда жарықтың түсуі электрондық өту кезінде орын алады. Соңғылары жарық орталықтары деп аталады, кристалдардың люминесценциясы жағдайында қозу энергиясы көшіп сіңіру орнынан шығатын жерге және люминест процесінде барлық кристалл тұтастай қатысады. Мұндай кристалды люминесцирлеуші заттарды Кристаллдыфосфор немесе жай фосфор деп атайды. Қараңғылық, өткізгіштігімен салыстырғанда Бір уақытта люминесцентті фосфор пайда болады немесе ұлғаяды.

2. / Қозу тәсілі бойынша жіктеу. Практикада жіктеудің бұл тәсілі ең кең қолдануға ие,

1. Фотолюминесценция. Қозу ультра күлгін / УК / немесе көрінетін сәулемен жүзеге асырылады, жиі жарық көздері түрлі сынап шамдарын қолданады УТС-1, УДС-2, УФС-3 сүзгілерімен, лампа спектрінен бөлінетін толқын ұзындығы облысы 240 нм-дан 400 нм-ге дейін.

2. Рентгенолюминесценция. Қозу рентген сәулелерімен жүргізіледі. Люминесценцияның бұл түрі бірінші болып тәжірибесі жүзінде рентгендік экран түрінде рентген диагностикасында қолданылды.

3. Катодолюминесценция. Жарық люминесцирлеуші материалды электрондармен сәулелендіру кезінде пайда болады, олар электр өрісінде қажетті энергияға дейін алдын ала жылдамдатады /100 - 10000 эв/.

4. Радиолюминесценция. Қоздыру радиоактивті сәулеленумен жүзеге асырылады, α -, β -, γ -сәулелер, протондар, нейтрондар, /жеңіл атом ядросы/.

Люминесценция жеке түрінде пайда болады, белгіленген сәтке сәйкес зат арқылы өтеді. Мұндай жарқылдар сцинтилляция деп аталады.

5. Электролюминесценция. Бұл жарықтың түрі ішкі катодолюминесценция деп аталады. Өріс әсерінен берілген еркін электрондар заттың қозу мүмкіндігі пайда болу үшін жеткілікті мөлшерде энергияға ие болады - электрондар мен тесіктер олар ұсыным жасай алатын аймаққа тасымалданады немесе заттың кейбір атомдарын тікелей өріспен тікелей иондандыру жүзеге асырылады.

6. Хемилюминесценция. Сәулелену осы ортада химиялық реакциялар кезінде ең люминесцирлеуші затта босатылатын энергия есебінен пайда болады. Мысалы, фосфордың тотығуы кезінде босатылған энергия люминесцентті сәулеге айналады.

7. Биолюминесценция. Бұл тірі организмдердегі хемилюминесценция.

8. Триболлюминесценция. Қозу заттың тітіркенуі кезінде пайда болады.

3./ Сәулеленудің ұзақтығы бойынша жіктеу. Жіктеу сәулеленуден кейінгі ұзақтық белгісі бойынша сификация болып табылады. Тарихи бірінші, бірақ бұл өте дәл емес және ғылым емес

1. Флуоресценция - бұл қозуды тоқтатқаннан кейін дереу жоғалатын сәулелену.

2. Фосфоресценция-бұл қозуды тоқтатқаннан кейін ұзақ уақыт бойы жарқыраған шамнан кейін болатын люминесценция.

4./ Сәулелену механизмі бойынша жіктеу. Жіктеудің бұл жолы ғылыми мағынада ең қатаң болып табылды. Алғаш рет мұндай жіктеуді С. И. Вавилов ұсынды. С. И. Вавилов бойынша жарылу механизмі бойынша жіктеу келесідей:

1. Тосын люминесценция. Бұл атоммен қозғалған люминесцентті сәулелену, ион немесе молекула негізгі жағдайға өздігінен қайтарылады, жарық квантының шығаруымен бірге жүретін мұндай өту сыртқы жағдайларға байланысты емес

2. Метастабильді немесе триплетті люминесценция. Бұл жағдайда электрон жарылу орталығын қозғағаннан кейін метастабильді деңгейде көрсетіледі. көшу осы жай-күйі үшін негізгі жағдайы тыйым салынған. люминасценция пайда болу үшін Электрон алдымен метастабильдік күйден шығару керек, бұл кристалдың жылу энергиясымен жүзеге асырылады. Егер кристалдың температурасы төмен болса, онда электрон метастабильді жағдайда ұзақ уақыт бойы болуы мүмкін.

3. Рекомбинациялық сәулелену. бұл люминесценция түрі, онда қозу процесінде еркін электронмен сәулелену орталығының иондалуы болады. Рекомбинациялық сәулелену олар арқылы электр тогынан өткен кезде газдарда және кристаллофосфорларда байқалады.

Осы жіктеме бойынша люминесценцияның екі бірінші түрі орталық шырақтан болып табылады.

Мономолекулярлы және бимолекулярлы люминесценция ұғымдарына тоқталайық. Мономолекулалық люминесценция. Қоздырғыш кванттың жұтылуы орын алатын сол жарық орталығында жарық квантының шығуы болатын сәулелену. Егер қозу процесінде жарылу орталығы ионданса, онда рекомбинация процесінде ион тек өзінің үзілген электронымен қосылады.

n - моменттегі қозған жарық беру орталықтарының саны t , n_0 - сол уақытта $t = 0$, p - электронды негізгі деңгейге қайтару ықтималдығы. содан кейін қозуды тоқтатқаннан кейін қозу орталықтарының санын азайту жылдамдығы

$$\frac{dn}{dt} = -\rho n. \quad (2.3)$$

Қайдан келеді:

$$n = n_0 e^{-pt} \quad (2.4)$$

Егер біз қозғалған күйден бос емес күйге әрбір ауысу жарық квантының ұшуымен қатар жүреді деп болжайтын болсақ, онда сәулеленуден кейінгі сатыда жарықтың қарқындылығы формуламен сипатталады:

$$I = \frac{-dn}{dt} = I_0 e^{-pt} \quad (2.5)$$

Шама I_0 - бастапқы жарық қарқындылығы ρ)

Бимолекулярлы люминесценция кез келген иондалған емдеу орталықтарының, емдеу орталығының іс-қимыл саласына түскен кез келген еркін электрондармен кеңес бере алатын жарқылы бар. Атом жағдайында иондалған сәулелену орталықтарының санын азайту жылдамдығы / олардың жалпы саны еркін электрондардың жалпы санына тең / теңдеумен сипатталады:

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2 \quad (2.6)$$

Иондалған сәулелендіру орталықтарының саны заң бойынша азаяды:

$$n = \frac{n_0}{1 + pn_0 \lambda} \quad (2.7)$$

ал сәулеленуден кейінгі жарық келесі формуламен сипатталады:

$$I = \frac{I_0}{(1 + pn_0 \lambda^2)} \quad (2.8)$$

Мұнда $I_0 = pn_0^2$

§3 Люминесценцияланатын заттардың негізгі сипаттамалары

Люминесцирлеуші дененің аса маңызды сипаттамалары сіңіру, шығару, қозу және поляризация спектрлері, жарықтық, қарқындылық, поляризация дәрежесі, жарылу шығуы және кейінгі жарылу ұзақтығы болып табылады.

1. Жұтылу. Затта жарықтың жұтылуы Бугер-Ламберт Заңымен сипатталады

$$\phi(\nu) = \phi_0(\nu) e^{-\kappa(\nu)l} \quad (2.9)$$

Мұнда $\phi_0(\nu)$ - жұтылғанға дейінгі ν жиілікпен тегіс жарық толқынының қарқындылығы, $\phi(\nu)$ - ол заттың l қалың қабатынан өткеннен кейін жарық қарқындылығы. Шама $\kappa(\nu)$ жарықтың жұтылу коэффициенті деп аталады.

Сұйылтылған ерітінділер үшін Бугер-Ламберт заңы бар келесі түрі /бер Заңы/:

$$\phi(\nu) = \phi_0(\nu) e^{-\kappa(\nu)Cl} \quad (2.10)$$

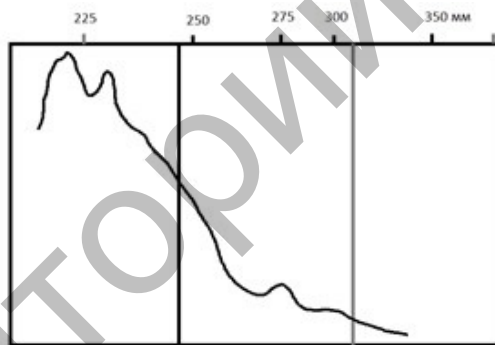
мұнда C - ерітілген заттың концентрациясы.
2.9 /және/ 2.10 /формулаларынан біз аламыз:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{l} \ln \frac{\phi_0(\nu)}{\phi(\nu)} \\ \frac{1}{lC} \ln \frac{\phi_0(\nu)}{\phi(\nu)} \end{array} \right. \quad (2.11)$$

Практикада оптикалық шамалар түсінігін жиі пайдаланады

$$D(\nu) = \ln \frac{\phi_0(\nu)}{\phi(\nu)} = \kappa(\nu)l \quad (2.12)$$

Заттың жұтылу спектрі коэффициенті жиынтығы деп аталады $\kappa(\nu)$ немесе $\kappa(\lambda)$ жұтылу диенттерінің заттың қатынасы бойынша қабілеті оптикалық диалдың сәулелеріне воны жиілік/толқын ұзындығы/. сур. 4мысал ретінде спектрі жұтылу люми NaCl - Sn нофоры. Сіңіру спектрі кристалдар үшін оңай өлшеу,



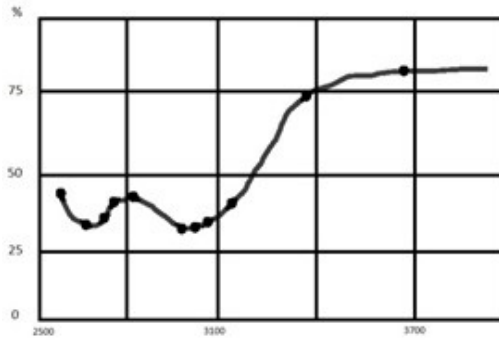
4-сурет NaCl-Sn жұтылу спектрі

және газдардың ұнтақты ласинофорлар жағдайында кәдімгі бірақ көрсету коэффициентінің спектрлік барысы өзгереді.

$$R(\nu) = \frac{\phi'(\nu)}{\phi_e(\nu)} \quad (2.13)$$

мұнда $\phi_e(\nu)$ - ν ұнтаққа түсетін жарық ағыны, $\phi'(\nu)$ - ν одан шыалыған жарық ағыны. $R(\nu)$ білсек, $\kappa(\nu)$ есептеуге болады:

$$\kappa(\nu) \approx \frac{[1 - R(\nu)]^2}{2R(\nu)} \quad (2.14)$$



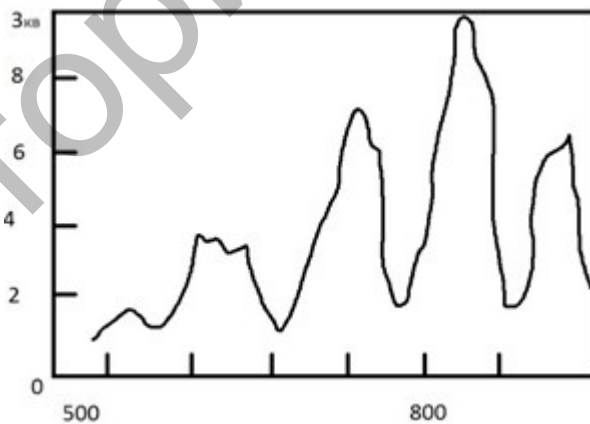
5-сурет $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{C}_6$ шағылу спектрі

2. Сәулелену спектрі. Сәулелену спектрі деп сәулеленген заттың энергиясы бойынша / немесе жиіліктер бойынша / немесе толқын ұзындығы бойынша / кванттардың саны немесе $J(\nu)$, $J(\lambda)$ не $J(E)$ сәулелену кванттарының энергия шамасы бойынша тарату функциясын айтады.

Газдардың сәулелену спектрі жіңішке жоақтарда тұрады, ал сұйықтар мен қатты заттардың сәулелену спектрі көбінесе 100-200nm болатын жуан жолақтардан тұрады.

Интенсивтілік тәжірбиесінде жиі салыстырмалы бірліктерде өлшейді.

Бір сұрыпты сәулелену центрлерінің люминесценция спектрлері гаусстікке жақын формалда болады. Көптеген жарықтандыру орталықтарының бір мезгілде болуы люминесценция спектрін едәуір қиындатады.



6-сурет. 20°C температурасындағы кристалдық азот қышқылды уранилдің люминесценция спектрі

3. Люминесценцияның жарықтығы деп жарық күшінің осы бағытқа перпендикуляр жазықтыққа жарқыраған беттің проекциясының ауданының қатынасына тең берілген бағыттағы жарықтың беттік тығыздығын атайды:

$$B_\varphi = \frac{dI}{dS \cos \varphi} = \frac{d^2 \phi_\lambda}{dS d\Omega \cos \varphi} \quad (2.15)$$

мұнда dI - dS элементіне нормалімен φ бұрышты құрайтын бағытта жарқырайтын беттегі dS элементінің жарық күші, $d^2 \phi_\lambda$ - λ осы бағыттағы $d\Omega$

денелік бұрыштағы dS элементінен сәулеленетін жарық ағыны. Жарықтылық нитте және стильбінде өлшенеді (Нит= бір квадрат метрдегі шам, 1 стильб=10⁴ нит.)

4. Люминесценцияның қарқындылығы люминесценттік дененің беттік бірлігінен уақыт бірлігіне люминесцентті сәулелену ағыны болып табылады:

$$J = \frac{\int_0^{\infty} j(\nu) d\nu}{SL} \quad (2.16)$$

Қарқындылық кейде люминесценттік дененің бетіндегі бірлігінен уақыт бірлігіндегі люминесценция кванттар жиынтық саны ретінде өлшенеді.

5. Шығыс энергетикалық және кванттық шығыс түсінігі қолданылады. Энергетикалық шығыс люминесценцияның толық ағыны энергиясының люминофорда жұтылған қоздырғыш энергия санына қатынасы ретінде анықталады:

$$\eta = \frac{\phi_l}{\phi_e - \phi} = \frac{\int_0^{4\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} J(\nu, \Omega, t) d\Omega d\nu dt}{\phi_n} \quad (2.17)$$

Мұнда $J(\nu, \Omega, t)$ – люминесценция қарқындылығы, $\phi_e - \phi = \phi_n$ – люминофорда жұтылған қоздырғыш энергия.

Кванттық шығыс түсінігі тек оптикалық қозу жағдайында ғана қолданылады. Кванттық шығыс деп люминесценцияның шығарылған кванттардың толық санының қоздырғыш сәулеленудің жұтылған кванттар санына қатынасын айтамыз.

$$\eta_k = \frac{N_l}{N_n} \quad (2.18)$$

Мұнда N_l – люминесценция кванттар саны, N_n – люминофорда жұтылған қоздырғыш жарық кванттарының саны

Люминесценция кванттарының энергиясының орташа шамасын

$L\vec{\nu}_l = \frac{L}{N_l} \sum_4^{N_l} \nu_{l,i}$ деп, ал жұтылған энергия кванттарының орташа энергиясын

$L\vec{\nu}_n = \frac{L}{N_n} \sum_4^{N_n} \nu_{n,i}$ деп белгілейік.

Онда

$$\eta_s = \frac{L\vec{\nu}_l N_l}{L\vec{\nu}_n N_n} = \frac{\vec{\nu}_l}{\vec{\nu}_n} = \eta_k \quad (2.19)$$

Практикада жиі люминесценция қарқындылығы да, салыстырмалы шамалардағы жұтылған энергия тығыздығы да өлшенеді. Бұл жағдайда шығыс та салыстырмалы бірліктерде алынады.

Ломмель ережесіне байланысты $\vec{\nu}_l \leq \vec{\nu}_n$, сондықтан $\eta_k \geq \eta_s$. Тек резонанстық флуоресценция жағдайында ғана $\eta_k = \eta_s$ болады.

Көптеген шығыс өлшемдері әрдайым $\eta_k < 1$ тең екенін көрсетті. Егер тордың термиялық тербелістерімен өзара әрекеттесуін елемейтін болсақ, онда $\eta_k \leq 1$ теңсіздікті қанағаттандыру керек екенін дәлелдей аламыз. Қозуды монохроматикалық сәулелендіру арқылы жүргіземіз, нәтижесінде люминесценция монохроматикалық болып табылады. Монохроматикалық сәулеленудің энтропиясы нөлге тең болғандықтан, люминесценттік жүйенің энтропиясын өлшеу тек люминофор энтропиясының сәулеленуіне ғана байланысты болады.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\phi_n - \phi_l}{T}$$

$dS \geq 0$ болғандықтан $\phi_n \geq \phi_l$ екендігі түсінікті және бұдан келесі теңдік шығады:

$$\eta_s = \frac{\phi_l}{\phi_n} \leq 1 \quad (2.20)$$

Алайда, эксперименттік деректер термиялық торлы тербелістердің әсері маңызды екенін және оны елемеу мүмкін еместігін көрсетеді.

6. Люминесценцияның қозу спектрі. J - люминесценцияның қарқындылығы және $\phi_s(\nu)$ - люминофорға түскен қоздырғыш жарық ағынының жиілігін өлшеу кезіндегі тұрақтысы бар люминесценция қоздырғыш спектрінің функциясы $B(\nu) = \frac{J}{\phi_s(\nu)}$

Әр түрлі жиіліктерде қозу энергиясы немесе қоздырғыш жарық кванттарының саны тұрақты болуы мүмкін. Соңғы жағдайда қозу спектрінің функциясы келесі болып табылады:

$$B(\nu) = \frac{1}{k L \nu} \int_0^{\infty} J(\nu) d\nu \quad (2.21)$$

Мұндак $-i$ тұрақты.

Егер люминесценция қарқындылығының люминофордағы жұтылған жарықтың тығыздығына тәуелділігін зерттесе, жұтылған энергия ағыны оның жиілігіне тәуелді емес жағдайда, онда шығудың спектралдық тәуелділігі алынады.

$$\eta(\nu) = \frac{\phi_l}{\phi_n(\nu)} = \frac{\phi_l}{\phi_e(\nu) - \phi(\nu)}$$

Мұнда $\phi_e(\nu) - i$ люминофорға түсетін қоздырғыш жарық, ал $\phi(\nu) - i$ люминофор арқылы өткен онда жұтылмаған қоздырғыш жарық ағыны. Бұл формуланы басқа түрде жазайық:

$$\eta(\nu) = \frac{\phi_l}{\phi_e(\nu) \left[1 - \frac{\phi(\nu)}{\phi_e(\nu)} \right]}$$

Бұдан $(\phi_e(\nu) = i$ тұрақты жағдайында)

$$B(\nu) = \eta(\nu) \left[1 - \frac{\phi(\nu)}{\phi_e(\nu)} \right] \quad (2.22)$$

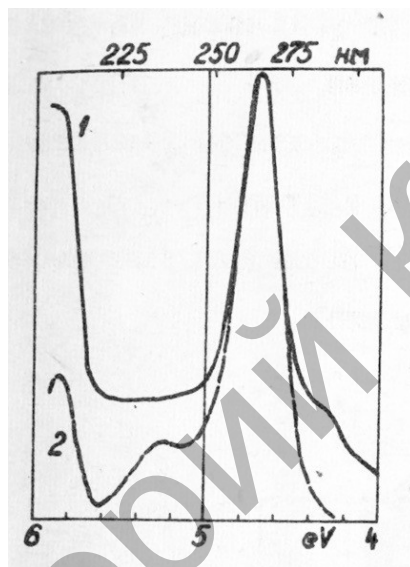
Егер $\frac{\phi(\nu)}{\phi_e(\nu)} \leq 1$ болса, онда жұтылу күштірек, сонда

$$B(\nu) = \eta(\nu) \quad (2.23)$$

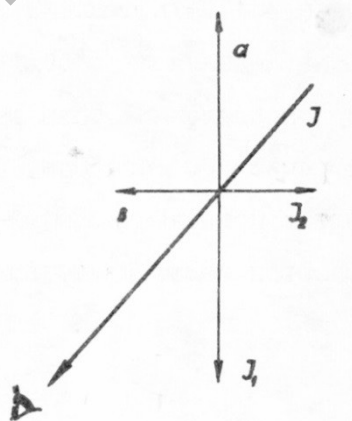
Егер де $\frac{\phi(\nu)}{\phi_e(\nu)} \approx 1$ болса, онда $\exp[-D(\nu)] \approx 1 - D(\nu)$ деп жазуға болады. Осылайша, әлсіз жұтылу жағдайында

$$B(\nu) = \eta(\nu)[1 - 1 + D(\nu)] = \eta(\nu)D(\nu) \quad (2.24)$$

7. Люминесценция поляризациясы. Газдардың, сұйықтардың және кристалдардың люминесценциясы.



7-сурет Қозу және жұтылу спектрі /2/ KBr-Cu



8-сурет Жартылай поляризацияланған люминесценция

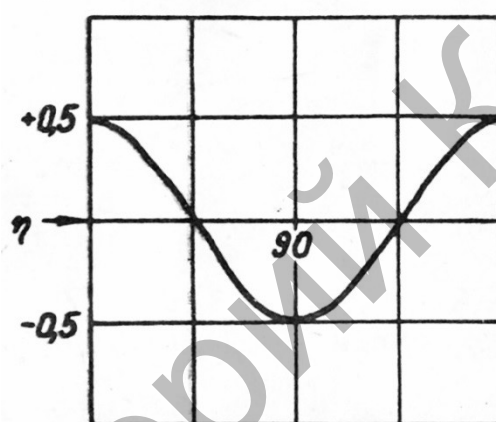
Альфа α - анализатордың орналасқан жері болсын, ол арқылы ең жоғары жарық ағыны / J_1 бізге үлкен жарық векторының тербелісі. Мұндай жағдайда ең аз жарық ағыны /Жарық векторының ең аз ауытқулары бар ағындар J_2 / анализатор бастапқы орналасудан 90° бұрылған жағдайда өтеді.

Поляризация дәрежесі люминесценцияның жарық ағынын өзгертетін, поляризацияланған жарық ағындарына перпендикуляр өзара ең көп айырмашылықтың люминесценцияның толық ағынының шамасына қатынасы бар:

$$P = \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2} \quad (2.25)$$

Люминесценцияның поляризациясы поляризацияланған, сондай-ақ қоздыру жарығымен қозғалғанда пайда болуы мүмкін.

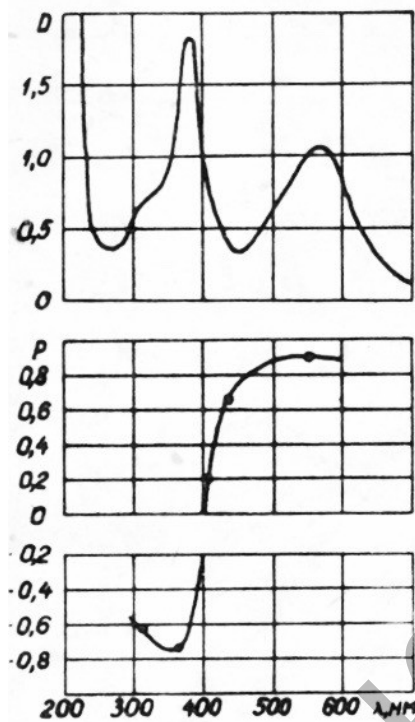
Поляризация дәрежесінің бақылау бағыты мен қоздыру сәулелері арасындағы бұрышқа немесе кристалдың белгілі бір осі мен электр векторының тербеліс бағыты арасындағы бұрышқа тәуелділігі лполяризациялық диаграммалар деп аталады. Соңғы тәуелділік азимуталды тәуелділік деп аталады.



9-сурет Поляризациялық диаграмма. Поляризация дәрежесінің тәуелділігі. Бұрышы $\lambda = 0$. Диполь-диполь өтімділігі. Жұтатын және сәулешығаратын осциляторлардың осьтері паралельді

Сонымен қатар, поляризация дәрежесі қоздырғыш жарық толқынының ұзындығына байланысты болуы мүмкін. $P(\nu)$ функциясы поляризациялық спектр деп аталады.

Поляризацияның сәулеленуі, әсіресе поляризация диаграммалары элементар сәуле шығарғыштардың табиғатын және сәулелендіру орталықтарының құрылысын орнатуға мүмкіндік береді.



10-сурет CaF_2 бояу орталықтарының сіңіру спектрі және оның поляризациялық спектрі

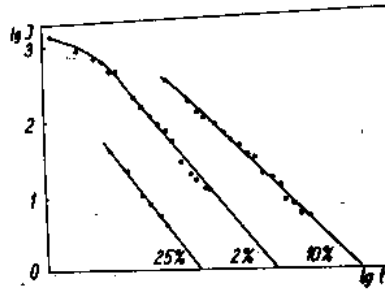
8. Жарықтың ұзақтығы. Сәулеленуден кейінгі сәулеленудің ұзақтығы тек мономолекулярлы жарық болған жағдайда ғана дәл анықталған.

Бұл жағдайда

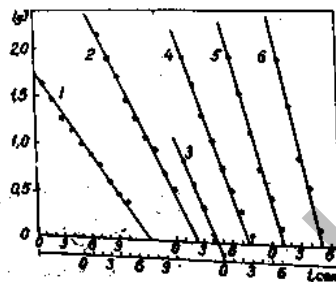
$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} ntdt}{\int_0^{\infty} ndt} = \frac{1}{p}, \quad (2.26)$$

τ – сәулелену орталығының қозған жағдайының орташа ұзақтығы. Бұл шаманың мономолекулалық жарылу қарқындылығының ұзақтығы деп атауға болады. Уақыт үшін τ жарық сәулесі “e” рет азаяды. Мономолекулалық жарық қарқындылығының тәуелділігі уақытпен жартылай арифметикалық координаттарда тура сипатталады. Бұл көлбеу тікелей пропорционал р.

Сәулеленудің бимолекулярлық процесі жағдайында сәулеленуден кейінгі сәулеленудің ұзақтығы шартты түрде анықталады. Мысалы, қарқындылық “e” рет немесе 10 есе азаятын уақытты кейінгі сәулеленудің ұзақтығы деп санауға болады. Бимолекулалық сипатты сәулеленуден кейінгі жарылу логарифмдік координаттарда тікелей сипатталады. Бұл түзу қисық формула түріндегі көрсеткіш функциясының дәрежесіне пропорционалды. /2.8/.



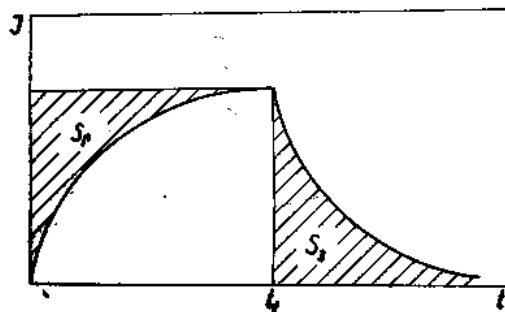
11-сур1 - бензол, 2 - бензой, 3 - корчиная,
4 - галл, 5 - салицил, 6 - фтал қышқылы.



12-сурет Бимолекулалық люминесценцияның өшу Заңы $Zn CdS$.
Қисық сандар-мазмұны CdS .

9. Жарық сомасы. Қоздырғыш жарықты қосқаннан кейін люминесценцияның қарқындылығы өзінің ең жоғары тепе-тең мәніне дейін тез емес, белгілі бір уақыт аралығында өседі. Осы уақыт ішінде люминофордағы энергияның белгілі бір мөлшерінің қоры болады, ол сәулеленуден кейінгі кезде қозуды тоқтатқаннан кейін люминофордың жарық сәулеленуі түрінде босатылады. Бұл энергия люминофордың жарық сомасы деп аталады. Жарықтың сомасын өршу S_p мен жарықтың өшу S_3 сомасынан ажыратады.

$$S_p = \int_0^{\infty} [\phi_n(\infty) - \phi_n(t)] dt, \quad (2.27)$$



13-сурет Өршу мен өшу люминесценциясы

ϕ_n^{∞} - люминесценцияның толық ағынының тепе-тең мәні бар.

$$S_3 = \int_{t_1}^{\infty} \phi_n(t) dt, \quad (2.28)$$

t_1 - қозуды тоқтату уақыты. Люминесценция туралы қарапайым түсініктер бойынша $S_p = S_3$. Бірақ іс жүзінде бұл сирек жағдайларда жүзеге асырылады.

§4 Люминесценция құбылыстарын зерттеу әдістері мен аспаптары

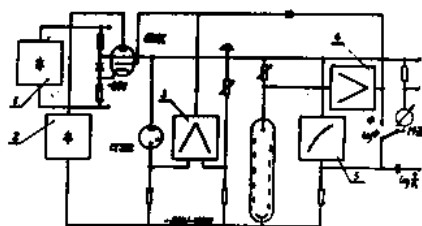
Люминесценцияның сәулеленуі үшін қолданылатын аппаратура өте алуан түрлі. Осы тарауда люминесценция құбылыстарын зерттеу кезінде қолданылатын кейбір типтік аспаптар мен қондырғылар ғана көрсетеміз.

1./ Қозу құрылғылары. Люминесценцияны қоздыруға жүзеге асыруға болатын бірқатар тәсілдері бар. Фотолюминесценцияны қоздыру үшін түрлі шамдар/ сынап - кварц, сутегі және т.б./ немесе ұшқын жарық көздері пайдаланылады. Бұл көздер вакуумдық ультракүлгін сәулеленудің жақын инфрақызыл аймағына дейін жеткілікті қуатты сәуле беруге қабілетті. Жиі қоздыру көздері монохроматорлармен немесе сүзгілермен бірге қолданылады, ол қоздырғыш сәулеленудің кең спектрінен сол немесе басқа да тар облыстарды бөлуге мүмкіндік береді.

Люминесценцияны қоздыру үшін түрлі рентген қондырғылары, радиоактивті және ядролық сәулелену көздері де қолданылады. Соңғы уақытта ядролық реакторлардың радиациясының түрлі люминесцирлеуші заттарға әсері кең таралған.

Катодолюминесценцияның қозуы әдетте әртүрлі конструкциядағы аспаптарда жинақталған электрондардың шоғырының көмегімен жүзеге асырылады. Электролюминесценцияны қоздыру үшін айнымалы кернеудің әртүрлі генераторлары немесе тұрақты кернеу мен токтың тұрақтандырылған көздері қолданылады.

2./ Қарқындылық пен жарықтықты өлшеу аспаптары. Люминесценцияны зерттеген кезде көп ауқымда қарқындылықты өлшеу қажеттілігі туындайды. Мұндай өлшеулерді кейде спектрдің оптикалық диапазонының әртүрлі салаларында жүргізуге тура келеді. Люминесценцияның қарқындылығы мен жарықтығын өлшеу үшін өлшеудің визуалды және фотоэлектрлік әдістері қолданылады. Люминесценцияның қарқындылығын фотоэлектрлік өлшеу жағдайында әлсіз жарық ағындарын және кең Спектралды аймақты өлшеуге мүмкіндік беретін түрлі фото көбейткіштер кеңінен қолданылады. 14-ші суретте Тарту мемлекеттік университетінде әзірленген бір фотоэлектрлік фотометрдің схемасы мысал ретінде көрсетілген.



14-сурет Фотометрдің Блок-схемасы. 1 - 200 В түзеткіш; 2-2000 В түзеткіш; 3-тұрақтандырғыштың күшейткіші. 4 - фототок шам вольтметрі, 5-логарифмдік шкаланы түзету үшін функционалды түрлендіргіш

Мұндай фотометрде әлсіз жарық сигналы фото көбейтгішпен электр сигналына айналады. Соңғысы бағыттамалық немесе өздігінен жазатын аспаптармен күшейтіледі және тіркеледі. Абсолюттік бірліктерде жарықтық немесе қарқындылық мәнін алу үшін аспапты алдын ала калибрлеу қажет.

3. Релаксациялық процестерді зерттеу. Релаксация барысында зерттелетін шама ұзақ уақыт ішінде немесе одан аз уақыт аралығында өзгереді. Тиісінше қолданылатын аспаптар уақыт өте келе осы шаманың өзгеруін өлшеуге мүмкіндік беруі тиіс. Бұл үшін жиі әртүрлі осциллографтар қолданылады. Өлшенетін шам/ жарықтың қарқындылығы, жұтылатын жарықтың шамасы / осциллографтың немесе басқа өздігінен жазатын құралдың кіруіне берілетін электр сигналына айналады. Кейде бұл сигналды алдын ала күшейту қажет. Қазіргі релаксациялық аспаптар секундтың миллиондық үлесінен бірнеше тәулікке дейінгі уақыт аралығында өшу заңдарын өлшеуге мүмкіндік береді. Кейде релаксациялық процестерді зерттеу үшін изотермиялық емес режим қолданылады. Яғни люминесценцияның белгілі бір сипаттамалық шамасын өлшеу кезінде люминесценциялаушы заттың температурасын өзгертеді. Мұндай зерттеулерді жүргізу үшін ерекше аппаратура қолданылады.

4. Люминофорлардың фотоэлектрлік және жартылай өткізгіштік қасиеттерін зерттеу. Бұл өлшемдер үшін жартылай өткізгіштерді зерттеу үшін әзірленген әдеттегі әдістеме қолданылады. Мысалы: Г.Буш, У.Винклер, жартылай өткізгіштердің сипаттамалық параметрлерін анықтау, И.Л., Мәскеу 1959. Контактілер мәселесіне ерекше назар аудару керек немесе жартылай өткізгіштерді зерттеудің байланыссыз әдістерін пайдалану керек. Соңғы әдіс әсіресе ұсақ-түйек нысандарды зерттеу үшін жарамды. Жиі кіші, микроскопиялық зерттеу объектілерімен жұмыс істеу керек. Мұндай жағдайларда қосымша микроскоптар мен микроманипуляторларды пайдаланады.

5. Спектрлік өлшеулер. Люминесценцияда ультракүлгін, көрінетін және жақын инфрақызыл аймақтарда спектрлерді зерттеуге мүмкіндік беретін түрлі спектралды аспаптар кеңінен қолданылады. Соңғы уақытта вакуумдық ультракүлгін аймаққа қызығушылық артты. Люминесценция жағдайында аспаптардың үлкен жарық күші ерекше маңызға ие, өйткені көптеген жағдайларда зерттелетін объектілердің қарқындылығы төмен. Фотографиялық жолмен алынатын спектрлерді өңдеудің үлкен еңбек сыйымдылығына немесе спектрлерді қолмен өлшеуге байланысты соңғы уақытта көптеген зертханаларда өздігінен тіркелмеген фотоэлектрлік аспаптар құрастырылды, олар автоматты түрде дисперсияға және қабылдағыштың сезімталдығына түзетулер енгізеді.

Егер спектрлерді өлшеу монохроматор мен фото көбейтгішті пайдалана отырып қолмен жүргізілсе, онда дисперсияның және қабылдағыштың селективтілігінің әсерін келесі түрде ескеруге болады.

$\delta(\nu)$ - Монохроматордың дисперсиясы, $\tau(\nu)$ - фотокатодтың спектрлік сезімталдығы, - монохроматор мен фото көбейтгіштің көмегімен эталондық шамның қарқындылық ағынын өлшеу кезінде алынған фототоктың спектрлік тәуелділігі болсын. Эталондық шам спектріндегі қарқындылықты бөлу белгілі және $J_2(\nu)$ тең.

Сонда $= \delta(\nu) \times \tau(\nu) \times J_2(\nu)$

Люминофор спектрін өлшеу кезінде сол құрылғы алынады

Жауабы ретінде: $= \delta(\nu) \times \tau(\nu) \times J(\nu)$, аламыз.

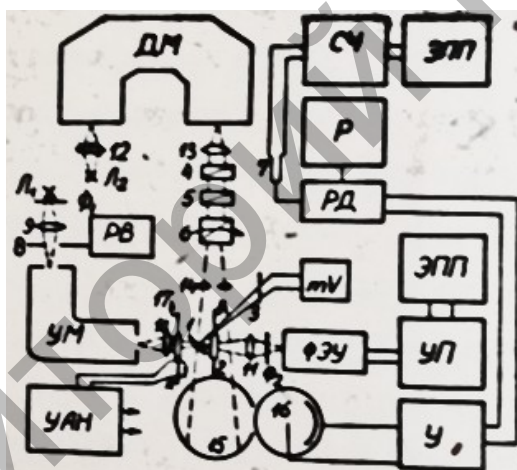
мұнда - $J(\nu)$ люминофордың нақты спектрі, ал - люминофор спектрін өлшеу кезінде фототоктың спектрлік таралуы.

Демек

$$J(\nu) = \frac{i(\nu)}{i_2(\nu)} \times J_2(\nu). \quad (2.29)$$

Фотографиялық әдіс жағдайында жарық спектрінің шынайы түрін алу қиын.

6. Әртүрлі құрастырылған комбайндар құралдары. Жиі люминесценцияның бірнеше түрлі параметрлерін өлшеу қажет және орынды болып табылады. Мұндай жағдайда м көптеген аппараттардан тұратын қондырғы жиналады. Мысал ретінде күріш. АН физика және астрономия институтында дайындалған "релаксациялық комбайн" деп аталатын принципті 15 схема көрсетілген. Мұндай неғұрлым күрделі комбайндар әртүрлі зертханаларда жасалады. Соңғы уақытта люминесценцияда электронды парамагнитті резонанс, электрондық микроскопия әдістері, әр түрлі поляризациялық әдістер, ядролық спектроскопия әдістері / Мэссбауэрр/ және т. б. әсері кеңінен қолданылды.



15-сурет Релаксациялық комбайнның Блок - схемасы, 1 - үлгі, 2 - тоннельді пеш, 3 - термopapa, 4,5 - поляризациялық призмалар, 6 - айналмалы поляризациялық призмалар, 7 - контактiлi құрылғы, 8 - Магниттi жапқыш, 9-14 - линзалар, 15 - фотометриялық шар, 16 - фотоэлемент, 17 - пештi орау; - жарық көздерi, - жарық сүзгiлерi, - термотiркеу, - милливольтметр, УАН - Автоматты қыздыру қондырғысы, Қазақстан Республикасы Бiлiм және ғылым министрлiгi У - айнымалы токтың күшейткiшi, УП - тұрақты токтың күшейткiшi, ЭПП - ЭП -09 электрондық Автоматты потенциометр, РД - реверсивтi қозғалтқыш, Р - Тiркеушi құрылғы, СЧ - есептеу жылдамдығын өлшеуiш, РВ - уақыт релесi.

III тарау
Газдардың жарық шығаруы
§1 Сәулелену көздерінің негізгі ұғымдары

Кез келген дискретті жарық шығару орталығын мына теңдеумен толығымен энергетикалық жағынан сипаттауға болады

$$H\varphi = E\varphi, \quad (3.1)$$

мұндағы H – жүйенің гамильтонианы, φ – оның өзіндік функциясы/толқындық функция/ және E – жүйенің өзіндік энергиясы. (3.1) теңдеуін тек E -нің белгілі бір мәнге ие болғанда ғана шешуге болады. Бұл мәндер – жүйе тепе-теңдікте ұзақ уақыт бойы болуы мүмкін жүйе энергиясының мәндері.

Энергияның бір мәнінен E_i екіншісіне E_j өтуі энергия квантын жұтумен немесе босап шығумен бірге жүреді. $E_i > E_j$ болса, онда $E_i \rightarrow E_j$ өту кезінде квант босап шығады.

$$L\gamma_{ij} = E_i - E_j, \quad (3.2)$$

$E_j \rightarrow E_i$ өту кезінде де дәл сондай шамадағы квант жұтылады.

Сәуле шығаратын және жұтатын жүйелерді электрлік дипольдер, квадрупольдер, магниттік дипольдер және квадрупольдер ретінде қарастыруға болады. Классикалық электродинамикада ауысу ықтималдығы келесі өрнектермен беріледі.

Бір секундта босап шығу үшін

$$P_{б.ш.} = (N+1) \frac{64\pi^4 y^3}{3L\beta^3} \mu_{ji} / \omega^L \omega, \quad (3.3)$$

Бір секундта жұтылу үшін

$$P_{ж.} = (N+1) \frac{64\pi^4 y^3}{3Lc^3} \mu_{ji} / \omega^L \omega, \quad (3.4)$$

μ_{ji} шамасы дәл сол уақыттағы жұтылу босап шығу жүйесі

$$\mu_{ji} = e r_{ji}, \quad e r_{ji} = \int \varphi_j r \varphi_i \alpha \tau, \quad (3.5)$$

Ал N шамасы – $L\gamma_{ij}$ энергиясына ие фотондар саны.

Энергияның рұқсат етілген мәндері E_i терм жүйесін құрайды. Термалар негізгі кванттық санды, мультиплеттілікті, орбиталық сәттердің сомасы Σl бар кванттық санды $L = \Sigma l$ және жүйенің жиынтық сәті S бар кванттық санды $J = L + S$ есепке ала отырып білдіреді. Мысалы, 3^1S_0 , негізгі кванттық сан $n=3$, термнің мультиплеттілігі $=1$, кванттық сан $L=0$ және кванттық сан $J=0$.

Спектральды сызық / және бір мезгілде ауысу, яғни жұтылу немесе сәулелену/ екі термиямен анықталады. Мысалы, $3^1S_0 \rightarrow 5^1P_4$ жүйенің термаға сәйкес 3^1S_0 энергиясы болды дегенді білдіреді және квантты сіңіргеннен кейін энергия жаңа энергетикалық тепе-теңдік күйге 5^1P_4 көшті.

Әртүрлі деңгейлер арасындағы ауысу бірдей ықтималдықта болмайды.

Кейбір термиялар арасында ауысуға тыйым салынады. Бұл іріктеу ережелері диполь /квадруполь және т. б./ потенциалының ыдырауынан сфералық үйлесімдер бойынша алынады.

Тек төмендегідей жағдайларда ғана термалар арасында өтулер рұқсат етіледі

$$\left. \begin{aligned} \Delta n &= 0, 1, 2, 3 \text{ және сол уақытта} \\ \Delta L &= \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1. \end{aligned} \right\} (3.6)$$

Сонымен қатар келесідей қатынастың орын алғаны қажет:

$$\left. \begin{aligned} \Delta f &= 0, \pm 1. \\ \Delta m &= 0, \pm 1. \end{aligned} \right\} (3.7)$$

мұндағы $f = J+i$ болса, i – ядро спині, m – магнит өрісінің бағыты айналасында атомдардың процессирленген қозғалысы кезінде пайда болатын қозғалыс санының сәті.

Бұған қоса термдердің мультиплеттілігін есепке алу қажет. Әртүрлі мультиплеттілікке /мультиплеттілік $2S+1$ шамасына тең келеді/ ие термдердің арасында өтулердің жүзеге асуына рұқсат берілмейді. Бұл тыйымды кейде интеркомбинациялық тыйым деп те атайды. Тыйым ауыр атомдар үшін қолданылмайды.

Дискретті орталық оның ортасымен тығыз әрекеттесетін затта тыйым салу алынып тасталуы мүмкін. Екі тыйым салу ережелерімен тыйым салынған термиялар арасындағы өтулер екіталай және шығару мен жұтылу спектріндегі осы өтулерге сәйкес келетін желілер өте әлсіз.

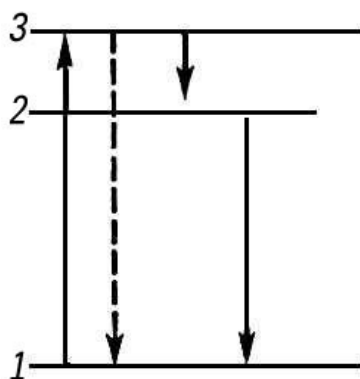
§2 Газдағы атомдардың резонансты люминесценциялары

Люминесценцияны зерттеушілер газдардың резонанстық сәулелену проблемасын туралы толық ақпаратты Э. В. Шпольскийдің "Атомдық физика II" кітабынан таба алады, сондықтан оқырман ерекше назар аударуы тиіс сұрақтарды ғана атап өту керек. Бұл сұрақтар: газдардың резонанстық сәулеленуінің келесі бөлімдеріне жатады: резонанстық флуоресценция, сатылы қозу, бірінші және екінші түрдегі соққы, сенсбилизацияланған флуоресценция, күй қозуының өмір сүру уақыты және метастабильдік деңгейлер.

Таза түрдегі резонанстық сәулелену жұтылған монохроматикалық жарықта болған толқынның сол ұзындығын кванттың шығуы сияқты, егер қозған күйден басқа ешқандай спонтандық ауысу мүмкін болмаған жағдайда ғана жүреді, жарықты жұтқан кезде атом қозған күйге ауыстырылған негізгі деңгейге ауысудан басқа. Қатты резонанстық сәулеленудің мысалы Hg 2536,52 Å желісі

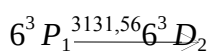
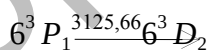
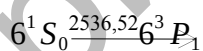
болуы мүмкін, ол $6^1S_0 \rightleftharpoons 6^3P_4$ өтуге сәйкес келеді . Резонанстық флуоресценция негізгі күй синглет емес болған жағдайда пайда болады. Мысалы, Tl 3776 Å сызығымен қоздырғанда Tl 3776 Å сызығынан тұратын флуоресцентті сәуле пайда болады

;

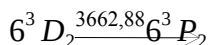
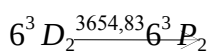


16-сурет Резонанстық сәулелену

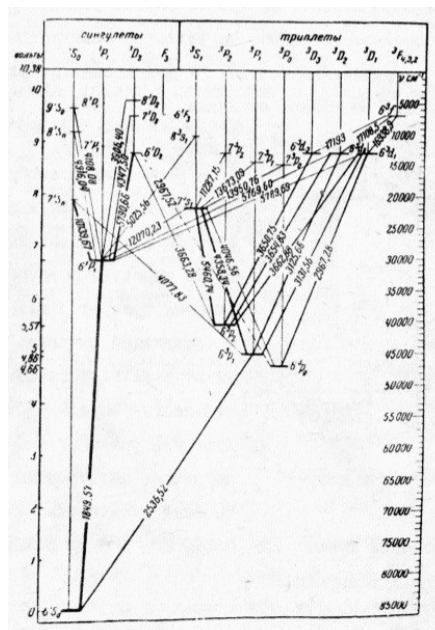
Сатылы қозу – бұл жүйені энергияның белгілі бір деңгейіне ауыстыру үшін қозғаушы энергияның екі кванты талап етілетін қозу түрі: бір квант жүйені белгілі бір аралық деңгейге ауыстырады, екінші квант электронды неғұрлым жоғары түпкілікті деңгейге көтереді. Hg 3654,83 Å және Hg 3662,88 Å желісін қоздыру Мысалы, қозу схемасы келесідей:



Сәулелену келесідей схема бойынша жүзеге асады:



Мұндай сатылы қозу 6^3P_1 күйіндегі атомдардың саны өте белсенді түрде қозған кезде ғана мүмкін болады.



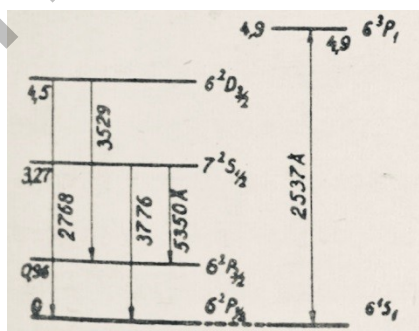
17-сурет Сынап үшін энергия деңгейлерінің схемасы

Мультиплет құрылымын ескере отырып, сынап үшін энергетикалық деңгейлер схемасы.

Газдағы атомдар әрдайым қозғалыс үстінде болады. Сонымен қоса олар өзара немесе еркін электрондармен соқтығысуы мүмкін.

Бірінші түрдегі соққылар – электроннан атомға энергия беруді аяқтайтын жеделдетілген электрондары бар атомдар немесе иондардың соққылары. Бірінші түрдегі соққылардың соңғы нәтижесі – атомдардың немесе иондардың қозуы.

Екінші ретті соққылар деп электрондармен соғылатын қозған иондар немесе атомдар өз энергиясын электрондарға беретін және соққы нәтижесінде негізгі күйге өтетін соққыларды атайды.



18- сурет Сенсибилизацияланған Тl люминесценция схемасы

$E_1 - E_2 = L\gamma$ терм энергиясының әртүрлілігімен А газы және $E_3 - E_4 = L\gamma^1$ терм энергиясының әртүрлілігімен Б газы бар болсын. Бұл жағдайда $L\gamma \geq L\gamma^1$ болады. Егер А газының қозған ионы Б газ ионымен екінші түрдегі соққы жасаса, онда А газы ионының энергиясы Б газы ионына соғылғаннан кейін Б газының ионы қозатындай жағдайға әкеліп соғуы мүмкін. А және Б газдарының кинетикалық энергиясын арттыруға тек айырмашылық $L(\gamma - \gamma^1)$ жұмсалады. Бұл құбылыс сенсибилизацияланған люминесценция деп аталады. Классикалық мысал – Hg 2537 сызығымен қозған күйдегі Hg + Tl қоспасының сәулеленуі. Тl бұл сызықты

жұтпағанына қарамастан, Hg + Tl қоспасының сәулелену спектрінде Tl 2768, 3529, 3776, 5350 сызықтарын байқауымызға болады /сур. 17/.

Кейде мұндай бөгде атомдармен соғылғанда, әсіресе екіатомды газдармен соғылғанда берілетін энергия екі атомдық газ молекуласының диссоциациясына немесе атомның ионизациясына өтеді. Мұндай заттар жарық сөндіргіш болып табылады. Мысалы, CO, O₂ және H₂ Hg-ның резонанстық флуоресценцияның сөндіргіші болып табылады.

Қозған күйлердің өмір сүру уақыты қозған жағдайдан негізгі деңгейге өту ықтималдығымен анықталады. Будың өшетін флуоресценциялары $J = J_0 \exp(-L/\tau)$ экспоненциалды Заңы бойынша жүреді, мұндағы τ – қозғалған жағдайлардың өмір сүру уақыты. Кейбір өткелдердің өмір сүру уақытын бейнелейтін кестені келтірейік.

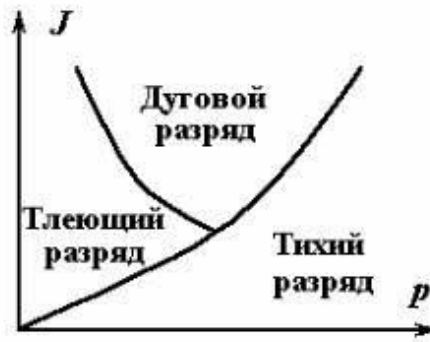
| Атом | Термдер | Å-дағы ұзындығы | толқын τ , сек |
|------|-----------------------------|--------------------|------------------------|
| H | $1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P$ | 1216 | $1.2 \cdot 10^{-8}$ |
| Na | $3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P$ | 5896,59 | $1.6 \cdot 10^{-8}$ |
| K | $4^2S_{\frac{1}{2}} - 4^2P$ | 7699,76 | $2.7 \cdot 10^{-8}$ |
| Cd | $5^1S_0 - 5^3P_1$ | 3261 | $2.5 \cdot 10^{-6}$ |
| Hg | $6^1S_0 - 5^3P_1$ | 2537 | $1 \cdot 10^{-7}$ |

Метастабильді деңгейлер деп энергия деңгейлері өздерінен төмен деңгейлерге ауысуға іріктеу ережелерімен тыйым салынған энергия түрлерін айтамыз. Мұндай метастабильді деңгей, мысалы, Hg терм 6^3P_0 жағдайында. Бұл күйден төменірек 6^1S_0 - тен ауысуға интеркомбинациялық тыйым салынған 6^3P_0 - триплет, ал 6^1S_0 – синглет/. Бұдан басқа, $z=0$ қозған және негізгі жағдайда ауысу да тыйым салынатыны белгілі. метастабильді жағдайларда жүйе энергияның басқа деңгейлеріне қарағанда миллион есе көп болуы мүмкін. Метастабильді деңгейде қозған күйдің өмір сүру уақыты секунд тәртібімен өлшенеді. Метастабильді деңгейлерден тікелей өтулер екінші түрдегі соққы екіталай болған кезде өте төмен қысымда болатын газдар спектрінде пайда болуы мүмкін.

§3 Газдардың электролюминесценциясы

Газдардың электролюминесценциясы газ разрядының процесінде пайда болады. Газ разрядының үш негізгі түрі бар:

а) Тыныш немесе таунсендік разряд. Бұл жағдайда ток тығыздығы төмен / $\approx 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ / және сәулелену жоқ немесе өте аз.



19-сурет

б) Солғын разряд катодқа жақын оң иондардың едәуір кеңістіктік зарядтарының болуымен сипатталады. Ток тығыздығы $10^{-2} - 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Разрядтың әртүрлі бөліктерінде сәуле пайда болады.

в) Доғалы разряд термоэлектронды эмиссиямен сипатталады. Ток күші үлкен, кернеу аз. Сәулелену қарқындылығы үлкен. Сонымен қатар, газ көлемінде де, электродтарда да көп жылу бөлінеді.

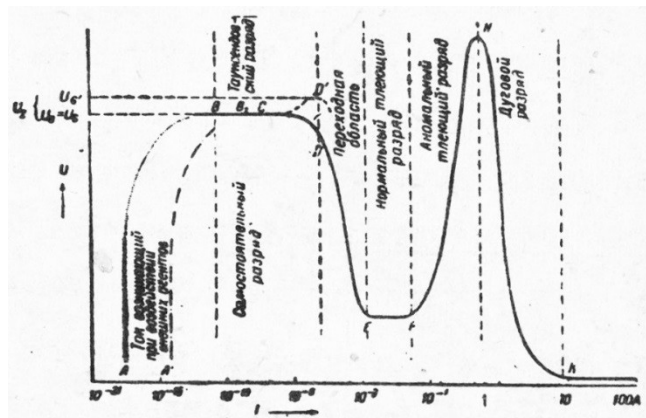
Газ разрядының түрі I ток күші мен p газ қысымына байланысты. Схемалық түрде бұл тәуелділік 19-суретте диаграммамен көрсетілген.

V_a солғын разрядты оталдыру потенциалы теңдеуден алынуы мүмкін

$$\gamma [e^{\eta(V_2 - V_0)} - 1] = 1, \quad (3.8)$$

мұндағы V_2 және $V_0 - \zeta$ сәйкесінше разряд өтетін разряд кеңістігінің аумағы мен мен анод потенциалдарына тең; $\eta - \zeta$ газ иондалуының коэффициенті/ $\eta - \zeta$ нің шамасы V^{-1} бірлігімен анықталады; $\gamma - \zeta$ электродтар арасындағы кеңістікте түзілген катод бетінен бір ионға босатылатын электрондардың санын білдіретін коэффициент.

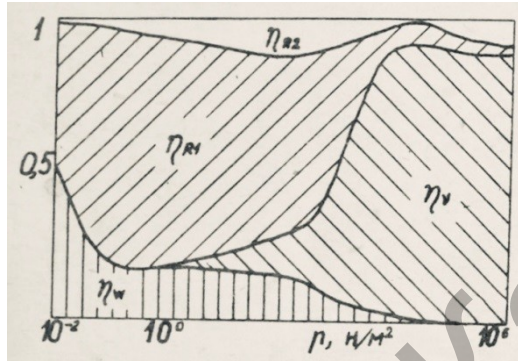
Дербес доғалы разрядты оталудың қарапайым тәсілі солғын разрядының доғаға тікелей ауысуы болып табылады. Бұл термоэлектронды эмиссияны тудыратын катодтың айтарлықтай қызуы жасалатын мәндерге дейін солғын разрядының тогының тығыздығының қарапайым ұлғаюына қол жеткізіледі. Мұндай ауысудың бейнесі 20-суреттегі диаграммада Н нүктесімен схемалық түрде бейнеленген.



20-сурет Кернеудің түгіктің электродтарына тәуелділігі

Газ разрядының негізгі түрі, практикада газдардың люминесценциясы қолданылады, доғалық разряд бар.

Электр тізбегінен алынған газ – жарық электролюминесцентті қондырғы келесі энергия шығыны /энергия теңгерімі түрінде береді: а) η_w газдар көлеміндегі жылу шығындары; б) η_k құрылғысының қабырғаларындағы энергия шығындары; в) электролюминесцентті сәулелену/ резонанстық сәулелену η_p арқылы энергия шығындары; $\eta_{жс}$ жылу сәулесі арқылы энергия шығындары.



21-сурет Тиісті энергия шығынын қысымдан бөлу тәуелділігі

Шығынның жекелеген түрлерінің үлесі газ қысымына байланысты. Газ қысымына байланысты шығынның жекелеген түрлерін схемалық түрде бөлу 20-суретте келтірілген.

Газ-жарық электролюминесцентті құрылғылардың пайдалы әсер ету коэффициенті кейбір жағдайларда өте жоғары. Шамның жалпы жарық беру өрнегі келесі түрге ие:

$$H_{жс}^{uz} = \frac{621 \sum_{\lambda=0,4}^{0,8} F_{\lambda} K_{\lambda}}{P_A + P_K + P_{ПС} + P_{ВУ}}, \quad (3.9)$$

мұндағы P_A – анодтан бөлініп шығатын қуат, P_K – катодтан бөлініп шығатын қуат, $P_{ПС}$ – газ разряды бағанасының қуаты, $P_{ВУ}$ – көмекші құралдардан бөлініп шығатын қуат, K_{λ} – қарқындылыққа ие толқын ұзындығының салыстырмалы көрінуі. Сәулеленудің энергетикалық шығуы былайша анықталады:

$$\eta_{\square э}^{uz} = \frac{\sum_{\lambda=0,4}^{0,8} J_{\lambda}}{\sum_{\lambda=0}^{0,8} J_{\lambda}}, \quad (3.10)$$

ал сәулеленудің жарық коэффициенті /жарық қайтымы/

$$\eta_{\square жс}^{uz} = \frac{\sum_{\lambda=0,4}^{0,8} J_{\lambda} K_{\lambda}}{\sum_{\lambda=0}^{0,8} J_{\lambda}}, \quad (3.11)$$

Түрлі сәулелендірушілерді сипаттайтын кестені ұсынамыз

| Сәулелендірушінің тегі | $\eta_{\square э}^{uz}, \%$ | $\eta_{\square жс}^{uz}, \%$ | $H_{жс}^{uz} \frac{лМ}{вт}$ | Толқын ұзындығы аумағы, нм |
|--|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| А. Жылу сәулесі $\lambda = 556 \text{ нм}$ жағдайындағы сәулелену | - | 100 | 621 | 525 |

| | | | | |
|-------------------------------|-----|------|------|----------|
| Ақтың сәулеленуі /5200°K/ | - | 34 | 210 | 4000-800 |
| Тас төбедегі күн | 37 | 13,8 | 86 | “ |
| 2800 °K жағдайындағы вольфрам | 9,2 | 3,28 | 20,4 | “ |

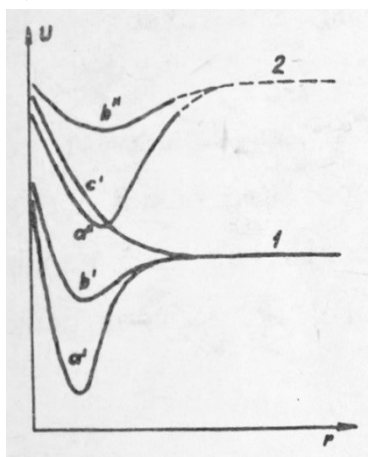
| | | | | |
|--|------|------|-----|-------------|
| В. Люминесценциялайтын сәулелену | | | | |
| Жарық қоңызы | - | 96,7 | 600 | “ |
| Натрий сызығы, $\lambda=589$ | - | 77 | 477 | 589-589,6 |
| м | | | | |
| Газ разрядындағы натрий буы, $p=5 \cdot 10^{-3}$ тор | 77,8 | 59,5 | 370 | 497,9-615,4 |
| Газ разрядындағы сынап буы, $p=800$ тор | 38 | 22,4 | 139 | 404,7-579,1 |

Бұл жағдайда газ қысымы айтарлықтай үлкен болған жағдайда, резонанстық желілердің жалпы сәулелену ағынында айтарлықтай жылы сәулелену болады.

§4 Екіатомды газдардың люминесценциясы

Екі атомдық молекуланың толық энергиясы келесі компоненттерден тұрады: электрондық, тербелмелі және айналмалы. Екі атомдық молекуланың толық энергиясын потенциалды қисықпен бейнелеуге болады, онда жүйенің энергиясы /осы электрондық энергия үшін/ функция ретінде r –ядролар арасындағы қашықтық. Жүйенің энергиясын былай жазуға болады:

$$f(r) = a + br^2 + cr^4 + \dots, \quad (3.12)$$



22-сурет Диатомиялық молекуланың энергиясын ядролардың екі электрон күйіне дейінгі қашықтыққа тәуелділігінің қисық сызығы

Екі ядролардан тұратын тербелмелі жүйенің меншікті энергиясы үшін теңдеулерді және потенциалды энергиясы (3. 12) өрнегімен берілетін теңдеулерді шеше отырып, тербелмелі энергия үшін мынаны аламыз:

$$E_0 = Lc\gamma \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.13)$$

мұндағы ν – тербелмелі квантты сан.

Айналмалы энергия үшін келесідей өрнекті қолданамыз:

$$E_r = LcB [z(z+1) - \Omega^2], \quad (3.14)$$

мұндағы $I - i$ молекулалар инерттілігің сәті, Ω – молекулярлық ось бағытындағы қозғалыс мөлшерінің кванттық саны, z – молекуланың толық қозғалыс сәтіндегі кванттық саны:

$$z = \sqrt{R^2 + \Omega^2}$$

мұндағы R – молекула қозғалысы сәтіндегі кванттық сан. Сәйкесінше екіатомды молекуланың толық энергиясы мынаған тең:

$$E = E_0 + Lc\gamma \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + LcB [z(z+1) - \Omega^2], \quad (3.15)$$

мұндағы $E_0 - E_0 = M(r_0)$ жүйесінің электронды энергиясы.

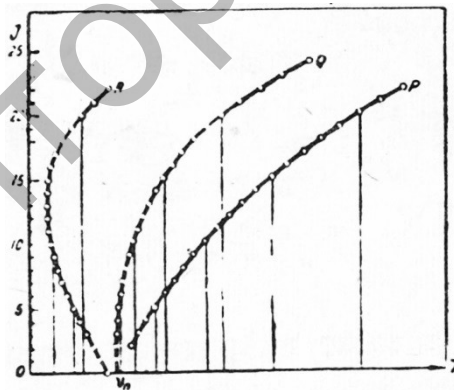
Жұтылу және сәулелену спектрлері E' және E'' типті термдердің әртүрлілігімен сипатталады.

$$\omega = A + \gamma' \pi' - \gamma'' \pi'' + B' z' (z'+1) - B'' z'' (z''+1), \quad (3.16)$$

$$A = \frac{1}{Lc} (E_0' - E_0'') + \frac{1}{2} (\nu' - \nu'') + B'' \Omega'^2 - B' \Omega''^2, \quad (3.17)$$

A -ның мәні айналмалы және тербелмелі квантты сандарға тәуелді емес.

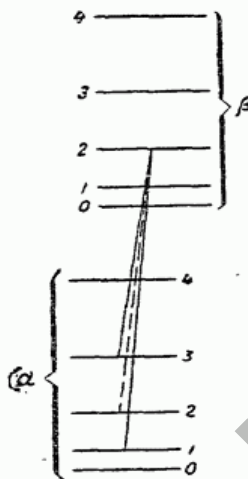
Себебі z'' іріктеудің ережесі бойынша тек қана $(z'+1)$ және $(z'-1)$ мәндерін қабылдай алады, сәйкесінше (3.16) өрнегі үш тармақтан тұрады, олар: P, Q, R. Келтірілген мысал 23-суретте алюминий гидридiне негізделген спектрде бейнеленген.



23-сурет Форттың 424,1 км алюминий гидридті диапазонының диаграммасы

Әдетте молекулалық спектрлерді электрондармен немесе иондармен молекулалардың соқтығысуы кезінде разрядты түтікшенің сәулеленуінде байқауға болады. Бірақ атом спектрлері сияқты, олар молекуланы жарықпен сәулелендіру кезінде де алынуы мүмкін, оның толқын ұзындығы оның сіңіру сызықтарының біріне сәйкес келеді. Сәулелік энергияны сіңіре отырып, молекула қозған кванттық күйге ауысады, одан жарықтың шығаруымен бірге бірнеше кванттық өткелдердің бірі арқылы негізгі ұяшық болып қайтадан қайтуы мүмкін.

Әсіресе жолақ флуоресценция иод I_2 буының шамында зерттелді. Бұл ретте кейбір қызықты құбылыстар байқалды. Үлкен немесе аз қарқындылығы бар электр қозғанда молекулалардың барлық мүмкін термалары қозады. Сәйкесінше, тар спектральды сызыққа сәйкес молекулаларды сәулелендіру кезінде жолақтардың толық жүйесі шығарылады. Ол энергияның белгілі бір деңгейіне жетеді және тек екі немесе үш сызықтарды шығара алады.



24-сурет Липидтердің флуоресценциясына түсініктеме

Мысалы, 24-суретте бейнеленген сызбаны қарастырайық. Молекула сәйкес монохроматикалық сәулеленуді жұтқан кезде 2-тербеліс күйіндегі β айналмалы деңгейіне түссін. Бұл күйден ол сәуле шығаратын α жағдайына мүмкін. Алайда, көшу кезінде кванттық сан z тек $+1, 0, -1$ –ге ғана өзгеруі мүмкін. Сондықтан $\beta \rightarrow \alpha$ -ның барлық жолағы емес, тек қана $z \rightarrow z$ өткелдеріне сәйкес келетін үш сызық қана $\beta_2 \rightarrow \alpha_3, \beta_2 \rightarrow \alpha_2, \beta_2 \rightarrow \alpha_1$ сәулеленетін болады. Бірақ өтуде өте жиі тыйым салынғандықтан, үш сызықтың орнына әдетте әрбір жолақтың екі сызығы ғана көрінеді.

Қысым жоғарылаған немесе бөгде газдарды қосқан кезде флуоресценция спектрлері өте сипатты түрде өзгереді. Молекулалар, жоғары электрондық немесе тербелмелі термдердің белгілі бір айналмалы жағдайына дейін талқылау, өз энергетикасын шығарар алдында дру - гимими молекулалармен соқтығысуға үлгереді. Және де флуоресценция спектрінде төмен қысымда жоқ басқа да құмарлық сызықтар пайда болады.



25-сурет Резонансты айналдыру. Гелий қосу жолымен қалыпты спектр буының спектрі: иодтың таза жұптары 2-2мм He, 3-10мм He.

IV тарау

Күрделі молекулалардың оқу шамдары §1 Күрделі молекулалардың негізгі қасиеттері

Күрделі молекулалар көптеген атомдардан тұрады. Тиісінше, бұл жүйенің тербеліс дәрежелерінің жалпы саны үлкен. Екі атомдық тербелістер жағдайында гармоникалық деп санауға болады. Көпатомды молекулалар жағдайында әртүрлі тербелістер дру-гоммен қатты әрекеттеседі және оларды гармоникалық деп санауға болмайды, ядролар мен электрондардың тербелістері арасындағы өзара әрекеттесуді күрделі молекулалар жағдайында шағын деп санауға болады. Сондықтан күрделі молекуланың электрондық және тербелмелі анергиясы туралы тәуелсіз айтуға болады. Осы электрондық күйдегі тербелмелі энергия үшін өрнек келесі түрге ие:

$$Q = \sum_{i=4}^L V_i \left(N_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i,j} \alpha_{i,j} \left(N_i + \frac{1}{2} \right) \left(N_j + \frac{1}{2} \right) + \zeta + \sum_{i,j,k} c_{i,j,k} \left(N_i + \frac{1}{2} \right) \left(N_j + \frac{1}{2} \right) \left(N_k + \frac{1}{2} \right). \quad (4.1)$$

Бұл формулада L - тербелмелі дәрежелердің жалпы саны, N_i, N_j, \dots -тербелмелі кванттық сандар,

V_i – қалыпты i - тербелістің жиілігі, α және ρ -тұрақты. Бірінші өлшемі (4.1) молекуланың гармоникалыққа тербелмелі энергиясын береді, қалған өлшемдер-ангорманизмге түзетулер болады.

Әдетте күрделі молекуланың тербеліс энергиясының гөрі -статикалық үлкен және тербеліс энергиясының спектрі ква-үздіксіз болып табылады.

Біз келесі мысалмен айтамыз. Қарапайым болу үшін тербелістерді гармоникалық деп санаймыз. Нөл үшін нөлдік тербеліс энергиясының мәнін аламыз. 0-ден 300 см-ге дейінгі аралықта алты дәрежеде болады :

$$\begin{aligned} E/N_1=0, N_2=0/\zeta &=0; & E/N_1=1, N_2=0/\zeta &=101 \text{ см}^{-1}; \\ E/N_1=0, N_2=1/\zeta &=130 \text{ см}^{-1}; & E/N_1=2, N_2=0/\zeta &=202 \text{ см}^{-1}; \\ E/N_1=1, N_2=1/\zeta &=231 \text{ см}^{-1} \text{ және } E/N_1=0, N_2=2/\zeta &=260 \text{ см}^{-1}; \end{aligned}$$

Энергия интервалында $1000 - 1300 \text{ см}^{-1}$, өлшеміне тең, бірақ біршама жоғары жатқан сайын, мәні алты емес, 30шы деңгейді табады. Қосымша колебалдық энергия одан да көп болса, энергияның тең интервалындағы деңгейлер саны тез артады. Мысалы, 0-300 см энергия аралығындағы тербеліс деңгейлері арасындағы орташа қашықтық 50 см құрайды, ал $1000-1300 \text{ см}^{-1}$ ол 10 см^{-1} аралығында, ал $5000 - 5800 \text{ см}^{-1}$ аралығында тіпті $2,5 \text{ см}^{-1}$.

Біз өте қарапайым мысал қарастырдық. Шын мәнінде, күрделі молекулалар жағдайында V_i әртүрлі саны; өте үлкен және бұл деңгейлер арасындағы қашықтық үлкен емес.

Жоғарыда күрделі молекуланың тербелістері арасындағы күшті өзара іс-қимыл атап өтілді. Бұл дегеніміз, қандай да бір жеке жиілікте /немесе қандай да бір жиілік тобында/ мүмкін емес. Молекуланың ангормоникалық үйлесімділігінің әсерінен үздіксіз бір жағдайдан екіншісіне ауысады. Осылайша, тербеліс энерінің локализациясы үздіксіз өзгереді, тербеліс энергиясы үздіксіз

молекуламен қозғалады. Егер бастапқы уақытта тербеліс энергиясының қосымша қоры бір немесе бірнеше еркіндік дәрежелері бойынша, онда молекула еркіндігінің барлық дәрежелері бойынша осы энергияны қайта бөлу болады. Осылайша, тербелмелі энергияның қайта бөлінуі әртүрлі еркіндік дәрежелерімен тербелмелі энергиясының тепе - тең таралуының орнауына алып келеді. Тепе - теңдікті анықтау уақыты еркіндік дәрежелерінің өзара әрекеттесу шамасына байланысты болады және ол молекуланың күрделенуіне қарай немесе тербелмелі энергия қорының ұлғаюына қарай азаяды, әдетте ол қозған электрондық күйдегі молекуланың өмір сүру уақытынан едәуір аз болады.

Жоғарыда айтылғандарға сәйкес, көп атомды молекула, егер оған қозғалған /электрондық/ жай - күй ұзақтығының кері шамасынан асатын және тіпті молекулалық тербелістердің жиілігіне жақын болатын еркіндік дәрежелері бойынша энергияның молекулалық емес қайта бөлінуінің үлкен ықтималдығы тән болса, онда ол күрделі молекулаға жатады.

Қарапайым көп атомдық молекула w - бұл ықтималдығы аз молекула. Көп атомды молекулалардың осы екі түрінен басқа "жартылай күрделі " молекулалар бар. Олардың негізгі белгісі-жұтылу және шығару спектрлерінде тербеліс кернеуінің дискретті мәндерінің пайда болуы. Дискретті мәндер нөлдік энергиядан өте аз ерекшеленетін энергия мәндері бар екені байқалады.

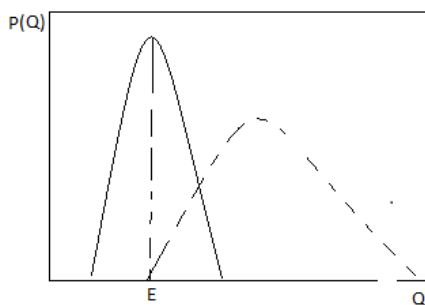
Күрделі молекулаларды классикалық мәнде қарайтын болсақ, ол үшін классикалық системаны қолдануға болады Q -дан $Q + \Delta Q$ -ге дейінгі энергия интервалында молекуланы табу ықтималдығы Гиббса функциясы болып табылады:

$$dw = AZ(Q) e^{-\frac{Q}{kT}} dQ = \rho(Q) dQ \cdot \delta \quad (4.2)$$

Мұнда $Z(Q)$ - берілген энергия интервалындағы мүмкін болатын молекулалардың жалпы саны, яғни молекул ішіндегі тербеліс әсерінің әртүрлі таралуының түрлері саны /деңгейдің статистикалық салмағы/. Функцияның түрі $Z(Q)$ белгісіз. Егер еркіндік дәрежесі өзара әрекеттеспейді деп ойлайтын болсақ, онда

$$Z(Q) = Q^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

мұндағы L - молекуланың еркіндік дәрежелерінің саны. Өрнек (4.3) тек сапалы бағалар үшін қолданылады. $Z(Q)$ функциясы өте жылдам энергиямен өсуде, сол уақытта $\exp(-Q/kT)$ ұлғаяды Q азаяды. Осылайша, бөлу функциясы $\rho^{(Q)}$ максималды мәнде болуы керек.



26-сурет Тәуелділік ρ және Q екі түрлі температурада

Бұл максимумның орналасуы температураға байланысты және ол жақын мәнге тең

$$E=LkT$$

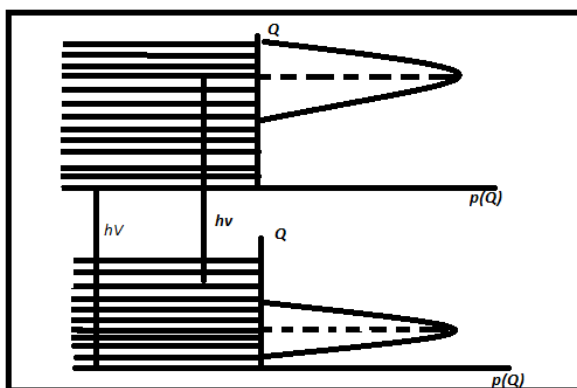
Әлі күнге дейін молекуланың тербеліс энергетикасын қайта бөлу туралы айтқан болатынбыз. Күрделі молекулалар жағдайында күрделі молекулалардан тұратын газдардың люминесценттік қасиеттерін қарастыруға болады. Типтік мәнде, дегенмен, мен күрделі молекулалардың ерітінділері. Ерітінділер жағдайында әр түрлі молекулалар арасында энергияны үйрету және қайта бөлу қажет.

Ерітілген даңқты молекулалар мен күрделі молекулалардың газ тәріздес күйдегі мінез-құлқын түсіну үшін мыналарды ескеру қажет:

1. Қозған молекула сиретілген газ жағдайында басқа бөлшектердің әсерінен оқшаулануы мүмкін. Ерітіндіде бұл мүмкін емес, Молекула еріткішпен тікелей әрекеттеседі.

2. Сиретілген газ жағдайында қозғалған Q молекуланың тербеліс энергиясының орташа қорын оңай өзгертуге болады және мұндай молекулалар үшін бұл орташа қорды ұзақ уақыт бойы сақтайды. Ерітінді жағдайында бұл мүмкін емес молекулалар еріткішпен жылулық тепе-теңдікте болады.

Молекулалардың тербелмелі энергия бойынша таралуы ерітінділер үшін де, күрделі молекулалардың сиретілген газдары үшін де статистикалық тең салмақты болып табылады. Қозғалған жағдайда бұл басқа. Мысалы, Жарық кванттарымен қозғалған кезде кейбір молекулалар $\Delta Q = h\nu - h\nu_0$ тербеліс энергиясының қосымша порциясын таратады, мұнда ν - жұтатын Жарық жиілігі, ал ν_0 - таза элетронды өту жиілігі (сурет. 17). Сиретілген жағдайда жүйенің негізгі жағдайға көшкенге дейін энергетияны қайта бөлу қиын. Кері ауысу әдеттегі бірақ уақыт $\tau = 10^{-9} - 10^{-7}$ сек. Осы уақыт ішінде молекула басқа молекулалармен өзара іс-қимыл жасай алмайды. Болған жағдайда күрделі молекулалардың синтезі, еріткіштің лами және молекулалары соншалықты қарқынды, қозған күйдегі тербелмелі әнердің қайта бөлінуі бірнеше тербеліс кезінде, яғни шамамен $10^{-14} - 10^{-18}$ сек.



27-сурет Люминесцирленетін күрделі молекулалардың негізгі түрлерін қысқаша қарастырайық

1. Қарапайым хош иісті қосылыстар / бензол, нафталин, антрацен/. Олардың көпшілігі шын мәнінде жартылай күрделі.

2. Антрацен өндірушісі 9 және 10 - см. қалыптардағы полициклді хош иісті көмірсутектер.

3.Жанама тізбектердегі алмастырғыштардың күрделі хош иісті қосылыстары.

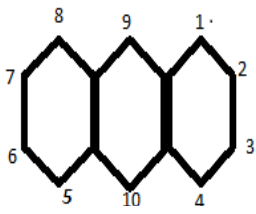
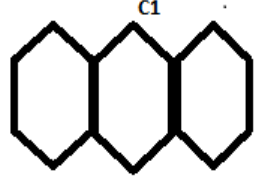
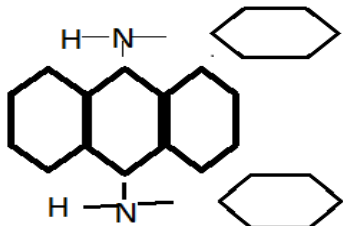
4. Акридинді қосылыстар. Олар антрацендік қаңқадағы көміртегі атомының сүттегі азот атомымен ауыстырылуымен сипатталады ғылыми-зерттеу институты 10/кестені қараңыз/.

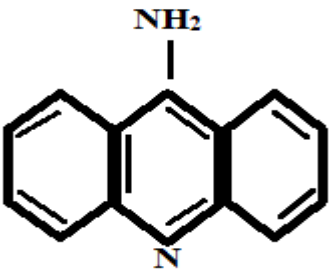
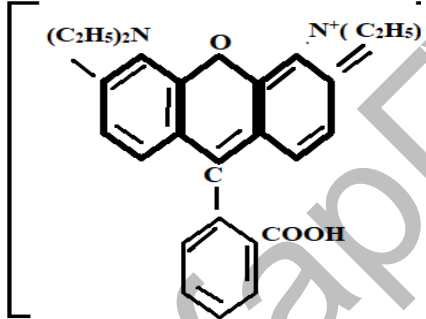
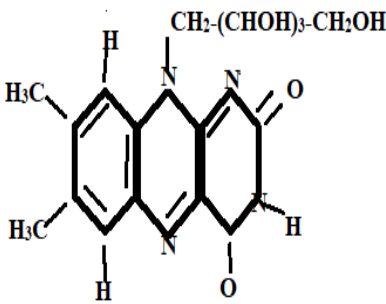
5. Полиэны. Олардың молекулалары көп немесе аз ұзын тізбек түрінде болады, олардың жекелеген буындары группасы– $\text{CH}-\text{CH}$ - полиандардың құрылымдық молекулаларының жалпы түрі $\text{R} - (\text{CH}-\text{CH})_n - \text{R}_4$

6. Бояғыштар. Бояғыштар молекулаларының қаңқасы алты бензолды $\text{C}_6 \text{H}_6$ құрамаларынан тұрады. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ азинді пиридинді ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) және басқа да сақиналар, сондай - ақ бес бірдей пирольдік сақиналар ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$). Бұл сақиналар өзімен шайқас арасында немесе тікелей немесе Орталық Атом арқылы C, N , немесе бірқатар атомдардан тұратын сызықтық тізбек арқылы қосылады: - ($\text{CH} - \text{CH}_n$)

7. Порфириндер, хлорофилл, витаминдер.

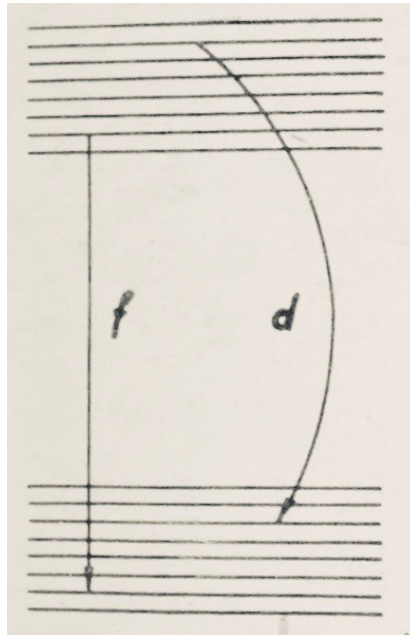
Кесте

| № группасы | Зат | Формула | Структуралық формуласы | Максималды Сықтар, мм |
|------------|-------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------|
| 1 | антрацен | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ |  | 385 405 427,5 450 |
| 2 | 9-хлораитрацен | $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}$ |  | 397 417 440 |
| 3 | 9,10-дифемил-Далмимо антрацен | |  | 540 |

| | | | |
|---|---|--|---------|
| 4 | 9-амиоакрадии |  | 472 |
| 5 | Дифенил-полиэн Стилбен кислородта- 196°C кезинде | C_6H_5- $CH=$ $=CH-$ C_6H_5 | 330-430 |
| 6 | Родамии В |  | 605 |
| 7 | Витамин В ₂ (рабофлавин) |  | |

§2 Күрделі молекулалардың жұту және шығару спектрлері

Өтпелі ықтималдылық. Қозғалған электрон күйінен еріксіз жағдайға көшу квантты люминесценциямен ілесіп жүруі мүмкін. Мұндай өтпелер сәулелендіру өтпелерімен аталады. Бірақ негізгі жағдайға көшу кезінде босатылатын қуат жүйелердің жекелеген еркіндігін қозғайтын фонандар түрінде де берілуі мүмкін. Бұл жағдайда сәулесіз өтпелілермен жұмыс істейміз. Тәжірибе көрсеткендей, сәулелендіру өту ықтималдығы жүйенің тербелмелі қуатына өте әлсіз байланысты, бірақ өте тез әртүрлі электррондық өтпелер үшін ажыратылады.



28-сурет Сәуле шығару және сәуле шығармайтын өтпелері

Соңғы есеп будың пайдалану спектрінің мысалында көрінеді. Осылайша, ықтималдығын былай жазуға болады

$$f(Q, v_{изл}) = f(v_{изл}). \quad (4.4)$$

Сәулеленбейтін өтулердің болжамдауымен d тербелмелі энергияға тәуелді болып келеді.

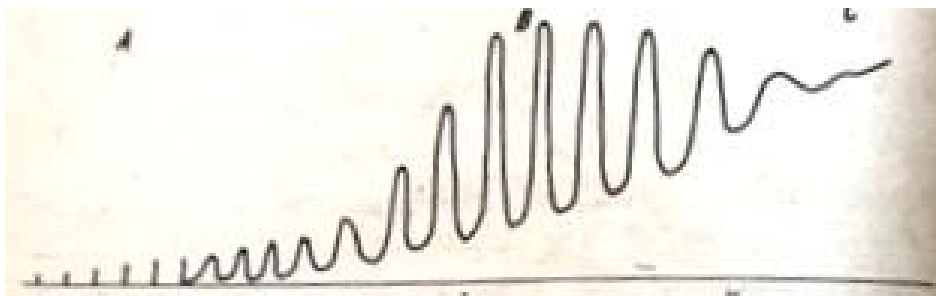
$$d = d_0 Q \quad (4.5)$$

2. Жұтылу қуаты. Жалпы жағдайда құнарландыру қуаты мынадай формуламен сипатталады:

$$W_v^{ногл} = n\mu lv \int_{a=0}^{\infty} B_{ногл}(Q, v) \rho(Q) dQ \quad (4.6)$$

осы формулада n -көлем бірлігіндегі бөлшектердің жалпы саны, μ - ϵ электромагниттік энергия тығыздығы ($E^2=15m$), v - жиілігі жарық жутады. $B_{ногл}$ - Эйнштейн коэффициенті жұтатын жарықтың жиілігі. v - жұтуға арналған Вектор радиусы (v -лектрлік диполя

3. Жұтылу спектрлері. Көп атомдық молекулалардың буларын сіңіру спектрлері типтік сипатқа ие. 29 сур.



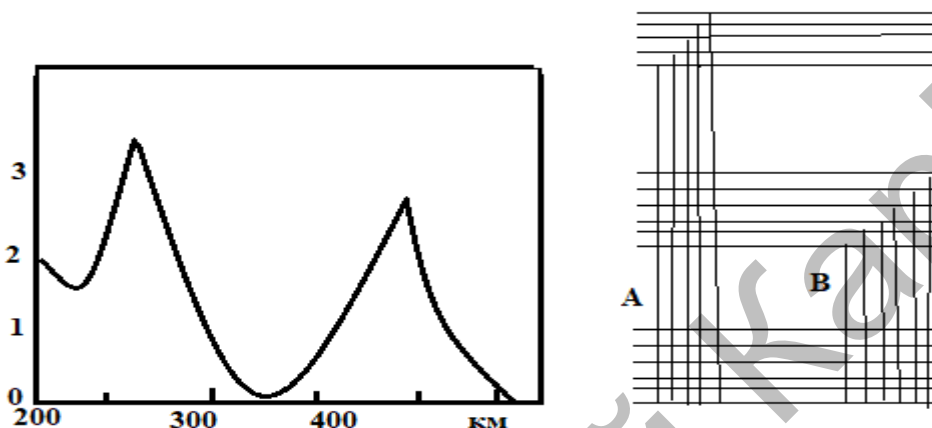
Дискретті

Диффузиялық

Континуум

29-сурет Трениннің көп атомды молекуланың жұтылу спектрінің схемасы

Спектр 3 облыстардан тұрады дискретті /А/, диффузды /В/ және континуум /С/. Қарапайым молекулалар дискреттік аймағы кең. Жартылай қабатта ол тар немесе мүлдем жоқ. Әр түрлі электрондық өткелдерге жеке жолақтар сәйкес келеді. Бұл жолақтардың тербеліс құрылымы әлсіз дамыған немесе мүлдем жоқ. Күрделі молекуланы сіңіру спектрінің үлгісі және тиісті ауысу схемасы суретте келтірілген (30 сур.)



30-сурет Кориюсфинді сіңіру спектрі /а/ және тиісті /б/ өту схемасы

Бізді ең ұзын толқынды жұтылу қызықтырады. Бұл жолақты осы жолақтың барлық жиі негізгі электрондық жай - күйдің әртүрлі тербелмелі деңгейлері мен неғұрлым төмен қозғалған электрондық жай - күй арасындағы ауысуларға байланысты түсіндіреміз.

Бұл соңғы сіңіру жолағы қалған сіңіру жолақтарымен дерлік жабылмайды. Бұл жұтылу жолағы әр түрлі күрделі молекула үшін бірдей пішінге ие, егер жұтылу спектрлері жиілік функциясы ретінде көрінсе. Бұл құбылысты 1922 жылы С. И. Вавилов тапқан. Ең ұзын толқынды сіңіру жолақтарының мұндай әмбебап сипаты ұзартылған жолақтар нысаны таза статистикалық түсіндірілгенін көрсетеді.

4. Күрделі молекулаларды шығару қуаты. Шығару қуаты келесі формуламен сипатталады:

$$W_{ucn}(\nu) = n\nu \int_0^{\infty} \rho(Q^2) f(Q^2, \nu) dQ^2 \quad (4.7)$$

/4.4/ Ескерсек, мынаны аламыз

$$W_{\nu}(\nu) = n\nu f(\nu) \int_0^{\infty} \rho(Q^2) dQ^2 \quad (4.8)$$

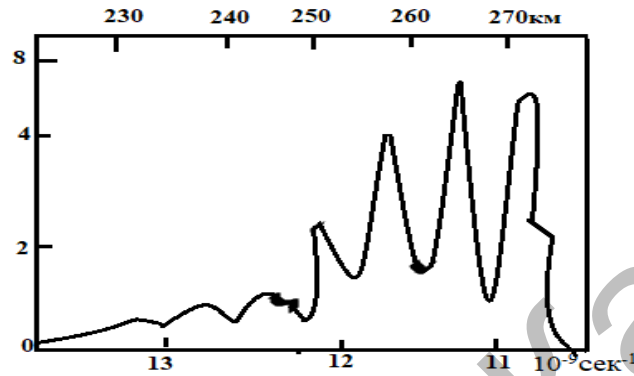
Егер үлестіру функциясы болса $\rho(Q)$ нормаланған,

$$\int \rho(Q) dQ = A \quad (4.9)$$

Бұл түпкілікті

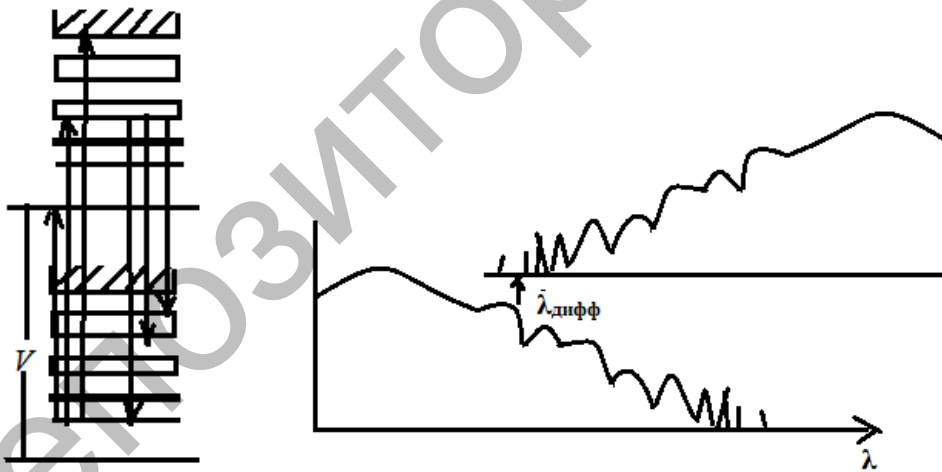
$$W_p(\nu) = n\nu f(\nu) \quad (4.10)$$

5. Шығару спектрлері. Газ фазасындағы қарапайым көп дәл атомдық заттарды шығару спектрлері жекелеген тар сызықтардан /бензол, нафталин, антрацен және т.б. / тұрады. Осы заттар ерітінділерінің сәулелену спектрлері диффузды тар жолақтардан тұрады. Бұл пентандағы бензол ерітіндісінің мысалында жақсы көрінеді /сурет 31/.



31-сурет Пентандағы бензол ерітіндісінің сәулелену спектрі

Жартылай күрделі молекулалар болған жағдайда сіңіру және іске қосу спектрінде белгілі бір құрылымы бар жолақтар пайда болады. Жартылай қабатты молекулалардың жұтылу және сәуле шығару сұлбасы және олардың түзілу схемасы 32 суретте көрсетілген.

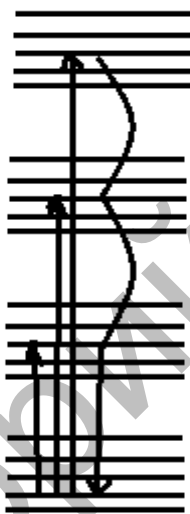


32-сурет Флуоресценция спектрлерінің және жартылай қабатты молекулалардың жұтылу сұлбасы және олардың шығу схемасы

Күрделі молекулалардың жіктелуі температура және қозу толқынының ұзындығына қатысты тұрақты. Температураға қатысты салыстырмалы тұрақтылық /4.10/ формуласынан алынады. Бұл формуланың түрі ретінде, осы ұзындық үшін шығару қуаты тербеліс энергетикасының қорына тәуелді емес, сонымен қатар температураға да тәуелді емес. В. Л. Левшиннің деректері бойынша, температураның 200°C - тан жоғары өзгеруі жарты шаршының

шамасына және күрделі молекулалардың сіңуі мен шығарылуы спектрлерінің максимумдарының жағдайына аз әсер етеді.

Толқынының ұзындығынан шығару спектрлерінің тәуелсіздігі күрделі молекулаларда энергияның қайта таралуының үлкен ықтималдығымен түсіндіріледі. Егер сіңірілген кванттың энергиясы есебінен неғұрлым жоғары электрондық деңгейлер қозғалса, онда жүйе алдын ала ең төмен қозған электрондық деңгейге ауысады. Квантты Схема - және люминесценция жарығының шығаруымен ауысу осы неғұрлым төмен қозғалған электрондық деңгейден негізгі деңгейге жүзеге асырылады. Сондықтан да күрделі молекулалардың ерітінділерінің люминесценция спектрінде тек бір жолақ пайда болады, тек кейбір жекелеген жағдайларда ұзағырақ толқындар жағына қарай жалған тағы бір жолақ пайда болуы мүмкін. Бұл мәселені төменде қарастырамыз.

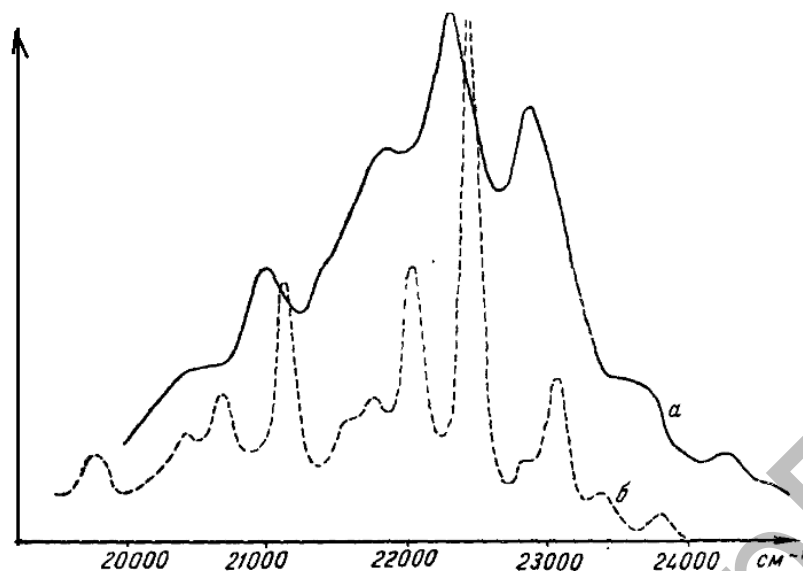


33-сурет Жоғары электрондық деңгейлерді қозғағанда сәулесіз өтпелер

6. Шполь Әсері. Қарапайым молекулалардың газ тәрізді және кристалды күйдегі жарылу спектрлері фаздық сызықтан тұрады. Бұл бұның айналуымен байланысты көпатомды органикалық молекулалардың инерциясының үлкен сәті квазиконтинуумның айналмалы күйлерінің пайда болуына. Бұл молекулалардың ерітінділері жағдайында, затормо - нин молекулаларының айналуы, көпатомды молекулалардың спектрі газ тәріздес күйден гөрі дискрет болып табылады. / қара күріш. 34/.

Қарапайым көпатомды органикалық молекулалардың кристалдарында айқын анықталған айқын инциденттер деңгейлерді ерітуге күшті электронды-фононды өзара іс-қимыл жасайды. Ең төменгі температураларда тіпті струк - тур көрінбейтін кең жолақтар пайда болады.

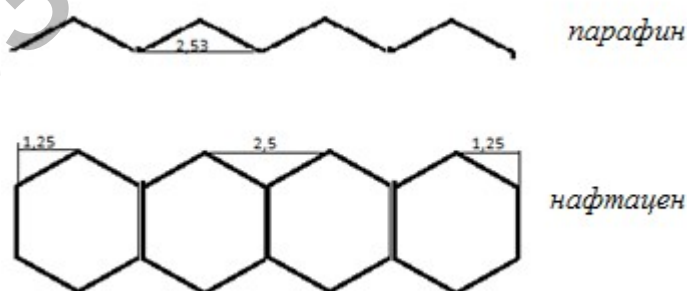
Э. В. Шпольский және оның қызметкерлері, егер бұл көпатомды органикалық молекулаларды "матрицаларда", сәйкесінше алынған кристалдарда, "матрицаларда" еріткен жағдайда, онда осы молекулалардың спектрлері таза кристалды күйде.



34-сурет Коронен флуоресценттік спектрі ($C_{24}H_{12}$).
а) буда, б) $T = 300K$ октандық ерітіндісінде

Матрица ретінде қызмет ететін кристалдар келесі талаптарға сай болуы керек. Біріншіден, бұл кристалдар молекулалар шығаратын молекулалармен нашар өзара әрекеттесуі керек. Екіншіден, олар молекулалар үшін қатаң матрицаны қамтамасыз етуі керек, мұнда бұл молекулалар деформациясыз орналастырылуы керек, бірақ қатаң түрде анықталған позицияларда бекітілуі үшін артық емес еркіндік қажет. Үшіншіден, бұл кристалдар имплантацияланған молекулалар шығаратын және сіңіретін аймақта мөлдір болуы керек.

Э.В. Шпольский мен оның қызметкерлері осы талаптарға қарапайым хош иісті көмірсуларда, бензолдың сақиналарының қалыпты конденсациясы бар қалыпты парафиндермен $C_n H_{2n+1} = CH_3 CH_2 CH_2 \dots CH_2 CH_3$ қанағаттандырылды. Парафиндік матрицаның схемасы және енгізілген молекуланың қаңқасы 35-суретте көрсетілген.



35-сурет Парафиндік матрицалар мен активаторлық молекулалардың мөлшері мен пішінінің ара қатынасы

Пайда болған сәулелену спектрі парафинге енгізілген молекулаларға (активаторларға) тән. Ол тығыз орналасқан «мультипликаторлар» спектрінде пайда болады, алайда көбінесе қиындық туындайды. «Мультипликаторлардың» сызықтары арасындағы қашықтық еріткіш кристалына байланысты. Бұл «мультипликаторлар» әртүрлі кеңістіктегі бөлінген молекулаларға тиесілі бір-

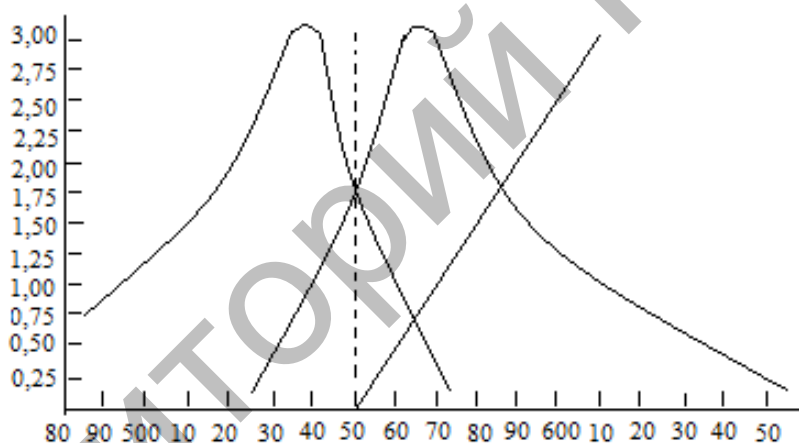
біріне қатысты аздап ауысқан электрондардың тербеліс дәйектемелерін топтастыру нәтижесінде пайда болады. Осы тізбектердің әртүрлілігінің көзі сәулелендіретін молекулалардың орналасқан жері, өзгермей тербеліс деңгейіне әсер ететін айырмашылықтар болуы керек. Кристаллді өрістегі дискретті жергілікті айырмашылықтардың қалай пайда болатынын туралы мәселе әлі анық емес.

7. Эмиссия спектрі мен жұту спектрі арасындағы әмбебап байланыс.

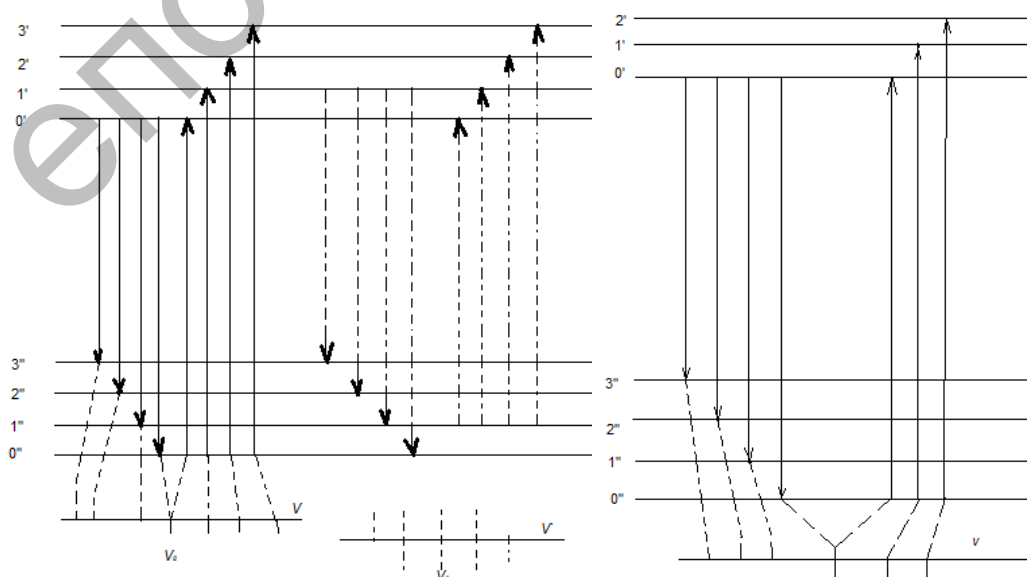
1931 жылы В.Л. Левшин кейбір бояғыштар ерітінділерінде жұтылу спектрі мен эмиссионды спектрлер спектрдің қисық сызықтары арқылы қиылысу нүктесі арқылы жиілік осіне перпендикуляр тік сызыққа қатысты симметриялы екенін анықтады. Симметрия шығарындылар спектрі үшін жұтылу коэффициенті $L(y)$ ординат осі бойынша және кванттық қарқындылығы спектрлер үшін

$$J(y) = \frac{W(y)}{Ly}$$

қарқынды болған кезде пайда болады. Сонымен қатар $L(y)$ масштабында екі спектрдің максимумы бірдей биіктікте бейнеленген. 36-сурет осындай айна симметриясының мысалы болып табылады.



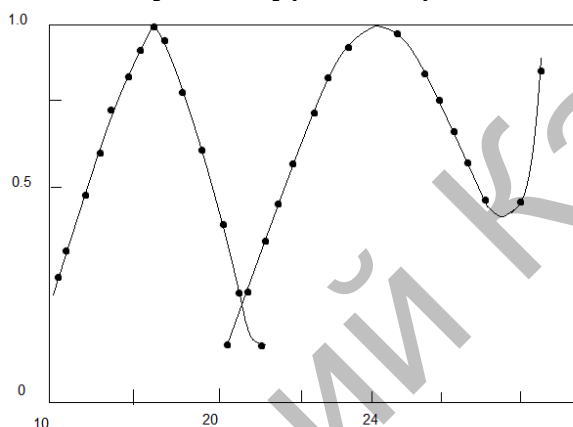
36-сурет Ацетондағы 6 G родаминнің ерітінділері үшін шығарындылар мен эмиссиялық спектрлердің айналы симметриялары



37-сурет а - гармоникалық осцилляторлардың молекулаларының спектрлерінде жиілік симметриясының пайда болуы,
 б - асимметриялық спектрдің пайда болуы

37-суретте осы симметрияның пайда болуын түсіндіретін диаграмма берілген. Әрине, айна симметриясының пайда болуы үшін қоздырылған және жерге тұйықталған электрондық күйлердің тербеліс деңгейлеріне молекулалардың бөлінуі бірдей болуы керек, ал тиісті өтпелі ықтималдықтар пропорционалды немесе тең.

Айнымалы симметрия заңы жарамды болатын заттар тобымен қатар көптеген заттар үшін бұл заңдылық қанағаттандырылмайды. Мысалы, айна симметриясының заңын сақталмауы 38-суретте көрсетілген.



38-сурет Спирттегі 3-аминоакридин ерітіндісінің абсорбция және эмиссиялық спектрі

Төменгі және бірінші қоздырылған электрон күйлерінің тербелетін қосалқы деңгейлері арасындағы өтулерді зерттеу арқылы күрделі молекулалардың жұтылу және эмиссиялық спектрі арасындағы әмбебап байланыс пайда болады.

Эмиссияның қуаты /4.7 / формула бойынша берілген:

$$W_{\text{моц}} = n \lambda \nu \int g(Q^i) f(Q^i, \nu) dQ^i \quad (4.7)$$

Бұл формула кез-келген тарату функцияларына жарамды. Егер жүйеде толық термодинамикалық тепе-теңдік орын алса

$$g(Q^i) = c(T) g^i(Q^i) e^{-\frac{\lambda \nu_3 + Q^i}{kT}} \quad (4.11)$$

Мұнда $g^i(Q^i)$ - қоздырылған электрондық күйдің тербеліс деңгейінің статистикалық салмағы; $\lambda \nu_3 + Q^i$ - қоздырылған мемлекеттің тербеліс деңгейінің жалпы энергиясы, $s / T /$ қалыпқа келтіретін фактор.

/4.11/ мен /4.7/ қою арқылы, біз шығарындылар қуаты үшін өрнек аламыз. Кирхгоф заңына сәйкес /2.1 /, ол қатынастар бойынша тепе-теңдік кезінде $k(\nu)$ жұтылу қабілетіне байланысты

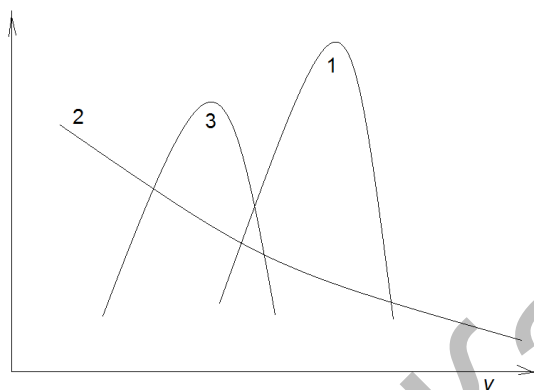
$$W_{\text{м.уцн.}}(\nu) = \varepsilon(\nu) k_{\text{м.уцн.}}(\nu) = nh\nu c(T) e^{-\frac{k\nu}{kT}} \int g^i(Q^i) f(Q^i, \nu) e^{-\frac{Q^i}{kT}} \alpha Q^i \quad (4.12)$$

Мұнда $L\nu \geq kT$ екенін ескереміз.

$k(\nu)$ абсорбция сыйымдылығы $L(\nu)$ шығарындылар коэффициентіне пропорционалды:

$$k(\nu) = \chi(\nu) \frac{c}{n} \quad (4.18)$$

мұнда n – ортаны сыну көрсеткіші.



39-сурет Қатынастардың жасалуы

1-қисық – көптеген күрделі молекулалар үшін жиілік тәуелділігі $\chi(\nu)$ жақсы зерттеліп, спектрдің ұзын толқынды бөлігі схемалық түрде 39-суретте көрсетілген. 2-қисық – сызық планктің функциясының спектрдің көрінетін аймағында болжалды бағасын көрсетеді. Ординат осінің масштабы ерікті болып табылады. ν мәні азая бастаған кезде $\varepsilon(\nu)$ біртұтас өседі. 3-қисық – $\chi(\nu)$ мен $\varepsilon(\nu)$ мәндерді көбейту нәтижесін береді, яғни осы заттардың жылу сәулелену жолақтары. Термиялық сәулелену жолағының максималды шегі шығарынды диапазонының ең төменгі жиіліктеріне қарай жылжытылады.

Люминесценцияның кванттық эмиссиясын бастағанға дейін, тербеліс энергиясы деңгейіндегі қоздырылған молекулалардың тепе-теңдік таралуы белгіленді. Сыртқы сәулеленудің сінуіне байланысты қоздырылған молекулалардың жалпы саны толық термодинамикалық тепе-теңдікте олардың санынан едәуір асып кетеді. Люминесценттік сәулелену қуаты келесідей жазылуы мүмкін:

$$W_{\text{люм}}(\nu) = h\nu c^i(T) n^i \int g^i(Q^i) f(Q^i, \nu) e^{-\frac{Q^i}{kT}} \alpha Q^i. \quad (4.14)$$

Мұнда қалыпқа келтіретін фактор $C^i/T/!i!$ қатынаста анықталады:

$$\int n^i(Q^i) \alpha Q^i = n^i,$$

Мұнда n^i - қозғалған молекулалардың саны.
/4.14/ мен /4.12/ салыстырып, келесіні аламыз

$$W_{\text{люм}} = \frac{c^i(T)n^i}{c(T)ne^{-hv_7/kT}} W_{\text{м.исп.}} \quad (4.15)$$

Сондықтан күрделі молекулаларда /4,15/ люминесценция қуаты жылулық сәулелену қуатына пропорционалды. Пропорционалдылық коэффициенті тек орташа температураға байланысты. Люминесценцияға арналған жылу сәулелену жолақтарының контурлары сәйкес келеді.

Киргхоф заңын ескере отырып, соңында аламыз

$$\frac{W_{\text{люм}}}{\chi(\nu)} = D(T) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (4.16)$$

$$D(T) = \frac{8\pi h n^i}{c^2 n} \cdot \frac{c^i(T)}{c(T)} e^{\frac{h\nu_7}{kT}}. \quad (4.17)$$

Эксперименттік тексеру үшін, /4,16/ қатынасы беріледі

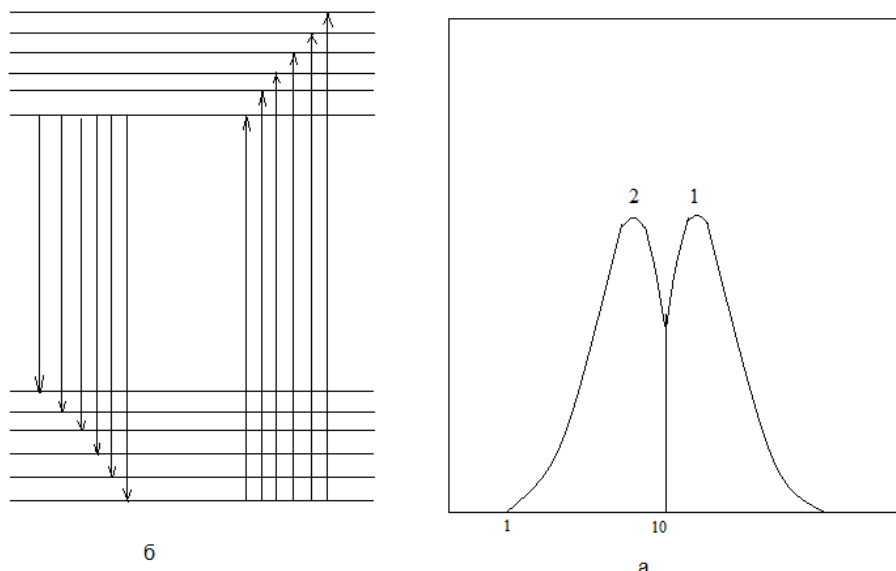
$$h \frac{W_{\text{люм}}(\nu)}{\chi(\nu)} - 3 \ln \nu = \text{const} - hv/kT. \quad (4.17)$$

(4.16) қатынасы қоздырылған күйдің үстіңгі қабатының үстінен бөлу жарықты жарық жиілігіне тәуелді емес және барлық қозғау әдісіне байланысты, сонымен қатар, (4,16) орындау үшін бірқатар қосымша жағдайлар қажет болатын, бірақ люминесцентті қоспалар емес, ынталандырмайтын жұтылудың болмауы және т.б. барлық жүйелер үшін жарамды екенін ескеріңіз.

Толық және дәл спектрлерді кванттық механика әдістерімен зерттеуге болады. Бұл туралы люминесценция орталықтарының теориясын ұсынған кезде төменде туралы айтатын боламыз.

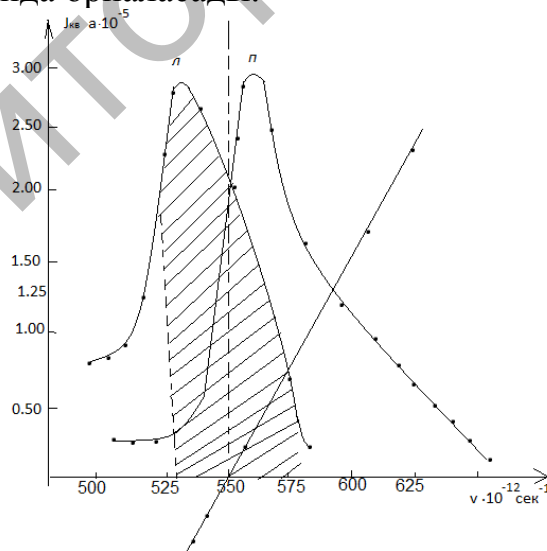
8. Стокс ережесі.

Стокс ережесі люминесценция саласында құрылған алғашқы заңдылықтардың бірі болып табылады. 1852 жылы Стокс қоздыру жиілігіне қатысты сәулелену спектрінің позициясын анықтайтын ереже жасады. Бұл ереже келесідей: люминесценцияның жарық әрдайым толқын ұзындығын қоздыру үшін қолданылатын жарыққа қарағанда көп. Дегенмен, бұл өте өрескел жуықтау және абсолютті нөлдік температурада дәл орындалуы мүмкін, содан кейін жүйенің тербеліс күші арасында ешқандай өзара әрекеттесу болмаған жағдайда.



40-сурет Стокс ережесін $T = 0$ / схемалық /, а - сәулелену спектрі / 1 / және жұтылу / 2 /, б - деңгей диаграммасында орындау

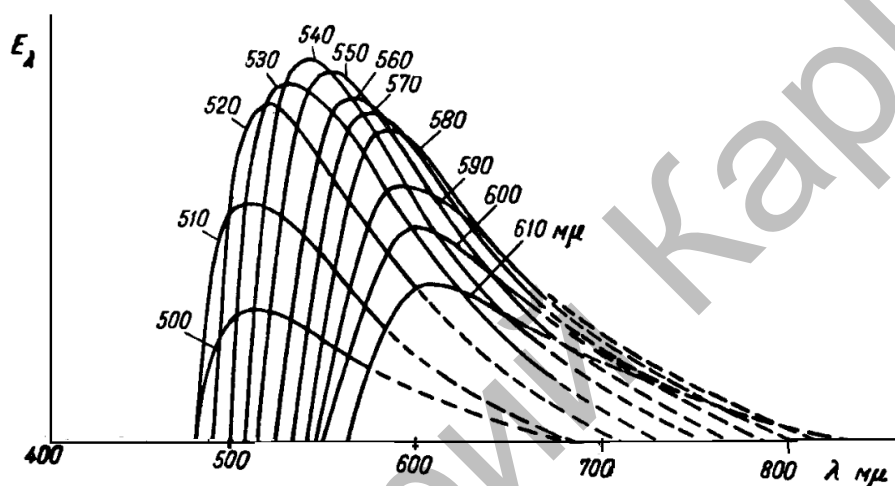
Әдетте, шығарындылар және эмиссия спектрлері бір-біріне сәйкес келеді. Абсорбция спектрінің кез-келген жиілігімен қозғалғанда, бүкіл люминесценция диапазоны шығарылады. Осылайша, шын мәнінде, тіпті бүкіл люминесценция диапазоны сіңу жиілігіне қатысты қысқа толқын ұзындығында болады. 41-суретте ивоамил спиртіндегі В-қосымша бояғыш ерітіндісінің жұтылу және эмиссия спектрі көрсетілген. $530 \cdot 10^{-12} \text{сек}^{-1}$ жиілікте жарық сіңіп кеткен кезде, люминесценцияның бүкіл ауқымы шығарылады, ол көбінесе жұғу жиілігінен жоғары жиіліктер аймағында орналасады.



41-сурет В-экстра эозин ерітіндісінің жұтылу және люминесценция спектрінің өзара орналасуы

$5,3 \cdot 10^{10} \text{сек}^{-1}$ -ден жоғары жиіліктер жағында орналасқан сәулелену спектрінің бүкіл аймағы шығарындыларға қарсы аймақ деп аталады. Осылайша, антистокс люминесценциясы қоздыру жиілігімен салыстырғанда жоғары жиілікті жағында орналасқан сәулелену спектрінің барлық жиіліктерін құрайды.

Стоксқа қарсы люминесценцияның көрінісі Стокс ережесіне қайшы келеді. Стокс ережесі Ломмельмен нақтыланды. Ломмельдің құрылымында Стокс-Ломмель заңы былайша анықталған: Радиациялық спектрі тұтастай алғанда және оның максимумы абсорбция спектрімен және оның ең үлкен ұзын толқындармен салыстырғанда әрдайым өзгеріп отырады. Стокс - Ломмель заңы әрқашан орындалады. Алайда Стокс ережесі қатаң сақталған кейбір заттар бар. Мысалы, кең спектрі бар таза сұйықтықтардың жарқырауы. 42-суретте жарықты жарықтың толқын ұзындығының функциясы ретінде иод буларының сәулелену спектрлерінің тобы көрсетілген. Мұнда Стокс ережесі сақталғанын көруге болады.



42-сурет Иод буларының сәулелену спектрін түсіру. Спектрлердің айналасында жарқын сәуленің толқын ұзындығын көрсетеді

Стокс ережесі энергияны сақтау заңына негізделеді және оның істен шығуы осы заңның бұзылуына жатады. Дегенмен, Стокс-Ломмель заңы қиындықсыз түсіндіріледі, себебі сіңірілу сәтіне дейін жарық сіңіретін молекулалардың тербеліс энергиясы айтарлықтай мөлшерде болуы мүмкін. Бұл энергия квантты энергияны жұтып қойып, квантты қызықты жарықтан гөрі бере алады. Бұл процесс антистокс люминесценциясының пайда болуын қамтамасыз етеді.

§3 Кешенді молекулалардың қоздырылған күйінің ұзақтығы

1. Ерітінділер.

Қозуды тоқтатқаннан кейін, Q^i бастапқы қоздырылған молекулалардың саны азая бастайды. Егер қоздырылған молекулалар мен еріткіш молекулалар арасындағы энергия алмасу ықтималдығы жарықтың жарықтандырусыз төменгі электронды күйге оптикалық өтулердің ықтималдық мәнінен асып кетсе, $(Q^i, Q^i + \alpha Q^i)$ интервалда тербеліс энергиясы бар молекулалардың санының өзгеруі келесі формула бойынша анықталады:

$$\alpha n(Q^i, \lambda) = n(o) g(Q^i) \times o^{-\int [f(Q^i + \alpha Q^i) g(Q^i) \alpha Q^i] \lambda} \alpha Q^i. \quad (4.18)$$

Мұнда $f(Q^i)$ мен αQ^i - төменгі электронды күйдің деңгейінен Q^i барлық деңгейдегі тербелу деңгейіне дейінгі оптикалық және оптикалық емес ауысулар ықтималдығы, $n(o)$ - уақыт ішінде қозғалған молекулалардың жалпы саны $\lambda = 0$, а $g(Q^i)$ - қоздырылған молекулалардың дисперстік энергия қорларындағы таралу функциясы.

Сонда

$$\int_0^{\infty} g(Q^i) f(Q^i) \alpha Q^i = \overline{f(Q^i)}, \quad (4.19)$$

$$\int_0^{\infty} g(Q^i) \alpha(Q^i) \alpha Q^i = \overline{\alpha(Q^i)}, \quad (4.20)$$

Мұнда $\overline{f(Q^i)}$ мен $\overline{\alpha(Q^i)}$ - f мен α қозғалған электрондық күйдің тербелу күйлері бойынша орташа мәндері.

Қозғауды тоқтатқаннан кейін ерітінділердің флуоресценциясын жоғалту заңы үшін өрнек мынадай:

$$\int_0^{\infty} f(Q^i) \alpha n(Q^i, \lambda). \quad (4.21)$$

/4.18-4.21/ байланысты және /4.7/ формуласын ескере отырып, шығарындылық қуаты:

$$W(\lambda) = h \bar{\nu} n(o) \left[\int_0^{\infty} g(Q^i) f(Q^i) \alpha(Q^i) \right] e^{-(\bar{f} + \bar{\alpha})\lambda} = h \nu n(o) \bar{f} e^{-(\bar{f} + \bar{\alpha})\lambda}. \quad (4.22)$$

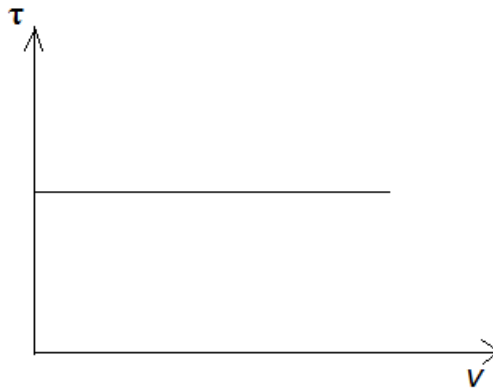
Мұнда $\bar{\nu}$ - шығарындылар ауқымының орташа жиілігі. /4.22/ формулаға негіздеп, қозғалған молекулалардың орташа қызмет мерзімін есептей аламыз

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} W(\lambda) \lambda \alpha \lambda}{\int_0^{\infty} W(\lambda) \alpha \lambda} = \frac{1}{\bar{f} + \bar{\alpha}} \quad (4.23)$$

Ерітіндідегі молекулалардың тербелу энергиясындағы жылу тепе-теңдігі молекулалардың қоздырылған күйден және жер күйінен өтуіне дейін белгіленеді. Сондықтан, f мен α қозғалған жарықтың жиілігіне және демпфирлік заңға тәуелді емес /4.22/ таза экспоненталық болып табылады.

Егер қоздырылған күйдегі молекулалардың тербеліс энергиясының орташа қоры қозғаудың жиілігіне байланысты болмаса (ν қатынасына байланысты \bar{f}

мен $\bar{\alpha}$ тұрақтылығының себебі), онда бұл ν қозғау жиілігіне байланысты емес.



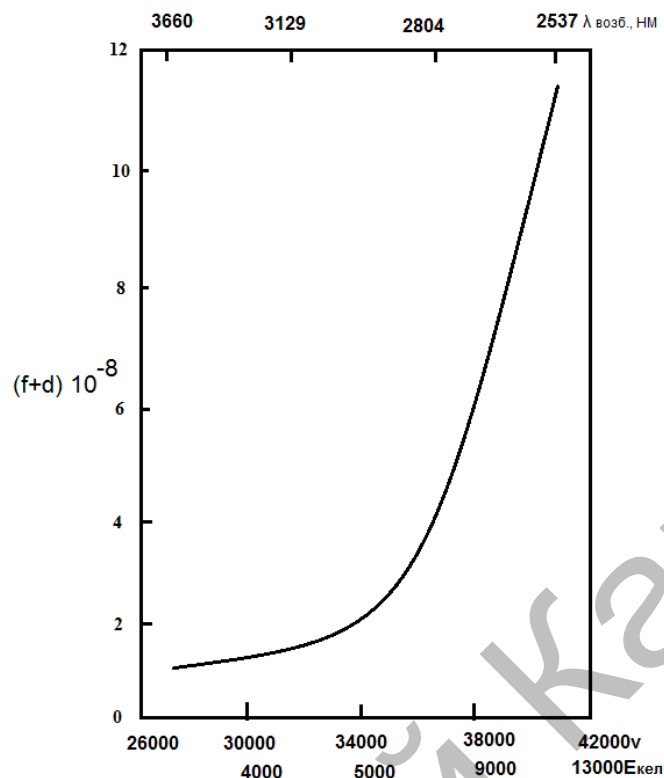
43-сурет Күрделі молекулалардың ерітінділері жағдайында қозу жиілігіне ν тәуелділігі

2. Булар.

Бүмен жағдайда қоздырылған күйден көшуге жылу энергиясы қайта пайда болғанға дейінгі жеке молекулалар арасындағы кішігірім өзара әрекеттесу себеп болады. Шығарылу процесінде эмиссияның күші /4.21/ формула бойынша сипатталады:

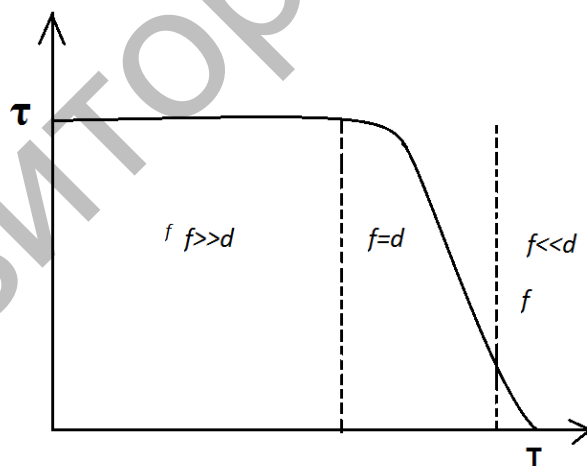
$$W(\lambda) = h\nu \int_0^{\infty} f(Q^i) \alpha n(Q^i, \lambda) = n(o) h\nu \int_0^{\infty} f(Q^i) g(Q^i, o) e^{-[f(Q^i) + \alpha(Q^i)]\lambda} \alpha Q^i. \quad (4.24)$$

Демпфирлік заң бұдан былай экспоненталық болуы мүмкін емес, өйткені формула (4.24) экспоненттердің жиынтығымен сипатталады. Ерекше ерекшелігі - бұл функция булардың молекулалары арқылы тербеліс энергиясы қорларына бөлінген кезде $g(Q^i, o)$ барынша жоғары болады. Мұндай жағдай, мысалы, монохроматикалық жарықпен қозғалғанда жүзеге асырылуы мүмкін. Бұл жағдайда f , α мен g адам барлық тербелу деңгейлерінен тәуелсіз және $W(\lambda)$ экспоненталық сипатқа ие болады. Бұл жағдайда өмір сүру уақыты да /4.23/ формуласымен сипатталады. Тек енді ғана ϵ қозғалу жиілігіне байланысты екендігін ескеру қажет, өйткені қозғау жиілігі жүйенің тербелу энергиясының орташа қорын өзгертеді.



44-сурет β -нафтиламиннің сирек кездесетін буларына әсер ететін жарқырау жиілігіне және молекуланың тербеліс энергиясы қорына

$$1/\tau = f(Q^i) + \alpha(Q^i) \text{ тәуелділігі}$$



45-сурет τ температураға тәуелділік

3. τ / T ерітіндіге тәуелділігі. Тербеліс энергиясы үшін өрнектің температураға тәуелділігі негізінен α радиациялық емес өтулердің ықтималдығы болғандықтан, $\tau = (f + \alpha)^{-1}$ осы қатынастар келесідей болады: бұл температура мәніне дейін $\alpha(T) < f$, температурасымен τ^2 мәні өзгермейді. $\alpha(T) > f$ температуралардан бастап, τ температурасы азаяды. Бұл схемалық түрде 45-суретте көрсетілген.

§4 Шығару

Фосфордың ең маңызды сипаттамаларының бірі - бұл жарқынды шығару. Күрделі молекулалардың ерітінділерінің люминесценциясы үшін кірістілік әр түрлі мәндерге ие болуы мүмкін. Көптеген күрделі молекулалар ерігенге мүлдем люминесценцияланбайды, сондықтан олардың шығу нөлге тең. Бірақ өте тиімді органолюминофорлар да бар. Мысалы, $\zeta=0,76$ флюоресценцияның ерітіндісінің қуат шығысы.

Жоғарыда біз, негізінен, люминесценция жағдайында тепе-теңдікке ие болатын өнім шығару ұғымын енгіздік. Сорғыш күйде, егер жұтылмалы энергияны тұтынуға және электронды-тербеліссіз өтулерді ескере алмасаңыз, шығыс келесідей анықталуы мүмкін. Кванттық кірістілік - қозғау тоқтатылғаннан кейін шығарылатын жарық кванттардың санын қоздыру трансмутациясы кезінде $n(o)$ қозғалған молекулалардың санына қатынасы.

Мұндай жағдайда

$$\zeta_k = \frac{\int_{Q^i=0}^{\infty} \int_{t=0}^{\infty} \alpha n(Q^i, \lambda) f(Q^i) dt}{n(o)} = \frac{n(o) \int_{Q^i=0}^{\infty} g(Q^i) f(Q^i) \alpha Q^i \int_{t=0}^{\infty} e^{-(\bar{f}+\bar{\alpha})t}}{n(o)},$$

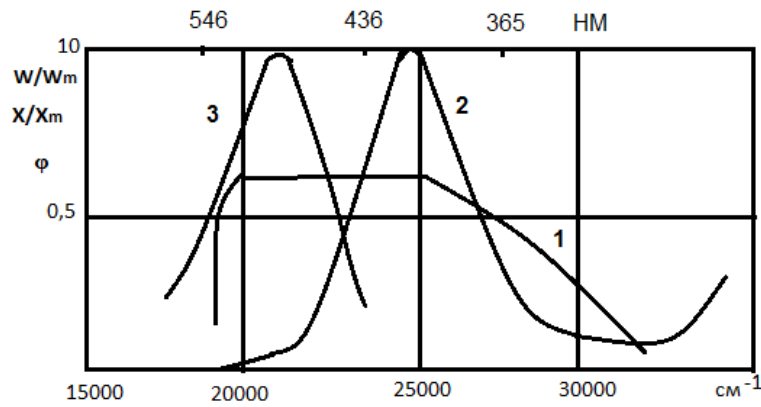
Сондықтан

$$\zeta_k = \frac{\bar{f}}{\bar{f} + \bar{\alpha}} = \frac{f(\bar{Q}^i)}{f(\bar{Q}^i) + \alpha(\bar{Q}^i)}. \quad (4.25)$$

1./ Шығудың шығу жиілігіне тәуелділігі. Кешенді молекулалардың буларына қатысты.

$$\bar{Q}^i = \bar{Q} + h\nu_{\text{возб.}} - h\nu_{\text{э}}, \quad (4.26)$$

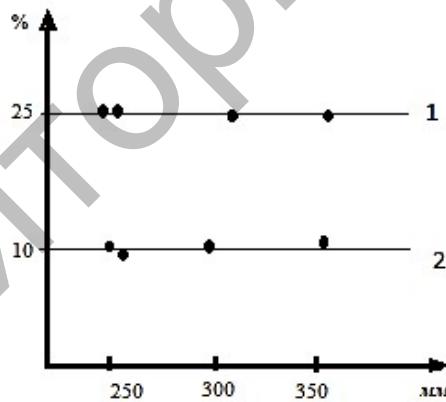
Мұнда Q^i - төменгі электрондық күйдегі молекуланың тербеліс энергиясы орташа мәні. Формула бойынша (4.21) молекуланың тербеліс энергиясы қорын тербелу энергиясын қайта бөлу болмаған жағдайда жарықты жарықтың жиілігіне қарай көбейтеді. Сондықтан, (4.20) сәйкес $\alpha(\bar{Q}^i) < f(\bar{Q}^i)/a$ f , жоғарыда көрсеткендей \bar{Q}^i / -ға байланысты емес, ζ_k ұзақтығы тұрақты болады деп болжауға болады. Егер $\alpha(\bar{Q}^i) > f(\bar{Q}^i)$ жиілігі жоғары болса, онда ζ_k азая бастайды (сур. 46).



46-сурет $T=365^{\circ}\text{C}$ (1) кезінде қозғалу жиілігінде будың 3, б-диаминофалимидтің кванттық кірістілігіне тәуелділігі. Абсорбция спектрі (2) және эмиссия спектрі (3)

τ мен ζ_k күрделі молекулалардың шешімі болған жағдайда, олар тербеліс энергиясы орташа қорына тәуелді болмайды, сондықтан қоздыру жиілігінің ұлғаюымен, шығу да төмендемейді, бірақ тұрақты болады. $\alpha(Q^i)=0$ болған кезде ғана $\zeta_k = 1$ болатынын ескеру керек.

2) Вавилов заңы. Люминесцирлеуші жұтылу спектрлері әдетте күрделі құрылымға ие. Мұндай құрылымға қозу спектрлері де ие. Осыдан спектрлік тәуелділіктің жарық шығымы туралы сұрақ туындайды.



47-сурет Спирттік ерітіндінің /1/кванттық шығуының және /2/ антрацен буының қоздырушы жарық толқынының ұзындығына тәуелділігі.

Күрделі молекулалар үшін бұл мәселені И. Вавилов жақсы зерттеді. Ол күрделі молекулалардың ерітінділерінде, энергия шығымы қозу толқынының ұзындығына пропорционалды екенін анықтады.

(2.19) формуласына сәйкес

$$\eta_{\text{э}} = \eta_k \frac{\nu_l}{c} \lambda_{\text{возб}} \quad (4,27)$$

Мұндағы c - жарық жылдамдығы, ν_l -люминесценцияның орташа жиілігі, $\lambda_{\text{возб}}$ -қоздырушы жарықтың толқын ұзындығы. (4,27) формула Вавилов заңының

өрнегі болып табылады. Басқа жағынан ойласа, $\eta_{\varepsilon} \lambda_{\text{өзб}}$ болғандықтан, \dot{v}_d/c тұрақты шама, сонда

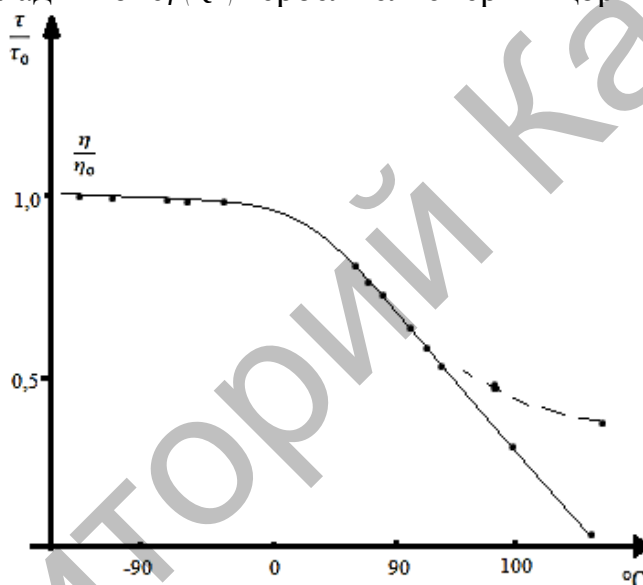
$$\eta_k = \text{const} \quad (4,28)$$

Күрделі молекулалардың ерітінділері жағдайында, кванттық шығым тұрақты және барлық электрондық жұтылу жолақтарына тең. Жалпы жағдайда, әсіресе кристаллфосфорлар жағдайында, кванттық шығудың тұрақтылығы бір қарапайым электрондық қоздырушы жолақ шегінде ғана сақталады. Бұл жағдайды, алда тереңірек қарастырамыз.

3) η және τ арасындағы байланыс. (4,25) және (4,23) формуласына сәйкес,

$$\eta_{k/\tau} = f(Q^i) \quad (4.29)$$

(4.29) формуласына сәйкест және η параллельді түрде өзгеру керек. Бұл шынымен экспериментпен дәлелденеді. Сур. 48 тиісті қисықтар келтірілген. Көрініп тұрғандай, -50°C -ден 50°C дейін η_k/ε -қатынасы тұрақтышама. Бұл дәлел үшін негіз болып табылады және $f(Q^i)$ тербелмелі энергия қорынан тәуелсіз.



48-сурет Салыстырмалы шығу мен «пунктир»қозу күйі ұзақтығының родамин және глицерин ерітіндісінің температурасынан тәуелділігі

Алайда жоғары температуралар жағдайында $+50^\circ\text{C}$ бастап, η_k/ε төмендеуді бастайды, бұл $f(Q^i)$ -да температура ұлғайған сайын төмендейді. f -тың температураға тәуелділігінің орташа мәні үшін оңай ойластырылған, бір жұп деңгейінің арасындағы болып жатқан өтулерге қарағанда. орташа мән үшін температураға тәуелділік бір па - орнықты және барлық электрондық сіңіру жолақтары үшін тең.

4) Температуралық сөндіру. Шығудың температурадан тәуелділігі /4,20/ формуласымен анықталады. (4,5) формуласын ескере отырып $\alpha Q^i = d_0 \exp Q^i$. Q^i Тербелмелі энергияның өзгерісі температураның өзгерісіне пропорционалды

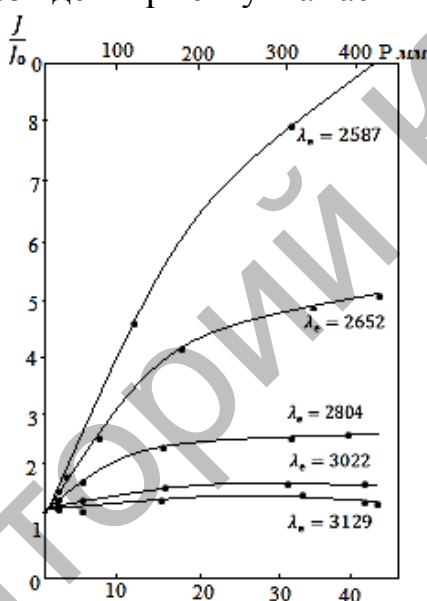
$$Q^i = cT \quad (4.30)$$

мұндағы c - молекуланың жылусыйымдылығы болғандықтан былай жазуға болады:

$$\eta_k = \frac{f(Q^2)}{f(Q^2) + d_0 \exp cT} = \frac{1}{1 + \frac{d_0}{f} e^{cT}}, \quad (4.31)$$

мұндағы: c - температурадан тәуелсіз, тұрақты шама. Шығудың температураға тәуелділігінің сәйкестігі сур.48 көрсетілген.

5) Люминесценция буларына қоспалардың әсері. Күрделі молекулаларға бөтен газдардың / $H_2, N_2, NH_3, CH_3, C_2H_5$, және т.б. қосындысы жарықтану интенсивтілігінің өсуіне және кванттық шығудың өсуіне алып келеді. Бөтен қоспалардың концентрациялары өскен сайын шығу көбейіп және тұрақты шамаға айнала бастайды. Интенсивтіліктің күшеюі қоздырушы жарықтың жиілігіне де тәуелді. Сур.49 Жарықтанудың күшеюінің бөтен қоспа "р" буларының қысымына тәуелділігі көрсетілген. Берілген қысым $J(p)$ кезіндегі жарықтанудың интенсивтілігі бөтен газдарсыз $J(0)$ жарықтанудың интенсивтілігіне қатынасы кезіндегі күшейту шамасының өсуі осылай.



49-сурет Әртүрлі толқын ұзындықтарымен қоздырған кезде және пентанды қосқандағы $\beta-\zeta$ нафтиламин люминесценция буларының өсуі

Күшеюдің себебі бөтен қоспа молекулаларының негізгі қоспаның молекулаларынан артық тербелмелі энергияны тартып алуында. Бұл $\alpha(Q^i)$ азаюын негіздейді, қорытындысында шығу өседі. Кейбір мағынада мұндай негізгі заттың газ қоспалары және бөтен газдардың қоспалары булар мен ерітінді арасында аралық болып келеді.

Кейбір газдар кері әсер беруі мүмкін-күшеюдің орнына жарықтанудың өшуі орын алады. Бұл жағдайда газ молекулаларынан- негізгі зат қоспаларының молекулаларына тербелмелі энергияның берілу орны бар.

Бөгде қоспалардың қысымының өсуі жарықтануды тұрақтандырып, буларда энергияның бөлуін жеңілдетіп отырады.

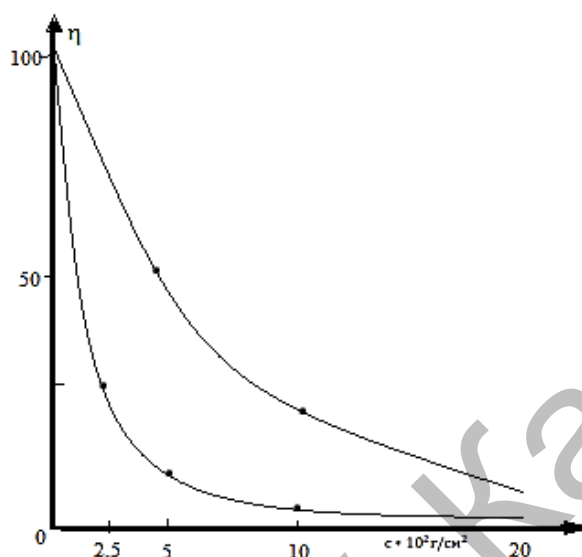
б) Бөгде қоспа арқылы ерітінділердің жарықтануын өшіру.

Ерітіндідегі күрделі молекулалардың люминесценциясы бөгде қоспаларға сезімтал. Кейбір қоспалар күрделі молекулалардың люминесценциясының

шығуын азайтады. Сөндіргіш концентрациясы өскен сайын шығу экспоненциалды азаяды:

$$i_{c=0} e^{-k} \quad (4.32)$$

мұндағы k - тұрақты, c - сөндіргіштің концентрациясы.



50-сурет Иодты калиймен флуоресцеин люминесценциясын сөндіру. Еріткіш су (I) және 50% су+ 50% ацетон (II)

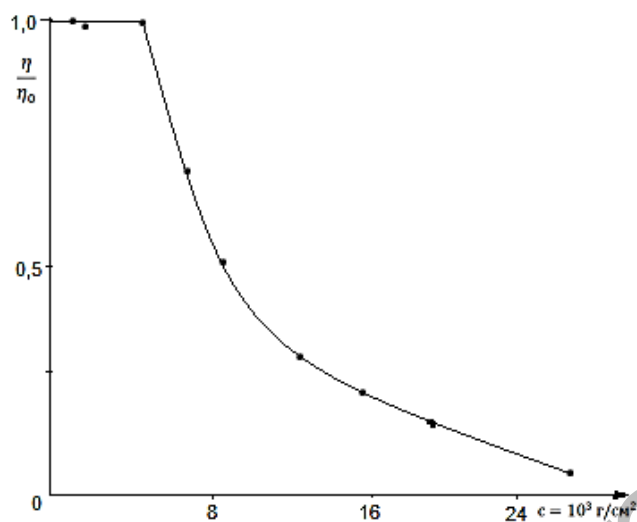
Күрделі молекулалардың сөндірілген ерітінділерін сұйылту жарықтанудың қалпына келуіне әкеледі, бұл жағдай химиялық себептермен түсіндірілмейтіндігін көрсетеді. Қоспалы өшірудің, өшіру жұту спектрлерінің жою дәрежесінен және люминесцирлеуші заттың шығаруынан тәуелділігі, қоспалы өшіру, өшіруші мен люминесцирлеуші зат арасындағырезонансты арақатынас арқылы түсіндіріледі.

Бұл органикалық заттар мен оттегі үшін сөндіргіш болып табылады. Оттегінің әсері люмиесцирлеуші заттың молекуласына күрделі физика-химиялық әсерден көрінеді.

7) Концентрациялық сөндіру. Қатты күйдегі көптеген органикалық заттар өте әлсіз люминесцияға ие немесе мүлдем люминесцирленбейді. Олар тек ерітінділерде жақсы жарқырай бастайды. Концентрациялық сөндірудің мұндай құбылысы әсіресе органикалық бояғыштарда байқалады. 51-суретте флуоресцеин концентрациялық сөндіру жүрісінің тәуелділігі келтірілген. С. И. Вавилов бойынша шығудың кему аймағында соңғысының өзгерісі мына формуламен беріледі:

$$i_{c_0} e^{-k(C-C_0)} \quad (4.33)$$

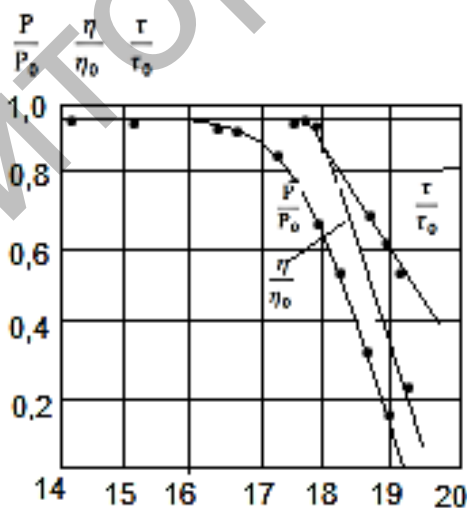
мұндағы C_0 - концентрациялы өшіру барысындағы, концентрация.



51-сурет Метил спиртіндегі флуоресцеин концентрациялы өшірілуінің жүрісі

Концентрациялы өшіруге еріткіш әсер етеді. Концентрация өскен сайын жұту спектрі өзгереді- жана жұту жолақтары пайда болады. Шығару спектрі өзгермеді деуге болады.

Поляризация дәрежесі және күрделі молекулалардың өмір сүру уақытының концентрациялы тәуелділік шығуын параллельді талдау, бұл үш шама концентрациямен бірге өзгереді.



52-сурет Салыстырмалы шығудың $\frac{\eta}{\eta_0}$, поляризация P/P_0 , жарықтанудың ұзақтығы δ/τ_0 глицеріндегі флуоресцеин ерітінділерінің концентрациядан тәуелділігі.

Концентрациялы өшіруді концентрация өскен сайын бөлек молекула ассоциациялары пайда болатынын / жұту спектрлері өзгертінін/ болжауарқылы түсіндіруге тырысты. Осы теория бойынша қозу энергиясы ассоциацияланбаған

молекулалардан ассоциацияға беріледі - және онда тербелмелі энергияға айналады. Дегенмен, бұл теория барлық эксперименталды фактілерді түсіндіре алмайды.

Басқа теорияны К. Перрен ұсынды. Ол қозған молекула жақын маңдағы қозбаған молекулаға резонанстық жолмен қозу энергиясын бере алады деп болжады. Жалпы негізде резонанстық теорияны С. И. Вавилов дамытты. Сур. 52 көрсетілген параллельді қисықтардың (c) , $p(c)$ және $\tau(c)$ орналасуын резонанстық теория түсіндіре алады. И. Вавилов бір молекуладан басқа молекулаға энергияның тасымалдануы ішінара өшірумен және қозудың электрондық энергиясынан ядроның тербелмелі энергиясына өтуімен жүргізіледі деп болжайды.

Вавилов арқасында дамыған феноменологиялық теория келесі өрнектерге әкеледі, поляризацияның кері шамалары үшін $\frac{1}{P}$, салыстырмалы шығу $i \square_0$ және ұзақтық:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} \left[1 + \frac{3 - P_0 c \tau}{3 k_2} \right]$$

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + c \left(\frac{\tau_0}{k_1} + \Omega_0 \right) + c^2 \left(\frac{\tau_0}{k_1} + \frac{\tau_0}{k_2} \right) \Omega + c^3 \frac{\tau}{k_2} \Omega^2$$

Кішігірім концентрациялар үшін

$$\tau = \frac{\tau_0 k_1}{c \tau_0 + k_1}$$

Үлкен концентрация үшін

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c}{k_1} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-w_0 c}) \right) + \frac{1}{\tau_0}$$

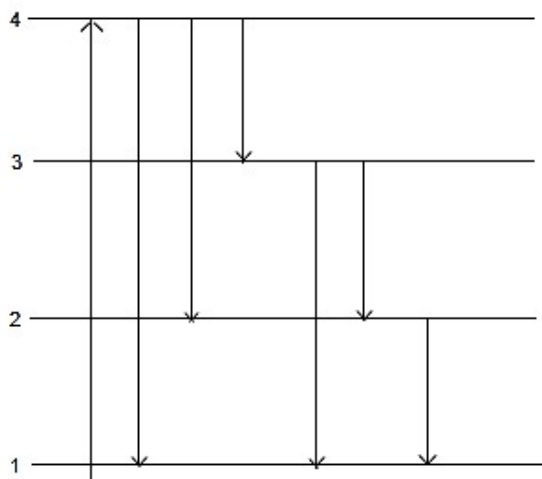
Мұндағы: k_2, k_1, Ω_0, w_0 - шамалары тұрақты

Толығырақ энергия миграциясын астында талдаймыз.

§5 Антистоксті люминесценция

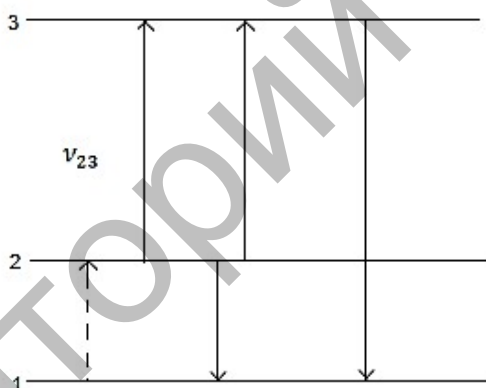
Антистоксті люминесценция деп қоздырушы жарықтың толқын ұзындығымен салыстырғанда, қысқа толқынды аймақта орналасқан, спектр облысындағы жарықталуды айтады.

Антистоксті люминесценцияның пайда болуын атомдық спектрлердің мысалында жақсылап көрсетуге болады. Сур.53. қарайық. $1 \rightarrow 4$ ауысуы қозғанда, көптеген ауысулардың болуын байқаймыз $i \rightarrow j (i, j = 1, 2, 3, 4, i > j)$.



53-сурет Стокстік люминесценция

Олардың арасында үлкен жиілікке $4 \rightarrow 1$ ауысуы ие, қалғандарының жиіліктері аз. Бұл жағдайда Сток ережесі толығымен орындалады. Сток ережесінің бұзылуын көрсету үшін сур.54. қарастырайық.



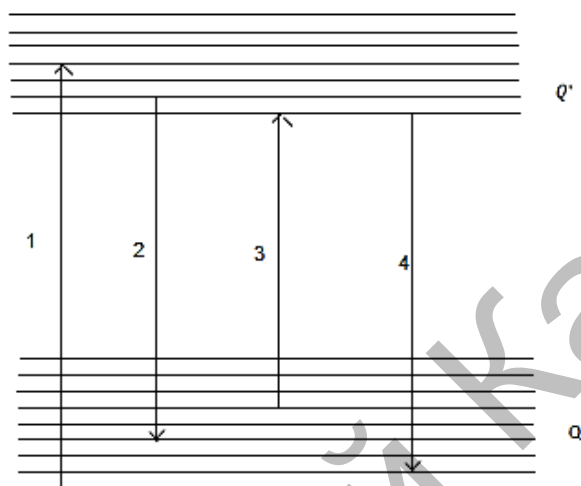
54-сурет Антистокстік люминесценцияның пайда болуы

Қоздырушы жарық ν_{23} жиілігіне ие дерлік. Егерде барлық атомдар негізгі электрондық күйде болса, онда жұтылу болмайды. Нөлден өзгеше температураларда, атомдардың кішігірім бөлігі 2 деңгейде орналасқан және ν_{23} жиілігін жұта отырып, 3 деңгейге өтеді. Одан әрі $i \rightarrow j (i, j = 1, 2, 3, i > j)$ ауысулары пайда болуы мүмкін. Олардан қоздырушы жарыққа қарағанда ν_{31}, ν_{32} , біреуі ($3 \rightarrow 1$) үлкен жиілікке ие. Температура үлкен және $1 \rightarrow 2$ аз болған сайын, Стокс ережесінен ауытқу байқалады. $1 \rightarrow 2$ ауысуы жылу энергиясының жүйесі арқылы жүзеге асырылады. Қарастырылып отырған жағдайда, теріс люминесценцияның пайда болуы қажет екендігіне көз жеткізуге болады.

Жылу аясын есепке ала отырып η_{31} екені әбден ықтимал екендігін көрсетуге болады. Ол үшін Сур.54 көрсетілген жүйені қарастырайық. Біз ν_{31}, ν_{32} , мұндағы ν_{32}^- қоздырушы жарықтың жиілігі екенің көрдік. Кванттық шығу

тұрақты және бірге тең болсын. Онда, ν_{31} жиілігі үшін η_{31} . Бұл қосымша энергия T температураға ие сәулеленіп жатқан денеден бөлінетін жылулық тербелістерден алынатын болғандықтан, термодинамика заңдарына қайшы келмейді. Сәулелену энергиясы температурасы T_0 қоздырушы жарық көзіне емес, T температурасы кіші қоршаған ортаға беріледі.

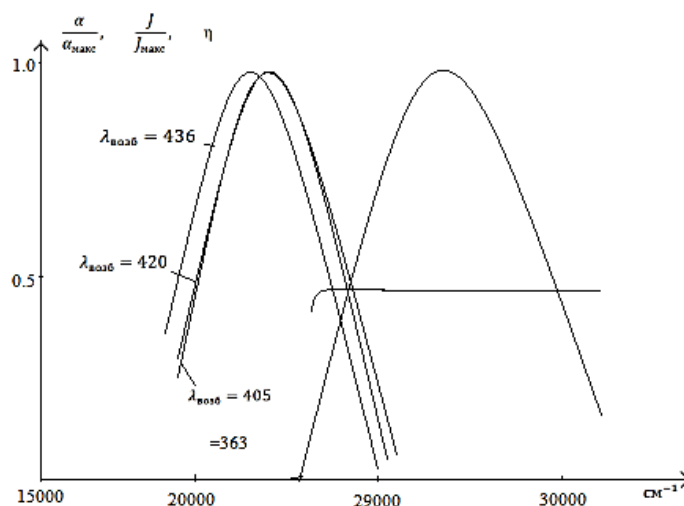
Энергия деңгейлері тұтас спектрі, күрделі жүйелерде Стокстік ереженің бұзылуы әбден ықтимал және көбінде солай болып шығады.



55-сурет Электронды -тербелмелі деңгейлер арасындағы ауысулар кезіндегі Стокстік және антистокстік люминесценция

Сур.55-те энергияның екі электронлы-тербелмелі деңгейшелер арасындағы ауысулар көрсетілген. 1 және 2 деп Стокс ережесіне сәйкес жұтылу және шығару ауысулары, ал 3 және 4 оған қайшы келетіндігі көрсетілген. Бастапқы деңгейдің биіктігі үлкен емес болғандықтан, ондағы бөлшектер саны айтарлықтай біраз және жұту қуаты антистокстік люминесценцияның пайда болуына жеткілікті.

Көптеген жұмыстарда жиілікке тәуелді кванттық шығымның қисықтары келтірілген, ол жерде шығым антистоксті аймақта төмендейтіні көрсетілген (56 сур.). Мұндай кванттық шығымның антистоксті облыста төмендеуін Вавилов заңының тұжырымдамасында да айтылады. Алайда, дәлме –дәл өлшемдер сапалы тәжірибе жасаған кезде, антистокстік аймақта кванттық шығымның ешқандай да өзгерісі болмайтынын көрсетті.



56-сурет Жұтылу және шығару спектрлері. Шығымның бензолдағы 3-аминофталимин ерітіндісінің жиілігіне тәуелділігі

Алайда, егер антистокстік аймақты ерітілген қоспаның жұтылу спектріне қандай да бір басқа қоспалар мен ерітінділердің жұтылуы қолданылса, онда кванттық шығым өзгертіні анық, егер де бұл жұтылу, спектрлік шығым жүрісін санағанда ескерілмесе.

§6 Күрделі молекулалардың метастабильді люминесценциясы

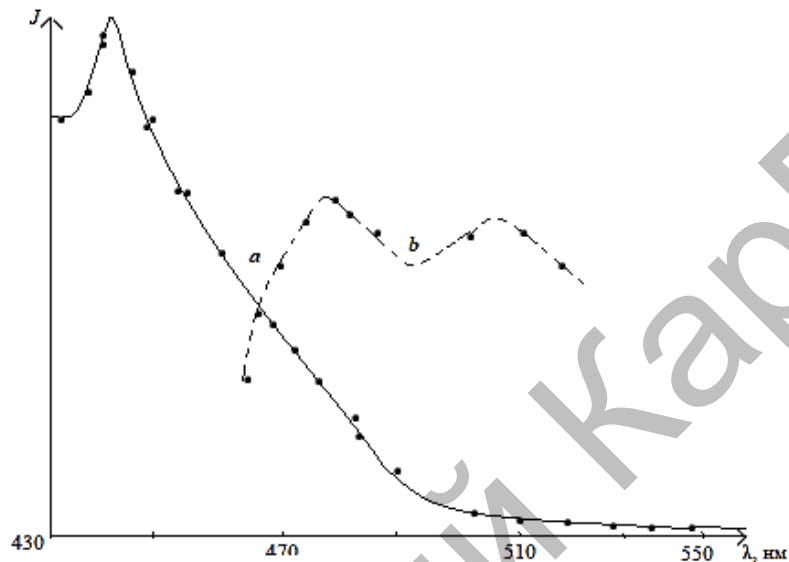
Күрделі молекулалардың кездейсоқ жарқырауының ұзақтығы $\tau = 10^{-10} - 10^{-6}$ сек. Бұл жарқыраудың сәулеленуінің спектральді құрамы қозу кезінде және қозу тоқтаған кезде де бірдей.

Алайда, кейде сол зат ерітінділерінде, белгілі бір шарттарда, қарапайым жолақпен салыстырғанда ұзақтау толқын жағында орналасқан, жаңа шығару жолақтары пайда болуы мүмкін. Сонымен қатар, жарқыраудың белгілі бір шарттарында, «қалыпты» спектральді құрамға ие бола алатын, және қалыпты жарқыраудан миллион есе асатын ұзақтыққа ие болуы мүмкін.

Молекулалар қозғалысы сәл бәсеңдеген кезде, және төмен температура барысында, желатинға немесе шыны тәрізді массаларға енгізілген кезде, жарқырау ұзақтылығын люминесцирлеуші молекулалардан байқауға болады. Әдетте мұндай метастабильді люминесценция, қатты еріткіштердегі органикалық байланыстарды еріткенде немесе оларды гельге адсорбциялағанда қол жеткізіледі.

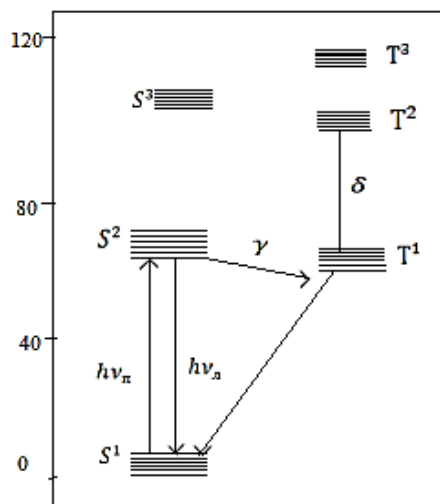
Жарқырау ұзақтылығының екі түрі бар. Олардың бірінде қозу кезіндегі жарқырау спектрімен сәйкес келетін жарқырау спектрі бар. Жарқырау ұзақтылығының басқа түрі, негізгі жолақпен салыстырғанда ұзақтолқынды аймақта орналасқан шығару спектріне ие. Жарқыраудың осы екі компонентін кейбір қасиеттерін қарастырайық: а) температура төмендеген кезде қысқа толқынды жарық жолағының салыстырмалы қарқындылығы біртіндеп азаяды, ал ұзақтығы артады; б) ұзын толқынды жолақтың өмір сүру уақыты дерлік температураға байланысты емес, бірақ температураның төмендеуімен осы жолақтың қарқындылығы біртіндеп артады; в) мұндай люминофор ұзақ уақыт бойы төмен

температурада қозғанда оның жұтылуы айтарлықтай азаяды және зат парамагнитті болады; г)қозу сәтіндегі жарқырау сияқты шашырау спектрі бар, ұзақ уақытты жарқырау поляризациясы, равновесті жарқырау поляризациясының сипатымен сәйкес келеді. Ұзақтолқынды жолағы бар жарқыраудың шашырауы, поляризацияланбаған. Жарқыраудың метастабильділігін поляк ғалымы А.Яблонский тереңірек зерттеген және зерттеп жатыр.



57-сурет Қантты ерітіндідегі эскулиннің қысқауақытты(а) және ұзакуақытты(б) спектрлері

А.Яблонский бұл зат ерітінділерінің энергетикалық деңгейлерінің жүйелері, нормальді және метастабильді деңгейлерден тұрады деп болжады. Кейіннен Яблонскийдің сызбасын Г.Люис толықтырған болатын. Қосымша сызбада, ұзақ жарқырау беретін молекулалар екі жүйелі деңгейден тұрады. Олардың бірі сингулетті деңгейден тұрса, басқа бірі триплетті деңгейлерден тұрады. Әртүрлі мультиплетті деңгейлер арасында ауысулар екіталай. Сур.58 Ерітілген бор қышқылындағы флуоресцеин деңгейлерінің сызбасы көрсетілген. Сол жақты үш сингулетті электронды қабаттар S^1, S^2, S^3 , және тиісті тербелмелі қабаттардың жүйесі көрсетілген. Оң жақта триплетті деңгейлер T^1, T^2, T^3 көрсетілген. Ұзақтығы аз, нормальды жарқырауға алып келетін L_{v_n} ауысуы, жұтуға сәйкес келеді. S^2 деңгейінен, жүйе T^1 күйінеде ауысуы мүмкін. Мұндай ауысуыдың болуы екі талай, бірақ жарқырау спектрлерінде көрінетін арнайы шамаға ие. T^1 күйінен жүйе S^2 күйіне қайта оралуы мүмкін, егер де қоршаған температураы жоғары болған жағдайда. Сонымен қатар, h_{v_n} жарық квантының сүйемселдеуімен жүретін, $T^1 \rightarrow S^1$ интеркомбинациялық ауысуы жүзеге асуы мүмкін. Бұл жерде $h_{v_n} \circ > h_{v_n}$ екені анық. Осылайша фосфордағы ұзақтолқынды жолақтың пайда болуы түсіндіріледі.



58-сурет Бор қышқылында ерітілген флуоресцеин молекулаларының синглетті және триплетті сызбалары

Тәжірибелік зерттеулер $T^1 \rightarrow S^2$ кері ауысуының температураға тәуелді екенін келесі заңнан көре аламыз:

$$P_{T^1 \rightarrow S^2} = P_0 e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (4.34)$$

Мұндағы P_0 – тұрақты, ал Q – T^1 және S^2 деңгейлердің арасындағы энергетикалық арақашықтық. Q шамасын $S^2 \rightarrow S^1$ ауысуына сәйкес келетін, жарқырау компоненті ұзақтығының температураға тәуелділігі арқылы табуға болады, сонымен қатар ұзақтолқынды $T^1 \rightarrow S^1$ және қысқатолқынды $S^2 \rightarrow S^1$ жарқырау кванттарының арасындағы айырмашылығы арқылы табуға болады.

$$Q = h\epsilon \quad (4.35)$$

Q шамасы әртүрлі заттардың кең шегінде өзгереді. Мысалға флуоресцеин үшін $Q=0.4$ эв, нафталин үшін $-1,17$ эв.

Температура өте төмен жағдайда $T^1 \rightarrow S^2$ кері ауысуы мүмкін емес, ұзақ уақытты қозу кезінде көп молекулалар, қорытындысында, T^1 күйінде қалып қояды. Осыған сәйкес негізгі жолақтағы жұту азаюы керек, сонымен қатар $T^1 \rightarrow T^2$ ауысуына сәйкес, жаңа жұту жолағы пайда болуы керек. Бұл шынында да тәжірибе жүзінде анықталған. Молекулалардың көбі T^1 күйінде болған кезде, соған сәйкес $T^1 \rightarrow S^1$ ауысулар саны көп болуы мүмкін. Бұл жарқыраудың сөнуі экспоненциальді болып табылады, ал өмір сүру уақыты өте үлкен болуы мүмкін: 0,1 с. – 100 с..

Триплетті күйлердің пайда болуын қарастырайық.

Метастабильді люминесценцияға ие жүйелер, молекулалардың құрылысы бензолді сақинамен сипатталады. Бұл заттардың құрамындағы химиялық байланыстарда, тұтас молекулаға жататын, қосарлы электрондар пайда болады. Бұл молекулалардың спині антипараллельді орналасқан. Қозбаған күйде, бұл молекулалар диамагнитті. Жарықты жұту кезінде электронды ауысу кезінде спиндердің антипараллельді орналасуы сақталады. Тиісті термалар синглетті болып келеді.

А.Н. Теренин, белгілі бір шарттарда бұл молекулаларда триплетті деңгейдің жүйесі пайда болуы мүмкін деп болжады. Бұл, қозу кезінде антипараллельді спиндармен негізгі күйден ауысып, осындай спинді орналасуымен бірге басқа деңгейге ауысқан кездегі, қосарлы электрондардың спиндерінің орналасуының өзгеруі кезінде ғана жүзеге асуы мүмкін. Жаңа күйде электрондардың спиндері параллельді болып келеді. Мұндай процестің химиялық байланыстың бұзылуына алып келеді. Антипараллельді спиндармен қаныққан байланыстардың бұзылуына белгілі бір қозу энергиясы жұмсалады. Бирадикальді күйдің негізгі деңгейінің нормальді қозу жүйесінен әлдейқайда төмен орналасқан. Бирадикальді күйде молекулалардың кейбірі параллельді спиндармен қосарлы электронға ие болғандықтан, барлық жүйе парамагнитті болуы керек. Бұл шынымен тәжірибе жүзінде анықталған.

§7 Күрделі молекулалардың сенсбилизацияланған люминесценциясы

1./ Энергия миграциясы.

Жоғарыда біз жағдайларды қарастырдық, қозған күйден негізгі электрондық жай-күй екі тәсілмен жүзеге асырылады: Квант жарығы немесе сәуле шығарусыз. Соңғы жағдайда жүйенің электрондық энергиясы жүйенің тербеліс энергиясына айналады. Газдардың люминесценциясын қарау кезінде жүйенің негізгі жағдайға өтуінің тағы бір түрі көрсетілген. Қозған ионның электрондық энергиясы электрондық энергияны тербеліске айналдырусыз еркін емес бөгде адамға берілуі мүмкін. Мұндай процестің арқасында газдардың сенсбилизацияланған люминесценциясы пайда болуы мүмкін. Алайда, электрондық энергия қозған жүйеден еріксіз және электрондық энергияны тербеліске айналдырусыз өсуге берілуі мүмкін. Бұл құбылыс энергияның резонанстық көші-қоны деп аталады. Дәлірек айтқанда, энергия миграциясы квант болған құбылыстарды түсінеді созу жүйесінің бір орталығына хабарланған қозудың электрондық энергиясы, мысалы, фотонды сіңіру нәтижесінде ауыстырылады, көші қон-бірінші аралық молекулаға алыстатылған екінші орталыққа дейін бояусыз қашықтық. Екінші орталыққа жеткен кезде квант өзінің әрекетін толығымен өндіреді, өзінің тасымалдаушы - молекуласын бірнеше рет өзгерте алады: квант сіңірілген молекуладан. оның әсері байқалатын молекулаға дейін квант бірнеше аралық молекулалар арқылы тасымалдануы мүмкін.

Энергияның резонанстық көші-қон құбылысы қайта сіңіру арқылы энергияның тасымалдануы. Екінші көші-қон егер молекулалардың осы жүйесін сіңіру және шығару спектрлерін жабу орын алған жағдайда жүзеге асырылуы мүмкін. Бұл жағдайда бірінші молекула Энергетика квантын шығарады, ал бұл квант осы жүйенің басқа еріксіз молекуласы жұтылуы мүмкін. Жұтылғаннан кейін басқа молекула қозған күйде және өз кезегінде сәулелену квантын жіберуге қабілетті. Мұндай реабсорбция шығару және жұту спектрлері неғұрлым көп жабылатын және жұту молекулаларының көп шоғырлануы неғұрлым маңызды болады.

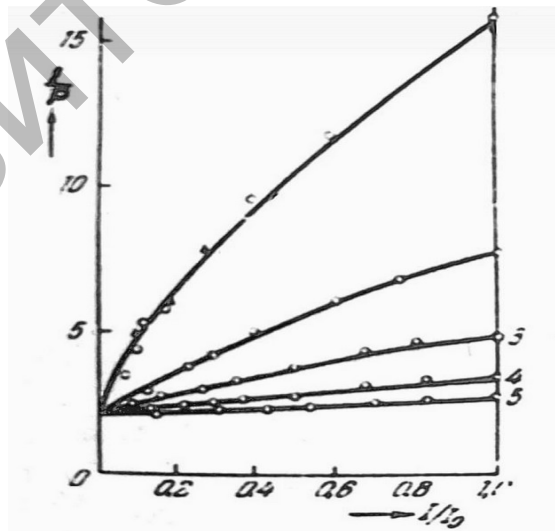
Реоабсорбция Бэр формуласымен сипатталады:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) e^{-n(\nu)cl}.$$

Формуладан реабсорбция шығару және жұтылу спектрлерінің аз жабылуы және сағ аз болған сайын аз болады. Егер зерттелетін заттың қалың қабаты жағдайында реабсорбция болған жағдайда сіңіру жолағының контуры шындықтан өте өзгеше болса, онда қабат қалыңдығының азаюына қарай сіңіру жолағының шынайы контуры қалпына келтіріледі.

Энергияның ревананстық көшуі жағдайында энергия беру шамамен бірнеше ондық ұйаралық қашықтықта жүзеге асырылады. Демек, жұтылу жолағының контурының өзгеруі, егер зерттелетін қабаттың қалыңдығы энергияның молекулааралық резонанстық берілісінің ең жоғары қашықтығымен салыстыруға болатын жағдайда ғана мүмкін. Сіңіру жолақтары контурының қалың қабаттарын пайдалану кезінде қабаттың қалыңдығына байланысты емес. Бұл реабсорбция мен резонанстық энергия беру арасындағы айырмашылық оларды эксперименттік бөлу үшін қолдануға ыңғайлы.

2./ Люминесценцияның концентрацияланған деполяризациясы. Поляризацияның салыстырмалы дәрежесінің концентрациядан тәуелділігі 52 суретте көрсетілген. Б. Я. Свешников және П. П. Фесфолов концентрациялық деполяризацияны өте егжей-тегжейлі зерттеген, ол молекуланың қозғалған күйде болған кезінде ойнатылатын процестермен анықталатынын көрсетті. Әсіресе, бұл бөтен сөндіргіштермен сөндірілген ерітінділердің люминесценциясын поляризациялау зерттеулерін жақсы көрсетеді. Сөндірудің күшеюіне қарай, яғни τ қозған жай-күйінің ұзақтығына қарай поляризация дәрежесі өсуде. Өрт сөндіру дәрежесіне байланысты поляризация дәрежесінің өзгеруі I/I_0 59-суретте көрсетілген.



59-сурет. Сөндіру кезінде концентрациялық деполяризацияны азайту (глицериндегі флуоресцеин, анилинмен сөндіру) 1- $c = 5 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 2 - $c = 2 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 3 - $c = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 4 - $c = 2.5 \cdot 10^{-4}$ г/см³; 5 - $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$ г/см³

Қарапайым есептеу концентрациялық деполяризация болатын молекулааралық қашықтықтар молекулалардың кинетикалық радиусы бірнеше

есе екенін көрсетеді. Б. З. Свешников және П. П. Феофилов концентрациялық деполяризацияны сипаттау үшін эмпирикалық формула алынды:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{RT}{\vartheta\eta} \tau + AC. \quad (4.36)$$

Поляризация дәрежесінің өмір уақытына неғұрлым анық тәуелділігі С. И. Вавилов пен А. Н. Севченко жүргізген уран шыныларының жарылуын өшіруден деполяризациялауға тәуелділігін өлшеу деректерінен келіп шығады. Толығырақ бұл деректер 60-суретте келтірілген.

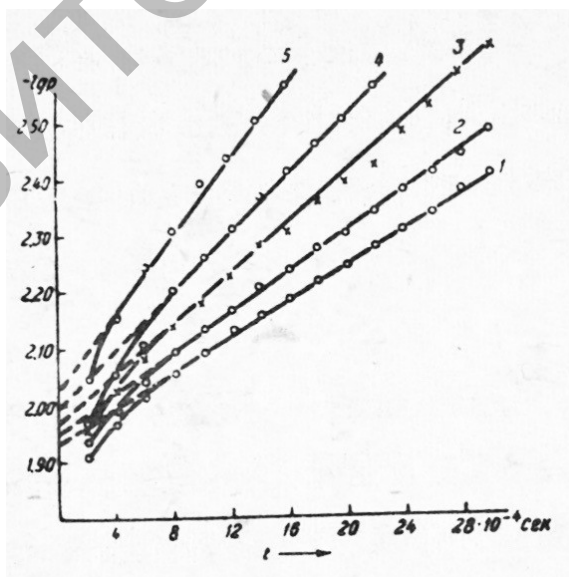
Дамыған С. И. Вавилов резонанстық теория осы тәуелділік үшін келесі өрнек береді:

$$P(t) \approx P_0 e^{-\frac{c}{k_1} t}. \quad (4.37)$$

Бұл өрнек 60 суреттен көріп отырғандай, жақсы тәжірибе жүзінде расталады.

Өшу кезіндегі люминесценцияны деполяризациялау. С. И. Вавилов ортада қозу энергиясы көші-қонының болуының ең тікелей дәлелдерінің бірі деп санады.

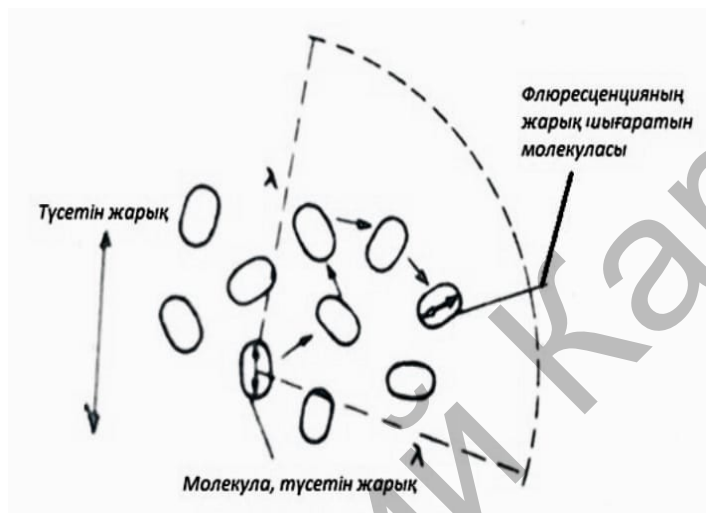
Бояғыштардың жабысқақ ерітінділерін қоздыру кезінде желілі поляризацияланған флуоресценцияның шығатын жарығы да желілі поляризацияланған. Сұйылтылған ерітінділерде поляризация дәрежесі 40% - ға жетеді (теориялық шекті мәні $P = 50\%$).



60-сурет Уран шыныларының сөнуіне қарай жарылуын деполяризациялау.
 UO_2 : 1- $c = 1\%$, 2- $c = 2\%$, 3- $c = 4\%$, 4- $c = 6\%$, 5- $c = 8\%$

Люминесценция жарығының поляризациясы молекуламен жарықтың сіңуі мен түсуін анықтайтын электрондық осциллятор, анизотропен, және, атап айтқанда, молекуладағы электрондық зарядтың осцилляциясы оның қаңқасымен

қатты байланысты ось бойымен жүзеге асырылады. Сызықтық поляризацияланған түсуші Жарық осцилляторлардың осьтері тербелістердің бағытымен шамамен сәйкес келетін молекулаларды басым түрде қозғайды. Тұтқыр және шыны тәрізді еріткіште қозған күйдің қысқа уақыт ішінде молекула осінің бұрылу мүмкіндігі болмайды. Бұл заттардың жарығының поляризациясының жоғары дәрежесі түсіндіріледі. Бояғыш концентрациясы ұлғайған кезде люминесценция жарығының деполяризациясы (52-сурет) козу энергиясы квантының резонанстық берілуі туралы түсінік негізінде оңай түсіндіріледі.



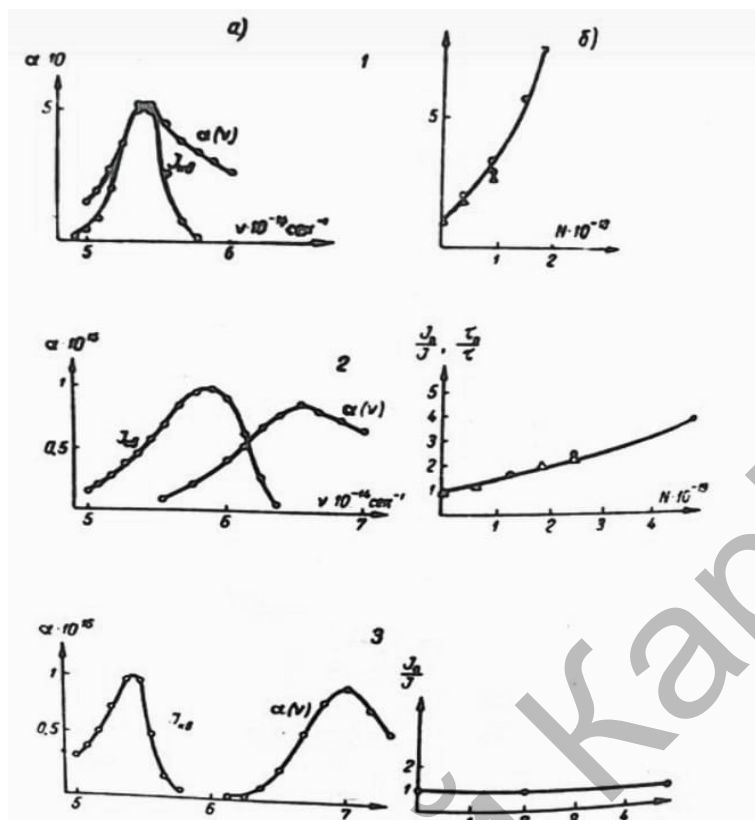
61-сурет Жарық толқынының ұзындығына дейін жақын орналасқан молекулалар арасындағы энергияны тасымалдау нәтижесінде флуоресценция жарығының деполяризациясының схемалық бейнесі

$\tau \approx 10^{-8}$ сек. уақыт ішінде, энергия квант бірнеше тасушыны босатқанға дейін үлгереді. Соңғы шығаратын молекуланың және онымен байланысты электронды осциллятордың жарықты алғашқы жұтқан молекуланың бағыттауынан айырмашылығы поляризация деңгейінің төмендеуін түсіндіреді (61 - сурет). Сонымен қатар түсіндіруге болады және ұлғайту деполяризации кеш сатыларында затухания.

3./ Энергияның резонанстық көшіп-қонуының спектрлердің жабу дәрежесіне тәуелділігі.

Люминесценцияның шырағдануы бояғыш ерітіндісіне қосылатын кейбір бөгде қоспалармен өшірілуі мүмкін.

Бұл мәліметтер люминесцирлеуші бояғыштың молекулаларынан козу энергиясының нефлуоресцирлеуші молекулаларына " сәйкес бояғыштарды шығару және сіңіру спектрлерінің жабылу дәрежесіне байланысты резонанстық миграциясын 62-суретте айқын көрсетіледі.



62-сурет а - сәуле шығару спектрлерінің $J_{\text{кв}}$ люминесцирлеуші бояғыштардың және $\alpha(\nu)$ қосылған нефлуоресцирлеуші бояғыштардың сіңіру спектрлерінің өзара орналасуы; б - сөндіру қисықтары (дөңгелекшелер) және τ салыстырмалы мәндері (үшбұрыштар). 1 - родамин 6G және фуксин; 2 - бензофлавин және хризоидин; 3-родамин джи және аурамин. N - сөндіргіш молекулаларының саны см^3

4./ Анерияның резонанстық миграциясының теориялық негіздері.

Бір осциллятордан екінші осцилляторға электрмагниттік энергияның резонанстық берілуін қолдануды бірінші рет қолдану әрекеті Жан Перронмен жасалды. Ол бір осциллятордан екінші осцилляторға энергияның өтуі, өшу кезінде (10^{-8} сек) мүмкін, егер бұл осцилляторлар қашықтыққа жақын болса, кейбір $R = \frac{\lambda}{2\pi}$ мәнінен аз болса, мұнда $\lambda - i$ осциллятор шығаратын сәулелену толқынының ұзындығы. R_0 шамасы концентрациялық әсерлер байқалатын ерітіндінің концентрациясын анықтайды.

Молекулалар арасындағы орташа қашықтық R ерітіндінің концентрациясына C байланысты:

$$C = \left(\frac{7,35 \cdot 10^{-8}}{R} \right)^3 \text{ моль / литр.}$$

Концентрациялық әсерлер концентрацияларда пайда болуы тиіс, мұнда $R \leq R_0$, алайда Перрон алған нәтижелер тәжірибе сәйкес келмейді.

Мәселенің егжей-тегжейлі және толық қаралуын Т. Ферстер берді. Ферстер ψ_{ii} және ψ_f екі конфигурациясын қарастырады, олардың біреуі қозғалған және қозғалмау энергиясының бірінші қозғалған S (донор жүйесінен берілу ықтималдығын есептейді, сенсбилизатор), A (акцептор, активатор). Ауысу ықтималдығы үшін алынады:

$$P_{SA} = \frac{4\pi^2}{L} \frac{1}{ER^6} \frac{2}{3} \int \left[g(w_{S_i}) \right]^2 dw_{S_i} \int g(w_A) \square^2 dw_A d(h\nu).$$

Бұл формулада $g(w_s)$ және $g(w_A)$ - статистикалық салмақтар, \bar{M}_S және \bar{M}_A - сенсбилизатор мен активатордың дипольді моментінің матрицалық элементтері, R – сенсбилизатор мен активатор арасындағы ядролардың ара қашықтық, ал ϵ - диэлектрлік тұрақты. Бұл интегралдарға P_{SA} кіретін интегралдарды есептеудің орнына осы интегралдарға кіретін шамалар S^* сәуле шығару спектрімен және A сіңіру спектрімен байланыстырылады.

Осылайша келесі өрнек шығады:

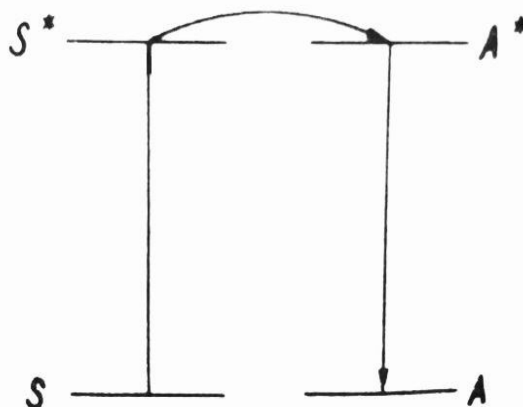
$$P_{SA} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \frac{1}{\tau_3} \quad (4.38)$$

Мұнда

$$R_0^6 = \frac{3}{64\pi^5} \frac{L^4 \nu^4}{\epsilon} \delta_A \eta_S \int_0^\infty \frac{J_S(LV) \alpha_A(LV) d(LV)}{(LV)^4}, \quad (4.39)$$

$$\tau_S = \eta_S \tau'_S$$

Мұнда τ' - жарық түсіру алдында сенсбилизатордың өмір сүру уақыты, τ_S - өлшенген өмір уақыты, η_S -шығу, δ_A - активатордың жұтылу толық көлденең қимасы.



63-сурет Энергияның резонанстық берілуі. S - сенсбилизатордың негізгі күйі, S* - сенсбилизатордың қозған күйі, A - активатордың негізгі күйі, A* - активатордың қозған күйі

(4.39) формуласы бойынша интеграл-нормаланған спектрлерді жабу интегралы, сенсбилизатордың $I_s(LV)$ және активтендіргіш $a_A(LV)$ сіңіру спектрлері. (4.38) формула бойынша тасымалдау қашықтығы $R_0 = R$, мұнда -

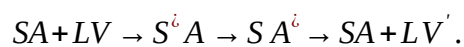
$P_{SA} = \frac{1}{\tau_3}$. $R < R_0$ кезінде энергияны сенсбилизатордан активаторға тасымалдау қозғалу жағдайының орташа өмір сүру уақытынан аз уақыт ішінде жүзеге асырылады.

R_0 үшін τ_0 есепке ала отырып және спектрлердің жабылу мәндері алынды:

| Заттар | τ , сек | R_0 , оА |
|-----------------------|-------------------|------------|
| Флуоресцеин | $5,07 \cdot 10^9$ | 50 |
| Хлорофилл | $3 \cdot 10^{-8}$ | 80 |
| Күкірт қышқылды Хинин | 10^{-8} | 10 |

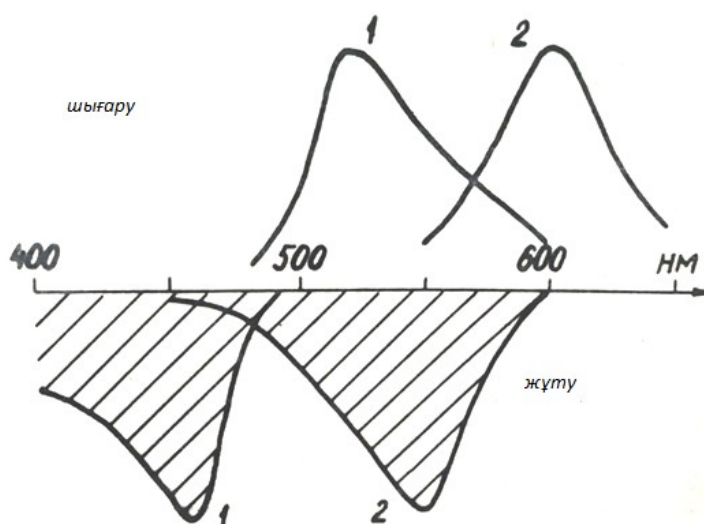
5./ Сенсбилизацияланған флуоресценция.

Қозу энергиясының резонанстық берілуінің тікелей дәлелі молекулалардың бір жүйесінде энергия жұтылғаннан кейін, майдалау басқа молекулаларда пайда болған жағдай болып табылады. Бұл жағдайда реакция жүзеге асырылады.



Трипавлин мен родамин қоспасының шырағдануы тән мысал болып табылады. Трипафлавин ($\lambda_t^a = 460,0 \text{ нм}$) ұтылу жолағы шегінде қоздырғыш жарықты өткізетін Жарық Сүзгіш арқылы жарықтандыру кезінде компоненттердің эквимолярлы ерітіндісінде трипафлавиннің ($\lambda_t^f = 580,0 \text{ нм}$) шырағдануы ғана байқалады, егер жиынтық концентрация $R = R_0$ шартымен анықталған сындарлы концентрациядан аспаған жағдайда. Концентрацияның сол арақатынасында, бірақ көп жиынтық концентрациясы родаминнің ($\lambda_t^f = 580,0 \text{ нм}$) шығару жолағы да пайда болады.

Активатордың жарылу жолағының осындай пайда болуымен бір мезгілде сенсбилизатордың жарылу шығуы және оның жарылу уақыты азаяды.

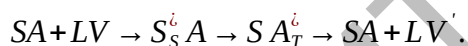


64-сурет Трипафлавин (1) және родамин (2) жұтылу және түсу жолақтарының өзара орналасуы

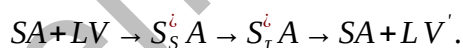
Егер сұйық ерітінділер жағдайында мұндай құбылысты соқтығысумен түсіндіруге болатын болса, онда бояғыштардың тұтқыр ерітінділері жағдайында жоғарыда сипатталған құбылыстардың пайда болуы энергияның резонанстық көшіп-қонуының болуын дәлелдейді.

6. / Сенсбилизацияланған фосфоресценция

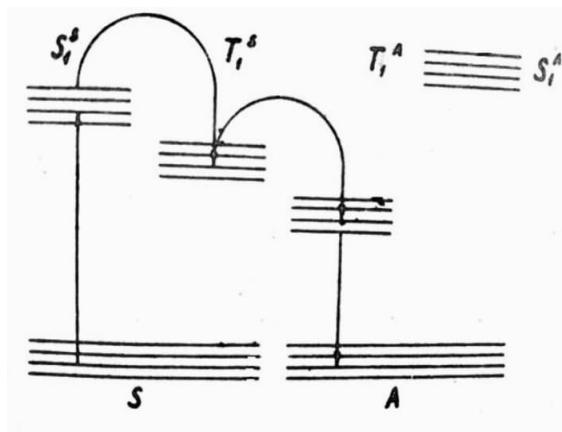
Органикалық молекулалардың -180°C қасиеттерін зерттей отырып, Теренин мен Ермолаев келесі құбылысты анықтады. Молекуланың синглеттік $S_{13}^{\dot{c}}$ жай-күйін қозғағанда $A_T^{\dot{c}}$ активаторы молекулаларының триплеттік шырағдануы пайда болуы мүмкін:



Триплетті шам, егер активатордың синглетті күй деңгейі сенсбилизаторға қарағанда жоғары болса да, демек, S сингулет күйінен A сингулет жай-күйіне энергия беруді жүзеге асыра алмайтын жағдайда да пайда болады. Шамасы, энергия беру процесінің егжей-тегжейлі барысы келесідей болады:



Сенсбилизацияланған фосфоресценцияның пайда болу схемасы 65-суретте келтірілген.



65-сурет Сенсбилизацияланған фосфоресценцияның пайда болуы

Репозиторий қарғу

V тарау

Люминесценцияланатын кристалдардың құрылысы және өсіруі §1 Қатты денелердің кристалдық торы мен қасиеттері

1./ Кристаллофосфорлар туралы жалпы түсінік. Кристаллофосфорлар ретінде Кристалл құрылымы мен жарқылдың рекомбинациялық механизмі бар белгілі бір қоздырғыш факторлардың әсерінен люминесцирлеуші заттар аталады, жиі ұсақ Кристалл ұнтақтары түріндегі кристаллофосфорлар қолданылады. Мұндай ұнтақтардағы жекелеген кристаллдардың шамасы 0,1 мк 100 мк дейін өлшенеді. Мұндай фосфорлардың типтік өкілдері шамды люминофорлар, сондай-ақ ZnS типті фосфорлар болып табылады. Қатты люминесцирленетін материалдардың сублимирленген үлдірлері әдетте бір микроннан кем өлшемдері бар, өте ұсақ кристалдар конгломераттарынан тұрады. Соңғы уақытта үлкен люминесцирлеуші монокристаллдар қолданылады.

Мұндай монокристаллдар осы кезге дейін негізінен сілтілі-галоидты заттардан жасалған, ал соңғы уақытта сонымен қатар ZnS типті заттардан монокристалл алу әдістері әзірленді. Люминофорлардың монокристаллдарын он сантиметрге дейін және одан да көп мөлшерде жасауға болады.

Кристалл тордың құрылысы, оның симметриясы кристаллофосфорлардың әртүрлі қасиеттеріне өте үлкен әсер етеді, сондықтан кристаллофосфорлардың люминесценттік қасиеттерін егжей-тегжейлі зерттеу басталғанға дейін кристаллохимияның кейбір мәселелерімен және нақты кристаллдардың құрылысымен танысқан жөн.

2./ Кристалды торлардың симметриясы туралы. Барлық кристаллдар симметрия қасиеттері бойынша жеті сингонияға бөлінеді. Кристаллдардың симметрия элементтері келесі:

1. Симметрия жазықтығы P . Симметрия жазықтығы симметриялық фигурадағы мұндай жазықтық деп аталады.

2. Симметрия осі G_n . Симметрия осі түзу деп аталады, айналасында фигураның белгілі бір бұрышына айналғанда өзімен бірге жүреді. Симметрия осінің тәртібі деп фигураның өз осін 360° -қа айналу барысында өздігінен ығысу саны айтылады.

3. Инверсия орталығы C . Инверсия орталығы деп фигура ішіндегі ерекше нүкте аталады, онда фигураның барлық нүктелері бейнеленген кезде соңғысы өзімен бірге жүреді.

Инверсия орталығы P -мен немесе G_n -мен біріктіре алады. Ондай жағдайда соңғылары P_i және G_{ni} деп белгіленеді.

Кестеде жеті сингонияның сипаттамалары келтірілген.

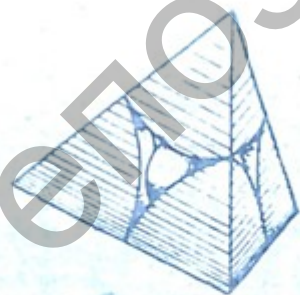
Кесте

Санаттар мен сингонияның сипаттамасы

| Санаттар | Сингониялар | Симметрия элементтеріне тән жарым жиынтықтар | Бірлі-жарым бағыттар саны | Бірлі-жарым бағыттарды бағдарлау |
|------------------------|-----------------------|--|---------------------------|----------------------------------|
| Төменгі. Симметрия осі | Триклинді /моногирлі/ | Тек моногирлер G_2 | Барлығы | - |

| | | | | |
|--|------------------------------------|---|------------------------------|---|
| екіншісінен жоғары, бірлі-жарым бағыттар екіден көп | | немесе $G_{i4} * C$ | | |
| | Моноклинді /монодигирлі/ | Бір дигира G_2 немесе $G_{i2} * P$ | Көпшілігі бірақ барлығы емес | G_2 мен немесе $G_{i2(2P)}$ мен сәйкес келеді. Басқалары тегіс бетте оларға перпендикуляр |
| | Ромбикті /үш-цигирлі/ | Үш дигира $3G_2$ немесе $G_2 2 G_{i2(12P)}$ немесе $3 G_2$ не болмаса $3G_{i2(13P)} 3G_2$ мен сәйкес келетіні | Үш | G_2 мен немесе $G_{i2(2P)}$ мен сәйкес келеді |
| Орта. Симметрияның бір осі екіншісінен жоғары. Бір бірлі-жарым бағыт | Тригональды /тригирлі, ромбоэдрлі/ | Бір тригира G_3 | Біреу | G_3 -пен сәйкес келеді |
| | Тетрагональды /тетрагирлі/ | Бір тетрагир G_4 , немесе G_{24} | Біреу | G_4 немесе G_{24} -пен сәйкес келеді |
| | Гексагональды /гексагирлі/ | Бір гексагир G_6 немесе G_{26} | Біреу | G_6 немесе G_{26} -пен сәйкес келеді |
| Жоғары. Бірнеше симметрия осі екіншісінен жоғары. Бірлі-жарым бағыттар жоқ | Кубтық /тетрагирлі, гексаэдрлі/ | Төрт тригира $4 G_3$ | Бірлі-жарым бағыттар жоқ | - |

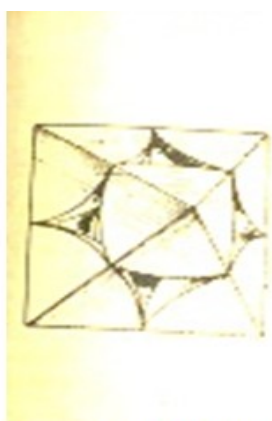
Шарларды тығыз орау. Атомдар мен иондар кристалдарының құрамдас бөліктері ең тығыз түрде оралған шарлар ретінде елестетуге болады. Бірдей өлшемдері бар шарларды бір қабатқа тек бір тәсілмен орауға болады. Шарлар арасында үшбұрышты ойықтар бар. Шарлардың екінші қабатын бірінші тәсілмен ғана орналастыруға болады, бұл ретте осындай екі қабатты қаптамада бірінші және екінші қабаттың шарлары арасында екі түрлі қуыстар пайда болады. Олардың бірі төменгі қабаттың үш шары мен жоғарғы қабаттың бір шары ортасында орналасқан. Бұл қуыстар төрт шармен шектелген және оларды



66 – сурет. Тетраэдрикалық қуыстар

тетраэдрикалық қуыстар деп атайды (66 суретті қараңдар) басқалары жоғарғы және төменгі қабаттың үш шарының арасында өтетін, бір-біріне қатысты 60-қа оралған тесік тесіктері бар. Бұл қуыстар алты шармен шектелген және оларды тетраэдрикалық қуыстар деп атайды, Октаэдрикалық қуыс 67-суретте көрсетілген. Тығыз қаптамада екі қабаттан тұратын тетраэдрикалық және октаэдрикалық қуыстардың түзілуі 68-суретте схемалық түрде көрсетілген. Мұндай екі доңғалақты қаптамаға үшінші қабат салуды үшінші қабатты шарларды қандай тереңдікке /қуыстарға/ орналастыруға байланысты екі түрлі тәсілмен жүзеге асыруға болады. Егер үшінші қабаттың шарлары бірінші типті тереңдетулер болса / тетраэдрикалық тереңдетулер /

болса, онда олар бірінші қабаттың шарларының үстінде дәл болады. Осылайша алынған қаптама екі қабатты немесе қарапайым гексагональды орау деп аталады.



67 – сурет. Октаэдрикалық қуыс



68- сурет. Октаэдрикалық және тетраэдрикалық қуыстардың пайда болуы

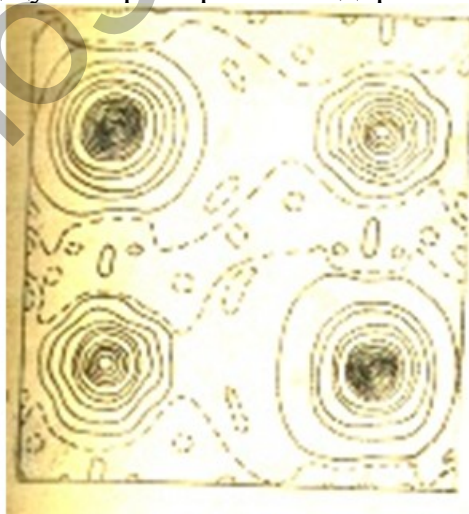
Егер үшінші қабаттың шарлары екінші типті тереңдікке жатса /тесік тесіктерге/, үшінші қабат бірінші немесе екінші қабаттың қайталануы болады. Тек төртінші қабат бірінші қайталау болатындай, үшінші қабат болуы мүмкін. Бұл жағдайда біз үш қабатты немесе текше қаптаманы аламыз.

Барлық тығыз қаптамаларда бірдей октаэдрикалық қуыстар бар, шарлар қаптаманы құрайды және екі есе көп тетраэдрикалық қуыстар.

Кристалдардың құрылымын зерттеу құрылымдық бірліктердің /атомдардың, иондардың, молекулалардың тығыз қаптамалары кристалды құрылымдарда жүзеге асырылатынын көрсетті.

Егер кристалдар әртүрлі атомдардан /иондардан / пайда болса, онда тығыз қаптама үлкен көлемдегі иондардан құралады.

Мысалы, NaCl ионында Cl⁻ тығыз қаптаманы құрайды. Na⁺ иондары тығыз ораудың октаэдрикалық қуыстарында орналасады. ZnS жағдайында тығыз қаптаманы S²⁻ /үш қабатты текше упавовия/ ионды құрайды, жартысы, тетраэдрикалық қуыстар мырыш иондарымен толтырылған. Қалған қуыстар бос.



69- сурет. NaCl кристаллында электронды тығыздықтың ыдырауы (Сұйықтың беттік проекциясы 100%)



69- сурет. Алмаз кристаллында электронды тығыздықтың ыдырауы (Сұйықтың беттік проекциясы 100%)

4. Кристалдардағы байланыс түрлері. Кристалдарда химиялық байланыстың төрт негізгі түрі бар.

1. Металл байланыс. Байланыс оң иондардың ұжымымен және электрондардың осы иондарының арасында қозғалатын ұжыммен жүзеге асырылады.

2. Иондық немесе полярлық байланыс. Кристалл оң және теріс иондардан қалыптасады. Олардың арасындағы электростатикалық өзара іс-қимыл және осы иондарды кристаллға байланыстырады, типтік мысал-сілтілі-галоидты кристалдар болып табылады. NaCl кристалының пайда болуы кезінде Na-дан шыққан не болмаса бөлінген электрон Cl-ға ауысады және осылайша кристал Cl⁻ және Na⁺ иондарынан тұрады. Торды құрайтын әрбір иондардың электрондық бұлты оның жанында орналасқан. /69-суретті қара/.

3. Ковалентті немесе гомеополярлық байланыс. Бұл байланыс түрі Атом кристалдарында кездеседі. Бұл шайтанның табиғаты кванттық механикада түсіндіріледі, байланыс электрондардың ажырамас құбылысына негізделеді. Егер кристалдағы екі атом электрондық бұлттардың жабындысы пайда болса, онда олардың валентті электрондары атоммен ауыстырылуы мүмкін. Атомдар неғұрлым жақын болса, соғұрлым осындай алмасу ықтималдығы артады. Электрондарды бір немесе басқа атомға тиесілі деп қарастыруға болмайды, ал олар екі атомға тиесілі, мұндай байланыстың типтік мысалы-Алмаз кристалы болып табылады, 70-суретте Алмаз кристалындағы электрондық тығыздықтың бөлінуі келтірілген.

4. Ван-дер-Ваальс немесе сутегі байланысы. Бұл байланыс түрі атомдар немесе молекулалар тұратын кристалдардағы электрондардың алмасу әсерінің қатысуынсыз жүзеге асырылады. Байланыс Ван-дер-Ваальс күшімен жүзеге асырылады, бейтарап молекулалар немесе атомдар арасында әрекет етеді, типтік мысал сутегі кристалдары болып табылады.

Нақты кристалдарда байланыстың аралас түрлері жиі кездеседі. Мысалы, ZnS кристалында байланыстың негізгі үлесі түнгі байланыс түрінде /60-70%/дейін жүзеге асырылады. Сонымен қатар, кілемдік байланыс бар /қалған 30 -40%/.

5. / Кристалдарды құрайтын компоненттердің иондық радиусы. Ионды радиус деп осы ион сферасының ортасы көрші иондар сфераларының беттеріне жақындай алатын ең аз қашықтықты түсінеді. Кестеде кейбір элементтердің иондық радиусы көрсетілген.

Кесте

Катиондардың ионды радиусы (Å да)

| Элемен т | Валенттілік | | Элеме нт | Валенттілік | | Элеме | Валенттілік | | | |
|-------------|-------------|------|-------------|-------------|------|-------|-------------|----|-----|----|
| | 0 | +1 | | 0 | +2 | | 0 | +1 | +3 | +4 |
| Li | 1.50 | 0.78 | Mg | 1.60 | 0.78 | Al | 1.4 | | 0.5 | |
| | | | | | | | 3 | | 7 | |
| Na | 1.88 | 0.98 | Sr | 2.14 | 1.27 | Ga | 1.2 | | 0.2 | |
| | | | | | | | 2 | | 6 | |
| K | 2.36 | 1.33 | Ba | 2.17 | 1.43 | Jn | 1.6 | | 0.9 | |
| | | | | | | | 2 | | 2 | |

| | | | | | | | | | | |
|----|------|------|----|------|------|----|----------|----------|----------|----------|
| Cs | 2.62 | 1.65 | Zn | 1.38 | 0.83 | Tl | 1.7 1 | 1.4 9 | 1.0 5 | |
| Cu | 1.28 | 0.96 | Cd | 1.49 | 1.06 | Ge | 1.9 2 | | | 0.4 4 |
| Ag | 1.44 | 1.13 | Hg | 1.50 | 1.12 | Si | 1.1 7 | | | 0.3 9 |
| Au | 1.44 | 1.37 | Pb | 1.32 | 1.32 | | | | | |

Кесте
Аниондардың ионды радиусы (Å да)

| Элемент | Валенттілік | | Элемент | Валенттілік | | Элемент | Валенттілік | |
|---------|-------------|------|---------|-------------|------|---------|-------------|------|
| | 0 | -1 | | 0 | -2 | | 0 | -3 |
| H | 0.46 | 1.54 | O | 0.6 0 | 1.32 | N | 0.53 | 2.12 |
| F | 0.68 | 1.35 | S | 1.0 6 | 1.74 | P | 1.08 | 2.15 |
| Cl | 1.07 | 1.81 | Se | 1.1 6 | 1.91 | As | 1.25 | 2.22 |
| Br | 1.19 | 1.96 | Te | 1.4 4 | 2.11 | Sb | 1.44 | 2.45 |
| J | 1.36 | 2.20 | | | | | | |

Ионды радиустарды анықтау – күрделі міндет. Әртүрлі қосылыстарда иондық радиустар әртүрлі болуы мүмкін.

6./ Изоморфизм. Изоморфизм химиялық құрамы бойынша әртүрлі қосылыстардың кристалдарды беру қабілеті деп аталады, онда бір заттың құрылымдық бірліктері әртүрлі қатынаста басқа заттың структуралық бірліктерімен алмастырылуы мүмкін.

Екі заттың изоморфтылығы суы және олардың дене кристалдарының пайда болуы кезінде екіжағдайды ажыратуға болады:

1. Екі изоморфты заттар / мысалы, KCl және KBr / аралас кристалдардың үздіксіз қатарын құра алады. Мұндай изоморфты заттар жетік изоморфты деп аталады, бұл изоморфизм жағдайы – тамаша изоморфизм.

2. Екі изоморфтық заттар /мысалы, BaSO₄, және KMnO₄ / тек шектелген қоспалардың аралас кристалдары пайда болуы мүмкін. Мұндай изоморфты заттар кемелсіз изоморфты деп аталады, ал осы жағдайға байланысты изоморфизм жетілмеген изоморфизм деп аталады.

Изоморфты алмастыру /аралас кристалдар / орын алуы үшін, бұл қосылыстар изокұрылымды болуы керек, яғни олардың кристалдары геометриялық жақын құрылымы болуы тиіс.

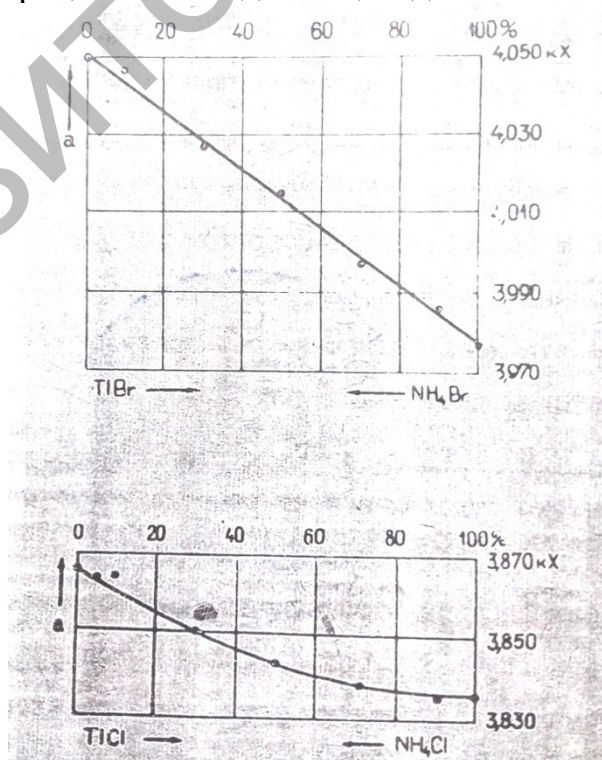
Кристаллофосфорлар жиі изоморфты қатты қоспалар болып табылады. Мысалы, (ZnCd)S - люминофорды ZnS-CdS компонентінің кез келген қатынасымен жасауға болады. Мұндай аралас негіздер сілтілі-галоидтыфосфорлардың люминесценциясының табиғатын зерттеуде де маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, көптеген активаторлар люминофордың негізгі затымен аралас кристалдар түзеді. Әдетте активаторлар жағдайында изоморфизм

жетілмеген және активатордың үлкен концентрациясы кезінде қатты ерітінді уақыт өте келе немесе оған механикалық әсер ету жағдайында активаторды бөлек фаза түрінде бөле отырып ыдырайды.

Кесте

| Изоморфизмнің типі | Химиялық формулалардың мінездері | Құрылымы | Байланыс түрі | Атомаралық арақашықтық | Аралас типті кристаллдардың құрылуы | мысал |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Жетік изоморфизм | Аналогты | Бірдей | Бірдей | 12-15% дан алшақ емес | аралас кристаллдардың кең аумағы | KCl - KBr |
| Жетілмеген изоморфизм | | Жақын немесе ұқсас | | 20-25% дан алшақ емес | аралас кристаллдардың тар аумағы | BaSO ₄ -KMnO ₄ |
| Изоқұрылымдылық | | Бірдей | Бірдей немесе әр текті | Жақын немесе әрқилы | Араласады немесе араласпайды | NaCl – PbS - MgO |

7./ Вегард Ережесі. Егер екі заттан А және В / изоморфты / компоненттің өзгермелі құрамы бар аралас кристаллдардың қатарын құрайтын болса, онда тұрақты торлар осы компоненттің пайыздық құрамына пропорционалды түрде өзгереді. Вегард ережесі жиі люминесценцияда қолданылады. Аралас кристаллдар-люминофорлардың көпшілігі Вегард ережесіне бағынады, кейде осы ережеден ауытқулар пайда болатынын атап өту керек, бұл әсіресе басқа компоненттің аз концентрациясы кезінде байқалады.



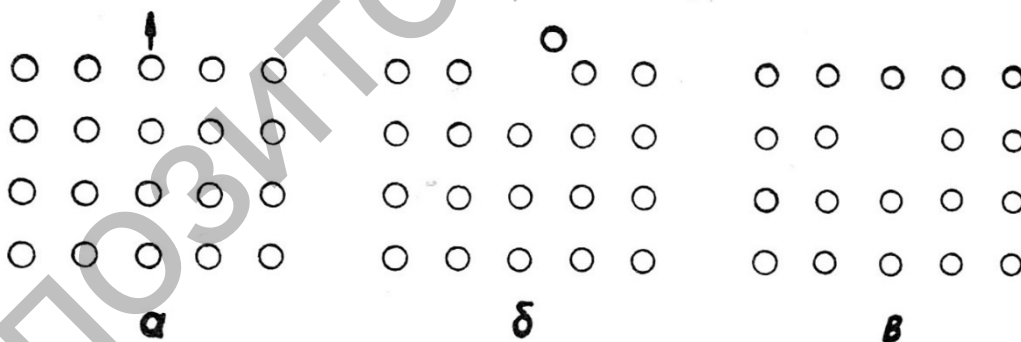
71-сурет. Тұрақты тордың компонент құрамынан тәуелділігі. а – TlBr – NH₄Br Вегард ережесін сақтау. б – TlCl – NH₄Cl – Вегард ережесін сақтамау

§2 Кристалдық тордың өзіндік ақаулары

1. Идеал және нақты торлар. Идеал торлар тордың элементар ұяшықтарының барлық үш бағытта қатаң мерзімді қайталануымен қалыптасады. Сонымен бірге құрамдас бөлшектер қозғалыссыз күйде болады. Нақты тордың идеал тордан айырмашылығы: онда әрқашан тордың түрлі жиіліктік бұзылуы болады. Бұл бұзушылықтар кристал беті сияқты макрокопиялық болуы мүмкін немесе иондардың не атомдардың өзінің тепе-теңдік күйінен ауытқуы, тор түйіндеріндегі бөтен қоспалар сияқты болуы мүмкін. Тор жиілігінің бұзылуын ақаулар деп атайды. Кристалдың микрокопиялық ақаулары диаметрі бірнеше тұрақты торлардан аспайтын кристалдың көлемін қамтиды. Микро ақаулар аралас және өзіндік бөлуге болады. Бұл параграфта тордың өзіндік ақаулары қарастырылады.

2. Шоттки бойынша ақаулар. Жылу тербелістері өте қарқынды болған кезде, жекелеген иондар торлар қоршаған кеңістікке беттен булану үшін жеткілікті энергия ала алады. Қалған бос орын кристалл түбін кеңейте алады. Мұндай бос, иондармен немесе атомдармен қамтылмаған тор тораптары Шоттки бойынша ақаулар деп аталады. Шоттки бойынша ақаулардың пайда болуы кристалл көлемінің ұлғаюымен бірге жүреді. Егер тор бірдей бөлшектерден тұрса, онда Шоттки бойынша ақаулар санын келесідей есептеуге болады. W_H - кристалдан тыс кейбір нүктеге кристалдың ішкі бөлігінен атомдардың бірін жою үшін қажетті жұмыс, ал W_L - бір атомға келетін тор жұмысы. Бұл жағдайда Шоттки бойынша вакансия қалыптастыру үшін керекті жұмыс мынаған тең болады:

$$n W_S = n(W_H - W_L)$$



72-сурет Шоттки бойынша ақаудың қалыптасуы

Шоттки бойынша ақаудың қалыптасуы есебінен \vec{F} жүйесінің еркін энергиясы өзгереді:

$$\vec{F} = E - TS$$

Мұнда E - ақаулардың қалыптасуымен шартталған ішкі энергияның ұлғаюы:

Атомдардың жалпы санын N арқылы белгілейік.

Тордың бос түйіндері P бейнесінде орналастырылуы мүмкін:

$$P = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Сондықтан Шоттки бойынша ақаудың қалыптасуымен шартталған кристалдың энтропиясының ұлғаюы келесі түрде өрнектеледі:

$$S = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Стрилинг формаласын қолдансақ, келесі теңдікті аламыз:

$$S = k [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]$$

Демек:

$$\vec{F} = n W_s - kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} = n W_s - kT [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]$$

Кристалдың жылулық тепе-теңдігінің шарты Шоттки бойынша ақауларындағы өзгерістерге қатысты ең аз еркін энергия n болып табылады.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_T = 0$$

Осыдан келесі өрнекті аламыз:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_T = W_s - kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} = 0$$

Сәйкесінше, келесідей болады:

$$\frac{n}{n-N} = e^{-\frac{W_s}{kT}}$$

Егер ақаулар саны $n \ll N$ ескерсек, онда ақырында аламыз:

$$n = N e^{-W_s/kT}$$

Тор оң және теріс иондардан тұратын жағдайда, бір түрдегі бос жұмыс орындарын қалыптастыру кезінде кристалдың бейтараптылығын сақтау үшін қарсы таңбаның заряды бар басқа түрдегі ақаулар пайда болуы керек. Тордағы анионның болмауына байланысты бос орындар кристалдарға оң зарядталған. Олар анионның бос лауазымдары деп аталады және i^- немесе - белгілейді. Сол сияқты, кристалдарда катионның бос орындары кристалдарға қатысты теріс зарядталған болуы мүмкін. Оларды i^+ немесе + белгілейді.

Френкель бойынша ақаулар. Қабырғалардың қарқынды термиялық тербелуі жағдайында кейбір атомдар түйіндегі орындарындағы қалыпты жағдайын қалдырып, түйін арасы орынға көшеді. Осылайша, ақаулар туындайды, олар бос және түйін арасы атомдардан немесе оларға жақын иондардан тұрады. Мұндай ақаулар Френкель бойынша ақаулар деп аталады. Шын мәнінде Франк ақауы екі қарапайым ақаулықтың үйлесімі – бос орындар мен түйін арасы ионның.

Френкель бойынша ақаулардың санын Шоттки ақауларын есептеген кездегідей есептелуі мүмкін. Тек осы жағдайда N торындағы атомдарының жалпы санынан басқа \dot{N} ықтимал түйінарасы жалпы саны есепке алынады. Тордағы түйіндерге бос орындардың орналасуына қосымша, \dot{P} түйінарасы атомдардың ықтимал орналасуын есептесек

$$\dot{P} = \frac{\dot{N}!}{(N'-n)!n!}$$

кристалданың энтропиясын білдіруге болады

$$S = k (\ln P + \ln \dot{P}),$$

онда, Шоттки бойынша ақауларымен ұқсас келесідей өрнекті аламыз:

$$n = \sqrt{N} N e^{-\frac{1}{2} \frac{W_s}{kT}}$$

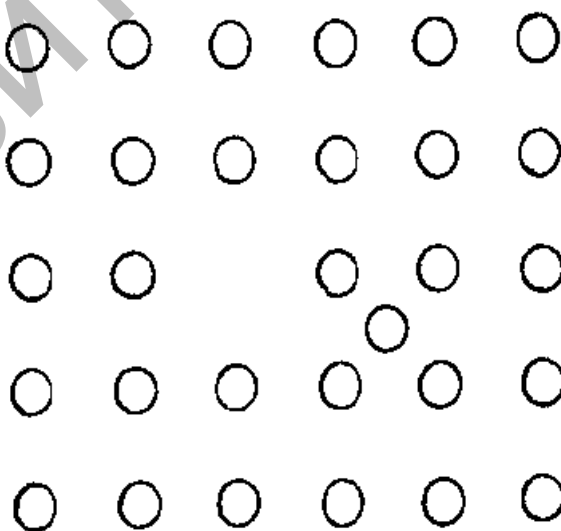
$\frac{1}{2}$ көбейткіш экспоненттер көрсеткішінде атомдардың бір мезгілде және бірдей концентрацияның өту процесінде екі ретсіздіктің пайда болуы салдарынан пайда болады.

Ақауларда көрсетілген екі түрі кристаллофосфорлардың өз ақауларының арасында негізгі болып табылады. Тәжірибе көрсеткендей, ең болмағанда $W_s < W$ сілтілі-галоидты кристалдар үшін. Сондықтан бұл кристалдарда ең алдымен Шоттки бойынша ақаулар пайда болады.

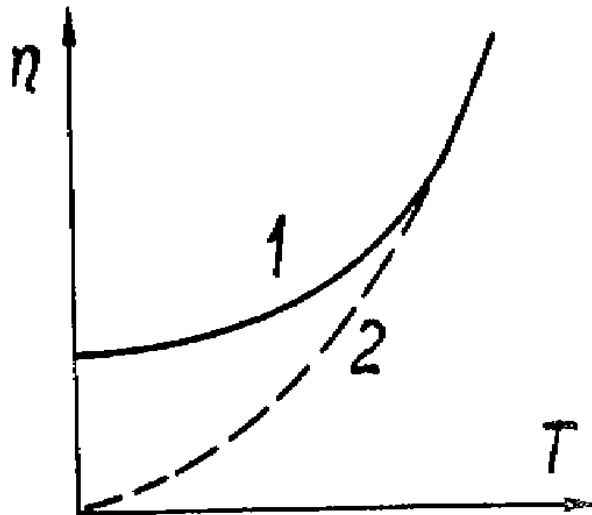
Бұл орау түрі мен иондардың өлшемімен байланысты. Шоттки немесе Френкель бойынша ақаудың пайда болу энергиясы затқа байланысты және 0,5-2 эв. шамасында болады.

Нақты кристалдарда әртүрлі ақаулардың коагуляциясы жиі байқалады. Мысалы, n^{+i} және n^{-i} сияқты ақаулардың жанында болу энергетикалық тиімді. Нәтижесінде $n^{+i} n^{-i}$ типті ақау пайда болады. Оның жанында электрон орналасқан n^i типті ақау болуы мүмкін. Мұндай ақаулар сілтілі-галоидты фосфорларда егжей-тегжейлі зерттелген. Біз оларды басып алу орталықтарын қарастыру кезінде толығырақ зерттейміз.

5.1 және 5.2 формулаларынан $T = 0$ температурада Шоттки және Френкель бойынша ақаулар концентрациясы нөлге тең болуы тиіс және температураның ұлғаюымен ақаулар концентрациясы экспоненциалды өсуде. Алайда, тәжірибеден белгілі, ол төмендегенде жеткілікті төмен температурада ақаулар концентрациясы тұрақты шамаға жақындап келеді, бұл 74-суретте схемалық түрде көрсетілген.



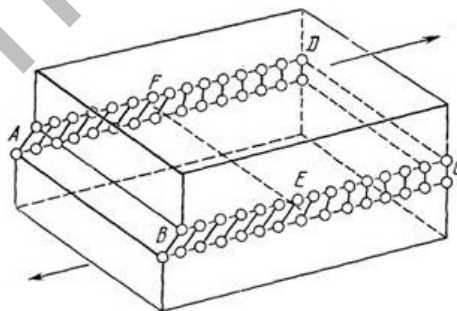
73-сурет Екі өлшемді мінсіз тордағы Френкель бойынша ақау



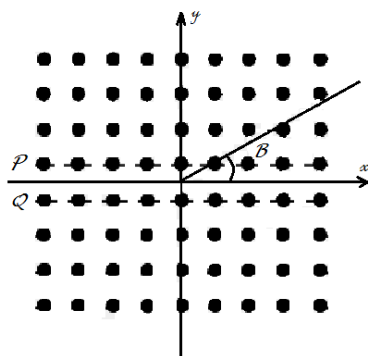
74-сурет Меншікті санның температурадан тәуелділігі. 1 - Нақты кристалдарда, 2-5.1 немесе 5.2 формулалары бойынша

Бұл өте төмен температурада нақты кристалдарда ақаулардың қатуы болады деп болжауға болады. Жоғары температураларда пайда болған ақаулар иондардың қозғалысы есебінен ғана жоғалуы мүмкін. Алайда, белгілі бір температурадан бастап, соңғылардың қозғалуы соншалықты аз болғандығынан барлық пайда болған ақаулар торларда иондардың және атомдардың диффузиясының болмауынан жоғалуы мүмкін емес.

4. Дислокация. Дислокация-кристаллдың макроскопиялық ақаулары. Олар тордың желілік ақаулары. Екі негізгі дислокация түрі бар: шеттік және бұрандалы дислокация. Шеттік дислокациялар кристалдардың деформациясы кезінде пайда болады. Орналасу сызығы сырғанау бағытына көлденең (Сурет-75).



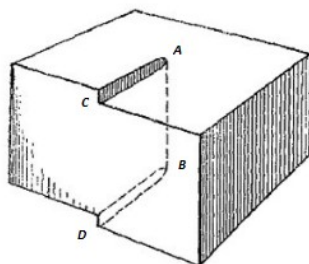
75 - сурет - ABCD сырғанау жазықтығы аймағында шеткі ығысу. ABEF өрісінде атомдар тұрақты тордың жартысынан астам аумаққа ығысқан, FECD— өрісінде атомдар тұрақты тордың жартысынан кем аумаққа ығысқан, EF - ығысу сызығы, AB - сырғанау бағыты



76 - сурет- Шеткі ығысу құрылымы

Шеткі ығысусыз ығын жарты жазықтық кристалына кірістірілген қыр ретінде елестетуге болады. 76-суретте /001/ жазықтықтағындағы кристалдың қимасы көрсетілген. /100/ жарты жазықтық кристалына кірістірілген қыр z – осы бойымен өтіп, кристалдың бетіне 001 қыры арқылы жетеді. Кристал жоғарғы жартысында қысылып, төменгі бөлігінде созылады. Ығысу сызығының жанында бос орындар сияқты жаңа нүктелік ақаулар пайда болуы мүмкін. Ығысу сызығының бойында бөтен заттар да кристалдануы мүмкін. Ығысу зарядқа ие болуы мүмкін.

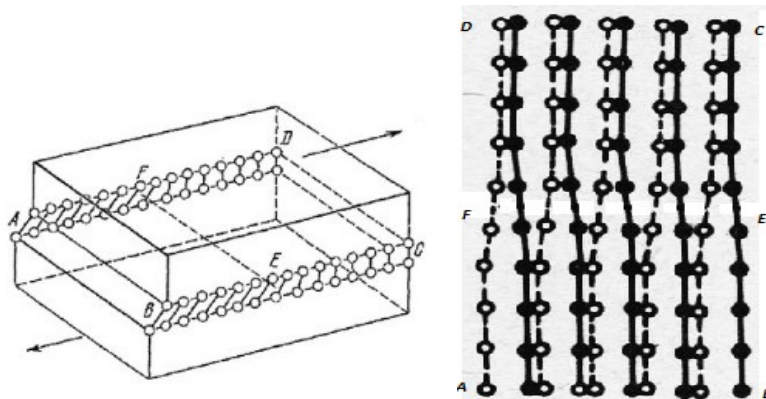
Бұрандалы ығысу кристалдардың өсуі кезінде пайда болады, бұрандалы ығысу сызығының бағыты ығысуды тудыратын жылжу бағытына сәйкес келеді. (77-суретті қараңыз). Бұл суретте ABCD жазықтығында кристалдан жасалған қима көрсетілген. Кристалдың бір бөлігі келесіге қарағанда біртұрақты торға жылжиды. Осыған байланысты бұрандалы ығысусыз ығы болып табылатын АВ қимасының шетінде ерекше кристалдың деформациясы пайда болады. Бұрандалы ығысу құрылымы 78-суретте көрсетілген. ABCD жазықтығы қимасы ретінде атомдық жазықтықтар бейнеленген.



77-сурет -Бұрандалы ығысу қалыптасуы. АВ – ығысусыз ығы

Кристалл спиральды ығысу бойымен өскен жағдайда, оның бетінде микроскоптың астында айқын байқалатын өсу спиральдары пайда болады.

Кристаллдың ығысу аймағына жақын химиялық байланыстары кристалдардың бүтін аймағына қарағанда аз болғандықтан, ығысу сызығының шығуы аймағында кристалының беті қарқынды түрде ерітіледі және ығысудың өңдеу шұңқырлары пайда болады. Оларды микроскоп астында байқауға болады.



78 - сурет Бұрандалы ығысу құрылымы

Ығысу тығыздығы 1 см^2 өтетін сызықтар санымен өлшенеді. Өте таза кристалдарда тығыздық мәні $10^2-10^3 \text{ см}^{-2}$, қатты деформацияланған кристалдарда $- 10^{11}-10^{12} \text{ см}^{-2}$.

5./Беттік ақаулар. Әр кристалдың беті оның ақауы болып табылады. Бетінде түрлі рекомбинациялық процестер орын алуы мүмкін. Кристалл бетінде кейде жарқылға немесе сөндіруге көмектесетін қоспалар абсорбциялануы мүмкін. Неғұрлым кристалл өлшемі кіші болса, соғұрлым бетінің көлеміне арақатынасы артады. Кристалдың сыртқы бетіне қосымша, кристалдардағы екіөлшемді ақаулар (беттер) бар. Әр үлкен монокристалдың микронға жуық өлшемі бар микроблоктардан тұратыны анықталды. Сонымен қатар, микроскопиялық кристалдардың өзінде көптеген ақаулар бар.

§3 Кристалдың қоспалық ақаулары

1./Қоспалардың қатты ерітіндісі. Кристаллофорлар және жартылай өткізгіштердің люминесценциясы тұрғысынан басты тордағы әртүрлі қоспалар өте маңызды. Люминесценттік және жартылай өткізгіш процестерде ең маңызды қоспалардың концентрациясы негізгі заттың граммына $10^{-8}-10^{-2}$ граммға дейін ауытқиды. Кейбір қоспалар, негізінен ауыр металдар, люминесценттік орталықтар жасауға мүмкіндік береді, ал басқалары басып алу орталықтары ретінде қызмет етеді. Әдетте бұл қоспалардың басым бөлігі изоморфты емес немесе төмен изоморфты қосылыстар түрінде торға енеді, сондықтан осы заттардың кристалдану материалындағы ерігіштігі төмен болып табылады. Ерітінділер люминофор дайындау кезінде жоғары температурада ($800^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$) қалыптасады. Салқындату кезінде көбінесе негізіндегі қоспалардың қаныққан, мұздатылған қатты ерітінділері пайда болады. Бұл ерітінділер сыртқы факторларға ұшырағанда немесе уақыт өткен сайын ыдырайды.

Бұл ерітінділер оларға сыртқы факторлар әсер еткен кезде немесе уақыт өте келе ыдырайды. Бұл люминофорлар мен жартылай өткізгіштердің қасиеттерінің уақытша өзгеруін тудырады.

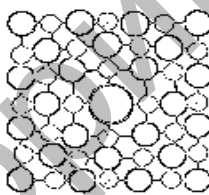
Қатты ерітінділердің үш негізгі түрі бар: қатты алмастыру ерітінділері, қатты енгізу ерітінділері және қатты азайту ерітінділері

2. Қатты алмастыру ерітінділері. Қатты алмастыру ерітінділері қатаң мағынада тек изоморфты заттарды құрайды $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{KCl}-\text{TlCl}$ және т.б.

Алайда, қатты алмастыру ерітіндісі ретінде келесі шарттарды қанағаттандыратын, негізгі заттар қоспаларының кез келген ерітінділерін қарастыруға болады: тор көзіндегі негізгі заттың иондарының бірін екіншісімен алмастырғанда Кристалл иондарына қатысты бөгде зат ретінде кристаллдың заряды өзгеріссіз қалуы тиіс, яғни қоспаның валенттілігі ауыстырылатын ионның валенттілігімен сәйкес келуі тиіс. Бұл ретте қоспалардың көптеген қасиеттері ион , атомның қасиеттерінен ерекшеленуі мүмкін. Бұл айырмашылықтар кристалдық құрылымға, өлшемдерге және ол, оның иондау әлеуетіне және басқаларға жатады. Гетерополярлы кристалдардағы қатты алмастыру ерітінділері әртүрлі аниондармен тұздар үшін, та және $KCl - KBr, KCl - NaCl$ түрлі катиондарымен тұздар үшін түзілуі мүмкін. Люминесценция тұрғысынан, катиондар ауыр металдардың $Cd J_2 - Pb J_2$ иондарымен алмастырылатын жағдай негізгі қызығушылық тудырады.

Гетерополярлы кристалдардағы қатты алмастыру ерітінділері әртүрлі аниондармен тұздар үшін, та және ааврпвр түрлі катиондарымен тұздар үшін түзілуі мүмкін. Люминесценция тұрғысынан, катиондар ауыр металдардың иондарымен алмастырылатын жағдай негізгі қызығушылық тудырады.

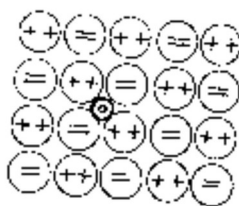
3. Енгізудің қатты ерітінділері. Енгізудің қатты ерітінділерінде қоспа негізгі заттың тораптарының аралықтарында орналасады.



79-сурет Кристал иондарының ион қоспасы айналасындағы ығысуы

Бұл мағынада, мысалы, Френкель бойынша ақаулар Шотти бойынша ақаудың және негізгі заттың иондарын енгізудің қатты ерітіндісінің қосылуы болып табылады. Люминесценция тұрғысынан бөгде қоспалармен түзілетін енгізу ерітінділері қызығушылық танытады. Енгізудің қатты ерітіндісінің пайда болуы үшін қоспа бірқатар шарттарды қанағаттандыруы тиіс. Біріншіден, иондар атомдарының мөлшерлері олардың тораптар арасында орналасатындай болуы тиіс. Екіншіден, қоспаларды енгізу кристалдың электрлік бейтараптығын бұзбауы тиіс. Ионды кристалдар арасында қатты енгізу ерітінділері сирек кездеседі. Сілтілі галоидты кристалдар үшін, мысалы, ендірудің қатты ерітінділерін беретін қоспалар белгісіз. Бұл сілтілі галоидты кристаллдарда торап арасындағы тетраэдрикалық қуыстар октаэдрикалық қуысмигиде авторлары қатты енгізу ерітінділерінің пайда болуын күтуге болатын қатты кристалдарда қоспа бейтарап атомдар түрінде енгізіледі. Мысалы, кейбір авторлар $ZnS-Cu$ фосфорында активатор мыс атомдар түрінде тораптар арасында орналасқан деп есептейді 80 сурет. Егер енгізудің қатты ерітінділері иондардан құралса, онда

қатты азайту ерітінділері пайда болған жағдайда зарядтардың компенсация принципін ескеру керек.



80-сурет ZnS-темыстың орналасу мүмкіндігі. ++ - Zn^{2+} ; == - S^{2-} ; 0 - Cu^0

Егер негізінен кристалда қоспалар орналастырылуы мүмкін кең торап аралықтары бар болса, енгізудің қатты ерітінділері түзілетіндігін атап өткен жөн. Мұндай талап көлемді өтеу принципі түрінде жиі тұжырымдалады. Үшінші тарауда біз қарастырған Шполдың әсері органикалық заттардан енгізудің күрделі қатты ерітінділерінің пайда болуымен түсіндіріледі.

4. Зарядты компенсациялау принципі. Торда әртүрлі ақаулар пайда болған кезде олардың арасында торға қатысты заряд бар. Мұндай ақаулардың көп саны кристалдарда зарядтың пайда болуына себеп болуы тиіс, бірақ бұл әдетте жоқ. Тұрақты электр энергиясы бар зарядталған кристалдар жасау үшін арнайы технологияны қолдану керек. Әртүрлі зарядталған микродефектілердің көп саны бар бейтарап кристалдардың пайда болуы зарядтың компенсация принципін қалыптастыруға түрткі болды. Осы принципке сәйкес ақаулары бар кристалл тұтастай бейтарап болуы тиіс және оның микроскопиялық электр сәті нөлге тең болуы тиіс.

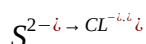
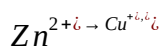
Осы қағидатқа сәйкес ақаулары бар кристалл тұтастай бейтарап болуы тиіс және оның макрокопиялық электр сәті нөлге тең болуы тиіс.

Демек, егер кристалда, мысалы, бір мезгілде көптеген теріс ақаулар болуы тиіс оң ақаулар бар болса. Бұл ретте ақаулардың орналасуы хаотикалық болуы мүмкін. Шын мәнінде, электростатикалық тартылыс салдарынан ақаудың кездейсоқ орналасуы жиі бұзылады және оң және теріс ақаулар ассоциацияланады. Бірақ бұл ретте қалыптасқан қауымдасқан жұптардың дипольді сәттері барлық бағыттар бойынша орташа ретсіз бөлінеді.

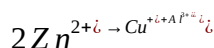
5./ Азайтудың қатты ерітінділері. Қатты азайту ерітінділері ионды негізгі тордың ион зарядынан көлемі бойынша негізгі тордан ерекшеленетін заряды бар қоспалардың ионымен алмастыру кезінде түзіледі. Зарядтың компенсациясы принципі бойынша бір қоспаны азайтудың қатты ерітіндісінің түзілуімен бір мезгілде қарама-қарсы белгінің микро айрықшаларының санына тең болуы тиіс. Мұндай ақаулар торлардың өз ақаулары, сондай-ақ басқа қоспаларды азайтудың қатты ерітіндісі болуы мүмкін.

Қатты азайту ерітіндісінің пайда болу механизмін анықтау үшін ZnS-те мыс иондарын енгізудің мүмкін механизмдерін қарастырамыз. ZnS-Cu қосылыстарының парамагнитті резонансының өзгеруі мыс ZnS торына Бірқалентті оң ион Cu^+ түрінде шығады. Демек, бұл фосфордың пайда болуы кезінде зарядты өтеу механизмі болуы тиіс. ZnS-Cu қатты ерітінділері пайда болған кезде зарядтау механизмінің кейбір нұсқаларын қарастырайық.

а) ZnS-Cu дайындау кезінде әдетте Cu^+ мен бірге торға CL^- (немесе оған ұқсас иондар) иондары түріндегі Балқыма енгізіледі. Хлор коактиватор деп аталады. Cu^+ иондары Zn^{2+} иондарын тораптарда алмастырады, ал зарядтың компенсациясы CL^- иондарымен жүзеге асырылады, олар Cu^+ тең мөлшерде тор тораптарда S^{2-} иондарын алмастырады. Нәтижесінде тордағы оң зарядтардың саны теріс зарядтардың санына тең және кристалл тұтастай алғанда бейтарап болып қалады. Схемалық бұл 81а суретте көрсетілген. Енгізу реакциясы келесідей:

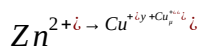


б) Зарядтың өтемақысын үш валентті коактиватордың (мысалы, алюминий) көмегімен жүзеге асыруға болады. Бұл жағдайда енгізу реакциясы мынадай:

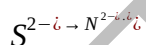
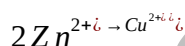


Схемалықбұлнұсқа 81бсуреттекөрсетілген.

γ) Өтемақы мыс иондарының тораптары арасындағы (жалпы, бір валентті ониондардың көмегі арқылы да жүзегеа сыруға болады.):

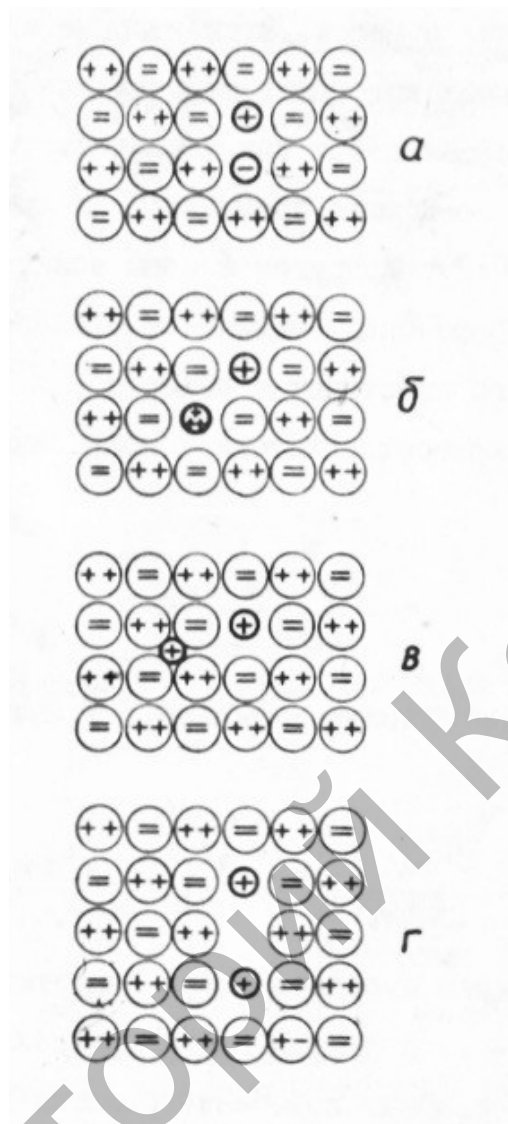


Мұнда Cu_y^{+i} – торлар торындағы мыс иондары, Cu_μ^{+i} - торлар аралығындағы мыс иондары схемалық бұл суретте көрсетілген. Жиі қатты азайту ерітінділерінің пайда болуы зарядтың компенсациясы өз иондарының бос орындары арқылы орын алады.(81-суретте) қатты ерітіндінің пайда болу реакциясын келесідей жазуға болады:



Мұнда N^{2-i} күкірт бос орнын білдіреді.

Осыған ұқсас қатты азайту ерітінділерінің пайда болуын және зарядтың орнын толтырудың тиісті механизмдерін және басқа да люминесцирлеуші кристалдар үшін ұсынуға болады.



81-сурет Мыс иондарын торға енгізудің мүмкін нұсқалары Zn_3 . + - ион Cu^{+2} ,
 - -ион Cl^{-2} ++ -ион Al^{3+2}

§4 Кристал торының қарапайым қозулары

Кристалдық тордың мінсіз кезеңділігін бұзатын кейбір ақаулар да қарапайым қозу / экситон, еркін электрон, тесік және т.б. болып табылады // Жоғарыда талқыланған құрылымдық ақаулармен қатар, оларды шартты түрде өздерінің ақаулар ретінде қарастыруға болады.

1. /Торлы тербелістер. Кәдімгі торлы тербелістердің элементтік энергетикалық қозғаушықтары фонон деп аталады. Фонондар жиі квази-бөлшектер деп саналады. Келесі ерекшеліктер оларды шынайы бөлшектерден ажыратады: а/ электрондармен немесе бір-бірімен өзара әрекеттескенде, фонондар пайда болады және жоғалады; б/ нондықтардың орташа саны температурадан тәуелді. Фазалық кеңістіктегі L^3 көлемі мен энергиясы бар $\epsilon=L\omega/\omega$ фотонды дөңгелек жиілігінің ұяшықтарындағы иондық саны /Планк формуласымен анықталады

$$n = \frac{1}{e^{\frac{k\omega}{kT}} - 1} \quad (5.3)$$

V көлеміндегі нондықтың жалпы саны:

$$N = \frac{3V}{2\pi^2 \vartheta_0^3} \left(\frac{kT}{L} \right)^3 \int_0^{\frac{T_c}{L}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}, \quad (5.4)$$

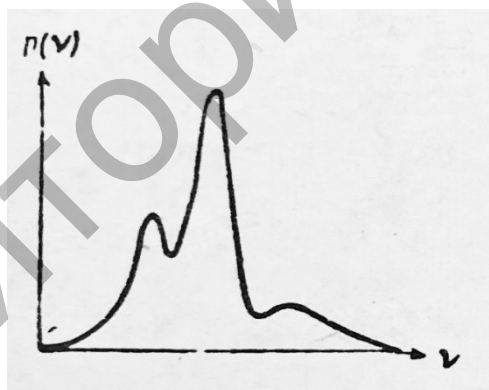
мұнда ϑ_0 - акустикалық ауытқулардың/ тордың орташа дыбыс жылдамдығы, ал T_c - Кристалдың Дебайдың температурасы.

Термиялық торлы тербелістер спектрі $p(\nu)$, ($\nu, \nu + d\nu$) ішіндегі ν тербелістердің саны деп аталады. Дебай теориясы бойынша:

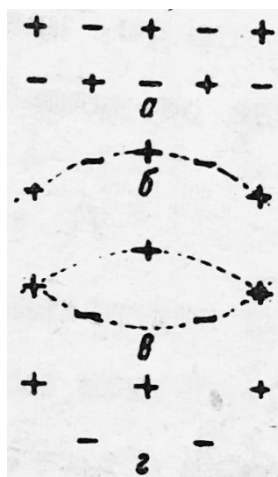
$$p(\vartheta) = \frac{\pi}{2\vartheta_0^3} \vartheta^2. \quad (5.5)$$

Іс жүзінде торлы тербелістер спектрі күрделі. 82-суретте NaCl торының тербеліс спектрі көрсетілген.

Кристалда оптикалық және акустикалық торлы тербелістер байқалады. Оптикалық ауытқулар ауыспалы электромагниттік өрістер жасалатын торлы тербелістер деп аталады. Акустикалық тербелістер - бұл электрлік бейтарап атомдар мен зарядтардың заряды бар иондардың топтарының мерзімді қозғалыстарынан туындаған және ортада тек қана тығыздығын өзгерткен ауытқулар.



82-сурет Тордағы тербелістердің спектрі NaCl



83-сурет Гетеро-полярық кристалдардағы тау жыныстары сияқты тербелістердің әр түрлі түрлері

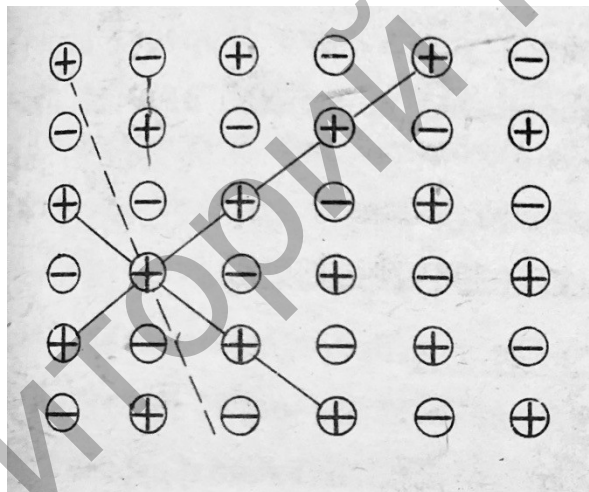
- а - кристалдық торда иондардың тепе-теңдіккүйінде орналасуы;
- б - акустикалық тербелістердің біреуі,
- в, г - оптикалық тербелістер.

Люминесценция құбылыстарында, сондай-ақ жартылай өткізгіштерде байқалған құбылыстарда торлы тербелістер басты рөлді атқарады. Электрондардың тордың ішіндегі шашырауы негізінен фонондарға байланысты.

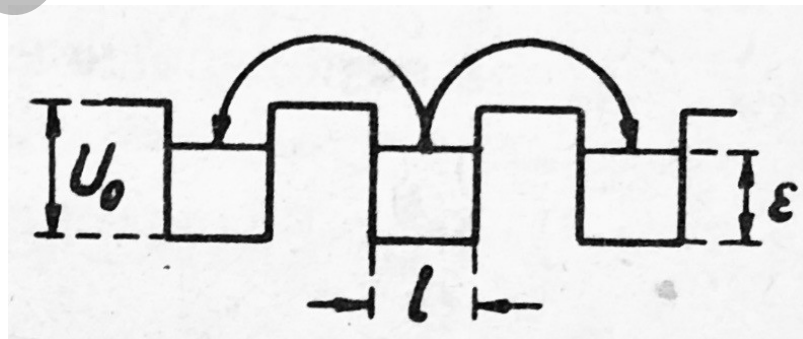
$$W = 10^{16} \exp\left(\frac{-2}{L} \sqrt{2m(u_0 - \varepsilon)} l\right). \quad (5.6)$$

Мұнда l – кедергі ені, ε - электрондардың энергиясы, u_0 - тосқауылдың биіктігі.

$u_0 - \varepsilon \approx 10 \text{ эВ}$ болсын, ол оқшауланған атомдардың иондалуы потенциалына шамасы бойынша сәйкес келеді. $l = 10^{-8}$ см қашықтықта, ол интератомдық қашықтыққа сәйкес келеді, $W \approx 10^{15} \text{ сек}^{-1}$.



84 - сурет Электрондық әлеуетті тосқауылдың көрінісі



85-сурет Электронды өткізгіш жолақта қозғала алатын иондық торда кейбір бағыттар. - оң иондар, теріс иондар

Электрондық тордың белгілі бір

$$\tau = \frac{1}{W} \quad (5.7)$$

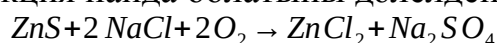
торабында (5.7) болғандықтан, біздің мысал үшін бұл $\tau \approx 10^{-15}$ секунд. Бұл уақытта металл ионы тордың қалған бөлігіне қатысты теріс зарядталған. Мұндай ион тордың жүйелі кезеңділігі дәстүрінде бұзылып, онда ақаулық туындайды. Мұндай ақаулық қозғалыссыз қалмайды, мен тордың бойымен $v \approx 10^7$ см/сек жылдамдықпен жүре алады.

С.И. Пекар иондық кристалдардағы торда қозғалатын электронның тордың поляризациясын тудыратынын көрсетті. Кристаллдың энергетикалық спектрінде поляризация нәтижесінде, қозғалмалы электрондар үшін шамамен 0,2 эВ тереңдіктегі жаңа энергетикалық деңгейлер пайда болады. Электронның қозғалысы кезінде, ол сондай-ақ ол өзі тудырған поляризация күйін сақтайды. Ионды кристалдардағы осындай поляризация процестері өте баяу, шамамен 10^{-13} секунд уақытты қажет етеді. Бұл электрондардың да жылдамдығын төмендетеді. Бұл кристалдың күйі С.И. Пекар бойынша полярон деп аталады.

§4 Кристалдофосфорды дайындау

1./Бастапқы шикізат пен заттар. Люминофорды дайындау үшін екі шарт орындалуы керек: бастапқы материалдардан тиісті кристалдық торды дайындап, сонда белсендіргішті енгізу керек. Дайындалған тор жеткілікті деңгейде берік және ақаусыз болуы керек. Бұл, ең алдымен, кез-келген бөтен қоспаның болмауы керек дегенді білдіреді. Әдетте, люминофордың бастапқы шикізатының бөтен қоспаларына қатысты тазалығы 10^{-4} - 10^{-6} % болуы керек. Қазіргі кезде бөтен қоспалардан тазартудың жақсы әдістері бар. Белсендіргіштің тұздарының тазалығына біршама жұмсақ талаптар қойылады. Әдетте белсендіргіштер үшін ХЧ немесе ЧДА тобының тұздары пайдаланылады. Қалаған тазалықтағы негізгі зат люминофор синтездейтін зертханаларда өндіріледі, немесе осы мақсатта «таза люминофор үшін» немесе «таза жартылай өткізгіштер үшін» деп белгіленген дайын материалдар пайдаланылады. Әрине, люминофор синтезі кезінде ыдыстарды немесе синтез жүретін атмосфераны ластауға болмайды.

2./ Ұнтақталған люминофор синтезі. Ұнтақ кристалды фосфорлар алдын ала дайындалған бастапқы қоспаны (шихтаны) белгілі бір люминофор қалыптасу температурасы деп аталатын температурада қыздыру арқылы алынады. Бастапқы қоспа негізгі заттың ұнтағынан, балқытпадан және белсендіргіштен тұрады. Ұнтақтың кристалдануын жеңілдету үшін қоспаға балқытпа қосылады. Кестеде ZnS – люминофорларының қалыптасуындағы әртүрлі балқытпалардың тиімділігін сипаттайтын деректер келтірілген. Әдетте балқытпа ретінде сілтілі немесе сілтілі жер металдар галогенді тұздары қолданылады. Олар бастапқы қоспаға негізгі заттың 1 -10% мөлшерінде енгізіледі. Балқытпа әдетте люминофор құрамына кірмейді. Ол әдетте сумен жуылған соң дайын фосфор құрамынан шығарылады. Қыздыру кезінде балқыма қатты фазада жүретін реакцияға қатыса алады. Мысалы, ZnS фосфоры өндірісінде кезінде ауада қыздыру арқылы келесі реакция пайда болатыны дәлелденген



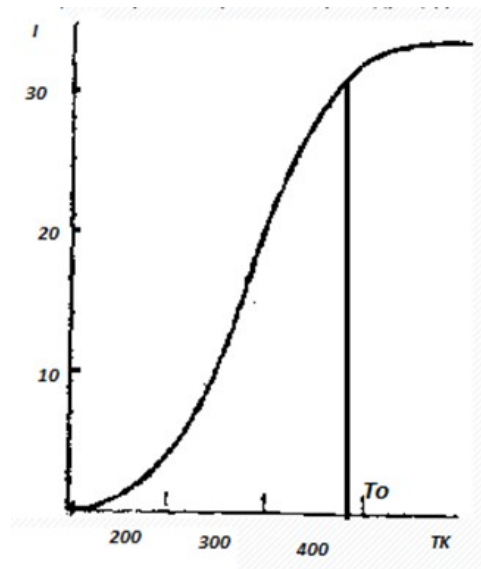
Белсендіргіш түрлі тұздар түрінде қолданылады. Оның концентрациясы негізгі заттың бір граммына 10^{-6} – 10^{-1} белсендіргіш граммы диапазоннында ауытқиды. Мұндай аз мөлшерде белсендіргіштер қоспаға әдетте су, спиртті немесе басқа ерітінділер түрінде енгізіледі (ылғалды әдіс). Бастапқы қоспа мұқият араластырып 50-120 °С температурада кептіріледі. Фосфорды өндіру үшін қоспаны қыздыру ғана қалады. Қыздыру жиі фарфор немесе кварцтан жасалған отбақыр немесе колбаларда жүзеге асырылады, кейде әйнек отбақыр мен колбалар қолданылады. Фосфордың құрылу температурасы 1200-1400°С жоғары болса, онда алундум немесе көмірден жасалған отбақыр қолданылуы керек. Егер фосфордың құрамдас бөліктері жоғары температурада тотықтырылса, қыздыруды бейтарап немесе қалпына келтіретін орталарда жүзеге асырылуы тиіс (H_2 , H_2S , азот, аргон). Жарқыраудың жарықтығы қыздыру температурасына тікелей байланысты. Н. Иванова көрсеткендей, көптеген сілтілі галоидты фосфорлар үшін T_0 фосфорының пайда болу температурасы T_n ұнтағының балқу нүктесіне байланысты:

$$T_0 = 0.52 T_n$$

Сонымен қатар, T_0 ұнтақтың бірігу температурасымен сәйкес келеді.

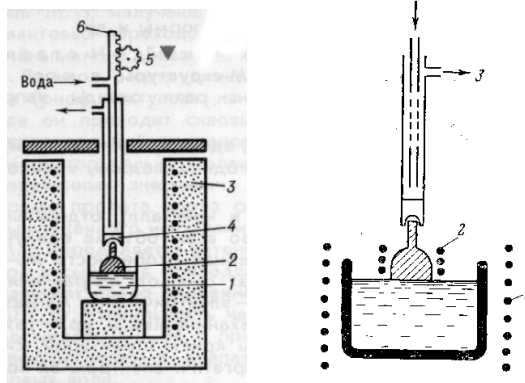
| Балқытп а | Люминофор кристалдарының көлемі, мкм | Қатына с гекс:куб | Инт. көк жарқырау қатынасы |
|-------------------|--|----------------------|----------------------------------|
| NaF | 1 | 1:9 | 44 |
| NaCl | 10 | 0:10 | 680 |
| NaBr | 14 | 0:10 | 647 |
| NaJ | 8 | 0:10 | 357 |
| ZnF ₂ | 1 | 2:8 | 2 |
| ZnCl ₂ | 1 | 2:8 | 765 |
| ZnBr ₂ | 1 | 3:7 | 790 |
| ZnJ ₂ | 3 | 0:10 | 753 |

Қыздыру уақыты 15 минуттан 1-2 сағатқа дейін созылады. Мырышты сульфидті фосфор шамамен 600-700°С температурада қалыптасады. Әдетте қыздыру жоғары температурда яғни 900-1100°С жүзеге асырылады. Қыздыру температурасының жоғарылатуына байланысты фосфордың дәнінің көлемі де артады. Бөлек люминофор ұнтағының микрокристаллдарының мөлшері 0,1 микроннан бірнеше ондаған микрондарға дейін жетуі мүмкін.



86-сурет $\text{BaCl}_2 - \text{AgCl}_2$ фосфор жарқырау қарқындылығын қыздыру температурасына тәуелділігі

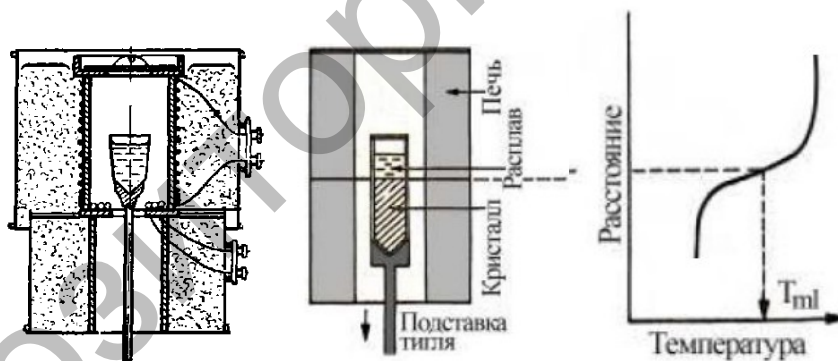
3./ Монокристалды фосфорлар. Ядролық сәулеленуді тіркеу үшін жақсы сцинтилляторлар қажеттілігіне байланысты монокристалды люминофорларды ірі монокристалды блоктар түрінде шығару тәсілдер әзірленді. Әдетте осы мақсатта сілтілі галоидты люминофорлар қолданылады. Көптеген люминофорларға жартылай өткізгіштер қасиеттері тән және осындай заттардың кристалдарын алу әдісі тазалығы жоғары және қоспалы жартылай өткізгіштер кристалдарын өндіру әдісінде жеткілікті түрде түсіндірілген. Мұндай заттар қатарына $A^{II}B^{VI}$ және $A^{III}B^V$ типті люминофорлар жатады (A - Менделеев кестесінің II немесе III бағанасына жататын катион, B – жүйенің V немесе VI бағанына жататын анион). Монокристалдарды өсіру әдістеріне қысқаша тоқталып кетейік. Көп жағдайда сілтілі галогенді монокристалды өсіру үшін Киропулос әдісі қолданылады (оның бір түрі Чорхальский әдісі деп аталады). Осы әдісінің мәні шағын монокристалды шүрпі балқытпаға енгізіліп, кейін баяу шығарылады (87-суретті қараңыз). Балқыманың негізгі массасы негізгі зат болып табылады. Белсенді кристалдардың өндірісі үшін белсендіргіш тұзы негізгі заттың балқытпасында ерітіледі. Осы әдіспен диаметрі 5-8 см және ұзындығы 10 см-ден көп болатын монокристалдар алынады. Бұл әдістің кемшілігі, кристалдар санының өсуіне байланысты белсендіргіш біркелкі таралмайды, себебі белсендіргіш балқытпадан буға айналады немесе басқа себептер бойынша балқытпада белсендіргіш концентрациясы өзгереді.



87-сурет- Балқытпаларда созып кристалдар өсіру

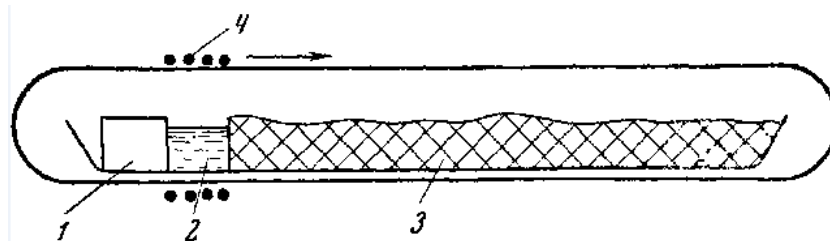
Бриджмен - Стокбаргер әдісі. Бұл әдіс кезінде балқытпа отбақырға (немесе дәнекерленген ампулаға) орналастырылып салыстырмалы түрде салқын диафрагма арқылы төмен түсіріледі (88-суретті қараңыз). Отбақыр кристалдану оның тар бөлігінде басталатындай әзірленген. Бастапқыда бірнеше от беретін кристалдар пайда болады. Басқаларға қарағанда тезірек өсетін от беретін кристалл көбінесе қалғандарын өсу қарқынында артта қалдырып, нәтижесінде монокристалл пайда болады. Стокбакер әдісі Киропулос әдісіне қарағанда белсендіргіштің кристалл бетінде артық бөлуіне мүмкіндік береді.

Аймақтық балку. Бұл әдіс әдетте жартылай өткізгіш кристаллдарды негізінен Ge және Si өндіру және тазалау үшін қолданылады. Бұл әдіс 1952 жылы Пфанмен ұсынылған. Аймақтық балку схемасы 89-суретте көрсетілген.



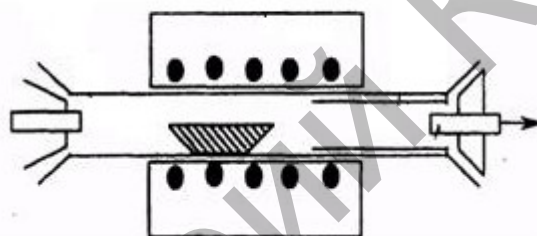
88-сурет - а - Стокбергер әдісіне сәйкес литий фторының кристалдарын өсіруге арналған құрылғы; b – қорғасын сульфиді, селениді және теллуридіннің кристалдарын өсіруге арналған модификацияланған қондырғы; в - пештегі температуралық градиент

Монокристалды шүрпі поликристалды материалдармен тиеліп қайықшаның бір жағына орналастырылған. Бұл материал шағын аймақта ерітіліп, содан кейін ерітілген аймақ шүрпіні толығымен ылғалдандырғанша дейін шүрпіге қарай баяу қозғалады. Содан кейін аймақтың қозғалыс бағытын қарама – қарсыға келтіреді, нәтижесінде шүрпіден монокристалл өседі.



89-сурет - Аймақтық балку әдісімен өсірілетін кристалдар

ZnS және CdS монокристалдарын өсіру үшін 1500°C жоғары температура қажет. Сонымен қатар, зат сублимациясын жою үшін шамамен 100 атмосферға тең қысым пайдаланылады. Осы шарттарды іске асыру күрделі технологияларды қолдануды талап ететіндіктен, бұл заттардың монокристалдарын өсірудің басқа, қарапайым әдістер жиі пайдаланылады. CdS және ZnS кристалдарын газ ағынындағы сублимация арқылы өсіру әдісі кең таралған. Осы әдіспен кристалды өсіру үшін қолданылатын схема 90-суретте көрсетілген.



90-сурет - Тасымалдағыш газ ағынындағы кристалдану

Осы әдісте кристалды өсіру жағдайлары өте күрделі. Жақсы ірі монокристалдарды алу үшін ұзақ уақыт барысында (оншақты сағат) қондырғыда температура мен газ ағынын тұрақтандыру қажет, бірақ бұл шарттың орындалуы мүмкін емес деп айтуға болады. Сондықтан, осы техниканы пайдалану арқылы жұқа табақшалар немесе инелер түріндегі шағын монокристалдардың көбін алады. Мұндай кристалдардың ұзындығы 10-20 мм, ені - 8-5 мм дейін, ал қалыңдығы бірнеше ондаған микронға тең. Осындай кристалдардың жарықтар секілді көптеген кемшіліктері бар. Кристалдардың әртүрлі бөліктері әртүрлі кристалдық құрылымдарға (гексогональді және кубтық аймақтарға) ие болуы мүмкін. Сипатталған әдіске қосымша, газ фазасынан люминофор мен жартылай өткізгіштердің монокристалдарының өсіруінің көптеген нұсқалары бар.

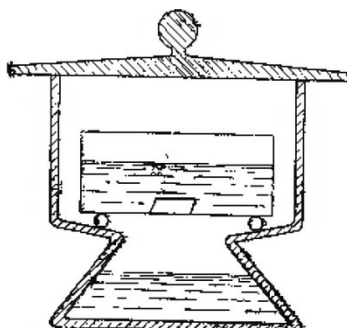
Көптеген зерттеушілер бертін уақыттарда монокристалды суық әдіспен алудың, кристалдардың ерітінділерінен өсіру жолдарын зерттеуде.

Ерітінділерден кристалдар алудың екі жолы бар.

Бірінші әдіс - тұрақты температурада баяу булану арқылы еріткіштің бір бөлігін алып тастау. Булану кезінде қаныққан ерітінді аса қанығып кетеді. Одан кристалдар түрінде ерітінді бөлінеді. Егер ерітіндінің араластырылмаса және өсіп келе жатқан кристалл қозғалмаса, онда неғұрлым ерітінді баяу буланса,

соғұрлым кристалдар біркелкі болады. Біртекті кристалдар алудың қажетті шарты жоғары температуралық тұрақтылық болып табылады.

Екінші әдіс - қаныққан ерітіндіні баяу салқындату. Бұл әдіс тек ерігіштігі артып келе жатқан температурада өсетін заттарға ғана жарамды. Кейде заттар химиялық реакция нәтижесінде ерітіндіден шыққанда монокристалдар пайда болады.



91-сурет - Шубниковтың пікірінше, эксикаторда ерітіндіні буландыру арқылы кристалдарды өсіру

4./ Монокристалдарды газ фазасындағы қоспалардың диффузиясымен күшейту. Таза мінсіз кристалдар көбінесе монокристалды люминофор дайындау үшін бастапқы материал болып табылады. Монокристалдан люминофор жасау үшін оған белсендіргіш енгізу қажет. Мұны жоғары температурада тордың ішінде ерітіндінің диффузиясы арқылы жүзеге асыруға болады. Тордағы белсендіргіш диффузиясы атомның N биіктіктегі кедергілерді өтуі ретінде ұсынылуы мүмкін (92-суретті қараңыз).

Диффузия процесі Фика теңдеуімен өрнектеледі:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$$

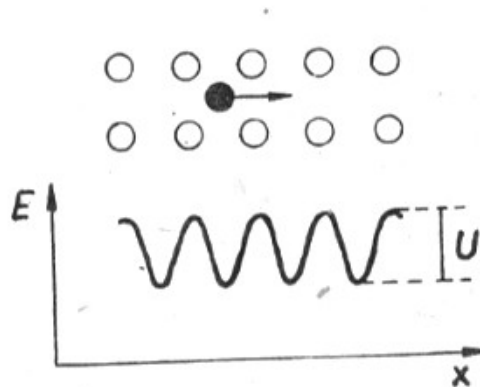
мұнда N – дифференциаландырушы қоспа концентрациясы, ал D – диффузия коэффициенті

$$D = D_0 e^{\frac{-U}{kT}} \quad (5.9)$$

Диффузия көзі кристалл бетіндегі белсендіргіштің сарқылбайтын шексіз жұқа қабаты болған жағдайда 5.8 теңдігінің шешімі келесі түрде өрнектеледі:

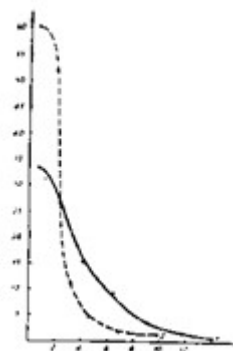
$$N(x, L) \cong \frac{m}{\sqrt{\pi DL}} e^{-(x^2/4DL)} \quad (5.10)$$

Мұнда m - белсендіргіштің массасы.



92 - сурет. Тордағы белсендіргіштің диффузия механизмінің схематикалық бейнесі

Фосфорларды әдетте келесідей жасайды. Дәнекерленген ампулаға таза кристалдар (қоспалар) және белсендіргіш металдың бөліктерін орналастырады. Содан кейін осы ампуланы белгілі бір температурада (кристалдың балқу температурасынан аспайтын температурада) белгілі бір уақыт аралығында теседі. Осы уақыт ішінде белсендіргіштің атомдарының (немесе иондарының) диффузиясы орын алады. Диффузия нәтижесінде кристал бетінің жанында белсендіргішпен байытылған қабат пайда болады. Белсендіргіштің концентрациясы диффузия тереңдігі көбейген уақытта тез төмендейді. Нәтижесінде белсенді бетүсті жұқа қабаты ғана сәулелендіргіш аудан болып табылатын люминофорлар пайда болады. Бұндай фосфорларды кейде белсендірілген беттік фосфорлар деп атайды.

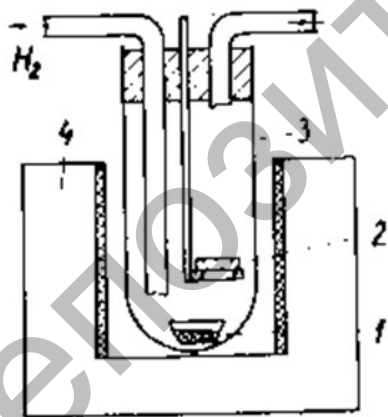


93- сурет KCl- AgCl Белсендіргіштік жұту жолағының максимумындағы α жұту коэффициентінің кристалл бетіне дейінгі қашықтықтан $[\alpha(x) N(x)]$ тәуелділігі. 1- 650⁰C қыздыру; 2-740⁰C қыздыру. Қыздыру уақыты-30 мин

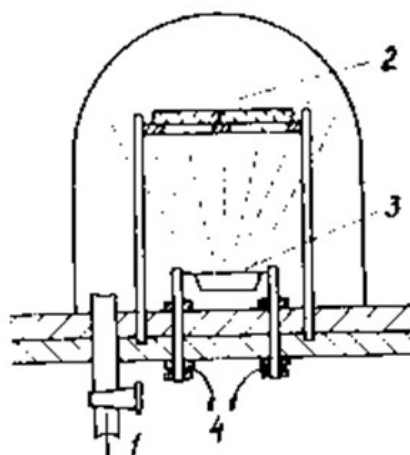
5. Сублимат- фосфорлар. Люминофорлар әдетте экран ретінде қолданылады. Сондықтан люминофорлардың бірден экрандардың жоғары ажыратымдылық күйін алуға мүмкіндік беретін әдіс қызығушылық танытады. Алғаш рет бұл әдісті Ф.Д.Клемент ұсынған болатын. Кейін Ф.Д.Клемент және оның оқушылары бұл әдісті әрі қарай дамытты. Тәсілдің мағынасы төсенішке белсендіргіштің және негізгі заттардың бірлескен және тізбектес сублимациясында болып табылады. Сәулелену пайда болу үшін бұл жүйені қосымша қыздыру қажет. Нәтижесінде жұқа, қалыңдығы 2-5 мк, құрылымы жақсы және мөлдір қабықшалар алынады. Жеке монокристалдардың бұл қабаттағы өлшемі әдетте бір микроннан аспайды. Ажыратымдылық қасиеті жоғары. Алғаш рет сілтілі - галоитық қоспалардан сублимат-фосфорлары дайындалды. Қазіргі уақытта ZnS типті қоспалардың және 2-ші топтың метал тұздарының галоидтық қоспаларының негізінде сәулелендіргіш қабықшалар алынады.

Сублимацияны басқа газдардың немесе сутегінің атмосферасында, вакуумда жүзеге асыруға болады. Сутегіде, мысалы, сублимациялауға болады. Сублимацияға арналған қондырғы 94-суретте бейнеленген. Сублимация сутегімен жуылған кварцтік түтікшеде жүзеге асырылады. Түтікше пешке орналастырылады. ZnS 900⁰C температурасында булана бастайды. Сәулеленген жабын пайда болу үшін экран төсенішінің температурасы бірнеше жүз градус болуы қажет.

Қазіргі уақытта вакуумдағы сублимация әдісі кеңінен таралған. Сублимат-фосфорларды сублимация әдісімен дайындау схемасы 95- суретте көрсетілген.



94-сурет. Сутегі ағынындағы ZnS сублимациясы. 1- ZnS бар тигель, 2- ұстағыштағы экран, 3- кварцтік түтікше, 4- пеш



95-сурет. Сублимат-фосфорлардың вакуумда дайындалуы. 1-диффузиялық насос, 2- кварцтан немесе шыныдан жасалған ұстағыш, 3- буландырғыш, 4- электр қуат беру клеммалары

Сублимацияны 10^{-4} - 10^{-5} мм вакуумда өндіреді. Сублимацияланған қабат түсірілген экрандарды соңғысынан 10 см дейін қашықтықта буландырғыш үстінде орналасқан ұстағыш бекітеді. Кейде сублимация кезінде ұстағыш экрандардың төсенішімен бірге қыздыралады. Булану электрлік токпен қыздырылатын вольфрамдық немесе танталдық буландырғыштан жүргізіледі. Түрлі заттардың (оптикалық жабындардың) жұқа қабаттарын түсіру техникасы қазірге кезде толықтай қарастырылды. Сублимат – фосфорларды жасауда бұл техниканы қолдануға болады. Бір қондырғыда бірден көп мөлшердегі жабындарға жұқа қабаттарды түсіруге болады. Және де бір уақытта немесе кезекпен вакуумды бұзбай бірсыпыра түрлі заттарды буландыруға болады.

Тапсырмалар

1. NaCl кристалдық торының симметрия элементтерін анықтаңыз.
2. Диаметрі a шарлармен тығыз қапталған кристал көлемінің қанша пайызын осы шарлар алып жатқынын анықтаңыз.
3. Октаэдрлік және тетраэдрлік қуыстықтың салыстырмалы көлімін есептеңіз.
4. S^{2-} иондарының тығыз қаптамасының октаэдрлік және тетраэдрлік қуыстықтарында Cu^{+} иондары еркін қозғала алады ма?
5. LiF-CsJ, ZnS- MnS изоморфизм деңгейін анықтаңыз
6. VCl торының тұрақтысы $a=6,28\text{Å}$, KBr торының тұрақтысы $a=6,578\text{Å}$. 40% KCl+ 60% KBr араласқан тордың тұрақтысын анықтаңыз.
7. Егер $l = 1\text{см}$, $\mu_0 - \epsilon = 10\text{эв}$ болса, тор түйіндісіндегі электронның табылу уақыттын есептеңіз.
8. Кристалдағы ақауларының үлесін Шоттки бойынша анықтаңыз. Мұнда $W_s=1\text{ эв}$, ал температура $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.
9. Дәл осыны Френкель бойынша ақауларды анықтаңыз. Есептеулерді жеңілдету үшін $N'=2N$, $W=1,5\text{ эв}$, $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ деп қабылдауға болады.
10. 1 м^3 көлемдегі NaCl үшін фонндар санын есептеңіз. Егер $T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$ болса.
11. $n=\sqrt{N N'} e^{-\frac{1}{2} \frac{W}{kT}}$ формуласын алып шығарыңыз.
12. Кристалдағы элементарлы оң заряды бар ақаулардың концентрациясы 10^{16} см^{-3} тең. Зарядтардың компенсациясы доқ деп болжамдасақ, 1 м^3 көлемдегі осындай кристалдан шар қандай күшпен 10 см қашықтықтағы 10^{-6} Кулон зарядқа әсер ететінін есептеңіз.
13. Келесі заттар қатты ерітінділердің қай түріне жатанын анықтаңыз:
 $Sr - Sm^{3+}$, $ZnS - Mn^{2+}$, $ZnS - Au^{+}$, $KCl - Pb^{2+}$, $Ge - In$.

VI тарау
Люминофорлардың аумақтық сұлбесі
§1 Адиабаттық жуықтау

1. Бастапқы теңдік. Люминисценцияда әдетте кристалдардың зондық схемасы қолданылады. Бұл бөлімде кристалдардың энергетикалық спектрінің кванттық - механикалық есептеулерімен байланысты негізгі идеяларын және де қатты денедегі тесіктер мен электрондардың статистикасының кейбір сұрақтарын қарастырамыз.

Алдымен идеалды периодтық кристалды қарастырайық.

Материалды бөлшектерден тұратын кристал жүйесінің стационарлы күйі Шредингердің теңдігімен сипатталады:

$$H\psi = W\psi \quad (6.1)$$

Бұл теңдіктің Гамильтонианы:

$$\hat{H} = \frac{-L^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{L^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (6.2)$$

мұндағы тесіктер мен электрондардың өзара әрекеттесуінің кулондық энергиясы

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k e^2}{\vec{R}_{jk}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{\vec{r}_{ik}} - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{\vec{r}_{ij}} \quad (6.3)$$

(6.2) теңдігіндегі қалған екі мүшесі тесіктер мен электрондардың кинетикалық энергиясы болып табылады.

Бұл формулалардағы m - электрон массасы, M_j - j - ядроның массасы, \vec{r}_i және \vec{R}_j - i - электронның және j - ядроның радиусвекторлары, \vec{R}_{jk} , \vec{r}_{ik} және \vec{r}_{ij} - сәйкес ядролар мен электрондар арасындағы қашықтық, Z_j - j -ядросының атомдық номері.

Физикалық жүйенің тәртібі толығымен оның толқындық функциясымен анықталғандықтан (6.1) теңдігінің шешімі қатты дененің қасиеттерімен байланысты барлық сұрақтарға жауап беруге мүмкіншілік беруші еді. Алайда, қатты дене 10^{23} бөлшектерден тұрғандықтан, (6.1) теңдігінің толқындық функциясы осындай мөлшердегі айнымалылардан тәуелді, онда бұл шешімді алу, зерттеу (тіпті жазу) мүмкін емес.

Адиабаталық жақындату. M_j атомдық ядролардың массасынан көп кіші m электронның массасы бастапқы күйінің жағдайы болып табылады. Сондықтан, электрондар ядролардың адиабатикалық тербелмелі қозғаласына іліседі деп санауға болады. Ядролар тордың түйіндерінде бекітілген және тербелмелі қозғаласқа қатыса алады деп болжайық. Бұл (6.2) гамильтониандағы екінші мүшені ескермеуге мүмкіндік береді. Мұндай қозғалмайтын атомдық ядролардың өрісіндегі қозғалатын электрондардың толқындық функциясы φ теңдікті қанағаттандырады:

$$\left\{ \frac{-L^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right\} \varphi = \varepsilon \varphi \quad (6.4)$$

Енді \vec{R}_j дифференциалды теңдіктің айнымалылары емес, ядролардың потенциалдық өрісін анықтайтын параметрлері болып табылады. (6.4) теңдігінің өзіндік функциясы мен өзіндік мағынасы \vec{R}_j және $\phi(\vec{r}, \vec{R})$, $\varepsilon(\vec{R})$ параметрлерінен тәуелді.

Электрондар және ядролар жүйесінің толқындық функциясын келесі түрде табады:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R}) \phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (6.5)$$

Нормаланған электронды толқындық функцияны $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ қолдану кезінде (6.5) теңдігін (6.1) теңдігін қою және $\nabla_{\vec{R}_j} \phi$ тұратын мүшелерді ескермеу (m/M_j қатынасы аз болғандықтан, $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ толқын функциясы \vec{R}_j аз тәуелді) мынаны береді:

$$l \frac{L^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 \phi + \varepsilon(\vec{R}) \phi = W \phi \quad (6.6)$$

(6.6) теңдігінен $\phi(\vec{R})$ - өзара әрекеттесудің кулондық энергиясы мен ядроның берілген конфигурациясында электрлік жүйенің өзіндік энергиясына тең өрісте $\varepsilon(\vec{R})$ - потенциалдық энергиямен қозғалатын ядроның толқындық функциясы екендігі шығады.

Осылайша, адиабатикалық жуықтаудағы электрондардың және ядролардың бөлінуінің тәртібінің дәл кванттық техникалық мәселесі екіге бөлінеді: 1. тіркелген ядролардың электрондарының қозғалысы және 2. электрондардың орташа өрісіндегі ядро қозғалысының мәселесі. $\nabla_{\vec{R}_j} \phi$ тұратын және келесі түрде өрнектелетін мүшелерді елемеуінен осындай ыдыраудың мүмкін болғанын атап көрсетеміз:

$$-l \frac{L^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \int \phi \nabla_{\vec{R}_j}^2 \phi d\tau \int \phi$$

Бұл мүшені сондықтан адиабатикалық емес мүше деп атайды. Қатты дене (көпфонлық ауысулар) мәселелерін қарастырған кезде бұл мүшені ескермеуге болмайды.

Бірэлектрондық жақындату. (6.4) және (6.6) теңдіктері (6.1) теңдігіне қарағанда жеңіл болғанына қарамастан, олардың шешімі қиын. Іс жүзінде (6.1) теңдеудің көпэлектрондық мәселелерін бірэлектрондық мәселеге азайтуға мүмкіндік беретін бірқатар әдістер пайдаланылады. Хартри-Фок әдісіндегі \hat{H} гамильтониандағы электрондардың потенциалдық өзара әрекеттесу энергиясы әрбір электрон дербес қозғалатын кейбір эффективті сыртқы өріспен $U_{\text{eff}}(\vec{r})$ ауыстырылады. $U_{\text{eff}}(\vec{r})$ өрісі барлық қалған электрондардың орташа әрекетін ең жақсы тәсілмен сипаттау керек. Енді жүйенің гамильтонианы тек бір электронның координаталарынан тәуелді әрбір гамильтонианның қосындысына тең:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}' \quad (6.7)$$

Бұл жағдайдың жүйенің шешімі

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varepsilon\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Келесі түрде өрнектеледі:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2), \dots, \psi_{n_N}(\vec{r}_N) \quad (6.8)$$

φ_{n_i} функцияның n_i индексі келесі теңдікпен анықталатын i электронның кванттық күйін сипаттайтын 3 кванттық санды білдіреді:

$$\hat{H}_i \psi_{n_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{n_i} \psi_{n_i}(\vec{r}_i) \quad (6.9)$$

Мұнда E_{n_i} - оған сәйкес өзіндік энергиясының шамасы. Бұл ретте жүйенің толық энергиясы мынаған тең:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \quad (6.10)$$

Бірэлектронды толқындық функцияларды таңдау әдістерінің бірі мағынасы келесіде:

Кристаллдың оң зарядталған атом ядроларымен құрылған өріс іс жүзінде шексіз үлкен екендігі ескеріледі. Сондықтан, ядро өрісінде заряды қалған электрондардың орташа зарядында, яғни периодтық потенциал өрісінде бейтараптандырылатын электронның күйін қарастыру ақталады. Бұл әдісті алғаш рет Ф.Блох қарастырды. Бұл жағдайда бірэлектронды толқындық функциялар келесі түрде өрнектеледі:

$$\psi_k(\vec{r}) = \mu_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (6.11)$$

Мұнда \vec{k} - электронның кванттық күйін сипаттайтын толқындық вектор. $\mu_k(\vec{r})$ функциясы тордың үшөлшемді кезеңділігіне ие:

$$\mu_k(\vec{r} + \vec{a}_n) = \mu_k(\vec{r}) \quad (6.12)$$

аймақтың төменгі шетінде, k -минимумға жететін жерде, 0 яғни тиімді масса m оң. Керісінше, аймақтың жоғарғы шетінде екінші туындылар $= 0$ жәнетиімді массалар терістік тор векторы қайда? Бұл жағдайда Электрон үшін потенциалды энергия мерзімді функция бар.

Мұнда \vec{a}_n —тура тордың векторы. Бұл жағдайда электрон үшін потенциалды энергияның мерзімдік функциясы бар.

$$V(\vec{r} + \vec{a}_n) = V(\vec{r}),$$

Ондатендеу шешуі

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = \varepsilon\varphi(\vec{r})$$

$$\text{Мұнда } \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

Бұл блоховтық функциясы 6.11.

§2 Кристалдағы электрон энергиясының спектрі

1. Еркін әлсіз байланысқан электрондарды жақындату.

Бұл жағдайда әлсіз мерзімді өрісте электрон қозғалысы қарастырылады. Бұл ретте $V(\vec{r})$ еркін қозғалыстың аз ұйытқысы болып саналады. 6.9 типті Шредингер тендеуінің шешімдері блоховтық функциялар түрінде іздейді. Нәтижесінде электронның өз энергиясы үшін алынады:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_g|, (6.14)$$

Мұнда V_g - Фурье қатарының $V(\vec{r})$ ыдырауының көбейткіші

$$V(\vec{r}) = \sum_{g \neq 0} V_g e^{2\pi i(\vec{\beta}_g \vec{r})}$$

$\vec{\beta}_g$ - кері тор векторы.

Бірыңғай шарт қанағаттандырылуы тиіс:

$$\pi \vec{\beta}_g^2 + \vec{\beta}_g \vec{k} \cong 0 \quad (6.15)$$

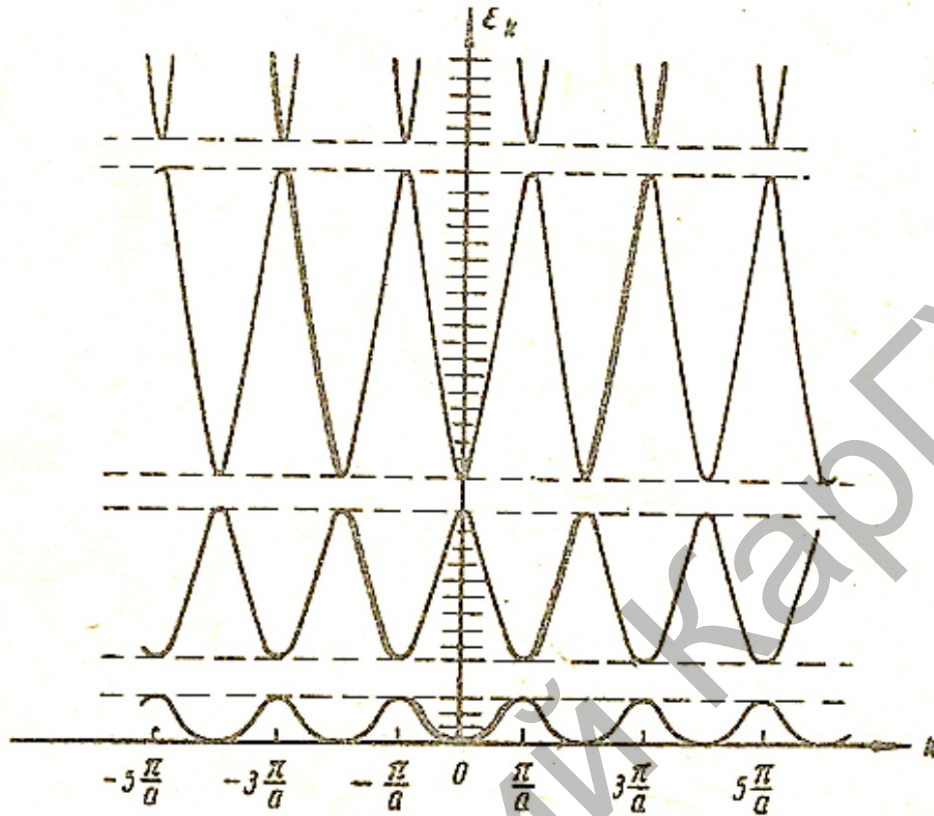
иллюстрация үшін бір мезгілдік жағдайды қарастырайық, онда $\beta_g = \frac{g}{a}$, ал 6.15 шарты мұндай түрді қалыптастырады:

$$\frac{\pi g^2}{a^2} \pm \frac{kg}{a} = 0$$

Осыдан:

$$k = k_g = \frac{\pi}{a} g (g = 1, 2, 3, \dots)$$

96 суретінде осы жағдайға байланысты ε_k энергияның \vec{k} тәуелділігі көрсетілген.



96-сурет Электрон энергиясының толқындық векторына тәуелділігі

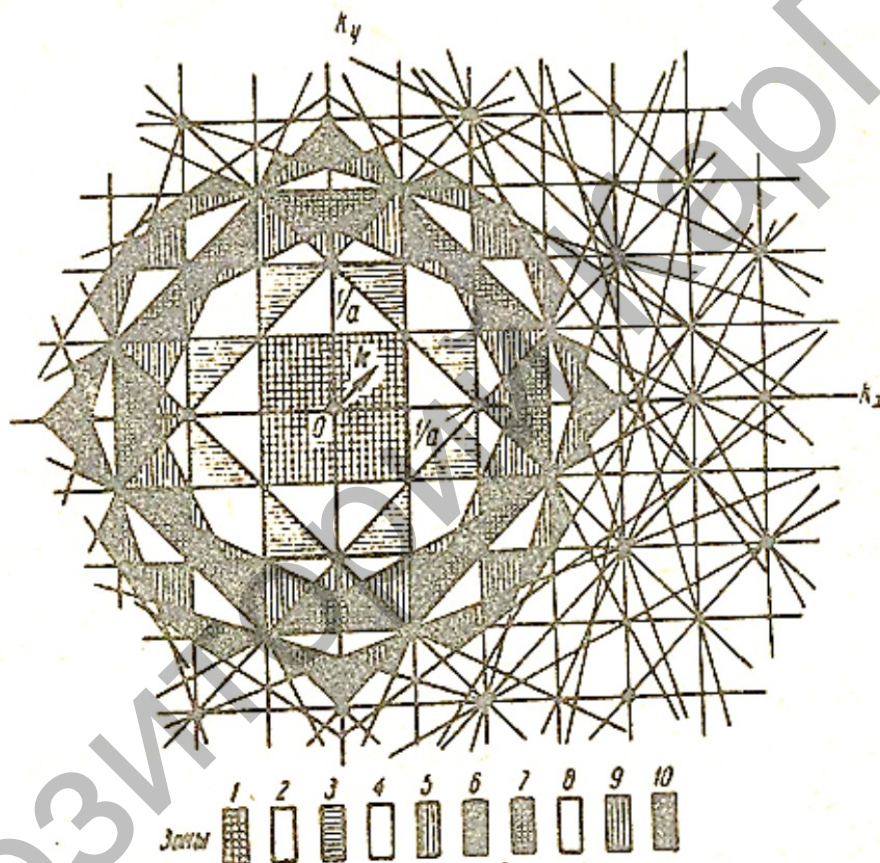
Сурет пен келтірілген формулалардан \vec{k} үшін, 6.15 интерференция шартын қанағаттандыратын энергия үзіліске ұшырайды, $2|V_g|$ -ге тең. Егер еркін электрондар жағдайда, олардың спектрі \vec{k} кеңістікте параболалық көрінісі бар.

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (6.16)$$

онда еркін электрондар жағдайында олардың энергетикалық спектрі параболалық сипатқа ие. Әрбір рұқсат етілген энергия аймағы шегінде электрон энергиясы \vec{k} толқындық вектордың периодтық функциясы болып табылады.

2. Бриллюэна аймағы 6.15 шарты \vec{k} кеңістікте, кері тордың кеңістігінде кейбір жазықтықта анықталады. b_g кері тордың әрбір түйіні өз жазықтығына сәйкес келеді. $\vec{k}=0$ координаталарының бастауын тікелей қоршаған \vec{b}_g кері тордың тораптарына сәйкес келетін жазықтықтардың қиылысында түзілетін ең кіші көп қырлы Бриллюэннің бірінші аймағы деп аталады. Бриллюэннің 1-аймағының беті мен \vec{b}_g тораптарының келесі тобына сәйкес келетін жазықтықтар арасында орналасқан \vec{k} -кеңістік аймағы кері тордың Бриллюэн мен т.б. 2-ші аймағын құрайды. Қарапайым геометриялық ережені бере алады Бриллюэн аймағын құру: \vec{k} - кеңістіктегі координаттардың басы ($\vec{k}=0$) кесінділермен кері тордың барлық түйіндерімен жалғанады және осы кесінділердің ортасы арқылы оларға перпендикуляр жазықтықтар жүргізіледі. 97-суретте жазық шаршы торға арналған алғашқы 10 бриллюэндік аймақ бейнеленген.

Бриллюэн аймағының шекарасы электрон энергиясы қатты наразылыққа ұшырайтын \vec{k} кеңістіктегі беттер болып табылады. Сонымен қатар, бұл жазықтықтар \vec{k} - кеңістіктегі δ_k электрон энергиясының үзілу аймағының шектерін тек $V_g \neq 0$ шартымен береді. Егер тор күрделі болса, онда жекелеген торшалардың атомдарымен ыдырайтын электрондық толқындардың интерференция шарты кейбір V_g жоғалуына әкелуі мүмкін. Бұл жағдайда Бриллюэн аймағының тиісті қырына арналған энергия ε_k үзілуге төзімді, яғни тиісті қыр іс жүзінде энергетикалық аймақтың шекарасы болып табылмайды



97-сурет Бриллюэн аймағы

3. Қатты байланысқан электрондардың жақындауы. Әлсіз байланысқан электрондардың жақындауы атомдағы, молекуладағы немесе кристалдағы электронның кинетикалық энергиясы тербеліс тәртібі және оның энергия тербелістері болуы тиіс болған жағдайда ақталған. Сондықтан кристалдың электрондарына әлсіз байланыстың жақындауы қолданылмайды.

Күшті байланыстың негізі-электрон жағдайы оқшауланған атомда, атомдарда кристалл пайда болған кезде ионда аз өзгереді. Қатты байланысқан электрондардың жақындауы атомдардың терең энергетикалық деңгейлерінің электрондары үшін жақсы ақталады, яғни торлардың басқа тораптарының атомдарымен салыстырмалы әлсіз өзара әрекеттеседі.

Электронның толқындық функциясы $\Psi_0(\vec{r})$ оқшауланған атомда s-күйде Шредингер теңдеуін қанағаттандырады:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_0 + U(\vec{r}) \Psi_0 = \varepsilon_0 \Psi_0$$

Мұнда $U(\vec{r})$ оқшауланған атом және ионның сфералық симметриялық өрісі.

Идеалды торда барлық N түйіндер толығымен эквиваленті. Сондықтан, электр энергиясының жай-күйі ε қысқа пайда болған N болып табылады. Электронның барлық атомдарымен әрекеттесуінің әсерінен Едеңгейі жолаққа бөлінеді, аймақ және шығару алынып тасталады.

Кристаллдағы электрон энергиясы Шредингер теңдеуін шешу үшін $U(\vec{r})$ орнына $V(\vec{r})$ өзі келісілген периодтық әлеуетті қоямыз, ал бірінші жақындау ретінде n - торапқа жақын толқындық функцияны келесі түрде іздейді

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|) \approx \text{const} \cdot \Psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|).$$

Мұндай ауыстыру Ψ_0 Атом толқындық функцияның тез экспоненциалды құлдырауына байланысты ақталады.

Дәл бір электронды толқын функциясы теңдеуді қанағаттандырады

$$\hat{H} \Psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\vec{r}) \Psi = \varepsilon \Psi, \quad (6.17)$$

Мұнда ε - кристалда қозғалатын Электрон энергиясының өзіндік мәні:

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (6.18)$$

6.18 есептеу s күйіне береді

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - C - A \sum_{n_0} e^{i\vec{k}\vec{a}_n}, \quad (6.19)$$

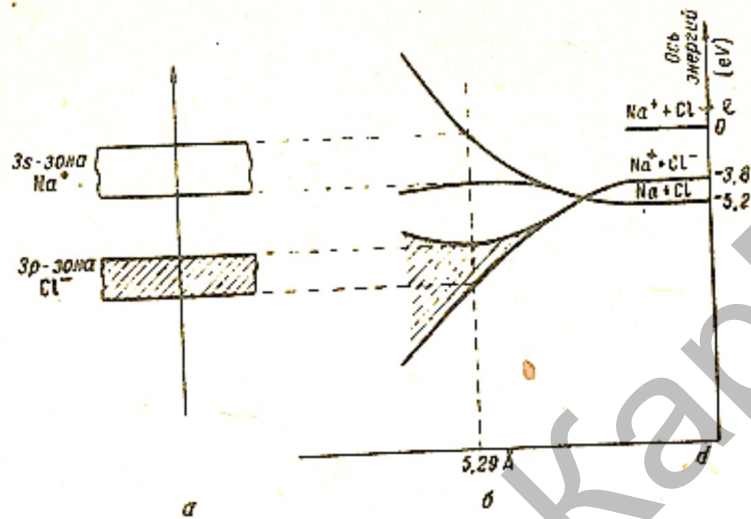
Мұнда n_0 - бірінші координациялық топ атомының нөмірі. Қарапайым текше тор үшін, мысалы,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - C - 2A [\cos a\vec{k}_x + \cos a\vec{k}_y + \cos a\vec{k}_z], \quad (6.20)$$

Мұнда C және A- тұрақты. Осыған ұқсас электрондардың басқа күйлері үшін де солай болады.

Жоғарыда алынған өрнектерден көрініп тұрғандай, жеке атомдардан кристал пайда болған кезде электрон энергиясы ε_0 көршілес атомдармен өзара әрекеттесудің нәтижесінде C шамасына жылжиды және энергетикалық аймаққа ыдырайды, оның шегінде электрон энергиясы \vec{k} толқын векторына мезгілді тәуелді болады. Рұқсат етілген энергетикалық аймақтың ені көрші атомдардың атомдық $\Psi_0(\vec{r})$ толқындық функцияларын жабу арқылы үлкен мөлшерде

анықталады. Атомдардың сыртқы валенттік электрондары үшін бұл үлкен және энергетикалық аймақтың ені бірнеше электронвольтқа жетеді. Энергетикалық аймақтардың құрылу схемасы 98-суретте көрсетілген.



98-сурет 3 s натрий 3 p хлор валентті Атом деңгейлерінен кристалдың энергетикалық аймақтарының пайда болуы

§3 Идеал кристалдағы электрондардың қозғалысы

1. Электронның аймақтағы қозғалысы. Оқшауланған атомда электрон тұрақты деңгейде ϵ_0 ұзақ уақытқа созылады. Мұндай бірдей атомдардың жақындасуы және электрон торының пайда болуы кезінде кванттық механикалық туннель әсері арқылы тордың бір торынан және көрші тордан өту мүмкіндігіне ие болады. Бұл ретте, жоғарыда көріп отырғанымыздай, атомдардың өзара іс-қимылына байланысты ϵ_0 энергиясының күрт деңгейі ϵ_{ab} жолағында кеңейеді, ол осы торапқа жақын электронның болу уақытына байланысты $\epsilon_{ab} \tau \approx \hbar$ белгісіздік қатынасымен. Сыртқы электрондар үшін $\epsilon_{ab} \neq 10$ эв және $\tau \approx 10^{-15}$ сек сәйкес, бірақ натрий к-электроны үшін, $\epsilon_{ab} \approx 2 \cdot 10^{-19}$ ав болғанда, электрон бір торабынан көрші торапқа орташа $\tau \approx 1$ сағат уақыт ішінде ауысады. Бірақ бұл соңғы жағдайда да тұрақты электрон торының барлық тораптары бойынша бірдей ықтималдықпен бөлінген.

Еркін электрон үшін

$$\vec{N} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad (6.21)$$

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6.22)$$

Кристалдағы электронның орташа жылдамдығын қарастырайық. Кванттық механикаға сәйкес:

$$i \vec{N} > i \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle > i \frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \int \Psi_k^i \nabla \Psi_k d\tau. \quad (6.23)$$

6.23 есептеу блоховтық толқындық функцияларды пайдалану кезінде береді:

$$i \vec{N} > i \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k \varepsilon(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \quad (6.24)$$

себебі аймағының шетінде $\varepsilon(\vec{k})$ экстремальды, яғни құралы $\text{grad}_k \varepsilon(\vec{k})=0$, демек, аймақ шеттерінде және электрон жылдамдығы $\vec{N}=0$.

2. Тиімді масса. Электронды периодтық өрісте қарастырайық, оған қосымша сыртқы күш F әсер етеді. $F_a \ll \varepsilon_g$, мұнда а-тұрақты торлар, ал ε_g -тиісті тыйым салынған аймақтың ені. Бұл күш тек толқын векторын өзгертеді.

Классикалық физиканың заңы бойынша:

$$\frac{d\varepsilon(\vec{k})}{d\hbar} = \vec{N} \vec{F}. \quad (6.25)$$

6.25 теңдігі электронға келетін F күшінің жұмысы 1 секундта оның энергиясының өзгеру жылдамдығына тең.

Себебі

$$\frac{d\varepsilon(\vec{k})}{d\hbar} = \sum_a \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_a} \frac{dk_a}{d\hbar} = \frac{d\vec{k}}{d\hbar} \text{grad}_k \varepsilon,$$

6.24 теңдігін қолдана отырып, 6.25 аламыз:

$$\frac{d\varepsilon(\vec{k})}{d\hbar} = \frac{d\vec{p}}{d\hbar} = \vec{F}. \quad (6.26)$$

оның орташа кватовомеханикалық жылдамдығының N өзгеру жылдамдығы ретінде түсінілетін электронды жылдамдату, тең:

$$\frac{d\vec{N}}{d\hbar} = \frac{d}{d\hbar} \left[\frac{1}{\hbar} \text{grad}_k(\vec{k}) \right] = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{d\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right).$$

$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$ -ның уақыт тек \vec{k} арқылы байланысты болғандықтан, онда :

$$\frac{dN_\alpha}{d\hbar} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{d\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k_\alpha} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_\beta \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right) \frac{dk_\beta}{d\hbar} = i \sum_\beta \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right) \frac{dp_\beta}{d\hbar} i. \quad (6.27)$$

Шамалар жиынтығы

$$\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right) = \tilde{m}_{\alpha\beta}^{-1} \quad (6.28)$$

кері тиімді массаның жалпыланған тензоры деп аталады.

Ең қарапайым жағдайда, тиімді масса скаляр түрін қабылдайды

$$\frac{1}{m_\alpha} = \frac{1}{m^i} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_\alpha^2} \right),$$

Аламыз

$$m^i \frac{d\vec{N}}{d\hbar} = \vec{F}$$

аймақтың төменгі шетінде, $\mathcal{E}(\vec{k})$ -минимумға жететін жерде, $\frac{1}{m_\alpha} > 0$ яғни тиімді масса m_α оң. Керісінше, аймақтың жоғарғы шетінде екінші туындылар $\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_\alpha^2} < 0$ жәнетиімді массалар теріс.

3. Кристалдағы электрондармен тесіктер. Ток үшін квантовомеханикалық өрнек түрі бар:

$$\vec{j}_k = -e \vec{N}(\vec{k}) = \frac{-e \hbar}{m_i} \int \Psi_k^i \nabla \Psi_k d\tau.$$

Кез келген симметриялы кристалда

$$\mathcal{E}(-\vec{k}) = \mathcal{E}(\vec{k}),$$

$$\vec{N}(-\vec{k}) = -\vec{N}(\vec{k}),$$

Осыдан,

$$\sum \vec{N}(\vec{k}) = 0.$$

Осылайша, толық толтырылған валентті аймақ үшін

$$\vec{j} = \sum_{k,\delta} \vec{j}_k = 0 \quad (6.31)$$

Егер кристалға $\vec{E} = -grad\phi$ электр өрісін қоссаңыз, онда толық толтырылған аймақ тогы нөлге тең. Кристалдағы Ток нөлге тең, егер аймақ электрондармен толық емес толтырылған болса, бірақ сыртқы электр өрісі нөлге тең. Бірақ егер электрондар аймақты толық толтырмаса және кристалға электр өрісі қосылған болса, онда ток нөлден өзгеше, өйткені өріске қарсы қозғалатын электрондармен толтырылған \vec{k} -күй саны артады.

бірге тең $\gamma_n(\vec{k}, \vec{\delta})$ белгілерін енгізсек, $(\vec{k}, \vec{\delta})$ электрондармен қамтылған болса онда нөлге тең болу мүмкін. $(\vec{k}, \vec{\delta})$ күй электрондармен қамтылмаған ықтималдығы, тең $\gamma_n(\vec{k}, \vec{\delta}) = 1 - \gamma_n(\vec{k}, \vec{\delta})$. Бұл жағдай тесік деп аталады.

$$\dot{\gamma} = -e \sum_{\kappa, \delta} v_{\eta}(\vec{\kappa}, \vec{\delta}) \vec{N}(\vec{\kappa}),$$

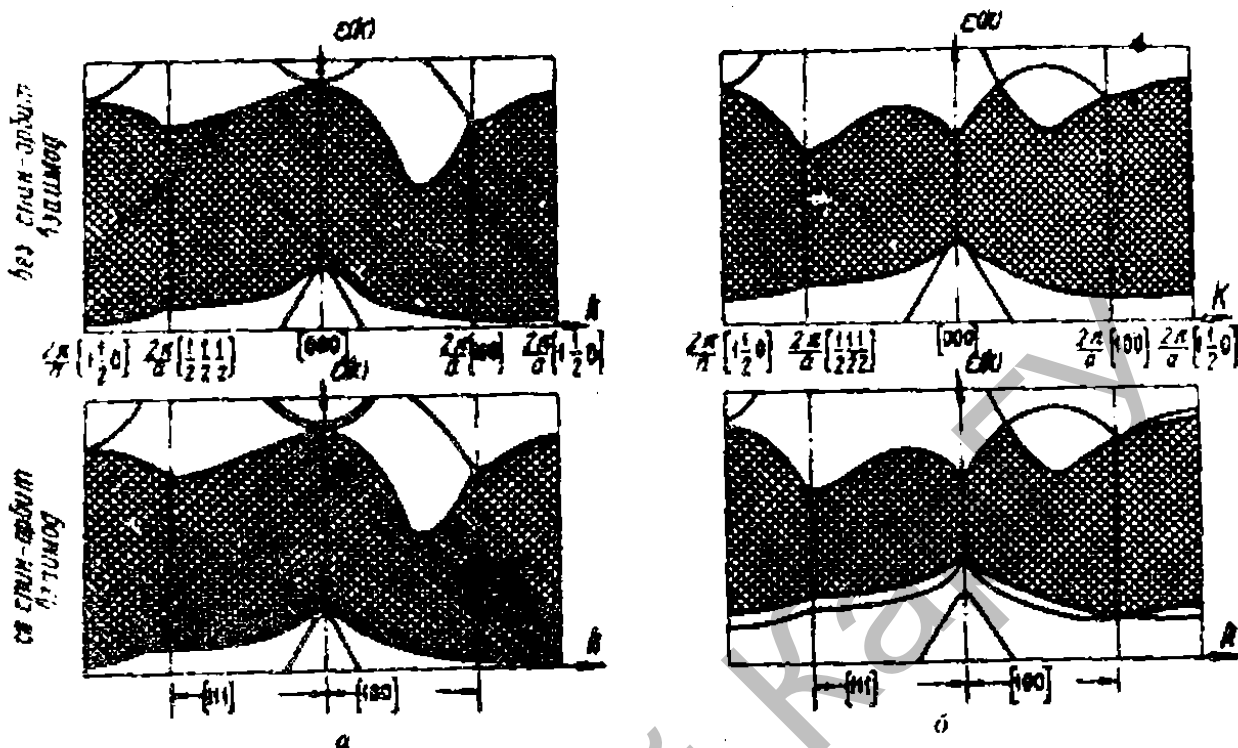
жиынтығы бүкіл аумақ бойынша жүргізіледі немесе

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} = -e \sum_{\kappa, \delta} v_{\eta} [1 - v_{\rho}(\vec{\kappa}, \vec{\delta})] \vec{N}(\vec{\kappa}) = -e \sum_{\kappa, \delta} \vec{N}(\vec{\kappa}) + i \\ + e \sum_{\kappa, \delta} v_{\rho}(\vec{\kappa}, \vec{\delta}) \vec{N}(\vec{\kappa}, \vec{\delta}) = e \sum_{\kappa, \delta} v_{\rho}(\vec{\kappa}, \vec{\delta}) \vec{N}(\vec{\kappa}). \end{aligned} \quad (6.32)$$

Осылайша, электр тогы электрондарымен толтырылмаған аумақ $\vec{N}(\vec{\kappa})$ жылдамдықпен қозғалып, $(\vec{\kappa}, \vec{\delta})$ күйге сәйкес келетін оң зарядталған $+e$ квазибөлшектер немесе тесік ток деп сипаттауға болады. Электр өрісі әрекетінің нәтижесінде электрондар алатын $\vec{\kappa}$ саны көбейіп, $\vec{N}(\vec{\kappa})$ жылдамдығы өріске бағытталған болса, оның жылдамдығы өріс бойымен бағытталған тесіктердің көбеюі байқалатын $\vec{\kappa}$ саны өсетіні туралы мәлімдемені білдіреді.

Жартылай өткізгіштерде, жалпы жағдайда, ағымдық тасымалдаушылар электр өткізгіштердің төменгі бөлігінде және оң зарядты және оң массасы бар квазибөлшектер ретінде түсіндіре алатын дерлік толтырылған валенттіліктің электрондары. Гравитациялық өрісте, сондай-ақ инерциалды күштерде тесіктердің оң зарядты және оң тиімді массасы бар квази-бөлшектер сияқты емес екенін атап өткен жөн.

4. Кристалдар үшін энергетикалық аймақтардың құрылымы. Аймақтағы электронның энергиясы толқындық вектордың шамасына байланысты. Ең қарапайым жағдайда $\vec{\kappa} = 0$ $\varepsilon(\vec{\kappa}) \approx \kappa^2$ нүктесіне жақын деп саналады. Алайда, кейбір жартылай өткізгіштер үшін өткізілген термомагниттік құбылыстарды және циклотрон резонанстарын зерттеуге арналған есептеулер мен эксперименттер топтық құрылым өте күрделі екенін көрсетеді. 99 суретте кремний мен германий аймақтық схемасы көрсетілген.

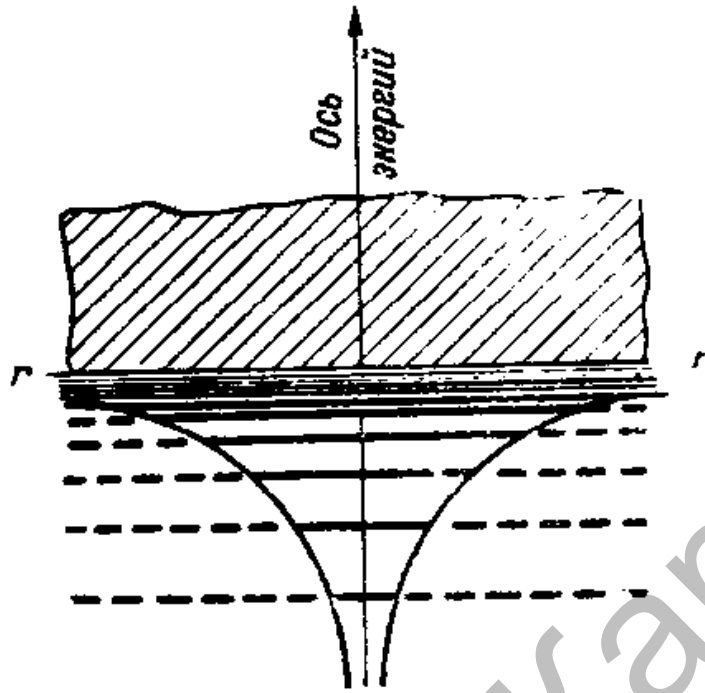


99-сурет Кремний/а/ мен германий /б/ аймақтық схемасы

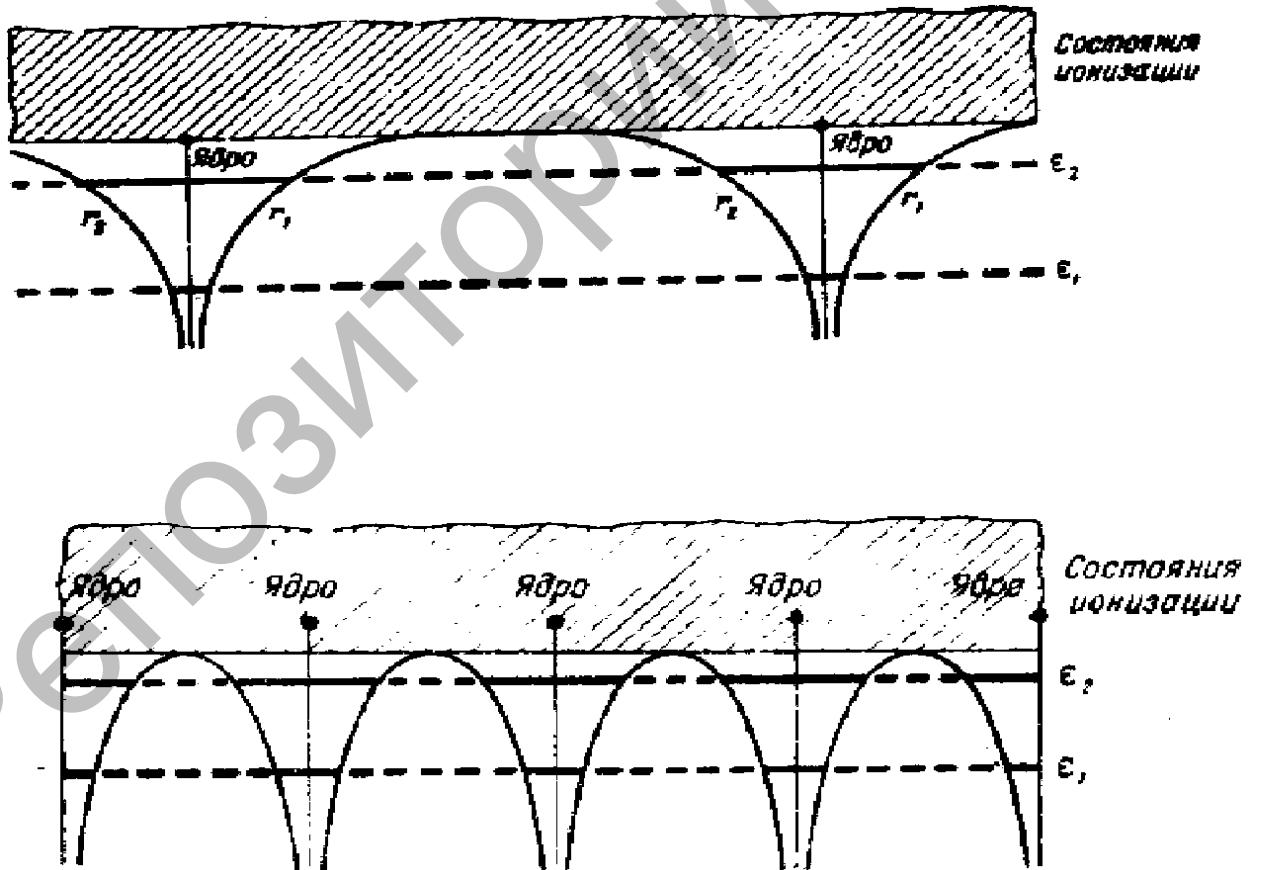
Люминесценцияда, әдетте, мұндай өтулер толқындық векторы өзгермегенде, яғни $\vec{k}=\vec{k}'$ және аймақтық схема деңгейі $\vec{k}=0$ нүктесіне келтіріледі. Алайда, электронды импульстың өзгеруі кристаллда да пайда болады. Толқын толқынының векторының өзгеруімен осындай «жанама» өтулер, мысалы, кремний жұту спектрінде кездеседі. Бұл мәселе кейінірек толығырақ қарастырамыз.

§4 Жергілікті (локальді) ақаулары бар кристалдар

Идеалды кристалдағы электронның энергетикалық спектрі. Энергетикалық спектрді және потенциалды энергияны изомерлі атомда 100 суретте көрсетіледі. Периодтық потенциалдың және қалыпты кристалдағы бөлінген атомдармен кристаллдың энергетикалық деңгейлерінің сызбалық көрінісі 101-суретте бір өлшемді кристалл үшін келтірілген.



100-сурет Ядроның қашықтығына байланысты окшауланған атомдағы электронның потенциалдық энергиясы және энергетикалық спектрі

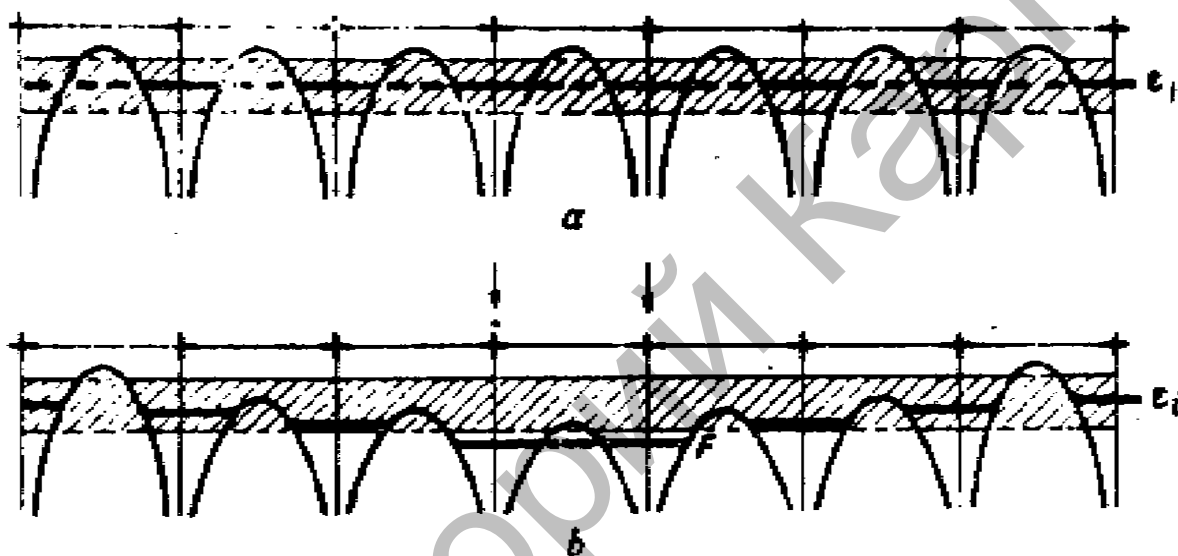


101-сурет Бөлінген атомдармен кристалдағы электронның энергетикалық спектрі (а) және қалыпты кристалда (б)

Кристаллдағы электронның энергетикалық спектрінде оң заряд ақауларының әсері. Гетерогенді кристалдың $M^{+i}X^{-i}$ қарапайым ақаулары - бұл

анионның бос орындары. Кристалдан анионды алу торға оң зарядты енгізуге тең. Бұл оң заряд өзіне электрон тартады. Оң зарядтың жанында электрон энергиясы осындай зарядсызбен салыстырғанда азырақ болады.

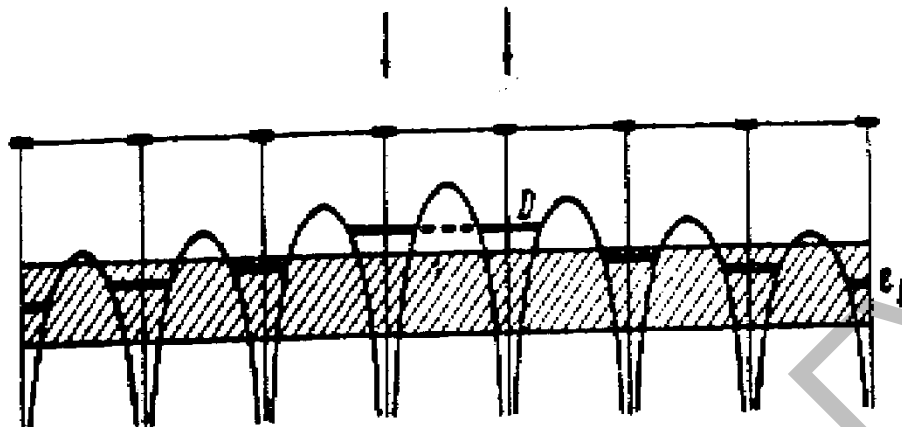
Демек торда оң торлы ақаулық орын алса, онда айналасындағы электронның энергиясы басқа иондардан кем болады. Кейбір жағдайларда, бұл белгілі бір деңгейдің немесе деңгейлер тобының аймақтан шығуына әкелуі мүмкін. Бұл деңгей жергілікті болып табылады - мұндай электронның жай-күйі тек ақаулардың жанында пайда болуы мүмкін.



102-сурет Металл тораптарының алыс / а / және жақын / в / бос анионның түйініне кірістірілген жолдардағы потенциалды энергия қисықтары мен электрондардың деңгейі. Бос анион түйіні бұл ақаулыққа жақын оң иондық құрылымдарда электронның локализациясына сәйкес келетін дискретті электронды деңгейді құрады

Егер кристалдарда мұндай оң ақаулар болмаса, онда олар абсолютті нөлдік температурада бейтараптандырылады, оларға электрондар локализацияланған болады. Мұндай деңгейлер донор деңгейлері деп аталады. Мұндай деңгейлердің пайда болуына себеп болатын қоспалар донорлар деп аталады.

Ақаулардың теріс зарядты әсері. Енді M^{+ii} торабында біртұтас металл ионы жоқ иондық кристалды қарастырайық. M^{+ii} ионын жою идеалды тордың тиісті түйініне қосымша теріс зарядтың салынғандығына тең. Мұндай түрдегі ақаулар электрондарды кері итереді. Электрон энергиясы оның жанында бұрмаланбаған торға қарағанда көбірек болады. Көршілес анион тораптарындағы электронды деңгейлер артады, бұл дискреттік деңгейін төбесінен жоғары орналасқан анион аймағынан бөлуге әкеледі.

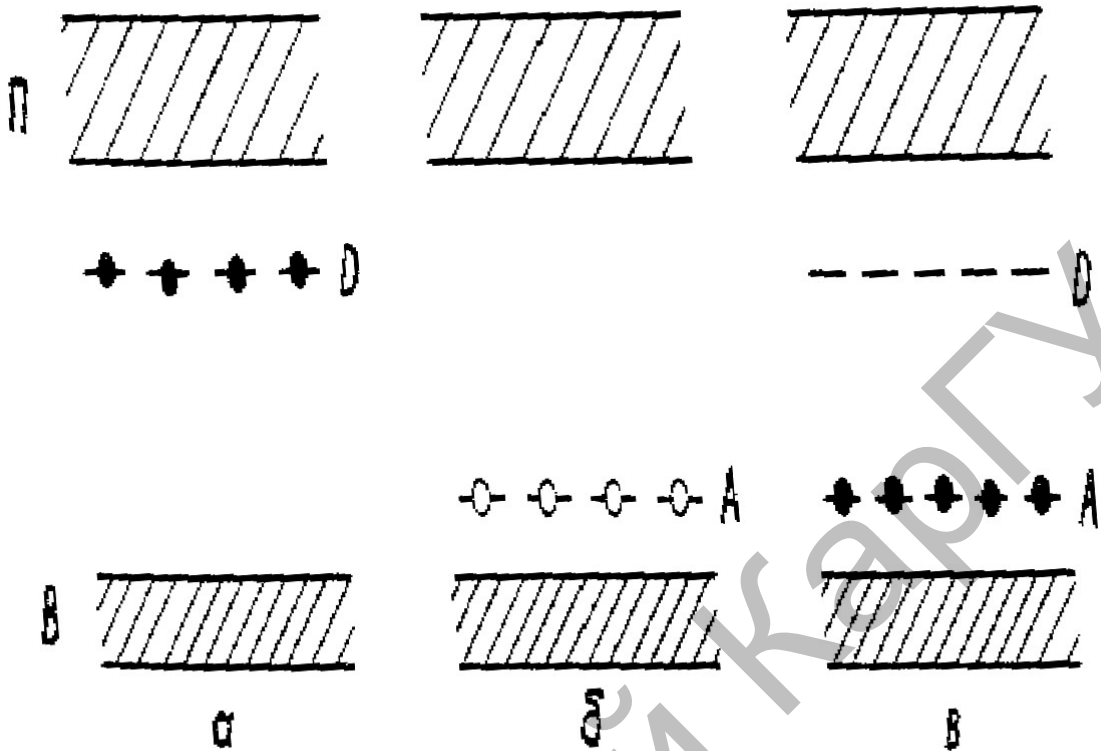


103-сурет Толтырылған аймақтың төбесінен жергілікті деңгейді бөлу

Бұл деңгейдің толтырылған аймақтан бөлінуінде деңгейдің саны азайғандықтан, электрон D деңгейінде болуы керек. Дегенмен, бұл электрон дифураңдирілген металмен шығып кетеді, ол кристалды ион M^{+ii} түрінде емес, бейтарап атом M түрінде қалдырады. Сондықтан D деңгейі бос қалады. Бұл біз осы деңгейдегі саңылауды оқшаулау деп түсінеміз.

Электрондық төменгі толтырылған аймақтан D деңгейіне лақтырылған кезде, осы аймақта тесік пайда болады, тесік D деңгейінен аймаққа жылжиды. Мұндай көшу энергияны қажет етеді. Тор ақауларына қатысты осындай теріс деңгейлерге сәйкес келетін деңгейлер акцептор деңгейлері деп аталады. Мұндай деңгейлердің пайда болуына әкелетін қоспаларды акцепторлар деп атайды.

Кристалдардағы акцепторлар мен донорлардың бір мезгілде болуы. Егер акцепторлар мен донорлар бірдей көлемде кристаллда болса, онда денорлордан келетін электрондар акцепторларға өтіп, термиялық тепе-теңдікте жоғарыда айтылғандардың бәріне қарсы болады, барлық донорлар иондалуы мүмкін (электрондармен толтырылмаған деңгейлер) және электрондар барлық қабылдаушылардың жанында орналасады. Белгіленген жағдайлар үшін жолақ сұлбасының сызбалық бейнесі 104-суретте көрсетілген.



104- сурет Донорлармен / а /, акцепторлармен / б / және акцепторлар мен донорлар / в / кристалдары үшін аймақтық схемасы. П - өткізу аймағы, В - валенттілік аймағы, А - акцепторлар деңгейлері, D - донорлар деңгейлері

Люминесценцияда, сондай-ақ жартылай өткізгіштер физикасында, әдетте ең аз толтырылмаған аймақ пен жоғары қуаттандырылған немесе толтырылған аймақ қарастырылады. Біріншісі - өткізу аймағы, екіншісі - толтырылған аймақ немесе валенттік аймағы деп аталады.

§5 Жартылай өткізгіш кристалдардағы электрондардың статистикасы

1. Электрондардың және тесіктердің бөлу функциялары. E / E энергиясының деңгейі электрондар үшін өткізгіштердің төменгі жағынан және тесіктерге арналған валенттің жоғарғы жағынан электрондарға ие екендігі ықтималдығы келесі формула арқылы өрнетейміз:

$$W_g(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

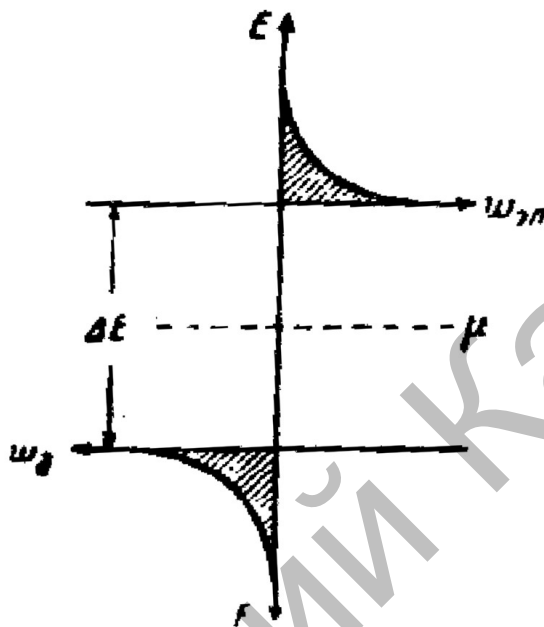
$[1 - W_g(E)]$ мәншамасы E энергиясының деңгейі бос болатындығын анықтайды, яғни E деңгейінде тесік болуы ықтималдығын айқындайды.

$$W_g(E) = \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{kT}} + 1}$$

егер $|(E-\mu)| \gg kT$, онда

$$W_g(E) \approx e^{\frac{-E-\mu}{kT}}$$

$$W_g(E) \approx e^{\frac{-\mu-E}{kT}}$$



105-сурет Химиялық потенциалдан $(\mu - E)$, μ жоғары жатқан деңгейлерде электрондарды табу ықтималдылығы және төмендегі μ деңгейлерде $(E - \mu)$ тесіктерді табу ықтималдығы

Химиялық потенциал деңгейі. Көрсетілгендей, μ мәні электронға термодинамикалық потенциалды білдіреді. Екі өткізгіштердің статикалық тепе-теңдікке қол жеткізу үшін олардың химиялық потенциалы тең болуы керек. Акцептор мен донорлық деңгей болмаған жағдайда

$$\mu = \frac{\Delta E}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{m_s^i}{m_g^i} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Мұндағы ΔE - тиым салынған аймақ ені, m_s^i және m_g^i - электрондар мен тесіктер үшін тиімді массалар. $T=0$ болған жағдайда немесе $m_s^i = m_g^i$ келесі өрнек түрін аламыз $\mu = \frac{1}{2} \Delta E$.

Егер бізде кристаллда тек донордеңгейлері бар болса, өткізу аймағының төменгі бөлігінен $-E_D$ қашықтығына немесе валенттілік төбесі аймағы $-E_A$ шегінен акцептор деңгейіне қашықтығы тең болса, онда

$$\mu_D = \frac{-1}{2} E_D + kT \ln \left[\frac{N_D h^3}{2(2\pi m_s^i kT)^{\frac{3}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu_A = \frac{-1}{2} E_D + kT \ln \left[\frac{N_D h^3}{2(2\pi m_g^* kT)^{3/2}} \right]^{1/2}$$

Кристаллдағы акцепторлар мен донорлардың бір уақытта болуы жағдайында μ орналасуы қарапайым формуланы пайдалана отырып, тек акцептордың, сонымен қатар донорлық деңгейлердің концентрациясы сәйкес келуі мүмкін. Бұл жағдайда $\mu / 6.37 /$ -мен есептеледі.

Бос ток тасымалдаушылардың шоғырлануы. Еркін аймақтағы n электрондарының жалпы саны, сондай-ақ, $\mu = \frac{1}{2} \Delta E$ жағдайда толтырылған аймақтағы тесіктердің саны келесідей:

$$n \dot{=} N_{eff} e^{\frac{-\Delta E}{2kT}}$$

мұндағы

$$N_{eff} = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3}$$

ал m^* – электронның немесе аңылаудың тиімді массасы.

Ақаулары бар кристалдардың жағдайында:

$$n = (2 N_D)^{1/2} \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^2} e^{\frac{-E_D}{2kT}}$$

$$p = (2 N_A)^{1/2} \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^2} e^{\frac{-E_A}{2kT}}$$

мұндағы p және n - өткізгішті аймағындағы электрондардың концентрациясы немесе валенттілі аймағындағы тесіктер, N_A және N_D - донорлар мен акцепторлардың саны.

Осы бөлімде берілген формулалар жартылай өткізгіштер физикасында да қолданылады.

Көкөтай Т. Ә.

Конденсирленген күйдегі заттардың
оптикасы мен люминесценциясы

Басылымға қол қойылды 18.11.2019 ж. Пішім 60x84 1/16.
Кітап-журналдық қағаз. Көлемі 31,4. Таралымы 300.
Келісілген баға. Тапсырма № 214

«Полиграфист» баспасы

Қарағанды қаласы, Язев көшесі 2, 100026