

Люминесценция

Орындаған: Исабай Айдана

Тобы: Хм-41

Тексерген: Салиходжа Ж.

Люминесценция деп молекулалардың, атомдардың, иондардың және де басқа күрделі комплекстердің қозған күйден бейтарап күйге өтер кездегі жарық шығаруын айтады.

Люминесценция - сыртқы энергия көзінің әсерінен кейбір дененің жарық шығаруы. Люминесценция кезінде шыққан жарықтың жиілігі оны қоздырушы жарық жиілігінен өзгеше. Люминесценция құбылысын жарықтың шашырауы, шағылуы және денелердің термодинамикалық тепе-теңдік күйіндегі жылулық сәуле шығаруы тәрізді құбылыстардан ажырата білу керек. Қыздырғандағы жарық шығарудан бұл бөлек, мұнда жылуды шығаратын жүйе энергиясы пайдаланылмайды. Сондықтан да оны "салқын жарық" деп те атайды. Люминесценция электрон қоздырылған күйінен негізгі күйге ауысқанда пайда болады. Люминесценциялаушы кез келген агрегат күйде болуы мүмкін. Люминесценттік өлшеу әдістері химиялық және биохимиялық реакциялардың жүруін, кинетикалық зерттеулерді бақылау үшін, заттарды, әсіресе, органикалық қосылыстарды тазалау, құрамындағы қосалқы қосымшаларды айқындау, оның тазалық дәрежесін анықтау үшін жиі қолданылады. Әдістің ең жоғарғы сезімталдығы заттың болмашы дәрежедегі түрленуін де, аралық жоғары активті немесе тұрақты емес өнімдердің түзілуін де белгілей отырып, оны әр түрлі реакциялардың механизмін зерттеу үшін қолдануға мүмкіндік береді.

Люминесценция құбылысына Р. Бойль, Г. Галилей, И. Ньютон қызығушылық танытты, 300 жылдан аса сыры ашылмаған, түсініксіз жағдай болды, себебі адамбар жарықты тек қызған денелер ғана береді деп есептеген.

Жүз шақты жыл бұрын атақты ғалымдар Г. Стокс пен француз ғалымы Л. Беккерель «суық жарқырауды» жүйелі сандық зерттеу жұмыстарын бастап кетті. Бұл зерттеулер Стоксқа люминесценцияның маңызды ұғымдары мен қасиеттерін ашуға негіз болды, бірақ жаппай практикалық қолданысқа соңғы он-он бес жылда қол жетті.



Люминесценцияның физикалық теориясы.

Люминесценция деп берілген температурада жылулық сәулелер шығарудан басым және жарық шығару ұзақтығы жарық тербелістерінің периодынан ұзақ болатын тепе - тең емес сәулелерді айтады.

Люминесценция түрлері:

- Катодолюминесценция;
- Электролюминесценция;
- Хемилюминесценция;
- Фотолюминесценция;

Люминесценцияны түрлеріне қарай жіктеу

Люминесценцияның негізгі заңдарын ашуда С. И. Вавилов бастаған ғалымдардың еңбегі аса зор. Люминесценцияны қоздырудың әдістеріне байланысты олардың бірнеше түрі бар:

- **Фотолюминесценция**
- **Рентгенолюминесценция**
- **Радиолюминесценция**
- **Катодлюминесценция**
- **Электрлюминесценция**
- **Хемилюминесценция**
- **Сонолюминесценция**

Фотолюминесценция. Люминесценцияның бұл түрі көзге көрінетін және ультракүлгін сәулелерінің әсерінен пайда болады. Фотолюминесценцияға мысал ретінде кейбір люминофорлармен боялған сағат циферблатының жарқырауын келтірсекте жетеді.

Рентгенолюминесценция рентген сәулелерінің әсерінен пайда болады. Оны рентген аппаратының экранынан бақылауға мүмкіндік бар.

Радиолюминесценция деп заттардың (люминофорлардың) , және сәулелерінің әсерінен жарқырауын айтады. Люминесценцияның бұл түрі сцинтилляциялық есептеуіштердің (счетчиктердің) экрандарында пайда болады.

Катодлюминесценция электрондық сәулемен шығарылады. Оны телевизордың, осциллографтың және т. б. электрон сәулелік құралдардың экранынан бақылауға мүмкіндік бар.

Электролюминесценция электр өрісінің көмегімен шығарылады. Оны газ разрядты түтіктерде байқауға болады.

Хемилюминесценция заттардағы химиялық процестердің нәтижесінде пайда болатын құбылыс. Оған мысалға ақ фосфордың, шіріген ағаштың және кейбір жәндіктердің, өзен жануарларының жарқырауын келтірсек те жеткілікті.

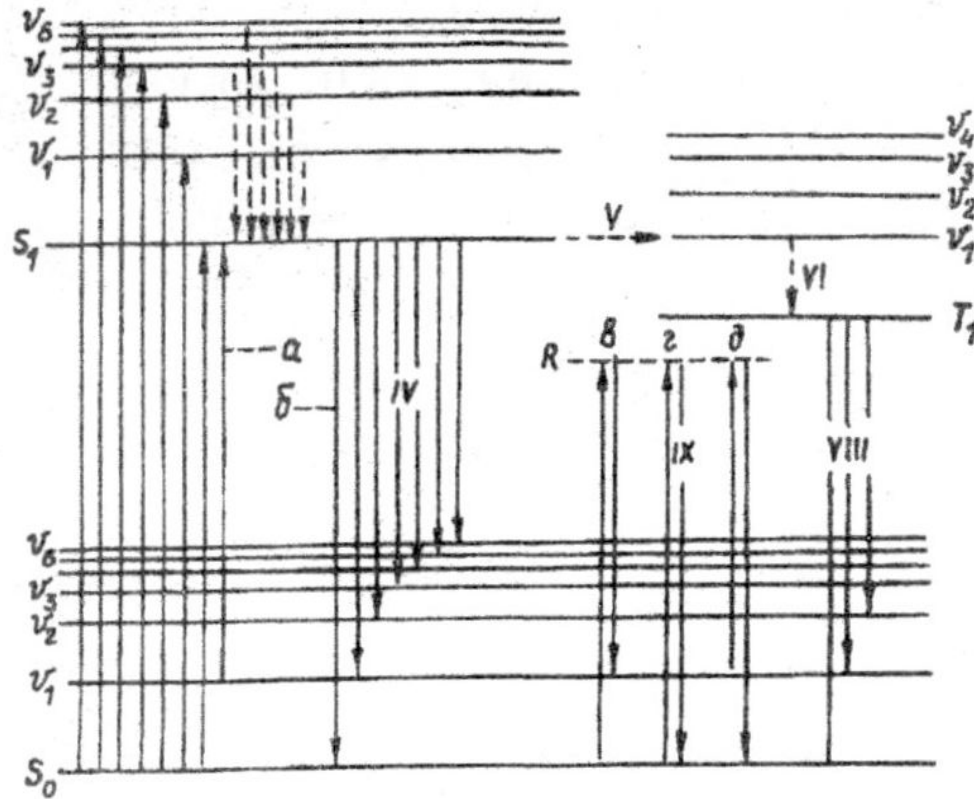
Сонолюминесценция құбылысы кейбір сұйықтардың ерітінділерінен ультрадыбыс толқындары өткенде пайда болады.

Жарқырауының ұзақтығына қарап люминесценцияны **флуоресценция** (тез өшіп қалатын люминесценция) және **фосфоресценция** (ұзақ жарқырайтын люминесценция) деп екіге бөледі.

Люминесценцияны бұлай бөлу тек шартты түрде ғана болып есептеледі. Өйткені ол екеуінің арасында белгілі бір меже қою қиын.

Люминесценцияны классификациялаудың ең дұрыс жолын ұсынған Вавилов. Ол люминесценцияны: **резонанстық, спонтанды** (өздігінен),

еріксіз (метастабильді) және **рекомбинациялық** люминесценциялық процестер деп классификациялады. Резонанстық люминесценцияны көбінесе **резонанстық флуоресценция** деп атайды. Резонанстық флуоресценцияда флуоресценцияның толқын ұзындығы өзін пайда қылатын жарық толқынының ұзындығымен бірдей болады. Егер атомдар (молекулалар) негізгі энергетикалық күйден қозған күйге өтсе немесе бір қозған күйден екінші қозған күйге өтсе, онда резонанстық люминесценция байқалады. **Резонанстық люминесценция газдарда, сұйықтарда және қатты денелерде байқалады.** Әсіресе резонанстық люминесценцияны сиретілген атом буларында жақсы байқауға болады.



1-сурет. Флуоресценция және фосфоресценция кезіндегі ауысулар

а – әрпімен белгіленген ауысу қозған және флуоресценцияланған спектрлердің қабысу облысына сәйкес келеді, себебі олардың энергиясы б – ауысу энергиясынан аз. IX- ауысуы роман спектрлеріне сәйкес келеді.

Рекомбинациялық люминесценция қоздырушы энергияның әсерінен бөлініп кеткен бөлшектердің өзара бірігуі (рекомбинация) нәтижесінде пайда болатын құбылыс. Газдарда радикалдардың немесе иондардың бірігуі нәтижесінде қозған молекулалар пайда болады. Осы қозған молекулалар негізгі күйге өткенде люминесценция туындайды. Рекомбинациялық люминесценция кристаллофосфорларда және шала өткізгіштерде (германий, кремний) байқалады.

Люминесценция поляризация күйімен және спектрмен сипатталады. Люминесценция спектрі және оған әсер ететін факторлар спектроскопия бөлімінде зерттеледі.

Көбінесе люминесценцияның интенсивтілігінің орнына шығарылған энергияның қоздырушы (жұтылған) энергияға қатынасы алынады. Бұл шаманы люминесценция шығымы деп атайды.

Люминесценция кинетикасы, яғни жарқыраудың уақытқа байланыстылығы, шығарудың интенсивтігінің қоздыру интенсивтігіне байланыстылығы және люминесценцияның басқа факторларға (мысалы температураға) байланыстылығы люминесценцияның маңызды сипаттамалары болып саналады. Қозу тығыздығы аз және қозған атомдардың саны аз болған кезде резонанстық люминесценцияның өшу кинетикасы экспоненциалдық сипатта болады:

$$J = J_0 e^{-t/\tau}$$
 τ қозған күйдің орташа өмір сүру ұзақтығын көрсететін уақыт;

t-жарқырау ұзақтығы. Қозу тығыздығы артқан сайын өшудің экспоненциалдық заңы дәл орындала бермейді.

Люминесценттік талдау деп заттарға ультракүлгін рентген гамма сәулелерімен және электрондар ағынымен әсер еткенде олардан оптикалық сәулеленудің (люминесценттік жарқырау) пайда болуын айтады. Бұл әдіспен кез келген заттың сапасын бүлдірмей, оны өте тез анықтауға болады.

Люминесценттік талдау **субъективті және объективті** болып екіге бөлінеді. Ультракүлгін сәуле түсіргеннен кейін зат люминесценттік жарқырайды. Осы жарқырауды адам көзімен көріп бағалайтын болса, онда оны субъективті деп, ал құрылғы (мысалы фотоэлемент) арқылы бақыланса, онда - объективті деп атайды.

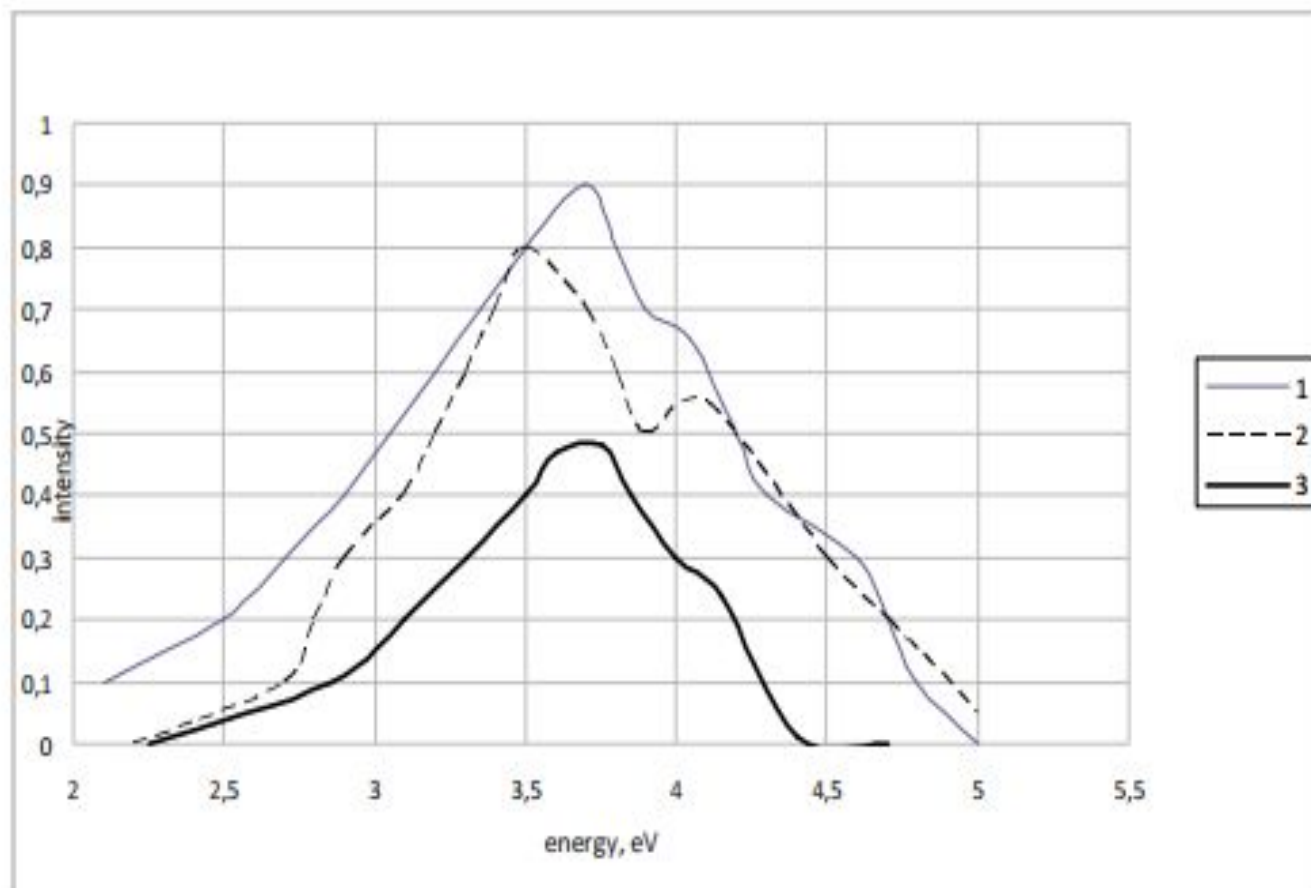
Катодтық люминесценция – люминофорды электрондар шоғымен (*катод сәулесімен*) қоздыру нәтижесінде пайда болатын люминесценция; радиолюминесценцияның бір түрі. Электрондар шоғының алғашқы атауы – катод сәулелері. “Катодтық люминесценция” термині осыдан шыққан. Газдардың, молек. кристалдардың, органикалық люминофорлардың, кристалдық фосфорлардың Катодтық люминесценциялану қабілеті бар. Электрондар шоғының әсеріне сезімтал әрі жеткілікті дәрежеде жарық бере алатын кристалдық фосфорлар – катодтық люминофорлар ретінде қолданылады. Катодтық люминесценция байқалу үшін бөлініп шығатын электрондардың энергиясы кристалды фосфорлардың иондалу потенциалынан 1,5 есе артық болуының өзі жеткілікті. Катодтық люминесценцияны қоздыру үшін, әдетте, 100 эВ-тен жоғары энергиясы бар электрондар шоғы пайдаланылады. Катодтық люминесценцияның спектрі фотолюминесценция спектріне ұқсас болып келеді және оның пайдалы әсер коэффициенті электрондар шоғы энергиясының 1 – 10%-іне дейін жетеді. Мұнда электрондар шоғы энергиясының негізгі бөлігі жылуға айналады. Катодтық люминесценция вакуумдық электроникада (теледидарлардың, осциллографтардың, электронды оптикалық түрлендіргіштердің, тағы басқа экрандарын жарықтандыру үшін) қолданылады. Катодтық люминесценция құбылысы электрондар шоғымен қоздырылатын лазерлерді жасаудың негізіне алынған.

$\text{LiSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, LiNaSO_4 және LiKSO_4 кристалдардың төменгі энергетикалық релаксация механизмі зерттеліп, рентгенлюменсценциясы және термоқұлшындырылған люминесценция (ТҚЛ) спектрлері өлшенді. Оксиданиондық кристалдар үшін сипатты қасиет, ол тордағы металл және оттегі атомдардың кристаллографиялық қатынастарының эквивалентті еместігі. Мысалы, Na_2SO_4 құрамында натрий және оттегінің екі екіден эквивалентті емес торлары бар. Нитриттер және нитраттар иондық немесе молекулалық қасиетті кристалдар ретінде жүреді де, иондық-молекулалық материалдарға жататыны [1] белгілі.

Электрондардың энергетикалық спектрі бойынша бұл деген дайын жеке практикалық жалпақ валенттік зона және қозған аниондық локализацияланған бос зона екенін көрсетеді. Оксианиондық кристалдардағы люминесценция негізінен автолокализацияланған кемтіктермен электрондардың индукцияланған сәулеленуінің рекомбинациясы кезінде пайда болады, ол кезде автолокализацияланған экситонның сәулеленуі байқалады.

Жалпы кристалл қоздырылған кезде центр люминесценцияның бір-бірінен жеке тұрған екі бөліктерінің қайта қосылуы (рекомбинация) нәтижесінде рекомбинациялық сәулелену пайда болады. Осы бөліктердің рекомбинациясы кезінде, олардың ажырасу (ионизация) кезіндегі энергиясымен тең энергия бөлініп шығады да ол негізгі күйге өту кезінде спонтандық немесе метастабильдық люминесценцияны беретін центрлік сәулеленудің қозған күйіне әкеледі. Ионизация процесі кезінде сол ақаумен алғашқы орналасқан байланысын үзіп, өткізгіштік зонаға түскен электрон, тағы сондай электронын жоғалтқан басқа бір ақау тудыратын активаторымен кездескенше кристалл бойымен аралайды. Осындай ионизацияланған ақаумен рекомбинацияланған электрон өзінің артық энергиясын фотон түрінде береді де, рекомбинациялық люминесценция пайда болады. Кристалдарда рекомбинациялық люминесценция кристалдық тордағы электрондар мен кемтіктердің рекомбинация нәтижесінде пайда болады.

$\text{LiSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ кристалын 80К температурада рентген сәулемен тұрақты қоздырған кезде алғашқы кезінде максимумдары 4.5-4.6эВ, 4.1-4.2эВ болатын сәулеленудің кең жолақтар пайда болды. 1-суреттегі 1-қисық. Рентген сәулемен қоздыру аяқталғаннан кейін спектральдық орналасуы бойынша рентгенлюминесценциясының кең жолағымен сәйкес келетін фосфоресценция байқалды. 1-сурет, 3-қисық.



Сурет-1

$\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристалын 30 минут рентген сәулемен қоздырғаннан кейінгі:

1 - рентгенлюминесценция спектрі, 2 - 120-160К кезіндегі ТҚЛ-ның спектральдық құрамының шыңы, 3 - фосфоресценция шыңы

Рентген сәулемен қоздырылған $\text{LiSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ кристалды 80К температурада қыздырған кезде ТҚЛ-ның максимумы 120-160К аралықта 150К болатын интенсивті кең шың пайда болды. 330-380К температура кезінде ТҚЛ-ның әлсіздеу шыңы пайда болады. 150К кезіндегі ТҚЛ-ның спектральдық құрамының сәулелену жолағының шыңы спектральдық орналасуы бойынша рентенлюминесценция жолағымен сәйкес келіп тұрғанын ерекше белгіліп қою керек (1-сурет, 2-қисық). Осындай эксперименттік қорытындылар LiNaSO_4 , LiKSO_4 кристалдар үшін де алынды.