

Люминесценция интенсивтілігін, поляризациясын
және кванттық сипаттамаларын эксперименттік
анықтау

Люминесценция спектрі — дұрыс өлшеу үшін негізгі өлшем: сәуле интенсивтілігінің толқын ұзындығына тәуелділігі $I(\lambda)$. Эксперименттің мақсаты — сенімді түрде $I(\lambda)$ алу, максимумдардың (λ_{max}) орындарын анықтау, толық спектрлік профильды сақтау (мысалы, FWHM), және спектрді калибрлеуден кейін салыстыруға дайындау.



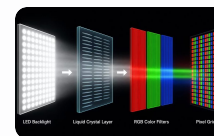
Спектрометрлік параметрлер

Шұңқыр ені, рейтинг тығыздығы, интеграция уақыты және детектор режимі (салқындатылған CCD/PMT) спектрдің сапасына тікелей әсер етеді.



Үлгі дайындалуы

Концентрацияны, ауытқуды және поляризация әсерін бақылау үшін үлгіні стандарт шешімдерімен салыстыру қажет. Өте қалың немесе өте жұқа үлгілер спектрді бұрмалауы мүмкін.



Калибрлеу

Толқын ұзындығы және жауап коэффициентін калибрлеу: эталон лампалар (Ne, Ar) және спектрлік интенсивтілік эталондары пайдаланылады.

Люминесценция физикасы — интенсивтікке әсер ететін факторлар

Люминесценцияның табиғаты мен уақыт шкалалары интенсивтілікке әсер етеді. Синглет→синглет қайта оралу — флуоресценция (жылдам, $\sim 10^{-9}$ – 10^{-7} с), ал спин-үштік қатысу — фосфоресценция (ұзақ, мс–с). Сонымен қатар, ішкі кванттық шығу (non-radiative decay), ішкі айналмалы релаксация және энергия берілісі (FRET, самоагрегация) $I(\lambda)$ -ге әсер етеді.



Температура

Температураның өсуі — термиялық релаксацияны күшейтіп, кванттық шығымды азайтуы мүмкін (I азаяды, спектр кеңеюі мүмкін).



Химиялық орта

Растворитель полярлығы, pH және иондық күш молекуланың спектрлік орындарын және кванттық шығуды өзгертеді.



Қуат және қайта толтыру

Қоздыру қуаты (экситация интенсивтілігі) жоғары болса, қанығу және фотоблектену әсерлері (photobleaching/photoblinking) пайда болуы мүмкін — интенсивтілік уақытша төмендеуі мүмкін.

Поляризация дәрежесі — Малюс заңы және экспериментальды бақылау

Сызықты поляризацияланған жарық үшін Малюс заңы: $I(\varphi) = I_0 \cdot \cos^2 \varphi$. Поляриметриялық өлшеу үшін жүйе келесідей: көзден (қоздырғыш) — поляризатор — үлгі — анализатор (орнатылған бұрышпен) — детектор. Анализатор бұрышы φ өзгергенде алынған фототок $i(\varphi)$ теориялық $\cos^2$ тәуелділікті көрсетуі керек, ал бұзылулар — үлгі ішіндегі айналсу немесе шайқалу (depolarization) әсерін көрсетеді.



Өлшеу қадамдары

1) Нөлдік фоновты алу; 2) Анализаторды $0 \rightarrow 180^\circ$ дейін $5-10^\circ$ қадаммен бұру; 3) Әр бұрыштағы $i(\varphi)$ жазу; 4) $\cos^2$ -ке фиттеу.



Назар аудару

Оптикалық элементтердің төңкерілісі, үлгінің анизотропиясы және детектордың поляризацияға тәуелді сезімталдығы түзетуді талап етеді.

Поляриметриялық өлшеу алгоритмі — фон, нормалау, салыстыру

Өлшеу алгоритмі нақты және репродуктивті болуы тиіс. Қадамдар: (i) әр φ үшін фонды шегеру $i = i_{\text{meas}} - i_{\text{bg}}$; (ii) максимумға нормалау $i_{\text{norm}} = i/i_{\text{max}}$; (iii) $i_{\text{norm}}(\varphi)$ тәуелділігін графикке шығару; (iv) теориялық $\cos^2\varphi$ қисыққа фиттеу арқылы поляризация дәрежесі P анықтау.

01

1. Фонды алу

Детекторға тек жүйелік фон немесе таралғыш жарық түскен кездегі сигналды жазып алу. Бұл i_{bg} .

02

2. Нормалау және коррекция

$i_{\text{corr}}(\varphi) = (i_{\text{meas}}(\varphi) - i_{\text{bg}})/K_{\text{det}}(\lambda)$ — мұнда $K_{\text{det}}(\lambda)$ — детектор жауап коэффициенті (жеке толқын ұзындығы үшін).

03

3. Фиттеу

$i_{\text{corr_norm}}(\varphi)$ моделін $i_{\text{fit}} = A \cos^2(\varphi - \varphi_0) + B$ арқылы фиттеп, A, B, φ_0 мәндерін алып, поляризация дәрежесін есептеу: $P = A/(A+2B)$ (контрасттан тәуелді нұсқа).

Кванттық сипаттамалар — шығымдармен байланыс және градуировка

Кванттық және энергетикалық шығымдар спектрлік өлшеу арқылы анықталады. Энергетикалық шығым $\eta = W_{\text{emitted}} / W_{\text{absorbed}}$; кванттық шығым $\phi = N_{\text{emitted}} / N_{\text{absorbed}}$. Практикада ϕ есептеу үшін салыстырмалы әдіс қолданылады: эталон флуорофордың белгілі кванттық шығымымен салыстыру немесе абсолютті үй-жайлы интегральды сфера қолдану.



Абсолюттік әдіс

Интегралды сфера көмегімен барлық шығатын сәулені жинап, детектор арқылы абсолюттік N_{emitted} есептеледі. W_{absorbed} өлшенген экситациядан және жұтылған қуаттан анықталады.



Салыстырмалы әдіс

Белгілі ϕ_{ref} бар эталонмен бірге өлшеу:
$$\phi_{\text{sample}} = \phi_{\text{ref}} \cdot (I_{\text{sample}} / I_{\text{ref}}) \cdot (A_{\text{ref}} / A_{\text{sample}}) \cdot (n_{\text{sample}}^2 / n_{\text{ref}}^2)$$
, мұнда A — жұтылу коэффициенті, n — орта рефракциялық көрсеткіші.

Өлшеу қателіктерін енгізу және нәтижені түзету

Өлшеу қателерін бағалау мен түзету эксперименттің сенімділігін қамтамасыз етеді. Қателік көздері: детектор ерекшеліктері, калибрлеу дәлсіздігі, фоновық өзгерістер, үлгінің өзгеруі және статистикалық шудың болуы. Әр қателік бөлігін сандық түрде бағалау және нәтиже математикасына қосу маңызды.

1

1) Толқын ұзындығы бойынша калибрлеу

Неон/аргон лампаларымен λ позиция қателігін өлшеу ($\Delta\lambda$). Қайта өлшеп түзету: $\lambda_{\text{corr}} = \lambda_{\text{meas}} - \Delta\lambda(\lambda)$.

2

2) Детектор жауаптық вольтаж және $K(\lambda)$

$K(\lambda)$ анықталмаса, спектр формасы бұрмалануға ұшырайды. Түзетілген интенсивтілік: $I_{\text{corr}}(\lambda) = (I_{\text{meas}}(\lambda) - I_{\text{bg}}(\lambda)) / K(\lambda)$.

3

3) Статистикалық және жүйелік қателер

Статистика: $\sigma_{\text{stat}} = \sqrt{N}/N$ (фотон есеп).
Жүйелік: калибрлеу және оптикалық фитильдеу қателері – ΔK , ΔA . Жалпы қатені қосындылау: $\Delta I = \sqrt{(\Delta I_{\text{stat}})^2 + (\Delta I_{\text{sys}})^2}$.

4

4) Фиттеу және қателік жолағы

Қисыққа фиттегенде параметрлер үшін сенімділік интервалдарын (CI) есептеңіз және графикте қате жолақтарын (error bars/ shaded CI) көрсетіңіз. Поляризация үшін ΔP және спектрлік максимумдар үшін $\Delta\lambda_{\text{max}}$ есептелсін.

Қорытынды және тәжірибелік бақылаулар — үш негізгі сан

Эксперимент нәтижесі үш негізгі сан жиынтығын береді және олардың сенімділігі қателік талдауы мен калибрлеуге тәуелді:

1. Интенсивтік және спектр

$I(\lambda)$ толық спектрі, λ_{max} және FWHM; түзетілген $I_{\text{түз}}(\lambda) = (I_{\text{meas}} - I_{\text{bg}}) / K(\lambda)$. Қосымша: релаксация кинетикасы ($I(t)$) қажет болса, уақытты ажырататын өлшеулер жүргізіледі.

2. Поляризация

$i(\varphi)$ тәуелділігінен поляризация дәрежесі P және салыстырмалы $\cos^2\varphi$ сәйкестігі. Түзетулер: детектор поляризациялық сезімталдығы және үлгі деполяризациясы ескерілді.

3. Кванттық / энергетикалық шығымдар

φ (кванттық) және η (энергетикалық) мәндері — абсолютті немесе салыстырмалы әдіспен алынған және қателермен бірге есептеледі. Эталондар мен интегралды сфера арқылы сенімді нәтижеге жетесіз.

Ұсыныс: тәжірибені сипаттайтын егжей-тегжейлі хаттама (құралдар, калибрлеу жазбасы, әрбір параметр үшін Δ мәндері) сақталсын. Бұл деректер нәтижелерді басқалармен салыстыруға және қайта талдауға мүмкіндік береді.