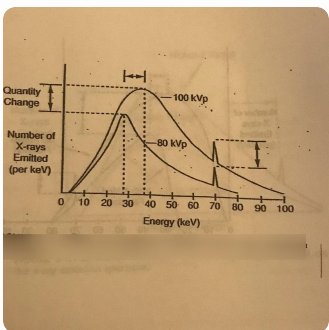


Люминесценция спектрлерін өлшеу әдістері және оптикалық көпканалды тіркеу

Бұл презентацияда люминесценция спектрлерін қалай өлшейтініміз, спектр пішінін түсіндіретін негізгі заңдар, уақытша әдістер (импульсті және фазамодуляция), спектрді тіркеу принциптері, оптикалық көпканалды жүйелердің архитектурасы, өлшеу шарттары және калибрлеудің практикалық процедуралары қарастырылады. Мақсат — тәжірибелік және теориялық аспектілерді біріккен, қолдануға дайын нұсқа ретінде ұсыну.

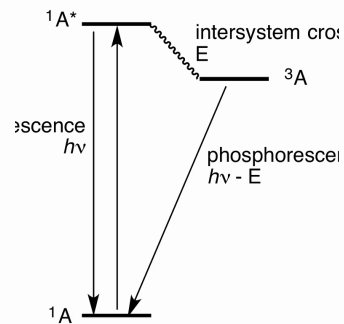
Люминесцентті спектрі: не өлшенеді?

Люминесцентті спектр — сәуле интенсивтілігінің толқын ұзындығына тәуелділігі $I(\lambda)$. Өлшеу кезінде негізгі белгілер: спектр формасы, максимум (λ_{max}), толық ендік (FWHM), және паразитті артқы фон/шашырау. Молекулалық механизм: молекула қоздырылған күйге (S_1) өтіп, тербелмелі деңгейлерге жинақталып, қайта S_0 -ге түскенде фотон шығарады ($S_1 \rightarrow S_0$). Осы өту жолдары спектр бейнесін, уақытша және полярлық қасиеттерін анықтайды.



$I(\lambda)$ — негізгі өлшем

Интенсивтілік профилі мен λ_{max} -тен тұрады; Калибрлеусыз профильтер жүйелік ауытқулардан бұрмалануы мүмкін.

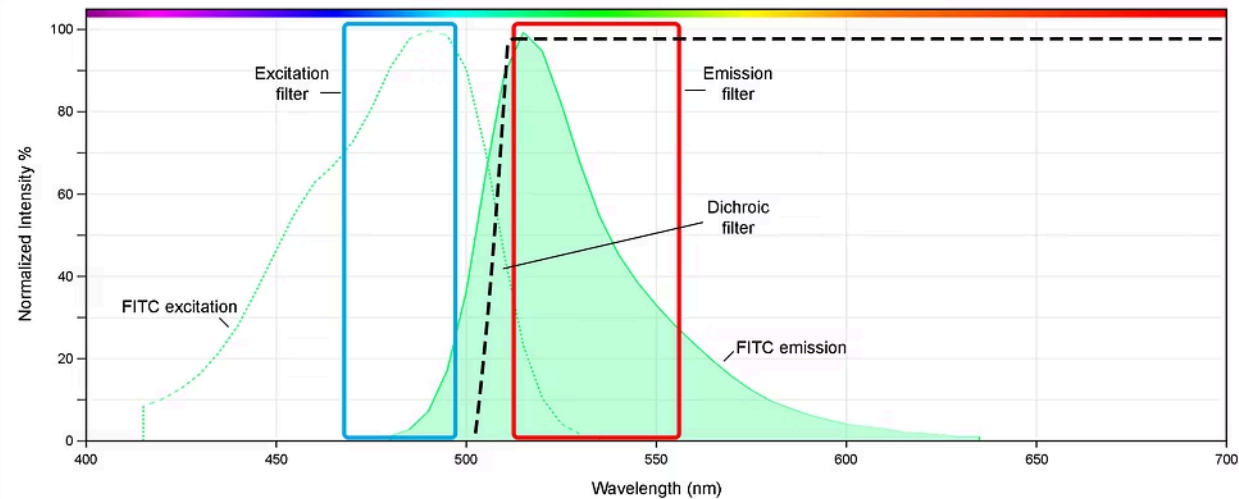
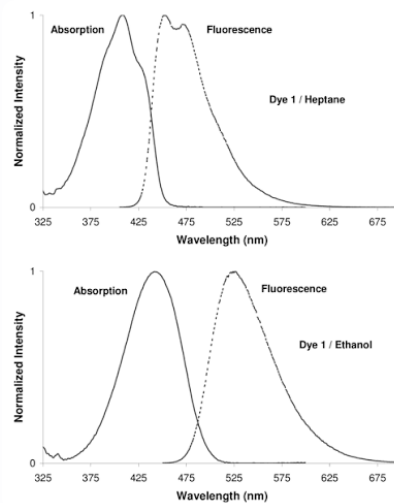


Яблонский схемасы

Энергетикалық деңгейлер мен релаксация жолдары спектр мен уақытша кинетиканың физикасын көрсетеді.

Спектр пішінін түсіндіретін заңдар

Спектрдің формасын түсіну үшін бірнеше негізгі қағида бар: Стокс–Ломмель әсері — флуоресценция сіңіруден үлкен толқын ұзындығына ығысады (Stokes shift), бұл қоздырғыш және эмиссиялық спектрлердің кеңістік қатынасын анықтайды. Вавилов заңы — кейде фотолюминесценция максимумының орны қоздыру толқын ұзындығына тәуелсіз болады; бұл әсіресе белгілі электрондық өтулерде байқалады. Осы заңдар арқылы спектр «саусақ ізін» береді: химиялық орта, еріткіш полярлығы, және құрамы максимум мен пішінді өзгертеді.



Импульсті және фазамодуляциялық өлшеулер: уақыт шкаласы

Импульсті (time-resolved) әдіс қысқа лазер импульсі арқылы қоздырып, люминесценцияның сөну кинетикасын тікелей тіркейді — уақыт бойынша интенсивтілік $I(t)$ анықталады. Бұл әдіс флуоресценцияда (пикосекунд–наносекунд) және фосфоресценцияда (микро–секундтан секундтарға дейін) пайдалы. Фазамодуляциялық әдіс стационарлы модульделген жарық көзін қолдана отырып, сигнал фазалық ығысуы мен демпингтен кері уақытша параметрлерді есептеуге мүмкіндік береді; ол жоғары сезімталдық пен орташа уақытша ақпарат береді.

Импульсті

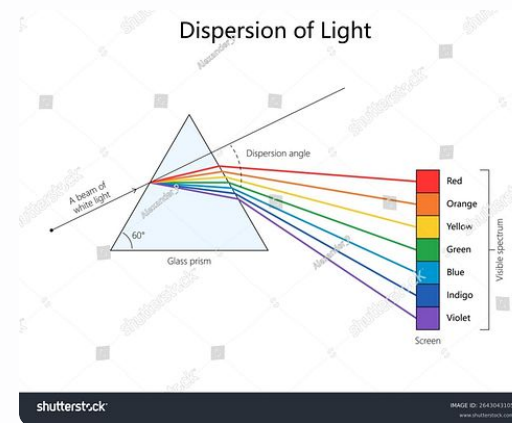
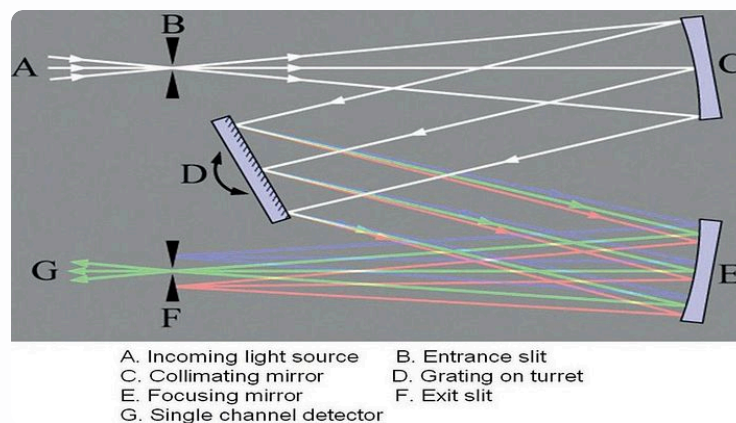
Идеал: уақыт ажырату және бірнеше компонентті экспоненциалдық кері айналу бағалау.

Фаза модульдеу

Идеал: шағын сигналдарда флуоресцентті өмір ұзақтығын дәл анықтау (жоғары сигнал-шу қатынасы).

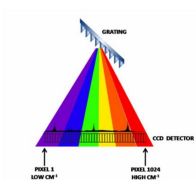
Спектрді тіркеу принциптері: дисперсия және монохроматор

Спектрометрлер дисперсия арқылы толқындарды кеңістікте бөледі. Призма — сыну индексінің λ тәуелділігіне негізделген дисперсия; дифракциялық тор — интерференцияны қолданады және жоғары резолюцияға мүмкіндік береді. Монохроматорда бұру арқылы белгілі λ таңдалады және шығыс саңылау арқылы детекторға түседі (сканерлеу режимі). Бұл классикалық тәсіл дәл және икемді, бірақ бір өлшемде бір уақытта тек бір λ тіркеледі, сондықтан уақытқа тәуелді әрі жылдам спектрлік өзгерістерді тіркеуде шектеулер бар.



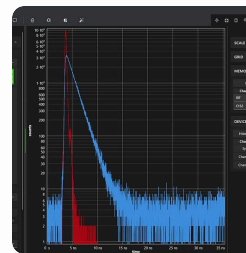
Оптикалық көпканалды тіркеу: неге қажет және қалай жұмыс істейді?

Көпканалды жүйелер кең жолақты лампадан шыққан немесе дисперсиядан өткен спектрді линейка түріндегі көпэлементті фотодетектор (әр диод — арна) арқылы бір экспозицияда тіркейді. Бұл жылдамдық пен тұрақтылық береді: бүкіл спектр бір уақытша және фотометриялық шарттарда жазылады. Қоспа немесе бірнеше компонент болуы мүмкін жағдайларда, көптолқындық өлшеулер компоненттерді бөлуде тиімді. Арнайы қолданбалар — динамикалық спектроскопия, стробоскопия және жоғары жылдамдықты мониторинг.



Құрамдас

Диспергирлеуші элемент + фокусирлеуші оптика + фотодиод линейкасы + ADC (сандық аударатын модуль).



Артықшылықтар

Жылдамдық, біркелкі шарттар, аз қозғалыс қателері, нақты уақыттық бақылау мүмкіндігі.

Өлшеу шарттары және калибрлеудің практикалық қадамдары

Сапалы спектр алу үшін өлшеу шарттары міндетті түрде басқарылуы тиіс: қоздыру қуаты мен спектрі тұрақты болуы, үлгі концентрациясы һәм оптикалық густығы (OD) өлшеніп бақылауда болуы, детектордың температурасы және интегралдау уақыты тіркелуі керек. Калибрлеу — жүйелік сезімталдықтың λ бойынша өзгерісін түзету: эталондық сәуле көзі (мысалы, вольфрам/қыздырылған жіп немесе сыналатын спектрлік стандарт) арқылы жүйе арқылы өткен сигналды өлшеп, теориялық қарадене немесе эталонланған спектрмен салыстырып, сезімталдық коэффициенті $K(\lambda)$ анықталады. Жүйені тек спектрлік түрде ғана емес, радиометриялық түрде де калибрлеу ұсынылады (қажет жағдайда интегралдық кванттық тиімділік анықталады).

1. Базалық калибрлеу

Вольфрам лампамен спектрлік жауапты өлшеп, салыстыру арқылы $K(\lambda)$ есептеледі.

2. Лямбда-градуировка

Лампадағы белгілі пиктер (ісі бойынша) арқылы арна $\rightarrow \lambda$ сәйкестігі орнатылады.

3. Температура және уақыт тәуелді бақылау

Детектор температурасы және интегралдау параметрлері жазылып, ұзақ өлшеулерде дрейф түзетіледі.

Нәтижені өңдеу және қателерді бағалау

Калибрлеуден кейін алынған $I_{\text{ист}}(\lambda) = I_{\text{изм}}(\lambda) / K(\lambda)$ формуласы арқылы жүйелік жауаптан босатылған спектр алынады. Қателер: фон (фондық сәуле және таралу), спектрометрлік ен (резолюция), детектордың шумы және диодтардың әрқайсысының жауап біркелкі еместігі. Қателерді бағалау үшін фон өлшеу (бланк), репликалар және сигнал-шу қатынасын есептеу ұсынылады.

Ақырында, спектрді талдау кезінде компоненттік деконволюция, Гаусс/Лоренц сызықтарын қолдану және уақытша-спектрлік мәліметтерді біріктіру (time-resolved spectra) арқылы химиялық және физикалық интерпретация беріледі.

Практикада әр өлшеу үшін калибрлеуді жиі тексеріп отыру (апта/айына бір рет немесе өлшеу сериялық сипатта болса әр сессияда) сенімді нәтижелер береді.

