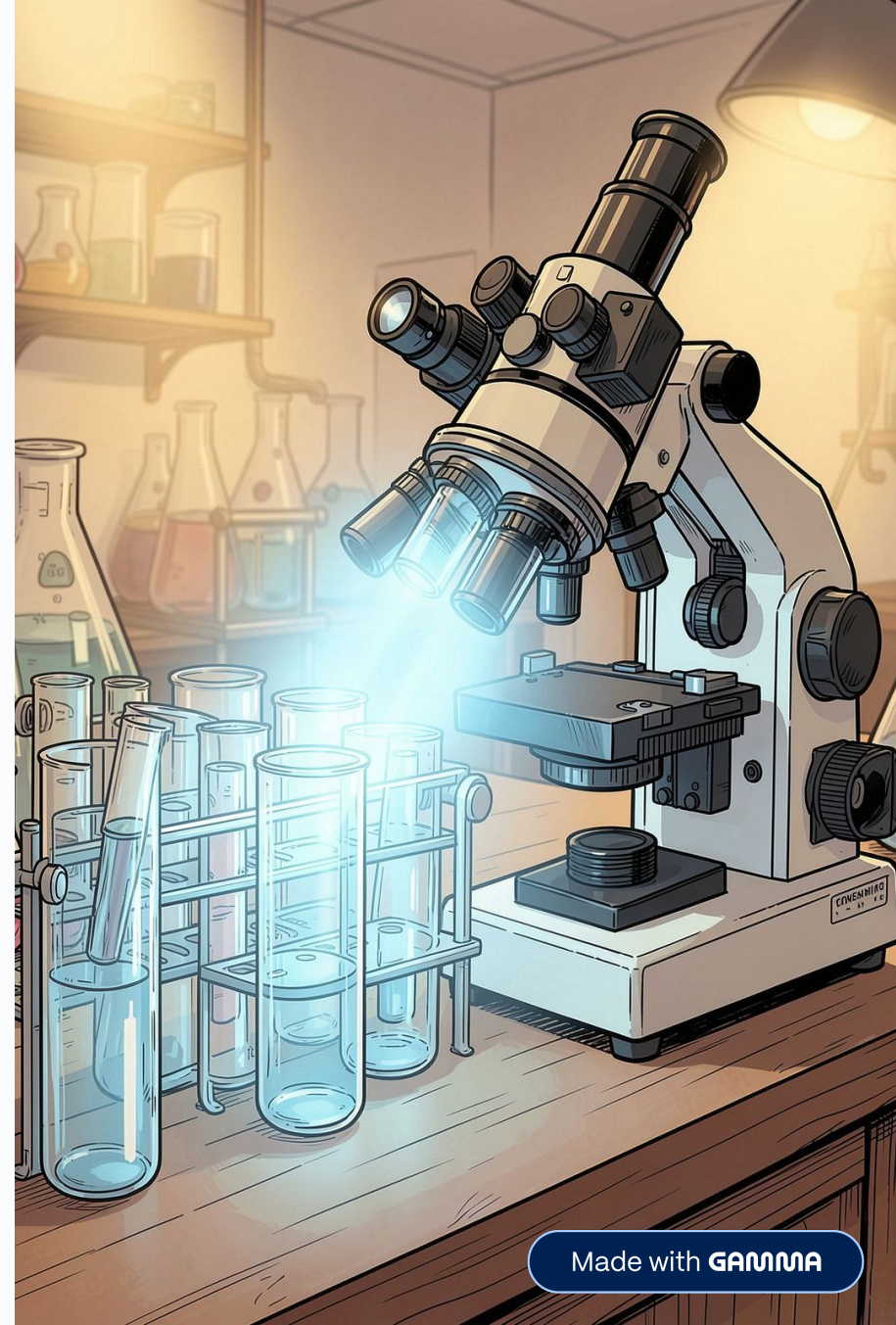


Люминесценттік спектроскопия: енгізу және негізгі тұжырымдар

Люминесценттік спектроскопия — заттың сыртқы энергия әсерінен қозғаннан кейін шығаратын сәулесінің спектрін зерттейтін оптикалық әдіс. Ол молекулалардың фотон жұту, қозу, релаксация және қайта сәуле шығару процестерін уақытпен және спектр арқылы сипаттайды.

[Толығырақ оқу](#)

[Әдебиеттер](#)



Не болып жатыр: жұтылу және қозу — формуламен

Фотон жұтылғанда молекула негізгі күйден қозған күйге өтеді: $M + h\nu_{\text{exc}} \rightarrow M^*$. Мұнда жұтылған энергия электрондық, тербелмелі және айналмалы компоненттерге әсер ете алады. Қозған күй тұрақсыз болған соң, молекула энергияны қайта бөлу арқылы төменгі күйге ұмтылады — бұл процестер люминесценцияның спектрлік және кинетикалық белгілерін анықтайды.

Негізгі шамалар

$I(\lambda)$, λ_{max} , τ , Φ — интенсивтік спектр, максимум толқын ұзындығы, өмір сүру уақыты және кванттық шығым.

Фотон энергиясы

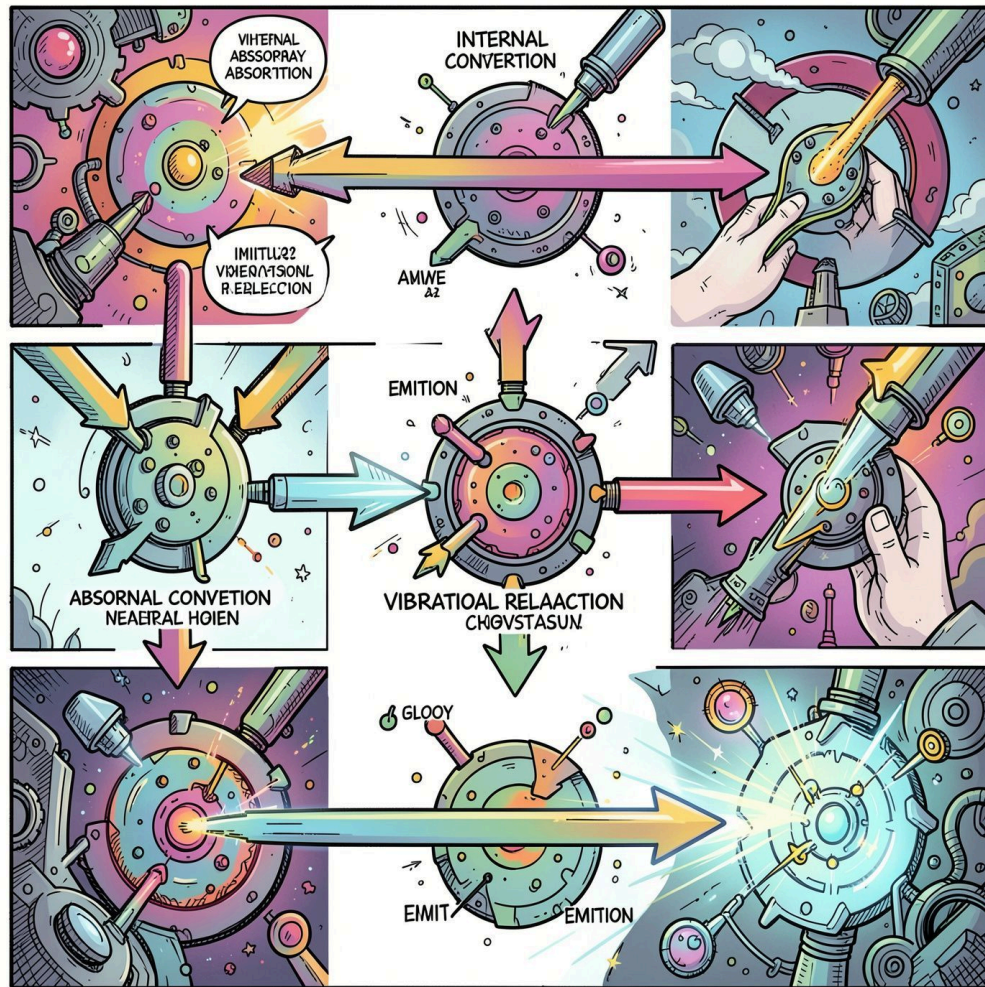
$E_{\text{ph}} = h\nu = hc/\lambda$ — жұтылу мен эмиссияның энергиялық байланысын көрсетеді.

Энергетикалық деңгейлер мен молекулалық құрамдас бөліктер

Молекула энергиясы $E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$ түрінде жазылады. Электрондық деңгейлердің үстінде тербелмелі және айналмалы деңгейлер көптеп орналасқандықтан жұтылу спектрі және эмиссия құрылымы күрделі болады. Егер $h\nu$ сәйкес келсе — молекула жоғары күйге шығады, сондықтан люминесценция спектрі тікелей молекулалық құрылыммен байланысты.

📄 Энергетикалық бөліністер спектр пішіні мен Стокс ығысуының өлшеміне әсер етеді.

Қозу және релаксация процестері: қадам-қадамға түсінік



Қарапайым жолы: жұтылу $\rightarrow$ қозу ($S_0 \rightarrow S_n$) $\rightarrow$ ішкі конверсия ($S_n \rightarrow S_1$) және тербелмелі релаксация арқылы артық энергия жоғалады $\rightarrow$ эмиссия ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{em}$). Әр кезеңнің жылдамдығы мен ықтималдығы (k_r , k_{nr}) молекуланың люминесценттік мінезін анықтайды.

- Жұтылу: $S_0 \rightarrow S_n$
- Релаксация: $S_n \rightarrow S_1$ (әсіресе айналым және вибрация арқылы)
- Эмиссия: $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{em}$

Флуоресценция мен фосфоресценция – спин және уақыт өлшемдері

Флуоресценция – синглеттік күйден ($S_1 \rightarrow S_0$) тез (нс) өтетін сәуле шығару. Фосфоресценцияда $S_1 \rightarrow T_1$ интерсистемалық ауысудан кейін $T_1 \rightarrow S_0$ ауысуы орын алады; бұл ауысу спин бойынша ішінара тиым салынғандықтан өмір сүру уақыты микросекундтан секундтарға дейін ұзарады.



Уақыт шкаласы

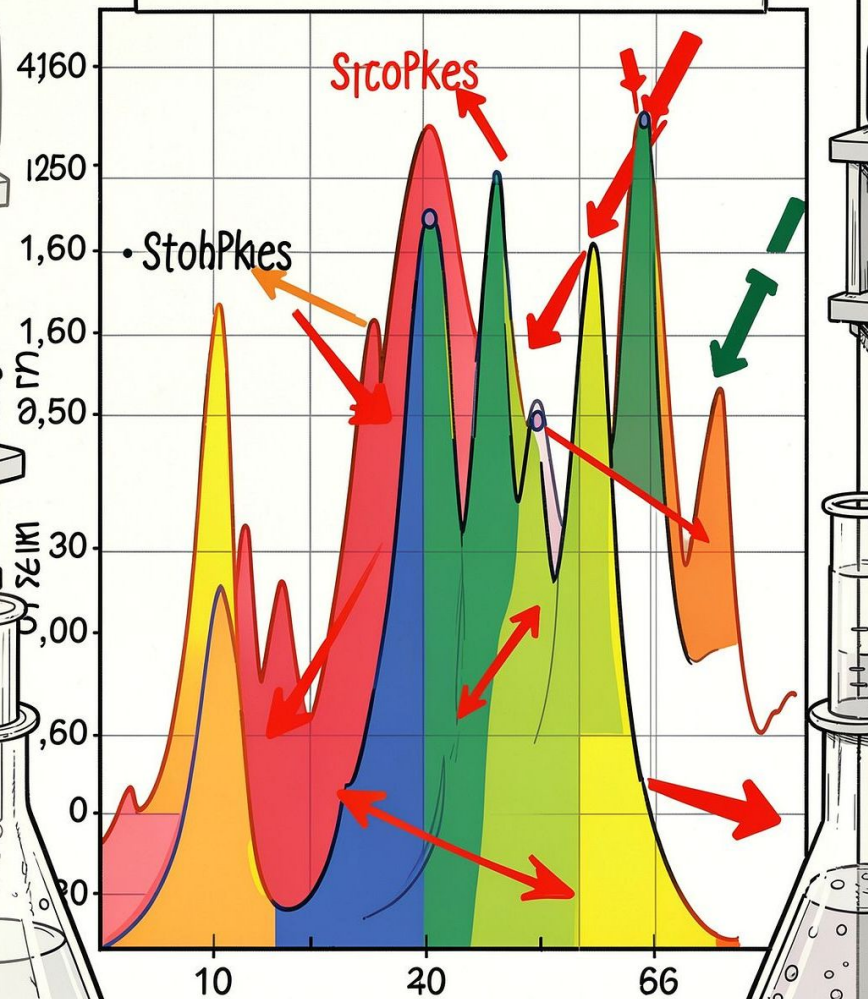
Флуоресценция – наносекундтар, фосфоресценция – микросекундтардан секундтарға дейін.



Спин эффекттері

Интерсистемалық ауысу спин тиым салынғандықтан, фосфоресценция баяу жүреді.

EMISION AND ASSORPTION



Стокс ығысуы және спектрлік байланыс

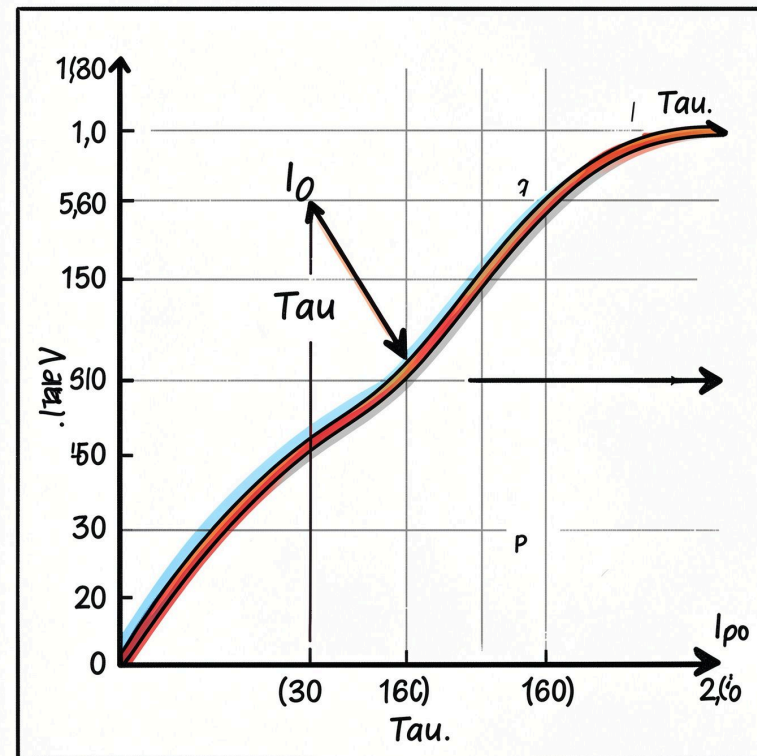
Көпжақты жағдайда эмиссия максимумі жұтылу максимумінен ұзын толқындарға ығысады: $\lambda_{em} > \lambda_{abs}$. Бұл — Стокс ығысуы; себебі қозған молекула сәуле шығарудан бұрын тербелмелі және басқа бейсәуле шығарушы релаксация жолдарында энергия жоғалтады. Энергиялық теңсіздік: $E_{em} < E_{abs}$, сондықтан $\lambda_{em} > \lambda_{abs}$.

❗ Стокс ығысуы спектр дизайнында және биомолекулаларды белгілеуде практикалық маңызға ие.

Интенсивтік, кванттық шығым және өшу кинетикасы

Люминесценция интенсивтілігі молекуланың қанша фотон шығарғанын сипаттайды. Кванттық шығым $\Phi = N_{em} / N_{abs}$, неғұрлым жоғары болса — жүйе сәулелік релаксацияға бейім. Теориялық өрнек: $\Phi = k_r / (k_r + k_{nr})$, мұнда k_r — сәулелік жылдамдық, k_{nr} — сәуле шығармайтын жылдамдық.

Өшу кинетикасы көбінесе бір экспоненциалды түрде беріледі: $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$, және $\tau = 1 / (k_r + k_{nr})$. Өмір сүру уақытын өлшеу арқылы сәулелік пен бейсәуле шығарушы жолдардың қатынасын бағалауға болады.



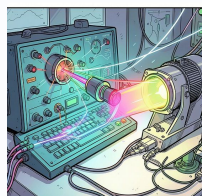
Қолданымдар, эксперименталдық өлшеулер және қорытынды

Люминесценттік спектроскопия — органикалық және биологиялық молекулаларды, материалдарды және қоршаған ортаны зерттеуде әмбебап құрал. Эксперименттерде спектр, кванттық шығым және уақыт бойынша өшу өлшенеді; олардан энергетикалық деңгейлер, релаксация арналары, молекулааралық әсерлесу және орта жағдайының әсері туралы ақпарат алынады.



Салыстырмалы өлшеулер

Калибрлеу және кванттық шығымды стандарттар арқылы салыстырмалы мәндер алынады.



Уақыт бойынша өлшеу

Тіркеу жүйесі мен зондтардың резолуциясы т дәлдігін анықтайды.



Биологиялық қолданбалар

Флуоресцентті белгілер мен биосенсорлар арқылы клеткалық және молекулалық зерттеулер жүргізіледі.

Қорытынды: люминесценттік спектроскопия — заттың қозған күйін сипаттайтын спектрлік және кинетикалық өлшемдер арқылы молекула құрылымы мен релаксация механизмдерін ашатын сенімді физикалық негізге ие әдіс.