

§ 3.1. Люминесценцияның ұзақтығы

Люминесценцияның маңызды қасиеттерінің бірі — әртүрлі сәуле шығарушы жүйелердегі оның ұзақтығының әртүрлі болуы. Заттың жарқырау ұзақтығы, әдетте, молекулалардың қозған күйде қалатын орташа уақыт аралығын білдіреді.

Қандай да бір люминесценциялаушы жүйенің қозбаған (1) және қозған (2) энергетикалық деңгейлерін қарастырайық. Қоздырушы жарықтың жұтылуы нәтижесінде молекулалардың белгілі бір саны жоғарғы (2) деңгейге өтсін. $t = 0$ уақыт мезетінде қоздыру тоқтатылады және (2) деңгейде N_2 молекула қалады. t -ден $t + dt$ -ге дейінгі уақыт аралығында $2 \rightarrow 1$ ауысуының есебінен жоғарғы деңгейдегі қозған молекулалар санының азаюын қарастырайық. Алдымен қарастырылып отырған жүйеде тек сәуле шығаратын ауысулар бар деп есептейік. Бұл жағдайда t -ден $t + dt$ -ге дейінгі уақыт ішінде сәуле шығару ауысуларының саны $N_2 A_{21} dt$ -ге тең болады, мұндағы A_{21} — $2 \rightarrow 1$ спонтанды ауысуына арналған Эйнштейн коэффициенті (§ 1.3). Осыны ескерсек, dt уақыт аралығындағы қозған күйдегі молекулалар санының азаюы:

$$dN_{21}(t) = -A_{21}N_2(t)dt. \quad (3.1.1)$$

Мұндағы $N_2(t)$ — t уақыт мезетіндегі (2) деңгейдің қоныстануы.

Күрделі молекулалық жүйе жағдайында (3.1.1) өрнегі молекулалардың жоғарғы электрондық кйдің төменгі тербелмелі деңгейлеріне және негізгі электрондық кйдің төменгі тербелмелі деңгейлеріне, яғни $0 \rightarrow 0$ ауысуына өтуі нәтижесінде азаюын сипаттайды. Нақты молекулалық жүйе үшін (2) деңгейдің $N_2(t)$ қоныстануының азаюы тек $0 \rightarrow 0$ ауысуларының есебінен ғана емес, қарастырылып отырған жоғарғы деңгейден негізгі электрондық кйдің әртүрлі тербелмелі деңгейлеріне өтетін басқа ауысулардың нәтижесінде де жүзеге асады. Сонда осы қозған деңгейден барлық мүмкін ауысулар есебінен молекулалар санының толық азаюы электрондық-тербелмелі деңгейлерге өтулердің қосындысы ретінде анықталады:

$$dN_2(t) = -\sum dN_{21}(t) = -N_2(t)dt \sum A_{21}. \quad (3.1.2)$$

Егер жоғарғы электрондық деңгейден негізгі кйдің барлық тербелмелі деңгейлеріне спонтанды ауысулардың толық ықтималдығын:

$$A = \sum A_{21} \quad (3.1.3)$$

деп белгілесек, онда $dN_2(t)$ үшін мына теңдеуді аламыз:

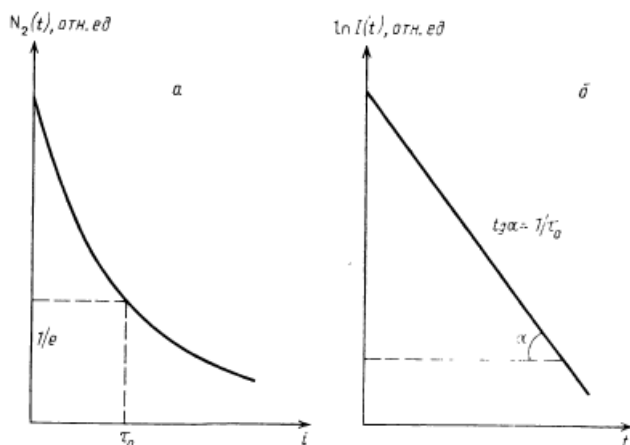
$$dN_2(t) = -AN_2(t)dt. \quad (3.1.4)$$

Осы теңдеуді интегралдап:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-At}. \quad (3.1.5)$$

(3.1.5) теңдеуінен қозған күйдегі молекулалар санының уақыт бойынша экспоненциалдық заңмен азаятыны және шексіз ұзақ уақыт өткеннен кейін ғана нөлге тең болатыны көрінеді. Жоғарғы (2) деңгей қоныстануының уақыт бойынша мұндай өзгеруі әртүрлі молекулалардың сәуле шығару актісін әртүрлі уақыт мезеттерінде жүзеге асыратындығына және сондықтан қозған күйде әртүрлі уақыт аралығында болатындығына

байланысты. 58, а-суретте қозған молекулалар санының уақыт бойынша өзгерісі көрсетілген.



58-сурет. N_2 (а) және $\ln I$ (б) шамаларының t уақытқа тәуелділігі.

Зерттелетін молекулалардың қозған күйде болу ұзақтығының орташа мәнін анықтайық [1]. t -ден $t + dt$ -ге дейінгі уақыт аралығында фотондар шығарған молекулалар осы уақытқа дейін қозған күйде болды деп есептейміз. Мұндай молекулалардың санын (3.1.4) және (3.1.5) өрнектерінен анықтауға болады:

$$dN_2(t) = -AN_2(t)e^{-At}dt. \quad (3.1.6)$$

(3.1.6) өрнегінен t -ден $t + dt$ -ге дейінгі уақыт аралығында фотон шығарған молекулалар санының қозған молекулалардың бастапқы санына қатынасын анықтауға болады:

$$dN_2(t)/N_2(0) = Ae^{-At}dt. \quad (3.1.7)$$

Молекулалардың қозған күйде болуының орташа ұзақтығын (3.1.7) өрнегін t -ға көбейтіп, оны 0-ден ∞ -ке дейін интегралдау арқылы табуға болады. Нәтижесінде:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tAe^{-At}dt = (1/A) \int_0^{\infty} Ate^{-At}d(At) = 1/A = \tau_0. \quad (3.1.8)$$

$\tau_0 = \bar{t}$ уақыты қозған күйдің орташа ұзақтығы немесе жай ғана қозған күйдің ұзақтығы деп аталады. Ол молекулалардың қозған күйде болуының орташа уақытына тең және сәуле шығару ауысуының ықтималдығына кері пропорционал.

Қозған күйдің ұзақтығын $N_2(t)$ тәуелділігінің сипаттамасы бойынша да анықтауға болады. 58, а-суретте қозған бөлшектер саны e есе азаятын τ_0 уақыты енгізілген. Бұл уақытты (3.1.5) теңдеуінен оңай анықтауға болады:

$$N_2(\tau) = N_2(0)e^{-A\tau} = N_2(0)/e, \quad (3.1.9)$$

бұдан:

$$\tau = 1/A. \quad (3.1.10)$$

Қозған молекулалар санының уақыт бойынша өзгеру заңын біле отырып, люминесценция интенсивтілігінің уақыт бойынша өзгеруін оңай анықтауға болады. Шынында да, (1.3.16)

өрнегіне сәйкес стационарлық қоздыру кезіндегі люминесценция интенсивтілігі N_2 , A және $h\nu$ шамаларына пропорционал болады. Сондықтан $t = 0$ уақыт мезетінде люминесценция интенсивтілігі:

$$I(0) = AN_2(0)h\nu. \quad (3.1.11)$$

Қоздырушы жарықты өшіргеннен кейін қозған молекулалар санының уақыт бойынша өзгерісі (3.1.5) теңдеуімен анықталады. Бұл жағдайда люминесценция интенсивтілігінің азаюы мына қатынаспен сипатталады:

$$I(t) = AN_2(t)h\nu = AN_2(0)e^{-At}h\nu = I(0)e^{-t/\tau_0}. \quad (3.1.12)$$

(3.1.12) өрнегі люминесценцияның өшу заңын сипаттайды.

Жарқыраудың орташа ұзақтығын немесе люминесценцияның ұзақтығын мына түрде көрсетуге болады:

$$\bar{t} = \int_0^\infty tI(t)dt / \int_0^\infty I(t)dt. \quad (3.1.13)$$

Егер (3.1.12) өрнегін (3.1.13) өрнегіне қойсақ, $\bar{t} = \tau_0$ екені шығады, яғни люминесценцияның орташа ұзақтығы қозған күйдің орташа ұзақтығына және люминесценция интенсивтілігі е есе азаятын уақытқа тең болады. Осылайша, люминесценцияның орташа өмір сүру уақытын $\ln I(t)$ қисығының t осіне көлбеулігі бойынша анықтауға болады (58, б-сурет).

Біз люминесценцияның өшу заңын тек жарық шығару ауысулары орын алатын жағдай үшін қарастырдық. Алайда нақты жағдайларда люминесценциялаушы жүйелердің көпшілігінде әртүрлі сәуле шығарусыз ауысулар болады. Мұндай ауысулардың қозған күйдің өмір сүру ұзақтығына және люминесценцияның өшуіне әсерін қарастырайық [1; 2]. Қозған электрондық күйден негізгі қозбаған электрондық күйдің әртүрлі тербелмелі деңгейлеріне сәуле шығарусыз ауысу ықтималдығын d деп белгілейік. Сонда t -ден $t + dt$ -ге дейінгі уақыт аралығында сәуле шығарусыз ауысулар есебінен (2) деңгейдегі қозған молекулалар санының толық азаюы:

$$dN_2^d(t) = -dN_2(t)dt, \quad (3.1.14)$$

мұндағы d белгісі сәуле шығарусыз ауысуды білдіреді.

(2) деңгейдегі молекулалар санының сәуле шығаратын және сәуле шығарусыз ауысулар есебінен толық азаюы (3.1.4) және (3.1.14) өрнектеріне сәйкес мына теңдеумен анықталады:

$$dN_2(t) = -(A + d)N_2(t)dt. \quad (3.1.15)$$

Осы теңдеуді интегралдап:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-(A+d)t} = N_2(0)e^{-t/\tau_{\text{фл}}}. \quad (3.1.16)$$

Алынған қатынастан сәуле шығарусыз ауысулар болған кезде қозған деңгейлердің қоныстануы уақыт бойынша экспоненциалдық заңмен азаятыны көрінеді. Бұл жағдайда қозған күйдің ұзақтығы $\tau_{\text{фл}}$:

$$\tau_{\text{фл}} = 1/(A + d). \quad (3.1.17)$$

(3.1.12) өрнегіне ұқсас, сәуле шығарусыз ауысуларды ескергендегі люминесценцияның өшу заңын былай жазуға болады:

$$I(t) = I(0)e^{-(A+d)t} = I(0)e^{-t/\tau_{\text{фл}}}. \quad (3.1.18)$$

(3.1.18) өрнегінен сәуле шығарусыз ауысулардың ықтималдығы неғұрлым үлкен болса, люминесценция соғұрлым жылдам өшетіні көрінеді, дегенмен бұл ауысулардың өзі жарық шығарумен қатар жүрмейді. Мысал ретінде 4-кестеде бірқатар люминесценциялаушы қосылыстар үшін $\tau_{\text{фл}}$ мәндері келтірілген.

4-кесте. Кейбір қосылыстар молекулаларының қозған күйлерінің орташа өмір сүру ұзақтығы

Қосылыс	Еріткіш	$\tau_{\text{фл}}$, ns	Әдебиет
9-Аминоакридин	этанол	15,2	[4]
Антрацен	гексан	5,75	[5]
Сарысу альбумині	су	4,5	[3]
Флуоресцеин	0,1 н. NaOH	4,5	[4]
Профлавин	су	4,5	[3]
Антрацен	бензол	4,26	[4]
Рибофлавин	су	4,2	[3]
Родамин 6Ж	этанол	4,2	[6]
Родамин 6Ж	су	3,9	[3]
Индол	су	2,7	[3]
Триптофан	су	2,6	[3]
Акридинді қызғылт сары	су	2,0	[3]

Люминесценцияның ұзақтығы оның кванттық шығымымен тікелей байланысты. Шынында да, люминесценцияның кванттық шығымы стационарлық қоздыру режимінде шығарылған жарық кванттары санының жұтылған кванттар санына қатынасына тең (§ 1.7).

Осы қатынасты анықтайық. N — көлем бірлігіндегі молекулалардың жалпы саны болсын. Егер жарықты жұту кезіндегі $1 \rightarrow 2$ ауысуының ықтималдығы b -ға тең болса, онда сәйкесінше бірінші N_1 және екінші N_2 күйлердегі молекулалар саны [2]:

$$N_2 = bN/(b + A + d), \quad N_1 = N(A + d)/(b + A + d). \quad (3.1.19)$$

Белгілі бір Δt уақыт аралығында $N_1 b \Delta t$ қоздыру кванты жұтылады, ал осы уақыт ішінде $A N_2 \Delta t$ квант шығарылады. Сонда (3.1.19) өрнегін ескере отырып, люминесценцияның кванттық шығымын былай жазуға болады:

$$V_{\text{кв}} = A N_2 \Delta t / (b N_1 \Delta t) = A / (A + d). \quad (3.1.20)$$

(3.1.20) қатынасы бұған дейін алынған тәуелділіктерден де шығады. $t = 0$ уақыт мезетінде қозған (2) күйде N_2 молекула болсын. Қоздырушы жарықты өшіргеннен кейін сәуле шығаратын және сәуле шығарусыз ауысулар есебінен қозған күйдегі молекулалар саны азаяды. t -ден $t + dt$ -ге дейінгі уақыт ішінде жүйе:

$$dN_2 = A N_2(t) dt \quad (3.1.21)$$

люминесценция квантын шығарады.

$t = 0$ -ден $t = \infty$ -ке дейінгі уақыт ішінде шығарылған кванттардың жалпы санын (3.1.21) өрнегін интегралдау арқылы анықтауға болады:

$$\int_0^\infty dN_2 = \int_0^\infty A N_2(t) dt = \int_0^\infty A N_2(0) e^{-(A+d)t} dt = [A / (A + d)] N_2(0). \quad (3.1.22)$$

Шығарылған кванттар санының сәуле шығаруды қоздыратын кванттар санына қатынасы люминесценцияның кванттық шығымын анықтайды. (3.1.22) өрнегін қоздырушы кванттар санына нормалау арқылы (3.1.20) өрнегіне ұқсас нәтижені аламыз.

Келтірілген формулалардан сәуле шығарусыз ауысулар мүлде болмаған жағдайда ғана люминесценцияның кванттық шығымы бірге тең болатыны көрінеді. Егер $d = 0$ болса, онда $V_{\text{кв}} = 1$. Егер $d \gg A$ болса, онда $V_{\text{кв}}$ нөлге жақын болады және люминесценция іс жүзінде байқалмайды.

$A + d = \tau_{\text{фл}}^{-1}$ болғандықтан, (3.1.20) өрнегін ескере отырып:

$$\tau_{\text{фл}} = V_{\text{кв}} / A. \quad (3.1.23)$$

Демек, люминесценцияның кванттық шығымы мен орташа ұзақтығы арасында сызықтық тәуелділік бар. 5-кестеде әртүрлі еріткіштердегі эритрозин бояғышы үшін $V_{\text{кв}}$ және $\tau_{\text{фл}}$ мәндері келтірілген [7].

5-кесте. Әртүрлі еріткіштердегі эритрозиннің кванттық шығымы $V_{\text{кв}}$ және қозған күйінің орташа өмір сүру уақыты $\tau_{\text{фл}}$

Еріткіш	$V_{\text{кв}}$	$\tau_{\text{фл}}, \text{s}$
Ацетонитрил	0,33	1,68
Изопропанол	0,13	0,82
Пропанол	0,09	0,47
Бутанол	0,06	0,34
Глицерин	0,05	0,211