

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ГОУ ВПО ИГУ)
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Н.А. Иванов

Люминесценция конденсированных сред

Лабораторный практикум

Иркутск 2005 г

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Лабораторная работа №1	4
3. Лабораторная работа №2	7
4. Лабораторная работа №3	10
5. Лабораторная работа №4	14

Введение

Лабораторный практикум посвящен изучению основных феноменологических характеристик люминесценции, то есть таких признаков, которые могут обсуждаться независимо от механизма испускания света. Практикум включает работы по следующим темам.

1. Спектры поглощения. Закон Бугера. Нарушения закона Бугера. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Формула Смакулы.
2. Спектр возбуждения. Спектр люминесценции. Однородное и неоднородное уширение спектров люминесценции и поглощения. Влияние реабсорбции на спектр люминесценции.
3. Выход люминесценции. Влияние реабсорбции на выход люминесценции. Закон Вавилова.
4. Поляризация люминесценции. Методы измерения степени поляризации.
5. Кинетика люминесценции. Методы измерения кинетики люминесценции.

Цель практикума

Изучение явления люминесценции

Задачи практикума

Измерение спектров поглощения, возбуждения и люминесценции, коррекция спектров, определение параметров соответствующих полос, определение основных феноменологических характеристик люминесценции

Лабораторная работа N1

Спектр поглощения. Закон Бугера. Нарушения закона Бугера. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Формула Смакулы

Теория

1. Определения и термины. Излучение (radiation) – электромагнитное поле, **испускание** (emission) – процесс излучения. **Вторичное излучение** – излучение, возникающее при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, отличающееся от первичного направлением распространения и спектральным составом. Оно может быть обусловлено отражением, рассеянием, люминесценцией или тепловым испусканием. **Люминесценцией** называют (определение Видемана-Вавилова) избыток над тепловым излучением в том случае, если после выключения возбуждения свечение продолжается в течение некоторого времени. С точки зрения элементарных процессов, обуславливающих вторичное излучение, люминесценция это спонтанное испускание, происходящее после того, как все процессы релаксации, кроме электронного перехода, закончились, и установилось тепловое квазиравновесие в возбужденном электронном состоянии.

Люминесценция, как излучение, характеризуется интенсивностью, спектром, поляризацией и когерентностью. Признак “длительность” – характеристика испускания люминесценции (кинетика люминесценции). Термин “интенсивность” обычно применяют как энергетическую характеристику излучения вместо точных терминов: мощность, поток, яркость и т.д.

2. Спектры поглощения. Строго говоря, спектры поглощения не относятся к характеристикам люминесценции, однако для понимания процесса возбуждения люминесценции знать спектр поглощения необходимо.

Пусть параллельный пучок монохроматического света падает нормально на плоскопараллельный слой толщиной d нерассеивающего вещества. Как известно, интенсивность света по мере прохождения пучка через слой вещества ослабляется в соответствии с **законом Бугера** $I(x)=I_0e^{-kx}$ и прошедший пучок, если пренебречь отражением на границах и интерференцией, будет иметь интенсивность $I(d)=I_0e^{-kd}$. Величина k , имеющая размерность см^{-1} , называется **показателем поглощения** (не следует путать с **коэффициентом поглощения** – безразмерной величиной, указывающей на долю поглощенного телом излучения). Зависимость k от частоты ν или от длины волны λ излучения называется спектром поглощения, при этом $k(\nu)=k(\lambda)$, где $\lambda = c/\nu$. Из закона Бугера следует, что $\ln(I_0/I)=kd$.

3. Нарушения закона Бугера. Отклонения от закона Бугера наблюдаются при больших интенсивностях электромагнитного излучения и носят общее название “явлений насыщения”. При этом обычно наблюдается уменьшение показателя поглощения, связанное с уменьшением числа частиц в поглощающем

состоянии. Явление насыщения играет большую роль в лазерной физике. Для оценки степени насыщения можно воспользоваться безразмерным параметром $F\sigma\tau$, где F – поток возбуждающего излучения (число фотонов через 1 см^2 в 1 с), σ – эффективное сечение поглощения, τ – среднее время жизни в возбужденном состоянии. Поглощение уменьшается вдвое, если $F\sigma\tau=1$. Действительно, число N возбужденных частиц в единице объема подчиняется уравнению

$$dN/dt = -N/\tau_o + F\sigma(N_o - N), \text{ где } N = N_o \text{ при } F = 0.$$

В стационарных условиях $dN/dt = 0$, откуда:

$$N = F\sigma\tau_o N_o / (1 + F\sigma\tau_o). \text{ При } F\sigma\tau_o = 1, N = N_o/2.$$

При данном выводе предполагается, что возбужденная частица не поглощает на данной частоте. На самом же деле часто можно наблюдать “возбужденное поглощение”. В этом случае в правую часть дифференциального уравнения нужно добавить член $-F\sigma_1 N$, где σ_1 – эффективное сечение поглощения возбужденных частиц. Если $\sigma_1 > \sigma$, то вместо “просветления” будет наблюдаться увеличение поглощения.

4. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Так обычно называют закон Бугера, дополненный утверждением, что показатель поглощения пропорционален числу поглощающих частиц в единице объема N , то есть $k=\sigma N$, где σ – **эффективное сечение** поглощения, характеризующее поглощательную способность одной частицы, то есть размерность сечения – см^2 . Эффективное сечение, наряду с k , используют как характеристику поглощения. Кроме того, применяется безразмерная величина $K = k\lambda/4\pi$, где $\lambda = \lambda_o/n$ – длина волны в веществе. Величина K – мнимая часть комплексного показателя преломления. Таким образом, закон Бугера-Ламберта-Бера имеет вид: $\ln(I_o/I) = \sigma Nd$. При изучении растворов обычно он используется в несколько иной форме: $\lg(I_o/I) = \varepsilon c d = D$, где ε – молярный коэффициент поглощения (экстинкции) в $\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$, c – концентрация в моль/л, D – оптическая плотность.

Нарушение этого закона может быть связано с каким-либо взаимодействием между частицами, нарушающим аддитивность их действия.

5. Формула Смакулы. Массовыми радиационными дефектами в щелочногалогидных кристаллах являются F – центры (электрон, захваченный галогидной вакансией). Электрон F – центра имеет ряд энергетических состояний. Переход электрона из основного $1s$ состояния в первое возбужденное $2p$ -состояние обуславливает полосу поглощения, положение максимума которой подчиняется соотношению Мольтв-Айви $\nu_m d^2 = \text{const}$, где d – параметр решетки, форма полосы описывается гауссовой кривой

$$K = K_o \exp [-\alpha \{ (h\nu_m - h\nu)/2kT \}^2].$$

Полуширина F – полосы поглощения зависит от температуры следующим образом:

$$\left| H(T)/H(0) \right|_{\text{пол}}^2 = \text{Coth} [\hbar / 2kT],$$

где $\omega_{\text{пол}}$ – эффективная фононная частота.

Концентрацию F – центров можно определить с помощью дисперсионного соотношения Смакулы:

$$N_F = K_m H 2\pi \epsilon_0 m n / f c^2 (n^2 + 2)^2,$$

где f – сила осциллятора, n – показатель преломления. После числовой подстановки формула приобретает вид:

$$N_F (\text{см}^{-3}) = 0.87 \times 10^{17} K_m (\text{см}^{-1}) H (\text{эВ}) n / f (n^2 + 2)^2.$$

Экспериментальные задачи

Задача 1. Измерение спектров поглощения щелочногалоидных кристаллов и растворов органических красителей

Оборудование: двухлучевой спектрофотометр Cary 2415 (Varian). Принцип действия прибора состоит в сравнении интенсивностей двух световых потоков: падающего на образец (кювету) (I_0) и прошедшего (I) через образец. Прибор дает значения оптической плотности $D = \lg (I_0/I)$, поэтому для перехода к показателю поглощения необходимо полученное значение поделить на d (толщину образца) и умножить на 2,3.

Порядок выполнения работы: подготовка плоскопараллельных пластинок образцов кристаллов, измерение их толщины, подготовка растворов органических красителей, заполнение кювет; вывод базовой линии прибора, измерение спектров, запись на диски встроенной ЭВМ.

Задача 2. Обработка результатов измерения

Определение формы спектра, параметров полосы поглощения, вычисление показателя поглощения или экстинкции в случае растворов органических красителей, вычисление концентрации радиационных дефектов при заданной силе осциллятора, коэффициента поглощения, эффективного сечения поглощения, мнимой части комплексного показателя преломления (для λ_m), представление спектров в шкалах длин волн и частот.

Лабораторная работа № 2

Выход люминесценции. Влияние реабсорбции и вторичной люминесценции на выход. Закон Вавилова. Антистоксово падение выхода. Методы измерения выхода

Теория

1. Выход люминесценции – важная величина, определяющая КПД преобразования энергии источника возбуждения в энергию люминесценции. Энергетическим выходом называют отношение мощности люминесценции к поглощаемой мощности возбуждения. **Квантовый выход** – отношение числа излучаемых к числу поглощаемых квантов. При этом, конечно, подразумевается, что мощность или число квантов в единицу времени просуммированы по направлениям излучения и по спектру люминесценции. Предполагается, что измерения производятся в стационарном режиме, то есть при постоянной мощности источника возбуждения.

Отличие квантового выхода от единицы вызваны процессом тушения люминесценции – осуществлением безызлучательных переходов между уровнями энергии. Зависимость выхода люминесценции от интенсивности возбуждения свидетельствует о нелинейных процессах.

Различают внутрицентральный выход и выход "внешний" (или технический), обусловленный наличием границы двух сред с разными коэффициентами преломления. Элементарный объем люминесцирующего вещества в случае неполяризованной люминесценции испускает сферически симметрично. Однако при преломлении на границе происходит изменение яркости. Пусть наблюдается люминесценция в среде с показателем преломления n через плоскую границу. Тогда поток люминесценции, который внутри среды распространялся в элементе телесного угла (рис.) $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$, будет распространяться вне среды в телесном угле $d\Omega' = \sin\theta' \, d\theta' \, d\varphi'$ (θ и φ – полярный и азимутальный углы). Пренебрегая потерей на отражение, можно выразить величину этого потока через соответствующие яркости

$$DS = B \cos\theta \, d\Omega = B' \cos\theta' \, d\Omega'.$$

Очевидно, что $d\theta = d\theta'$. Для нахождения соотношения между $d\theta$ и $d\theta'$ примем во внимание закон преломления

$$n \sin\theta = \sin\theta'.$$

Возводя это равенство в квадрат и дифференцируя, получим

$$n^2 \sin\theta \cos\theta \, d\theta = \sin\theta' \cos\theta' \, d\theta'.$$

Отсюда $B' = B/n^2$, то есть яркость люминесценции, наблюдаемой через плоскую границу, уменьшается в n^2 раз. Это есть следствие того, что часть потока люминесценции испытывает полное отражение и выходит из данного объема по другому направлению или, если объем имеет правильную форму и гладкие границы,

частично пленяется в нем. Доля потока люминесценции, выходящая через плоскую переднюю поверхность в телесном угле 2π без учета отражения равна $\alpha = 1 - (1 - 1/n^2)^{1/2}$. Величина α при $n = 1.5$ составляет 0.25, а при $n = 3.5$ только 0.04. Если может быть использована только люминесценция, выходящая через плоскую переднюю поверхность, то коэффициент α дает отношение технического выхода к внутреннему.

2. Влияние реабсорбции и вторичной люминесценции на выход. Вследствие реабсорбции каждый элемент люминесцирующего объема возбуждается не только внешним излучением, но и за счет реабсорбции люминесценции. Пусть k_0 – показатель поглощения возбуждающего света, а $k(\nu)$ – показатель поглощения света в области реабсорбции. Если на плоскую границу люминесцирующего вещества падает нормально к границе параллельный пучок возбуждающего света с интенсивностью I , то на расстоянии x от поверхности интенсивность люминесценции, возбуждаемой внешним излучением и испускаемой элементарным объемом dV , равна

$$I_0(x) dV = I_0 Y_0 k_0 e^{-k_0 x} dV,$$

где Y_0 – квантовый выход. К этой величине нужно добавить интенсивность $I_1(x)$ люминесценции, возбуждаемой вследствие реабсорбции.

Суммарная интенсивность будет равна

$$I(x) = I_0(x) + I_1(x).$$

Расчет $I_1(x)$ дает интегральное уравнение, которое при небольшой реабсорбции решается методом последовательных приближений.

3. Закон Вавилова. Зависимость выхода фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света впервые была исследована С.И.Вавиловым, который показал, что квантовый выход не зависит от длины волны возбуждающего света. Энергетический выход линейно растет с длиной волны. Физический смысл закона Вавилова состоит в том, что в кванты люминесценции в данном веществе преобразуется всегда определенная доля поглощенных квантов возбуждающего света независимо от их величины. В случае равенства квантового выхода единице, один квант возбуждения дает один квант люминесценции. Вавилов отмечал, что при переходе к большим частотам этот закон должен нарушаться и из одного кванта возбуждения может возникать два и более квантов люминесценции (“умножение фотонов”). Квантовый выход рентгенолюминесценции достигает нескольких тысяч, хотя энергетический выход равен всего лишь 5-20 %.

4. Антистоксово падение выхода. У многих люминесцирующих веществ с перекрывающимися спектрами поглощения и люминесценции имеется антистоксова часть спектра люминесценции, в которой излучаемые кванты люминесценции больше, чем возбуждающие. Если квантовый выход близок к единице и сохраняется его постоянство в этой области возбуждения, то это значит, что энергетический выход в антистоксовой области больше единицы. Последнее означает, что часть энергии берется от люминесцирующего вещества, то есть оно охлаждается.

5. Методы измерения выхода фотолюминесценции. Измерение абсолютного энергетического выхода или квантового выхода люминесценции представляет довольно сложную задачу, поскольку надо тем или иным способом измерить в одинаковых единицах энергию люминесценции и энергию поглощенного возбуждающего света. При этом необходимо учитывать различие диаграмм направленности, реабсорбцию, пленение излучения в кюветах или кристаллах и т.п. факторы. Поэтому большей частью предпочитают применять эталоны квантового выхода и проводить относительные измерения люминесценции исследуемого вещества и эталона при одном и том же возбуждении.

В качестве эталонов квантового выхода рекомендуются обычно раствор родамина 6Ж в этаноле (квантовый выход 0.94-0.97), раствор 9,10-дифенилантрацена в циклогексане (~ 1.0) и некоторые другие.

Экспериментальные задачи

Задача 1.

Список литературы

1. М.Д.Галанин. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: “Физический институт им. П.Н.Лебедева”. 1999. с. - 200.
2. Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии. (перевод с англ.) М.: “Мир”. 1986. с. - 496.

Лабораторная работа N3

Поляризованная люминесценция (Методы измерения степени поляризации. Поляризация люминесценции примесных центров и радиационных дефектов в кубических ионных кристаллах)

Теория

1. Поляризованная люминесценция. Во многих случаях люминесценция имеет частичную линейную поляризацию, в некоторых случаях частичную эллиптическую поляризацию. Частичная линейная поляризация характеризуется величиной P , называемой степенью поляризации:

$$P = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}),$$

где $I_{\max}$ и $I_{\min}$ – максимальная и минимальная интенсивности, наблюдаемые при вращении анализатора около оси, совпадающей с линией наблюдения. При таком определении степень поляризации всегда положительна. Однако в случае люминесценции часто бывает целесообразно следующее определение степени поляризации:

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}),$$

где $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ – интенсивности, измеренные при установке анализатора параллельно и перпендикулярно электрическому вектору возбуждающего поляризованного излучения. При таком определении может быть $P < 0$, что и наблюдается в определенных случаях.

Поляризованная люминесценция может наблюдаться и при возбуждении неполяризованным светом. В этом случае направление пропускания анализатора, при котором измеряется $I_{\parallel}$, выбирается перпендикулярным плоскости, в которой лежат линии возбуждения и наблюдения. Наибольшая поляризация наблюдается, если эти линии перпендикулярны. Если они совпадают, то поляризованная люминесценция при неполяризованном возбуждении (“спонтанная поляризация”) может наблюдаться только в анизотропных веществах и тогда следует вернуться к определению степени поляризации, как указывалось в первой формуле, так как направления, в которых наблюдается $I_{\max}$ и $I_{\min}$, будут связаны с выделенными направлениями в анизотропном веществе для циркулярно поляризованной люминесценции. Поляризованная люминесценция элементарного объема вещества уже не будет испускаться сферически симметрично.

Вместо степени поляризации P иногда удобнее применять величину, называемую анизотропией испускания:

$$r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2 I_{\perp}) = 2P / (3 - P).$$

Поляризация люминесценции, вообще говоря, зависит от частоты возбуждения. Эта зависимость называется поляризационным спектром. Зависимость поляризации от взаимного расположения вектора электрического поля возбуждающего света и направления наблюдения люминесценции называется поляризационной диаграммой. Как показал С.И.Вавилов, вид поляризационной диаграммы зависит от природы элементарных излучателей люминесценции (диполи, квадруполь и т.д.), а также от ориентации элементарных излучателей.

2. Методы измерения степени поляризации. Для определения степени поляризации нужно тем или иным способом измерить относительную интенсивность люминесценции $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ при двух взаимно перпендикулярных положениях анализатора. Это можно сделать непосредственно, устанавливая анализатор параллельно и перпендикулярно направлению поляризации возбуждающего света и измеряя соответствующую интенсивность люминесценции. Случается, что ответ воспринимающего люминесценцию фотоэлектрического приемника зависит от направления поляризации. Поэтому необходимо, чтобы на приемник падал неполяризованный свет. Для этого можно воспользоваться деполяризующим рассеивателем.

При всех измерениях степени поляризации необходимо учитывать возможное искажающее действие оптических элементов (в особенности, монохроматора), находящихся между люминесцирующим объектом и приемником. Для этого на место исследуемого образца помещается источник неполяризованного света, например, маломощная лампочка накаливания, обернутая рассеивающим материалом (вата и т.п.) и измеряется поляризационное отношение. Как правило P отлично от нуля. Это и есть “поляризующее действие” системы регистрации.

Измерения желательно производить по схеме “напросвет”, когда направления возбуждения и наблюдения совпадают. Часто эту схему бывает очень сложно осуществить из-за перекрывания полос поглощения и свечения, когда почти невозможно подобрать пару скрещенных фильтров. В этом случае измерения производятся по ортогональной схеме, когда направление наблюдения перпендикулярно направлению возбуждения.

3. Поляризация люминесценции примесных центров и радиационных дефектов в кубических ионных кристаллах. Исследование анизотропии центров в кубических ионных кристаллах поляризационными методами дает ценную информацию о симметрии центров и об их ориентации в кристаллической решетке, об ориентации и природе элементарных поглотителей и излучателей, соответствующих переходам между уровнями энергии центра. В некоторых случаях можно получить и информацию о процессах, связанных с взаимодействием центров между собой и с кристаллической решеткой. Обычно измеряются следующие зависимости степени поляризации: $P(h\nu_{\text{возб}})$ и $P(h\nu_{\text{изл}})$ (поляризационные спектры), азимутальные зависимости $P(\alpha)$, где α – угол между направлением электрического вектора возбуждающего света E и варьируемым

направлением C_4 оси кристалла (параллельна грани куба), поляризационные диаграммы $P(\beta)$, $I(\beta)$, где β – угол между C_4 осью кристалла и варьируемым направлением вектора E . Большую информацию несут также зависимости P от температуры и от времени (кинетические измерения). Во всех измерениях необходимо учитывать поляризующее действие спектральных приборов.

С целью определения симметрии центров люминесценции в исследуемых кристаллах необходимо сравнить экспериментальные поляризационные характеристики с рассчитанными. Такие расчеты производятся, исходя из осцилляторной модели центра по методу Феофилова. П.П.Феофиловым [3] и позднее С.Г.Зазубович [4] рассчитывались поляризационные зависимости для центров кубической, тетрагональной, ромбической, тригональной и моноклинной симметрии, которые могут реализоваться в кубических кристаллах.

Степень поляризации определялась как $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, где

$$I_{\parallel} = \sum A_i I_{i \parallel}, I_{\perp} = \sum A_i I_{i \perp}$$

Здесь A_i – относительные вероятности возбуждения осцилляторов, ориентированных вдоль разных осей симметрии кристалла, и I_i – относительные интенсивности света, излучаемого осциллятором определенной ориентации i ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) в направлении наблюдения, вычислялись по методу П.П.Феофилова [3].

Расчеты были проведены для центров, характеризующихся группами симметрии D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} , D_{3d} , а также для нескольких конкретных вариантов C_{2v} группы симметрии. На рисунках 4,а и 4,б.приведены, в качестве примера, рассчитанные С.Г.Зазубович азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции центров разной симметрии при частичной поляризации для случая наблюдения вдоль направления распространения возбуждающего света (а, напросвет) и перпендикулярно к направлению возбуждения (б, ортогональная схема).

Экспериментальные задачи

Задача 1. Изучение поляризационных спектров люминесценции примесных центров и центров окраски в ЩГК

Для поляризационных измерений используется флуоресцентный спектрофотометр фирмы Hitachi, снабженный приставкой с поляризационными фильтрами. Объектами измерений являются аддитивно или радиационно окрашенные кристаллы щелочных галоидов, легированные меллами или гидроксид-ионами, в виде плоскопараллельных пластинок.

Порядок выполнения работы. Измерение поляризационных спектров выполняется следующим образом:

1. установить шкалу монохроматора регистрации спектрофотометра на максимуме полосы люминесценции и провести измерения значений $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ с

помощью поляризационной приставки, сканируя длины волн возбуждающего света в пределах спектра возбуждения;

2. вычислить значения степени поляризации P и построить поляризационный спектр для возбуждения;

3. установить шкалу монохроматора возбуждения на максимуме полосы возбуждения и провести измерения $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ с помощью поляризационной приставки, сканируя длины волн спектра люминесценции;

4. вычислить значения степени поляризации P и построить поляризационный спектр для люминесценции. Если в спектре возбуждения имеется более одной полосы, то повторить измерения для каждой из полос. Проанализировать полученные результаты.

Задача 2. Получение азимутальных зависимостей степени поляризации люминесценции

Порядок выполнения работы (используется тот же самый прибор, что и в задаче 1.):

1. измерить отношения интенсивностей $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ для фиксированных длин волн возбуждения и люминесценции при трех ориентациях C_4 оси симметрии кристалла, когда $\alpha = 0$, $\alpha = \pi/4$ и $\alpha = \pi/2$. Изменение ориентации достигается поворотом кристалла в плоскости, перпендикулярной направлению распространения возбуждающего света.

Проанализировать полученные азимутальные зависимости, сравнивая их с теоретически рассчитанными для центров известной симметрии азимутальными зависимостями и попытаться сделать заключение о наиболее вероятном типе симметрии исследуемого центра люминесценции.

Список литературы

1. М.Д. Галанин. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: “Физический институт им.П.Н.Лебедева”. 1999. с. - 200.

2. Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии. (перевод с англ.) М.: “Мир”. 1986. с. - 496.

3. П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. ГИФМЛ, М. 1959.

4. С.Г. Зазубович. Поляризованная люминесценция щелочногалогидных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами. Труды института физики и астрономии АН ЭССР N36, с. - 109-153. 1969. Из-во “Валгус”, Таллин.

Лабораторная работа N4

Кинетика люминесценции. Методы измерения кинетики

Теория

1. Кинетика люминесценции. Длительность люминесценции, а точнее кинетические уравнения ее нарастания и затухания после включения и выключения возбуждения – важнейшие характеристики люминесценции. Именно кинетика люминесценции дает возможность судить о тех процессах, которые происходят между поглощением энергии и испусканием люминесценции. В простейших случаях эти промежуточные процессы (например, процессы релаксации) происходят очень быстро и кинетика люминесценции определяется вероятностями излучательных и безызлучательных переходов из возбужденного в невозбужденное состояние. В более сложных случаях, когда испусканию люминесценции предшествуют процессы переноса энергии или захват носителей заряда на ловушках или переход в метастабильное состояние, кинетика люминесценции может быть более сложной.

Рассмотрим процесс затухания люминесценции после выключения возбуждения в некоторый момент времени в случае мономолекулярной кинетики, то есть испускание кванта люминесценции происходит в том же центре свечения, происходит и поглощения кванта возбуждения. Пусть n – концентрация возбужденных центров свечения в момент времени t и α – вероятность девозбуждения центра за единицу времени. Тогда изменение концентрации возбужденных центров за бесконечно малый промежуток времени может быть записано в виде

$$dn/dt = -\alpha n.$$

При интегрировании полагаем, что момент t соответствует моменту выключения возбуждения и получаем

$$n = n_t \exp(-\alpha t),$$

где n_t – число возбужденных центров в момент выключения возбуждения. Теперь интенсивность люминесценции может быть записана в виде

$$I = \alpha_1 n = \alpha_1 n_t \exp(-\alpha t) = I_0 \exp(-\alpha t),$$

где α_1 – вероятность девозбуждения с испусканием кванта люминесценции, I_0 – начальная интенсивность свечения.

Это простейшая кинетика люминесценции – экспоненциальное затухание после выключения возбуждения, наблюдается в тех случаях, когда вероятность безызлучательных переходов не зависит от времени, прошедшего после возбуждения, и отсутствуют нелинейные зависимости. Только в этом случае имеет место одинаковое экспоненциальное затухание как после короткого импульса возбуждения, так и после выключения стационарного возбуждения.

Рассмотрим закон затухания в случае бимолекулярной люминесценции, то есть такого свечения, при котором любой из ионизованных центров свечения может рекомбинировать с любым из свободных электронов. Попавших в сферу действия центра свечения. В этом случае скорость уменьшения количества ионизованных центров свечения (их общее число равно общему числу свободных электронов) описывается уравнением

$$dn/dt = - p n^2,$$

где p – так называемый коэффициент рекомбинации,

pn – вероятность рекомбинации электронов за единицу времени.

Интегрирование дает закон уменьшения числа ионизованных центров свечения

$$n = n_t / (1 + p n_t t),$$

и послесвечение описывается формулой

$$I = - dn/dt = p n^2 = I_0 / (1 + p n_t t)^2,$$

где $I_0 = I_{t=0} = p n_t^2$.

Длительность послесвечения точно определяется только в случае мономолекулярного свечения, когда за время dt высвечивается число центров $dn = - \alpha n dt$, а средняя длительность существования возбужденного состояния центра определяется следующим образом

$$\tau = 1/n_t \int (0-\infty) \alpha n t dt = \int (0-\infty) t \exp(-\alpha t) = 1/\alpha.$$

Эту величину принято называть длительностью мономолекулярной люминесценции, τ - время, за которое яркость свечения уменьшается в “е” раз. Зависимость интенсивности мономолекулярного свечения от времени p в полулогарифмических координатах описывается прямой. Тангенс угла наклона к оси абсцисс этой прямой равен α .

В случае бимолекулярного процесса длительность послесвечения определяется условно. Послесвечение такого характера описывается прямой в координатах $(I)^{-1/2}$, t .

2. Методы измерения кинетики люминесценции. Известны три основных метода, отличающиеся способом возбуждения: 1. измерение нарастания и затухания люминесценции при резком включении и выключении возбуждения или под действием П – образных импульсов возбуждения; 2. синусоидально-модулированное возбуждение (метод фазового флуориметра); 3. импульсное возбуждение. Вариантом первого из методов является тау-метр, предложенный Н.А. Толстым и П.П. Феофиловым. Принцип тау-метра состоит в том, что линейная развертка во времени заменяется экспоненциальной, а возбуждение производится такими П – образными импульсами, длительность которых равна промежутку между импульсами. Тогда можно подобрать при помощи RC-цепочки такую константу экспоненциальной развертки, которая равна константе затухания. При этом петля на экране осциллографа вырождается в прямую, что дает чувствительный метод определения τ .

Фазовый метод применяется в основном для измерения экспоненциального затухания в наносекундном диапазоне. Пусть $N(t)$ – число возбужденных молекул в момент времени t . Тогда при синусоидальном возбуждении

$$dN/dt + N/\tau = C (1 + A_0 \cos \omega t)/2,$$

где A_0 – глубина модуляции, а константа C включает величины, характеризующие эффективность возбуждения. Решение этого уравнения имеет вид

$$N(t) = C\tau [1 + A \cos(\omega t - \varphi)]/2,$$

а интенсивность люминесценции

$$I(t) = N(t)/\tau_0; \text{ здесь } \operatorname{tg} \varphi = \omega\tau; A = A_0 / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}$$

Таким образом, модуляция люминесценции отстает по фазе на угол φ от модуляции возбуждения, а глубина модуляции уменьшается в отношении A/A_0 . И то и другое можно использовать для определения τ . Обычно измеряют сдвиг фаз.

При импульсном возбуждении возбуждающий импульс должен быть короче или, в крайнем случае, сравним с длительностью исследуемого процесса. Зная закон затухания при импульсном возбуждении, в случае линейных процессов можно найти кинетику при произвольном возбуждении. Обычно используют импульсы возбуждения, повторяющиеся с некоторой частотой и с такой скважностью. Что между импульсами люминесценция успевает практически полностью затухнуть. Наблюдение затухания производят с помощью осциллографа. В качестве источника возбуждения используют импульсные лампы или импульсные лазеры.

Экспериментальная задача

Оборудование Порядок выполнения работы

Получение кривых затухания люминесценции, построение зависимостей в полулогарифмических координатах. Анализ полученных экспериментальных данных. Определение длительности существования возбужденного состояния и характера люминесценции.

Список литературы

1. М.Д. Галанин. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: “Физический институт им.П.Н. Лебедева”. 1999. с. - 200.
2. И.А. Парфианович, В.Н. Саломатов. Люминесценция кристаллических веществ. Часть 1. Учебное пособие. Иркутск. 1975.