

А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА

ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ**

Методическое пособие
для студентов филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Баку,
выполняющих лабораторные работы по физической химии

МОСКВА - БАКУ 2021

Леванов А.В., Исайкина О.Я. Практикум по физической химии. Кинетика затухания люминесценции кристаллофосфоров. – Москва - Баку, 2021. 21 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: доцент, канд. хим. наук Ю.Д. Ивакин

Дано описание экспериментальной задачи общего практикума по физической химии, посвященной изучению кинетики затухания люминесценции кристаллофосфоров. Задача относится к темам «кинетика сложных химических реакций» и «фотохимия», а её целью является определение механизма фосфоресценции на основе кинетического закона, установленного в эксперименте. Отличительной особенностью работы является возможность выполнения в домашних условиях с использованием обычного цифрового фотоаппарата, причем в качестве люминесцирующего объекта может быть использована светящаяся в темноте детская игрушка. Задача предназначена для студентов химического факультета филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в городе Баку, выполняющих лабораторные работы по физической химии, и может быть использована при дистанционных занятиях.

СОДЕРЖАНИЕ

ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	4
I.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	4
I.2. МЕХАНИЗМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ И КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ	7
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	16
II.1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ	16
II.2. ОБЛУЧЕНИЕ И ФОТОГРАФИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ОБЪЕКТА	16
II.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯРКОСТИ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ОБЪЕКТА НА ФОТОГРАФИИ	17
II.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ЗАКОНА ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ	18
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	20
ВОПРОСЫ К ЗАДАЧЕ	21
ЛИТЕРАТУРА.....	21

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- 1) Регистрация кривой затухания фосфоресценции люминесцирующего объекта с помощью цифрового фотоаппарата.
- 2) Нахождение кинетических параметров затухания фосфоресценции и сопоставление эмпирического кинетического закона затухания с базовыми механизмами этого процесса. Определение наиболее вероятного механизма фосфоресценции.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

I.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Излучение, которое может испускаться телами в результате энергетического воздействия на них, можно разделить на два главных типа: тепловое излучение и люминесценцию. В настоящей задаче рассматривается излучение в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, которое обычно возникает вследствие электронных переходов. *Тепловое излучение* испускается за счет внутренней (тепловой) энергии вещества, и оно возникает при равновесном распределении электронов по уровням. Визуально наблюдать тепловое свечение можно только при высокой температуре, когда тепловая энергия достаточна для перемещения электронов на такие возбужденные уровни, переход с которых отвечает излучению фотонов в видимом диапазоне.

Свечение различных тел может возникать и при более низких температурах, если перевести систему в неравновесное состояние, в котором на возбужденных уровнях находятся электроны в сверхравновесных количествах. Именно это происходит при *люминесценции*. Люминесценция возникает при действии на вещество внешнего излучения (или другого источника энергии), в результате чего значительное число электронов переходит на верхние уровни энергии, а затем возвращается в основное состояние с испусканием фотонов. Люминесценция представляет собой избыточное свечение тела относительно его теплового излучения.

Характерной особенностью люминесценции являются задержка системы в возбужденном состоянии на время значительно большее, чем период световых колебаний. Это приводит к тому, что между актами поглощения и излучения фотона могут происходить и другие процессы, например, безызлучательный переход электрона с первичного возбужденного уровня на более низкий. Чтобы вся энергия электронного возбуждения не

деградировала в конце концов в тепловую энергию, излучающий центр (ион, атом, молекула, группа частиц) должен быть в достаточной степени изолирован от других элементов системы, с которыми он может обмениваться энергией. Нагревание системы приводит к увеличению теплового движения и облегчает процессы обмена энергией. В результате безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения – *тушение люминесценции* – происходит более эффективно. Тушение является еще одним характерным признаком люминесценции. В газах и жидкостях тушение может происходить в результате соударений центров люминесценции с молекулами определенных веществ – тушителей. Также важной особенностью люминесценции является то, что её заключительный акт – испускание света, происходит самопроизвольно и независимо в различных центрах, и не связан с внешним воздействием.

С учетом перечисленных особенностей можно дать следующее *определение люминесценции*: это самопроизвольное испускание излучения при переходе электронно- или колебательно возбужденных центров, не находящихся в термическом равновесии с средой, в основное состояние (или на более низкие энергетические уровни), характеризующееся длительностью, существенно превышающей период световых колебаний.

По длительности свечения различают *флуоресценцию* (быстрозатухающая люминесценция, характерная длительность послесвечения составляет миллиардные доли секунды) и *фосфоресценцию* (длительная люминесценция, при которой время послесвечения достигает нескольких минут, часов и даже дней). Также термины «флуоресценция» и «фосфоресценция» используют, чтобы отличить излучательные переходы с синглетных возбужденных уровней на синглетный основной, от переходов с метастабильных триплетных на основной синглетный уровень.

На рис. 1 показана упрощенная схема переходов между уровнями энергии в отдельной молекуле, отвечающих флуоресценции и фосфоресценции. Обычно суммарный спин молекулы в основном электронном состоянии равен нулю, $s = 0$, что соответствует тому, что в молекуле все электроны спарены. Спиновая мультиплетность такого состояния равна единице, $2s + 1 = 1$, поэтому оно называется *синглетным*. На рис. 1 основное синглетное состояние обозначено S_0 . При поглощении излучения молекула переходит в возбужденное электронное состояние. Согласно правилам отбора, спин молекулы при таком переходе не изменяется, то есть возбужденное состояние также является синглетным и обозначается S_1 . В результате некоторых процессов, природу которых мы

здесь не рассматриваем, молекула может безызлучательно перейти из возбужденного синглетного состояния S_1 в возбужденное *триплетное состояние* T_1 , энергия которого ниже S_1 . Суммарный спин молекулы в триплетных состояниях равен единице, $s = 1$, что отвечает наличию двух неспаренных электронов с одинаковыми электронными спинами; спиновая мультиплетность триплетных состояний равна трем, $2s + 1 = 3$.

Синглетные и триплетные уровни характеризуются различным суммарным спином молекулы (0 и 1). Поэтому отвечающие фосфоресценции триплет – синглетные переходы являются *запрещенными*, то есть имеют малую вероятность, а время жизни возбужденных триплетных состояний относительно велико (они являются метастабильными). В результате для перехода всех центров свечения из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное требуется длительное время, и возникает длительная люминесценция (фосфоресценция).

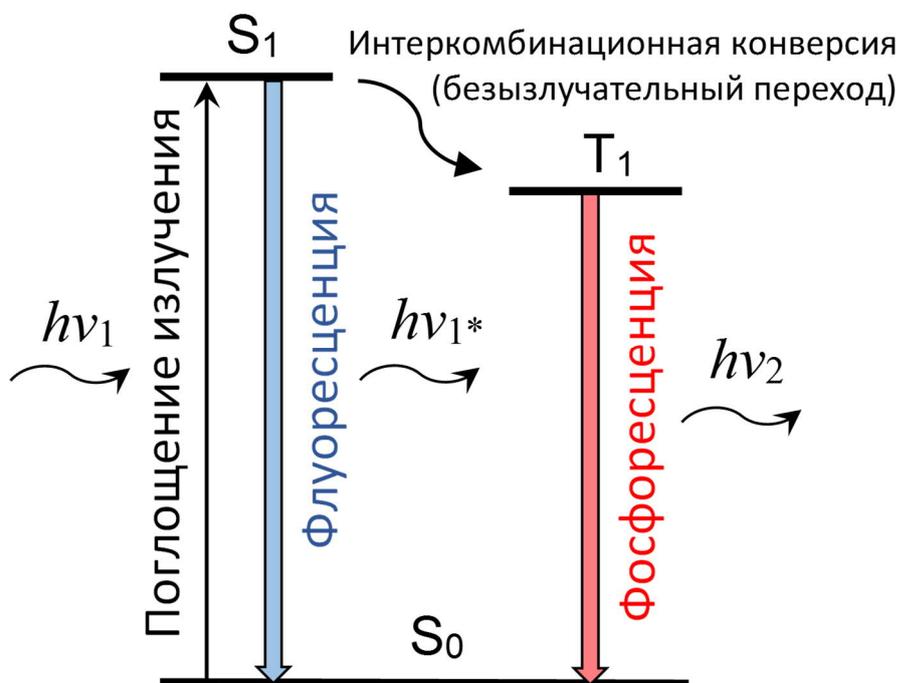


Рис. 1. Упрощенная схема возникновения молекулярной флуоресценции и фосфоресценции

Кристаллофосфоры – это неорганические кристаллические *люминофоры*, то есть, неорганические кристаллические вещества, способные трансформировать падающую на них энергию в люминесценцию. В процессе люминесценции кристаллофосфоров принимает участие весь кристалл. Основное вещество люминофора (его *основание*) представляет собой диэлектрик или полупроводник с широкой запрещенной зоной. Как правило, способность к люминесценции определяется наличием в основании

люминофора малых примесей, *активаторов*, которые образуют особый вид примесных дефектов – *центры свечения*. Основные механизмы люминесценции кристаллофосфоров рассмотрены в следующем разделе.

1.2. МЕХАНИЗМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ И КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ

На зонной диаграмме внедрение активатора в кристалл люминофора соответствует появлению энергетических уровней (это уровни иона активатора) внутри запрещенной зоны. Эти уровни отличаются по энергии от валентной зоны и зоны проводимости, электроны на них не делокализованы и не участвуют в общем движении электронов в энергетических зонах кристалла.

Внутрицентровая люминесценция. Сначала рассмотрим наиболее простой (но менее распространенный) случай, когда при внедрении активатора образуется центр, у которого и основной, и возбужденный уровни находятся внутри запрещенной зоны основания люминофора (рис. 2).

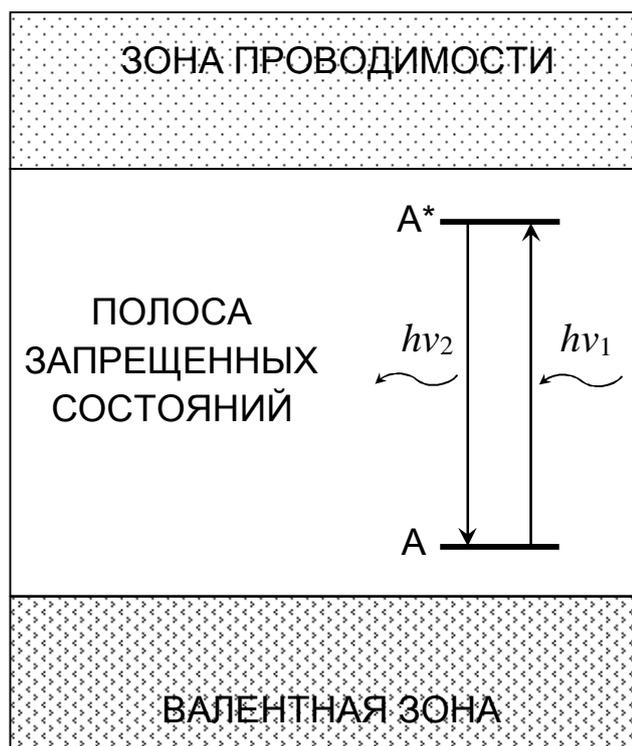


Рис. 2. Зонная схема кристаллофосфора с центрами свечения, отвечающими внутрицентровой люминесценции

При поглощении возбуждающего света ионы активатора A переходят в возбужденное состояние A*; возвращение иона в основное состояние сопровождается излучением. При этом процессы возбуждения и излучения

происходят внутри центра свечения, а основание люминофора играет пассивную роль. Возникающая при этом люминесценция называется *внутрицентральной люминесценцией*. Отметим, что в случае фосфоресценции (длительной люминесценции) спиновые состояния A и A^* различны, например, A находится в синглетном состоянии, A^* – в триплетном.

Затухание внутрицентральной люминесценции происходит по кинетическому закону мономолекулярной реакции. Действительно, излучательный переход в отдельном центре свечения определяется лишь его вероятностью и происходит независимо от других центров. Поэтому в течение всего процесса люминесценции в единицу времени переходит в основное состояние всегда одна и та же доля возбужденных центров. Таким образом, можно записать

$$\frac{-dN}{Ndt} = k,$$

или

$$\frac{dN}{dt} = -kN, \quad (1)$$

где N – число возбужденных центров свечения, k – коэффициент скорости процесса. Интегрирование (1) с учетом начального условия

$$N|_{t=0} = N_0$$

приводит к результату

$$N = N_0 \cdot \exp(-k \cdot t). \quad (2)$$

Интенсивность люминесценции I прямо пропорциональна числу излучательных переходов в единицу времени:

$$I = \kappa \left(-\frac{dN}{dt} \right), \quad (3)$$

где κ – коэффициент пропорциональности. С учетом (1) и (2) имеем

$$\begin{aligned} I &= \kappa k N_0 \exp(-k \cdot t) = \\ &= I_0 \exp(-k \cdot t), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$I_0 = \kappa k N_0.$$

Мы получили, что внутрицентровая люминесценция характеризуется *экспоненциальным законом затухания* согласно (4).

Следует отметить, что кинетика молекулярной люминесценции, обусловленная переходом отдельных молекул из возбужденного в основное состояние, аналогично описывается экспоненциальным законом затухания.

Рекомбинационная люминесценция. В кристаллофосфорах более часто встречается другой механизм люминесценции (см. рис. 3). Ион активатора

образует точечный дефект А, обладающий электрон-донорными свойствами. Благодаря электростатическому отталкиванию между электронами дефекта и валентной зоны уменьшается энергия, необходимая для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. При облучении излучением с соответствующей длиной волны электрон из валентной зоны будет поднят в зону проводимости, и одновременно при этом ион активатора А отдаст свой электрон в валентную зону и трансформируется в *ионизованный дефект (ионизованный центр свечения) А⁺*. Электрон в зоне проводимости является делокализованным и мигрирует по кристаллу до тех пор, пока не встретит какой-либо другой ионизованный дефект. В процессе рекомбинации с таким дефектом регенерируется первоначальный ион активатора А, а избыток энергии электрона уходит в виде излучения. Таким образом возникает люминесценция, называемая *рекомбинационной люминесценцией*. Её характерной особенностью является ионизация центров свечения при возбуждении.

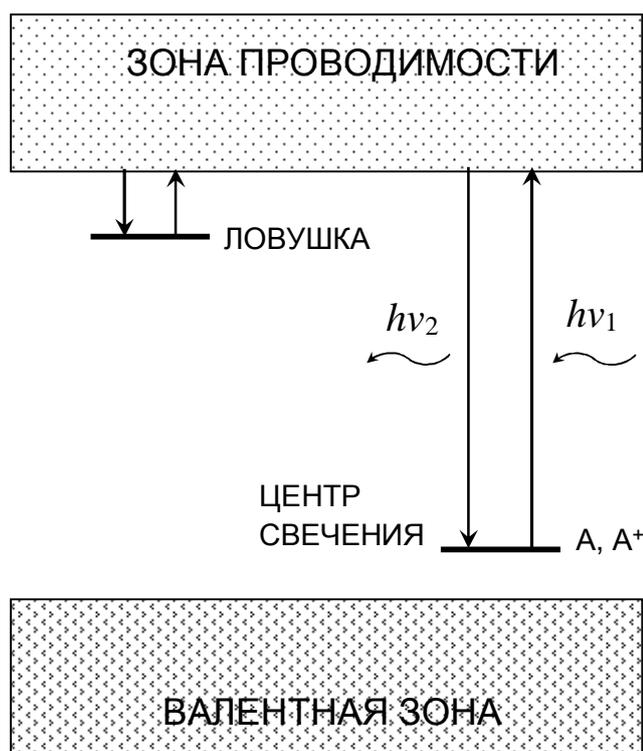
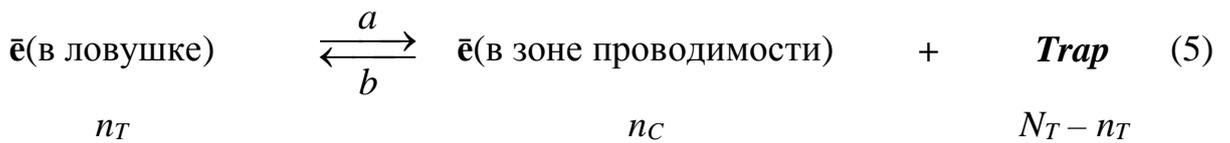


Рис. 3. Зонная схема кристаллофосфора с центрами рекомбинационной люминесценции и ловушками электронов (энергии А и А⁺ различаются не значительно и поэтому приближенно представлены в виде уровней одинаковой энергии)

Важно отметить, что фосфоресценция, то есть длительная люминесценция, может осуществляться в том случае, когда время пребывания электронов в возбужденных состояниях достаточно велико. Это

происходит за счет наличия в составе люминофора еще одного типа дефектов – ловушек электронов, или *центров захвата*, захватывающих электрон из зоны проводимости (рис. 3). Эти ловушки имеют энергию лишь немного меньше, чем зона проводимости, и поэтому электрон может достаточно легко освободиться из них за счет энергии тепловых колебаний.

Рассмотрим кинетику рекомбинационной люминесценции после прекращения облучения. Пусть в люминофоре имеется лишь один тип центров захвата (ловушек), и они обмениваются электронами только с зоной проводимости. Введем обозначения: \bar{e} – электрон, *Trap* – свободная ловушка (не занятая электроном), N_T – общая концентрация ловушек (свободных и занятых электронами), N – концентрация ионизованных центров свечения A^+ , n_T и n_C – концентрации электронов в ловушках и зоне проводимости соответственно. Электроны, находящиеся в зоне проводимости и в ловушках, но не в валентной зоне, называются «свободными электронами». Процессы, приводящие к излучению фотонов, можно представить с помощью схемы



Согласно схеме концентрации центров свечения и электронов описываются дифференциальными уравнениями

$$dN/dt = -k_r \cdot N \cdot n_C, \quad (7)$$

$$dn_T/dt = -an_T + b(N_T - n_T)n_C, \quad (8)$$

$$dn_C/dt = an_T - b(N_T - n_T)n_C - k_r \cdot N \cdot n_C, \quad (9)$$

где k_r – коэффициент скорости рекомбинации электронов и ионизованных центров свечения, a – коэффициент скорости выхода электрона из ловушки, b – коэффициент скорости захвата электронов из зоны проводимости в ловушку. В то время как ионизованные центры неподвижные, электроны в зоне проводимости свободно перемещаются по всему кристаллу. Поэтому скорость уменьшения числа ионизованных центров, $-dN/dt$, пропорциональна числу столкновений электронов с центрами, то есть пропорциональна произведению концентраций ионизированных центров свечения N и электронов в зоне проводимости n_C согласно соотношению (7). Скорость захвата электронов в ловушку пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости n_C и свободных ловушек ($N_T - n_T$) и представляется

выражением $b(N_T - n_T)n_C$, скорость выхода электронов из ловушки пропорциональна числу захваченных электронов и равна an_T .

В силу закона сохранения заряда концентрации ионизованных центров и свободных электронов равны друг другу, то есть справедливо условие

$$N = n_C + n_T. \quad (10)$$

Из-за этого одно из дифференциальных уравнений в системе (7-9) является *зависимым*. Будем считать зависимым уравнение (8) для концентрации электронов в ловушках n_T ; тогда независимыми являются уравнения (7) и (9) для N и n_C . Таким образом, величину n_T , можно исключить из системы с помощью условия (10), и рассматривать систему только двух дифференциальных уравнений относительно N и n_C .

Преобразуем уравнение (9). При этом важно учесть, что существование электронов в зоне проводимости очень неустойчиво: они очень быстро либо переходят в ловушки, либо «сваливаются вниз» и рекомбинируют с ионизованными центрами свечения. Если в результате облучения создан избыток возбужденных электронов в ловушках, то по прекращении облучения все электроны, перешедшие из ловушек в зону проводимости, практически сразу же или вступают в рекомбинацию, или возвращаются обратно в ловушки. В результате имеет место равенство скоростей поступления электронов в зону проводимости и выхода из неё, и дифференциальное уравнение (9) превращается в алгебраическое равенство

$$an_T = b(N_T - n_T)n_C + k_r N \cdot n_C. \quad (11)$$

Это соответствует квазистационарному приближению для электронов в зоне проводимости: $dn_C/dt \approx 0$.

Из вышесказанного следует, что концентрация электронов в ловушках существенно больше, чем в зоне проводимости,

$$n_T \gg n_C,$$

и поэтому выражение (10) преобразуется в

$$N \simeq n_T. \quad (12)$$

Кроме того, необходимо учесть, что в кристаллофосфорах при обычных условиях общая концентрация ловушек намного больше концентрации свободных электронов, поэтому

$$N_T \gg n_T. \quad (13)$$

Принимая во внимание соотношения (12) и (13), выражение квазистационарности электронов в зоне проводимости (11) сводится к виду

$$aN \simeq bN_T n_C + k_r N n_C. \quad (14)$$

Отсюда получим окончательное выражение концентрации электронов в зоне проводимости:

$$n_c = \frac{aN}{bN_T + k_r N}. \quad (15)$$

С учетом (15) дифференциальное уравнение (7) преобразуется следующим образом:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{-ak_r N^2}{bN_T + k_r N}. \quad (16)$$

Это основное дифференциальное уравнение кинетики рекомбинационной люминесценции. Величина N_T – общая концентрация электронных ловушек, определяется свойствами конкретного кристаллофосфора и является постоянным параметром. Поэтому дифференциальное уравнение (16) содержит только одну искомую функцию $N(t)$. Его интегрирование позволяет найти эту функцию, то есть определить зависимость концентрации ионизованных центров свечения от времени после облучения.

Интенсивность люминесценции с точностью до множителя равна числу излучательных переходов в единицу времени ($-dN/dt$). Временная зависимость затухания интенсивности рекомбинационной люминесценции определяется выражением

$$I = -\kappa \frac{dN}{dt} = \frac{-\kappa a k_r N^2}{bN_T + k_r N},$$

где функция $N = N(t)$ является решением (16). В общем случае интегрирование дифференциального уравнения (16) возможно, однако приводит к громоздким формулам. Поэтому рассматривают следующие предельные случаи.

А) $k_r N \gg bN_T$ – для электрона из зоны проводимости вероятность рекомбинации с ионизованным центром намного больше вероятности захвата ловушкой. Уравнение (16) преобразуется к виду

$$\frac{dN}{dt} = -aN. \quad (17)$$

Решение (17) представляется известной формулой

$$N = N_0 \cdot \exp(-a \cdot t).$$

В рассматриваемом случае для величины ($-dN/dt$) справедливо выражение (17), и поэтому интенсивность фосфоресценции

$$\begin{aligned} I = -\kappa(dN/dt) &= \kappa a N_0 \exp(-a \cdot t) = \\ &= I_0 \exp(-a \cdot t), \end{aligned} \quad (18)$$

Мы получили, что фосфоресценция затухает по экспоненциальному закону (18) аналогично внутрицентральной люминесценции. Лимитирующей стадией

всего процесса является процесс выход электронов из ловушек, характеризуемый коэффициентом скорости a .

В линеаризированном виде уравнение (18) принимает вид

$$\ln I = \ln I_0 - at. \quad (19)$$

Таким образом, если зависимость интенсивности фосфоресценции от времени спрямляется в координатах $\ln I - t$, то мы имеем люминесценцию либо по внутрицентровому механизму, либо по варианту **A** рекомбинационного механизма.

Б) $k_r N \ll bN_T$ – вероятность захвата электрона из зоны проводимости в ловушку намного больше вероятности рекомбинации с ионизованным центром. Уравнение (16) принимает тогда вид

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{ak_r}{bN_T} N^2. \quad (20)$$

С учетом начального условия $N|_{t=0} = N_0$, дифференциальное уравнение (20) имеет решение

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = \frac{ak_r}{bN_T} t,$$

откуда

$$N = \frac{N_0}{1 + N_0 \frac{ak_r}{bN_T} t}.$$

Интенсивность фосфоресценции в зависимости от времени после облучения описывается уравнением

$$\begin{aligned} I &= \kappa \left(-\frac{dN}{dt} \right) = \kappa \frac{ak_r}{bN_T} N^2 = \\ &= \frac{\kappa \frac{ak_r}{bN_T} N_0^2}{\left(1 + N_0 \frac{ak_r}{bN_T} t \right)^2} = \\ &= \frac{I_0}{\left(1 + t \sqrt{I_0 ak_r / (bN_T \kappa)} \right)^2}, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$I_0 = \kappa \frac{ak_r}{bN_T} N_0^2.$$

Обозначив комплекс констант

$$K = \sqrt{\frac{ak_r}{\kappa bN_T}}, \quad (22)$$

представим выражение (21) в виде

$$I = \frac{I_0}{\left(1 + \sqrt{I_0} Kt\right)^2}. \quad (23)$$

Формулы (21, 23) описывают затухание люминесценции по *гиперболическому закону*. Это имеет место в том случае, когда практически установилось статистическое равновесие между электронами в ловушках и в зоне проводимости. При этом скорость достижения равновесия намного больше, чем скорость рекомбинация электронов и ионизованных центров. Концентрацию электронов в зоне проводимости можно найти из условия квазиравновесия: $aN \simeq bN_T n_C$, $n_C \simeq aN/bN_T$. Уменьшение концентрации ионизованных центров происходит по закону $dN/dt = -k_r \cdot N \cdot n_C = -(k_r a/bN_T)N^2$.

Гиперболический закон затухания люминесценции впервые найден Эдмоном Беккерелем¹ (1867 г.) при исследовании фосфоресценции неорганических кристаллических веществ: он обнаружил, что соотношение, эквивалентное (23), очень хорошо подходит для аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности послесвечения от времени.

Формулу (23) нетрудно преобразовать в соотношение

$$\frac{1}{\sqrt{I}} = \frac{1}{\sqrt{I_0}} + Kt. \quad (24)$$

Таким образом, если зависимость интенсивности фосфоресценции от времени спрямляется в координатах $I^{-1/2} - t$, то люминесценция обусловлена вариантом **Б** рекомбинационного механизма. Формулы (23-24) содержат только один параметр K , значение которого определяется кинетическими коэффициентами люминесценции.

Механизм возникновения люминесценции, соответствующий затуханию по гиперболическому закону, является весьма распространенным. Из-за отклонений от идеализированной схемы (в частности, по причине наличия несколько типов ловушек), кинетика затухания не всегда достаточно хорошо представляется уравнениями (23-24) и может быть более точно описана более сложным законом. Он выражается эмпирической формулой

¹ Французский физик Edmond Becquerel, полное имя Alexandre-Edmond Becquerel (1820 – 1891), отец физика Антуана Анри Беккереля (Antoine Henri Becquerel, 1852 – 1908), одного из первооткрывателей радиоактивности и лауреата Нобелевской премии по физике.

$$I = \frac{I_0}{(1 + Mt)^p}, \quad (25)$$

также предложенной Э. Беккерелем (1867). В формулу Беккереля (25) входят два параметра M и p , причем значения p находятся в диапазоне $1 \leq p \leq 2$. В линеаризованном виде формула (25) имеет вид

$$\frac{1}{I^{1/p}} = \frac{1}{I_0^{1/p}} + \frac{M}{I_0^{1/p}} t. \quad (26)$$

В заключение следует отметить, что кинетический закон затухания люминесценции позволяет сделать выводы о её механизме. При этом экспоненциальный закон затухания (4) или (18-19) может наблюдаться как при внутрицентральной, так и при рекомбинационной люминесценции. В то же время гиперболический закон (23-24), или в общем случае (25-26), характерен только для рекомбинационной люминесценции.

Кристаллофосфоры находят чрезвычайно широкое применение в качестве активного компонента различных материалов, обладающих способностью к свечению (люминесценции) после облучения светом. Такие материалы используются в люминесцентных лампах, электронно-лучевых трубках (в экранах телевизоров, мониторах компьютеров и пр.), светящихся в темноте игрушках и т.п. Важнейшим примером кристаллофосфора с рекомбинационным механизмом люминесценции является сульфид цинка с добавками солей меди, $ZnS:Cu$. Примесь 0.01% меди в ZnS приводит к появлению интенсивной зелено-желтоватой люминесценции ($\lambda_{max} \sim 520-530$ нм) с характерным длительным послесвечением; для её возбуждения требуется облучение синим светом или более коротковолновым излучением. Именно этот люминофор используется в большинстве светящихся в темноте детских игрушек. Центрами свечения являются ионы меди, причем поглощение возбуждающего света сопровождается ионизацией (превращением катионов одновалентной меди в двухвалентные). Затухание люминесценции происходит по гиперболическому закону и, как правило, хорошо описывается уравнениями (23-24).

Интересно, что одновременно с люминесценцией наблюдается увеличение электропроводности кристаллов $ZnS:Cu$, что свидетельствует о переходе электронов в зону проводимости при облучении возбуждающим излучением. Возникновение фотопроводимости характерно для люминесценции именно по рекомбинационному механизму, при других механизмах (внутрицентральной, экситонный) она не будет наблюдаться.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Объектом исследования в настоящей работе может быть любой предмет (например, детская игрушка), который люминесцирует (фосфоресцирует) после облучения видимым светом. При помещении в темноту (после пребывания на свету) свечение объекта должно на глаз восприниматься как довольно яркое и убывать с характерным временем порядка нескольких минут или больше.

Интенсивность фосфоресценции оценивается путем фотографирования объекта и определения яркости его изображения на фотографии. Для этого требуется цифровой фотоаппарат с возможностью установки ручного (М) режима съемки.²

Яркость объекта на фотографии можно определить с помощью соответствующих программ обработки цифровых изображений. В настоящей работе используется свободно распространяемая программа GIMP (GNU Image Manipulation Program). Перед выполнением работы программа должна быть установлена на компьютер. Установочный файл программы доступен по адресу <https://www.gimp.org/downloads/>.

Обработка экспериментальных данных и построения графиков зависимостей выполняется в программе Microsoft Excel.

II.2. ОБЛУЧЕНИЕ И ФОТОГРАФИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ОБЪЕКТА

- 1) Поместите объект на солнечный свет или облучайте его искусственным светом (желательно использовать светодиодную лампу с «холодным» светом). В качестве светильника удобно использовать настольную лампу, под лучи которой можно поместить объект.
- 2) Фотосъёмка фосфоресцирующего объекта должна производиться в темноте. В ходе эксперимента условия фотографирования должны быть неизменными. Фотоаппарат сфокусирован на объект. Объектив фотоаппарата находится на одном и том же расстоянии от объекта, для чего предпочтительно закрепить фотоаппарат на специальном штативе.

² Такой способ аналогичен использовавшемуся ранее методу определения интенсивности излучения путем нахождения яркости изображения светящегося объекта на фотопластинке или фотобумаге, покрытых светочувствительным материалом.

3) Отключите на фотоаппарате подсветку автофокусировки, установите режим черно-белых фотографий. Установите ручной (М) режим съёмки. Выберите по возможности наибольшие значения светочувствительности ISO, диафрагмы и выдержки, чтобы обеспечить максимальную яркость изображения.

Замечание: как правило, при больших значениях ISO (более 400) на фотографии появляется «визуальный шум» (зернистость изображения).

4) Перенесите объект в темноту под объектив фотоаппарата и фотографируйте объект при неизменных условиях съёмки через определенные промежутки времени (через ~5 с или через большие интервалы в зависимости от скорости убывания яркости). Необходимо отметить время от прекращения освещения до выполнения первого фотоснимка. Сделайте десять или больше фотографий, причем яркость изображения на них должна заметно различаться. Если свечение затухает быстро, выполняйте фотографирование до тех пор, пока объект будет визуально заметен на фотографии.

5) Перенесите файлы фотографий на компьютер и проанализируйте изображения, как описано в разд. II.3.

II.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯРКОСТИ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ОБЪЕКТА НА ФОТОГРАФИИ

1) Скачайте свободно распространяемую программу GIMP с сайта <https://www.gimp.org/downloads/> и установите её на компьютер.

2) Откройте в программе GIMP фотографию фосфоресцирующего объекта. По умолчанию GIMP открывается в однооконном режиме, и именно в нем мы будем работать.

3) В окне программы откройте диалог «Гистограмма». Для этого в основном меню выберите: Цвета → Информация → Гистограмма. Окно диалога «Гистограмма» появится справа от фотографии.

4) В Главной панели инструментов (на экране слева сверху) выберите инструмент «прямоугольное выделение».

5) Выберите небольшую прямоугольную область на изображении светящегося объекта. В окне «Гистограмма» под самой гистограммой будет приведена статистическая информация о яркости в выделенной области. Запишите значение из пункта «Среднее» - это средняя величина яркости выбранной области на светящемся объекте.

- б) Выберите небольшую прямоугольную область на черном фоне вне изображения объекта. Аналогично п.5) определите яркость фона.
- 7) Истинная (действительная) яркость объекта равна разности средних яркостей объекта и фона. В настоящей работе истинная яркость является мерой интенсивности фосфоресценции:

$$I = (\text{яркость светящегося объекта}) - (\text{яркость фона}).$$

Определите интенсивность фосфоресценции для каждой фотографии.

II.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ЗАКОНА ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

- 1) Полученные в задаче экспериментальные данные внесите в следующую таблицу.

Табл. 1. Зависимость интенсивности фосфоресценции от времени после облучения

1 Имя файла	2 Время создания	3 t , с (время от окончания облучения)	4 Яркость объекта	5 Яркость фона	6 I , отн.ед.	7 $\ln I$	8 $I^{-1/2}$ или $I^{-1/p}$

Время создания файла фотографии с точностью до секунд посмотрите в «Свойствах файла» в Проводнике Windows.

Время от окончания облучения в секундах определите по формуле:

$$t = (\text{время создания данного файла}) - (\text{время создания первого файла}) + (\text{время от прекращения освещения до выполнения первого фотоснимка, отмеченное в разд. II.2, п. 4}).$$

В качестве меры интенсивности фосфоресценции мы используем истинную яркость изображения объекта на фотографии согласно разд. II.3, п. 7.

Величина $I^{-1/p}$ в столбце 8 должна быть приведена для оптимального значения показателя p , найденного так, как описано в п. 2-2.

- 2) Постройте график зависимости интенсивности флуоресценции I от времени t . Определите кинетический закон затухания люминесценции, используя для обработки данных методику №1 (п. 2-1) или №2 (п. 2-2) (по указанию преподавателя).

2-1) В методике №1, необходимо выяснить, подходит ли для аппроксимации экспериментальной зависимости $I(t)$ экспоненциальный закон

$$I = I_0 \exp(-k_{app} \cdot t), \quad (27)$$

$$\ln I = \ln I_0 - k_{app} t, \quad (28)$$

или гиперболический закон в форме уравнений

$$I = \frac{I_0}{(1 + tK\sqrt{I_0})^2}, \quad (23)$$

$$\frac{1}{\sqrt{I}} = \frac{1}{\sqrt{I_0}} + Kt. \quad (24)$$

Здесь k_{app} представляет либо коэффициент скорости затухания k внутрицентральной люминесценции, либо коэффициент скорости выхода электрона из ловушки a при рекомбинационной люминесценции.

Постройте графики зависимостей $\ln I$ и $I^{-1/2}$ от времени t после окончания облучения. Аппроксимируйте графики прямыми линиями, определите их уравнения и величину достоверности аппроксимации R^2 . На основании того, в каких координатах ($\ln I - t$ или $I^{-1/2} - t$) достигается наилучшая аппроксимация экспериментальных данных прямолинейной зависимостью (это соответствует максимальному значению R^2), сделайте вывод о кинетическом законе затухания фосфоресценции (экспоненциальный или гиперболический).

2-2) В методике №2, необходимо сделать выбор между экспоненциальным законом (27-28) или обобщенным гиперболическим законом (25-26)

$$I = \frac{I_0}{(1 + Mt)^p}, \quad (25)$$

$$\frac{1}{I^{1/p}} = \frac{1}{I_0^{1/p}} + \frac{M}{I_0^{1/p}} t \quad (26)$$

Постройте графики зависимостей $\ln I$ и $I^{-1/p}$ от времени t после облучения. Графики $\ln I$ и $I^{-1/p}$ от t аппроксимируйте прямыми линиями, определите их уравнения и величину достоверности аппроксимации R^2 . Варьируя величину параметра p в диапазоне $1 \leq p \leq 2$ с шагом 0.1, найдите оптимальное значение p , отвечающее максимальной величине R^2 для аппроксимационной прямой в координатах $I^{-1/p} - t$. На основании того, в каких координатах ($\ln I - t$ или $I^{-1/p} - t$ при оптимальном p) достигается наилучшая аппроксимация экспериментальных данных прямолинейной зависимостью, сделайте вывод о

кинетическом законе затухания фосфоресценции (экспоненциальный или гиперболический).

Замечание: Методику №2 целесообразно использовать при высокой точности исходных экспериментальных данных или в том случае, когда аппроксимация с помощью гиперболического закона (23-24) не является удовлетворительной.

3) Определите параметры найденного кинетического закона.

Закон	Экспоненциальный (27-28)	Гиперболический в форме (23-24)	Гиперболический в форме (25-26)
Искомые параметры	k_{app}, I_0	K, I_0	M, I_0, p
Уравнение аппроксимационной прямой	$\ln I = a + b \cdot t$	$\frac{1}{\sqrt{I}} = a + b \cdot t$	$\frac{1}{I^{1/p}} = a + b \cdot t$
Способ определения параметров	$\ln I_0 = a, k_{app} = -b$	$\frac{1}{\sqrt{I_0}} = a, K = b$	p определяется из условия минимума R^2 , $\frac{1}{I_0^{1/p}} = a, \frac{M}{I_0^{1/p}} = b$

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать: название; цель работы; краткое описание работы, включая формулы основных кинетических законов затухания фосфоресценции; заполненную таблицу 1; графики затухания фосфоресценции в координатах $I - t$, $\ln I - t$, $I^{-1/2} - t$ (или $I^{-1/p} - t$ при оптимальном p); формулу найденного кинетического закона затухания и значения её параметров. Также необходимо кратко описать механизм возникновения фосфоресценции, отвечающий найденному кинетическому закону.

ВОПРОСЫ К ЗАДАЧЕ

- 1) Расскажите, что такое люминесценция, флуоресценция и фосфоресценция. В чем различие между флуоресценцией и фосфоресценцией?
- 2) Что такое кристаллофосфоры?
- 3) Объясните природу фосфоресценции в молекулярных системах и в кристаллофосфорах.
- 4) Расскажите об основных механизмах возникновения люминесценции в кристаллофосфорах.
- 5) По какому кинетическому закону происходит затухание внутрицентральной люминесценции? Проведите аналогию с кинетикой химических реакций.
- 6) Напишите кинетическую схему (набор стадий) рекомбинационной люминесценции. Выведите основное дифференциальное уравнение кинетики рекомбинационной люминесценции., описывающее уменьшение концентрации ионизированных центров свечения.
- 7) Рассмотрите предельные случаи основного дифференциального уравнения и получите два кинетических закона затухания рекомбинационной люминесценции.
- 8) Какие выводы о механизме люминесценции кристаллофосфора можно сделать на основе кинетического закона её затухания (экспоненциального или гиперболического)?

ЛИТЕРАТУРА

- Гурвич А.М., *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. М.: Высшая школа, 1971.
- Valeur B., Berberan-Santos M.N. *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*. J. Chem. Educ., 2011, 88(6): 731-738. DOI: 10.1021/ed100182h
- Levanov A.V., Isaikina O.Y. *Determination of a Kinetic Law of Phosphorescence Decay Using a Conventional Photo Camera and Free Image Processing Software*. J. Chem. Educ., 2020, 97(9): 2685-2690. DOI: 10.1021/acs.jchemed.0c00685
- The GIMP team. *GIMP computer program*. 2020. www.gimp.org