

Люминесцентная спектроскопия

Люминесценция -

нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения

В.Л. Левшин: это свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное



Классификация (по способу возбуждения)

Источник возбуждения	Вид люминесценции
Электромагнитное излучение	Фотолюминесценция
Поток электронов	Катодолюминесценция
Поток ионов	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболюминесценция
Энергия химических реакций	Хемилюминесценция

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

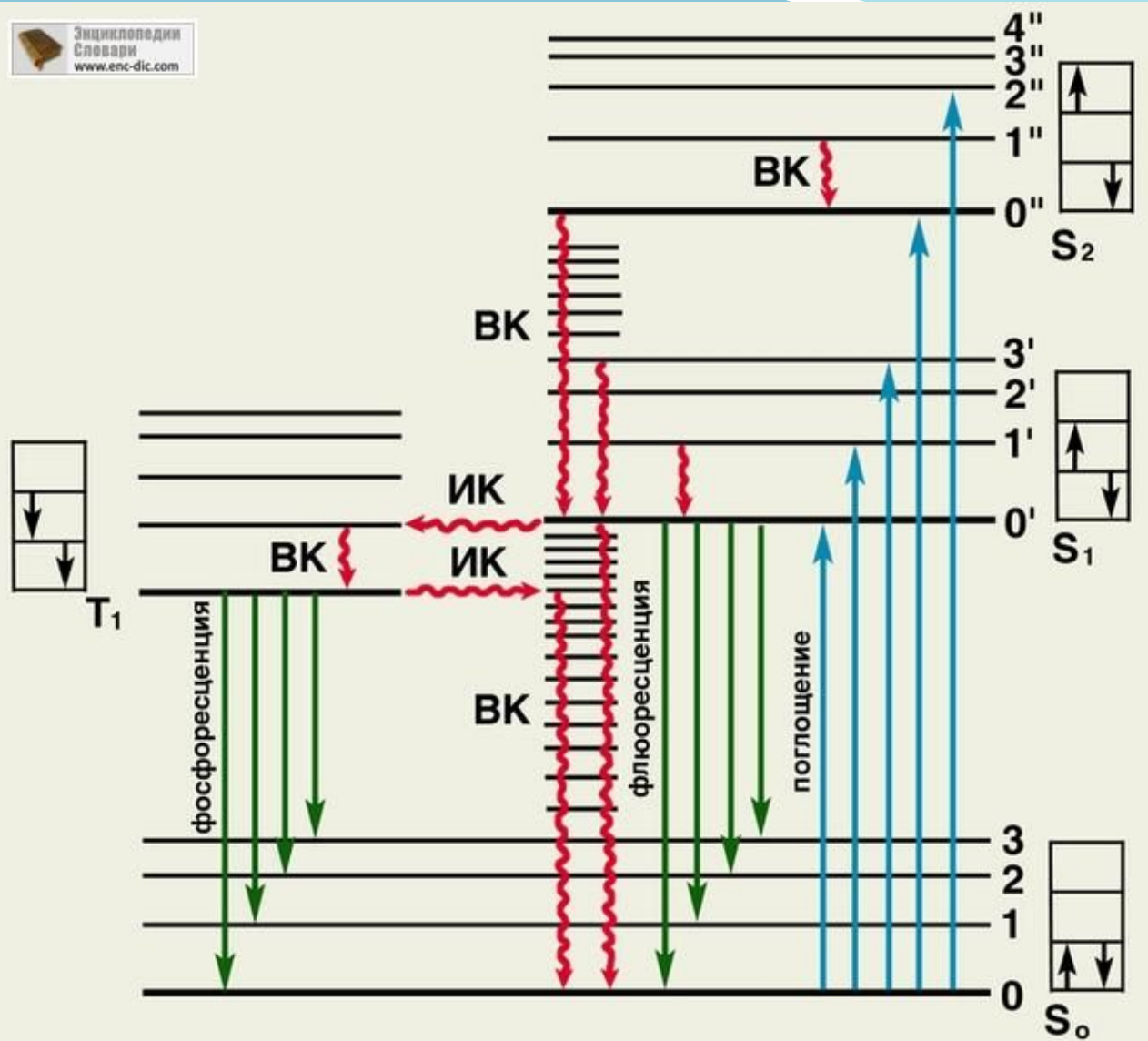
- **Флуоресценция** - $10^{-11} - 10^{-6}$ с

от названия минерала флюорит и суффикса *-escent* (лат.), означающего слабое действие

Джордж Стокс 1852 год – флуоресценция хинина

- **фосфоресценция** - $10^{-3} - 10$ с



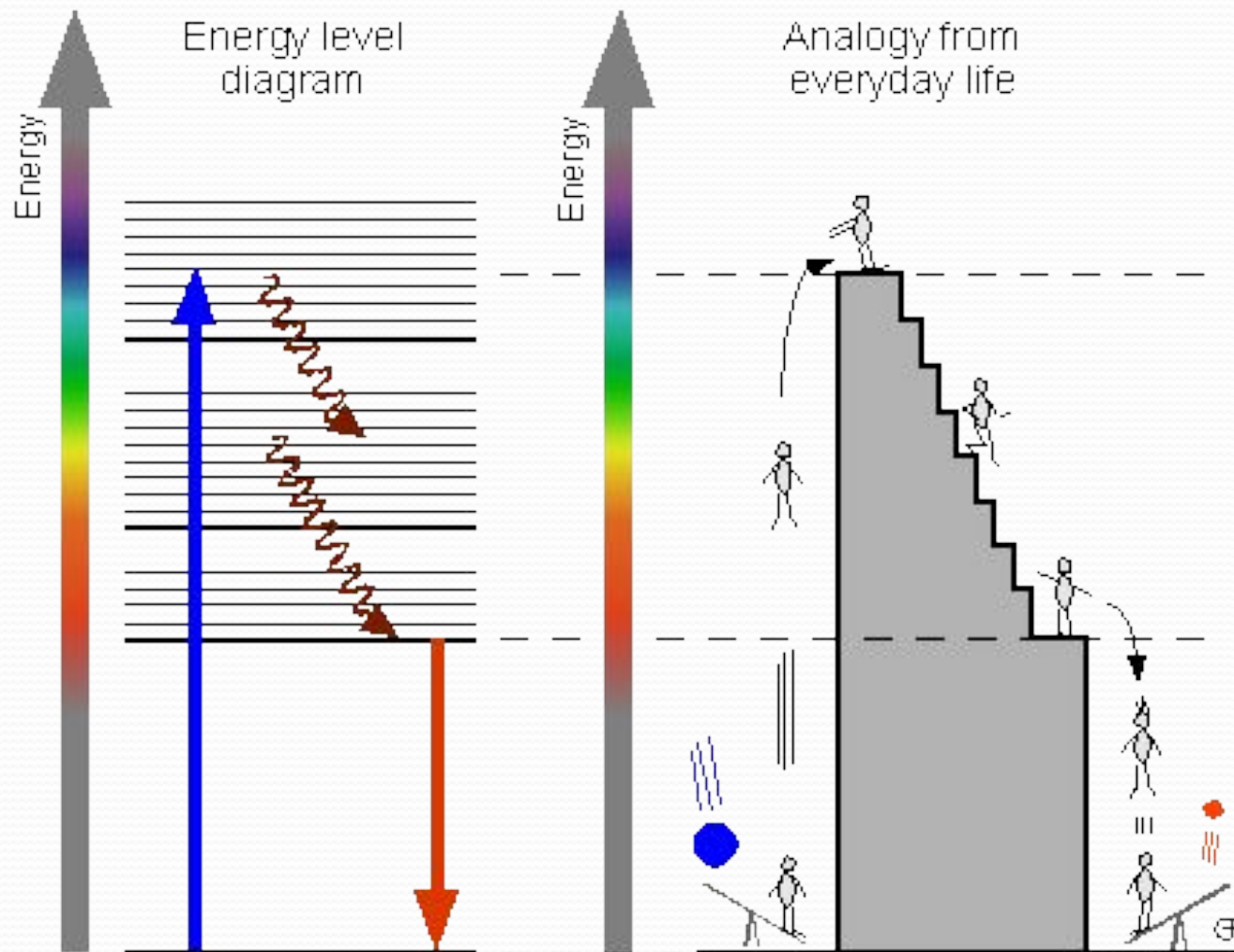


Фл - излучательный переход возбужденного состояния с самого нижнего синглетного колебательного уровня S_1 в основное состояние S_0 (разрешенный по спину излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности)

Фосфоресценция - запрещенный по спину излучательный переход между двумя состояниями разной мультиплетности. Например $T_1 \rightarrow S_0$

Absorption, Nonradiative Relaxation and Luminescence

Making **heat** and **1x red** out of **1x blue**



Основные характеристики

- Спектр возбуждения – зависимость интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего света
- Спектры люминесценции - зависимости интенсивности люминесценции от ее длины волны

$$I = f(\lambda)$$

Основные характеристики

- *Квантовый выход люминесценции* – отношение числа излученных квантов к числу поглощенных:

$$\varphi_{fl} = \frac{I_{fl}}{I_{abc}}$$

- *Основание количественного анализа*

$$I_{fl} = 2,3I_0 \varepsilon l c \varphi_{fl}$$

$$I_{fl} = kc$$

Основные закономерности молекулярной люминесценции

● *Правило Каша*

Форма спектра люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света

● *Закон Стокса – Ломмеля*

Спектр люминесценции в целом и его максимум всегда сдвинуты в область больших длин волн по сравнению со спектром поглощения и его максимумом

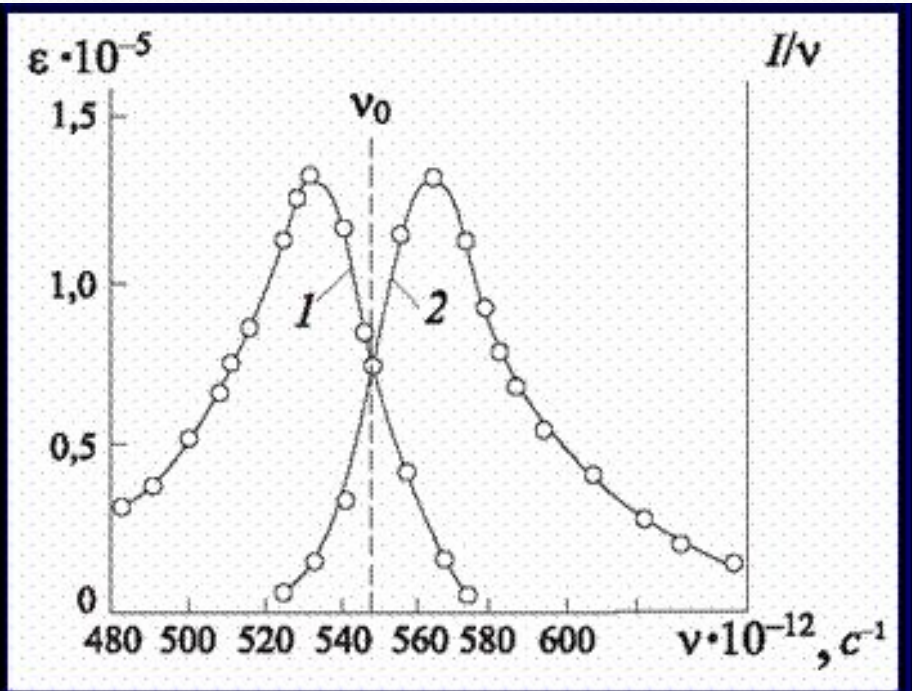
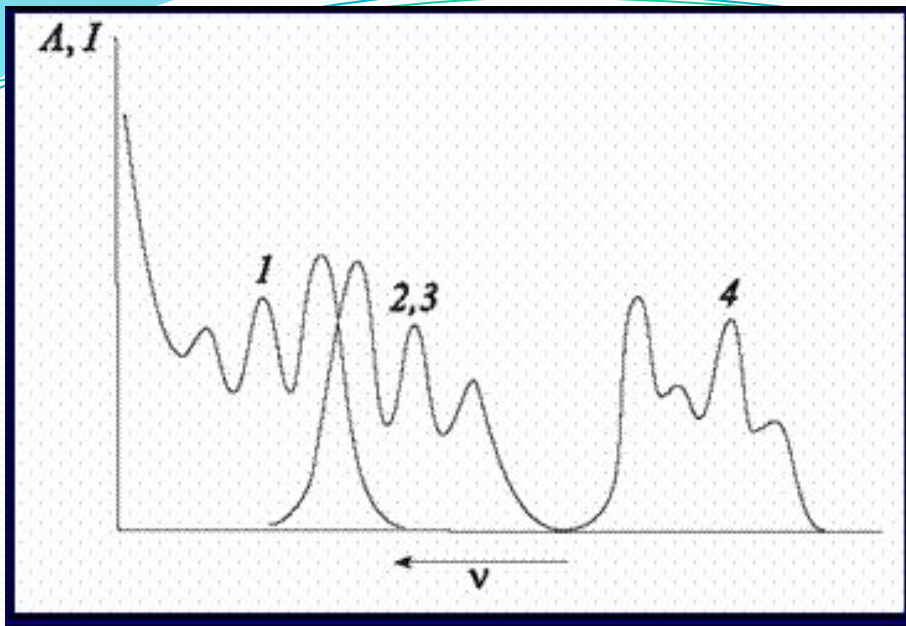
Основные закономерности молекулярной люминесценции

- *Правило Левшина (правило зеркальной симметрии)*

Спектры поглощения и флуоресценции, изображенные в функции частот, зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров

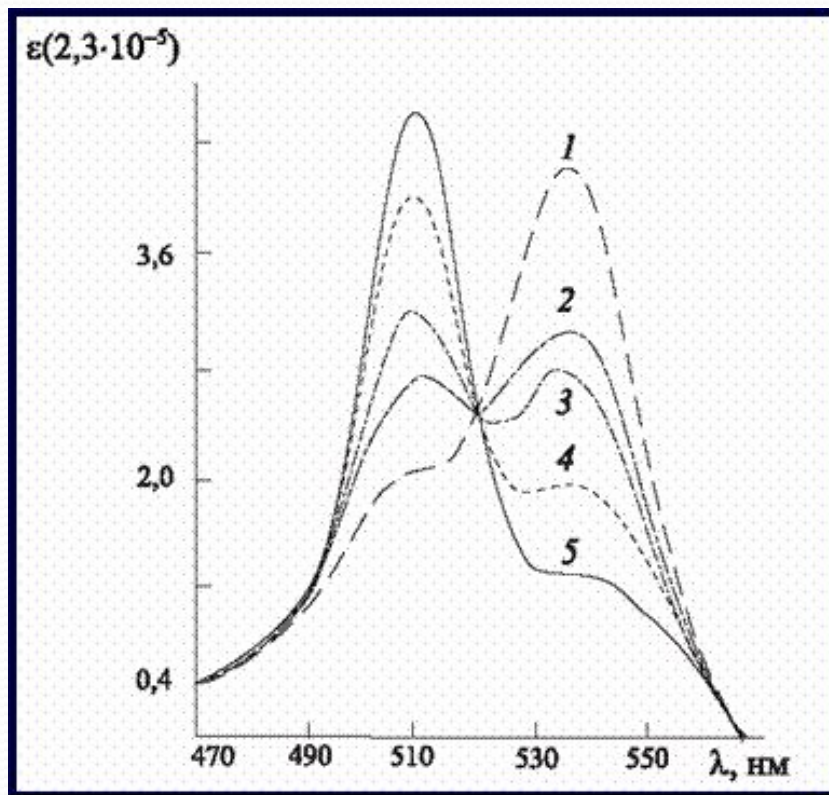
- *Закон Вавилова*

По мере увеличения длины волны возбуждения энергетический выход флуоресценции возрастает, сохраняет постоянную величину и затем уменьшается



Тушение люминесценции

- Концентрационное – образование нелюминесцирующих агрегатов



Родамин 6Ж

Тушение люминесценции

- *Температурное.* В области комнатных температур выход флуоресценции обычно уменьшается на несколько процентов с повышением температуры на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$

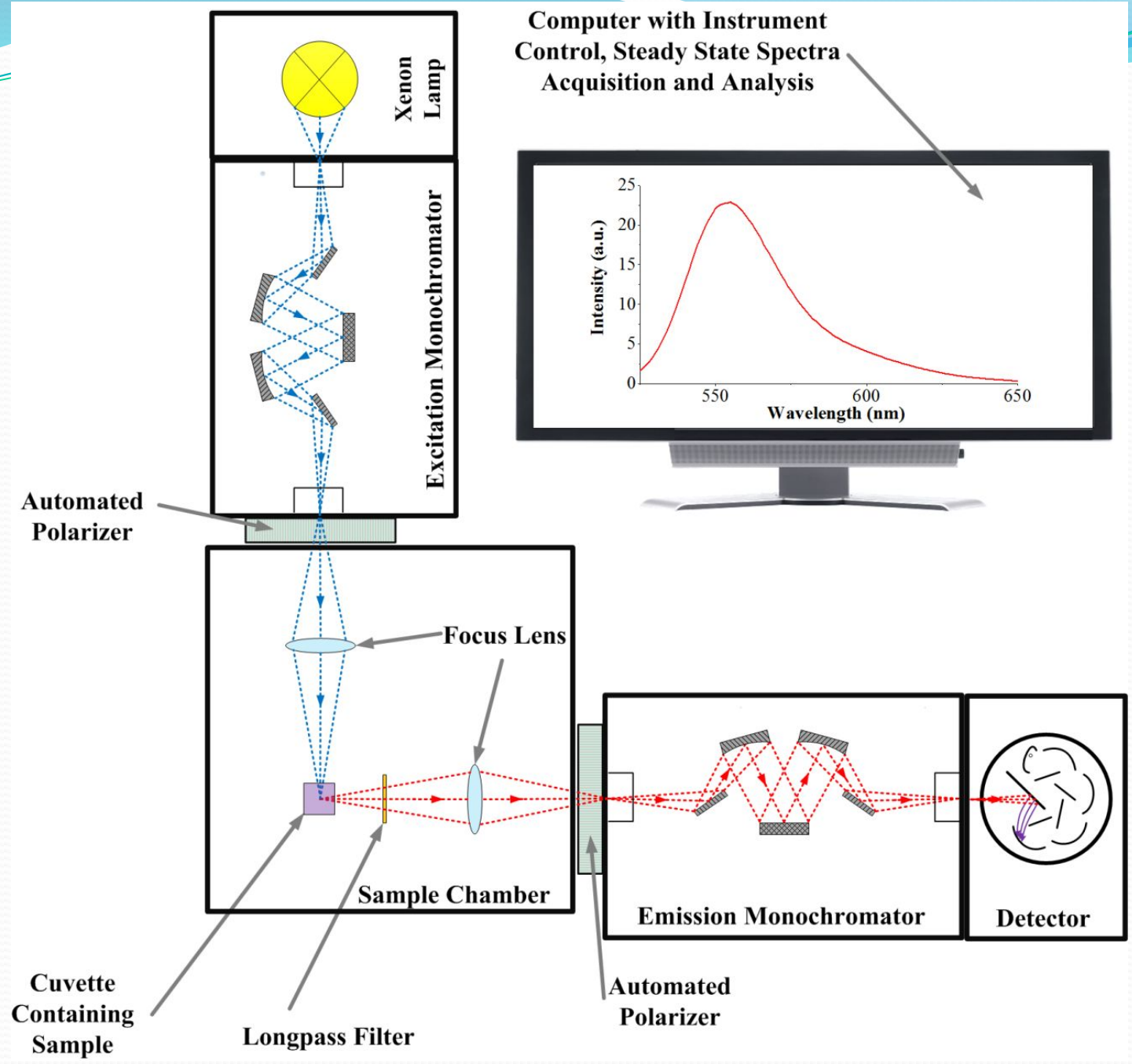
Безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре

Тушение люминесценции

- *Тушение посторонними веществами* (молекулы растворителя, тяжелые ионы: Γ , Br^- , Cs^+ , Cu^+)

Статическое тушение – примесное вещество образует с невозбужденным люминофором нелюминесцирующие продукты

Динамическое тушение – примесное вещество образует с возбужденным люминофором нелюминесцирующие продукты



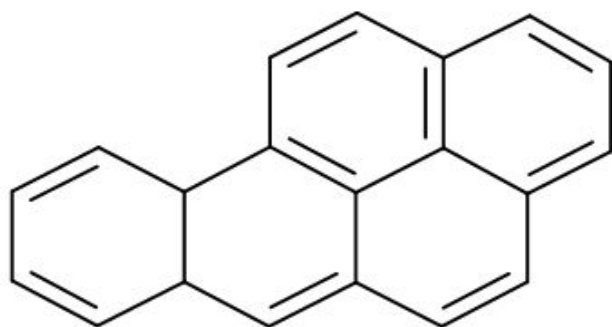
Практическое применение

Собственная люминесценция:

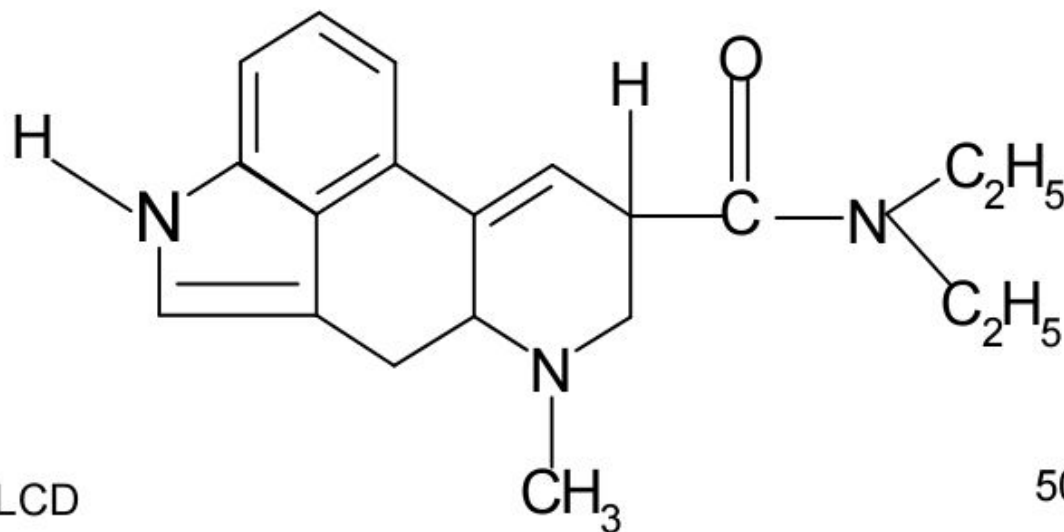
- комплексные галогениды тяжелых металлов,
- органические соединения

- Флуоресценция комплексных соединений ионов металлов с органическими реагентами
- Фосфориметрические определения
- Хемилюминесцентный анализ

Флуориметрическое определение органических веществ



3,4-бенз(а)пирен



LCD

50 мкг

Эффект Шпольского

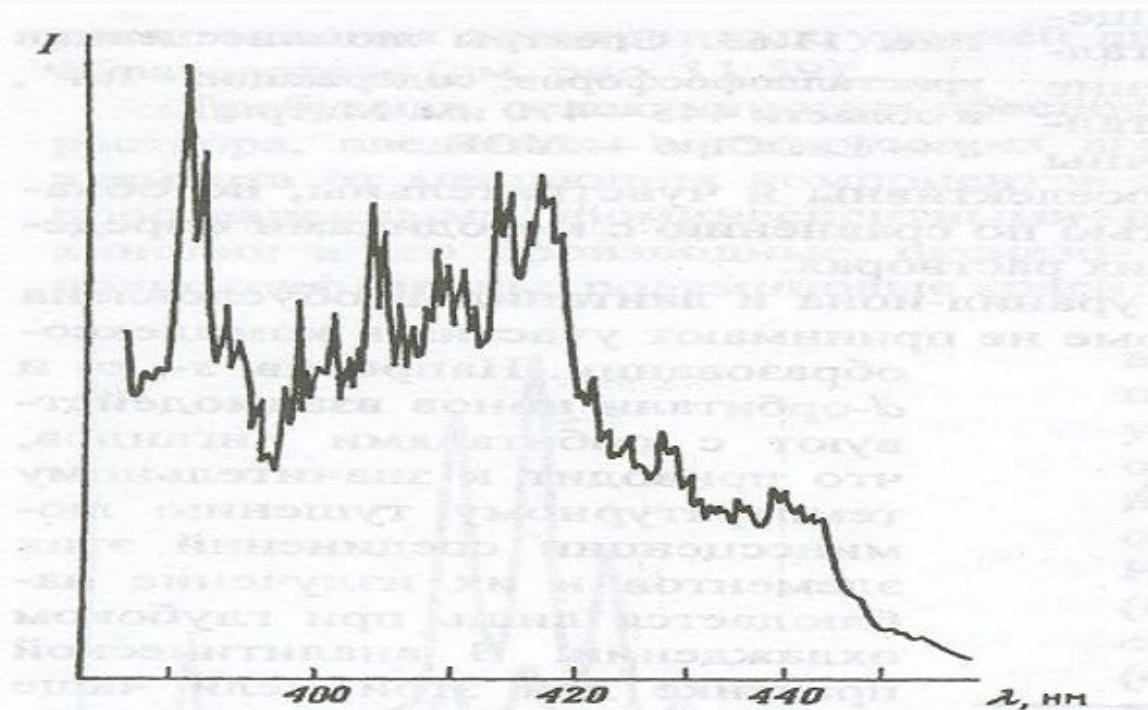


Рис. 11.65. Спектр флуоресценции 10^{-4} М раствора пирена в *n*-гексане, содержащем 10 % об. циклогексана, при 77 К. Возбуждение при 313 нм. Вторичный монохроматор со стеклянной призмой: полуширина пропускания 0,17 нм при 400 нм

Хемилюминесценция

Люминол

- $A + B \rightarrow P^* + C$
- $P^* \rightarrow P + h\nu_{cl}$
- $I_{cl} = \varphi_{ex} \cdot \varphi_{fl} \cdot v$ (v – скорость реакции);

