

# 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

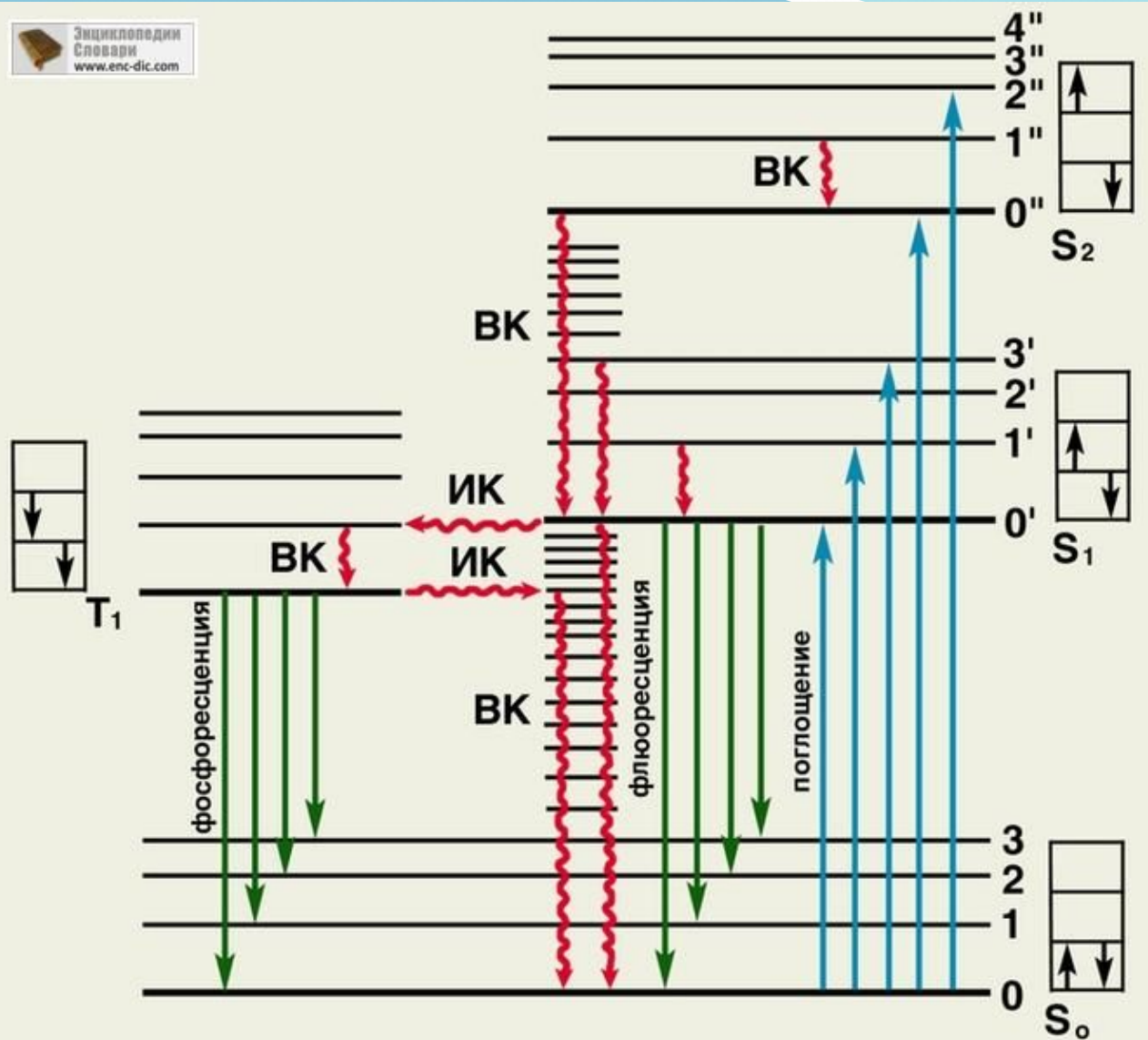
- **Флуоресценция** -  
 $10^{-11}$ – $10^{-6}$  с

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

**Джордж Стокс** 1852  
год – флуоресценция  
хинина

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



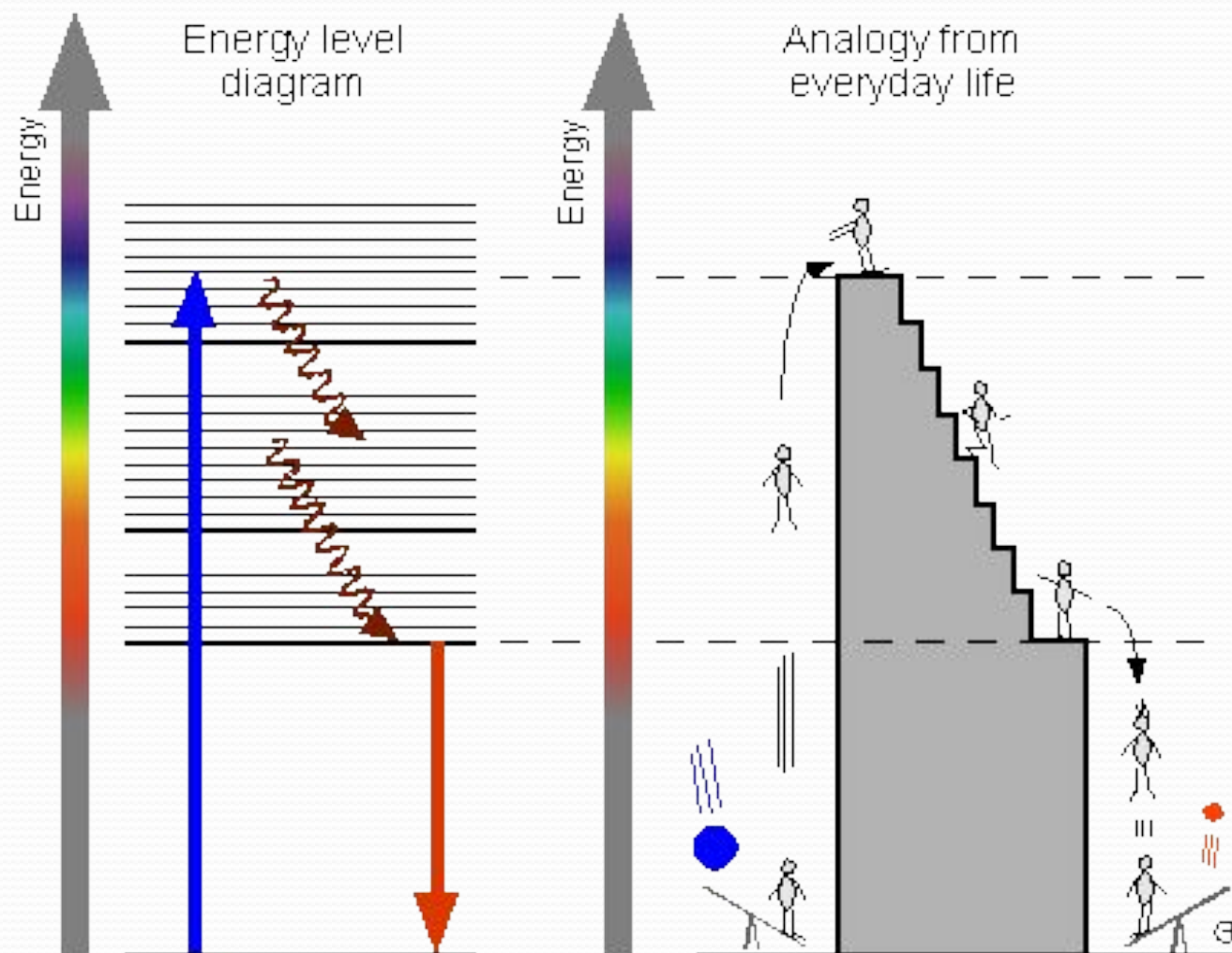


Фл - излучательный переход возбужденного состояния с самого нижнего синглетного колебательного уровня  $S_1$  в основное состояние  $S_0$  (разрешенный по спину излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности)

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

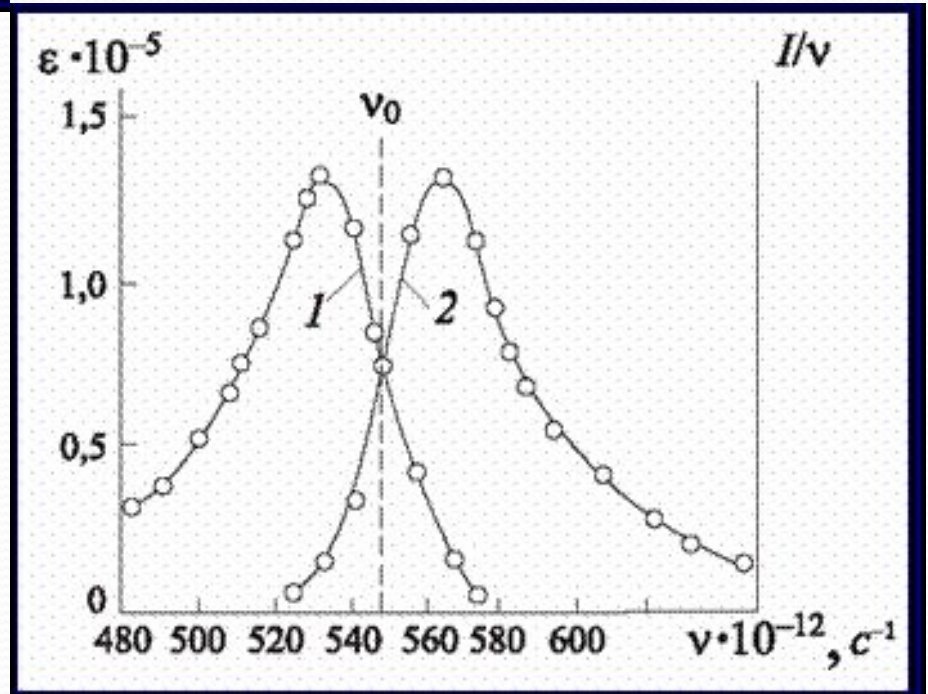
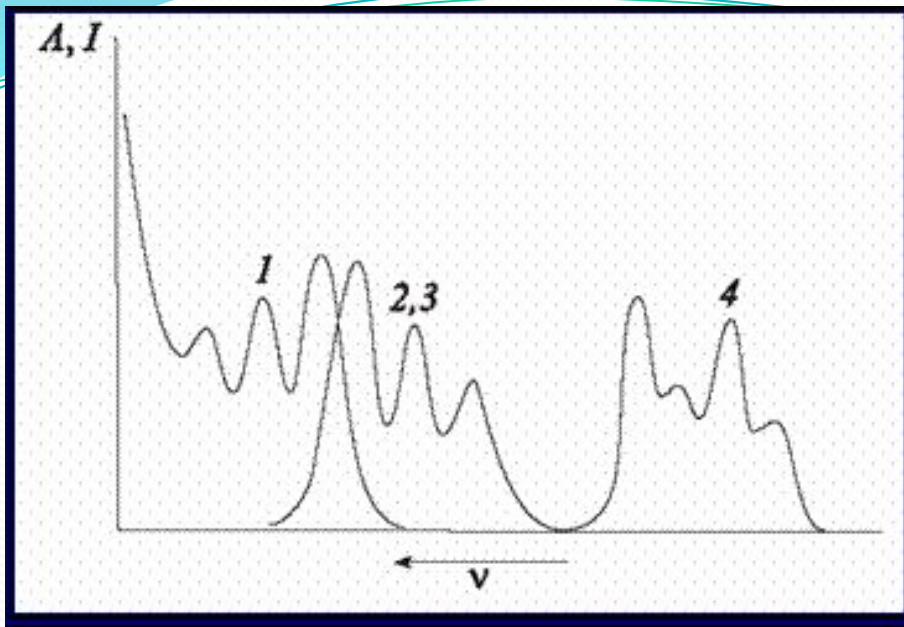
# Основные закономерности молекулярной люминесценции

- *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

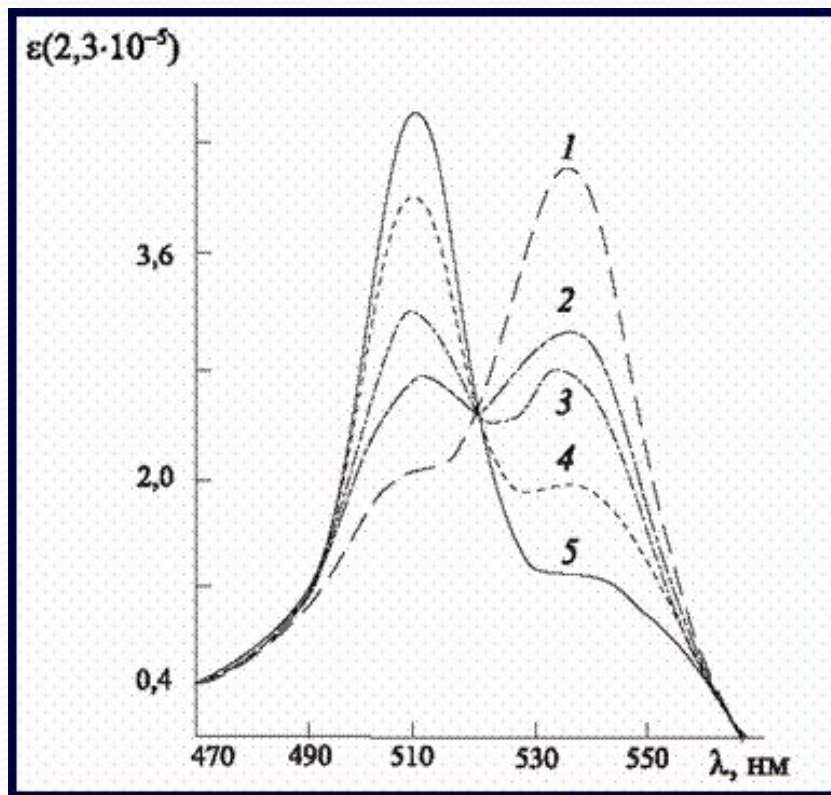
- *Закон Вавилова*

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 °C

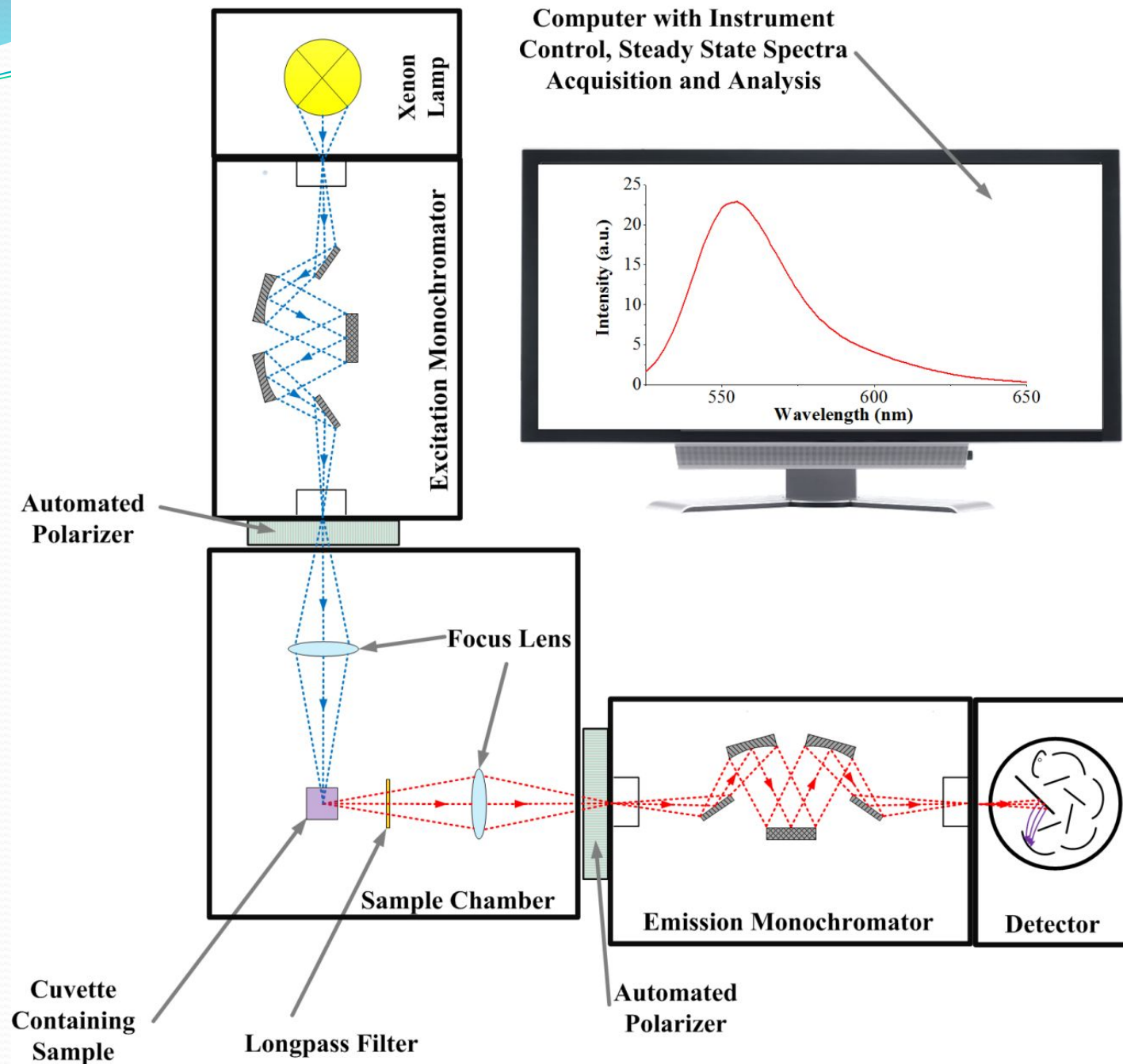
Безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре

# Тушение люминесценции

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

Статическое тушение – примесное вещество образует с невозбужденным люминофором нелюминесцирующие продукты

Динамическое тушение – примесное вещество образует с возбужденным люминофором нелюминесцирующие продукты

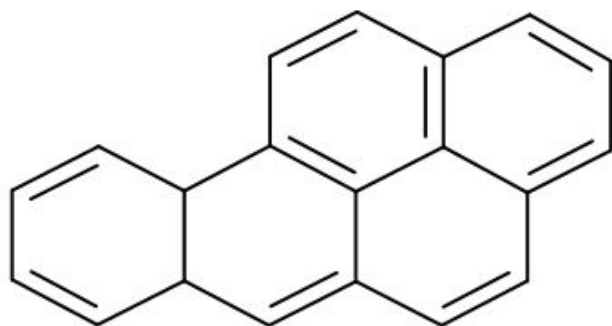


# Практическое применение

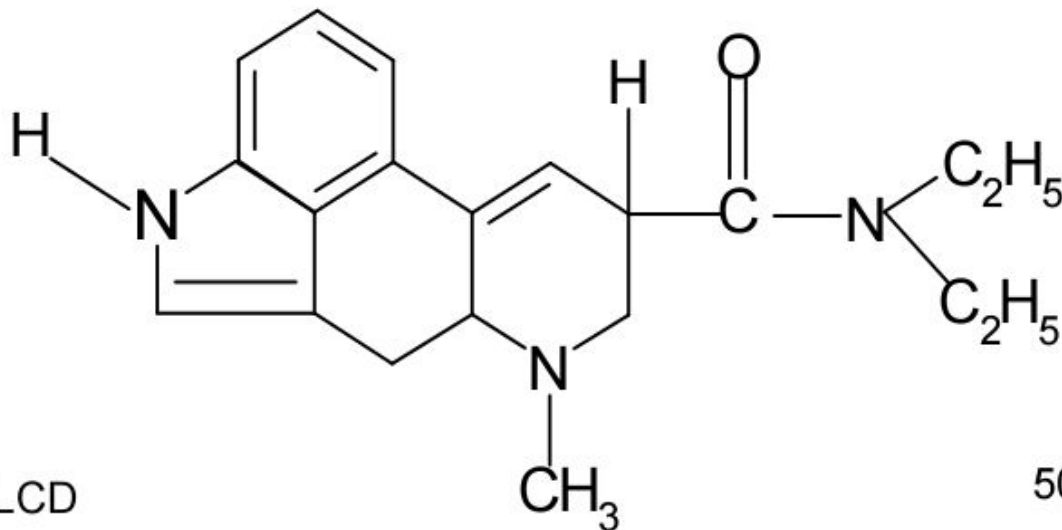
Собственная люминесценция:

- 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

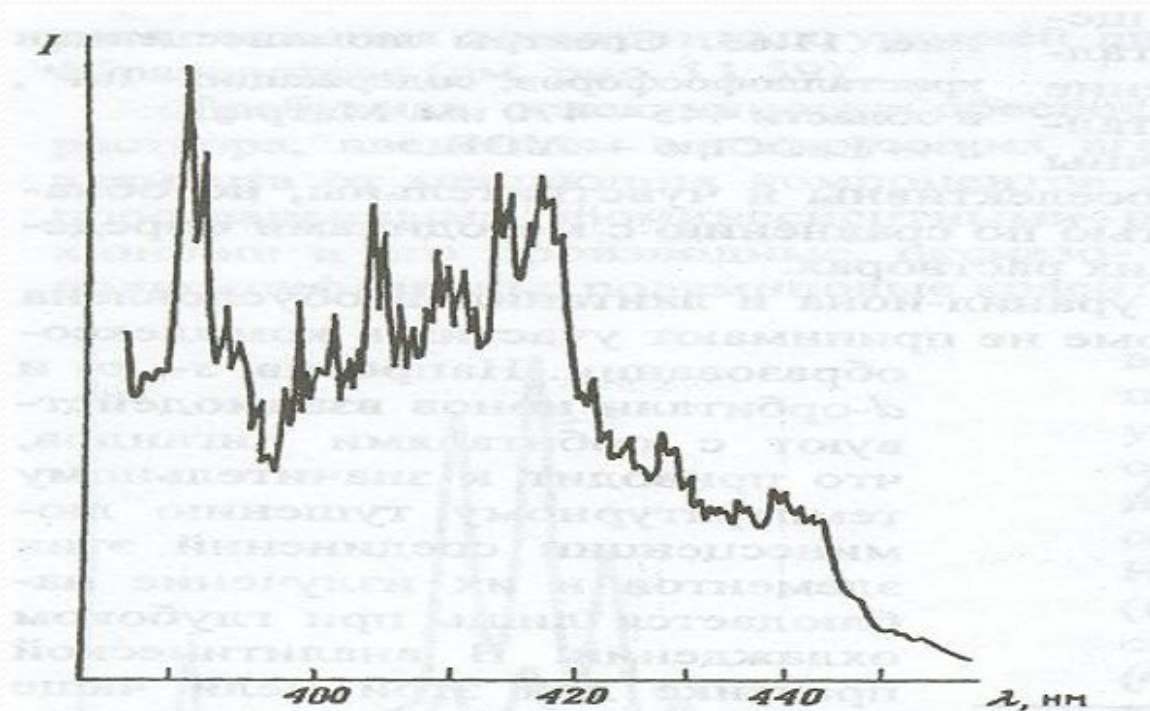


Рис. 11.65. Спектр флуоресценции  $10^{-4}$  М раствора пирена в *n*-гексане, содержащем 10 % об. циклогексана, при 77 К. Возбуждение при 313 нм. Вторичный монохроматор со стеклянной призмой: полуширина пропускания 0,17 нм при 400 нм

# 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);

