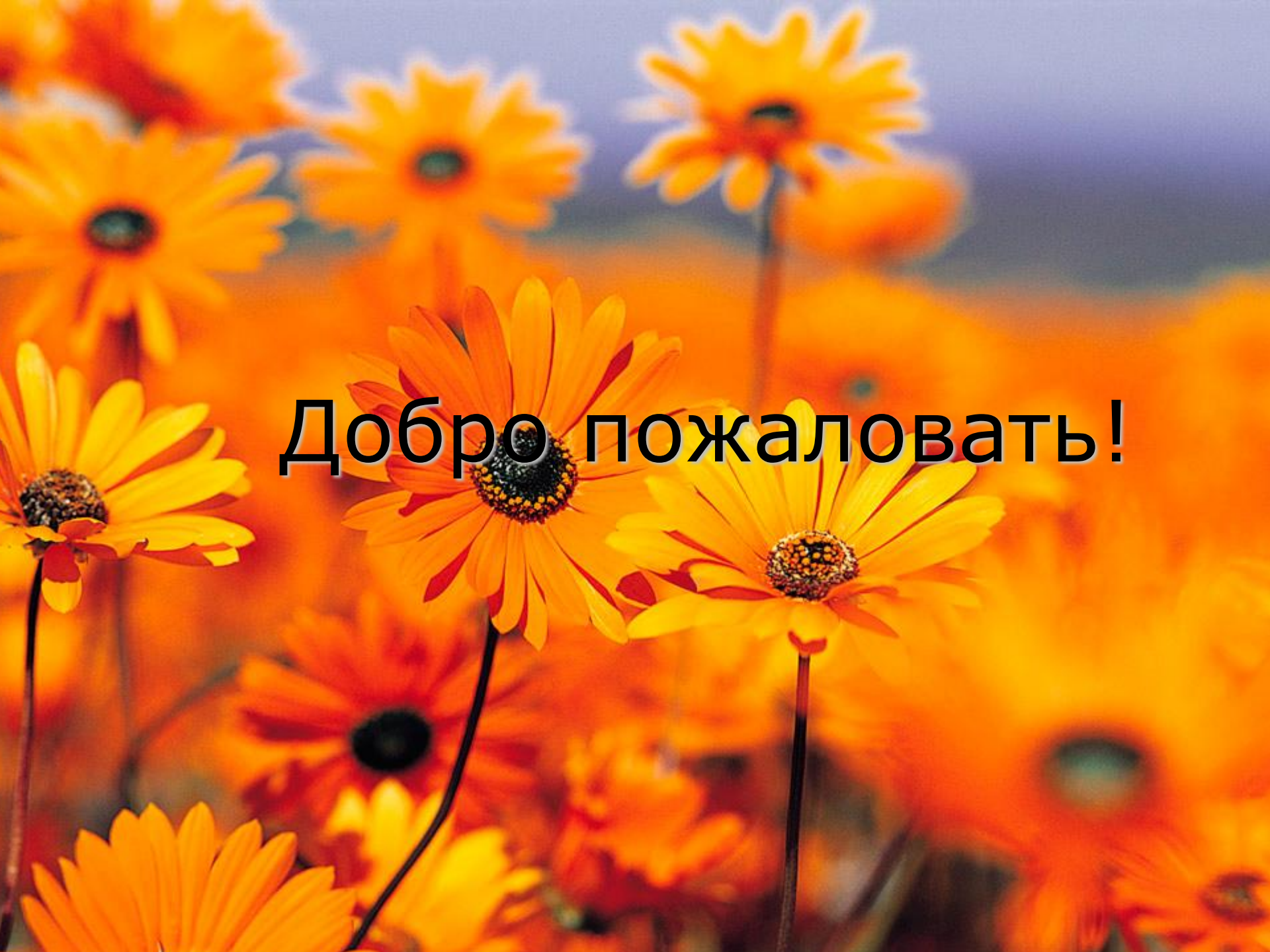




Добро пожаловать!

Тема 12 Основные характеристики молекулярной люминесценции

- 1. Определение и классификация люминесценции**
- 2. Схема Яблонского**
- 3. Закон Стокса-Ломмеля**
- 4. Закон зеркальной симметрии**



1 Определение и классификация люминесценции

Определение Вавилова:

люминесценция – это свечение, избыточное над тепловым (при заданной температуре и длине волны) и характеризующееся длительностью, превышающей период световых колебаний

Классификация люминесценции:

1) по продолжительности свечения τ :

флуоресценция

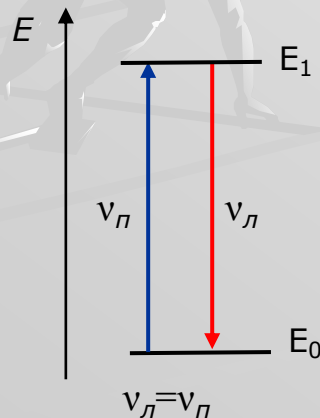
$$\tau < 10^{-5} \text{ с}$$

фосфоресценция

$$\tau > 10^{-5} \text{ с}$$

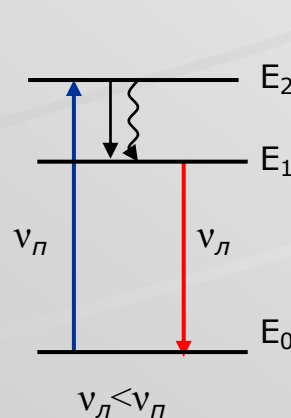
2) по механизму возникновения люминесценции:

а) Резонансная



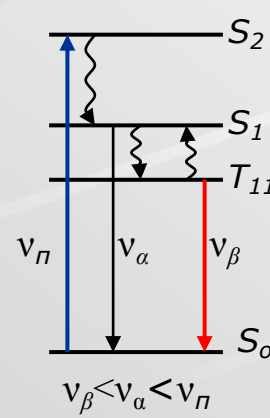
а)

б) Спонтанная



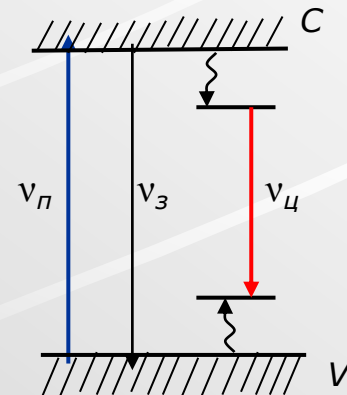
б)

в) Метастабильная



в)

г) Рекомбинационная



г)

Закон затухания



3) по способу возбуждения:

Фотолюминесценция,
Ионолюминесценция,
Катодолюминесценция,
Электродлюминесценция,
Радиолюминесценция,
Биолюминесценция,
Хемилюминесценция,
Триболлюминесценция
и другие

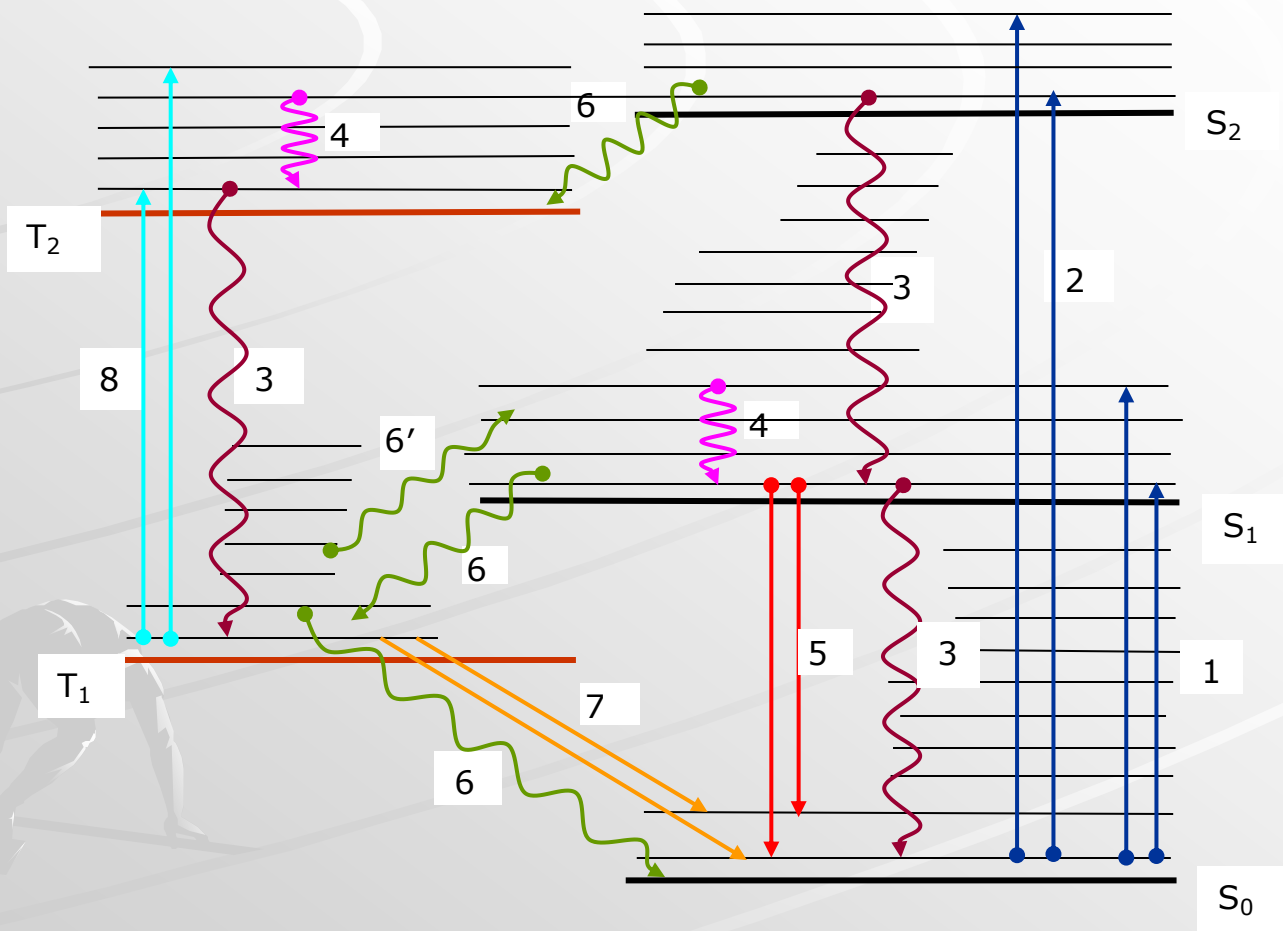
При экспериментальных исследованиях спектров фотолюминесценции различают

Спектр поглощения - зависимость величины, характеризующей поглощательную способность вещества (коэффициента поглощения k , оптической плотности D , коэффициента эстинкции ε) от длины волны λ (частоты ν , энергии кванта E) **падающего** излучения.

Спектр люминесценции - функция распределения излучаемой веществом энергии (интенсивности излучения, мощности) по длинам волн λ (частотам ν , энергиям квантов E) **люминесценцентного** излучения

Спектр возбуждения - функция распределения излучаемой в виде люминесценции энергии (интенсивности, мощности) по по длинам волн λ (частотам ν , энергиям квантов E) **возбуждающего** люминесценцию излучения

2. Схема Яблонского



1, 2 – синглетное поглощение; 3 – внутренняя конверсия; 4 – колебательная релаксация; 5 – флуоресценция; 6, 6' – интеркомбинационная конверсия; 7 – фосфоресценция; 8 – триплетное поглощение; механизм 1, 4, 5 обуславливает быструю флуоресценцию; механизм 1, 4, 6, 6', 5 обуславливает замедленную флуоресценцию.

Механизмы возникновения молекулярной фотолюминесценции (схема Яблонского)

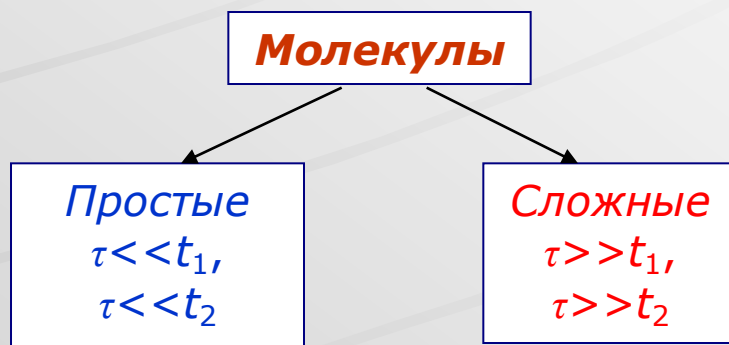
При оценке степени сложности спектров многоатомных молекул используют **временные** характеристики различных релаксационных внутри- и межмолекулярных процессов

t_1 – время колебательной релаксации,

t_2 – время межмолекулярной релаксации,

τ – длительности возбужденного электронного состояния

Непорент (1951г.)

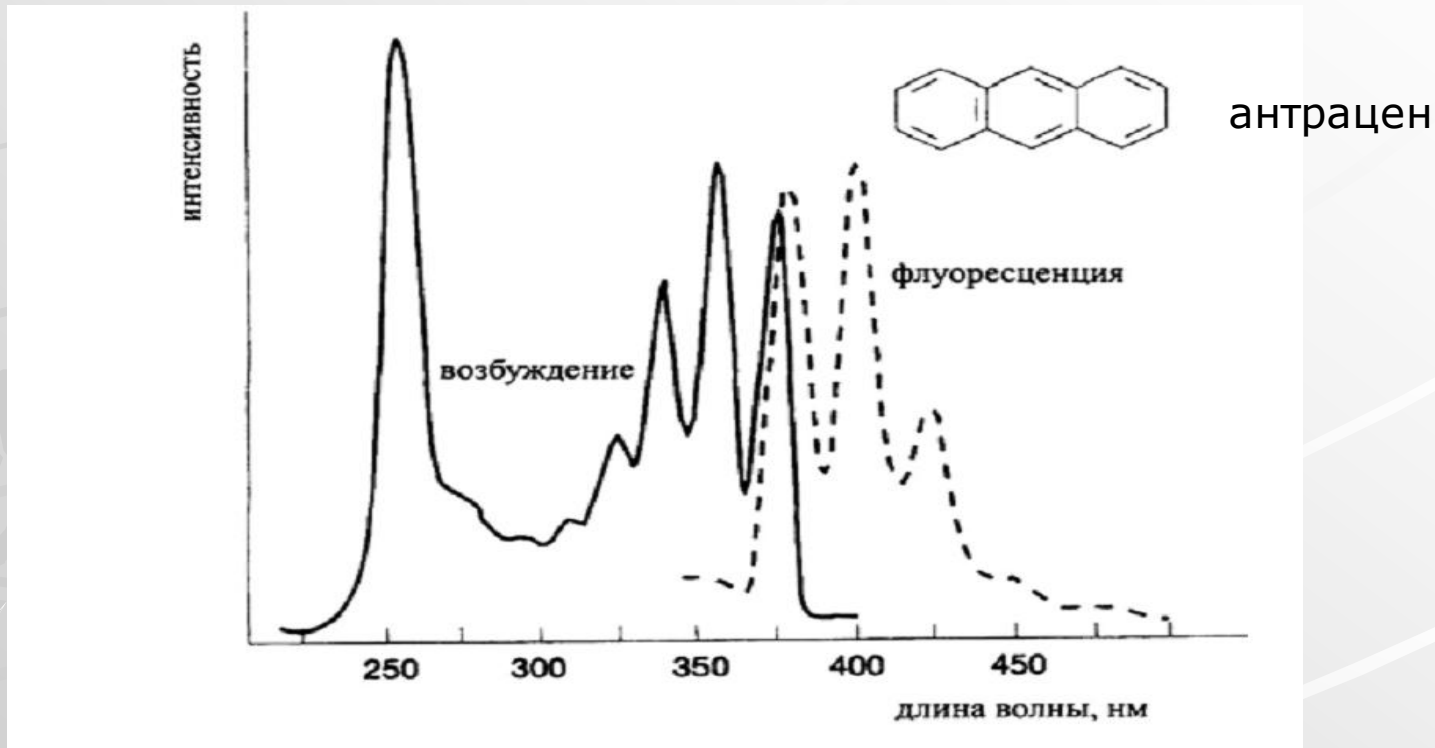


Спектральное распределение интенсивности люминесценции **сложных молекул** не зависит от частоты возбуждающего излучения

3. Закон (правило) Стокса-Ломмеля

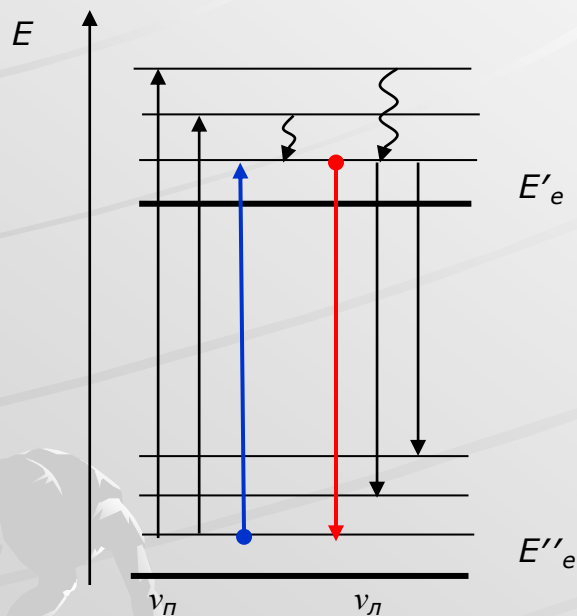
Эмпирическое правило Стокса (1852 г)

Частоты спектра флуоресценции меньше или равны частотам спектра поглощения

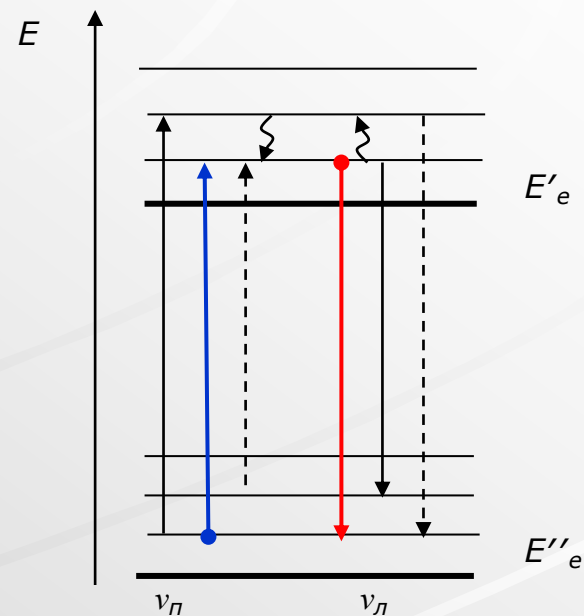


Правило Стокса-Ломмеля:
частота максимума спектра флуоресценции $\nu_{\text{флт}}$ всегда
меньше частоты максимума спектра поглощения $\nu_{\text{пт}}$ ($\nu_{\text{флт}} < \nu_{\text{пт}}$)

Схематическая иллюстрация правила Стокса (а) и правила Стокса-Ломмеля (б)



а)



б)

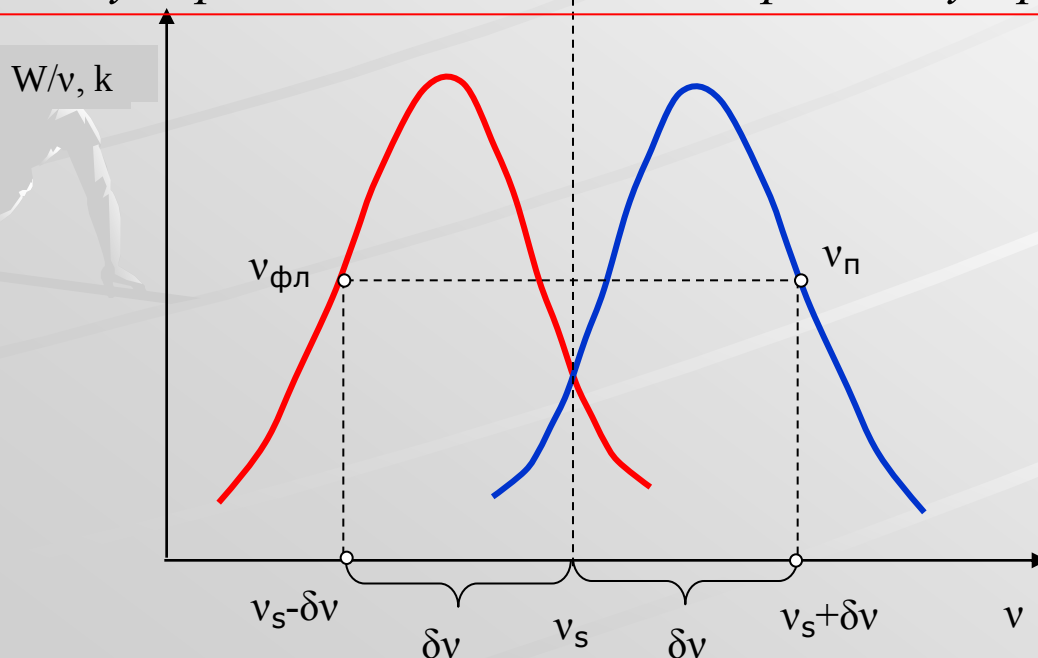
Нарушения правила Стокса-Ломмеля практически не наблюдаются

4. Закон (правило) зеркальной симметрии

Длиноволновые полосы поглощения и полосы флуоресценции многих сложных молекул в растворах обладают зеркальным подобием.

Правило зеркальной симметрии сформулировано Левшиным В.Л. (1931 г.):

Если спектры изобразить в координатах $k\epsilon$ для поглощения и $\frac{W(v)}{v}$ (квантовая интенсивность) для люминесценции и нормировать их по максимумам, то они оказываются зеркально симметричными относительно прямой, проходящей через точку пересечения обеих полос перпендикулярно оси частот



A close-up photograph of a plant with delicate, pink, five-petaled flowers and finely divided, green, fern-like foliage. The background is a soft-focus green, suggesting a dense garden or field. The text "Желаю успехов!" is overlaid in the center in a bright pink, outlined font.

Желаю успехов!