

РАЗДЕЛ 1

ЛЕКЦИЯ № 1. ОСНОВЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....	2
1. ЧТО ТАКОЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ?.....	2
2. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА	4
2.1. Типы электронных переходов	4
2.2. Вероятность переходов. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Сила осцилляторов.....	7
2.3. Правила отбора при электронных переходах	9
2.4. Принцип Франка-Кондона	11
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:.....	13
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ:	13
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:	13

Лекция № 1. Основы люминесценции.

В данной лекции дается определение люминесценции, классификация различных видов люминесценции, рассмотрены физические процессы, возникающие при взаимодействии света с веществом (раздел 1); описаны природа электронных переходов, основные законы поглощения (раздел 2) и испускания света (раздел 3).

1. Что такое люминесценция?

Люминесценция – это излучение атомами, молекулами, ионами и другими более сложными образованиями в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях электромагнитного спектра, возникающее при переходе этих частиц из возбужденного состояния в основное. Слово “люминесценция” происходит от латинского “*lumen*” (“свет”) и было впервые введено как “*luminescentz*” физиком и историком науки Эйльхардтом Вьедеманом (Eilhardt Wiedemann) в 1888 году для описания “*всех тех явлений, которые обусловлены не только повышением температуры*”. Люминесценция – это “холодный свет”, тогда как белое каление – это “горячий свет”. В табл. 1-1 перечислены основные типы люминесценции в зависимости от способа возбуждения.

Таблица 1-1.

Типы люминесценции	
<i>Явление</i>	<i>Способ возбуждения</i>
Фотолюминесценция	Поглощение света (фотоны)
Радиолюминесценция	Ионизирующее излучение (рентгеновские лучи, α , β , γ)
Катодолюминесценция	Катодные лучи (электронный пучок)
Электролюминесценция	Электрическое поле
Термолюминесценция	Нагрев после предварительной передачи энергии (например, радиоактивное излучение)
Хемилюминесценция	Химический процесс (например, окисление)
Биолюминесценция	Биохимический процесс
Триболлюминесценция	Трение и электростатические силы
Сонолюминесценция	Ультразвук

Люминесценцию могут проявлять соединения различных классов, например:

- органические соединения: ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, перилен и др.), флуоресцеин, родамины, кумарины, оксазины, полиены, дифенилполиены, аминокислоты (триптофан, тирозин, фенилаланин) и др.;

- неорганические соединения: соли уранила (UO_2^{+}), неорганические соединения, содержащие ионы лантанидов (например, Eu^{3+} , Tb^{3+}), стекла с добавками различных металлов (например, ионами Nd , Mn , Ce , Sn , Cu , Ag), а также ZnS , CdS , ZnSe , CdSe , GaS , GaP , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$ (рубин) и др.;
- координационные соединения: комплексы рутения, родия, платины, цинка, лантанидов и др.

При взаимодействии света с веществом основными физическими процессами являются рассеяние и поглощение (рис. 1-1).



Рис. 1-1. Физические процессы, возникающие при взаимодействии света с веществом.

Первоначально при поглощении света молекулы вещества переходят в возбужденное состояние, после чего получают развитие разнообразные процессы дезактивации (рис. 1-2).



Рис. 1-2. Возможные фотофизические процессы дезактивации молекулы.

К излучательным процессам относятся флуоресценция, фосфоресценция и замедленная флуоресценция. Основными безызлучательными процессами являются внутренняя и интеркомбинационная конверсии. Взаимодействия молекулы в возбужденном состоянии с другими частицами может также приводить к дезактивации вследствие переноса протона, электрона, энергии, образования эксимеров и эксиплексов (см. пункт 3.4.2.). Все безызлучательные процессы могут конкурировать с излучательными только в том случае,

если их длительность сравнима со средним временем пребывания молекулы в возбужденном состоянии.

2. Поглощение света

2.1. Типы электронных переходов

Электронный переход – это переход электронов с орбиталей молекулы, находящейся в основном состоянии, на свободные орбитали при поглощении света. При этом молекула переходит в возбужденное состояние. Например, в молекуле этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) два атома углерода соединены одной σ и одной π связью. Поглощение фотона соответствующей энергии может привести к переходу одного из π -электронов на разрыхляющие орбитали, обозначаемые π^* . Такой переход называется $\pi \rightarrow \pi^*$ (рис. 1-3).

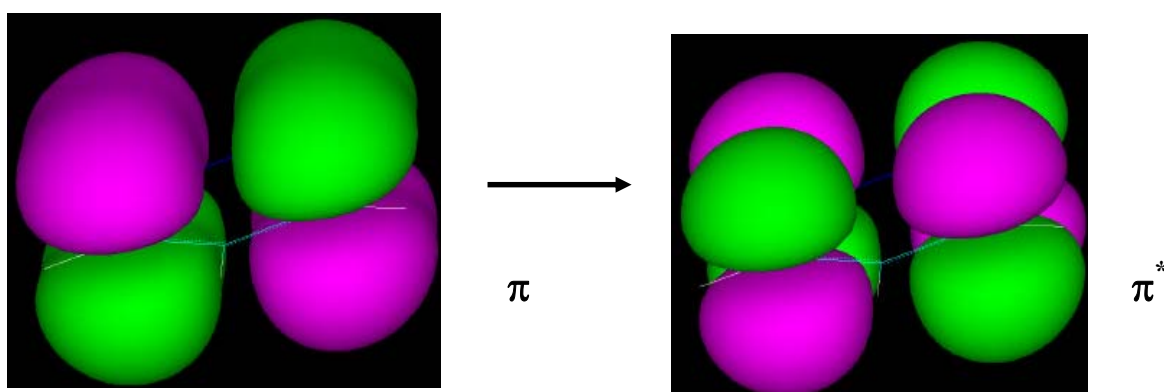


Рис. 1-3. Электронный переход между π и π^* орбиталями.

Молекула также может иметь свободные электроны, локализованные на гетероатомах, например, кислорода и азота. Соответствующие им молекулярные орбитали обозначаются буквой n . Переход этих электронов на разрыхляющую орбиталь возможен и обозначается как $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 1-4).

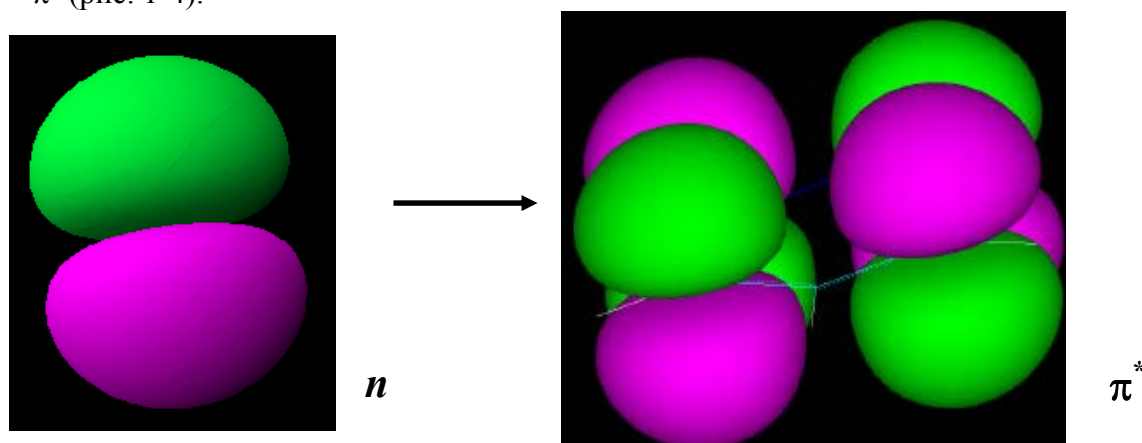


Рис. 1-4. Электронный переход между n и π^* орбиталями.

Энергии таких электронных переходов увеличиваются в следующем ряду:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

На рис. 1-5 показаны все возможные электронные переходы на примере молекулы формальдегида.

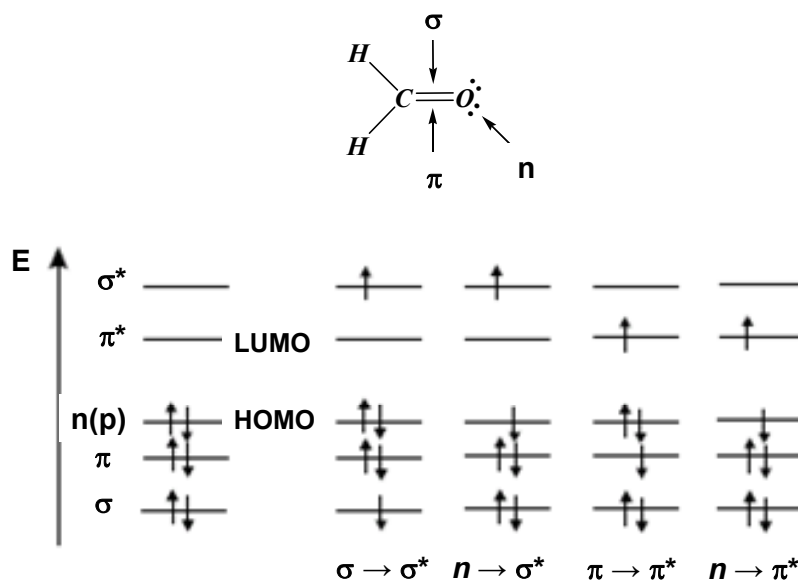


Рис. 1-5. Молекулярные орбитали формальдегида и возможные электронные переходы.

В спектроскопии поглощения и флуоресценции обсуждаются два основных типа орбиталей: высшая занятая молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital, HOMO) и низшая свободная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Обе эти орбитали относятся к основному состоянию молекулы. Например, для формальдегида (рис. 1-5) HOMO – это *n* орбиталь, а LUMO – это π^* орбиталь.

Когда один из двух электронов с противоположными спинами (принадлежащими молекулярным орбиталям молекулы, находящейся в основном состоянии) переходит на молекулярные орбитали с более высокими энергиями, то его спин не изменяется (см. раздел 2.2.), поэтому общее спиновое квантовое число ($S = \sum s_i$, $s_i = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$) остается равным нулю. Уровни, для которых *мультиплетность* (величина, характеризующая спин атома или молекулы; $M = 2 \sum_{n=1}^N S_n + 1$; где N – число электронов в молекуле или атоме, S – спиновое число каждого электрона) основного и возбужденного состояний равна 1, называются *синглетными уровнями* (обычно обозначаются как S_0 для основного состояния и S_1, S_2, \dots для возбужденных состояний) (рис. 1-6). Соответствующий переход называется *синглет-синглетным*. Позднее будет показано, что молекула из возбужденного синглетного состояния может переходить в такое состояние, при котором электрон меняет спин, тогда два электрона имеют параллельные спины, поэтому общее спиновое квантовое число равно 1, тогда как мультиплетность равна 3 (рис. 1-6). Это состояние называется *триплетным*, поскольку соответствует трем состояниям, равным по энергии. В соответствии с правилом

Хунда триплетное состояние имеет более низкую энергию, чем синглетное состояние той же молекулы.

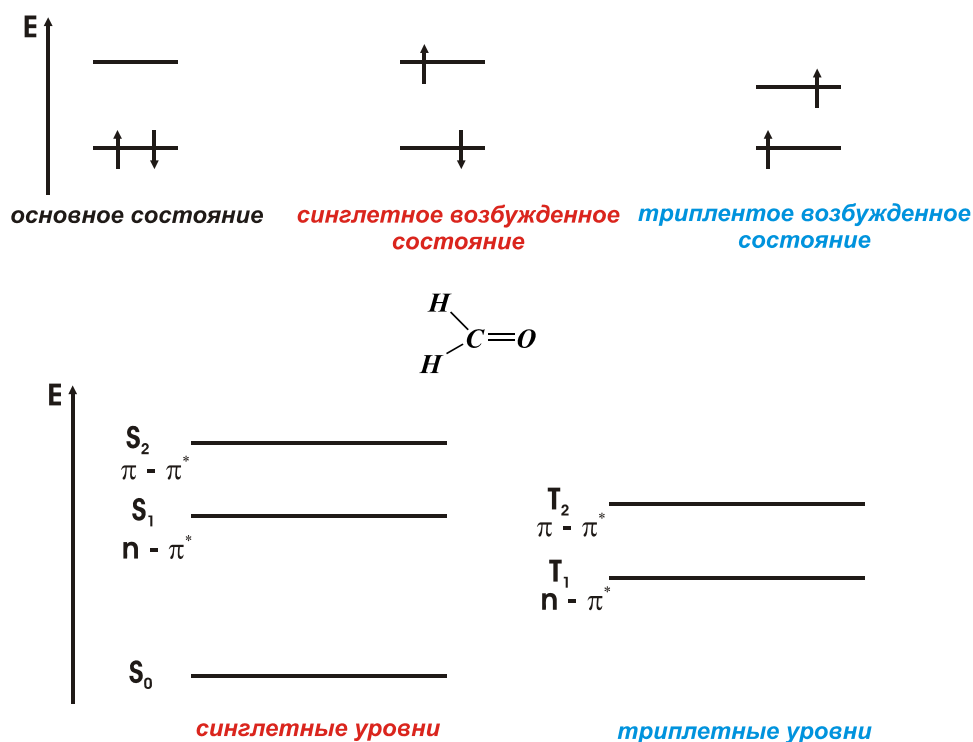


Рис. 1-6. Различие между синглетными и триплетными уровнями на примере молекулы формальдегида.

В таких молекулах как формальдегид, связывающие и разрыхляющие орбитали локализованы (как связи) между парами атомов. Такая картина локализованных орбиталей имеет место для σ орбиталей одинарных связей и для π орбиталей изолированных двойных связей, но не является правомерной в случае чередующихся одинарных и двойных углерод-углеродных связей (в сопряженных системах). В действительности, перекрывание π орбиталей обеспечивает делокализацию электронов во всей системе (эффект резонанса). Бутадиен и бензол являются простейшими случаями линейной и циклической сопряженных систем, соответственно.

Поскольку между σ и π орбиталями нет перекрывания, то π электронная система может быть рассмотрена как независимая от σ связей. Необходимо помнить, что чем выше протяженность π электронной системы, тем ниже энергия низшего $n \rightarrow \pi^*$ перехода, и, как следствие, больше длина волны соответствующей полосы поглощения. Это правило применимо к линейным сопряженным системам (полиенам) и циклическим сопряженным системам (ароматическим молекулам).

2.2. Вероятность переходов. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Сила осцилляторов

Экспериментально, эффективность поглощения света средой при длине волны λ характеризуется поглощением $A(\lambda)$ или пропусканием $T(\lambda)$. Интенсивности* падающего (I_{λ}^0) и прошедшего пучка (I_{λ}) света связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} A(\lambda) &= \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\log T(\lambda); \\ T(\lambda) &= \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0}. \end{aligned} \quad (1-1)$$

В большинстве случаев поглощение образцов подчиняется закону Бугера-Ламберта:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)lc \quad (1-2)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ – это молярный коэффициент поглощения (обычно выраженный в л·моль⁻¹·см⁻¹); c – концентрация (моль·л⁻¹) поглощающих частиц, l – длина поглощающего слоя (см).

Невыполнение линейной зависимости поглощения от концентрации в соответствии с законом Бугера-Ламберта может быть связано с образованием ассоциатов при высоких концентрациях или присутствием поглощающих частиц другого вещества.

Коэффициент поглощения $a(\lambda)$ это:

$$a(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} = \frac{1}{l} \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \quad \text{или} \quad I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 10^{-a(\lambda)l} \quad (1-3)$$

Молярный коэффициент поглощения, $\varepsilon(\lambda)$, отражает способность молекулы поглощать свет в данном растворителе. В рамках классической теории поглощение света молекулой вещества может быть описано, если представить ее как колеблющийся диполь, который позволяет ввести величину, называемую силой осциллятора (или силы колебания), которая напрямую связана с интегралом полосы поглощения следующим образом:

$$f = 2303 \frac{mc_0^2}{N_a \pi e^2 n} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{4.32 \times 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1-4)$$

где m и e – масса и заряд электрона, соответственно, c_0 – это скорость света, n – коэффициент отражения, а $\tilde{\nu}$ – волновое число (в см⁻¹), f – безразмерная величина, причем ее значения нормированы таким образом, что максимальное равно 1. Для $n \rightarrow \pi^*$ переходов значения ε составляют порядка нескольких сотен или меньше и соответствующие им значения сил осцилляторов не выше чем $\sim 10^{-3}$. Для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов значения ε и f , в принципе, гораздо выше (кроме переходов, запрещенных по симметрии): f близко к 1 для некоторых

* Термин “интенсивность” обычно используется, но это не является до конца правильным. В соответствии с правилами ИЮПАК этот термин должен быть заменен на “мощность излучения”, P_{λ} , то есть силу излучения при длине волны λ на единицу интервала длин волн.

соединений, а соответствующие значения ε – порядка 10^5 . В табл. 1-2 приведены некоторые примеры значений ε .

Таблица 1-2.

Величины молярных коэффициентов поглощения, ε , для некоторых органических соединений.*

<i>Вещество</i>	<i>ε/l, моль⁻¹·см⁻¹</i>	<i>Вещество</i>	<i>ε/l, моль⁻¹·см⁻¹</i>
бензол	≈200	акридин	≈12000
фенол	≈2000	бифенил	≈16000
карбазол	≈4200	биантрил	≈24000
1-нафтол	≈5400	аридиновый	≈30000
		оранжевый	
индол	≈5500	перилен	≈34000
флуорен	≈9000	эозин Y	≈90000
антрацен	≈10000	родамин Б	≈105000
сульфат хинина	≈10000		

* Значения ε приведены для длины волны, соответствующей максимальной полосе поглощения. Даны только примерные значения, поскольку значения ε сильно зависят от растворителя

В квантовой механике понятие *переходного момента* вводится для характеристики электронного перехода между начальным и конечным состояниями. Момент перехода отображает переходный диполь, образующийся в результате смещения зарядов в процессе перехода, таким образом, это не строго дипольный момент.

Концепция переходного момента имеет наибольшее значение для экспериментов, проводимых в поляризованном свете. В большинстве случаев переходный момент может быть нарисован как вектор в координатах системы, определяемой положением ядер атомов*. Поэтому молекулы, чьи переходные моменты поглощения параллельны вектору напряженности электрического поля, при поглощении линейно поляризованного падающего света предпочтительно возбуждаются. Вероятность возбуждения пропорциональна квадрату скалярного произведения переходного момента и вектора напряженности электрического поля. Эта вероятность принимает максимальное значение, когда два вектора параллельны, и равна нулю, когда они перпендикулярны друг другу.

* Следует отметить, что это неприменимо для молекул, имеющих особую симметрию, таких как бензол (D_{6h}), трифенилен (D_{3h}) и C_{60} (I_h).

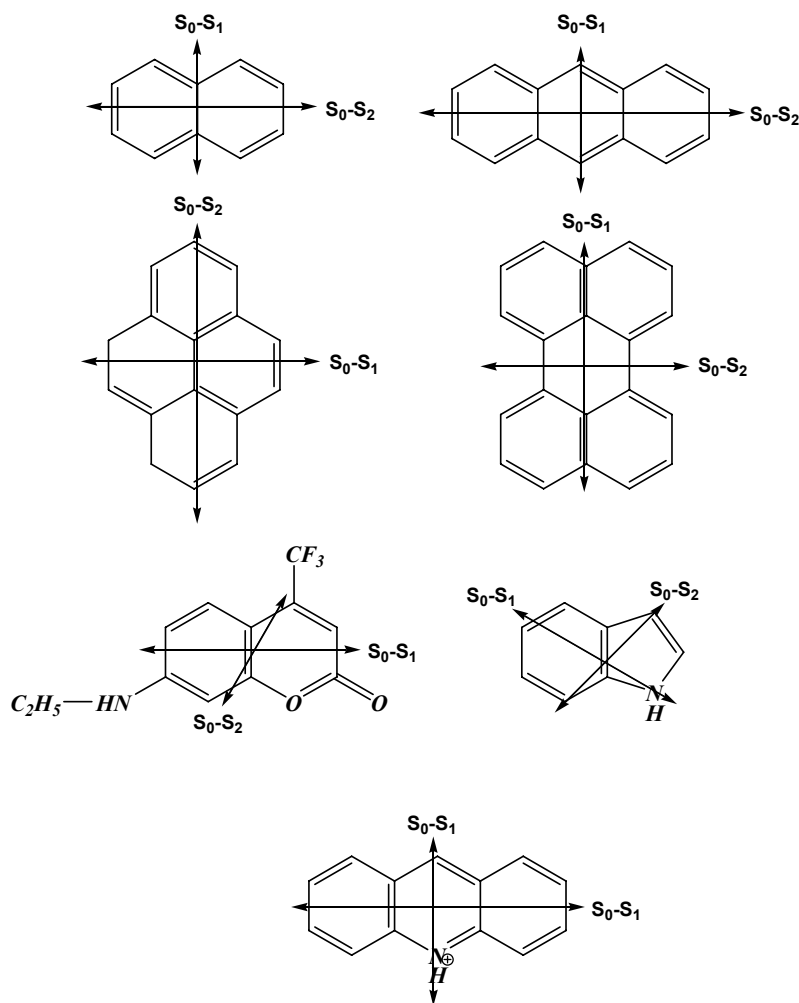


Рис. 1-7. Примеры молекул и их переходных моментов поглощения.

Для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов у ароматических углеводородов переходный момент поглощения расположен в плоскости молекулы. Направление переходного момента в соответствии с осями молекулы зависит от электронного состояния, в которое она переходит при возбуждении. Например, у нафталина и антрацена, переходный момент ориентирован вдоль коротких осей для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и вдоль длинных осей для $S_0 \rightarrow S_2$. Различные примеры молекул и их переходных моментов приведены на рис. 1-7.

2.3. Правила отбора при электронных переходах

Существует два основных правила отбора электронных переходов при поглощении энергии молекулой.

2.3.1. Переходы, запрещенные по спину

Электронные переходы между уровнями с различной мультиплетностью запрещены, это значит, что переходы синглет-синглет и триплет-триплет разрешены, а синглет-триплет и триплет-синглет запрещены. Однако, между волновыми функциями состояний с различной мультиплетностью всегда существует слабое взаимодействие за счет спин-орбитального

перекрывания^{*}. В результате волновая функция синглетного (или триплетного) состояний всегда содержит небольшую долю триплетной (или синглетной) волновой функции $\Psi = \alpha^1\Psi + \beta^3\Psi$; это приводит к возникновению небольшой, но не пренебрежимо малой, величины интенсивности интеграла перекрывания между синглетным и триплетным состояниями и наоборот (схема 1-1). Несмотря на очень низкие молярные коэффициенты поглощения, такие переходы можно легко наблюдать.



Схема 1-1.

2.3.2. Переходы, запрещенные по симметрии

Момент перехода как векторная величина может быть разложен на *x*-, *y*- и *z*-компоненты:

$$M_{mn}(X) = \int \Psi_m^* M_X \Psi_n d\tau;$$

$$M_{mn}(Y) = \int \Psi_m^* M_Y \Psi_n d\tau; \quad (1-5)$$

$$M_{mn}(Z) = \int \Psi_m^* M_Z \Psi_n d\tau.$$

Если симметрия основного и возбужденного состояний молекулы такова, что все эти интегралы равны нулю, то переход запрещен по симметрии. В том случае, когда хотя бы один из интегралов будет отличаться от нуля, переход разрешен.

Правило запрета выведено без учета колебательных взаимодействий. Поскольку при колебаниях симметрия может изменяться, то и соответствующие запрещенные по симметрии переходы могут проявляться в спектре в виде полос, имеющих невысокую интенсивность. Чаще всего это наблюдается для $n \rightarrow \pi$ переходов в растворах, которые не содержат водородных связей ($\epsilon \approx 100 - 1000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

^{*} Спин-орбитальное перекрывание в общем случае может быть объяснено при рассмотрении движения электрона на Боровской орбите. Вращение вокруг ядра порождает магнитный момент (m_l), кроме того, электрон вращается вокруг своей собственной оси, при этом возникает собственный магнитный момент вращения электрона – спин (m_s). Спин-орбитальное перекрывание есть результат взаимодействия между этими двумя магнитными моментами.

2.4. Принцип Франка-Кондона

В соответствии с приближением Борна-Оппенгеймера электроны движутся намного быстрее ядер (то есть молекулярных колебаний). Переход электрона на разрыхляющую молекулярную орбиталь при возбуждении требует $\sim 10^{-15}$ с, что является очень быстрым процессом по сравнению со временем, характерным для молекулярных колебаний (10^{-10} – 10^{-12} с). Это явление является *основой принципа Франка-Кондона*: электронный переход наиболее вероятно происходит без изменения положения ядер в молекулах и их окружении. Отсюда следует, что *переход можно представить вертикальной линией*, соединяющей различные поверхности потенциальной энергии, причем наиболее вероятным окажется переход на тот колебательный уровень, который имеет тоже значение межъядерного расстояния в точке поворота колебаний (рис. 1-8).

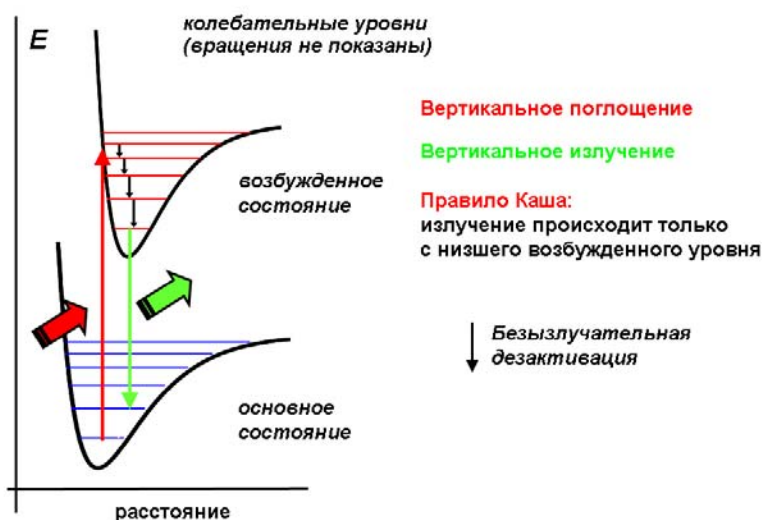


Рис. 1-8. Потенциальные энергии основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы АВ.

Таким образом, переходы электронов при поглощении энергии молекулой и при ее излучении – вертикальные. Согласно правилу Каша, излучение фотона (флуоресценция и фосфоресценция) происходит только с низшего возбужденного электронного состояния молекулы. *Правило Каша* необходимо учитывать для понимания спектров излучения возбужденной молекулы. При поглощении фотона молекула, находящаяся в основном состоянии S_0 , переходит в одно из возбужденных состояний, имеющих большую энергию (S_n , $n > 0$). Однако, в соответствии с правилом Каша, излучение фотона (в случае флуоресценции это переход между синглетными состояниями S_n) происходит только с низшего возбужденного состояния S_1 . Переход из возбужденного состояния S_n в S_1 происходит в результате процессов безызлучательной дезактивации (в соответствии с принципом Франка-Кондона, рис. 1-8). Исключение из правила Каша проявляется только тогда, когда возникает большая энергетическая щель между уровнями возбужденного состояния. Например, в молекуле азулена энергии состояний S_1 и S_2 достаточно сильно

различаются друг от друга, поэтому флуоресценция в такой молекуле обусловлена переходами $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$.

При комнатной температуре большинство молекул находятся на низшем колебательном уровне основного состояния (в соответствии с распределением Больцмана). Вдобавок к “чистым” электронным переходам, называемым 0-0 переходами, существует несколько колебательных переходов, интенсивности которых зависят от относительного положения и формы потенциальных кривых (рис. 1-9).

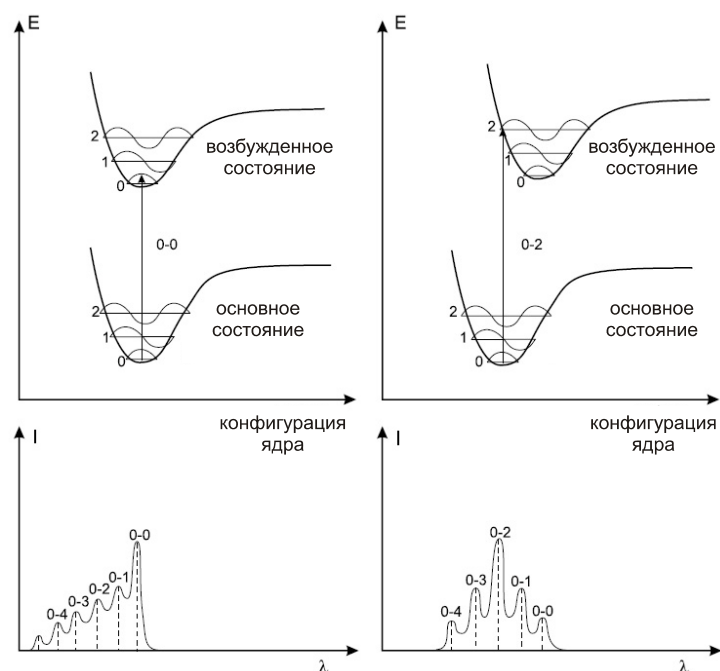


Рис. 1-9. Вверху: Диаграмма распределения потенциальной энергии с вертикальными переходами (принцип Франка-Кондона). Внизу: Форма полос поглощения; вертикальные пунктирные линии показывают полосы поглощения, которые были зафиксированы для пара, тогда как в растворе наблюдается уширение линий (сплошная линия).

Только в том случае, если равновесные межъядерные состояния в основном и возбужденном состоянии равны, наиболее интенсивным является 0-0 переход. Наиболее вероятными переходами являются 0-0 и 0-2 (поглощение) и 0-2 (испускание) (рис. 1-9). Иные переходы менее вероятны, поскольку в них молекула должна мгновенно приобрести избыток кинетической энергии. Поскольку с увеличением энергии колебательные уровни сближаются вплоть до достижения континуума и, кроме того, в многоатомной молекуле кривая потенциальной энергии переходит в многомерную поверхность, то данному электронному переходу соответствует множество колебательных переходов, расположенных достаточно близко и перекрывающихся с образованием широкой полосы поглощения. Несмотря на это, общая форма полосы поглощения определяется принципом Франка-Кондона, а ее огибающая называется огибающей Франка-Кондона.

Также следует отметить, что сдвиг полосы поглощения или излучения в область больших длин волн называется *батохромным* (*красный-сдвиг*), тогда как сдвиг в

коротковолновую область называется *гипсохромным* (*синий-сдвиг*). Увеличение коэффициента молекулярного поглощения называется *гиперхромным эффектом*, тогда как противоположное явление называется *гипохромным эффектом*.

Рекомендуемая литература:

- [1] B. Valeur “*Molecular fluorescence. Principles and application*” // **2001**, Wiley-VCH. 381p.
- [2] Л.В. Левшин, А.М. Салецкий “*Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1. Молекулярная спектроскопия*” // **1994**, Изд-во МГУ, Москва. 320 с.

Сайты:

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>

<http://micro.magnet.fsu.edu/optics/lightandcolor/sources.html>

Задания для самостоятельной работы:

1. Отклонения от закона Бугера-Ламберта.

Контрольные вопросы:

1. Что такое люминесценция?
2. Какова природа электронных состояний? Назовите правила отбора при переходах?
3. В чем заключается приближение Борна-Оппенгеймера и принцип Франка-Кондона?