

Молекулярная люминесценция

Основные характеристики молекулярной люминесценции. Все вещества при сильном нагревании начинают излучать электромагнитную энергию. Излучение нагретых веществ называют тепловым равновесным излучением. Однако некоторые вещества излучают электромагнитную энергию без нагревания – при комнатной температуре. Такое излучение называют люминесценцией, а люминесцирующие вещества – люминофорами.

Люминесценция - это одно из самых красивых явлений, которые человечество наблюдает уже очень много лет, хотя объяснить научилось совсем недавно. К люминесценции относится северное сияние, свечение светлячков, свечение морской воды за счет планктона. Первое описание люминесценции возникло примерно в XVII веке одновременно с открытием фосфора. Фосфор (его название так и переводится - «дающий свет») обладает люминесценцией, которая проявляется в результате его окисления. Относится это, конечно, только к белому фосфору. Это пример хемилюминесценции, то есть люминесценции, происходящей за счет энергии химической реакции. Впоследствии было проведено наблюдение еще ряда люминесцентных явлений. Оказалось, что люминесценция возбуждаема не только химическими реакциями, но существует и катодолюминесценция, триболюминесценция, возникающая при трении, и собственно фотолюминесценция, которая сейчас больше всего известна и лучше изучена.

Существует достаточно много определений люминесценции. Наиболее удачным, характеризующим суть этого явления, является определение, данное В. Л. Левшиным: «Люминесценция – это свечение атомов, молекул, ионов или комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное». Отсюда следует, что для возбуждения люминесценции необходимо подводить энергию извне, поскольку она теряется при

излучении. Поэтому виды люминесценции можно классифицировать по внешнему источнику возбуждения.

Таблица 1. Классификация методов люминесценции по способам возбуждения

Источник возбуждения	Вид люминесценции
Излучение УФ-видимого диапазона	Фотолюминесценция
Поток электронов (катодные лучи)	Катодолюминесценция
Поток ионов щелочных металлов в вакууме	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболюминесценция
Энергия химических реакций	Хемиллюминесценция

Наиболее часто в аналитической практике используют *фотолюминесценцию* и *хемиллюминесценцию*. Метод молекулярной люминесцентной спектроскопии привлекает химиков, прежде всего, большей чувствительностью. Люминесцентный метод относится к *силовым*, в котором выходной сигнал увеличивается с увеличением интенсивности источника излучения. Для большинства определяемых этим методом соединений пределы обнаружения до 10^{-7} - $10^{-8}\%$. Напомним, что в абсорбционной спектроскопии эта величина на один-два порядка больше.

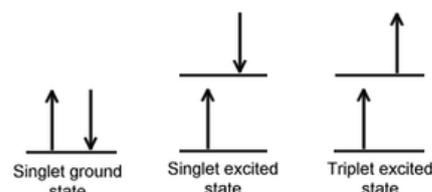
1. Механизмы возбуждения молекул и типы люминесценции. Когда молекула поглощает электромагнитное излучение, его энергия обычно рассеивается в виде теплоты, т.е. молекула дезактивируется в результате столкновений. Однако некоторые молекулы (5-10%), особенно при поглощении высокоэнергетического излучения (УФ-излучения), через столкновения теряют только часть энергии, другая же ее часть превращается в испускаемое излучение: электрон переходит обратно на основной уровень и при этом испускается фотон с меньшей энергией (большей длиной волны), чем поглощенный фотон. Таким образом, экспериментальные методы

исследования люминесценции основываются на релаксационных процессах, происходящих при электронном возбуждении частиц вещества. Спектром люминесценции называется зависимость интенсивности люминесцентного излучения от длины его волны.

Рассмотрим процесс возбуждения валентных электронов молекулы. Каждое энергетическое состояние валентных электронов дополнительно характеризуется набором уровней колебательной энергии. Взаимное расположение электронных и колебательных уровней можно представить графически в виде диаграммы Яблонского (рис. 1). На ней электронные уровни изображены более жирными, а колебательные - более тонкими линиями.

При комнатной температуре молекула обычно находится в основном *синглетном состоянии* (S_0): все электроны спарены. Спаренные электроны, занимающие одну молекулярную орбиталь, имеют противоположные спины. Если два электрона имеют одинаковые спины – они являются неспаренными, а молекула находится в *триплетном состоянии* (T). Термины «синглетное» и «триплетное» характеризуют *мультиплетность* состояния молекулы.

Различаются синглетные и триплетные возбужденные электронные состояния. В синглетных состояниях - все спины электронов ориентированы антипараллельно, в триплетных



состояниях спины электронов ориентированы параллельно, электроны не спарены. Поэтому в синглетном состоянии молекула диамагнитна, а в триплетном – парамагнитна.

В зависимости от характера электронного состояния, из которого молекулы переходят в основное состояние с испусканием электромагнитного излучения, фотолюминесценция подразделяется на *флуоресценцию и фосфоресценцию*. **Флуоресценция** наблюдается при *переходе между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность*, обычно между синглетными состояниями $S_1 \rightarrow S_0$. Оптические переходы

между электронными состояниями разной мультиплетности, обычно нижним возбужденным триплетным и основным синглетным $T_1 \rightarrow S_0$, приводят к явлению **фосфоресценции**. Возможные безызлучательные переходы между различными электронными состояниями одной и той же мультиплетности называют *внутренней конверсией* и обозначают, как любые безызлучательные переходы, волнистой стрелкой.

При поглощении фотона молекулой (на это требуется 10^{-15} с) происходит возбуждение электрона на уровень с более высокой энергией. Поскольку наиболее заселенным является основное электронное состояние, а точнее его нулевой колебательный уровень энергии, то при облучении наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами молекул с этого уровня на колебательные подуровни того или иного возбужденного электронного состояния (S_1 , S_2). В возбужденном электронно-колебательном состоянии избыток колебательной энергии может теряться в результате межмолекулярных столкновений или каких-то других безызлучательных колебательных переходов. Иными словами, происходит *колебательная релаксация*, представляющая переход от неравновесного распределения по колебательным уровням энергии в данном электронном состоянии к равновесному тепловому распределению. Очевидно, что в конечном итоге, наиболее заселенным оказывается нулевой колебательный уровень.

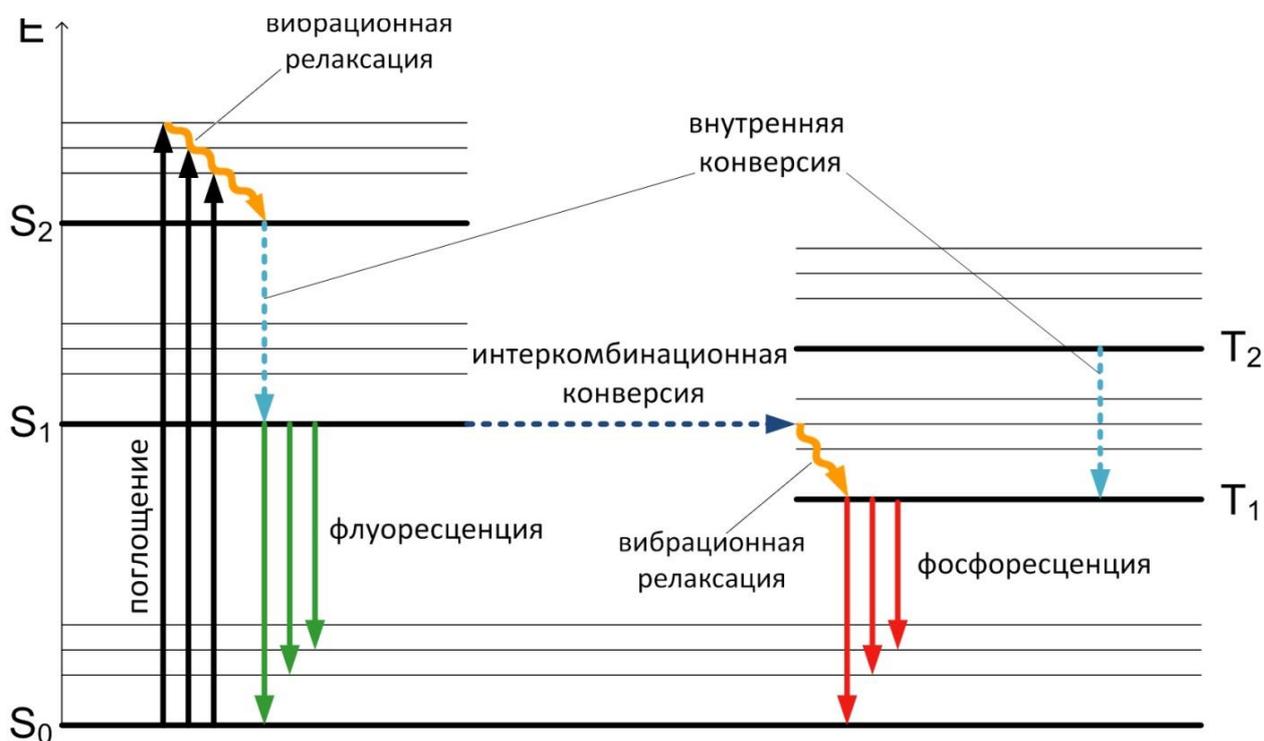


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней; указаны процессы поглощения и релаксации

Указанные на схеме процессы потери энергии (внутренняя конверсия и колебательная релаксация) протекают очень быстро ($\sim 10^{-12}$ с), поэтому испускание флуоресценции из более высоких возбужденных состояний, чем S₁, встречается редко. Время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии $\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ сек, т.е. явление флуоресценции связано с высокой вероятностью спонтанного перехода молекул в основное синглетное состояние и характеризуется отсутствием длительного послесвечения. Следовательно, глаз не может воспринимать излучение флуоресценции после удаления источника возбуждения.

Пока молекула находится в возбужденном состоянии, у одного из электронов может измениться спин, и молекула перейдет в более низкое по энергии триплетное состояние посредством **интеркомбинационной конверсии**. Это безызлучательный переход между электронными состояниями *разной мультиплетности*. Вероятность такого перехода резко возрастает в случае энергетической близости электронных состояний,

например, перекрывания каких-либо колебательных уровней. Если, например, первое возбужденное синглетное состояние близко по энергии к первому триплетному состоянию, то может осуществляться безызлучательный переход $S_1 \rightarrow T_1$, индуцируемый «столкновениями» молекул, находящихся на колебательных подуровнях этих состояний вблизи «пересечения» их потенциальных гиперповерхностей. Прямой переход из основного состояния S_0 в триплетное в результате поглощения фотона практически невозможен и на диаграмме Яблонского не изображен. *Молекула может оказаться в триплетном состоянии только в результате переходов электронов с возбужденных синглетных состояний.*

Таким образом, триплетное состояние достигается исключительно на основе перехода из возбужденного синглетного состояния равной энергии. Благодаря процессам внутренней конверсии и колебательной релаксации молекула быстро достигает нижнего колебательного уровня первого возбужденного триплетного состояния (T_1). Отсюда молекула может вернуться в основное состояние S_0 путем испускания фотона.

В то время как возврат из синглетного возбужденного состояния в основное происходит легко и быстро, возврат из триплетного состояния в основное затруднен, т.к. при этом вновь должна произойти *переориентация* спина. В связи с большим естественным временем жизни триплетного состояния и очень малой вероятностью указанного перехода константа скорости затухания фосфоресценции мала, что и обуславливает длительное послесвечение «фосфоров». Длительность процесса *фосфоресценции* составляет от 10^{-3} до 100 с.

Из-за большого времени жизни безызлучательные процессы более эффективно конкурируют с фосфоресценцией, чем с флуоресценцией. По этой причине фосфоресценция обычно не наблюдается в растворах из-за столкновений с молекулами растворителя или кислорода. Для того чтобы уменьшить вероятность внешней конверсии и измерить фосфоресценцию

образцы замораживают, охлаждая их до температуры жидкого азота (-196°C), или иммобилизуют на сорбентах.

2. Основные закономерности молекулярной люминесценции.

Типичный спектр возбуждения и испускания флуоресцирующей молекулы показан на рис. 2.

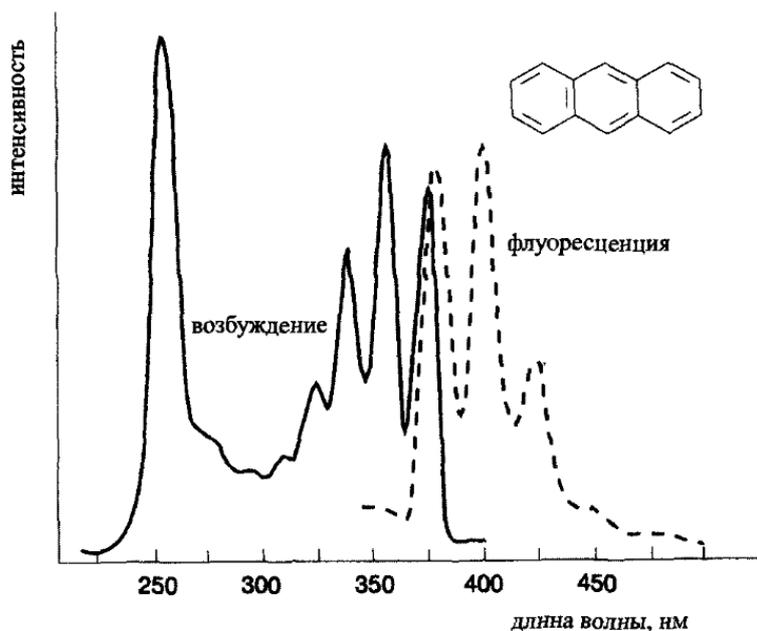


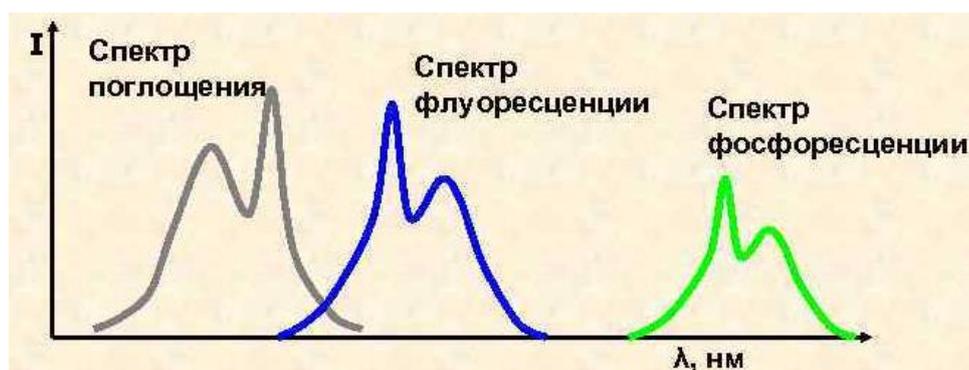
Рис. 2. Спектры возбуждения и флуоресценции антрацена

Правило Каши касается формы спектров люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) при возбуждении их излучением разных длин волн. Так как испускание квантов люминесценции всегда происходит с *нижнего электронно-возбужденного уровня молекулы*, спектр люминесценции будет всегда одним и тем же независимо от того, на какой энергетический уровень попал электрон в результате поглощения фотона. Это означает, что *форма спектра люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения*.

Закон Стокса - Ломмеля обуславливает взаимное расположение спектров люминесценции и поглощения и формулируется следующим образом: *спектр люминесценции сдвинут по сравнению со спектром поглощения в длинноволновую область* (рис. 2). Это означает, что средняя энергия квантов люминесценции всегда меньше средней энергии

поглощенных квантов. Причина этого явления заключается в превращении части энергии поглощенных квантов в тепловую энергию:

$h\nu_a = h\nu_l + Q$, где $h\nu_a$ – энергия поглощенного фотона возбуждающего света; $h\nu_l$ – энергия фотона люминесценции; Q – энергия теплового движения молекулы. *Длинноволновое (красное) смещение полосы испускания относительно поглощаемой частоты названо **стоксовым**.*



Правило Левшина, называемое также *правилом зеркальной симметрии*, утверждает, что спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси частот и проходящей через точку пересечения спектров ν_0 , причем для ν_0 можно записать: $\nu_a + \nu_f = 2\nu_0$, где ν_a и ν_f – симметричные частоты поглощения и флуоресценции.

Частота ν_a может быть интерпретирована как частота чисто электронного перехода, т.е. перехода между нулевыми колебательными уровнями основного S_0 и первого возбужденного S_1 синглетных состояний.

Соотношение ($\nu_a + \nu_f = 2\nu_0$) является математическим выражением правила Левшина и легко преобразуется к виду: $\Delta\nu = \nu_a + \nu_f = 2(\nu_a - \nu_0)$

Причина зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции кроется в схожести строения колебательных уровней энергии в основном и возбужденном состоянии. Геометрия молекул мало меняется при электронном возбуждении, а расстояния между колебательными уровнями и вероятности переходов на них у молекул в основном и электронно-возбужденном состояниях близки.

Закон затухания является одним из основных законов молекулярной люминесценции. Согласно этому закону, интенсивность люминесценции после прекращения возбуждения падает со временем по экспоненциальному закону: $I_t = I_0 \exp(-t/\tau)$, где

I_t – интенсивность люминесценции в момент времени t ;

I_0 – интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения;

τ – длительность люминесценции (среднее время жизни возбужденного состояния). Таким образом, при экспоненциальном затухании люминесценции весь ход процесса свечения определяется величиной τ .

Энергетический и квантовый выходы люминесценции.

Люминесценция вещества возникает за счет поглощения им энергии возбуждения. Однако в энергию люминесценции превращается не вся поглощенная энергия возбуждения. Эффективность преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции характеризуют выходом люминесценции. *Энергетический выход люминесценции* определяется отношением излучаемой молекулами вещества энергии E_e к поглощенной ими энергии возбуждения E_a : $\varphi_E = E_e/E_a$

Для фотолюминесценции вводится также понятие *квантового выхода*, представляющего собой отношение числа излученных квантов света N_e к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения N_a : $\varphi_K = N_e/N_a$

Так как энергия кванта равна $h\nu$, то между квантовым и энергетическим выходами существует соотношение: $\varphi_K = \varphi_E (\lambda_e/\lambda_a)$ или $\varphi_K = \varphi_E (\nu_e/\nu_a)$,

где λ_e, ν_e – длина волны и частота испускаемого кванта;

λ_a, ν_a – длина волны и частота поглощенного кванта.

Выход люминесценции является *характеристическим* параметром вещества при фиксированных условиях и значениях внешних параметров. Используемые в анализе люминофоры имеют квантовый выход более 0.01.

