

Лекция № 2. Основы люминесценции (продолжение).

3. Излучение света

В разделах 3.1 – 3.3 будут описаны схема и характеристики физических процессов, возникающих при переходе изолированной молекулы из возбужденного состояния в основное; учет межмолекулярных взаимодействий будет рассмотрен в разделе 3.4.

3.1. Диаграмма Яблонского

Для визуализации и описания энергетических переходов предложена схема Яблонского (рис. 1-10), согласно которой у каждой молекулы одновременно существуют две системы электронных уровней: синглетных S_n и триплетных T_n . Каждому уровню соответствует набор колебательных состояний. Следует напомнить, что поглощение – очень быстрый процесс ($\sim 10^{-15}$ с), по сравнению с другими, поэтому в соответствии с принципом Франка-Кондона переходы можно считать вертикальными (раздел 2.4.).

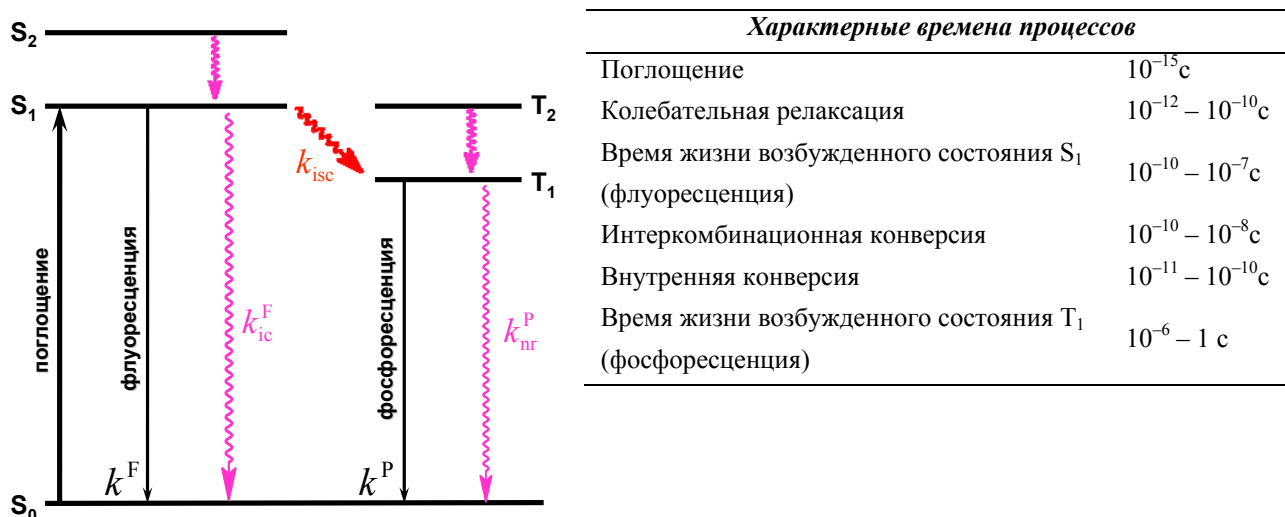


Рис. 1-10. Диаграмма Яблонского для органических молекул и характеристика основных процессов.

Как отмечалось ранее (раздел 1) между энергетическими уровнями возбужденной молекулы могут происходить как излучательные, так и безызлучательные переходы.

Внутренняя конверсия – безызлучательный внутримолекулярный переход между различными электронными состояниями одинаковой мультиплетности: синглет-синглетный (например, $S_2 \rightarrow S_1$) и триплет-триплетный (например, $T_2 \rightarrow T_1$). Причем, вероятность этого перехода тем больше, чем меньше разница между энергетическими уровнями исходного и конечного состояний.

Флуоресценция – излучательный переход, сопровождающийся переходом молекулы из состояния S_1 в S_0 . Следует упомянуть основные характеристики молекулярной флуоресценции.

1. В общем случае, вид спектров люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света, что связано с быстрой колебательной релаксацией, приводящей к равновесному распределению молекул по подуровням основного состояния.

2. Положение 0-0 перехода одинаково для спектров поглощения и флуоресценции, но спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн (Закон *Стокса-Ломмеля*, рис. 1-11). Величину разницы между максимумами спектров поглощения и флуоресценции называют *Стоксовским сдвигом*.

3. Обычно различия между колебательными уровнями основного и возбужденного состояний сходны, поэтому спектр флуоресценции повторяет спектр поглощения (*правило зеркальной симметрии Левшина*) (рис. 1-11).

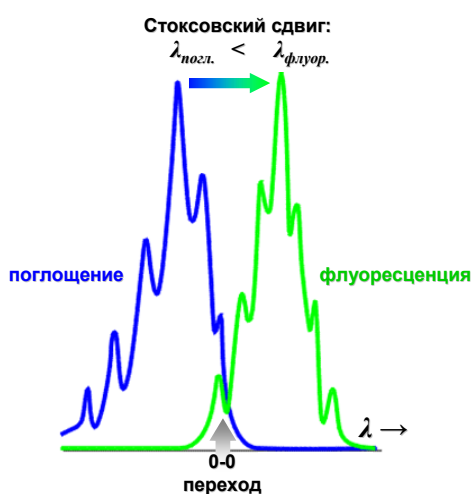


Рис. 1-11. Спектры поглощения и флуоресценции для органической молекулы.

Интеркомбинационная конверсия – безызлучательный переход между двумя изоэнергетическими колебательными уровнями, относящимися к состояниям различной мультиплетности. Например, молекула из нулевого колебательного уровня состояния S_1 может перейти на изоэнергетический колебательный уровень триплетного состояния T_n , а затем, в результате колебательной релаксации на уровень T_1 . Переходы между состояниями различной мультиплетности, в принципе, запрещены (раздел 2.3.), но спин-орбитальное перекрытие может быть достаточным, чтобы частично снять запрет. Вероятность интеркомбинационной конверсии зависит от природы электронных состояний. Так, если переход $S_0 \rightarrow S_1$ относится, например, к $n \rightarrow \pi^*$ типу, то интеркомбинационная конверсия является достаточно эффективной. Следует отметить, что присутствие тяжелых атомов (с больших атомным номером, например, Br, Pb) увеличивает степень спин-орбитального перекрытия и, таким образом, вероятность интеркомбинационной конверсии.

Фосфоресценция – еще один излучательный процесс; она возникает в результате перехода $T_1 \rightarrow S_0$. Этот переход формально запрещен (но запрет частично снимается

благодаря спин-орбитальному перекрыванию), поэтому константа скорости очень мала, а время жизни возбужденного состояния может достигать нескольких секунд. В результате, такие процессы как колебательная релаксация и интеркомбинационная конверсия могут конкурировать с процессом фосфоресценции. Вероятность фосфоресценции повышается при повышении температуры. Спектр фосфоресценции сдвинут в красную область по сравнению со спектром флуоресценции, так как нижний колебательный уровень триплетного состояния T_1 расположен ниже по энергии, чем S_1 (рис. 1-10).

Существует еще один вид излучения, который спектрально расположен в области флуоресценции, но имеет длительность, характерную для фосфоресценции. В отличие от обычной, быстрой флуоресценции, ее называют *замедленной флуоресценцией (ЗФ)*, поскольку перед тем, как испустить квант света, молекула некоторое время находится в триплетном состоянии. Существует два вида замедленной флуоресценции: *типа E* (наблюдается у соединений типа эозина) и *типа P* (впервые зарегистрированная для пирена), которые различаются механизмом перехода молекул из состояния T_1 в S_1 .

ЗФ типа E или термически активированная ЗФ. За счет термической активации молекул, находящихся на триплетном уровне T_1 , происходит их переход на более высокие колебательные уровни ($T_n, n > 1$), с которых, за счет интеркомбинационной конверсии, молекула переходит в первое возбужденное синглетное состояние S_1 . Обратная интеркомбинационная конверсия $T_1 \rightarrow S_1$ возможна, если разница между уровнями S_1 и T_1 мала, а время жизни триплетного уровня достаточно велико. Так как этот процесс является термически активируемым, то вероятность ЗФ типа E увеличивается с ростом температуры.

ЗФ P типа возникает за счет триплет-триплетного переноса энергии возбуждения. В.Л. Ермолаев показал, что триплет-триплетная аннигиляция осуществляется по обменно-резонансному механизму в результате образования контактных комплексов, состоящих из двух триплетных молекул, в результате чего одна из них оказывается в возбужденном синглетном состоянии. Этот процесс наиболее вероятен для концентрированных растворов и соединений в твердой фазе. Время жизни замедленной фосфоресценции P-типа составляет половину времени жизни возбужденного триплетного состояния в разбавленном растворе, а интенсивность этого процесса имеет характерную квадратичную зависимость от интенсивности возбуждающего света.

3.2. Время жизни и интенсивность

Вернемся к диаграмме Яблонского (рис. 1-10) и введем количественные характеристики процессов:

k^F – константа скорости излучательной дезактивации $S_1 \rightarrow S_0$, сопровождающейся флуоресценцией;

k_{ic}^F – константа скорости внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$;

k_{isc} – константа скорости интеркомбинационной конверсии;

$k_{nr}^F = k_{ic}^F + k_{isc}$ – общая константа скорости безызлучательных процессов с уровня S_1 .

Константы скоростей для процессов с участием уровня T_1 :

k^P – константа скорости излучательной дезактивации $T_1 \rightarrow S_0$, сопровождающейся флуоресценцией;

$k_{nr}^P = k_{ic}^P$ – константа скорости безызлучательных процессов (внутренней конверсии $T_1 \rightarrow S_0$).

Рассмотрим разбавленный раствор вещества A , концентрацию которого обозначим $[A]$ (моль·л⁻¹). При поглощении коротких импульсов света молекулы вещества переходят возбужденное синглетное состояние S_1 , концентрация этих частиц будет $[^1A^*]$. Из возбужденного состояния молекулы могут перейти в основное состояние S_0 как излучательным, так и безызлучательным путем, а также могут участвовать в процессах интеркомбинационной конверсии. По классической кинетической теории, скорость перехода молекул из возбужденного состояния составит:

$$-\frac{d[^1A^*]}{dt} = (k^F + k_{nr}^F)[^1A^*] \quad (1-6)$$

Интегрируя выражение (1-6) и, принимая концентрацию частиц в возбужденном состоянии в момент времени $t = 0$ равной $[^1A^*]_0$, получим:

$$[^1A^*] = [^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) \quad (1-7)$$

где τ_F – *время жизни возбужденного состояния S_1 или длительность процесса флуоресценции*:

$$\tau_F = \frac{1}{\tau^F + \tau_{nr}^F} \quad (1-8)$$

Интенсивность флуоресценции определяется как число фотонов (в моль или их эквивалентах – эйнштейнах, 1 эйнштейн = 1 моль фотонов), испущенных за единицу времени (в секундах) в единице объема (например, в литрах):

$$[A^*] = [A] + \text{фотон} \quad (1-9)$$

Интенсивность флуоресценции i_F в момент времени t после импульсного возбуждения пропорциональна мгновенной концентрации все еще возбужденных молекул, при этом коэффициентом пропорциональности является константа скорости излучательной дезактивации:

$$i_F(t) = k^F [{}^1A^*] = k^F [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) \quad (1-10)$$

таким образом, i_F уменьшается согласно моноэкспоненциальной зависимости.

Важно отметить, что при практическом измерении интенсивности флуоресценции, полученная величина (I_F) будет пропорциональна i_F , а коэффициент пропорциональности будет зависеть от экспериментальных условий.

Если единственным процессом дезактивации является переход $S_1 \rightarrow S_0$ (флуоресценция), то, как следует из выражения (1-8), время жизни будет определяться, как $1/k_F$, эту величину называют *излучательным (естественным) временем жизни возбужденного состояния*, τ_F .

Аналогичные величины могут быть введены и для характеристики процесса фосфоресценции. Концентрация молекул в триплетном состоянии уменьшается согласно моноэкспоненциальной зависимости с константой τ_P (*временем жизни триплетного состояния* или *длительностью процесса фосфоресценции*):

$$\tau_P = \frac{1}{\tau^P + \tau_{nr}^P} \quad (1-11)$$

Для органических молекул время жизни возбужденного состояния S_1 лежит в пределах от десятков пикосекунд до сотен наносекунд, в то время как для триплетного состояния время жизни намного больше (от микросекунд до секунд).

3.3. Спектры люминесценции, возбуждения и квантовый выход

В разделе 3.2 был рассмотрен случай импульсного возбуждения молекулы. При постоянном возбуждении концентрация частиц в возбужденном состоянии будет оставаться постоянной $\frac{d[{}^1A^*]}{d[{}^1A]} = 0$, а выражение (1-10) для интенсивности флуоресценции может быть переписано в виде:

$$i_F = \alpha I_0 \frac{k^F}{k^F + k_{nr}^F} = \alpha I_0 \Phi_F \quad (1-12)$$

где αI_0 отражает количество поглощенных фотонов в единице объема за единицу времени, а I_0 – интенсивность возбуждающего света.

Квантовый выход флуоресценции (Φ_F) определяется как доля возбужденных молекул, которые перешли из состояния S_1 в S_0 с излучением фотонов, или отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов:

$$\Phi_F = \frac{k^F}{k^F + k_{nr}^F} = k^F \tau_F \quad (1-13)$$

Квантовые выходы процессов интеркомбинационной конверсии (Φ_{ISC}) и фосфоресценции (Φ_F) определяются, соответственно, выражениями (1-13) и (1-14):

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{isc}}{k^F + k_{nr}^F} = k_{isc} \tau_F \quad (1-14)$$

$$\Phi_P = \frac{k^P}{k^P + k_{nr}^P} \Phi_{ISC} \quad (1-15)$$

Спектр люминесценции отражает распределение вероятности переходов из нижнего колебательного уровня возбужденного состояния на различные колебательные уровни основного состояния S_0 и представляет собой зависимость интенсивности излучения от длины волны ($F_\lambda(\lambda_F)$) или волнового числа ($F_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu})$), удовлетворяющую соотношению:

$$\Phi_F = \int_0^\infty F_\lambda(\lambda_F) d\lambda_F = \int_0^0 F_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1-16)$$

Спектр возбуждения отражает изменение интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения λ_E для фиксированной длины волны излучения λ_F .

3.4. Учет межмолекулярных взаимодействий

3.4.1. Общие положения

В разделах 3.1 – 3.3 были рассмотрены внутримолекулярные процессы дезактивации молекулы M, константу скорости которых можно определить как:

$$k_M = k_r + k_{ic} + k_{isc} = k_r + k_{nr} \quad (1-17)$$

Однако, в действительности молекулы в возбужденном состоянии M^* часто взаимодействуют с другими молекулами Q согласно схеме 1-2, где k_q – константа скорости бимолекулярного процесса.

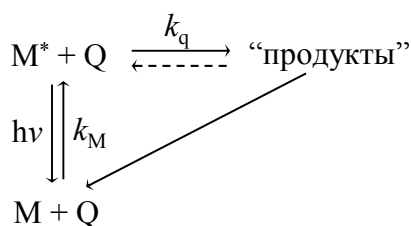


Схема 1-2.

Основные межмолекулярные фотофизические процессы представлены в табл. 1-3.

Фотофизические характеристики молекулы M^* изменяются в присутствии Q в результате конкуренции процессов внутримолекулярной дезактивации с межмолекулярными процессами:

- после импульсного возбуждения молекулы заселенность возбужденного уровня, а, следовательно, и интенсивность флуоресценции уменьшаются быстрее, чем в отсутствии взаимодействий с Q;
- уменьшается квантовый выход флуоресценции. Этот процесс называют тушением флуоресценции, независимо от природы межмолекулярного взаимодействия, и даже если этот процесс приводит к образованию частиц, способных к люминесценции (термин “тушение” относится только к первоначально возбужденным молекулам).

Таблица 1-3.

Основные межмолекулярные фотофизические процессы тушения флуоресценции.

<i>Фотофизический процесс</i>	$M^* + Q \rightarrow \text{продукты}$	<i>Донор</i>	<i>Акцептор</i>
Взаимодействие с тяжелым атомом (например, Г, Вг ⁻) или парамагнитными частицами (например, O ₂ , NO)	$M^* + Q \rightarrow M + Q + h\nu$		
Перенос электрона	${}^1D^* + A \rightarrow D^+ + A^-$	${}^1D^*$	A
	${}^1A^* + D \rightarrow D^+ + A^-$	D	${}^1A^*$
Образование эксимеров	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1(MM)^*$		
Образование эксиплексов	${}^1D^* + A \rightarrow (DA)^*$	${}^1D^*$	A
	${}^1A^* + D \rightarrow (DA)^*$	${}^1A^*$	D
Перенос протона	$AH^* + B \rightarrow A^- + BH^+$	AH [*]	B
	$B^* + AH \rightarrow BH^{+*} + A^-$	B [*]	AH
Перенос энергии	${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$	${}^1D^*$	1A
	${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$	${}^3D^*$	1A
	${}^3D^* + {}^3A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$	${}^3D^*$	3A
	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1M + {}^1M^*$	${}^1M^*$	1M

Рассмотрим три основных случая влияния Q на M^{*}.

1. Q присутствует в большом избытке, следовательно, высока вероятность нахождения молекул M^{*} и Q в момент возбуждения на расстоянии, где взаимодействие значительно. Таким образом, не требуется взаимного столкновения M^{*} и Q за время жизни возбужденного состояния. Если вероятность нахождения молекулы тушителя на расстоянии от M^{*}, где возможно столкновение, меньше 1, то этот процесс относится к *статическому тушению*.

2. Q в недостатке и взаимное столкновение M^{*} и Q невозможно за время жизни возбужденного состояния (из-за высокой вязкости среды или слишком короткого времени жизни). Это случай *дальнодействующего безызлучательного переноса энергии*.

3. Q в недостатке и взаимное столкновение M^{*} и Q возможно за время жизни возбужденного состояния. Этот процесс относится к бимолекулярным и называется

динамическим тушением. При высоких концентрациях Q наряду с динамическим тушением возможным становится и статическое тушение. Процесс динамического тушения относится к процессам, контролируемым диффузией и, как следствие, константа скорости тушения зависит от времени.

В табл. 4 приведено сравнение статического и динамического тушения.

3.4.2. Эксимеры и эксиплексы

Эксимеры – это димеры в возбужденном состоянии (термин происходит от словосочетания “*excited dimer*”). Они образуются в результате взаимодействия возбужденной и такой же невозбужденной молекул (табл. 1-3). Флуоресцентная полоса эксимера обычно смещена в длинноволновую область (рис. 1-12).

Эксиплексы – это комплексы в возбужденном состоянии (термин происходит от словосочетания “*excited complex*”). Они образуются в результате столкновения возбужденной молекулы (донором или акцептором) с другой неподобной невозбужденной молекулой (донором или акцептором) (табл. 1-3).

Образование эксимеров и эксиплексов относится к процессам, контролируемым диффузией, поэтому их проявление можно зафиксировать при достаточно высоких концентрациях, когда высока вероятность столкновения частиц.

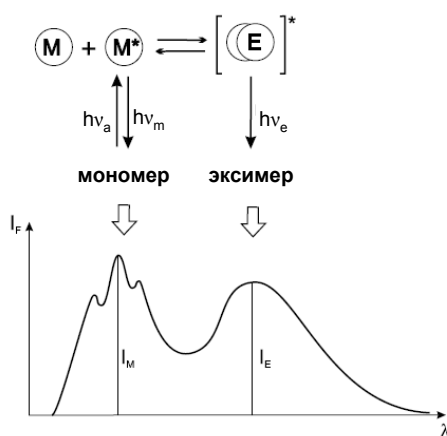
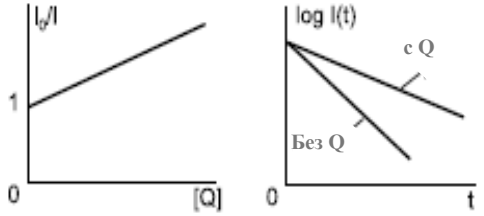
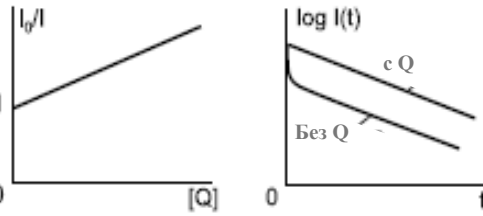
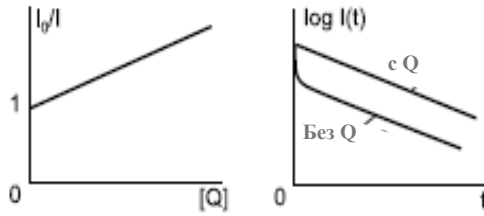
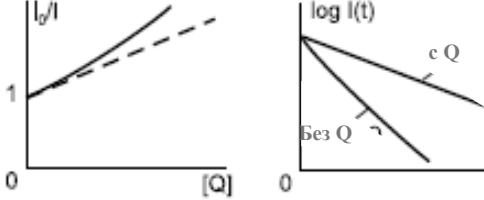
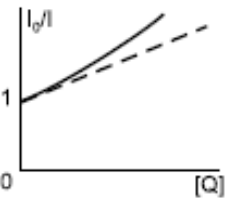
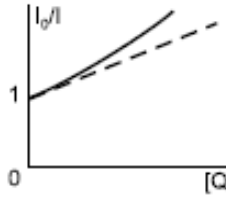
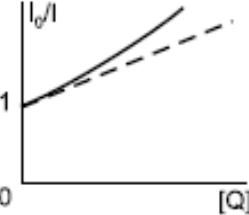


Рис. 1-12. Образование эксимеров и спектры люминесценции.

Таблица 4.

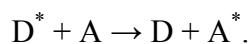
Сравнение статического и динамического тушения.*

<i>Динамическое тушение</i>	<i>Статическое тушение</i>	
<p>процесс столкновения</p> $\frac{I_0}{I} = \frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}[Q]$ <p>Штерн-Вольмер: $K_{SV} = k_q \tau_0$</p> 	<p>сфера эффективного тушения</p> $\frac{I_0}{I} = \exp(V_q N_a [Q])$ 	<p>образование комплекса, не обладающего люминесценцией</p> $\frac{I_0}{I} = \frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K_S [Q]$ 
<p>+ переходные эффекты, вызванные диффузией</p> 	<p>+ динамическое тушение</p> $\frac{I_0}{I} = (1 + K_{SV}[Q]) \exp(V_q N_a [Q])$ 	<p>+ динамическое тушение</p> $\frac{I_0}{I} = (1 + K_{SV}[Q])(1 + K_S [Q])$ 
<p>Динамическое тушение (с переходными эффектами) + статическое тушение</p> $\frac{I_0}{I} = (1 + K_{SV}[Q]) \frac{\exp(V_q N_a [Q])}{Y}$ 		

* I_0, Φ_0, τ_0 – интенсивность, квантовый выход и время жизни в отсутствии тушения, а I, Φ, τ – в присутствии; V_q – эффективный объем тушения; $[Q]$ – концентрация молекул тушителя; N_a – число Авогадро.

3.4.3. Перенос энергии

Явление переноса энергии заключается в том, что молекула донора D^* переходит из возбужденного состояния в основное, одновременно передавая свою энергию молекуле акцептора A , которая при этом переходит в возбужденное состояние:



Процессы, в которых возбужденные молекулы образуются за счет переноса энергии, называются *сенсibilizированными*. Перенос энергии происходит эффективно, если энергия возбужденного состояния A^* меньше энергии D^* . Схемы переноса энергии представлены в табл. 1-3. Перенос энергии может происходить по двум механизмам: (1) излучательному и (2) безызлучательному. Для осуществления излучательного переноса энергии необходимо, чтобы молекула акцептора поглощала фотоны, испущенные молекулой донора, и наблюдается тогда, когда среднее расстояние между донором и акцептором больше длины волны. Этот процесс не требует никакого взаимодействия между молекулами, а его эффективность зависит от степени перекрытия спектров испускания акцептора и поглощения донора, квантового выхода, коэффициентов молярного поглощения, концентрации. Излучательный перенос энергии приводит к уменьшению интенсивности излучения донора в области перекрытия спектров, этот эффект называют *эффектом внутреннего фильтра*. Напротив, безызлучательный перенос энергии происходит без излучения фотонов на расстояниях меньших длины волны и является результатом коротко- или дальнедействующих взаимодействий между молекулами. Излучательный и безызлучательный механизмы переноса различают по зависимости времени жизни флуоресценции донора от концентрации акцептора. При излучательном переносе время жизни флуоресценции донора не изменяется или слегка возрастает, при безызлучательном – уменьшается.

Безызлучательный перенос энергии требует некоторого взаимодействия между молекулами донора и акцептора и может происходить, если спектр испускания донора перекрывается со спектром поглощения акцептора так, что некоторые колебательные переходы имеют практически ту же энергию, что и соответствующие переходы для акцептора. Такой тип переноса называется *резонансным*. Рассмотрим основные механизмы безызлучательного переноса энергии (рис. 1-13). Взаимодействия между молекулами могут быть электростатическими или/и обусловлены межмолекулярным орбитальным перекрытием. Электростатические взаимодействия включают *диполь-дипольные взаимодействия* на больших расстояниях (по механизму Ферстера) и мультипольные взаимодействия, возможные на коротких расстояниях. Взаимодействия, обусловленные межмолекулярным орбитальным перекрытием, которые включают *обменные* (по

механизму Декстера) и зарядово-резонансные, могут происходить только на коротких расстояниях. Необходимо отметить, что синглет-синглетный перенос энергии может включать все типы взаимодействия, в то время как триплет-триплетный перенос энергии может быть обусловлен только спин-орбитальным перекрыванием.

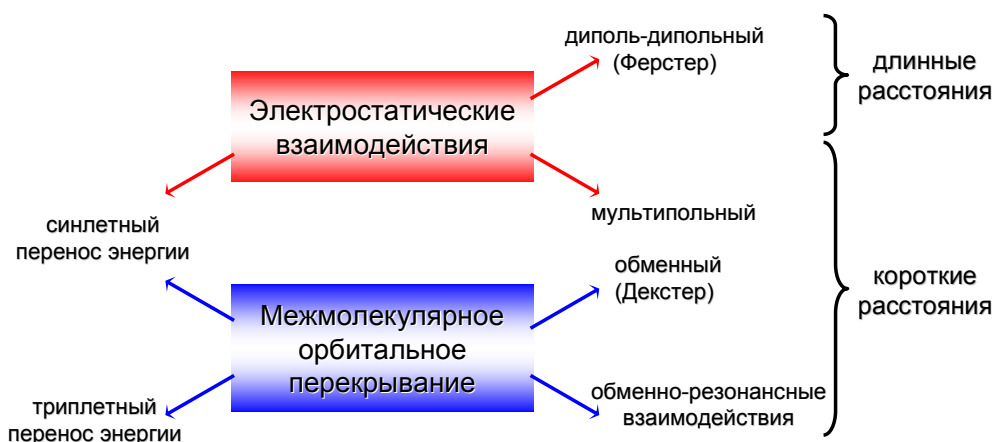


Рис. 1-13. Возможные типы взаимодействий, вовлеченных в безызлучательный перенос энергии.

В целом энергия взаимодействия между молекулами может быть представлена как сумма двух составляющих: электростатического и обменного взаимодействий. При электростатическом взаимодействии перенос энергии происходит в результате перехода первоначально возбужденного электрона в молекуле донора в основное состояние, при этом электрон акцептора, поглощая энергию, переходит в возбужденное состояние. При обменном механизме перенос энергии происходит за счет обмена электронами между молекулами донора и акцептора (рис. 1-14).

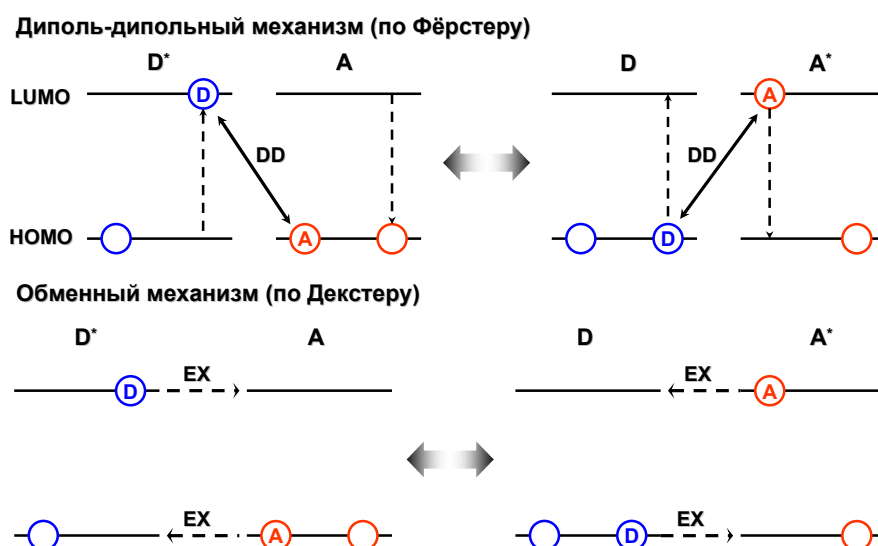


Рис. 1-14. Схематическое представление диполь-дипольного (DD) и обменного (EX) взаимодействий.

При разрешенных переходах между донором и акцептором преобладают электростатические взаимодействия, даже на коротких расстояниях. Для запрещенных переходов, электростатические взаимодействия пренебрежимо малы и проявляются

обменные взаимодействия, но только на коротких расстояниях ($<10 \text{ \AA}$), поскольку для их осуществления необходимо перекрытие молекулярных орбиталей. Электростатическое взаимодействие становится эффективным на больших расстояниях (до $80\text{--}100 \text{ \AA}$).

По степени взаимодействия выделяют три основных класса связывания: сильное, слабое и очень слабое, в зависимости от относительных величин энергии взаимодействия (U), разницы между энергетическими уровнями донора и акцептора (ΔE), ширины полосы поглощения (Δw) и разницы между колебательными уровнями ($\Delta \epsilon$) (рис. 1-15).

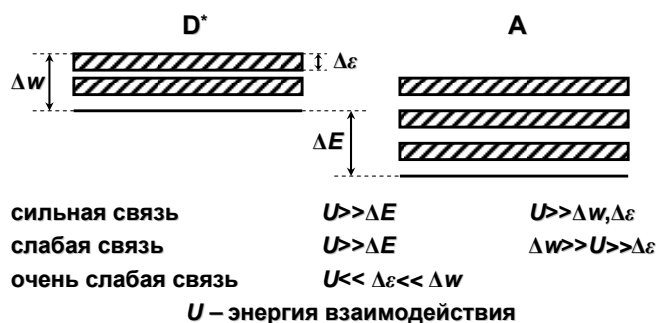


Рис. 1-15. Типы связей в зависимости от степени взаимодействия между молекулами.

Рассмотрим два основных механизма переноса энергии между молекулами, диполь-дипольный и обменный, в приближении очень слабой связи, которые описываются в рамках теории Ферстера и Декстера, соответственно.

Механизм Ферстера. Константа скорости переноса энергии определяется уравнением:

$$k_T^{dd} = k_D \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 \quad (1-18)$$

где k_D - константа скорости испускания донора, а τ_D^0 - его время жизни в отсутствие переноса энергии, r - расстояние между донором и акцептором (предполагается, что оно остается неизменным за время жизни донора) и R_0 - критическое расстояние или радиус Ферстера, расстояние, при котором вероятность переноса равна вероятности спонтанной дезактивации донора ($k_T^{dd} = k_D$). Необходимо отметить, что константа скорости переноса энергии по Ферстеру обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами.

Критическое расстояние может быть рассчитано из спектроскопических данных по формуле:

$$R_0 = 0.2108 \left[\kappa^2 \Phi_D n^{-4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad (1-19)$$

где κ^2 - ориентационный фактор, Φ_D и $I_D(\lambda)$ - квантовый выход и нормированный спектр ($\int_0^\infty I_D(\lambda) d\lambda = 1$) флуоресценции донора, соответственно, ϵ_A - молярный коэффициент поглощения акцептора.

Механизм Декстера. В отличие от механизма Ферстера (формула 1-18), константа скорости переноса энергии по механизму Декстера подчиняется экспоненциальной зависимости:

$$k_T^{\text{ex}} = \frac{2\pi}{h} KJ' \exp(-2r/L) \quad (1-20)$$

где J' – интеграл перекрывания

$$J' = \int_0^\alpha I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \quad (1-21)$$

с условием нормировки

$$\int_0^\alpha I_D(\lambda) d\lambda = \int_\infty^0 \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = 1 \quad (1-22)$$

L – средний Боровский радиус. K – константа, которая не может быть определена по спектроскопическим данным, поэтому обменный механизм трудно охарактеризовать экспериментально.

Рекомендуемая литература:

- [1] В. 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. Эффект тяжелого атома. Влияние природы и положения заместителей на фотофизические свойства ароматических углеводородов.
2. Фотоиндуцированный перенос электрона и протона, как возможные процессы тушения флуоресценции.
3. Влияние рН на фотолюминесцентные свойства органических соединений.

Контрольные вопросы:

1. Какой схемой описываются электронные переходы в молекуле?
2. Каковы различия между флуоресценцией и фосфоресценцией? Приведите основные законы и особенности молекулярной флуоресценции.
3. Какими количественными характеристиками обычно характеризуют излучательные процессы?
4. Назовите механизмы тушения флуоресценции.

5. Укажите различие между эксимерами и эксиплексами. Как экспериментально зафиксировать их образование?

6. В чем заключается перенос энергии между молекулами? Перечислите основные типы переноса энергии между молекулами.

7. Чем определяется механизм безызлучательного переноса энергии между молекулами? Сравните диполь-дипольный и обменный механизмы переноса энергии.