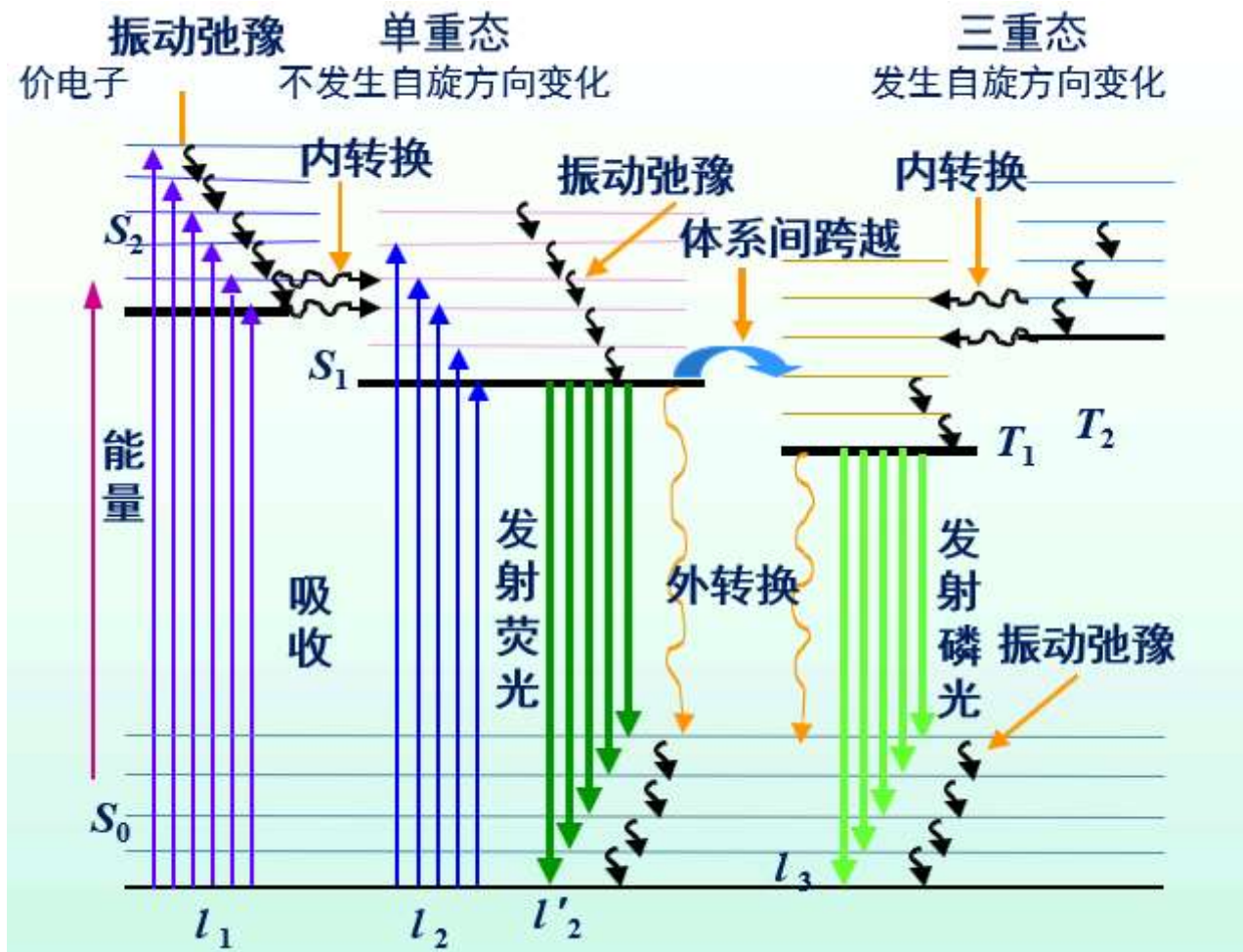


原理



振动弛豫: 碰撞形式传递能量，从高振动能层至低振动能层， 10^{-12} s

内转换: 不同电子能级的振动能层重叠时，电子可在重叠的能层之间通过振动耦合产生无辐射跃迁， 10^{-11} – 10^{-13} s

外转换: 受激分子与溶剂或其它分子相互作用发生能量转换而使荧光或磷光强度减弱甚至消失的过程，也称“熄灭”或“猝灭”

系间跨越: 系间跨越是发生在两个不同多重态之间的无辐射跃迁，如从 S_1 到 T_1 ，该跃迁是禁阻的。然而，当不同多重态的两个电子能层有较大重叠时，可通过自旋-轨道耦合而产生无辐射跃迁，该过程称为系间跨越。

辐射跃迁: 荧光、磷光

无辐射: 以上四种

荧光: 第一激发单重态→基态

磷光: 第一激发三重态→基态

激发光谱与吸收光谱: 意义相同、形状不同、坐标不同?

产生荧光的条件

ϵ 高, π - π 跃迁

一定的荧光量子产率

影响量子产率的因素

pi电子共轭大

刚性平面：荧光素和酚酞、茆和联苯比较

给电子基团：-OH, -NH₂ 促进p-pi共轭，有利

吸电子：导致荧光猝灭

荧光强度

原理上正比于量子效率、激发光强度、摩尔吸光系数、式样浓度、吸收广乘

定量通式： $I_f = KC$

影响荧光强度的因素

温度升高，无辐射跃迁加剧，If减小。

溶剂、pH、自吸

仪器组成

光源、单色器、样品池检测器、单色器、信号记录

与UV区别

光源强度高、比色皿四面光滑，检测器与光路垂直、出射光后还有单色器

光源：氘灯、汞灯、激光器

检测器：光电二极管、光电倍增管，光子计数器，高灵敏CCD

干涉滤光片单色性比较好

特点

灵敏度高、选择性强、试样量少、参数多、局限性、生命应用广

化学发光分析

定义：利用化学反应过程中产生的化学能提供分子激发的能量所产生的发光。

条件：反应释放能量、能量可为物质所接受而激发、有一定的发光效率

特点：灵敏度高、应用有限、发光时间短