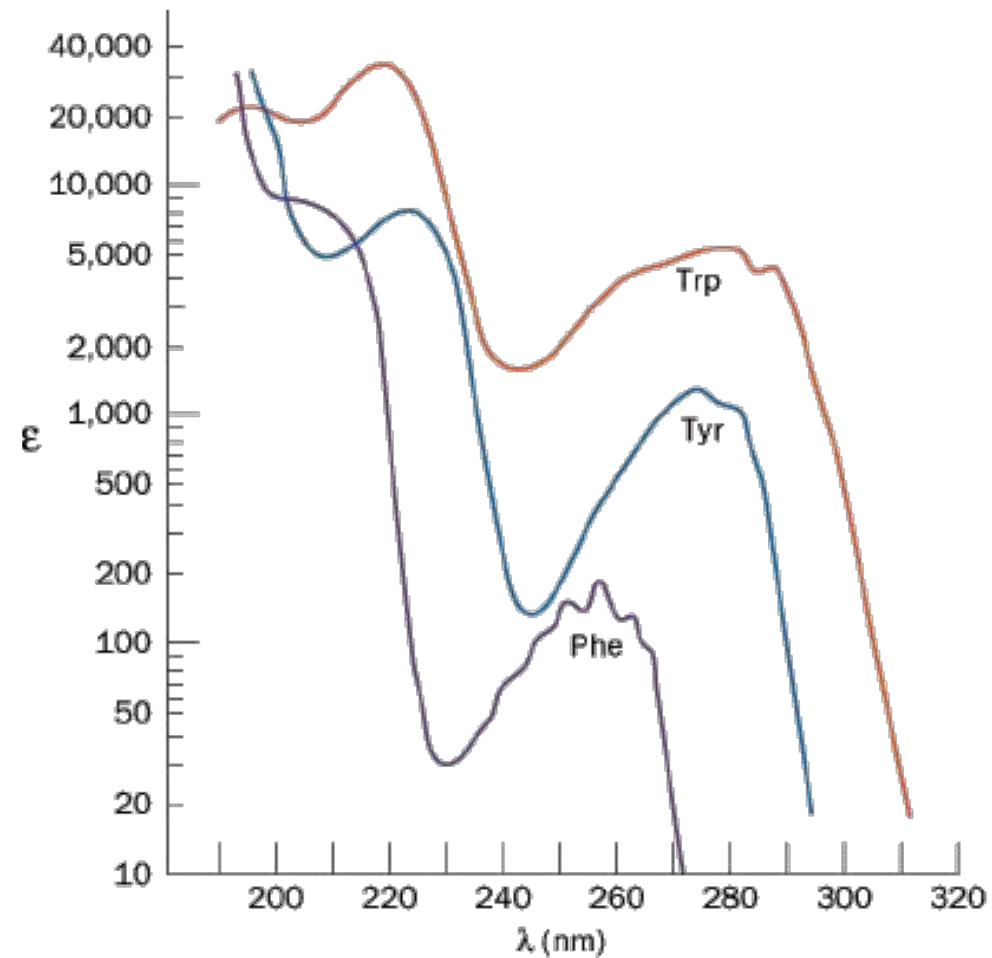


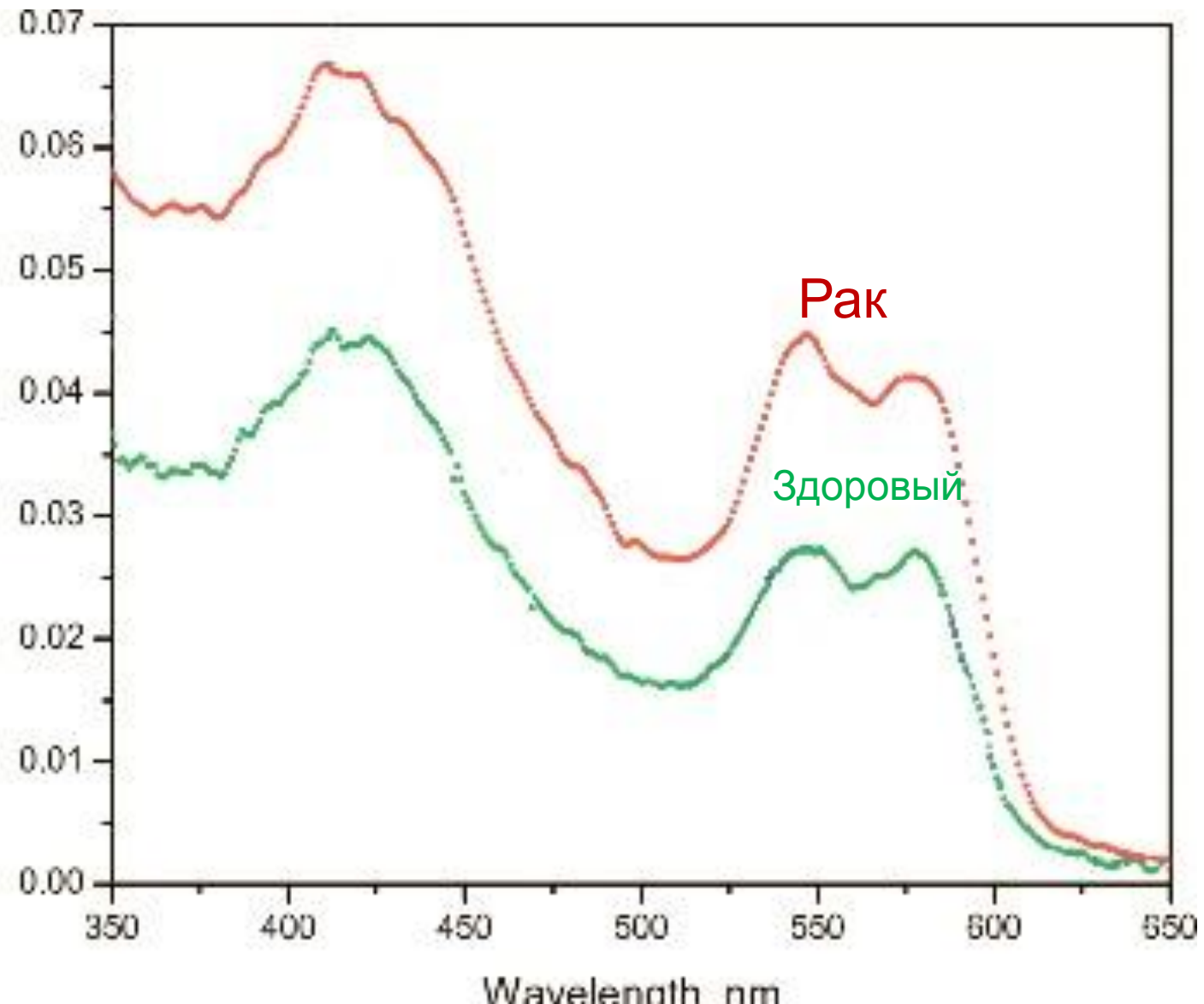


***Абсорбционная  
спектроскопия белков  
(диагностики заболеваний)***



УФ спектры ароматических аминокислот: феналанина, триптофана, и тирозина

# Спектры поглощения крови

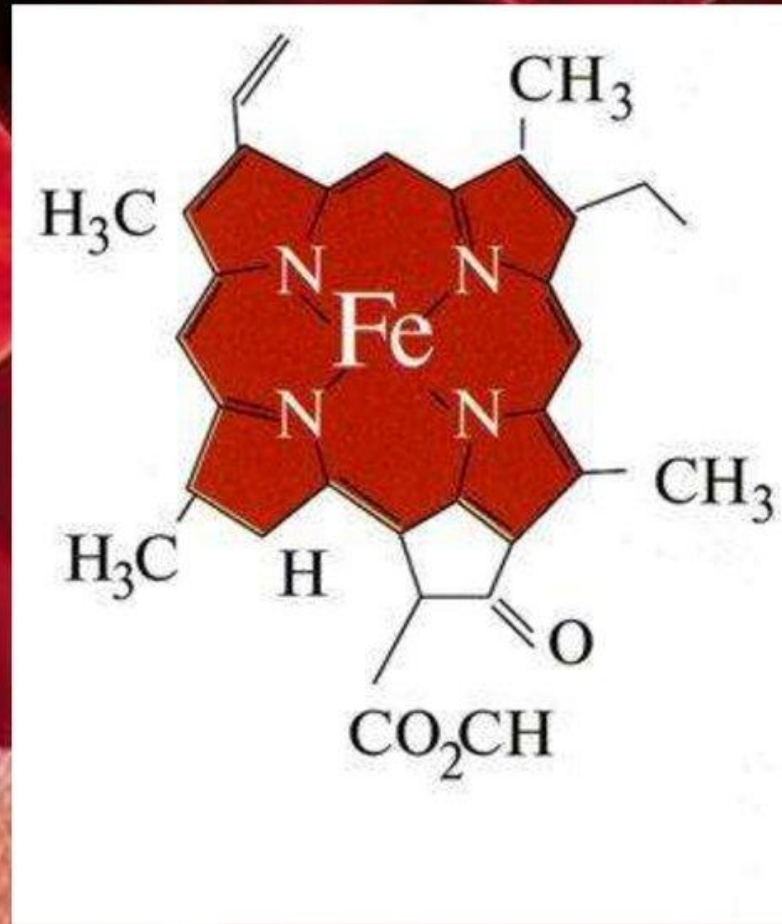


## гемовые белки

*Гемовые белки играют жизненно важную роль в физиологии млекопитающих. Они хранят и транспортируют кислород в кровотоке и транспортируют электроны в митохондриях для синтеза высокоэнергетических молекул, используемых для управления клеточными процессами.*

Гем-белки могут нести до четырех молекул кислорода, при этом конформация белка различается в зависимости от присутствия молекулы кислорода и количества связанных молекул кислорода. Таким образом, спектроскопия является полезным инструментом для измерения уровня кислорода в крови. Это важно во множестве медицинских применений, включая ситуации, когда пациенты находятся в состоянии седативного действия, находятся в коме или иным образом не могут выразить тошноту или обморок, которые являются общими признаками низкой оксигенации крови

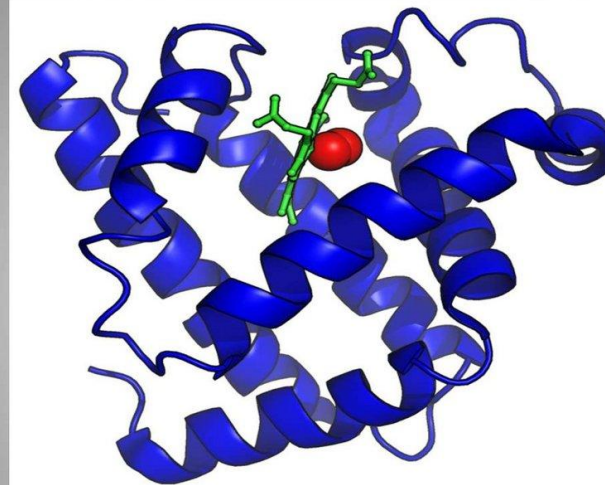
Гемы (от др.-греч. αἷμα — «кровь») — комплексные соединения порфиринов с двухвалентным железом



**Гем эритроцита**

## **Миоглобин**

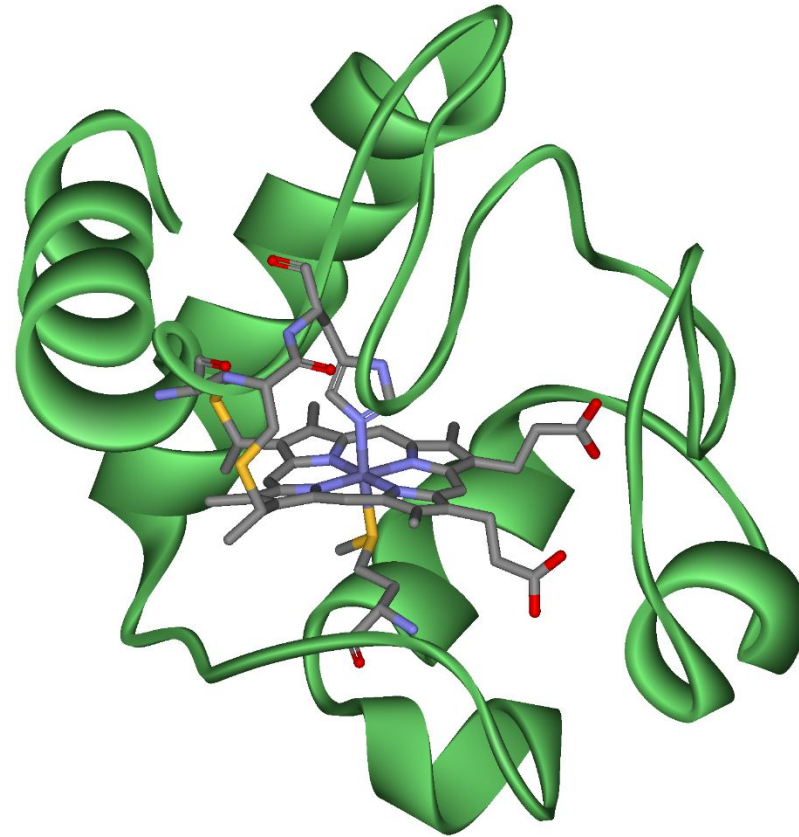
Кислородосвязывающий белок скелетных мышц и мышцы сердца. Функция миоглобина заключается в создании в мышцах кислородного резерва, который расходуется по мере необходимости, восполняя временную нехватку кислорода



Миоглобин

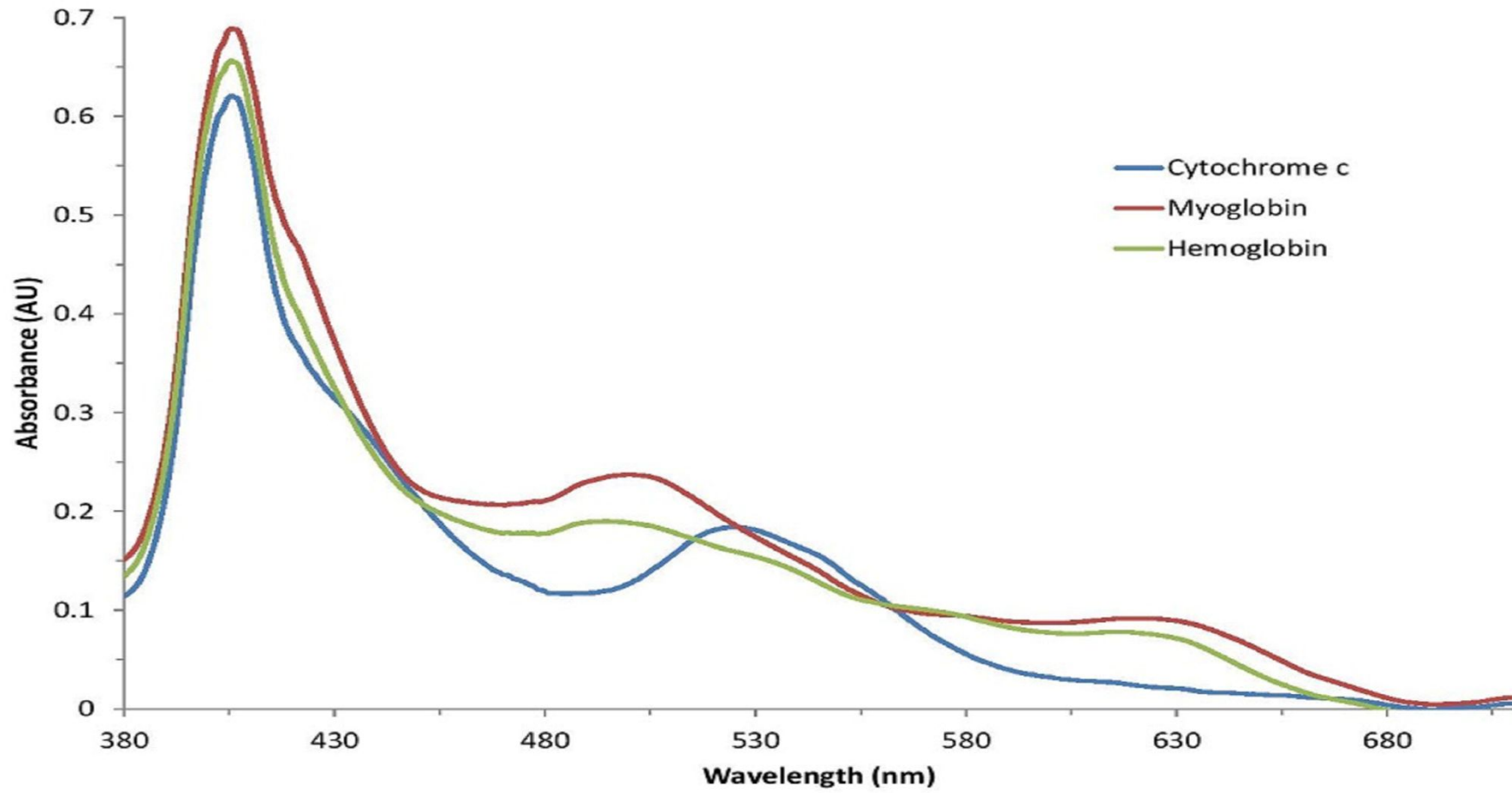
## Цитохром с

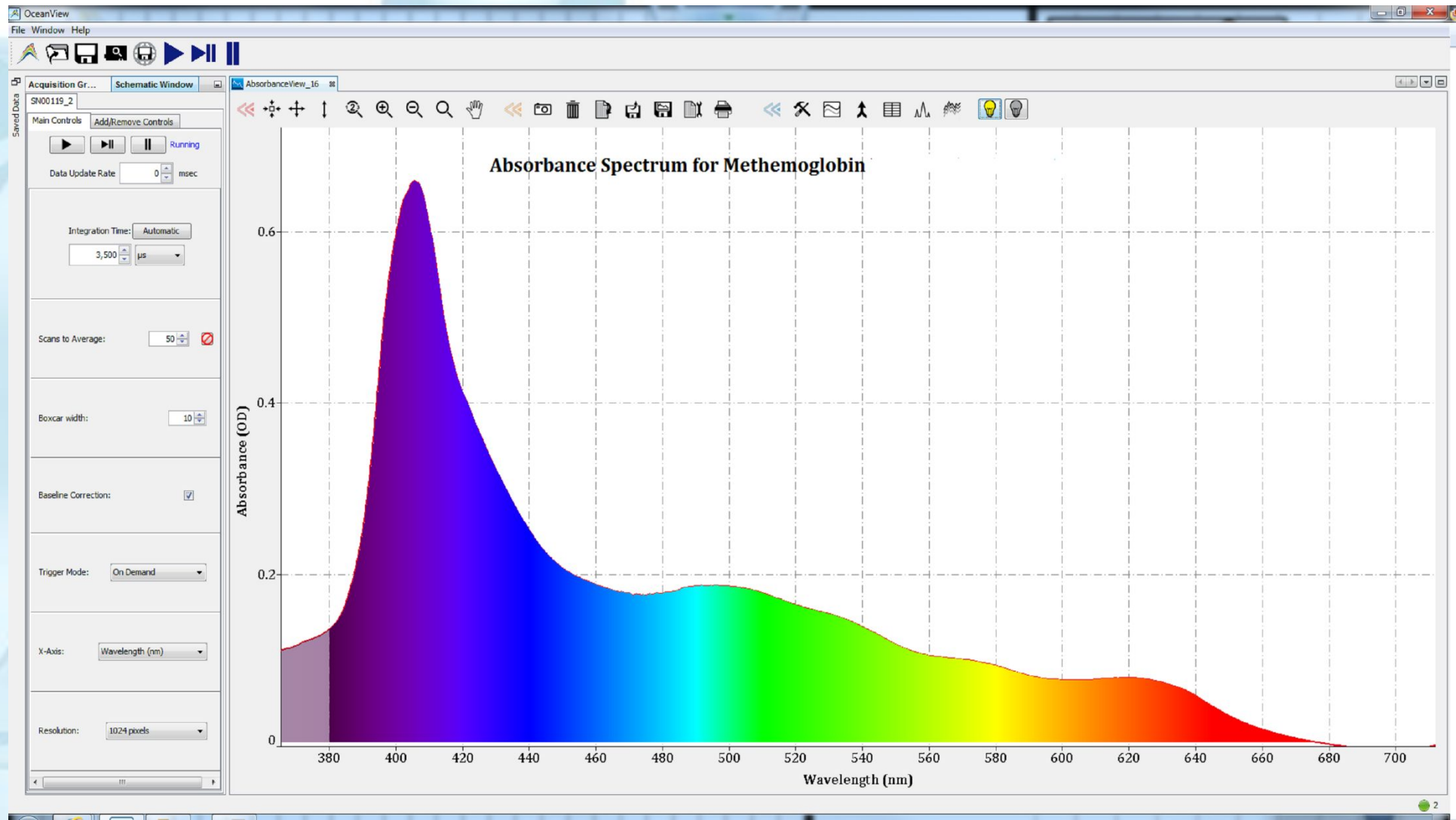
Небольшой гем-содержащий белок, относится к классу цитохромов, содержит в структуре гем типа с. Выполняет в клетке две функции. Является одноэлектронным переносчиком, свободно связанным с внутренней мембраной митохондрий, и необходимым компонентом дыхательной цепи.. С другой стороны, при определённых условиях он может отсоединяться от мембраны, переходить в раствор в межмембранном пространстве.



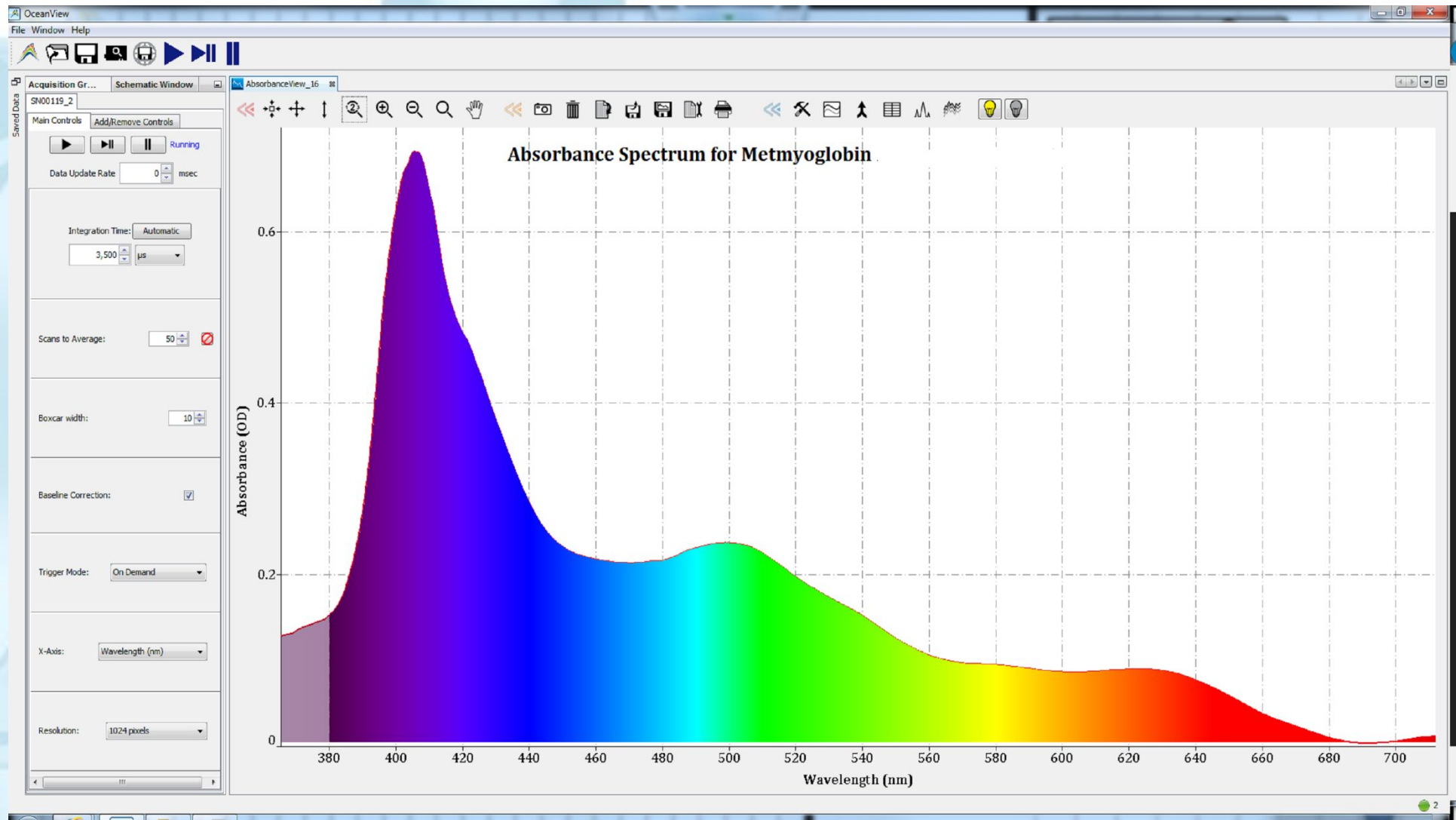


### Absorbance Spectra of Heme Proteins

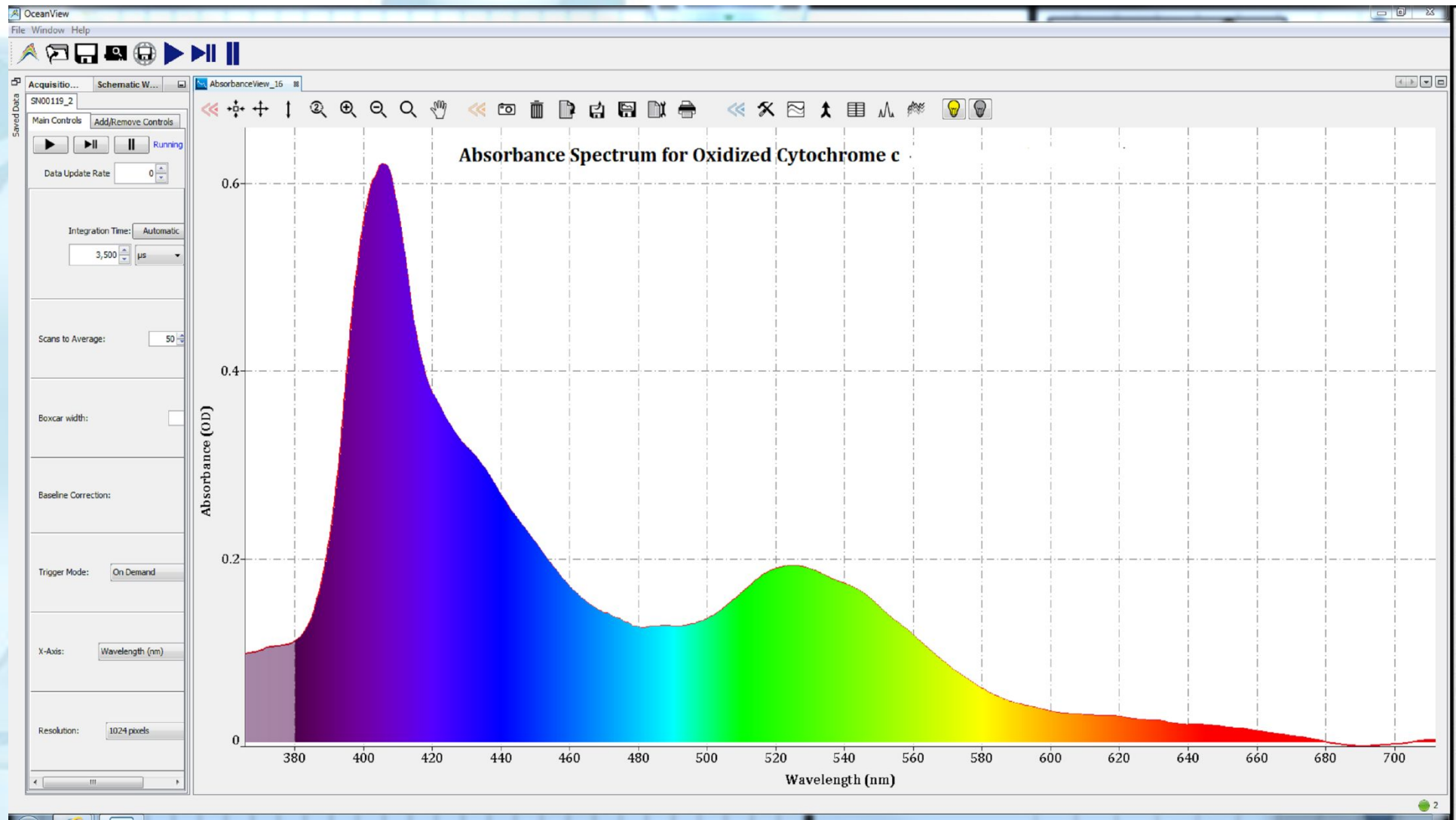




Окисление атома железа в гемовой группе металлопротеинов привело к спектрам, соответствующим метгемоглобину.



Окисление атома железа в гемовой группе металлопротеинов привело к спектру, согласующимся с метмиоглобином.



Спектр поглощения цитохрома с после окисления



# *Люминесценция*

*Люминесценция – свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в основное*

# *Классификация процессов люминесценции*



# классификация типов люминесценции

```
graph TD; A[классификация типов люминесценции] --- B[продолжительность процесса]; A --- C[виды возбуждения]; A --- D[кинетика люминесценции];
```

продолжительность процесса

виды возбуждения

кинетика люминесценции

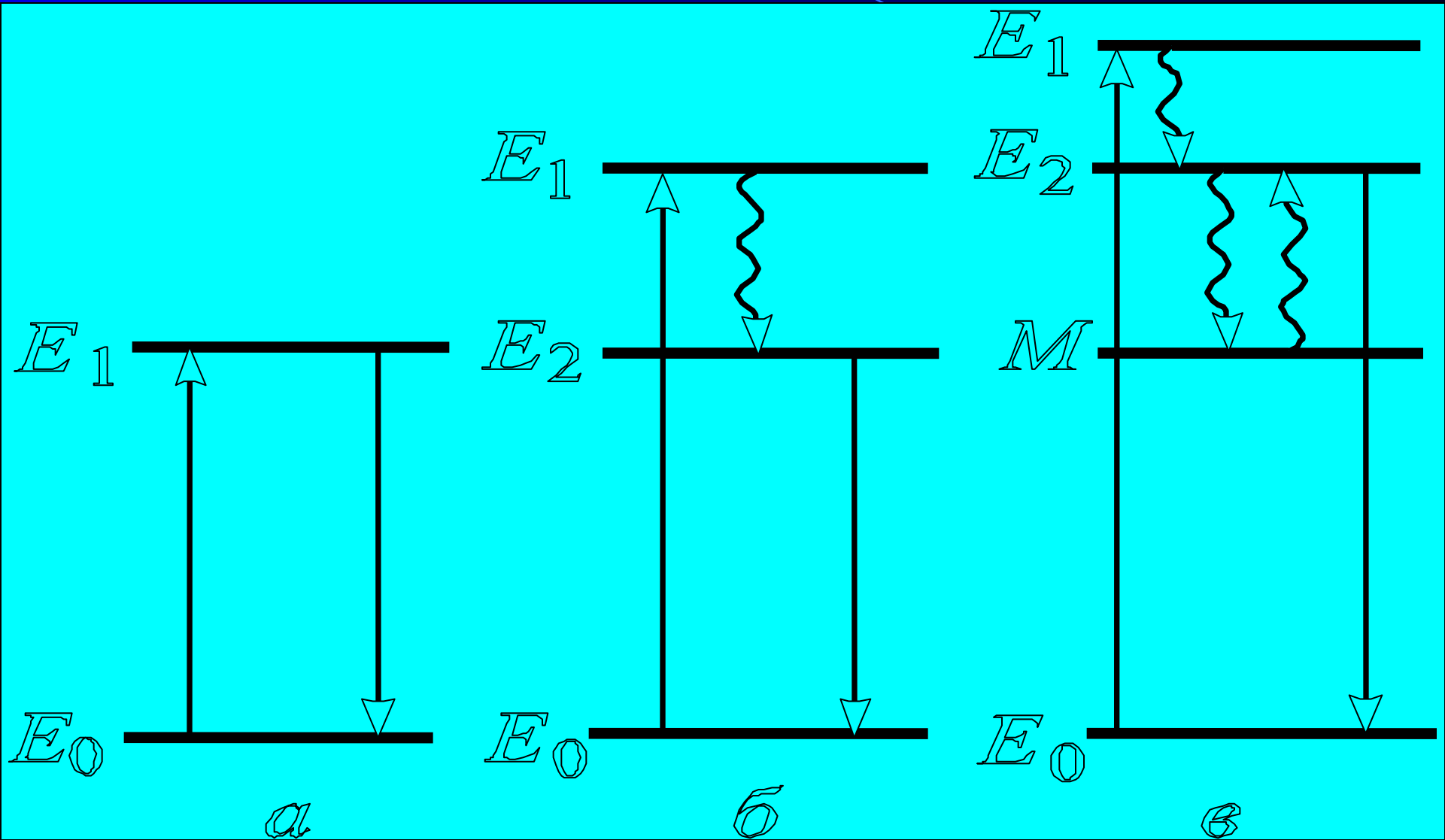
# *Виды возбуждения*

- Фотолюминесценция
- Катодолюминесценция
- Хемилюминесценция
- Рентгенолюминесценция

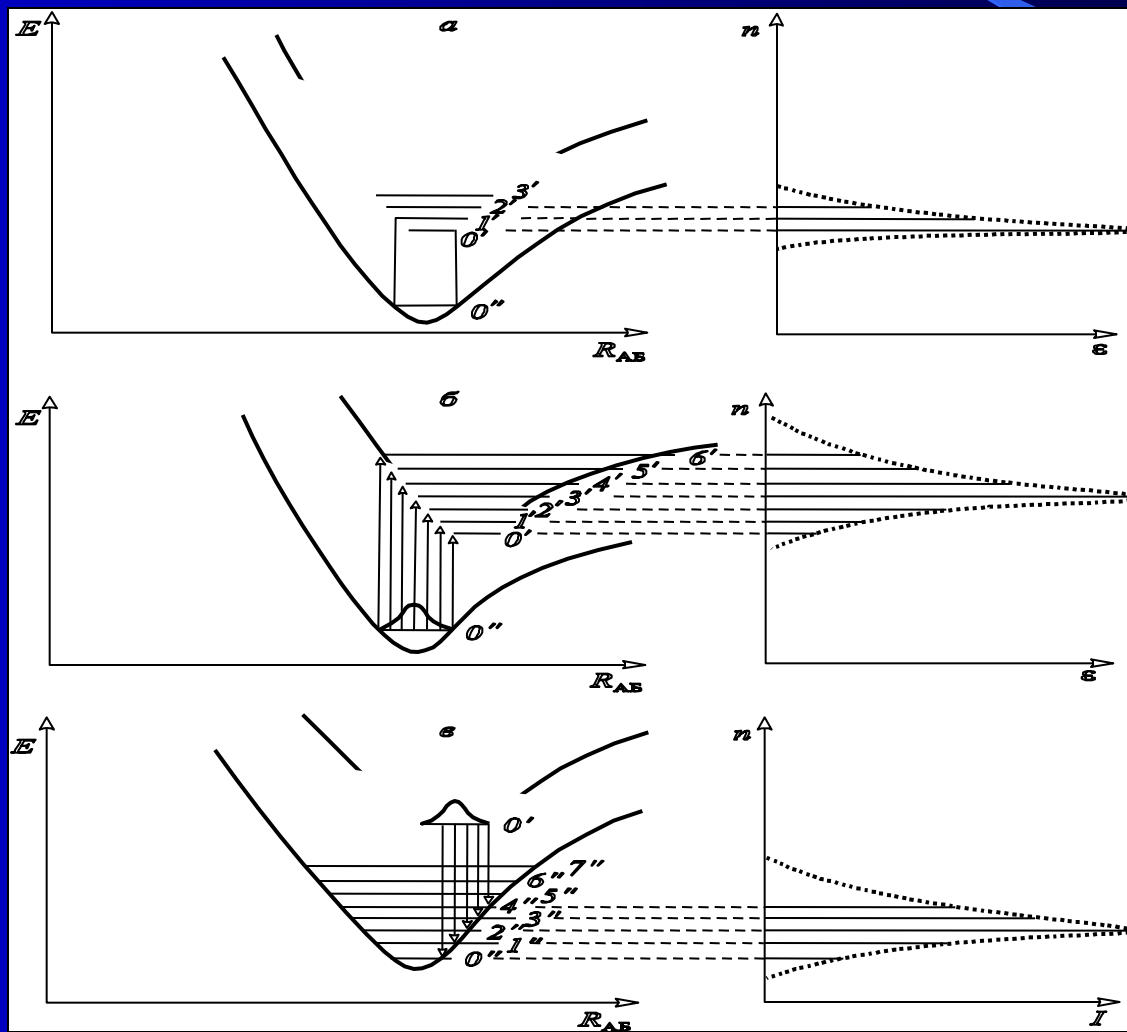
# *Длительность*

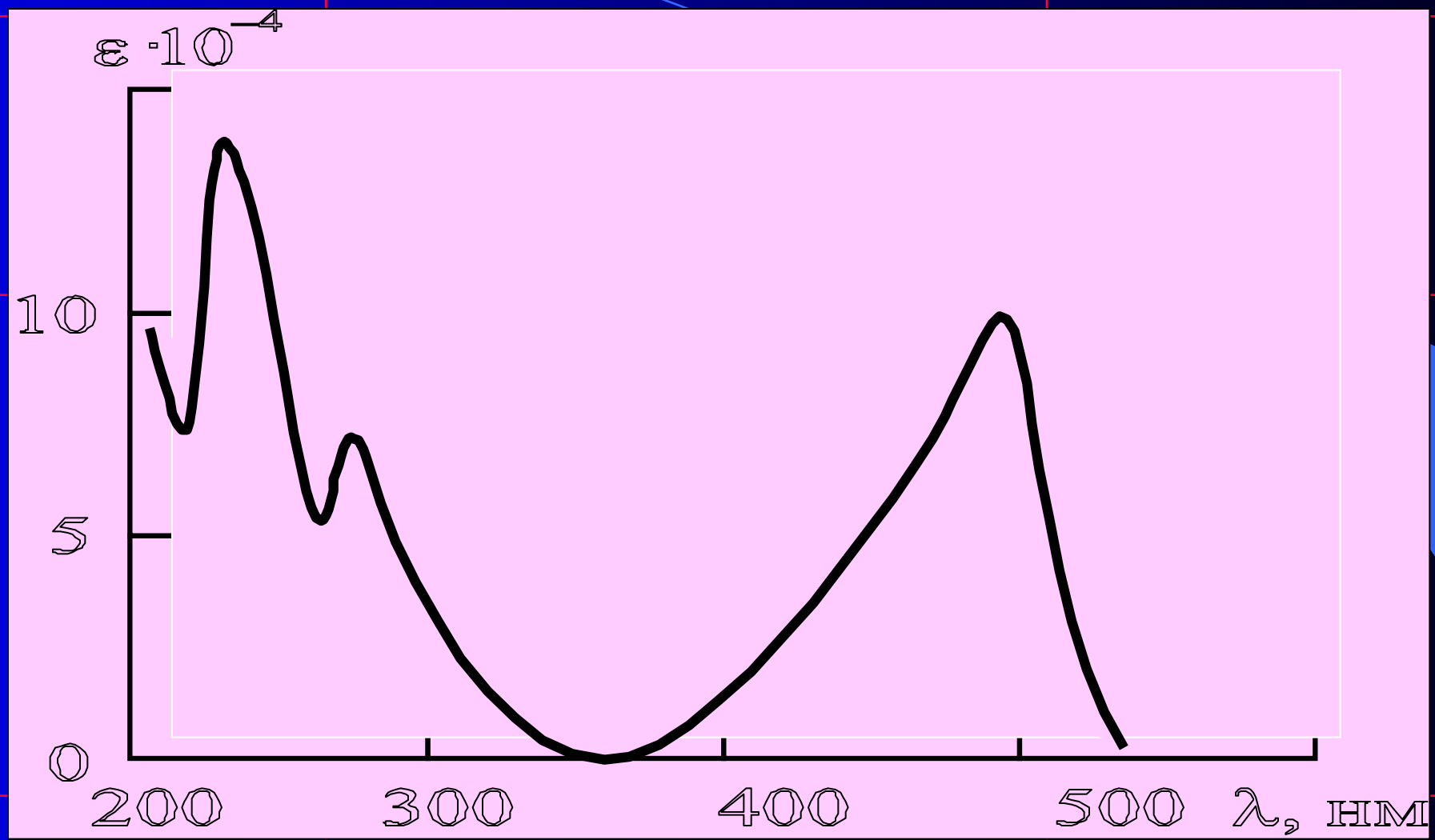
- **Флуоресценция**
- **Фосфоресценция**
- **Замедленная  
флуоресценция**

# Кинетика

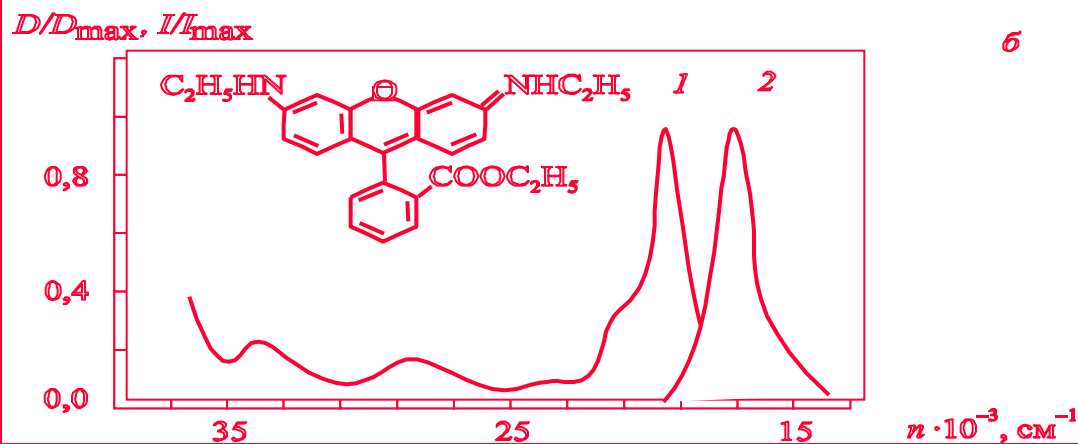
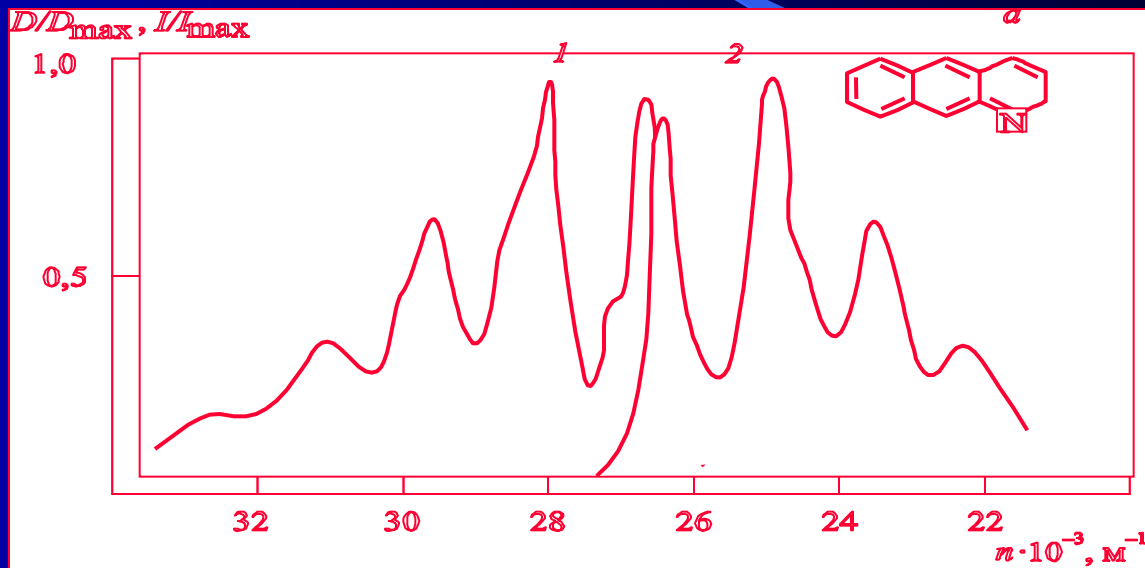


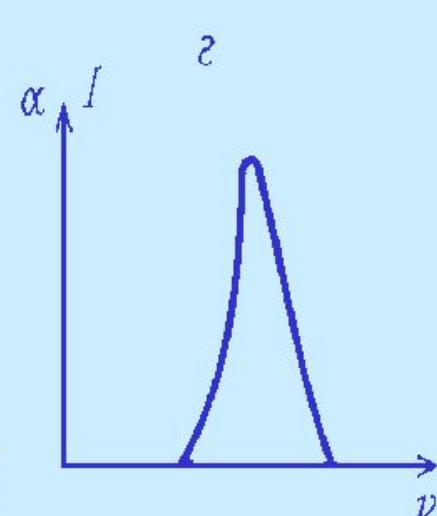
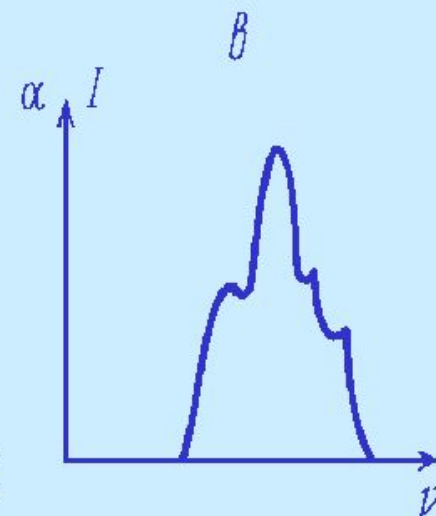
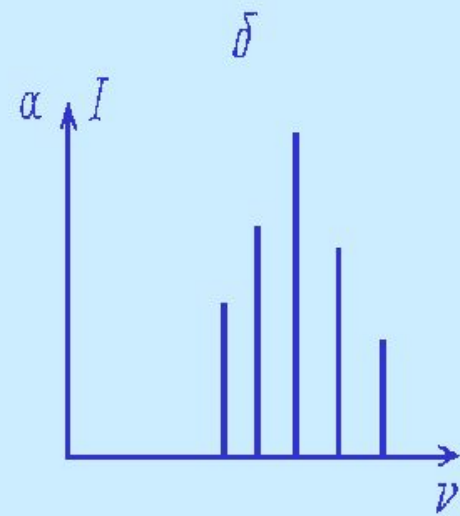
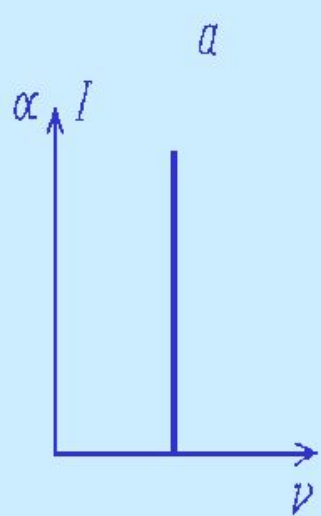
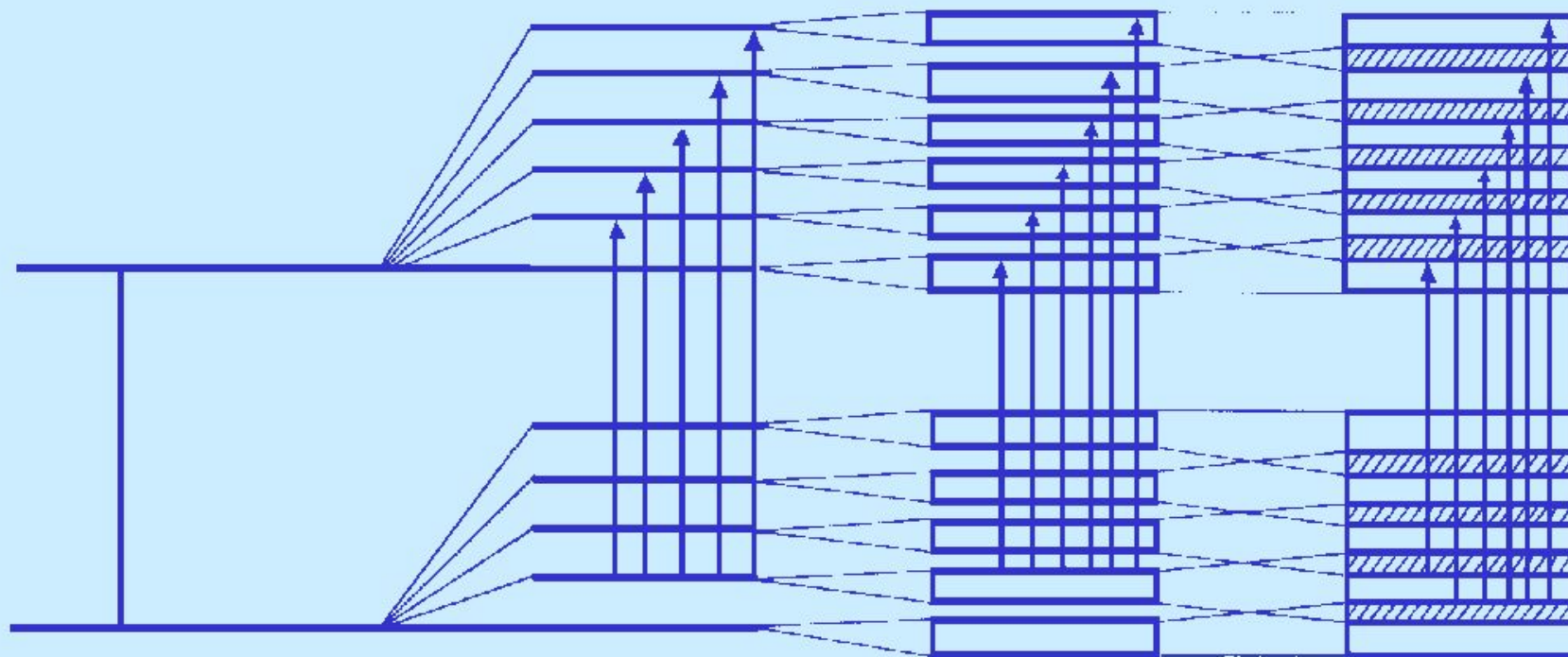
# Принцип Франка-Кондона





# Спектры





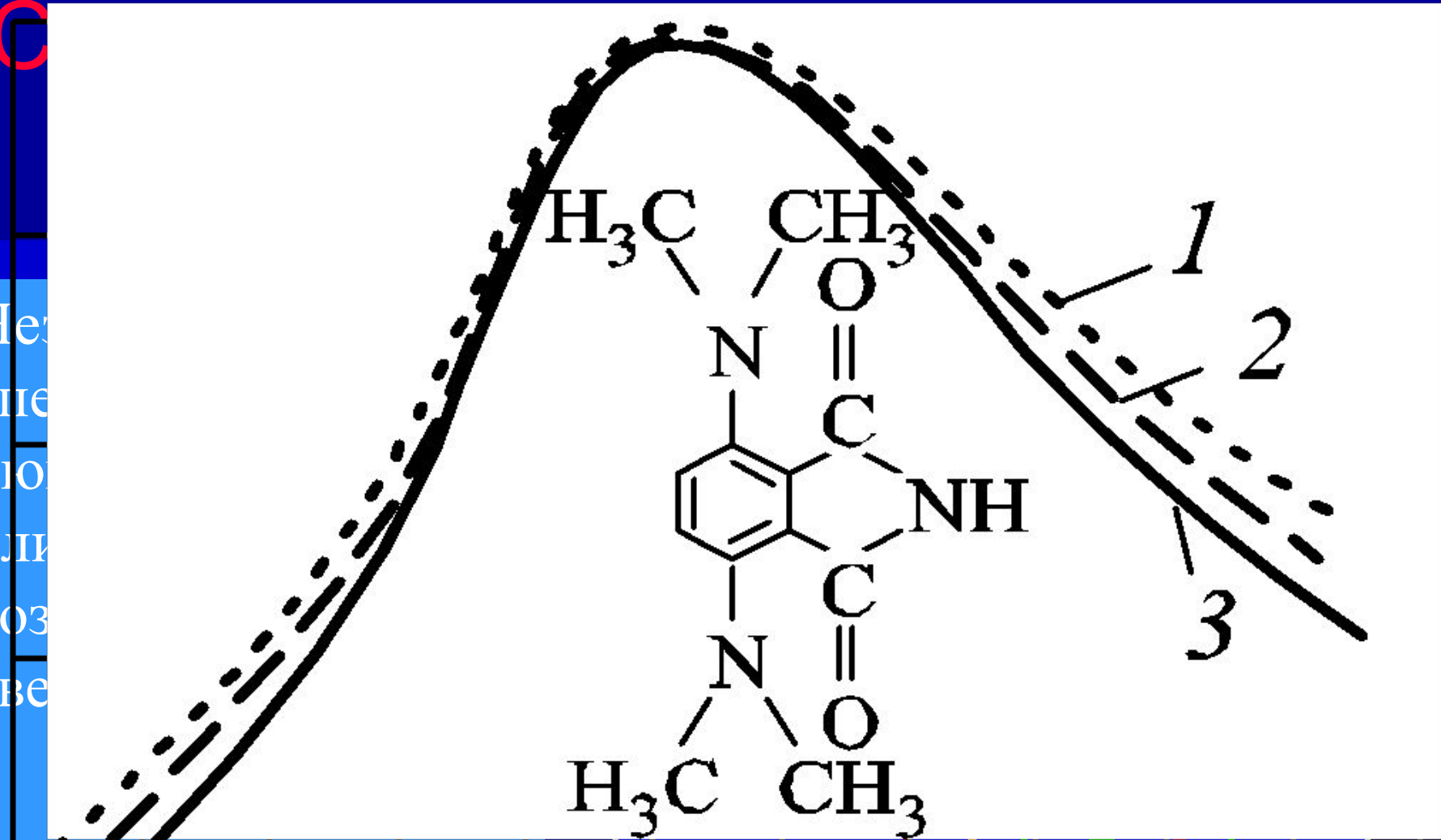


$I/V$

1,0

• Не  
спе  
лю  
дли  
воз  
све

0,5



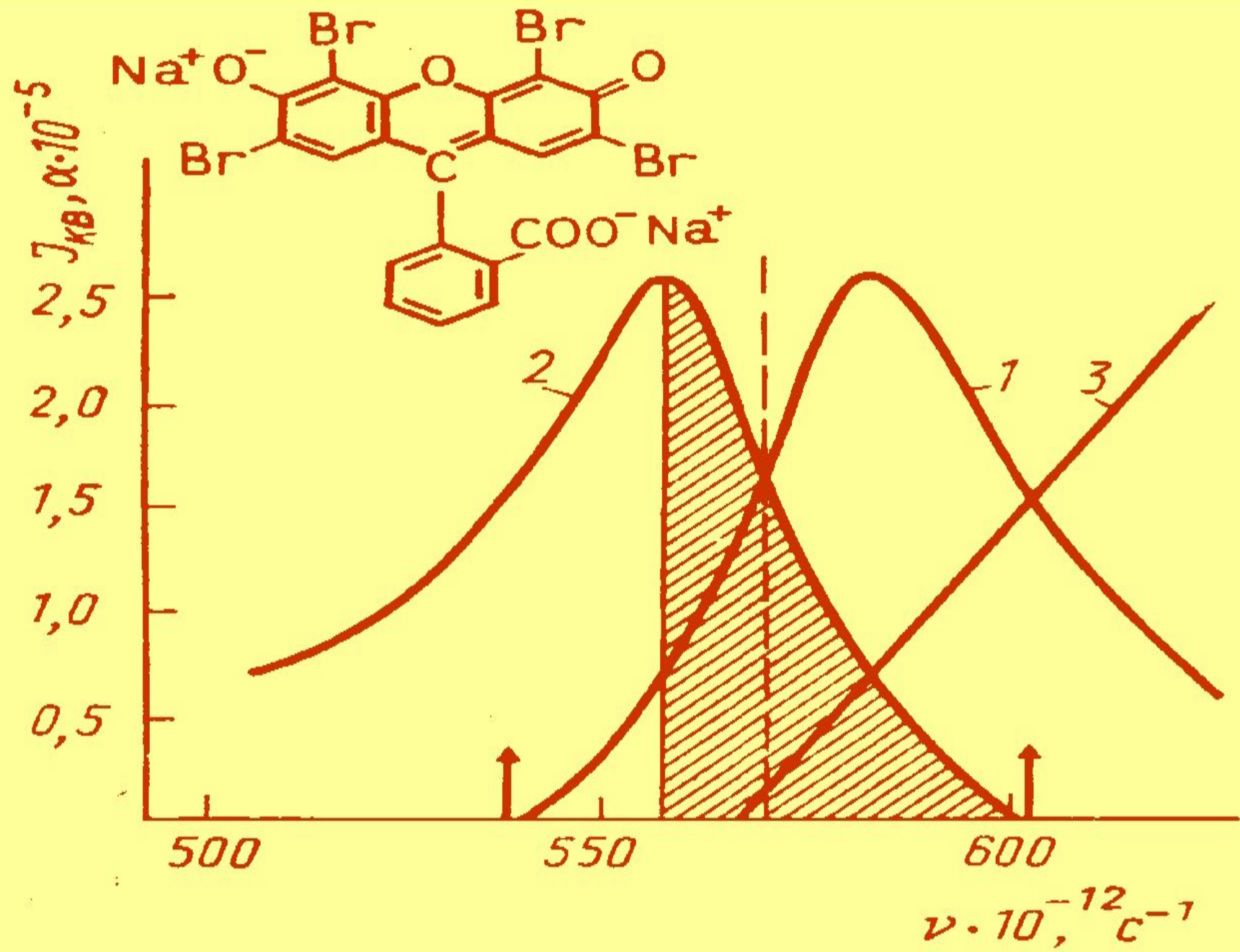
450

500

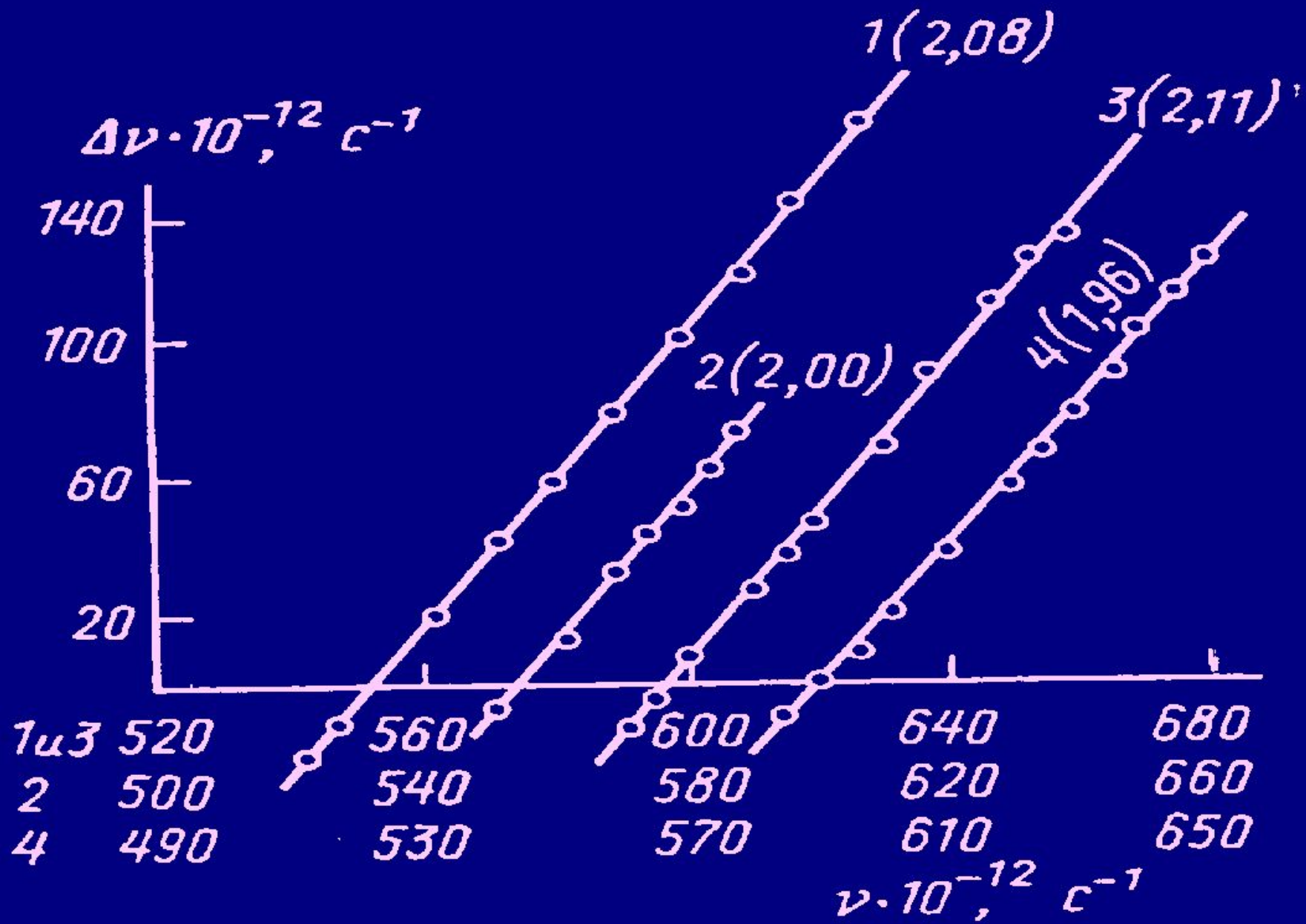
550

600

$\lambda$  nm



• Γ  
c



# Спектральные закономерности люминесценции

- Универсальное соотношение Степанова

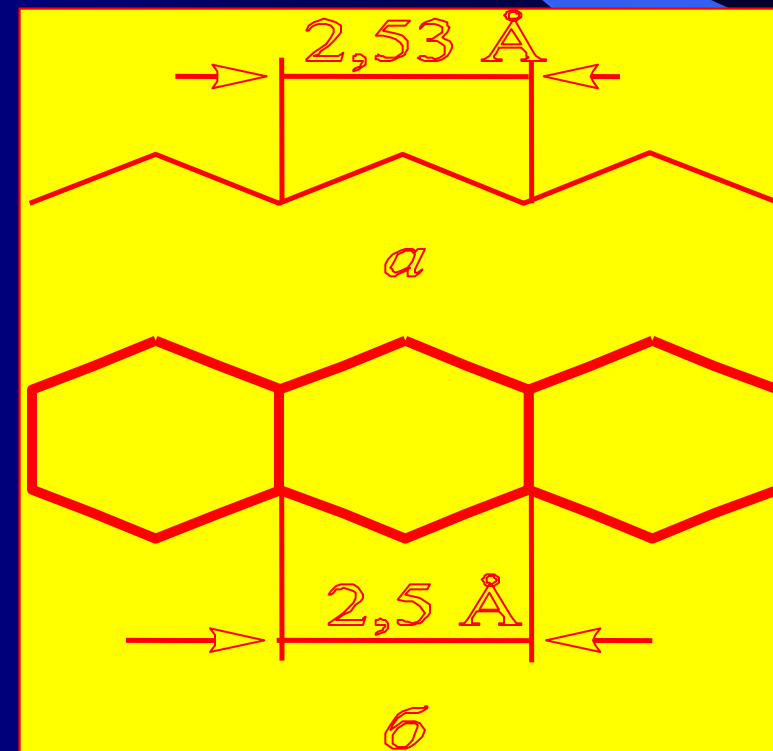
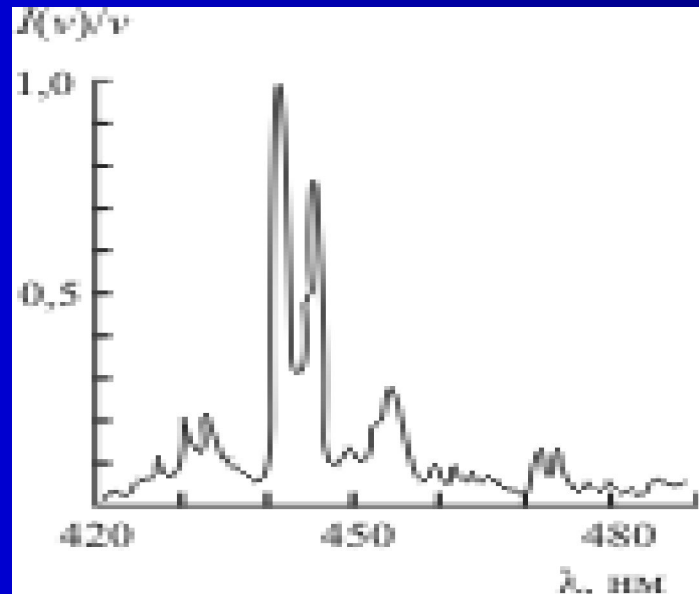
$$\frac{I}{\alpha} = D(T) \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

# Спектральные закономерности люминесценции

- Независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света
- Закон Стокса-Люммеля
- Правило зеркальной симметрии
- Универсальное соотношение Степанова

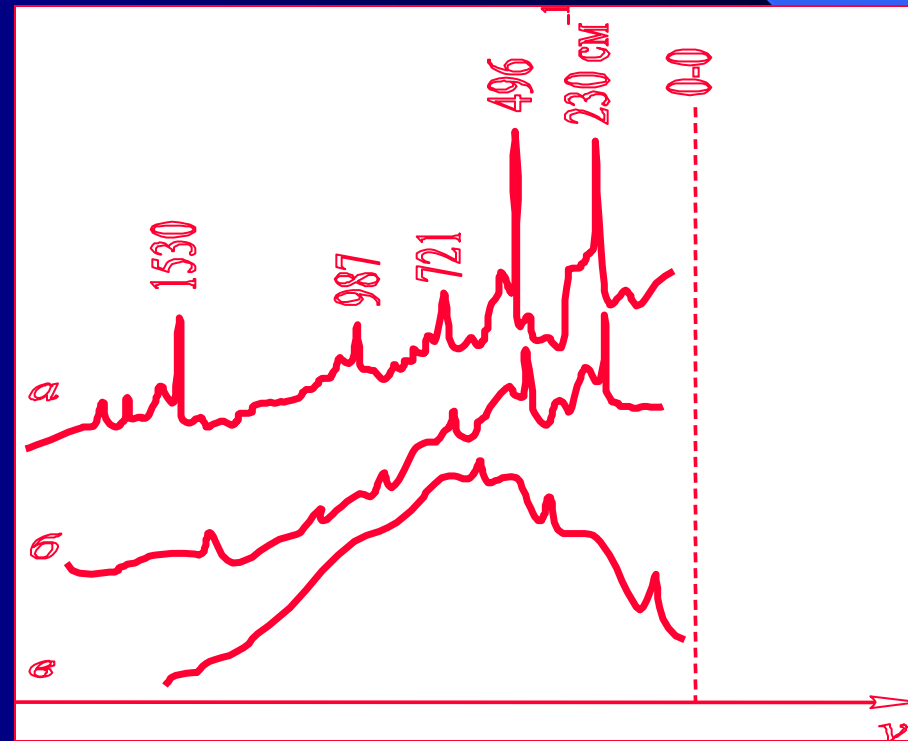
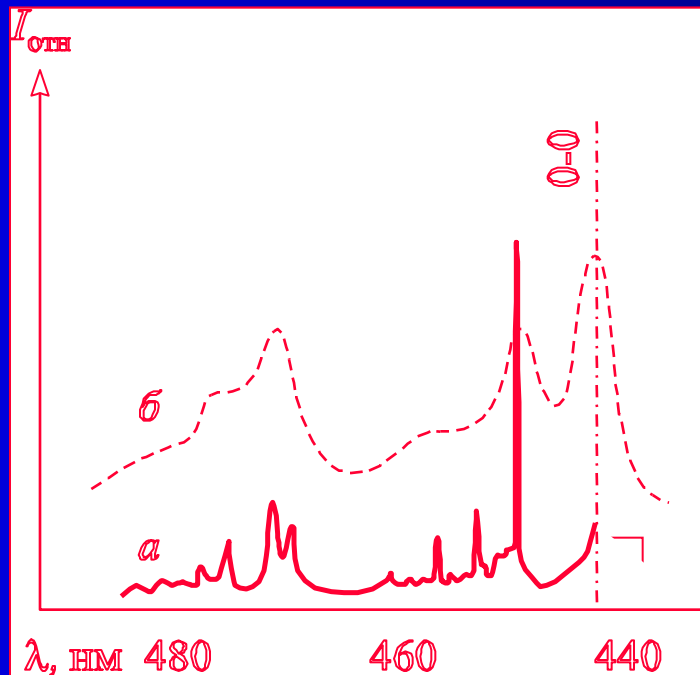
# Квазилинейчатые спектры поглощения и люминесценции

- Эффект Шпольского



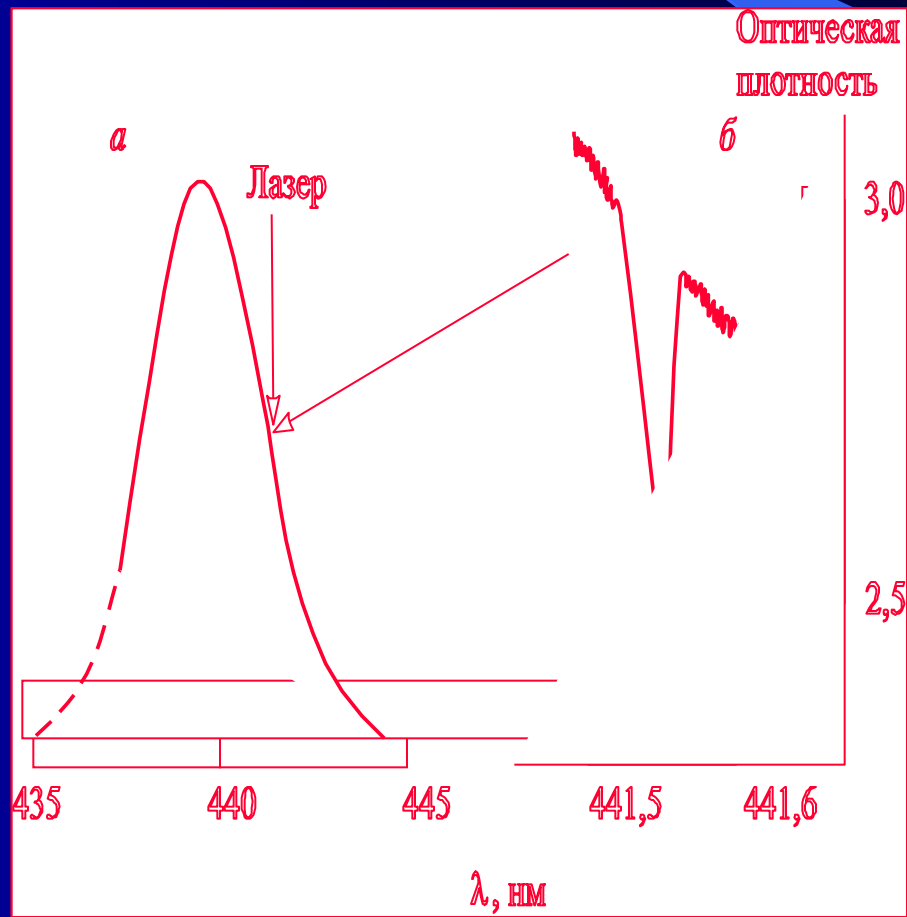
# Квазилинейчатые спектры поглощения и люминесценции

- Основные принципы селективной спектроскопии



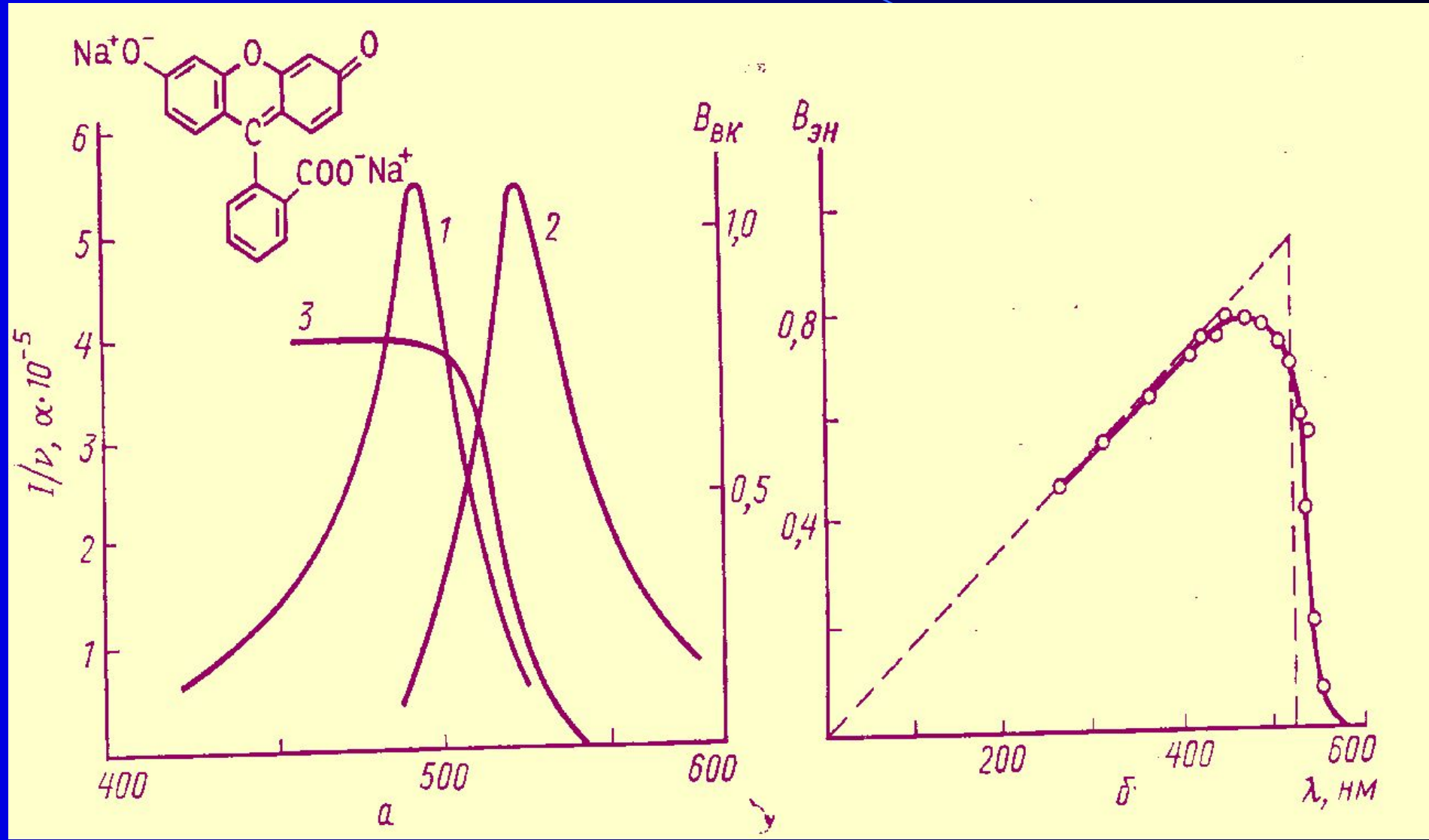
# Квазилинейчатые спектры поглощения и люминесценции

- «Спектры выжигания»





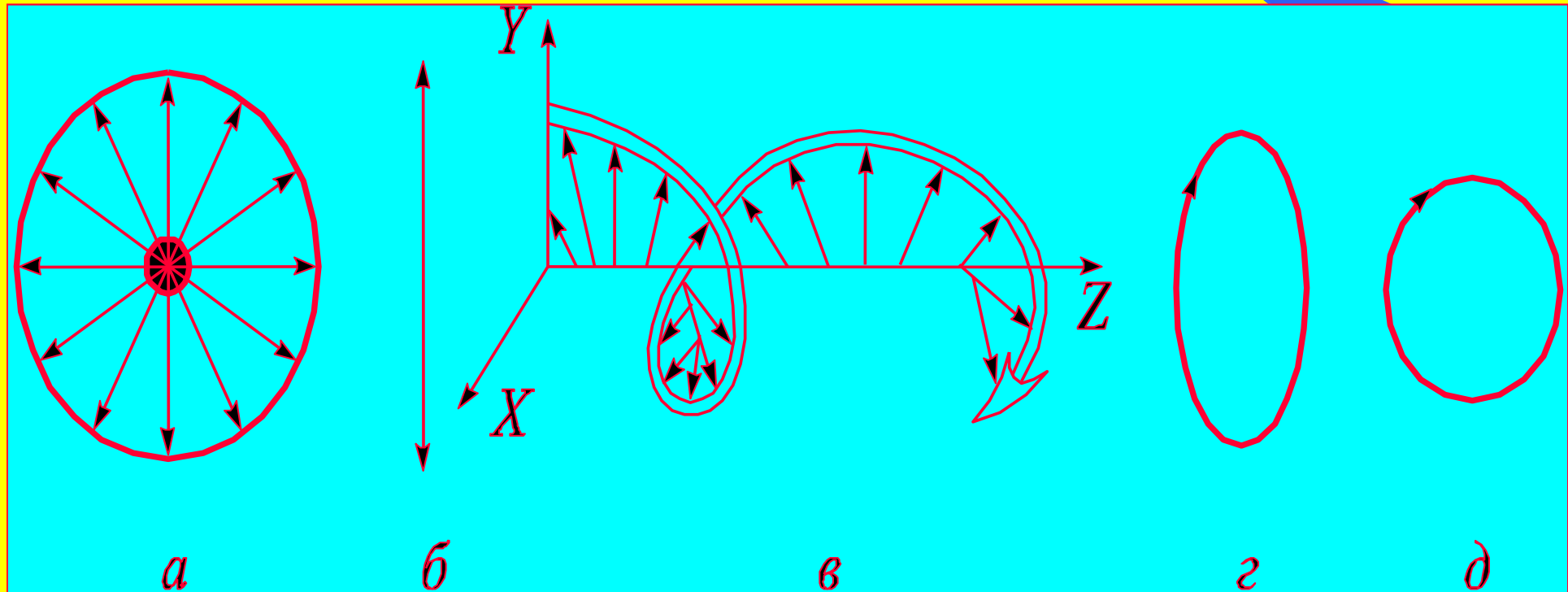
# Закон Вавилова



# Флуоресценция из высших возбужденных состояний

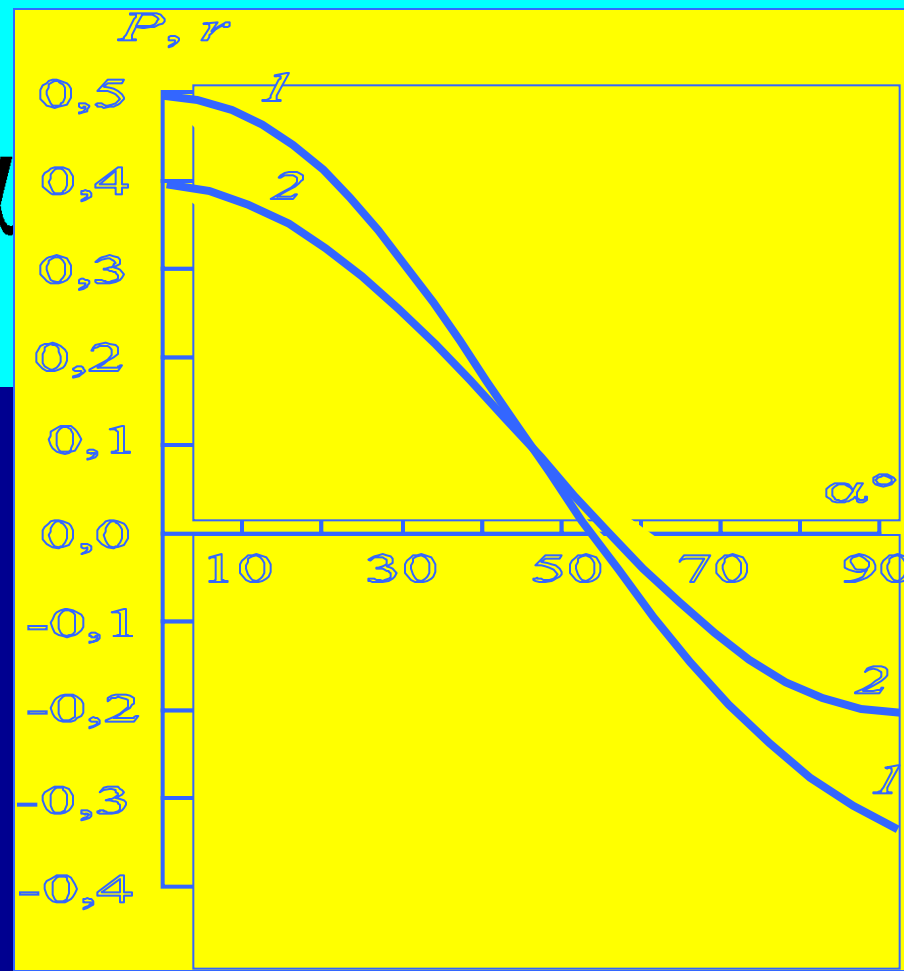
| Вещество                   | Растворитель | $V_{\text{кв}}$   |
|----------------------------|--------------|-------------------|
| 9-Фенилакридин             | этанол       | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| 9,10-Ди-н-пропилаантрацена | гептан       | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Акридин                    | этанол       | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| N-Метилакридон             | этанол       | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 1,2-Бензантрацен           | гексан       | $1 \cdot 10^{-4}$ |

# Поляризованная люминесценция

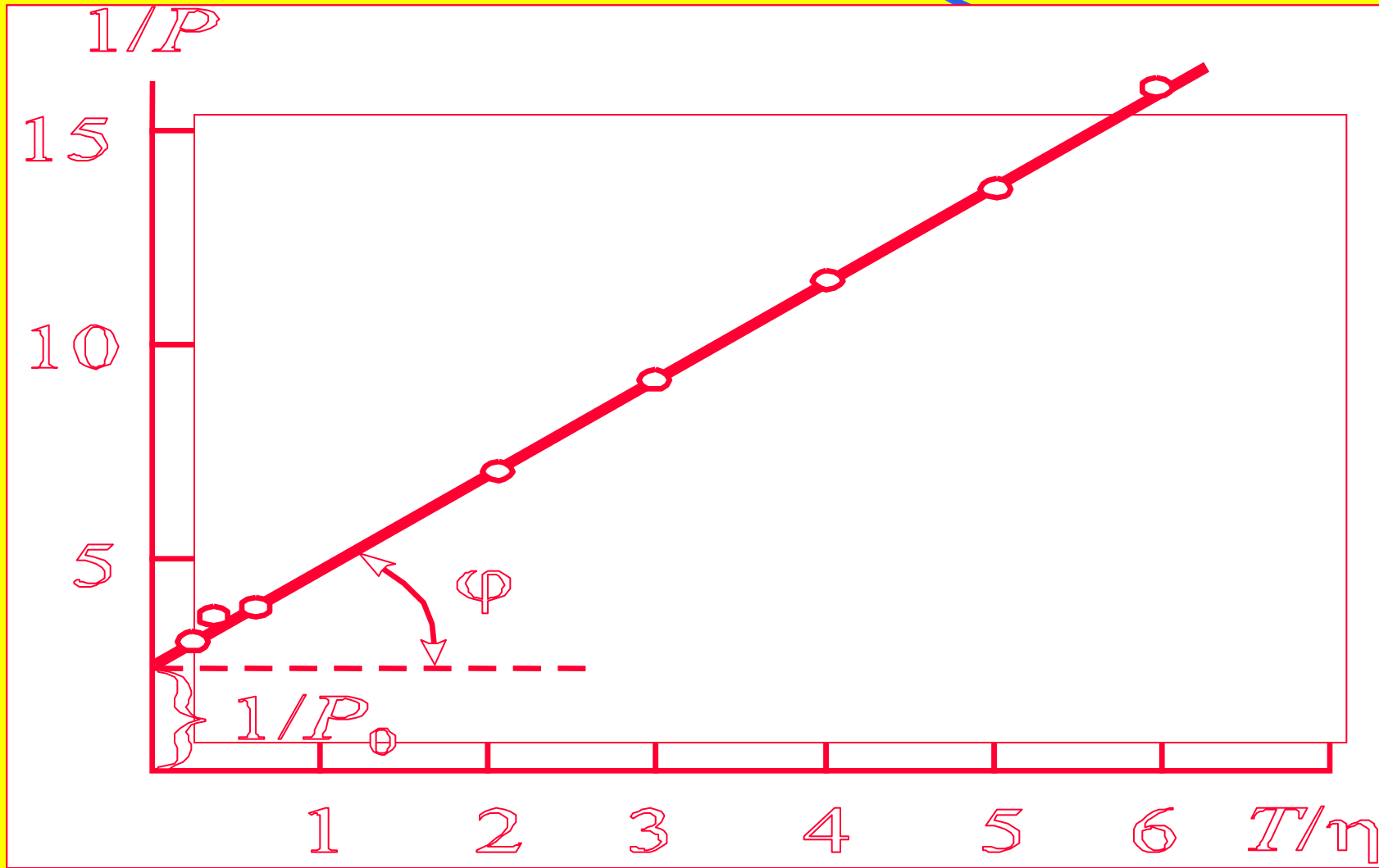


# Формула Левшина-Перрена

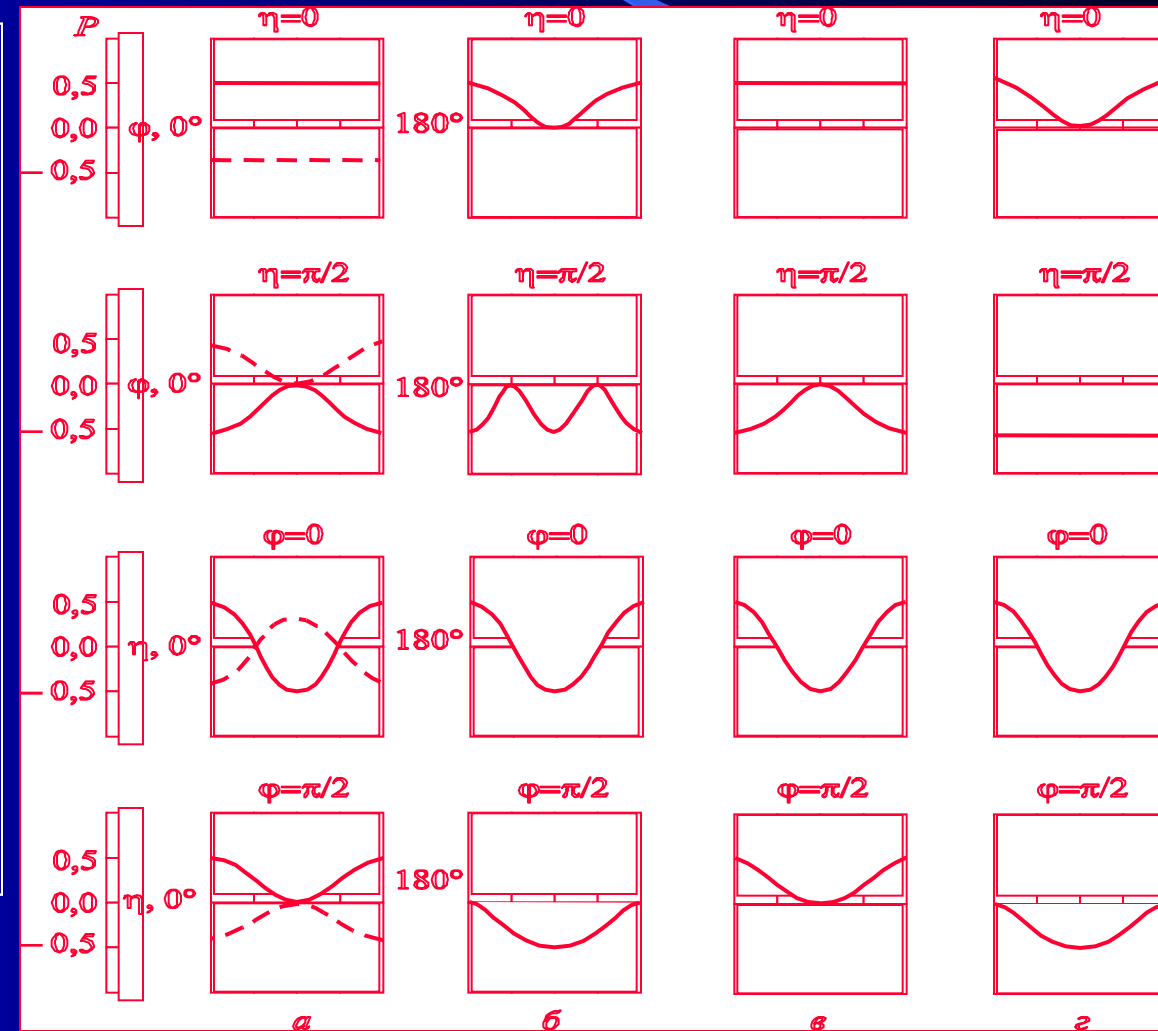
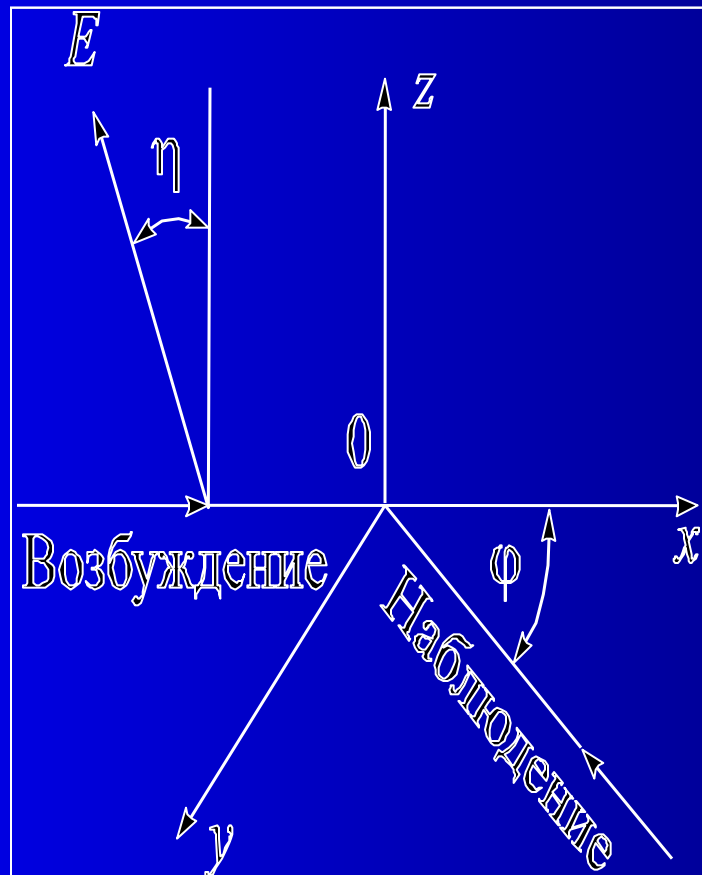
$$P = \left( 3 \cos^2 \alpha \right)$$



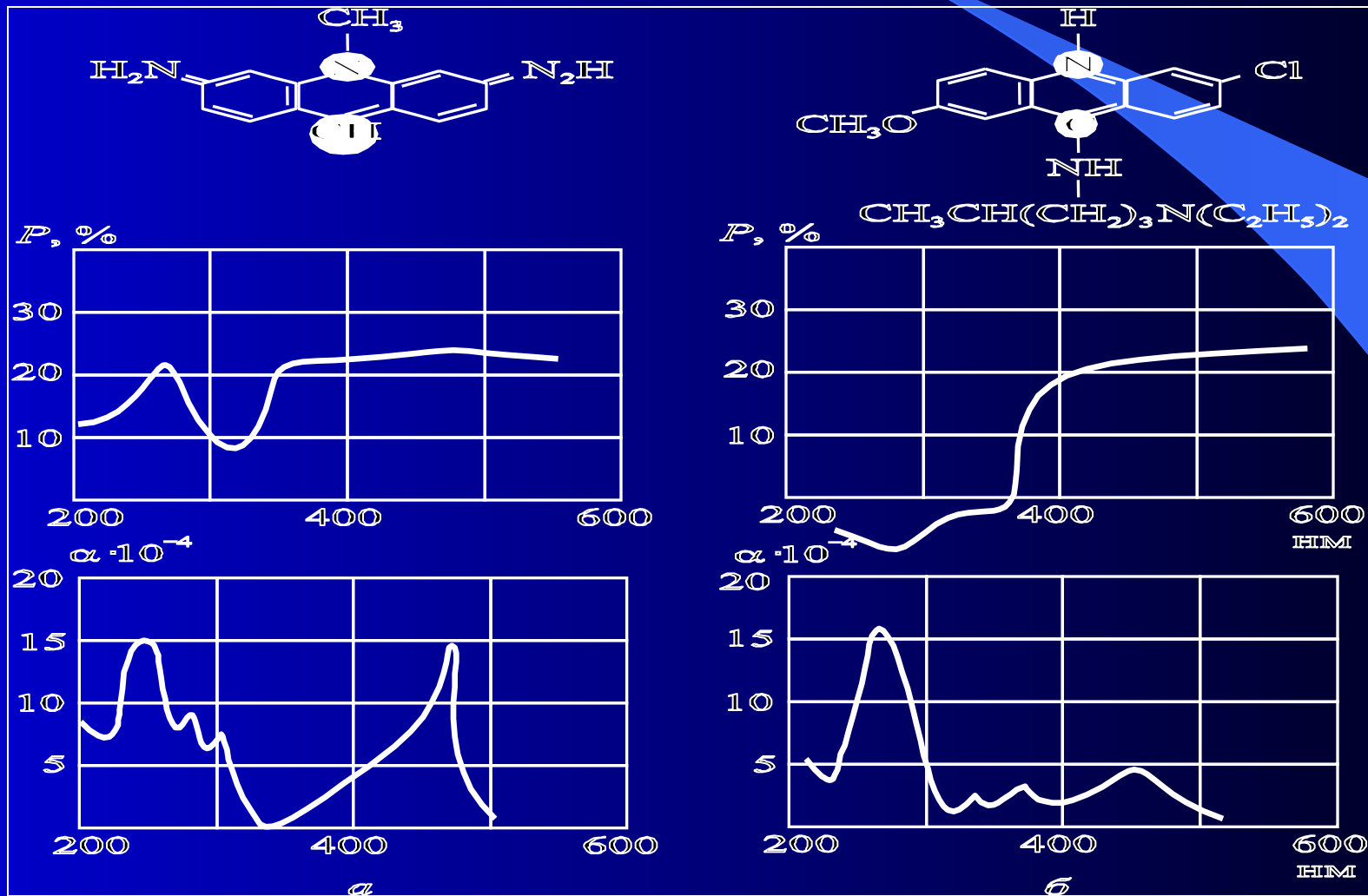
# Вращательная деполяризация



# Поляризационные диаграммы



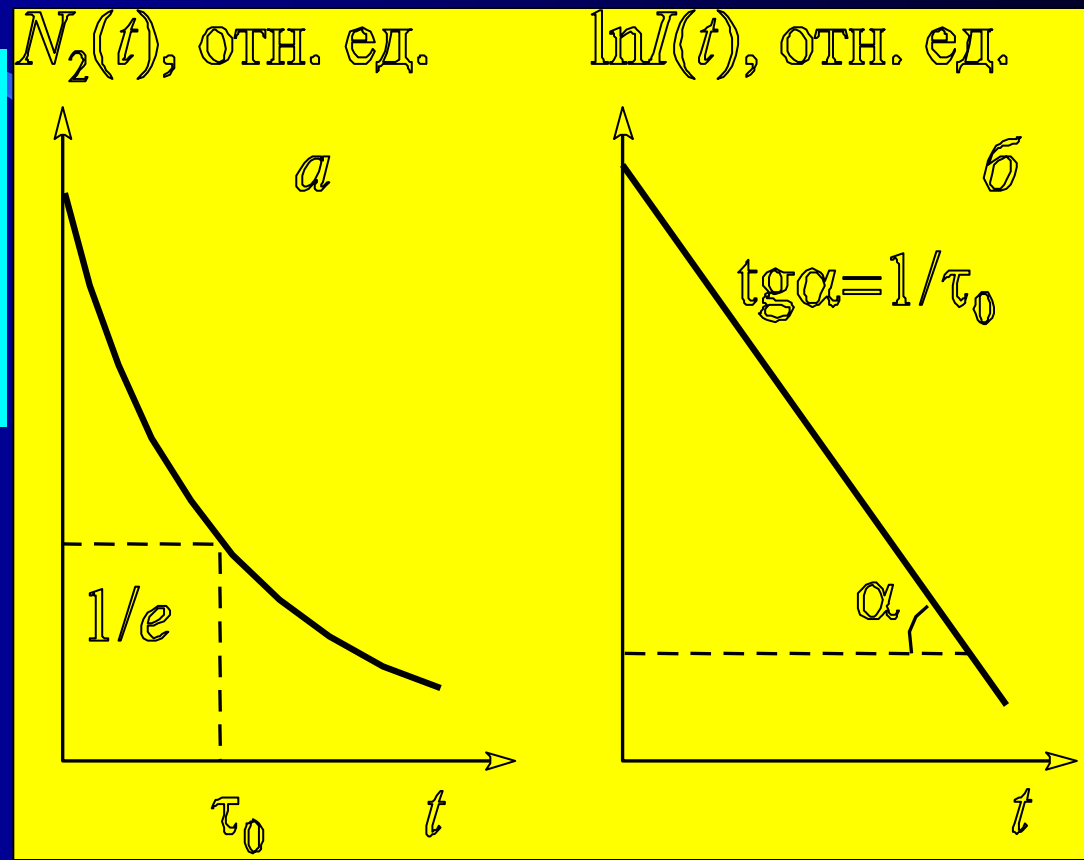
# Поляризационные спектры



$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

# Законы затухания люминесценции

$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$





$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

# Законы затухания люминесценции

$$\tau = \frac{1}{A}$$

$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

| <i>Соединение</i>  | <i>Растворитель</i> | $\tau_{фл}$ , нс |
|--------------------|---------------------|------------------|
| 9-Аминоакридин     | этанол              | 15,2             |
| Антрацен           | гексан              | 5,75             |
| Альбумин сыворотки | вода                | 4,5              |
| Флуоресцеин        | 0,1 н. NaOH         | 4,5              |
| Профлавин          | вода                | 4,5              |
| Антрацен           | бензол              | 4,26             |
| Рибофлавин         | вода                | 4,2              |
| Родамин 6Ж         | этанол              | 4,2              |
|                    | вода                | 3,9              |
| Индол              | вода                | 2,7              |
| Триптофан          | вода                | 2,6              |

$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

Значения квантового выхода  $V_{\text{кв}}$  и среднего времени возбужденного состояния эритрозина в различных растворителях

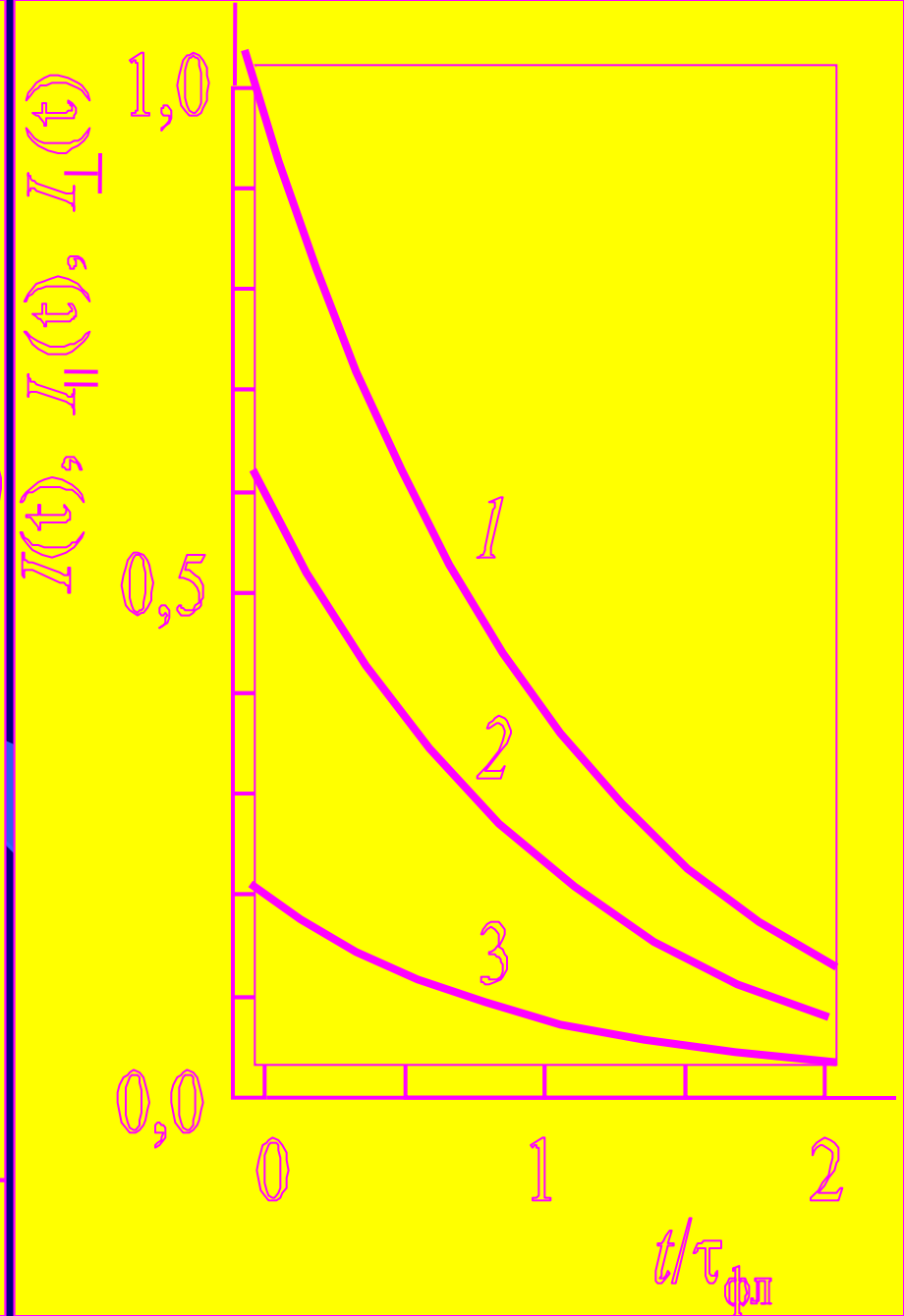
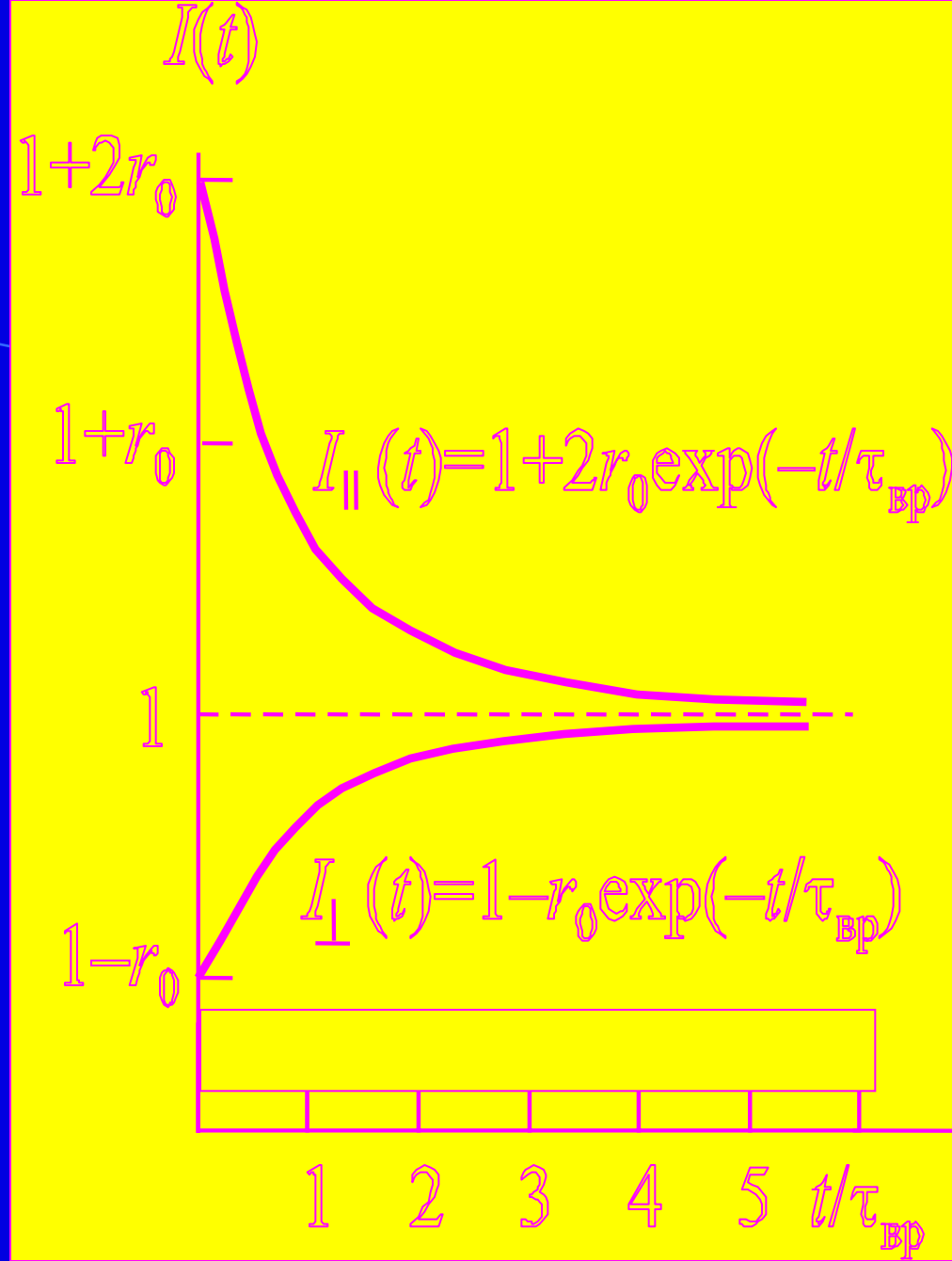
| Растворитель | $V_{\text{кв}}$ | $\tau_{\text{фл}}$ (нс) |
|--------------|-----------------|-------------------------|
| Ацетонитрил  | 0,33            | 1,68                    |
| Изопропанол  | 0,13            | 0,82                    |
| Пропанол     | 0,09            | 0,47                    |
| Бутанол      | 0,06            | 0,34                    |
| Глицерин     | 0,05            | 0,211                   |

$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

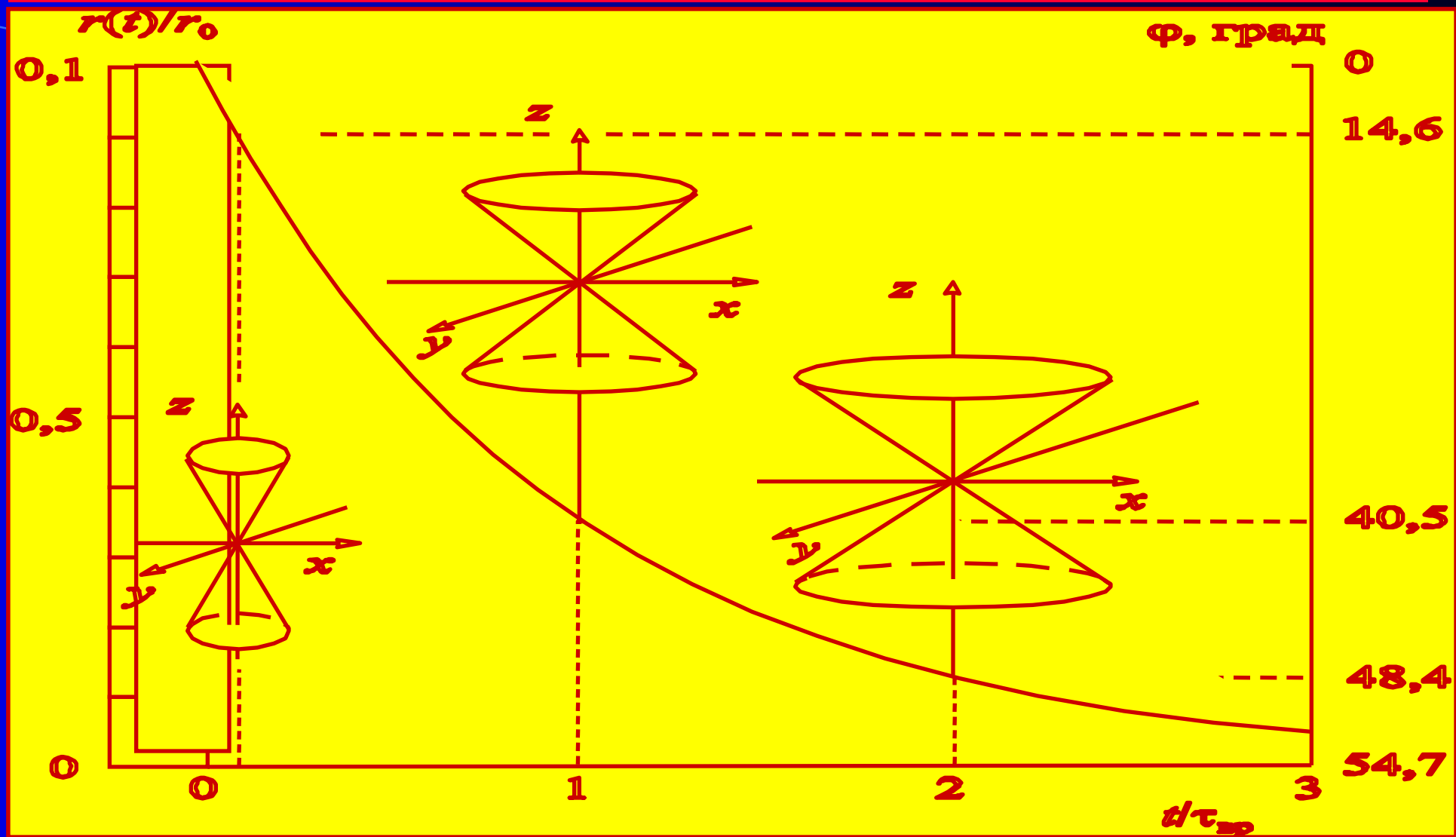
# Кинетика затухания анизотропии излучения

$$I_{\perp}(t) = \exp\left(-t/\tau_{\text{фл}}\right) \left[ 1 - r_0 \exp\left(-t/\tau_{\text{вр}}\right) \right]$$

$$I_{\text{р}}(t) = \exp\left(-t/\tau_{\text{фл}}\right) \left[ 1 + 2r_0 \exp\left(-t/\tau_{\text{вр}}\right) \right]$$

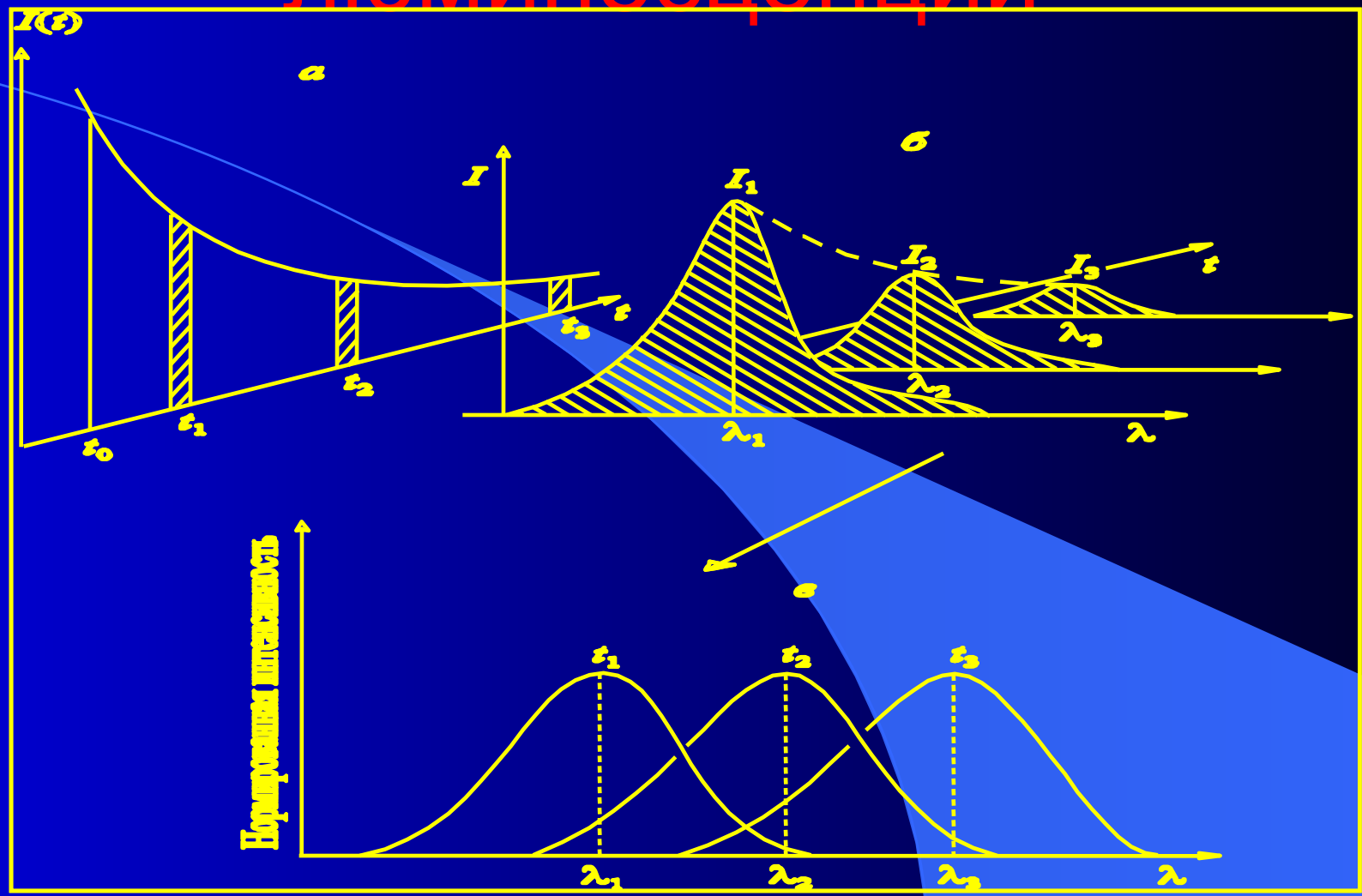


$$r(t) = r_0 \left( \left( 3 \cos^2 \varphi - 1 \right) / 2 \right)$$



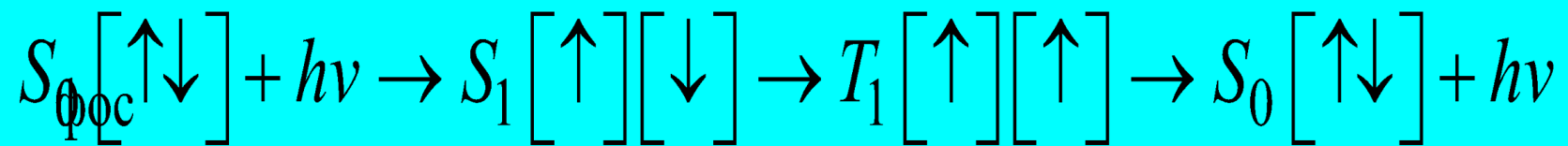
$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

# Мгновенные спектры люминесценции

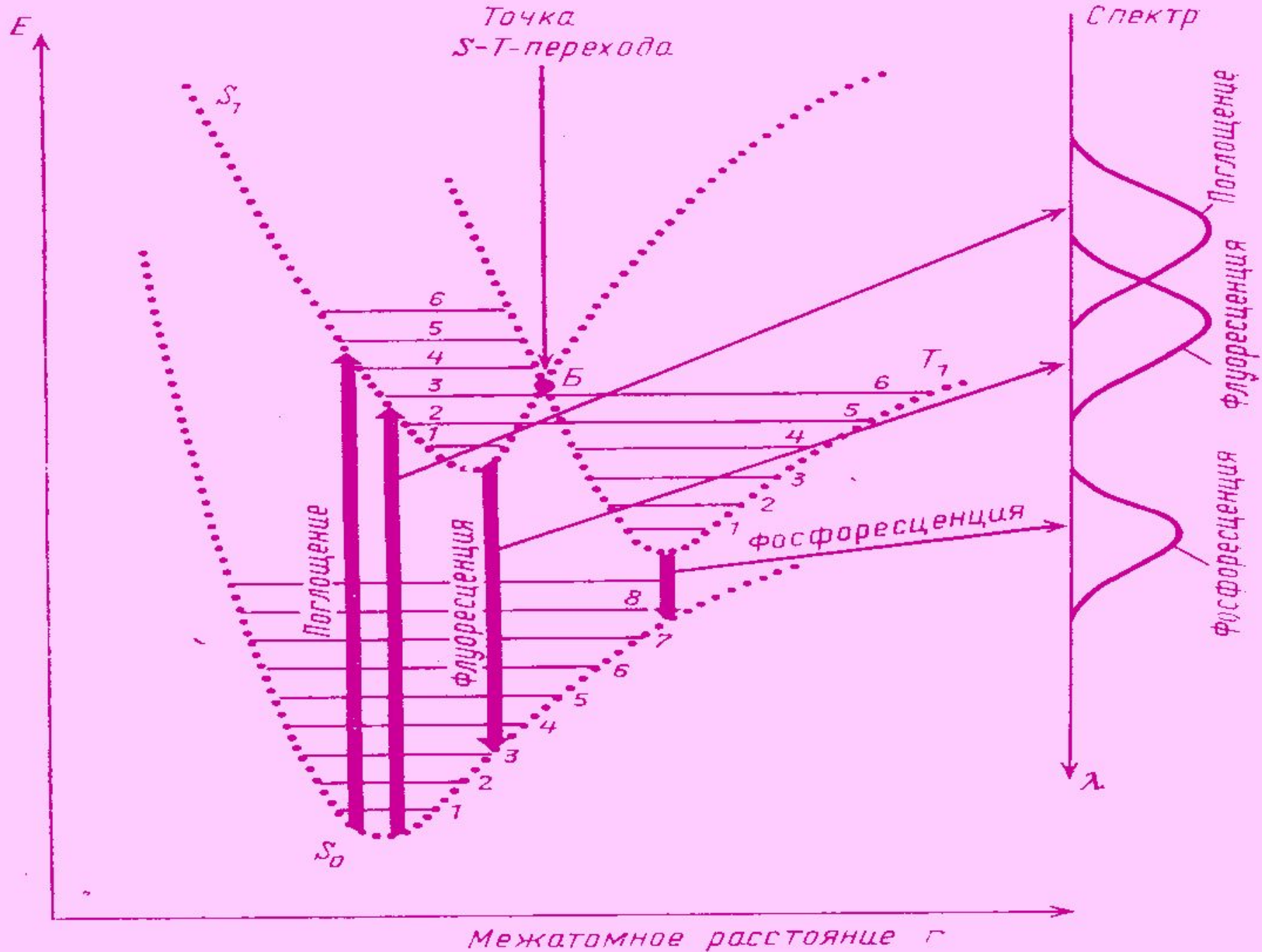


# Длительные процессы свечения

Фосфоресценция .Внутренняя и  
интеркомбинационная конверсия







Межатомное расстояние  $r$

## Процесс

$h\nu_0 + S_0 \rightarrow S_1$  (возбуждение),  $I_{\text{возб}}$

$S_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{тепло}$   
(внутренняя конверсия)  $k_{\text{вк}} [S_1]$

$S_1 \rightsquigarrow T_1 + \text{тепло}$   
(интеркомбинационная конверсия)  $K_{ST} [S_1]$

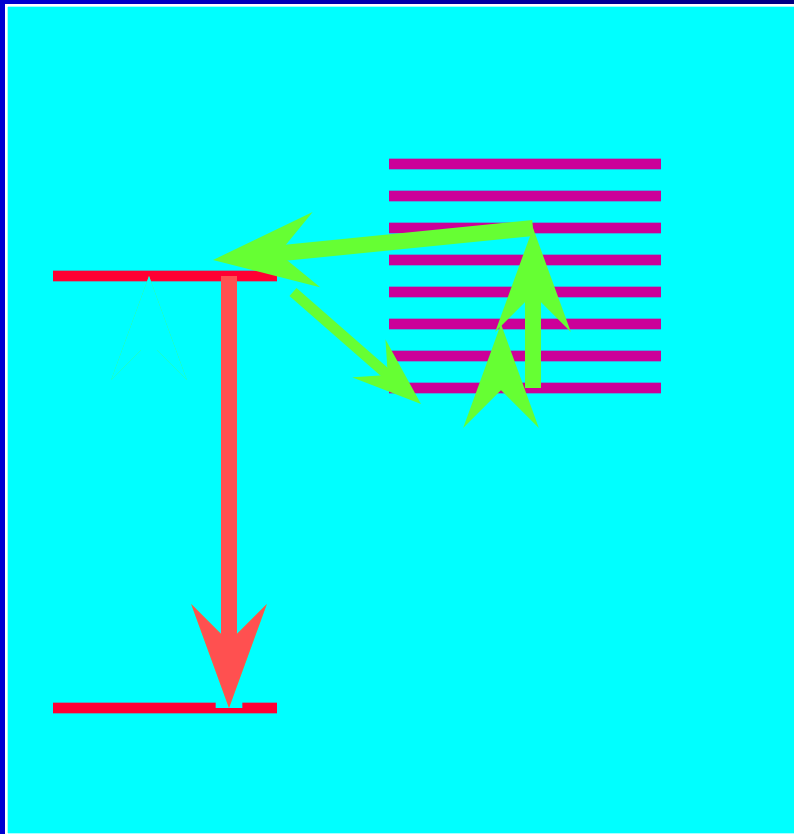
$T_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{тепло}$   
(интеркомбинационная конверсия)  $K_T [T_1]$

$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фос}}$   
(фосфоресценция),  $K_{\text{фос}} [T_1]$

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$   
(флуоресценция),  $K_{\text{фл}} [S_1]$

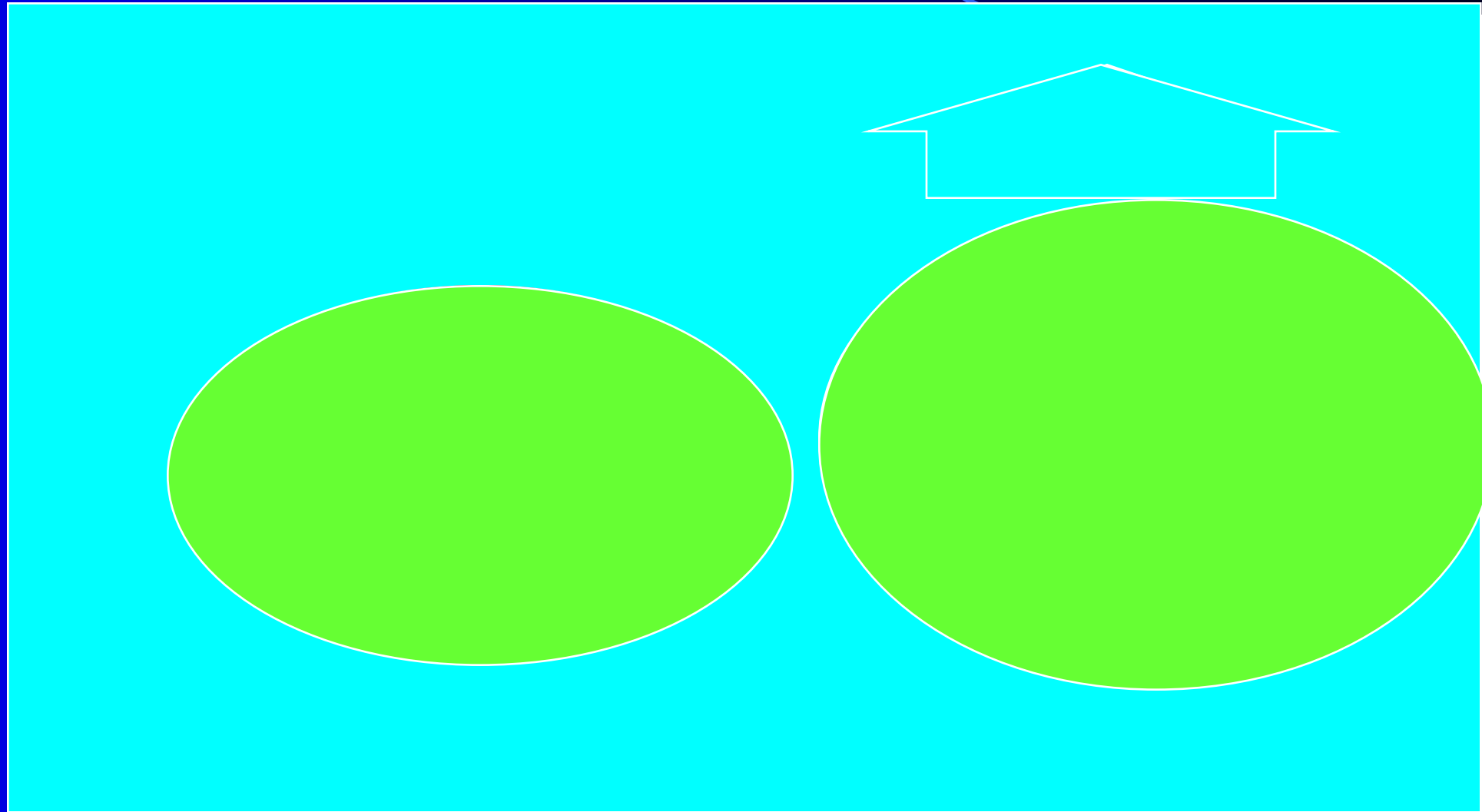
(замедленная флуоресценция)  $K_e [T_1]$

# Замедленная люминесценция

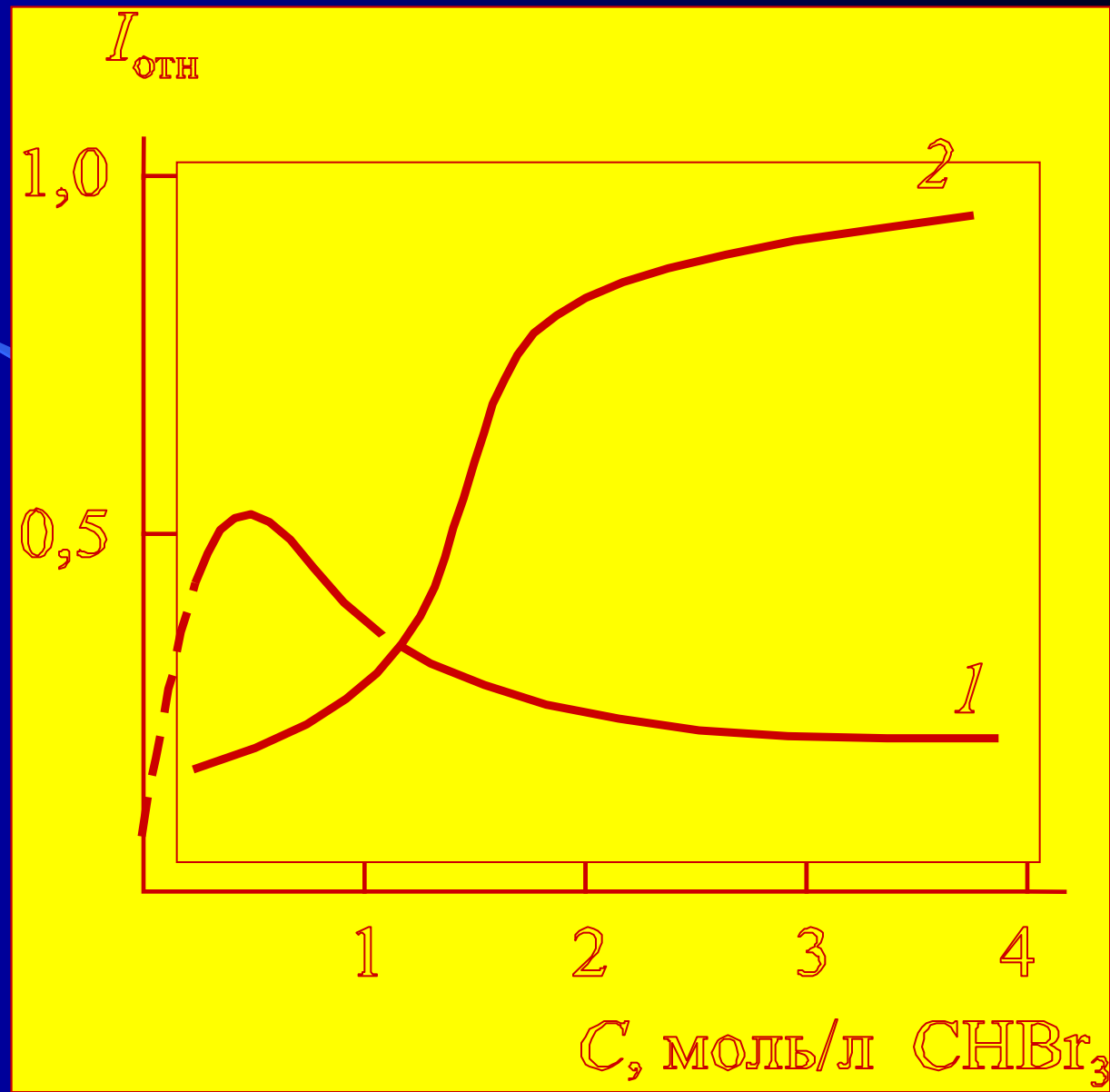


- Типа E

# *Замедленная люминесценция*



# ЗФ-1, ФОС-2



# Применение люминесценции

- Светотехническое применение
  - Люминесцентные лампы
  - электролюминесцентные сигнальные устройства
  - Дневные люминесцентные краски
  - “Светотехническое применение в живой природе”
- Детекторы невидимых излучений
  - Экраны для наблюдения ультрафиолетовых лучей
  - ИК излучение с помощью кристаллофосфоров
  - Рентгеноскопии (сцинтилляторы)

# Применение люминесценции

- Кристаллофосфоры в электроннолучевых трубках
- Люминесцентный анализ
  - Обнаружения
  - Качественный
  - Количественный (структурный)
- Биологии
- Судебной экспертизе
- Метод люминесцентного зонда