

# 5. Luminiscence

# Luminiscence

Odvozené od latinského lumen = světlo

Poprvé bylo slovo luminiscence použito historikem vědy E.

Wiedemannem v r. 1888 jako označení všech fenoménů, v nichž vyzařované světlo nesouvisí se vzrůstem teploty, jako protiklad k inkandescenci.

Luminiscence = studené světlo

Inkandescence = teplé světlo



# Definice luminiscence

(podle Vavilova)

Luminiscence je záření tělesa (obvykle v UV-VIS-NIR) představující přebytek nad tepelným rovnovážným zářením tělesa, přičemž toto záření má konečnou dobu trvání, podstatně převyšující periodu světelných kmitů ( $\sim 10^{-15}$  s). Z luminiscence se vylučují rovnovážné tepelné záření, rozptyly světla, stimulovaná emise, Čerenkovovo a přechodové záření.

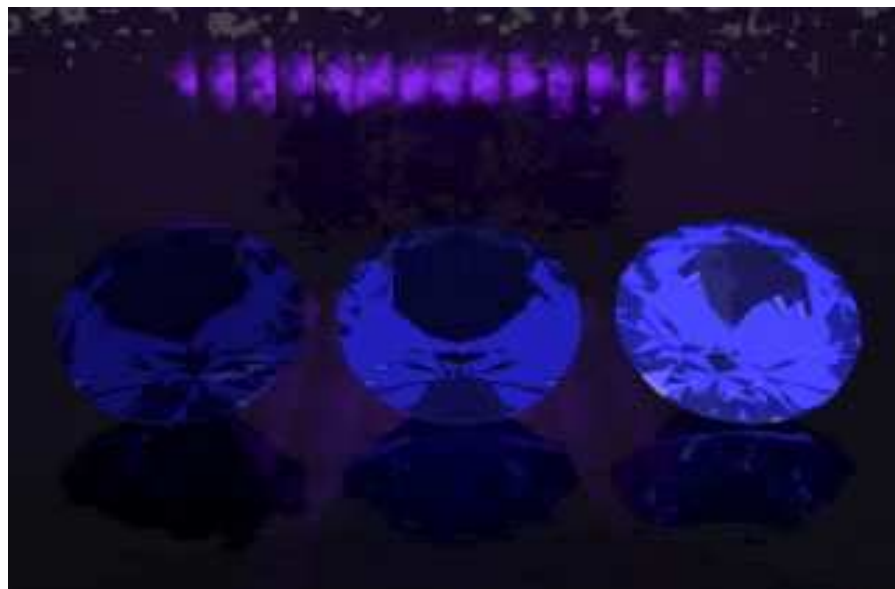
Zásadními charakteristikami jsou tedy dlouhá ale konečná doba trvání a to, že procesy excitace a emise jsou odděleny přechodovými ději a stavy.

# Rozdělení luminescencí

(podle způsobu buzení)

- 1)  – buzená UV, VIS nebo NIR světlem
- 2) Rentgenoluminiscence – buzená fotony RTG záření (luminiscenční stínítka, scintilátory, ...)
- 3) Katodoluminiscence – vyvolaná dopadajícími elektrony (obrazovky televizorů, stínítka el. mikroskopů)
- 4) Elektroluminiscence – vzniká účinkem el. pole nebo průchodem el. proudu
- 5) Galvanoluminiscence – elektrochemická reakce nebo el. proud
- 6) Radioluminiscence – emise vybuzená částicemi  $\alpha, \beta$  nebo zářením  $\gamma$  (scintilátory)
- 7) Mecholuminiscence – vybuzená vnějším mechanickým působením
- 8) Sonoluminiscence – buzená ultrazvukem
- 9) Termoluminiscence – vyvolaná dodáním tepelné energie (ohřevem), obvykle po předchozím vybuzení jiným způsobem
- 10) Krystaloluminiscence – při růstu krystalů
- 11) Lyoluminiscence – při rozpouštění krystalů
- 12) Kryoluminiscence – působení nízkých teplot
- 13)  – provází některé typy exotermních chemických reakcí, meziprodukty nebo konečné produkty vznikají v excitovaném stavu
- 14) Bioluminiscence – svícení organismů, doprovází životní procesy

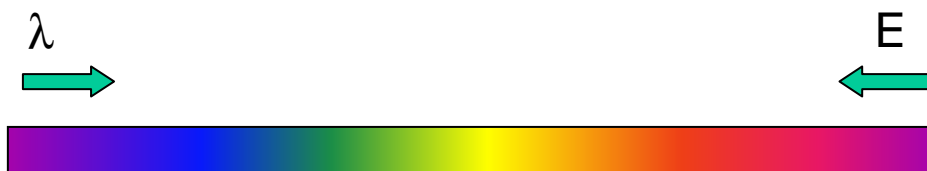
# Fotoluminiscence - změna barvy světla



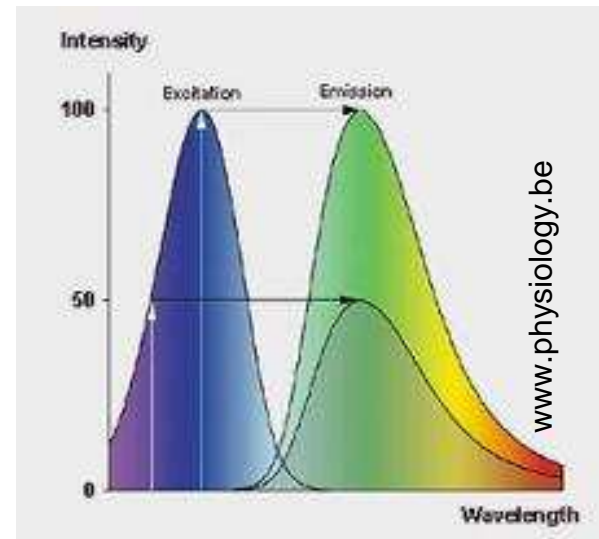
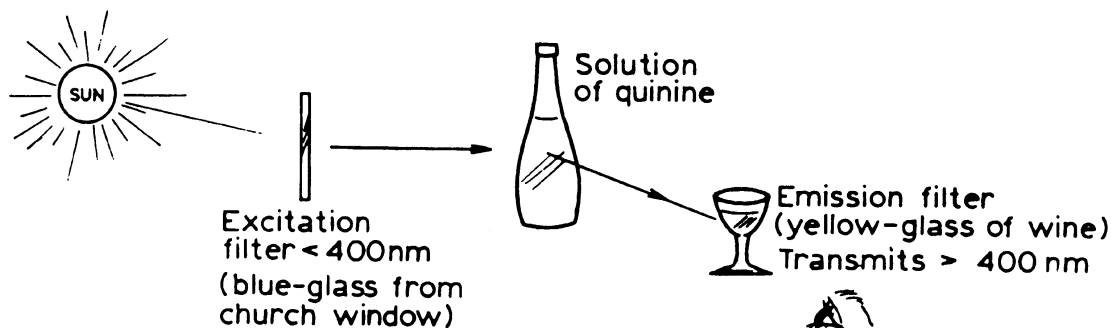
<http://www.novori.com/jewelry-education/fluorescence.jpg>



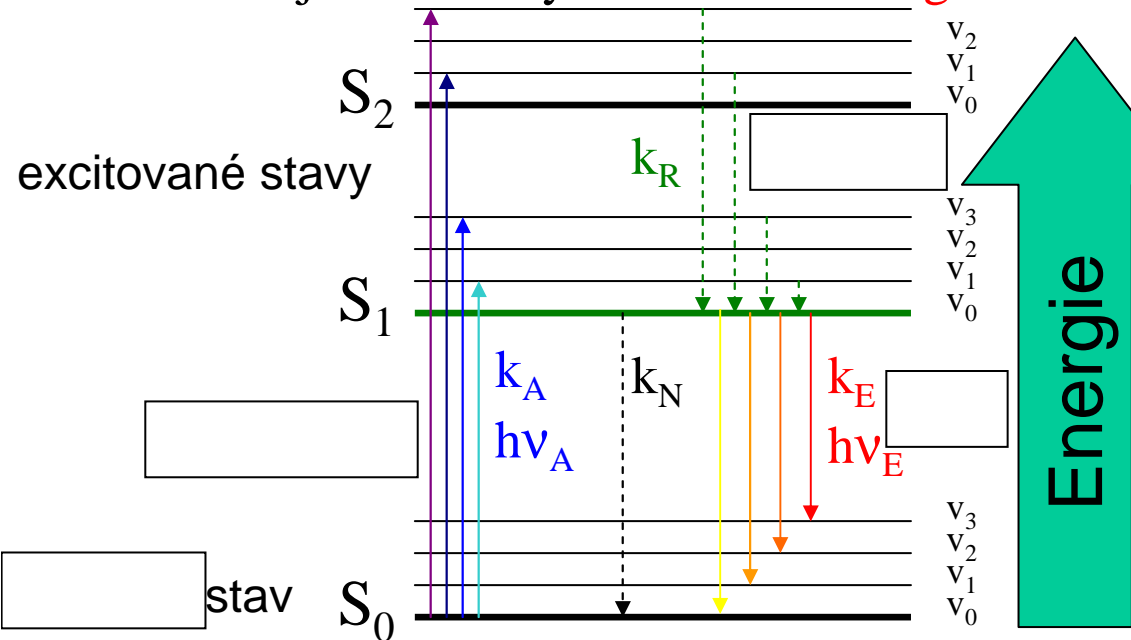
<http://woelen.scheikunde.net/science/chem/exps/fluorescence/fluorescence.jpg>



# Fotoluminiscence



Zjednodušený **G. Stokes diagram**



**Kašovo pravidlo:**

K emisi dochází vždy z nejnižší vibrační hladiny prvního excitovaného stavu ( $S_1$ ).

Důsledkem je **Vavilovův zákon:**

Vlnová délka emise nezávisí na vlnové délce absorpce.

Absorpce  $k_A = 10^{13}-10^{15} \text{ s}^{-1}$

Relaxace  $k_R = 10^{12}-10^{10} \text{ s}^{-1}$

Emise  $k_E = 10^{10}-10^7 \text{ s}^{-1}$

Nezářivé přechody  $k_N = 10^{12}-10^0 \text{ s}^{-1}$

stav

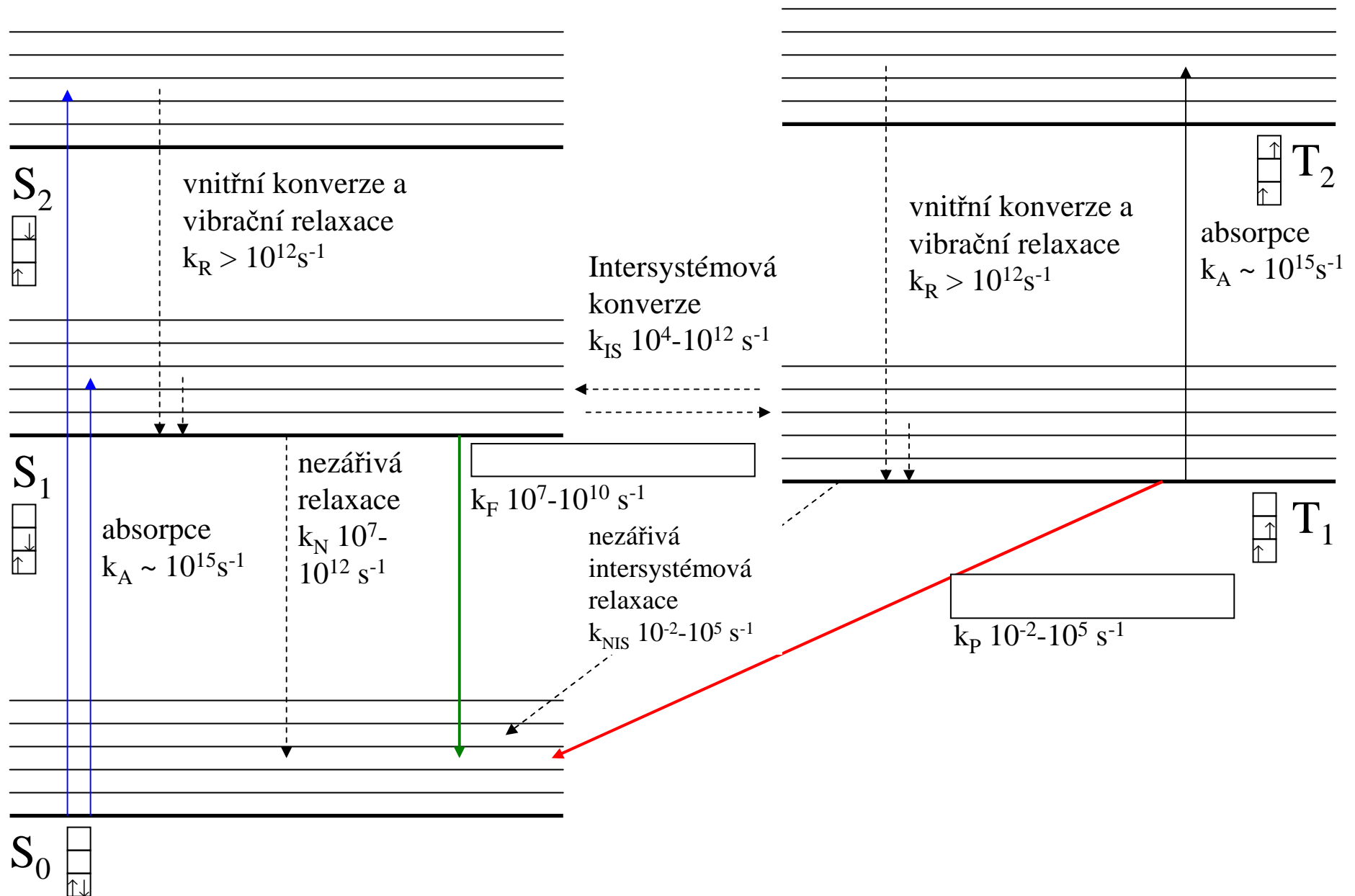
posuv:

Rozdíl mezi vlnovou délkou absorpce a emise.

**Stokesův zákon** (ZZ energie):

$$\lambda_{\text{ex}} < \lambda_{\text{em}}$$

# Jabloňského diagram (rozdělení fotoluminiscencí)



# fluorescence (delayed f.)

## 1) Typ E (podle eosin)

Teplotní aktivace přechodu  $T_1 \rightarrow S_1$  s následnou emisí  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Spektrum je shodné se spektrem fluorescence

Monomolekulární proces – nezávisí na koncentraci

Doba života  $\tau_{DF} = \tau_P$

Intenzita  $I_{DF}/I_P \sim \exp(-E_a/k_B T)$  – tj. poměr  $I_{DF}/I_P$  řízen teplotou

## 2) Typ P (podle pyren)

Při srážce 2 molekul v  $T_1$  dojde k jejich přechodu do  $S_1$  s následnou emisí  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Spektrum je shodné se spektrem fluorescence.

Bimolekulární komplex – závisí na koncentraci a viskozitě.

Doba života  $\tau_{DF} = 1/2 \tau_P$

## 3) V pevných látkách také DF díky rekombinačním mechanismům



# (Pre)Historické okénko

1565 - N. Monardes - Modravé světélkování výluhu dřeva Lignum Nephriticum (první zaznamenané pozorování fluorescence)

1602 - V. Cascariolo - Emise světla z boloňského kamene (první zaznamenané pozorování fosforescence), nalezený kámen ( $\text{BaSO}_4$ ) se po vypálení v uhlí redukoval na BaS, který fosforeskuje

$\phi\omega\zeta$  = světlo (genitiv  $\phi\omicron\tau\omicron\zeta$ ),  $\phi\omicron\rho\epsilon\iota\nu$  = rodit

později v r. 1677 Brandt izoloval prvek, který nazval fosfor, neboť při jeho hoření vznikají páry, které ve tmě světélkují

1640 - Licetus - zkoumání boloňského kamene, první definice netermálního světla

1664 - Boyle - studium Lignum Nephriticum, zjištění, že po opakovaných výluzích dřevo ztrácí schopnost světélkovat, dále zjištění, že po přidání kyseliny se modré světlo ztrácí, po přidání zásady se opět objevuje - první použití fluorescence jako indikátoru pH !

1833 - D. Brewster - pozorování, že pokud pozorujeme z boku, jak paprsek bílého světla prochází alkoholovým roztokem listu (chlorofyl), jeví se jako červený, poukázal na podobnost s modrým světlem, které vychází z fluoritu ( $\text{CaF}_2$ , angl. fluorspar, něm. fluorspath), světlo mají na svědomí příměsi  $\text{Eu}^{2+}$  (modrá),  $\text{Eu}^{3+}$  (červená), Y nebo Dy (žlutá)

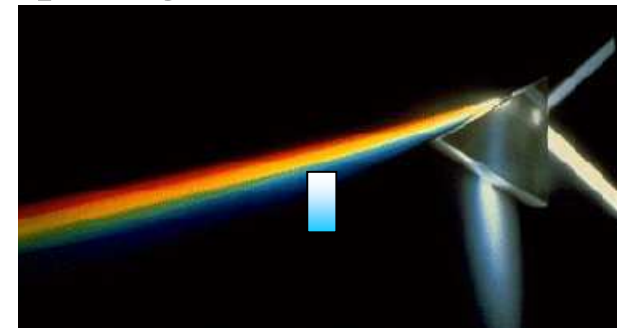
1842 - E. Becquerel - pozorování emise viditelného světla z  $\text{CaS}$  naneseného na papír, když byl vystaven slunečnímu záření za fialovou částí spektra, objev, že vlnová délka emitovaného světla je delší, než vlnová délka absorbovaného světla

1845 - Herschel - emise světla z roztoku síranu chininu - epipolic dispersion (povrchová disperze)

1852 - Stokes - emise světla síranu chininu po excitaci UV světlem (refrangibility of light - lámavost světla) „*It was certainly a curious sight to see the tube instantaneously light up when plunged into the invisible rays; it was literally darkness visible.*“

1853 - Stokes - zavedení pojmu fluorescence

1858 - E. Becquerel - první fosforoskop



1867 - F. Göppelsroder - první fluorometrická analýza (stanovení  $\text{Al}^{3+}$  pomocí fluorescence)

1871 - A. von Baeyer - syntéza fluoresceinu

1887 - K. Noack - publikoval seznam 660 látek seřazených podle barvy jejich fluorescence

1897 - R. Meyer - zavedl pojem fluorofor, označující látky vykazující fluorescenci, jako analog k dříve zavedenému pojmu chromofor (1876, Witt) označující látky, které jsou barevné

# Základní charakteristiky luminiscence

- 1)  **emise** (závislost na vlnové délce absorpce i emise - spektrum, kvantový výtěžek)
- 2)  **depopulace excitovaného stavu**
- 3)  **emitovaných fotonů**
- 4) **Změny intenzity**

Důležité je, zda-li měřená veličina závisí či nezávisí na  fluoroforu

Výhodou je, že **měření luminescence je neinvazivní a nedestruktivní** (čili je možné měřit *in vivo*). Většinou je možné dosáhnout situace, kdy emituje jen 1 chromofor a pokud víme, kde se nachází, můžeme přesně lokalizovat, kde se odehrávají pozorované změny.

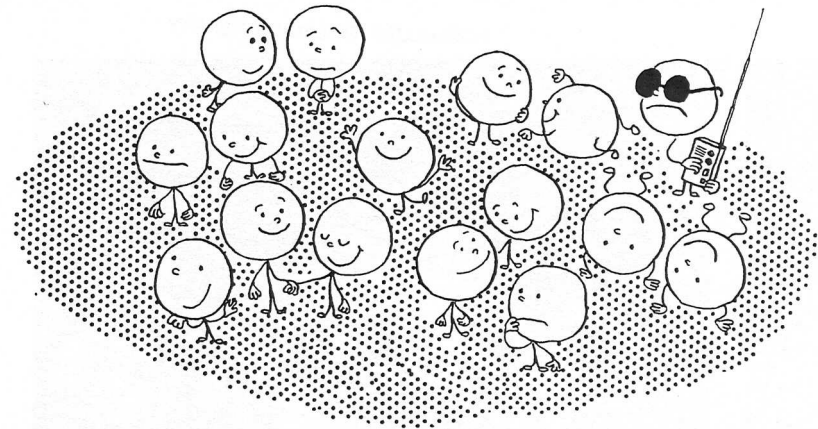


Figure 2. Fluorescent probe represents a molecular reporter in the biologic sample.

# Veličiny charakterizující fluorescenci

Intenzita  $\rightarrow$  závisí na koncentraci fluoroforu  $\rightarrow$  problém při porovnávání 2 vzorků

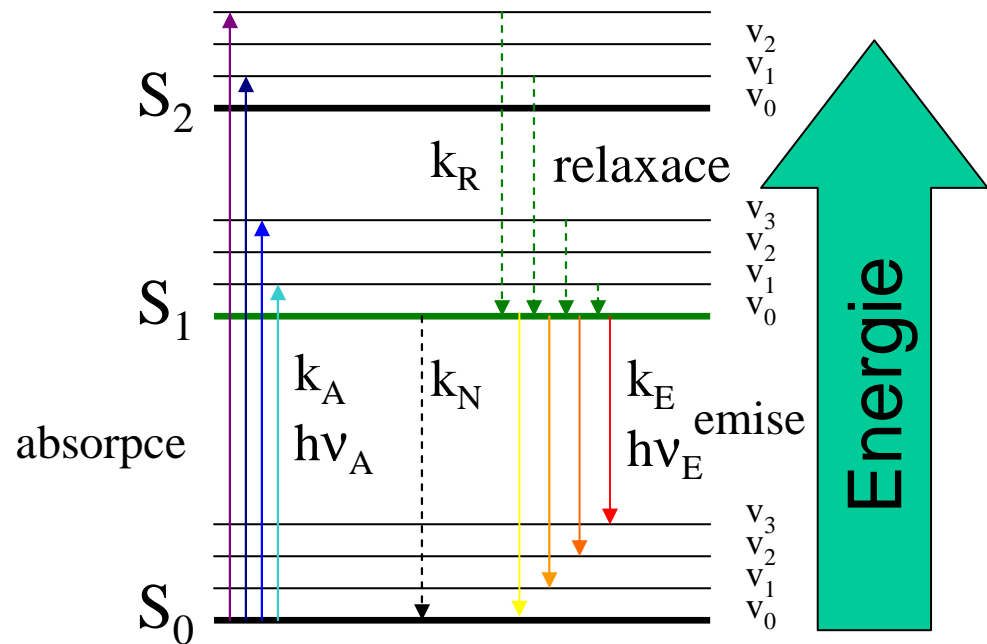
Hledáme veličinu, která bude charakterizovat stav a ne počet molekul

Tvar spektra  
 $I = I(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$

$$QY = \frac{N_E}{N_A} = \frac{k_E}{k_E + k_N}$$

excitovaného stavu

$$\tau = \frac{1}{k_E + k_N}$$



Měřením doby života můžeme získat informaci o nežádivých procesech

Příklad 5.1: Fluorofor má ve vodném roztoku kvantový výtěžek  $QY = 0,030$  a střední dobu života  $\tau = 0,749$  ns. V metanolu se kvantový výtěžek zvýší na  $0,079$  a střední doba života prodlouží na  $\tau = 1,918$  ns. Je tato změna výsledkem ovlivnění zářivých či nežádivých procesů ?

# Shrnutí

Fenomén luminiscence – rozdělení luminiscencí

**Jabloňského diagram** – fluorescence, zpožděná fluorescence, fosforescence

Kašovo pravidlo, Stokesův posuv

Základní charakteristiky – intenzita (spektra, kvantový výtěžek), doba života, polarizace, změny intenzity v čase - **závislost na koncentraci**