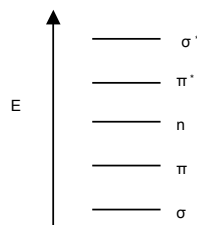


Luminiscence a struktura látek

Typy přechodů



hladiny energií molekulových orbitalů

Struktura organických molekul a luminiscence – základní pravidla

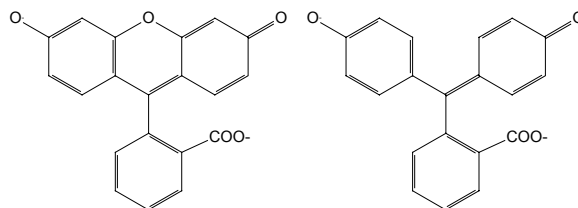
1. luminiscenci většinou nepozorujeme u uhlovodíků bez dvojných vazeb ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ přechod)
2. luminiscence je vzácná také u nearomatických uhlovodíků s dvojnými vazbami, někdy pozorujeme slabou fluorescenci molekul obsahujících karbonylovou skupinu v UV oblasti (přechod $n \rightarrow \pi^*$), nebo u vysoce konjugovaných (ale nearomatických) molekul (vitamin A)
3. většina aromatických uhlovodíků jeví dobrou luminiscenci ($\pi \rightarrow \pi^*$ přechod)

Základní pravidla

4. Aromatické systémy s přechody $n \rightarrow \pi^*$ zvyšují intenzitu fluorescence (molekuly obsahují atomy s nevázanými elektrony – N, O, S). U jednoduchých molekul obsahujících karbonylovou skupinu (např. benzofenony), nebo heteroatomy (pyrimidin, pyrazin) je často pozorována i fosforescence.
5. Skupiny připojené na aromatické jádro často silně ovlivňují fluorescenční vlastnosti molekuly. Tyto skupiny mohou měnit polohu nejnižší vibrační hladiny excitovaného stavu (týká se to jak $n \rightarrow \pi^*$, tak i $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodů) – viz. tabulka.

skupina	vliv na Φ_F	vliv na Φ_P
alkyl	nepatrný	zvýšení
hydroxo, methoxo	zvýšení	zvýšení
Karbonylová, keto	velké snížení	velké zvýšení
Nitro, nitroso	snížení	zvýšení
amino	zvýšení	zvýšení
sulfhydrylová	snížení	-
sulfonová	nepatrný	-
kyano	zvýšení	-
X	snížení	zvýšení

6. molekuly s planární a rigidní strukturou mají vyšší kvantový výtěžek, než molekuly s velkým stupněm volnosti (konjugace takových systémů je vyšší, interakce se solventem je nižší (fluorescein x fenolftalein, různá fluorescence isomerů též molekuly).






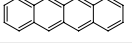
Fluorescein (výborné fluorescenční vlastnosti)

Fenolftalein (barevný, ale nefluoreskující indikátor)

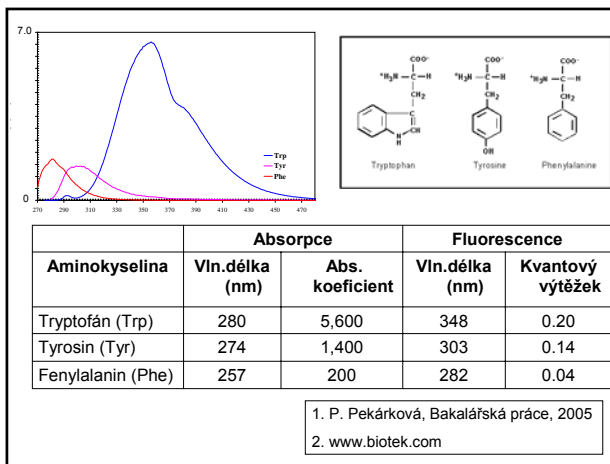
- jestliže je na aromatickém jádře halový prvek můžeme pozorovat tzv. efekt těžkého atomu: přítomnost těžkého prvku zvyšuje pravděpodobnost přechodu na $S_0 \rightarrow T_1$, což má vliv na zvýšení Φ_P .
- jestliže jsou aromatická jádra téže molekuly oddělena alkyovou skupinou je systém slabě, nebo vůbec konjugován (menší kvantový výtěžek, nižší vlnová délka emise).

Luminiscence a struktura

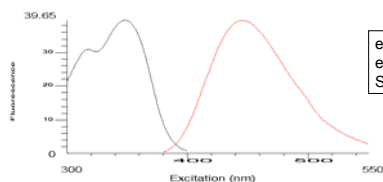
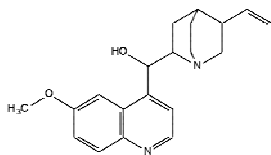
přechod $\pi \rightarrow \pi^*$ čím více je v molekule konjugovaných vazeb, tím vyšší má emitované záření vlnovou délku

Vzorec	Název	λ_{ex}	λ_{em}	Φ_F	Φ_P
	Benzén	205	278	0.11	0.26
	Nafatlén	286	321	0.29	0.1
	Antracén	365	400	0.46	<0.01
	Naftacén	390	480	0.60	-

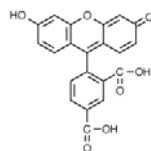
Luminiscence organických molekul: ukázky



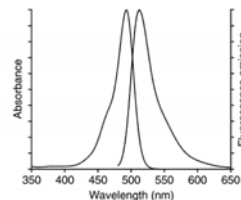
Chinin



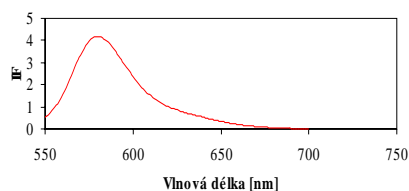
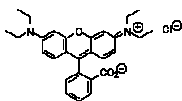
Deriváty fluoresceinu



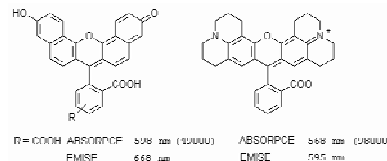
excitační maximum: 494 nm
emisní maximum: 520 nm



Deriváty rhodaminu



Fluorofory s emisním maximem v oblasti kolem 600nm



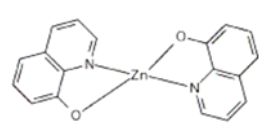
R = COOH ABSORPCE 598 nm (10000) / ABSORPCE 588 nm (10000)
EMISE 648 nm / EMISE 595 nm

Luminiscence anorganických „species“ v roztoku

1. slabě fluoreskující ligand má komplexaci lepší fluorescenční vlastnosti (nebo obráceně...)
2. ionty kovů (zejména f-prvky), nebo jejich „species“ jeví fluorescenci (někdy také fosforescenci) v roztoku i bez komplexace
3. „anorganická“ luminiscence pochází z komplexů z nefluoreskujícími ligandy

Zlepšení luminiscenčních vlastností po komplexaci (1)

- kov nijak neovlivňuje fluorescenční vlastnosti, jen stabilizuje organické ligandy tak, aby byl upřednostněn zářivý proces deexcitace
- kov může také v některých případech zhaset luminiscenci
- obou jevů lze využít pro analytické stanovení, nejedná se však o příliš selektivní metodu



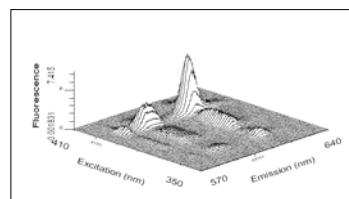
Luminiscence anorganických „species“ – luminiscence nekomplexovaných iontů v roztoku (2)

- lanthanité ionty (např. Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , a další)
- některé aktinoidy (např. UO_2^{2+} , $\text{Th}(\text{I})$)
- závisí i na okolí „species“ – pH, komplexace, teplota, atd.
- jedná se o přechody mezi f-f, případně d-f elektronovými přechody
- pro emisní spektra jsou obvyklé ostré píky, čas vyhasínání luminiscence je extrémně dlouhý (až ms)

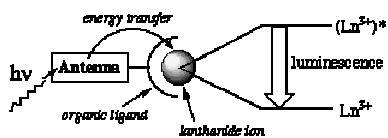
Luminiscence Lanthanoidů(III)

Některé komplexy Ln(III) mají velmi neobvyklé spektrální vlastnosti:

- dlouhý čas vyhasínání luminiscence
- Stokesův posun může být i více než 100 nm
- emisní spektrum obsahuje ostré píky



Anténový efekt (antenna effect)



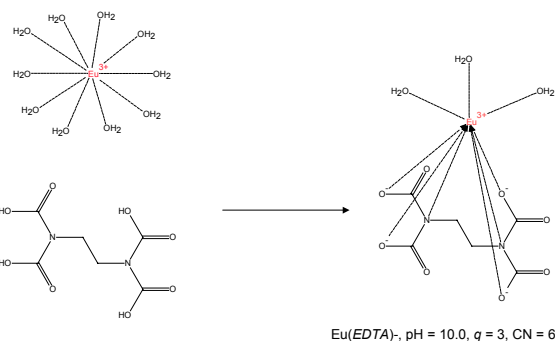
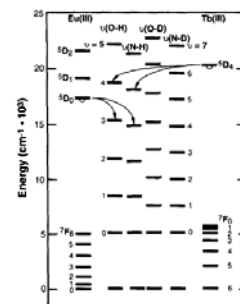
Lanthanide	Transition	Wavelength (nm)	Lifetime (ms)
Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	594	0.0023
Eu	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	616	0.11
Gd	$^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$	310	2.3
Tb	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	543	0.4
Dy	$^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	479	0.0024

Koordinace molekuly vody do vnitřní sféry Ln^{3+}

$$q = 1.05 \times (\tau_{H_2O}^{-1} - \tau_{D_2O}^{-1})$$

$$q = 1.05 \times (\tau_{H_2O}^{-1} - 0.7)$$

$$q = 1.11 \times (\tau_{H_2O}^{-1} - \tau_{D_2O}^{-1} - k_{OH})$$



EDTA+ [Eu(H₂O)₉]³⁺, pH = 1.5, q = 9, CN = 0

Komplexy s nefluoreskujícími ligandy (3)

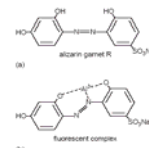
Většinou jde o tzv. C-T (charge-transfer) přechody: přenos náboje mezi ligandem a iontem kovu, dochází k přechodu elektronu z orbitalu atomu s výrazně vyšší elektronovou hustotou do orbitalu jiného atomu s menší elektronovou hustotou (buď přechod M-L, nebo L-M), tyto přechody mají vysokou intenzitu v porovnání s přechody d-d.

Komplexy s nefluoreskujícími ligandy

- jde o poměrně specifické chelatční reakce
- iontem je často diamagnetický kov
- vznik fluoreskujících komplexů je často používán v analytické chemii pro svoji specifitu

Komplexy s nefluoreskujícími ligandy – příklady

Komplexující činidlo	Ion kovu
8-hydroxychinolin	Al ³⁺ , Be ²⁺ , Zn ²⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ a další
Flavonol	Zr ²⁺ , Sn ⁴⁺
2-(o-hydroxyfenyl)benzoaxazol	Cd ²⁺
1,10 - fentrolin	Ln ³⁺
Různá azobarviva	Al ³⁺ , Be ²⁺ , In ³⁺ , Hf(IV), Th(IV), Sc ³⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sn(IV), Y ³⁺
Benzoin	B ₄ O ₇ ²⁻ , Zn ²⁺



Luminiscence pevných látek

- luminiscence většiny molekul v pevném stavu je podobná luminiscenci v roztoku
- vibrační přechody jsou omezeny, proto není luminiscence pevných vzorků tolik závislá na teplotě a píky emisního spektra jsou zpravidla ostřejší
- zvláštním příkladem „inorganic condensed matters“

„Inorganic condensed matters“

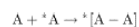
- základem je zpravidla iont kovu („nečistota“,) v „matrici“
- luminiscence tohoto kovu v pevném stavu je podobná jeho luminiscenci v roztoku, ale je navíc ovlivněna existencí krystalového pole = posun a rozštěpení některých hladin (statická a dynamická složka krystalového pole)
- tyto látky jsou vhodné jako optické prostředí do pevnolátkových laserů

Aktivní prostředí laseru

- pro pevnolátkové lasery se jako aktivní látky používají monokrystalické, nebo amorfní látky (základní maticová látka), ve kterých se nachází tzv. aktivační prvek
- základní maticová látka se neúčastní emise energie, pouze absorbuje energii a také svým polem ovlivňuje energetické hladiny příměsí
- aktivační prvky musí mít v „matici“ takový systém energetických hladin, který dovoluje realizovat velkou inverzní populaci
- vhodné aktivační prvky: lanthanoidy a aktinoidy
- maticová skla: Al_2O_3 , CaF_2 , CaWO_4 , LaCl_3 , YAG, atd.

Excimery a exciplexy

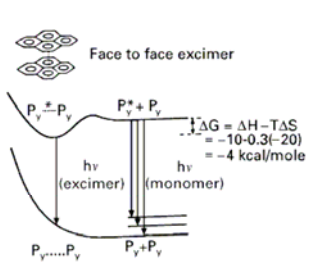
- excimer (excitovaný dimer) se tvoří, jestliže spolu reagují dvě excitované částice



- jestliže se jedná o dvě různé excitované „species“, tak vzniká exciplex



Excimery a exciplexy



Excimery a exciplexy

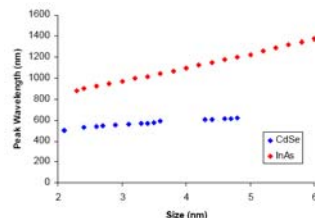
- zářivá deexcitace excimeru (fluorescence)
- nezářivá deexcitace
- excimer reaguje s jinou molekulou (např. Diels-Alderova reakce)

Kvantové tečky (quantum dots)

- agregovaný shluk stovek až tisíců atomů
- jejich vodivostní a spektrální vlastnosti jsou velmi odlišné od chování samotných atomů – tvorba nových degenerovaných orbitalů
- polovodičové nanokrystaly
- „laditelná“ fluorescence
- nejčastěji jde o kovové atomy (např. Cd, Au, Zn) rozptýlené v přebytku jiných atomů (S, Se, As, atd.)

Fluorescenční vlastnosti kvantových teček

- podle složení atomů a postupu přípravy lze ovlivnit jejich emisní a excitační spektra



Evaluation of the Suitability of Quantum Dots as Fluorescence Standards, A. Knight, J. Gaunt, T. Davidson, V. Chechik a S. Windsor, REPORT 2004

Fluorescenční vlastnosti kvantových teček

- „laditelná“ fluorescence
- úzké emisní pásy
- široké pásmo absorpce
- špatná rozpustnost
- použití: fluorescenční standardy, optické prvky, značení biomolekul...

