

Luminiscence



Mgr. Marek Rác Ph.D.

Katedra biofyziky

Univerzita Palackého v Olomouci



SVĚTLO

- Huygens (1678) – podélná vlna
- Newton (1704) – tok částic
- Einstein (1905) – duální charakter světla

Světlo je viditelná část elektromagnetického záření. Přesto, že je světlo všude kolem nás, a zrak je považován za nejdůležitější smysl, pravá povaha světla nám dlouho unikala. Teprve v roce 1678 přišel Huygens s teorií, že světlo je podélná vlna, aby v roce 1704 kontroval Newton teorií, že světlo je tok částic. Dalších 200 let se vědci přeli o to, která teorie je vlastně správná. Experimenty jednou potvrdili částicovou, jindy vlnovou teorii. Až v roce 1905 se povedlo Einsteinovi sjednotit obě teorie, a tak dnes víme, že světlo má dvojí povahu. Je jak příčná elektromagnetická vlna, tak i proud fotonů – proto duální charakter světla.

LUMINISCENCE

lumen = světlo

- Spontánní záření látek, které vzniká jako přebytek záření tělesa nad úrovní jeho tepelného záření
- Záření o kratší vlnové délce vyvolává v látce vznik záření o delší vlnové délce
- Návrat excitovaných elektronů na základní hladiny -> vyzáření přebytečné energie ve formě světla

Jak si v dnešní přednášce ukážeme, Luminiscence je hodně široký pojem, a proto není úplně triviální přijít s všeobjímající definicí.

LUMINISCENCE

- Katodoluminiscence

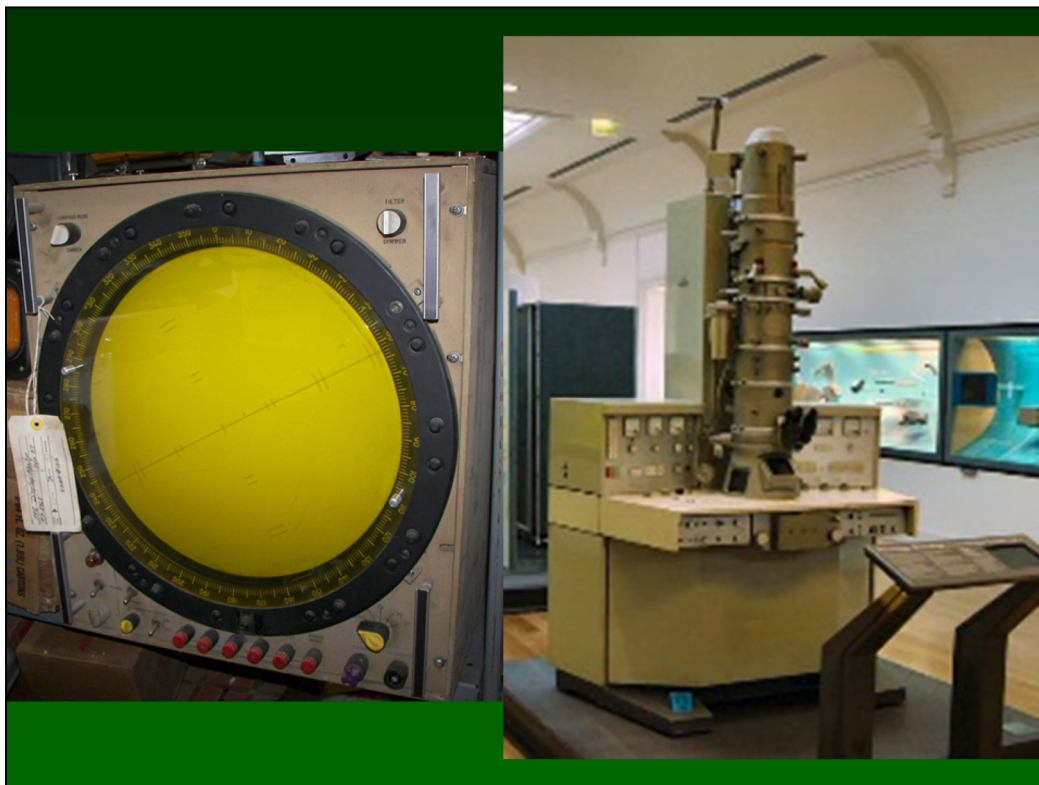
Jev při kterém elektrony dopadající na luminiscentní materiál vyvolávají emisi fotonů ve viditelné oblasti.



Nejrozšířenějším příkladem katodoluminiscence jsou bezesporu „staré“ obrazovky a monitory. Běžně se označují jako „CRT“ z anglického cathode ray tube. Historie televizí na principu katodoluminiscence sahá téměř 100 let do minulosti.

Princip fungování: katodová trubice vytváří proud elektronů, ten následně prochází vychylovacím zařízením, které jej usměrní do požadovaného místa, a nakonec dopadne na stínítko s luminoforem. Zde dochází k samotné katodoluminiscenci a ze stínítka jsou emitovány elektrony, jejichž vlnová délka závisí na použitém materiálu.

Největší slabinou CRT monitorů byly jejich rozměry a hmotnost. Monitor s úhlopříčkou 20“ dříve zabíral polovinu stolu a jeho hmotnost se blížila 30 kg.



Vlevo: obrazovka radaru. Vývoj radaru na jednu stranu hodně posunul vývoj katodoluminiscenčních zařízení kupředu, na stranu druhou, jednalo se o důležitou vojenskou technologii, a tudíž podléhala režimu utajení, a státy mezi sebou nesdíleli poznatky.

Vpravo: elektronový mikroskop – příklad využití katodoluminiscence i v dnešní době.

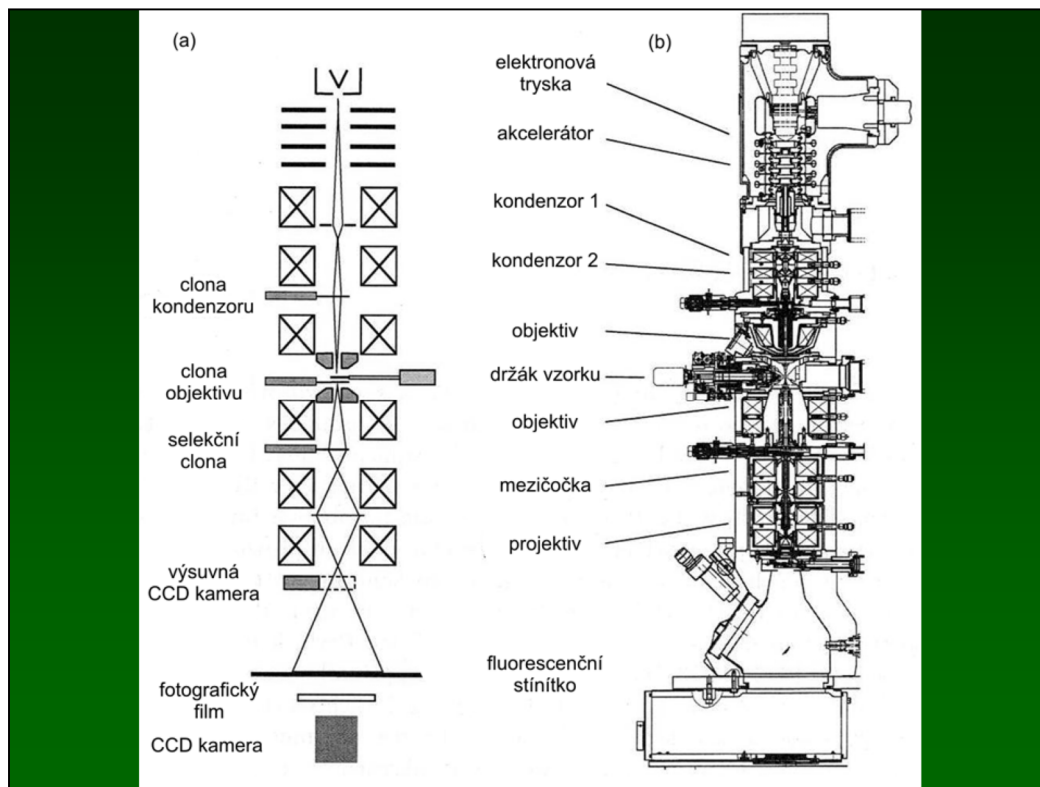


Schéma elektronového mikroskopu. Jak název napovídá, základní rozdíl oproti klasickému mikroskopu spočívá v tom, že proud fotonů byl nahrazen proudem elektronů, jež mají podstatně kratší vlnovou délku. Zjednodušeně platí, že rozlišovací schopnost mikroskopu je polovina vlnové délky použitého elektromagnetického vlnění, proto u klasického mikroskopu nejsme schopni rozlišit body, které leží blíže než 200 nm. U elektronového mikroskopu se maximální rozlišovací mez pohybuje o 5-6 řádu níže, čili v jednotkách pikometrů.

Katodoluminiscence se v elektronovém mikroskopu uplatňuje 2x: 1) proud elektronů, je potřeba vizualizovat, k tomu slouží scintilátor, který pomocí katodoluminiscence převádí dopadající elektrony na fotony, a ty jsou dále detekovány pomocí... ale to už je jiná přednáška. 2) proud elektronů procházející vzorkem vyvolává emisi fotonů, které nám dávají informaci o vzorku.

LUMINISCENCE

- Katodoluminiscence
- Radioluminiscence

Radioluminiscence – zdrojem energie pro tvorbu excitovaných stavů je ionizující záření



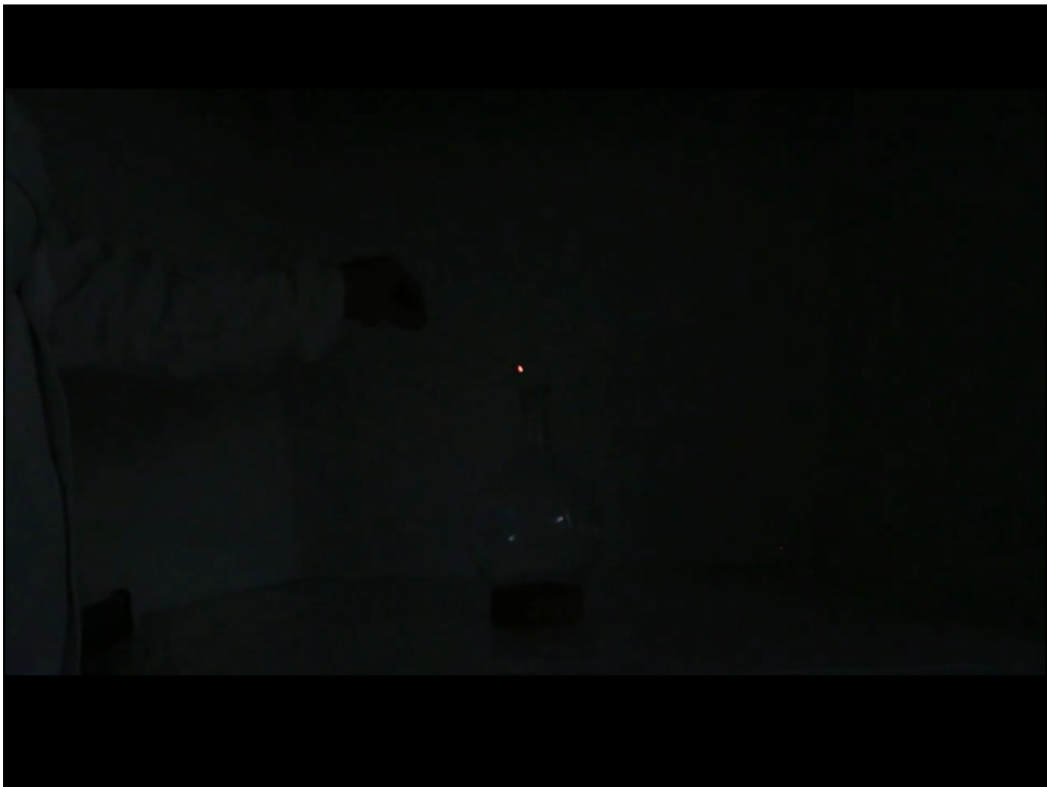
S radioluminiscencí se můžeme často setkat v běžném životě – noční osvětlení přístrojů, radioluminiscenční barvy – typicky označení únikového východu.

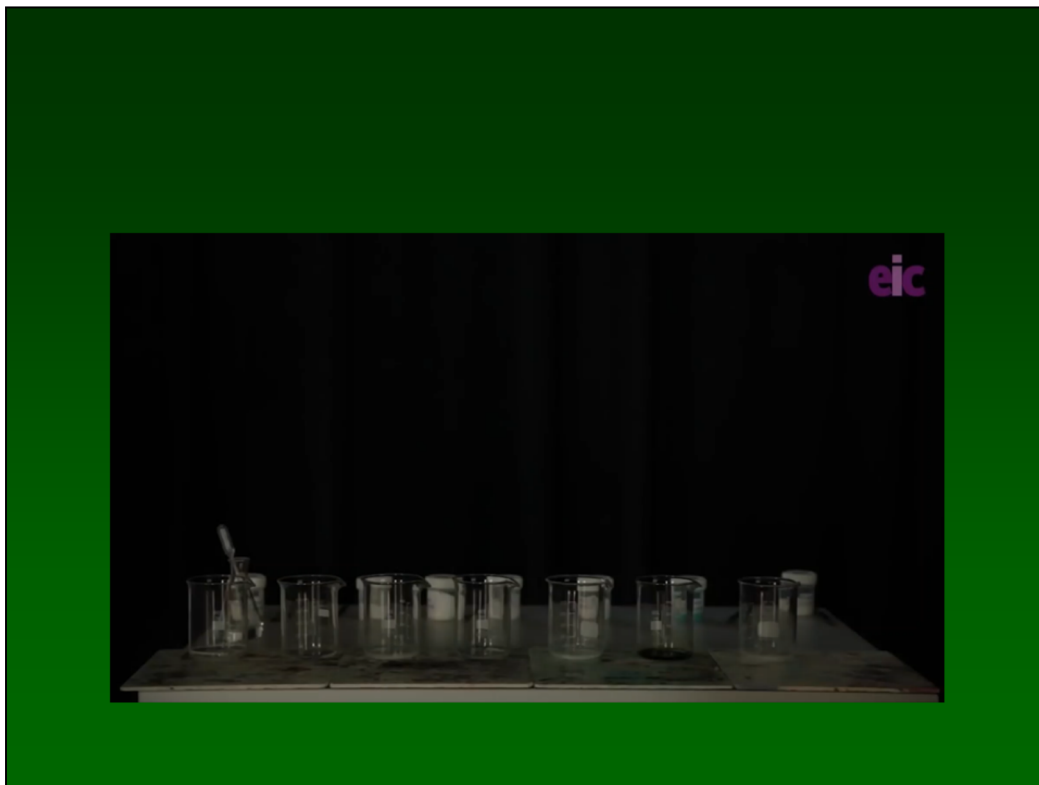
Dříve se radioluminiscence hojně využívala i ve vědě, posléze se od ní ustupovalo. Dnes se o ni opět zvedá zájem – více v Justin S Klein *et al* 2019 *Phys. Med. Biol.* **64** 04TR01

LUMINESCENCE

- Katodoluminiscence
- Radioluminiscence
- Termoluminiscence

Termoluminiscence - luminiscence vyvolaná vzrůstem teploty po předchozím dodání energie.





Běžně jde termoluminiscenci pozorovat jako změnu zbarvení plamene v přítomnosti specifických prvků. Dnes najde termoluminiscence uplatnění v zábavném průmyslu při výrobě ohňostrojů.

LUMINISCENCE

- Termoluminiscence
 - Termoluminiscenční datování
 - Opticky stimulovaná luminiscence
 - Termoluminiscence fotosystému II

Termoluminiscence najde své uplatnění i ve vědě. Za zmínku stojí termoluminiscenční datování – využití hlavně u keramiky. Keramika se při vypálení „vynuluje“, následně se působením záření hromadí v materiálu excitované elektrony v záchytných stavech, kde zůstanou do té doby, než keramiku znova rozpálíme na pár set stupňů.

Dále se termoluminiscence hojně využívá při studiu fotosystému II.

LUMINISCENCE

- Katodoluminiscence
- Radioluminiscence
- Termoluminiscence
- Mechanoluminiscence

Mechanoluminiscence – energie potřebná pro vznik excitovaných elektronů pochází z mechanického působení na pevnou látku. Běžně ji můžeme pozorovat při drcení krystalů.

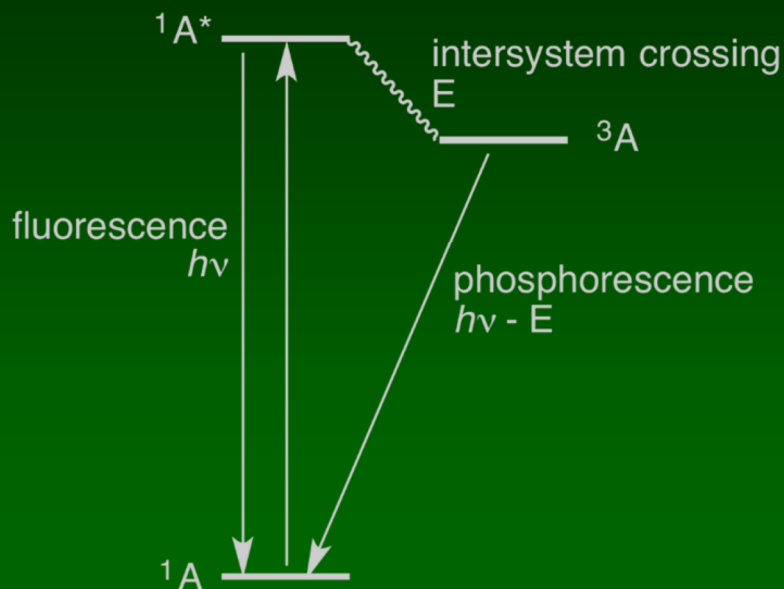




LUMINESCENCE

- Katodoluminiscence
- Radioluminiscence
- Termoluminiscence
- Mechanoluminiscence
- Fotoluminiscence

JABLONSKÉHO DIAGRAM

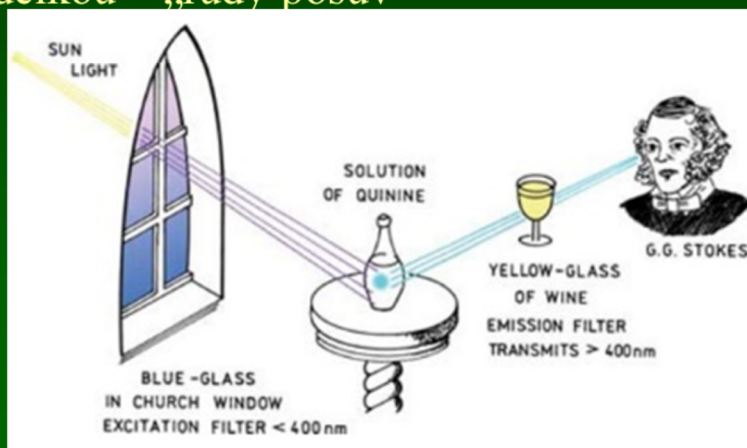


Fotoluminiscenci demonstruje Jablonského diagram – molekula A v základním stavu absorbuje foton a přechází do singletového excitačního stavu $1A^*$. Zde může dojít k zářivému přechodu, kdy se molekula vrátí do základního stavu přičemž vyžáří foton – fluorescence. Druhou možností je nezářivý přechod – tzv. intersystem crossing – kdy dochází k přechodu z $1A^*$ na $3A$, neboli přechodem ze singletového stavu na tripletní stav. Ze stavu $3A$ pak znova dochází k zářivému přechodu – fosforescence, přičemž platí, že vlnová délka fosforescence je vyšší, než vlnová délka fluorescence. Neboli energie fosforescence je nižší než energie fluorescence.

Také kinetika dohasínání fluorescence a fosforescence se liší. Fluorescence dohasíná velice rychle po skončení buzení – obvykle se pohybujeme v časech kratších než 1 mikrosekunda. Fosforescence dohasíná mnohem delší dobu, a nežádka se pohybujeme v minutách až hodinách.

STOKESŮV POSUN

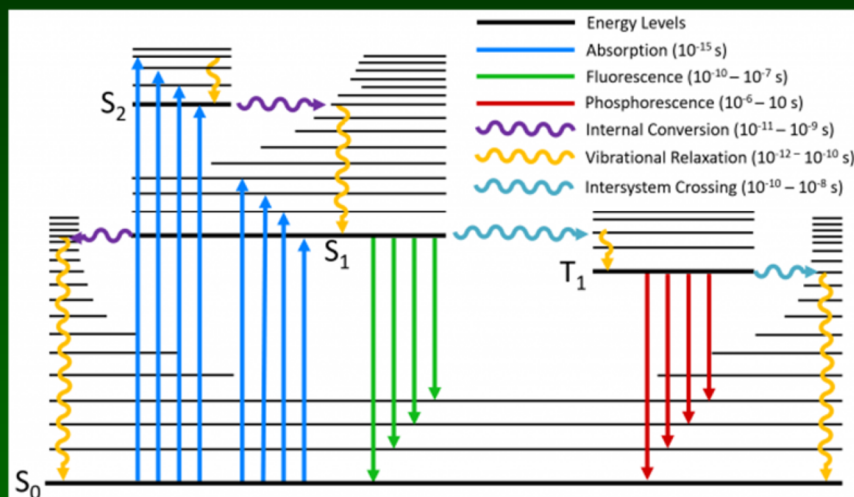
- Rozdíl mezi excitační a emisní vlnovou délkou – „rudý posuv“



Roku 1852 si Sir Stokes všiml extrémně zajímavou věc. Sluneční světlo se při průchodu přes kostelní vitráž barvilo do modra. Toto modré světlo dopadalo na láhev s roztokem chininu (rozuměj na láhev toniku, v polovině 19. století se gin s tonikem těšil v Anglii velké oblibě), a vybudilo fluorescenci chininu, kterou bylo možné pozorovat přes sklenku bílého vína.

Vitráž sloužila jako excitační filtr a propouštěla pouze světlo s vlnovou délkou pod 400 nm, zatímco sklenka vína sloužila jako emisní filtr a propouštěla pouze světlo o vlnové délce nad 400 nm. A tak Sir Stokes přišel na to, že při fluorescenci absorbované světlo ztrácí část své energie a vyzářené světlo má nižší energii, čili vyšší vlnovou délku – posun emise k červené oblasti, proto „rudý posuv“

JABLONSKÉHO DIAGRAM



Zde je Jablonského diagram popisující situaci trochu detailněji. Kromě základních energetických hladin singletových S_0 , S_1 a tripletové T_1 zde můžeme vidět i vyšší energetickou hladinu S_2 a vibrační hladiny jednotlivých základních hladin. Z diagramu je patrné, že po absorpci záření molekula většinou přejde do stavu S_1 nebo S_2 a na vyšší vibrační hladinu, než je základní. Pak následuje tzv. vibrační relaxace, kdy molekula přechází z vyšší vibrační hladiny na základní vibrační hladinu (žlutě), přičemž ztrácí část své energie ve formě tepla. Návrat na hladinu S_0 se pak děje vždy ze základní vibrační hladiny S_1 , přičemž většinou dojde k přechodu „základní vibrační hladina S_1 – vyšší vibrační hladina S_0 “. Právě ztráta energie při vibračních relaxacích, a fakt, že návrat na hladinu S_0 je většinou na vyšší vibrační hladinu, způsobují ztrátu energie – Stokesův posun



S fotoluminiscencí se setkáváme na každém kroku. Je součástí „fosforeskujících“ nálepek a svítících pigmentů. Běžně se používá při kontrole pravosti bankovek, stravenek, jízdenek atd.



Zářivka je nízkotlaká rtuťová výbojka, která se používá jako zdroj světla. Tvoří ji zářivkové těleso, jehož základem je nejčastěji dlouhá skleněná trubice se žhavicími elektrodami, naplněná rtuťovými parami a argonem. V nich nastává doutnavý výboj, který ale září převážně v neviditelné ultrafialové oblasti. Toto záření dopadá na stěny trubice, které jsou obvykle pokryty luminoforem. Tato látka absorbuje ultrafialové záření a sama září ve viditelné oblasti. Zářivka tak svítí.

LUMINISCENCE

- Fotoluminiscence

Imunofluorescence, FRAP, FISH, real-time PCR, ELISA, FACS, western-blot

Fotoluminiscence je pro nás důležitá i jako vědecký nástroj. Využívá ji nespočet vědeckých technik od ryze fyzikálních přes chemické až po metody biologické.

FRAP – fluorescence recovery after photobleaching

FACS – fluorescence-activated cell sorting

FISH – fluorescent *in situ* hybridisation

LUMINISCENCE

- Katodoluminiscence
- Radioluminiscence
- Termoluminiscence
- Mechanoluminiscence
- Fotoluminiscence
- Elektroluminiscence

Elektroluminiscence – zdrojem pro tvorbu excitovaných elektronů je elektrický proud.



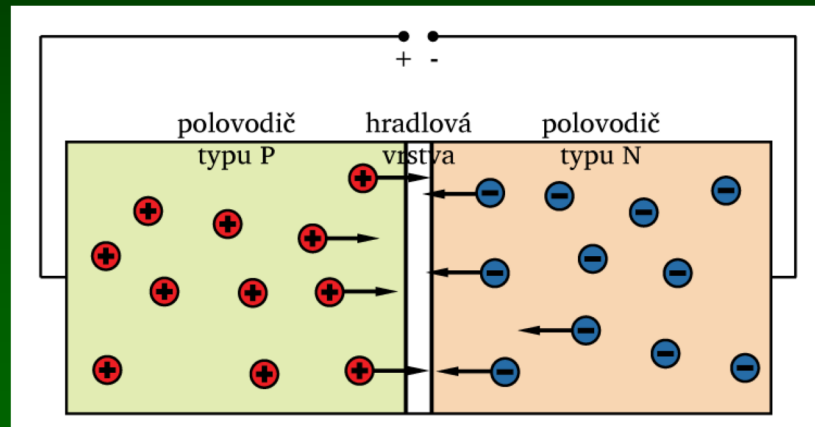
S elektroluminiscencí se dnes setkáváme každý den. Na jejím principu pracují LEDky – osvětlení, displeje.

LUMINISCENCE

- 19% vyprodukované elektřiny ve světě se spotřebuje na svícení
- Zákaz klasických žárovek: 2007 Kuba, 2009+ EU

Elektroluminiscence, potažmo efektivita elektroluminiscence je dnes předmětem výzkumu v mnoha oblastech. 19% vyprodukované elektřiny ve světě se spotřebuje na svícení, takže je jasné, že každé snížení spotřeby / zvýšení účinnosti je extrémně žádoucí. Nemluvě o tom, že každá změna k lepšímu nám přinese delší výdrž elektrických zařízení s displejem (mobilní telefony, chytré hodinky, tablety...)

P/N přechod



Pro pochopení principu elektroluminiscence si musíme říct, co je to P/N přechod. P/N přechod je rozhraní polovodiče typu P (díry+) a polovodiče typu N (elektrony -). Při jejich spojení dojde k rekombinaci volných elektronů a děr v oblasti určité šířky, čímž vznikne vyprázdněná oblast. Zbylé nepohyblivé ionty zapříčiní vznik elektrického pole na přechodu P/N.

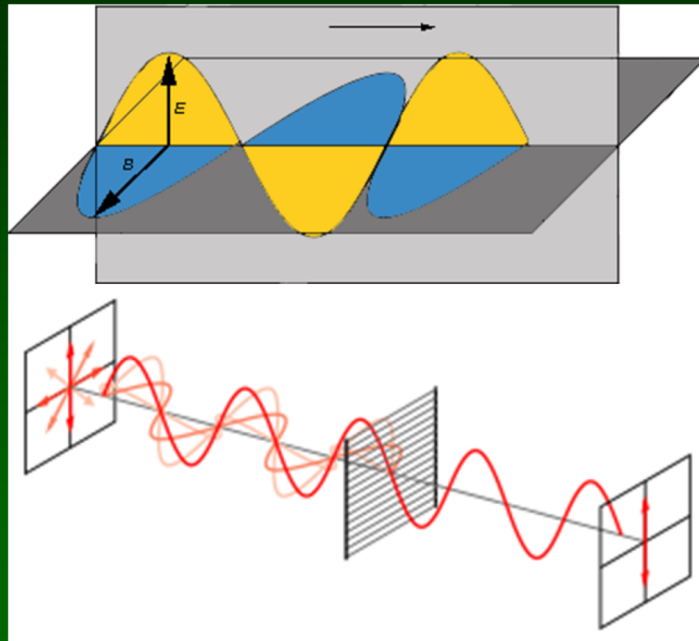
Pokud P/N přechod zapojíme v propustném směru (kladný pól zdroje k P a záporný k N) dojde k zeslabení elektrického pole na P/N přechod, případně k jeho úplnému zrušení, takže nosiče nábojů mohou přes rozhraní volně procházet – nadále dochází k rekombinaci elektronů a děr.

Princip elektroluminiscence spočívá v tom, že je P/N přechod z takových materiálů, u kterých dochází v případě rekombinace elektronů a děr k emisi světla.

Light-emitting diode

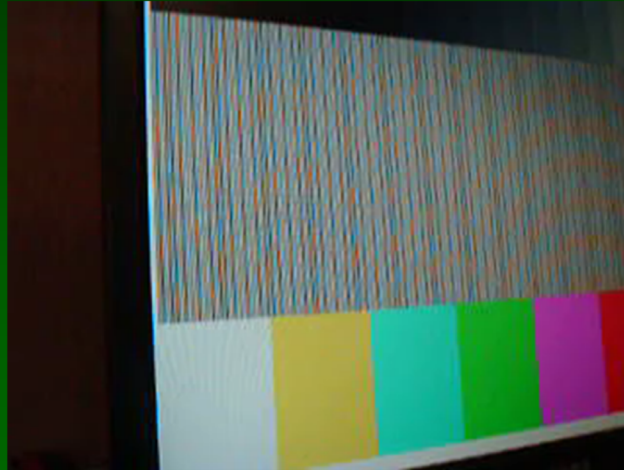


Polarizace

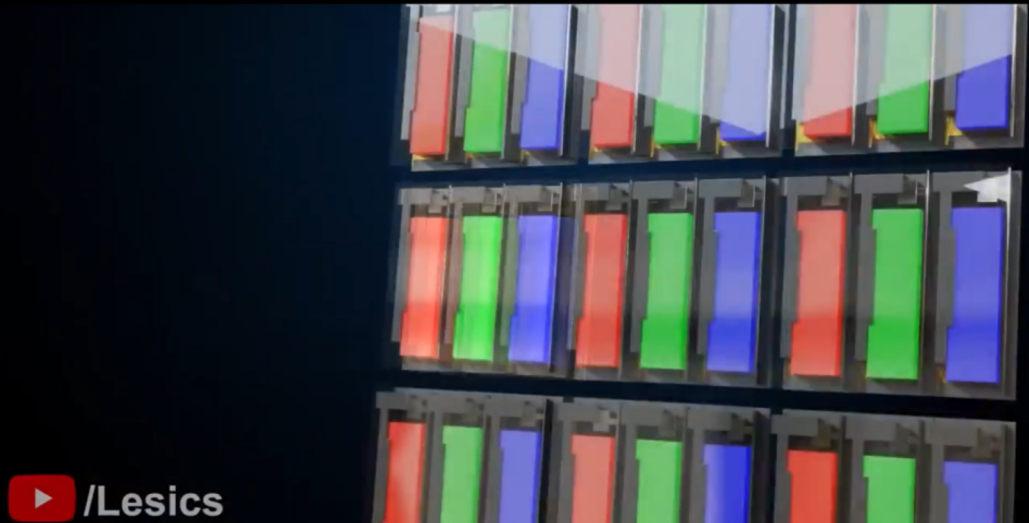


Lineární polarizace je speciální případ polarizace, který našel uplatnění při konstrukci LCD displejů.

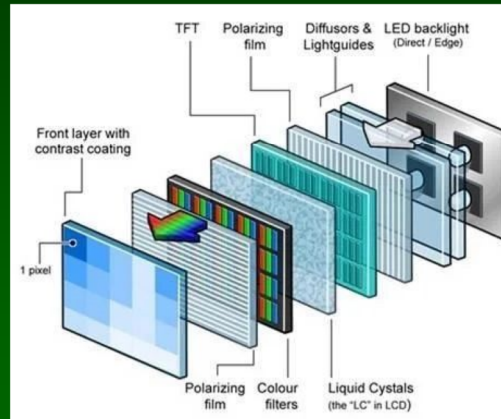
Polarizace



Liquid Crystal Display (LCD)



Liquid Crystal Display (LCD)

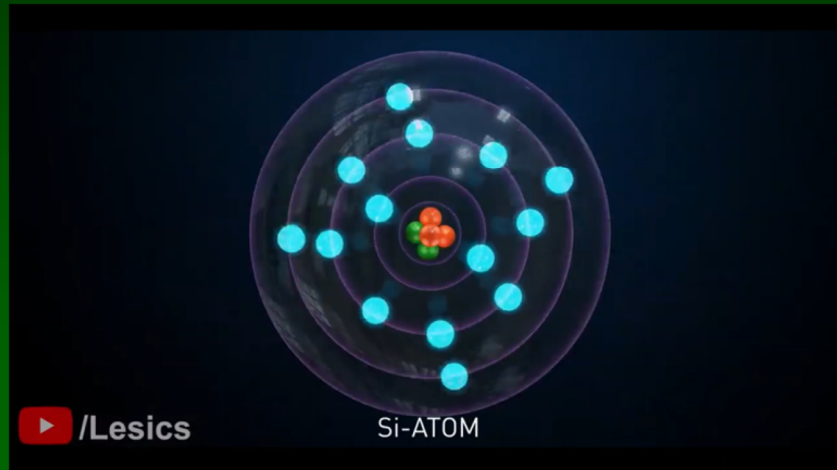


Princip LCD displejů spočívá v tekutých krystalech – proto liquid crystal display. Tekuté krystaly mají 2 zásadní vlastnosti: stáčí rovinu polarizace a působením elektrického pole mění svou orientaci.

Zjednodušeně: v pozadí je svítící LED panel, před ním je vrstva obsahující kapalné krystaly rozdělené na jednotlivé barevné elementy pixelů (RGB). Přiváděním napětí na jednotlivé segmenty krystalů měníme jejich orientaci, čímž regulujeme intenzitu světla procházející segmentem.

Důsledek: Pokud displej něco zobrazuje, vždy svítí celý LED

Active-matrix organic light-emitting diode (AMOLED)



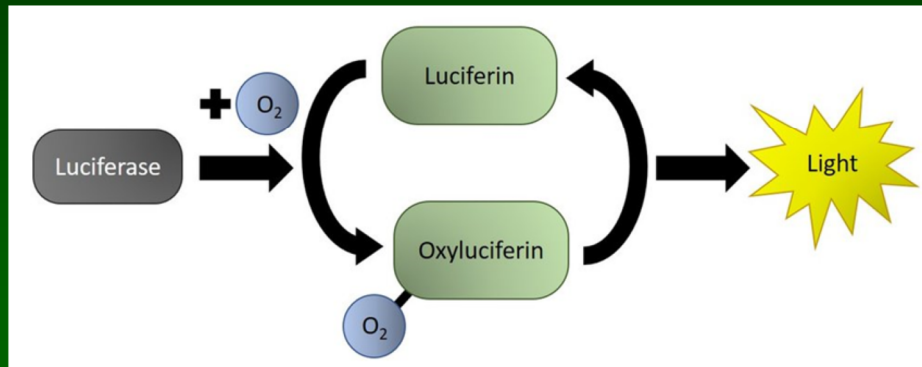
LUMINESCENCE

- Katodoluminiscence
- Radioluminiscence
- Termoluminiscence
- Mechanoluminiscence
- Fotoluminiscence
- Elektroluminiscence
- Chemiluminiscence

Luminol



CHEMILUMINISCENCE/BIOLUMINISCENCE



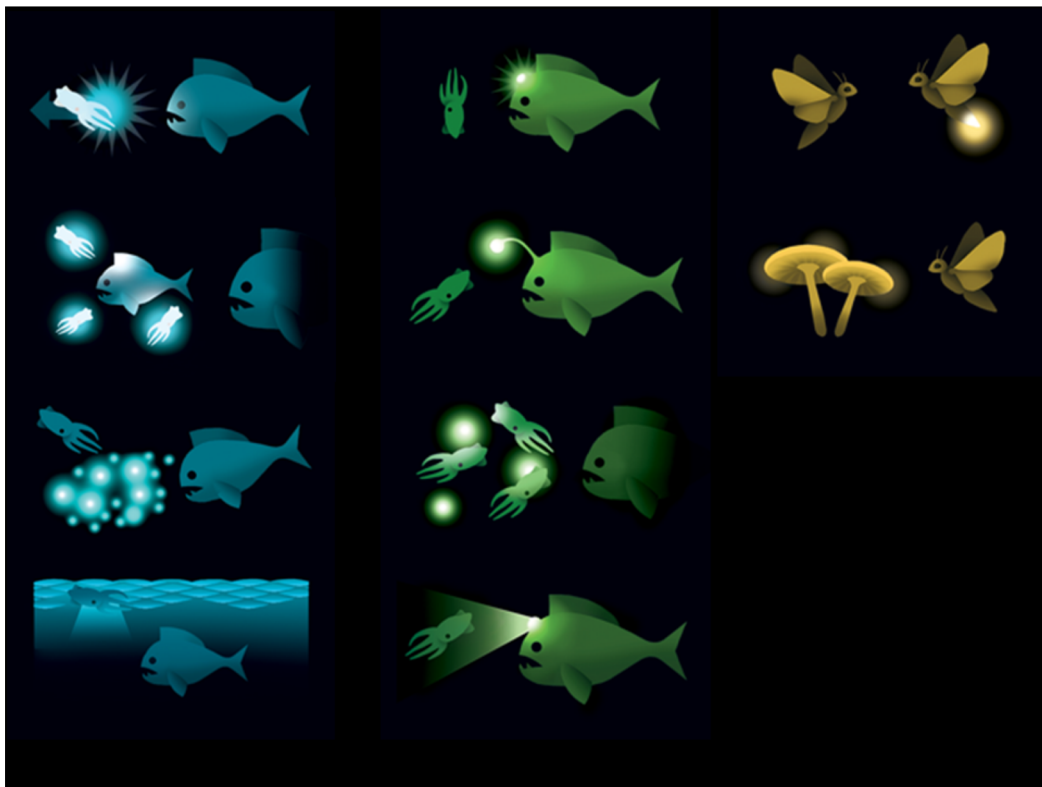
Bioluminiscence je chemiluminiscence, kterou emitují živé organismy. Jedná se o vyzařování světla některými skupinami organismů. Celý proces je výsledkem oxidace luciferinu za přítomnosti enzymu luciferázy. Při této reakci se vyzařuje až 96 % energie ve formě světla a 4 % ve formě tepla. Přeměna energie je tedy velmi efektivní.



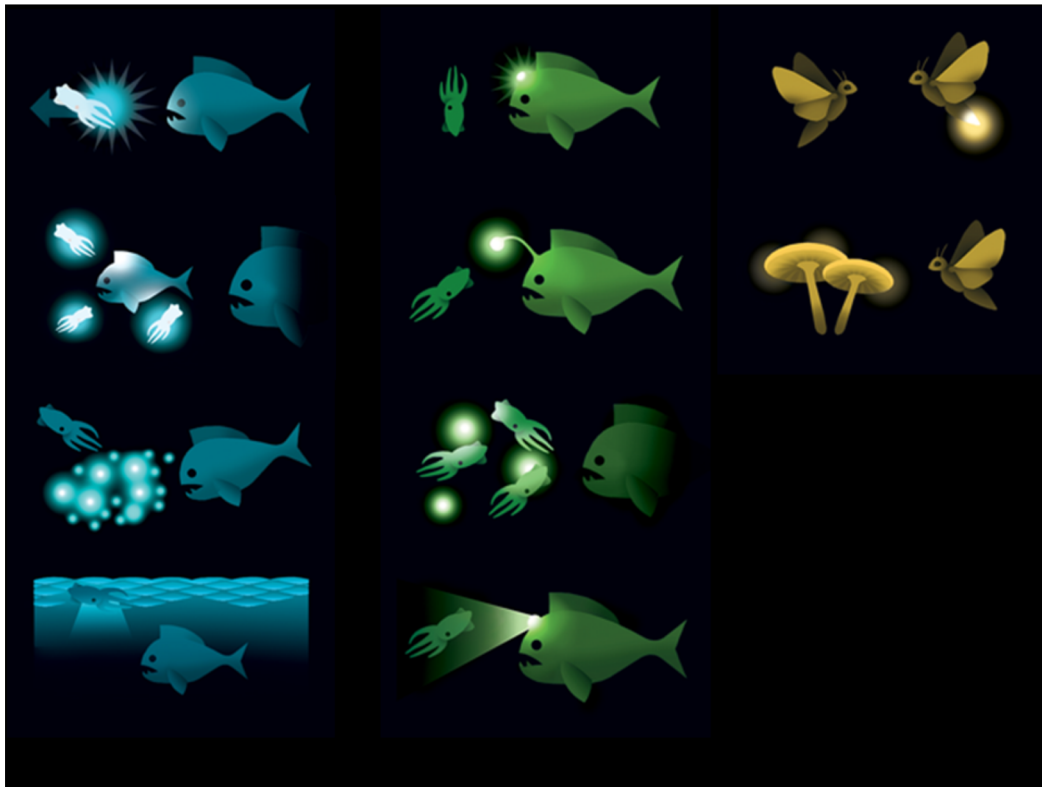
KDO SVÍTÍ?

- Přes 100 druhů hub
- Přes 1500 druhů ryb
- Přes 2000 druhů světlušek
- 76% mořských tvorů
- Vyvinula se opakovaně, jen u paprskoploutvých ryb 27x



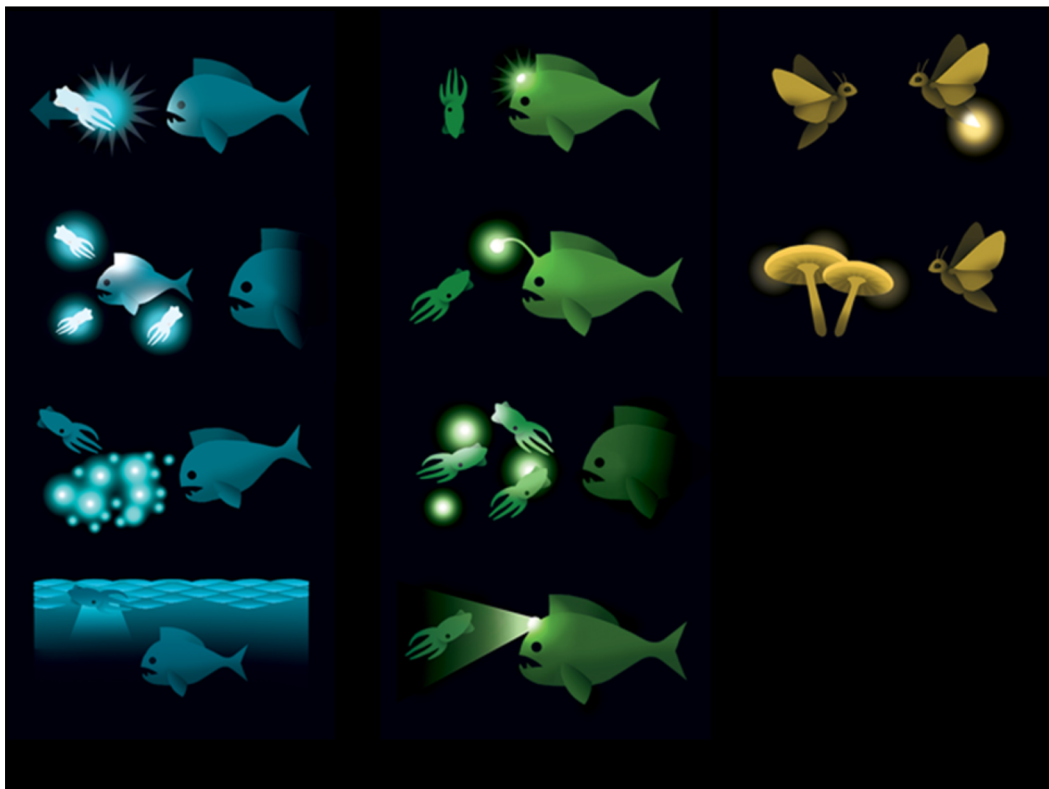


C)2

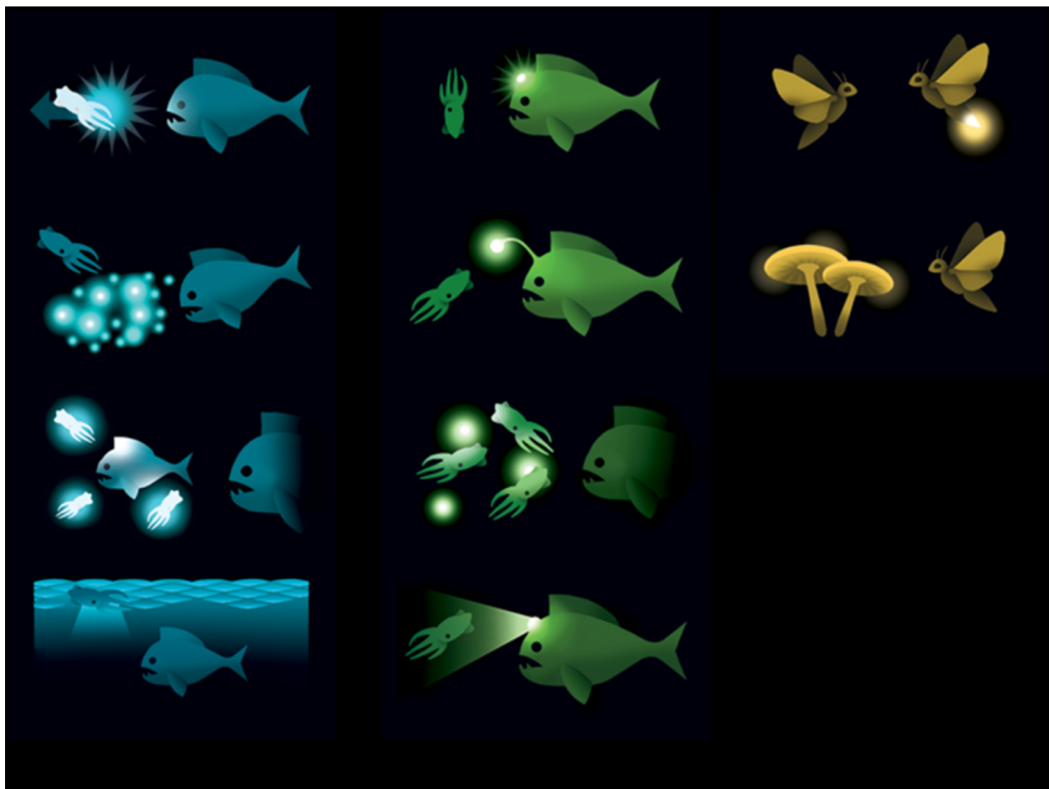






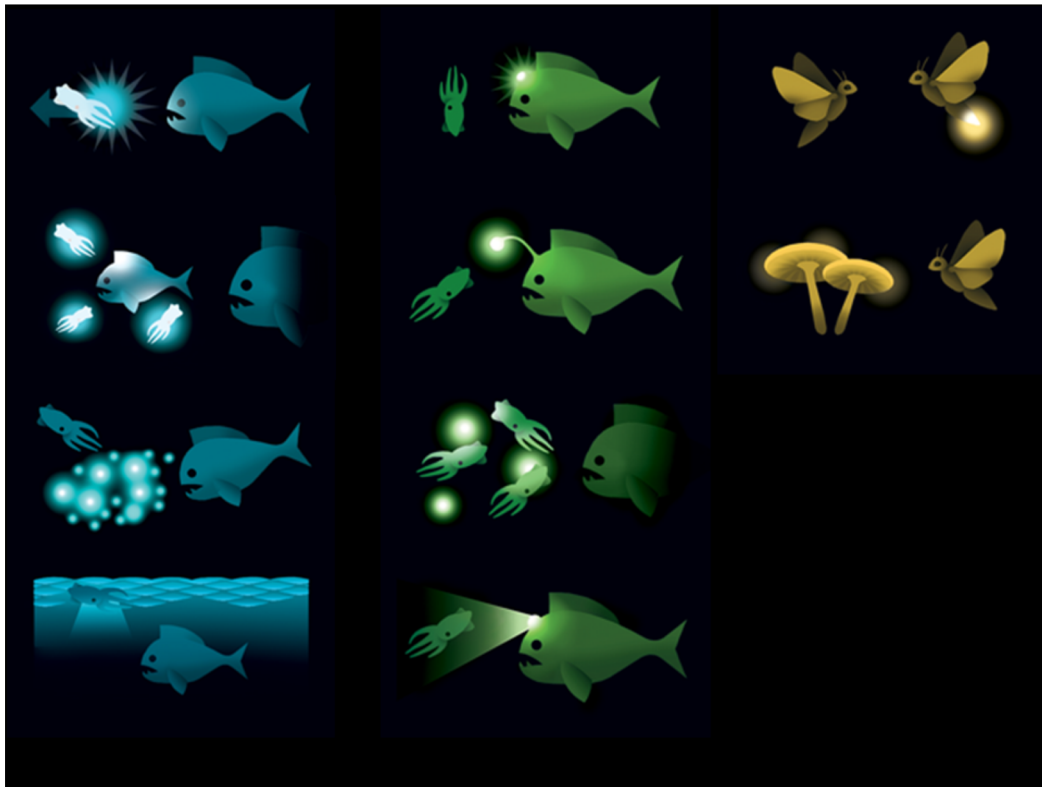


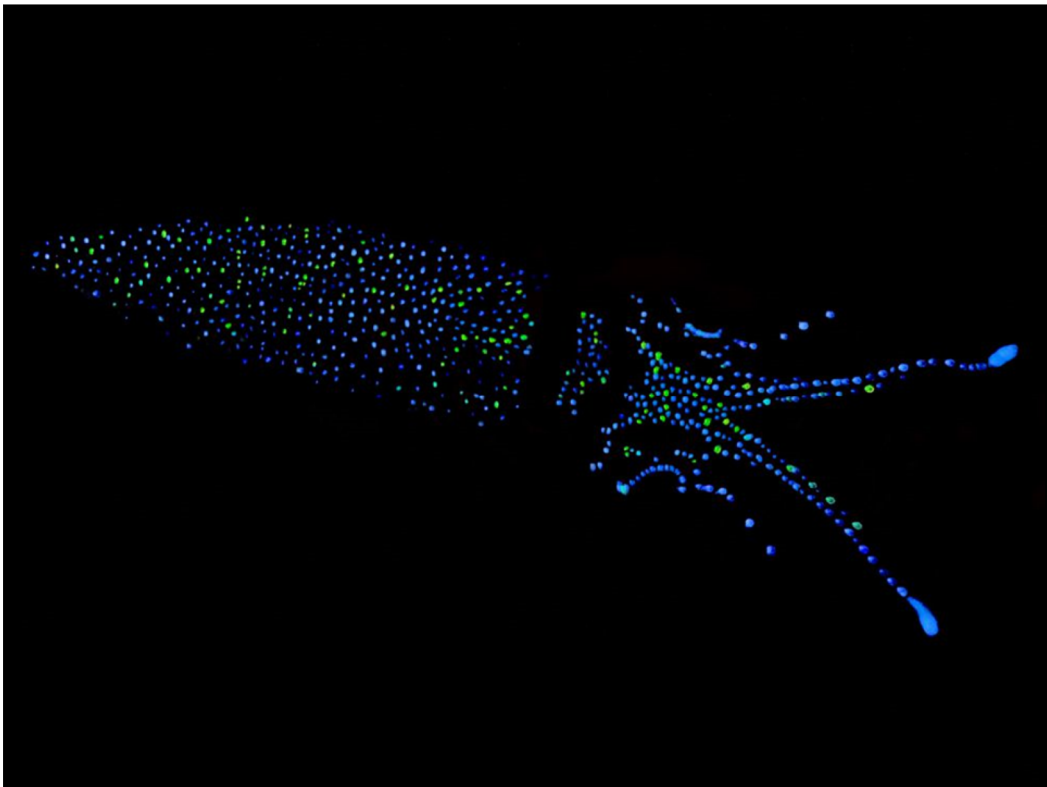


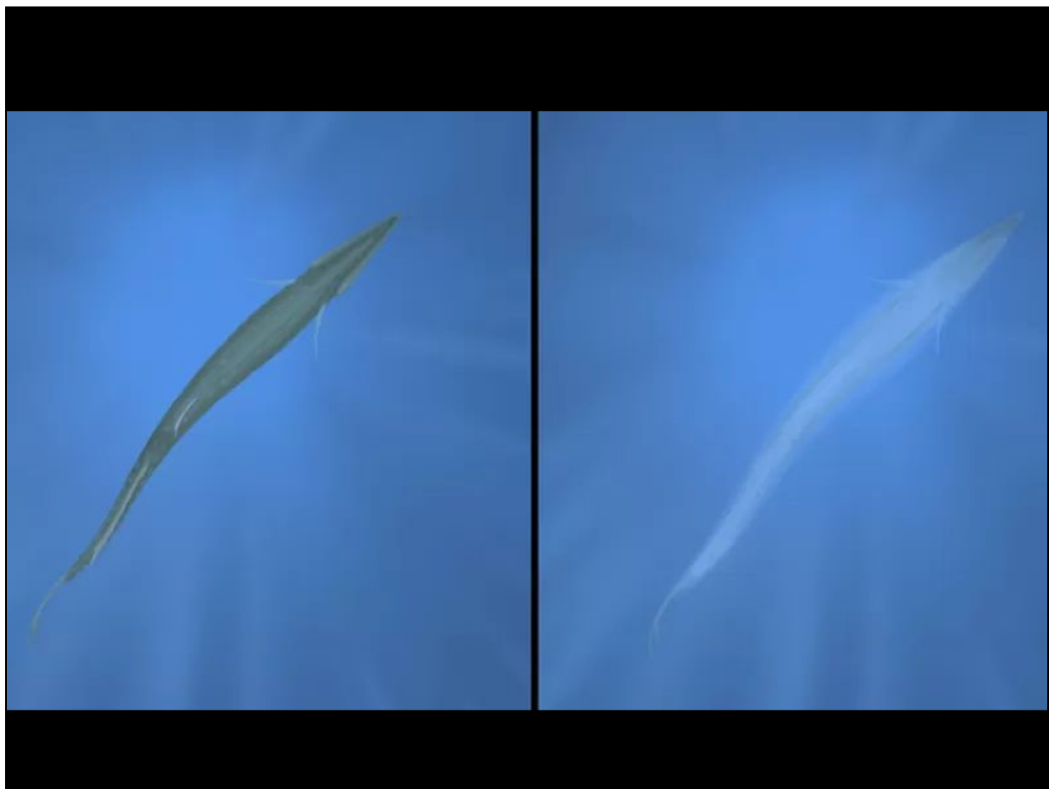


02

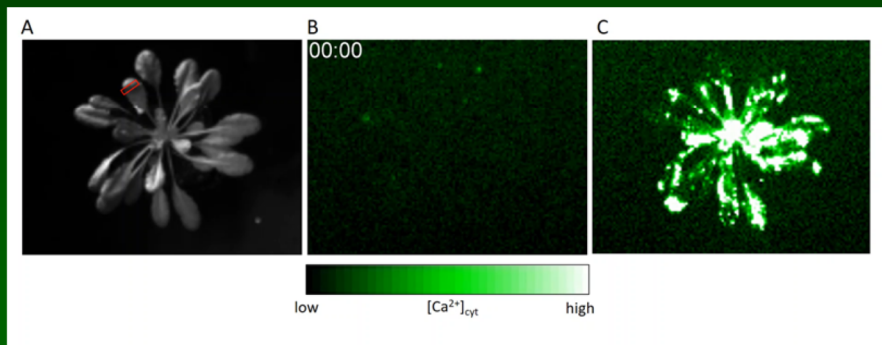








Chemiluminescence – transgenní reportérové systémy





CHEMILUMINISCENCE/UPE

100 000 lx

500 lx

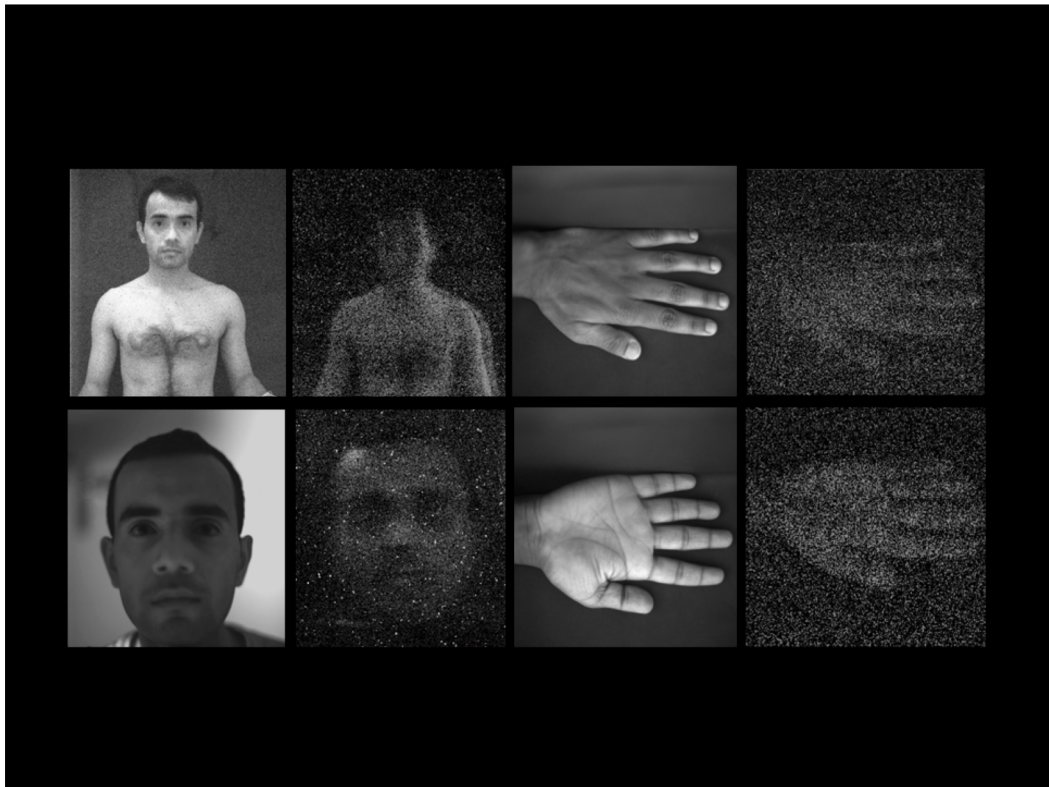
0,25 lx

0,000000000000001 lx



Říkali jsme si, že intenzita UPE je 1-1000 fotonů za sekundu na centimetr čtvereční, a protože se UPE jmenuje ultra-slabá, asi to bude málo fotonů. Pro představu kolik fotonů je málo, přikládám následující srovnání:

Za slunečního dne se osvětlení venku vyšplhá ke 100 000 luxů. Pro osvětlení interiérů udává norma ČSN 1500 luxů pro jemnou výrobu (hodinky, šperky), 1000 luxů pro operační sály a 500 luxů pro učebny s tabulí. Ze svíčky dostaneme cca 10 luxů a již zmiňovaná bioluminiscence u světlušek je někde na úrovni 0,24 luxu. UPE poskytuje „nula nula prd“ luxů, což je taky důvod proč ji nevidíme okem, a pro její zkoumání je potřeba použít speciální techniky a pracovat v naprosté tmě.



LUMINISCENCE – časová osa

- 1565 – Monardes – pozorování modře opaleskující vody, ve které bylo vyvařeno dřevo stromu z Mexika
- 1612 – Galileo Galilei – fosforecence Boloňského kamene
- (1819-1903) – Stokes – zavedl pojem fluorescence
- 1871 – von Beyer – připravil fluorescein
- 1986 – Braun – konstrukce katodové trubice
- 1887 – Duboise – izolace luciferinu a luciferázy
- 1907 – Round – první pozorování elektroluminiscence
- 1920-1930 – teorie o vlastnostech fluorescence a fosforecence
- 1926 – první televize
- 1944 – první barevná televize
- 1962 – Shimomura – GFP protein / první červená LED
- 1987 – Eastman Kodak – technologie OLED
- 1993 – Nakamura – první modrá LED
- 1996 – GaN laser – Blu-Ray technologie
- 1992 – Chalfie – poprvé vnesl gen pro GFP do modelových organismů
- 2002 – LED překonaly v účinnosti klasické žárovky

Děkuji za pozornost

