

## Emisní spektroskopie

Definice luminiscence dle Vavilova: *Luminiscence je přebytek záření nad tepelným vyzařováním tělesa v tom případě, má-li toto záření konečnou dobu života, která podstatně převyšuje periodu světelných kmitů.*

Luminiscence se tedy odlišuje od rovnovážného tepelného vyzařování i ostatních optických jevů, jako je Červenkovovo záření či rozptyl. Základním odlišujícím znakem dle této definice je délka dohasínání. Luminiscenční záření je charakterizováno pěti základními charakteristikami:

Intensita – počet emitovaných fotonů v daném směru za jednotku času

Spektrální složení – spektrální hustota fotonového toku luminiscence na jednotkový interval vlnových délek nebo frekvencí

Polarizace – udává směr kmitání vektoru elektromagnetické vlny emitovaného záření

Koherentní vlastnosti – vztahy mezi fázemi světelných vln vyzařovaných oscilátory

Délka dohasínání – dána vnitřní dobou života excitovaného stavu, je nutné uvážit též konkurenční procesy (nezářivá konverze)

### Stokesův zákon

Vlnová délka emitovaného záření je vždy větší nebo rovna vlnové délce budícího záření (tedy že se buzením nevytvoří energie navíc, ale vyzáří se jí maximálně tolik, kolik jí systém přijal). Někdy je však možné sledovat jevy, které tomuto zákonu odporují. Jsou to jevy, kdy se s pohlcenou energií vyzáří i část energie, které systém měl třeba ve formě vibrací. Toto se nazývá antistokesovská luminiscence a stejně jako Ramanovo záření je silně závislá na teplotě. S rostoucí teplotou roste i zásoba vibrační energie a tím i pravděpodobnost tohoto jevu. Stokesův zákon tedy později přeformuloval Vavilov ve dvou postulátech:

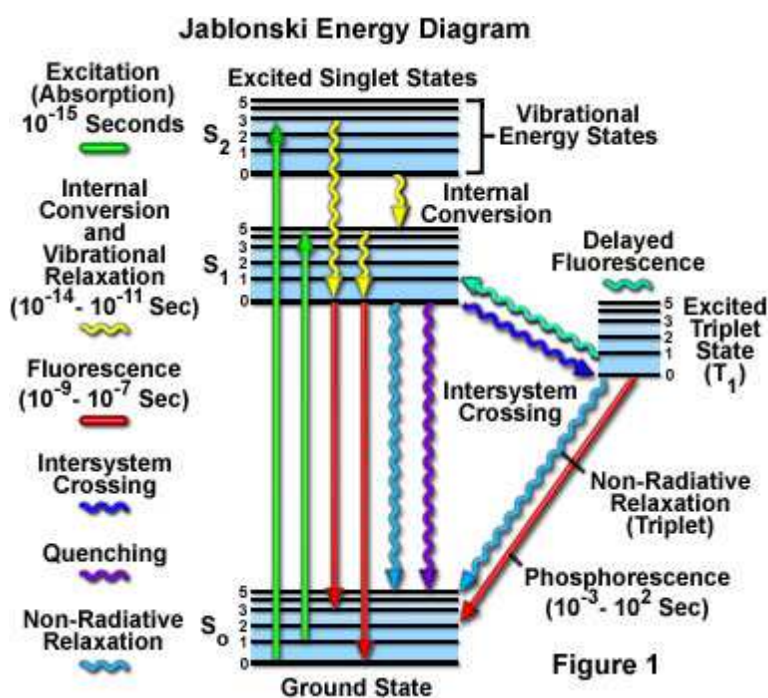
- 1) Při stokesovském buzení luminiscence nemůže být energetický výtěžek větší než jedna
- 2) Při antistokesovském buzení, kdy systém emituje záření kratších vlnových délek, klesá luminiscence s růstem rozdílu frekvencí emitovaného a budícího záření, a to tím rychleji, čím je nižší teplota

Protože luminiscence je složitý jev, který zahrnuje různé přeměny energie, není snadné ji roztřídit. Nejjednodušším rozdělením je rozlišení **fluorescence a fosforescence**. Fosforescence má zpravidla výrazně delší dobu dohasínání, protože se jedná o zakázaný přechod z tripletního stavu do singletního. Fluorescence naopak dohasíná rychle, neboť ji nespojuje podobný zákaz, systém přechází mezi dvěma singletními stavy.

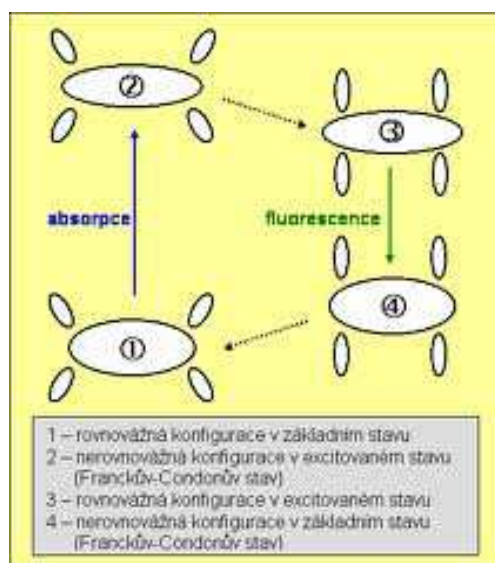
### Luminiscence složitých molekul

Organická barviva, pigmenty a fluorofory jsou zpravidla mnohoatomové molekuly obsahující konjugované systémy. Jejich optické vlastnosti se liší od vlastností atomů nebo malých molekul. Většina složitých molekul však nefluoreskuje, intenzivně luminiskují některé aromatické sloučeniny. Jejich absorpční pásy jsou zpravidla široké a za pokojových teplot nevykazují žádnou speciální

strukturu. **Nikdy** se zde nevyskytují diskretní **čárová spektra**. Spektrum dvouatomových molekul závisí na vlastnostech budícího záření, naproti tomu kvantový výtěžek ani doba dohasínání složitých molekul nezávisí na vlnové délce budícího záření. V roztocích navíc neustále dochází k výměně energie s molekulami rozpouštědla a tato výměna probíhá velmi rychle. Proto se ustaví rovnováha vibračních stavů, toto rozdělení je vždy stejné a nezávisí na nadbytku vibrační energie, kterou molekuly získaly při absorpci a tedy ani na délce excitujícího světla. Ve většině případů je přítomen pouze jeden pás, zpravidla fluorescenční. Nejvýraznější zvláštností je zákon zrcadlové symetrie absorpčního a emisního spektra.



Obrázek č.1: Jablonského diagram. Řekne asi tak stejně jako čtyři stránky v Experimentálních metodách biofyziky (str. 386 – 389). Přechod  $T > S$  je spinově zakázaný.



Obrázek č.2: Solvatace fluoroforu v rozpouštědle. Na jeho spektrální vlastnosti má vliv i polarita rozpouštědla. K tomuto jevu dochází v důsledku dipólové elektrostatické interakce permanentního dipólu fluoroforu a (ne nutně v případě polárních látek) indukovaných dipólů rozpouštědla.