

WSTĘPNE WIADOMOŚCI O LUMINESCENCJI

§ 1. LUMINESCENCJA

Luminescencją nazywamy ogólnie promieniowanie, które nie jest wyłącznie pochodzenia termicznego. Jak wiadomo, promieniowanie temperaturowe każdego ciała znajdującego się w równowadze cieplnej z otaczającym je środowiskiem podlega prawu Kirchhoffa, z którego wynika, że stosunek widmowej zdolności emisyjnej dowolnego ciała do jego widmowej zdolności absorpcyjnej nie zależy od jego własności (jest jednakowy dla wszystkich ciał), lecz jest funkcją zależną jedynie od częstości i temperatury. W temperaturze pokojowej długość fali promieniowania temperaturowego leży w obszarze podczerwieni, tymczasem substancje lumineszujące w podobnych warunkach emitują promieniowanie widzialne lub ultrafioletowe pod wpływem różnych czynników zewnętrznych (jak na przykład w wyniku wzbudzenia światłem). Właśnie na tę właściwość zwrócił już w 1888 roku uwagę Wiedemann [1]. Według niego promieniowanie luminescencyjne jest nieodróżnialne i stanowi nadwyżkę promieniowania nad promieniowaniem temperaturowym. Ponieważ definicja luminescencji podana przez Wiedemanna była niepełna, więc dla odróżnienia luminescencji od innych rodzajów promieniowania, jak na przykład światła odbitego i rozproszonego, rozpraszania ramanowskiego lub promieniowania Czerenkowa, Wawilow [2, 3] uogólnił ją w sposób następujący. Luminescencją nazywamy nadwyżkę promieniowania ciała nad promieniowaniem temperaturowym tego samego ciała w danej części widmowej i w danej temperaturze, która ponadto charakteryzuje się skończonym czasem trwania świecenia, to znaczy nie zanika natychmiast po przerwaniu wzbudzenia.

Luminescencję dzieli się w zależności od sposobu wzbudzenia na:

- a) fotoluminescencję, wywołaną promieniowaniem optycznym (niejonizującym);
- b) katodoluminescencję, wywołaną szybkimi elektronami;
- c) radioluminescencję, wywołaną promieniowaniem jonizującym o dużej energii (cząstki α , β , γ);
- d) rentgenoluminescencję, wywołaną promieniami X;
- e) elektroluminescencję, wzbudzoną polem elektrycznym (stałym lub zmiennym),
- f) tryboluminescencję, wywołaną siłami tarcia i elektrostatycznymi;
- g) sonoluminescencję, wywołaną promieniowaniem ultradźwiękowym;
- h) chemiluminescencję, wywołaną procesami chemicznymi (zwykle utlenianiem);

- i) elektrochemiluminescencję, wywołaną procesami chemicznymi zainicjowanymi polem elektrycznym, oraz
- j) bioluminescencję, wywołaną procesami biologicznymi (zazwyczaj pochodzenia enzymatycznego).

Zajmiemy się fotoluminescencją, a więc luminescencją wywołaną absorpcją promieniowania świetlnego w obszarze ultrafioletowym i widzialnym. W przypadku pozostałych rodzajów luminescencji większość omawianych tu sposobów detekcji luminescencji może być z powodzeniem stosowana.

§ 2. SUBSTANCJE LUMINEZUJĄCE

Spośród licznej grupy luminezujących substancji na uwagę zasługują następujące związki organiczne:

1. Molekuły aromatyczne i heterocykliczne, które emitują luminescencję w fazie gazowej, ciekłej, polimerowej i krystalicznej oraz w ciekłych i sztywnych roztworach.
2. Molekuły licznych barwników (np. fluoresceina, eozyna, rodaminy).
3. Molekuły biologiczne, jak na przykład:
 - a) aromatyczne aminokwasy (tryptofan, tyrozyna, fenyloalanina) w białkach,
 - b) zasady nukleinowe (adenina, guanina, uracil, cytozyna, tymina) w DNA i RNA,
 - c) chlorofil i karotenoidy w fotosyntetycznych chloroplastach oraz
 - d) niektóre witaminy i hormony.

§ 3. ROZPUSZCZALNIKI TWORZĄCE NISKOTEMPERATUROWE SZKLIWA

Bardzo często zachodzi konieczność pomiaru własności fotoluminescencyjnych związków organicznych w sztywnych przezroczystych ośrodkach w temperaturze pokojowej, a także w niskich temperaturach. Do badań fluorescencyjnych w zakresie temperatur ujemnych i pokojowej nadają się takie tworzywa polimerowe jak np.

Tabela 1.1

Rozpuszczalniki tworzące niskotemperaturowe przezroczyste szkliwo

Rozpuszczalnik	Skrót
etanol/metanol 3:1	EtOH/MeOH
eter dietylowy/2-metylobutan/etanol 5:5:2	EMBE
eter dietylowy/etanol/toluen 2:1:1	EET
etanol/eter dietylowy 2:1	EtOH/E
2-metylobutan/metylocykloheksan	MB/MCH
1-butanol/2-metylobutan 3:7	B/MB
2-metylobutan/3-metylopentan 6:1	MB/3-MP
3-metylopentan	3-MP
2-metylotetrahydrofuran	MTHF

polimetakrylan metylu (PMMA), alkohol poliwinylowy (PVA), octan celulozy. Niektóre mieszaniny rozpuszczalników w niskich temperaturach tworzą przezroczyste szkliwa. Najważniejsze z nich wymienione są w tabeli 1.1.

§4. PRAWO KNOBLAUCHA

Knoblauch [4] pierwszy ustalił ścisłą proporcjonalność pomiędzy natężeniem światła fotoluminescencji a natężeniem światła wzbudzającego. Do wzbudzania roztworu używał światła słonecznego i osłabiał je za pomocą zakopconych szkieł. Obserwacji dokonywał za pomocą spektrofotometru. Proporcjonalność stwierdził przy zmianach natężenia światła wzbudzającego w stosunku 1:6400. Następnie Hattwich [5] potwierdził tę proporcjonalność dla natężeń światła wzbudzającego znacznie silniejszych od natężenia światła słonecznego*).

§5. PODSTAWOWE CHARAKTERYSTYKI LUMINESCENCJI

Świecenie roztworów charakteryzują cztery zasadnicze cechy: widma absorpcji i emisji, wydajność, czas trwania (czas zaniku świecenia) oraz anizotropia emisji (polaryzacja). Wzajemne położenie pasm pochłaniania i fluorescencji dla *p*-terfenylu i 9,10-difenyloantracenu w cykloheksanie, przedstawione na rys. 1.1, jest typowe dla wszystkich luminezujących molekuł organicznych. Stokes [6] i Lommel [7] ustalili następujące dwie charakterystyczne cechy:

1) Pasma fluorescencji i jego maksimum są przesunięte w stronę długofalową względem pasma absorpcji i jego maksimum.

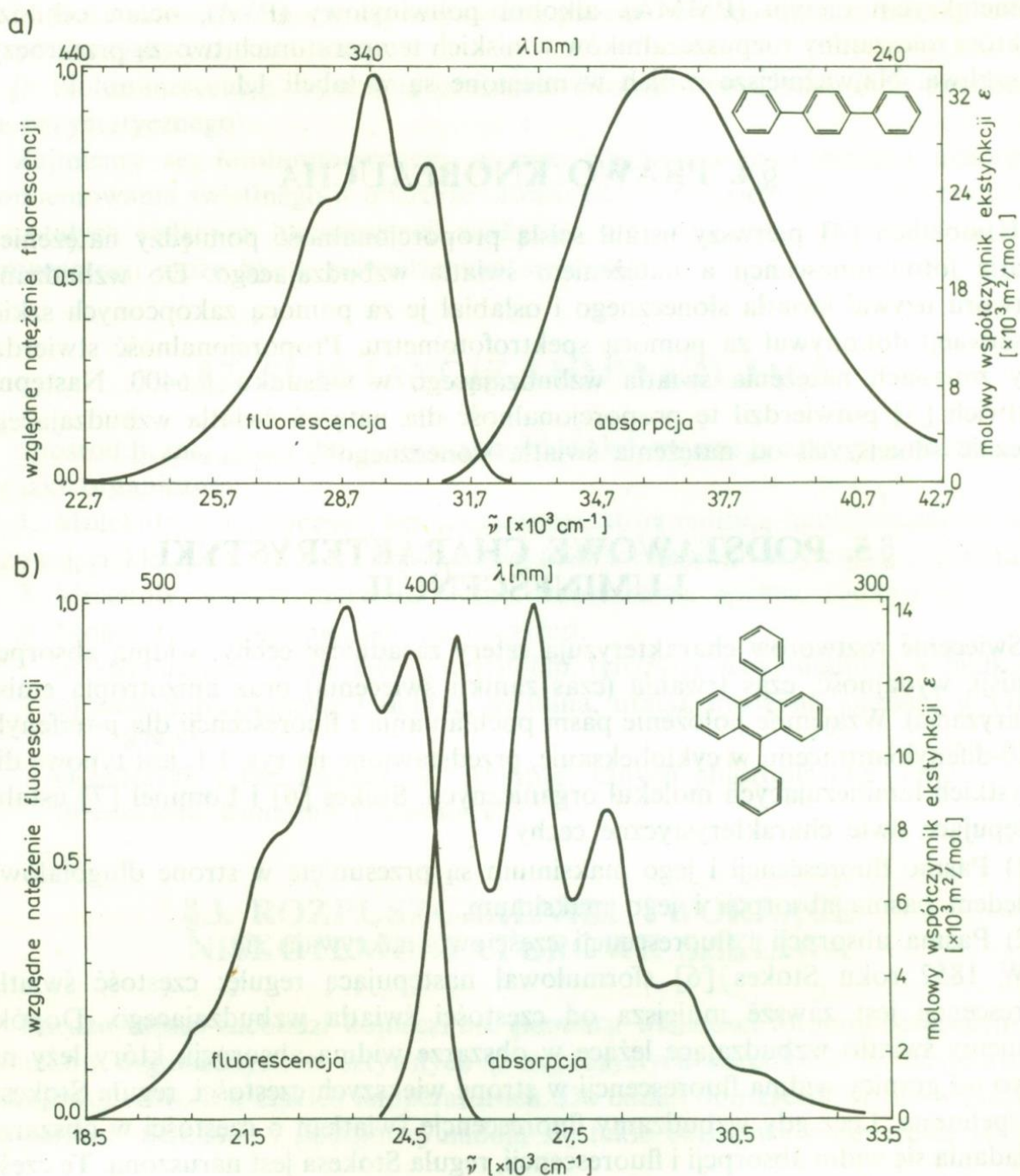
2) Pasma absorpcji i fluorescencji częściowo nakrywają się.

W 1852 roku Stokes [6] sformułował następującą regułę: częstość światła fluorescencji jest zawsze mniejsza od częstości światła wzbudzającego. Dopóki stosujemy światło wzbudzające leżące w obszarze widma absorpcji, który leży na prawo od granicy widma fluorescencji w stronę większych częstości, reguła Stokesa jest spełniona. Lecz gdy wzbudzamy fluorescencję światłem o częstości w obszarze nakładania się widm absorpcji i fluorescencji, reguła Stokesa jest naruszona. Tę część widma absorpcji nazywamy antystokesowską, w odróżnieniu od bardziej krótkofalowej części stokesowskiej. Podobnie mówimy o części stokesowskiej i antystokesowskiej widma fluorescencji zależnie od tego, czy odpowiada ona częstościom mniejszym, czy większym od częstości światła wzbudzającego.

Bezwzględna wydajnością kwantową Y_Q fotoluminescencji nazywamy stosunek liczby kwantów świetlnych n_E wypromieniowanych przez roztwór luminezujący do liczby zaabsorbowanych kwantów światła wzbudzającego n_A , których kosztem powstaje świecenie

$$Y_Q = \frac{n_E}{n_A} \quad (1.1)$$

* W wypadku wzbudzenia światłem lasera mogą występować efekty nieliniowe.



Rys. 1.1. Widma absorpcji i fluorescencji (a) *p*-terfenylu i (b) 9,10-difenyloantracenu w cykloheksanie w temperaturze pokojowej

Energetyczną wydajność fotoluminescencji definiuje się jako

$$Y_W = \frac{W_E}{W_A}, \quad (1.2)$$

gdzie W_E oznacza wyemitowaną energię fotoluminescencji, a W_A – energię pochłoniętą przez luminofor.

Fotoluminescencję bardzo często charakteryzuje się za pomocą rozkładu widmowego. Za rzeczywiste lub wewnętrzne widmo uważamy takie widmo, które

odpowiada światłu fluorescencji w miejscu jego wytwarzania w małym elemencie objętości luminoforu. Takie widmo opisuje się za pomocą funkcji rozkładu $f(\lambda')$, której różniczka $f(\lambda')d\lambda'$ przedstawia wytworzone natężenie fluorescencji w przedziale długości fal λ' i $\lambda'+d\lambda'$. Zgodnie z tą definicją funkcja $f(\lambda')$ odnosi się do całkowitego widma fluorescencji i jest następująco znormalizowana:

$$\int_0^{\infty} f(\lambda')d\lambda' = 1. \quad (1.3)$$

Zależnie od tego, czy jest to widmo energetyczne, czy kwantowe, rozróżniamy odpowiednio funkcję rozkładu $f_w(\lambda')$ lub $f_Q(\lambda')$. Celowe jest wprowadzenie jeszcze jednej funkcji $F(\lambda')$, która widmowe natężenie fotoluminescencji odnosi do zaabsorbowanego natężenia światła wzbudzającego zamiast do całkowitego natężenia fotoluminescencji. Różniczka $F(\lambda')d\lambda'$ przedstawia stosunek emitowanego natężenia fotoluminescencji w przedziale długości fal λ' i $\lambda'+d\lambda'$ do zaabsorbowanej części światła wzbudzającego w określonym elemencie objętości. $F(\lambda')$ nazywamy widmową wewnętrzną wydajnością fotoluminescencji. Powyższa funkcja proporcjonalna jest do funkcji widmowego rozkładu $f(\lambda')$:

$$F(\lambda') = Yf(\lambda'). \quad (1.4)$$

Całkując obustronnie równanie (1.4) oraz biorąc pod uwagę warunek normalizacji (1.3) otrzymamy

$$Y = \int_0^{\infty} F(\lambda')d\lambda', \quad (1.5)$$

gdzie Y oznacza wewnętrzną wydajność fluorescencji.

Związek pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi własnościami fluorescencji omówimy dokładniej nieco później.

Jeśli zanik natężenia fotoluminescencji po przerwaniu wzbudzenia ($t = 0$) opisany jest funkcją $I(t)$, to średni czas jej trwania możemy zdefiniować następująco:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t)t dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}. \quad (1.6)$$

Podana definicja (1.6) średniego czasu świecenia jest słuszna dla dowolnego prawa zaniku.

W szczególnym przypadku, gdy całkowite natężenie fotoluminescencji zanika wykładniczo

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1.7)$$

wówczas τ jest czasem, po którym natężenie światła fotoluminescencji od momentu przerwania wzbudzenia zmaleje e -krotnie w stosunku do początkowej wartości I_0 .

Dalszą ciekawą cechą fotoluminescencji lepkich lub sztywnych roztworów jest jej anizotropia, wywołana tak zwaną fotoselekcją. W izotropowych roztworach oscylatory liniowe (momenty przejść) przyporządkowane molekułom tworzą izo-

tropową całość. W czasie absorpcji światła liniowo spolaryzowanego (a także naturalnego) zostają wyróżnione w wyniku wzbudzenia tylko te molekuly, których kierunki oscylatorów są zgodne z kierunkiem wektora elektrycznego światła wzbudzającego lub tworzą pewien kąt różny od $\pi/2$. Fakt, że światło fluorescencji lepkich roztworów luminezujących jest częściowo spolaryzowane, był po raz pierwszy zaobserwowany w 1920 roku przez Weigerta [8]. Stopień polaryzacji P i anizotropię emisji r definiuje się następująco [9]:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \quad (1.8)$$

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (1.9)$$

gdzie I_{\parallel} i I_{\perp} oznaczają względne natężenia składowych fotoluminescencji, odpowiednio równoległej i prostopadłej do kierunku wektora elektrycznego E liniowo spolaryzowanego światła wzbudzającego (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Schemat obserwacji przy pomiarach anizotropii emisji. Badany roztwór jest umieszczony w początku układu współrzędnych O . Fluorescencję obserwuje się wzdłuż kierunku y . Natężenia I_{\parallel} i I_{\perp} mierzy się po przejściu światła fluorescencji przez pryzmat Glana G dla dwóch położeń względem wektora elektrycznego E światła liniowo wzbudzającego

Stopień depolaryzacji q definiujemy jako

$$q = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}. \quad (1.10)$$

Pomiędzy anizotropią emisji, stopniem polaryzacji i depolaryzacji zachodzą następujące związki:

$$r = \frac{2P}{3-P} = \frac{1-q}{1+2q}, \quad (1.11)$$

$$P = \frac{3r}{2+r} = \frac{1-q}{1+q}. \quad (1.12)$$

Wzbudzając światłem naturalnym (niespolaryzowanym) obserwuje się również częściową polaryzację fotoluminescencji. W tym wypadku wyróżnionym kierunkiem jest kierunek promienia wzbudzającego roztwór luminezujący. Związek pomiędzy anizotropią emisji r dla wzbudzenia światłem liniowo spolaryzowanym a anizotropią emisji r_n dla wzbudzenia światłem naturalnym daje następujący wzór Lewszy-na-Wawilowa [10]:

$$r = 2r_n.$$

Doświadczenie wykazuje, że wyżej wymienione cztery cechy charakteryzujące świecenie roztworów luminezujących są zależne od wielu czynników zewnętrznych. Gdy nałożenie widm absorpcji i emisji jest znaczne, wówczas fluorescencja – zanim dotrze z wnętrza próbki na zewnątrz – jest reabsorbowana i pojawia się fluorescencja wtórna oraz wyższych rzędów. Temu procesowi ponownej absorpcji i fluorescencji towarzyszy zgodnie z regułą Stokesa zniekształcenie widma emisji, a także zmniejsza się wydajność świecenia i stopień polaryzacji. Średni czas życia świecenia natomiast – wskutek wielokrotnego zatrzymywania energii wzbudzenia – wzrasta. Zagadnienie reabsorpcji i wtórnej fluorescencji będzie omówione w rozdziale 2.

§6. ROZKŁAD NATĘŻEŃ W PASMIE EMISJI

Po raz pierwszy wbrew twierdzeniu Stokesa [6] Lommel [11, 12] wyraził pogląd, że rozkład natężeń w pasmie fluorescencji ciekłych roztworów nie zależy od częstości światła wzbudzającego. Duże trudności techniczne związane ze słabym natężeniem światła fluorescencji oraz stosowaniem wizualnych metod detekcji sprawiły, że przez wiele lat otrzymywano ciągle sprzeczne wyniki. Dopiero Nichols i Merritt [13] oraz Jabłoński [14] w swych pracach ostatecznie rozstrzygnęli o niestosowności twierdzenia Stokesa i potwierdzili pogląd Lommela. Nichols i Merritt [13] zbadali rozkład natężeń w pasmie fluorescencji w funkcji częstości światła wzbudzającego dla wielu substancji fluoryzujących w ciekłych roztworach; m.in. dla fluoresceiny, eozyiny, błękitu rezorcynowego, siarczanu chininy i chlorofilu. Pomiary wykonali za pomocą spektrofotometru Lummera i Brodhuna, stosując zamiast monochromatora spektroskop, z którego usunięto szczelinę kolimatora. W głównym ognisku umieścili płomień palnika acetylenowego. Wiązka świetlna wychodząca ze spektroskopu wzbudzała roztwór fluoryzujący znajdujący się w szklanym naczynku. Prostopadle do kierunku wiązki światła wzbudzającego ustawili kolimator. Drugi kolimator był skierowany na płytkę pokrytą tlenkiem magnezu (MgO), rozpraszającą światło źródła porównawczego (palnika acetylenowego). Zmieniając szerokość szczeliny kolimatora doprowadzali obserwowane przez okular wycinki widm do jednakowych natężeń. Szerokość szczeliny służyła im za miarę natężenia światła.

Przy wzbudzeniu monochromatycznym obserwowane natężenia fluorescencji są zwykle słabe i dlatego pomiary metodą subiektywną można uważać tylko za przybliżone. To skłoniło Jabłońskiego [14] do podjęcia badań rozkładu natężeń metodą fotograficzną. Jabłoński zbadał rozkłady natężeń w widmie fluorescencji roztworu fluoresceiny przy wzbudzaniu różnymi częstościami światła (do dalekiego nadfioletu $\lambda = 253,7$ nm) i stwierdził, że po wprowadzeniu poprawek na reabsorpcję:

a) maksimum natężenia pasma fluorescencji nie przesuwają się i odpowiada mu zawsze ta sama częstość;

b) rozkład natężenia w widmie fluorescencji nie zależy od częstości wzbudzającego go światła.

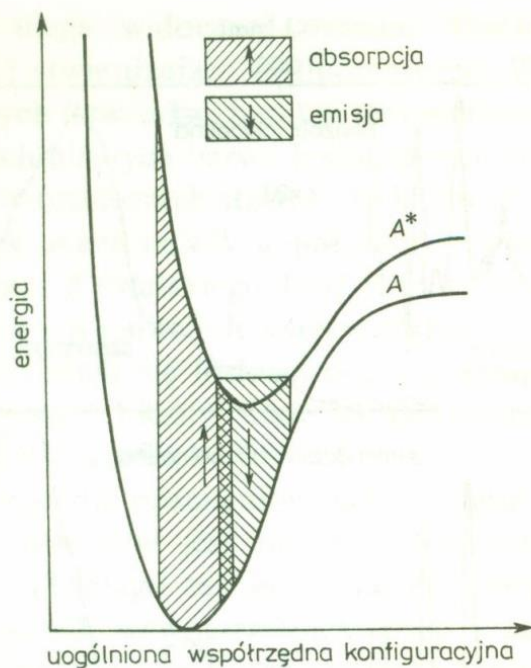
Późniejsze badania metodami fotoelektrycznymi dla wielu różnych substancji [15–18] w ciekłych rozpuszczalnikach potwierdziły, że zarówno rozkład natężeń $I(\lambda')$ w obszarze pasma fotoluminescencji, jak również jego spektralne położenie nie zależy od częstości wzbudzającego światła, jeśli badane roztwory zawierają jeden rodzaj centrów luminezujących. Przez centrum luminescencji (CL) rozumiemy molekułę luminezującą wraz z molekułami rozpuszczalnika znajdującymi się wewnątrz jej sfery działania [19, 20].

Zaobserwowana w niektórych przypadkach słaba zależność rozkładu natężeń $I(\nu')$ od częstości światła wzbudzającego będzie omówiona w rozdziale 12 dotyczącym związku między widmami absorpcji i fluorescencji.

§ 7. PRZYCZYNY POWSTAWANIA SZEROKICH PASM ABSORPCJI I EMISJI

Najpierw zajmiemy się wyjaśnieniem niektórych procesów zachodzących po absorpcji światła widzialnego lub ultrafioletowego w rozcieńczonych ciekłych roztworach wykazujących zjawisko fotoluminescencji. Zakładamy, że rozpuszczalnik jest całkowicie przezroczysty i absorbują tylko molekuły zdolne do luminescencji. W tych warunkach obserwowane widma elektronowe absorpcji i przesunięte w stronę fal długich widma fluorescencji są podobne pod względem głównych cech do widm molekuł w fazie gazowej. Jednakże w roztworach widma mają zwykle szerokie, niesymetryczne pasma absorpcji i emisji. Jest istotna różnica pomiędzy sytuacją molekuly w roztworze a jej sytuacją w stanie gazowym. W roztworze absorbująca lub emitująca światło molekula nie jest nigdy całkowicie swobodna, gdyż podlega ona stale wzajemnemu oddziaływaniu ze strony otaczających ją molekuł rozpuszczalnika. To wzajemne międzymolekularne oddziaływanie jest przyczyną zmian własności optycznych i elektrycznych molekuł luminezujących. Stokesowskie przesunięcie pasma fluorescencji względem długofalowego pasma absorpcji wytłumaczył Jabłoński [19, 21] na podstawie zaproponowanego przez niego schematu konfiguracyjno-energetycznego przedstawionego na rys. 1.3.

W zjawisku powstawania pasm absorpcji lub emisji w roztworze ciekłym istotną rolę odgrywają energia elektronowa i oscylacyjna molekuly luminezującej oraz energia wzajemnego oddziaływania między molekułami luminezującymi i molekułami rozpuszczalnika. Energia potencjalna centrum fluorescencji zależy od konfiguracji otaczających go molekuł rozpuszczalnika i od stanu wzbudzenia tego centrum. Na rysunku 1.3 dolna krzywa potencjalna przedstawia energię potencjalną centrum fluorescencji w zależności od uogólnionej współrzędnej konfiguracyjnej dla stanu podstawowego, krzywa górna — dla stanu wzbudzonego. Najprawdopodobniejsza konfiguracja centrum odpowiada minimum energii potencjalnej. Przejście elektronowe „pionowe”, zgodnie z zasadą Francka–Condon, z minimum dolnej krzywej



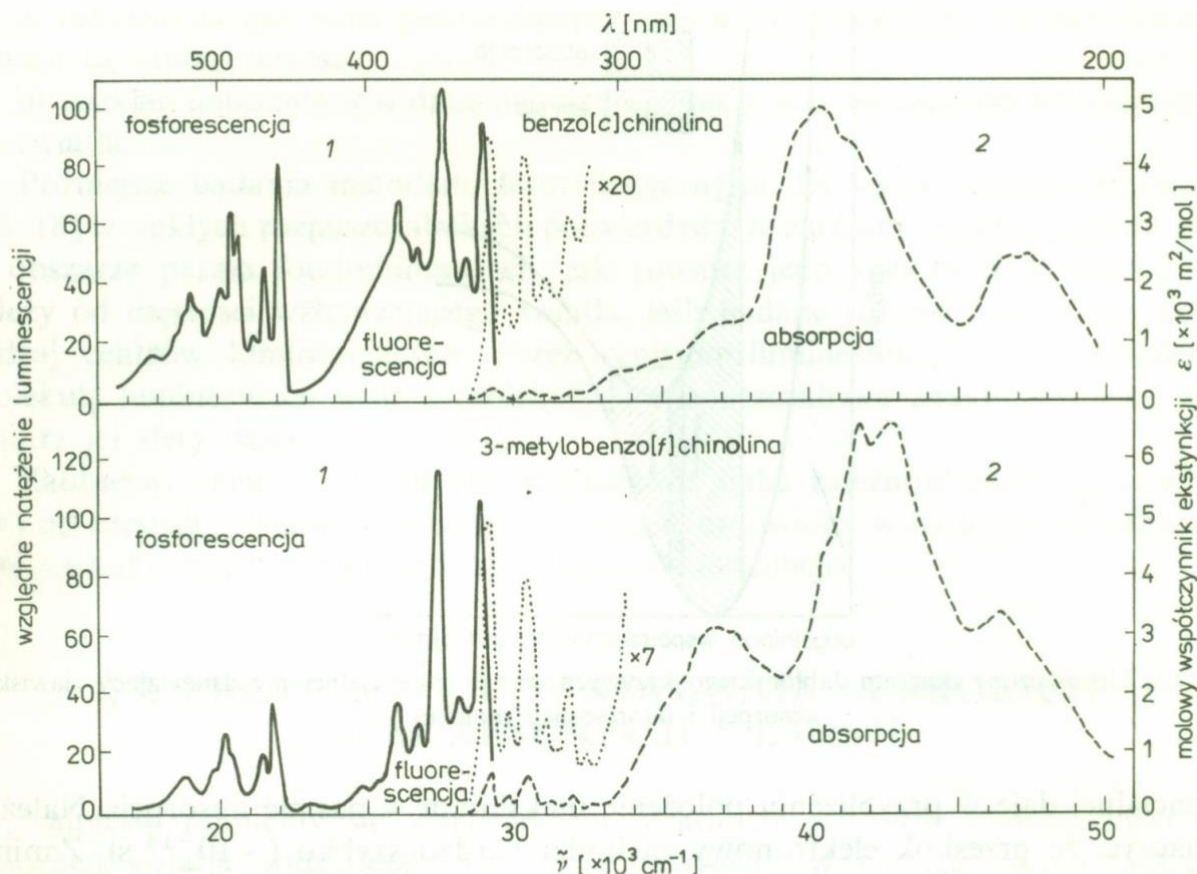
Rys. 1.3. Uproszczony diagram Jablonskiego krzywych energii potencjalnej przedstawiający zjawiska absorpcji i fluorescencji molekuł

potencjalnej daje w przybliżeniu położenie maksimum w pasmie absorpcji. Należy zaznaczyć, że przeskok elektronowy zachodzi bardzo szybko ($\sim 10^{-15}$ s). Zanim nastąpi akt emisji, ustala się w bardzo krótkim czasie (rzędu 10^{-13} – 10^{-12} s), gdy molekula przebywa w stanie wzbudzonym (średni czas życia τ jest rzędu nanosekund), nowy stan równowagi cieplnej centrum z otoczeniem. O tym, że rzeczywiście ustala się stan równowagi statystycznej z otoczeniem, świadczą badania wykazujące niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła wzbudzającego, a także fakt przesunięcia stokesowskiego pasma emisji w stosunku do pasma absorpcji. Tak więc przejście „pionowe” z minimum krzywej stanu wzbudzonego do krzywej stanu podstawowego daje w przybliżeniu położenie maksimum w pasmie fluorescencji.

Obserwowane w roztworach w temperaturze pokojowej szerokie pasma absorpcji i emisji, powstałe w wyniku zatarcia struktury oscylacyjnej, są konsekwencją wzajemnego oddziaływania molekuly z ośrodkiem. Ponadto pasma kolejnych przejść elektronowych w widmie absorpcyjnym wskutek ich znacznego poszerzenia są często źle rozdzielone i trudno je wyodrębnić. Na rysunku 1.4 pokazano typowe widma absorpcji dla dwóch różnych substancji lumineszujących w *n*-heksanie w temperaturze pokojowej, składające się z pięciu pasm*).

W temperaturach niskich w roztworach stałych pasma te rozszczepiają się nieraz na szereg wąskich pasemek oscylacyjnych. Jeśli jednak umieścimy odpowiednie molekuly takie, jak na przykład wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w krystalicznych matrycach utworzonych przez zamrożone *n*-alkany (np. *n*-heksan, *n*-heptan itp.), to zaobserwujemy, że widma elektronowe (absorpcyjne i emisyjne) składają się z licznych wąskich pasemek o szerokości spektralnej 10 – 20 cm^{-1} w 77 K , a poniżej 5 cm^{-1} w temperaturach helowych. Odpowiednimi matrycami są

* Bliższe informacje na temat widm absorpcji są zawarte w książce Rao [22].



Rys. 1.4. Widma fotoluminescencji w 77 K (1) i absorpcji w temperaturze pokojowej (2) benzo[c]chinoliny i 3-metylobenzo[f]chinoliny w *n*-heksanie (według Kakaś i innych [23])

takie rozpuszczalniki, które charakteryzują się słabym oddziaływaniem międzymolekularnym z badaną molekułą i łatwo tworzą sieć krystaliczną, w którą w sposób izolowany się ona wbudowuje. Powoduje to poważne ograniczenie przyczyn wywołujących rozmycie widm i pozwala na dokładną analizę struktury oscylacyjnej. Tego rodzaju widma kwaziliniowe otrzymał w 1952 roku Szpolski wraz z współpracownikami [24]. Podstawowe wiadomości dotyczące efektu Szpolskiego można znaleźć w artykule przeglądowym Ruziewicza [25].

§8. UPROSZCZONY DIAGRAM JABŁOŃSKIEGO

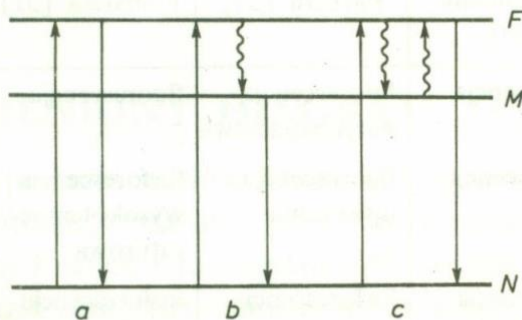
Krótkotrwała, zanikająca w czasie około kilku nanosekund fluorescencja nie jest jedyną postacią emisji. W odpowiednich warunkach sporo molekuł organicznych wysyła promieniowanie różniące się od fluorescencji czasem zaniku, który jest większy od 10^{-5} s, a bardzo często jest rzędu sekund. Badania stałych roztworów (np. w żelatynach lub w cukrach) molekuł barwników wykazują, że molekuły fluoryzujące są zdolne niemal zawsze fosforyzować [26]. W pobliżu temperatury pokojowej widma fosforescencji i fluorescencji są identyczne, a czasami po stronie długofalowej widma występuje dodatkowe słabe pasmo. W niższych temperaturach natężenie pasma długofalowego wzrasta i na przykład w temperaturze ciepłego powietrza pozostaje w widmie jedynie najbardziej długofalowe pasmo, a barwa

światła fosforescencji ulega widocznej zmianie. Podobne obserwacje wizualne poczynił Kautsky [27] stwierdzając, że fluorescencja i fosforescencja barwników w błonkach celofanowych (tzw. adsorbaty) w temperaturze pokojowej nie różnią się barwą. W temperaturach niższych barwa fosforescencji zmienia się i czas jej trwania wzrasta, podobnie jak w roztworach stałych. Te badania zostały potwierdzone przez Jabłońskiego [20]. Przy okazji należy wspomnieć o znacznie wcześniejszych badaniach wykonanych przez Kowalskiego [28] dla wielu aromatycznych związków w roztworach glicerynowych i alkoholowych w niskich temperaturach (do -180°C). Odkryte zjawisko zachowania się fosforescencji w różnych temperaturach nazwał „fosforescencją postępową”. Liczny materiał doświadczalny i wykaz literatury zawarty jest w kilku monografiach [29–31].

Obserwuje się dwa rodzaje promieniowania o długim czasie życia molekuł, przy czym promieniowanie wysyłane jest poprzez stan metatrwały o małym prawdopodobieństwie emisji. Dlatego też świecenie to występuje raczej tylko w roztworach stałych, w których wewnątrzmolekularne i międzymolekularne procesy deaktywacji są, w porównaniu z emisją, nieznaczne. Okazuje się, że obydwie emisje w zakresie temperatur, w których można je obok siebie obserwować, zanikają z czasem według tego samego wykładniczego prawa. Można więc założyć, że promieniowanie obydwu rodzajów wysyłane jest przy udziale tego samego stanu metatrwałego, z którego przejście do stanu podstawowego odbywa się różnymi drogami. Pewne próby wyjaśnienia mechanizmu fotoluminescencji były najpierw dokonane przez J. Perrina, który przyjął, że molekula musi mieć poziom metatrwały (długożyciowy). Dalszego teoretycznego wyjaśnienia podjął się Jabłoński [32, 33], który założył, że w molekule zdolnej do fosforyzowania musi istnieć co najmniej jeden poziom metatrwały (M) położony nieco niżej od poziomu nietrwałego (F), do którego prowadzi molekułę akt absorpcji światła o jakiegokolwiek długości fali należącej do dziedziny widmowej pasma absorpcji. Fotoluminescencję wywołaną absorpcją promieniowania świetlnego można podzielić na dwie grupy:

- 1) zjawiska zachodzące bez udziału energii cieplnej oraz
- 2) zjawiska z udziałem energii cieplnej.

Rysunek 1.5 przedstawia zaproponowany przez Jabłońskiego schemat poziomów elektronowych luminezujących. Dla uproszczenia założymy, że poziomy energetyczne molekule są zupełnie „ostre” i te same dla aktów absorpcji i emisji. Uwzględniamy jedynie poziomy elektronowe. Wzbudzenie molekule następuje



Rys. 1.5. Uproszczony schemat Jabłońskiego poziomów elektronowych przedstawiający zjawiska fluorescencji (a), fosforescencji (b) i fluorescencji opóźnionej (c)

w wyniku pochłonięcia kwantu świetlnego i związane jest z przejściem ze stanu podstawowego N na poziom wyższy F . Powrót molekuly z poziomu F do stanu podstawowego N może nastąpić albo bezpośrednio, albo poprzez poziom metatrwały M . Bezpośrednie przejście molekuly w bardzo krótkim czasie (np. 1 do 10 ns, przejście dozwolone) ze stanu wzbudzonego F do stanu podstawowego związane jest z emisją pasma fluorescencji. Molekuła wzbudzona do poziomu F może tak przejść na poziom metatrwały M . Przejście $M \rightarrow N$ jest wzbronione i molekula pozostaje na poziomie M dopóty, dopóki nie nastąpi termiczne wzbudzenie molekuly z poziomu M do poziomu F . W temperaturze pokojowej energia termicznego otaczającego ośrodka (celofan, polimery, kwas borowy) jest dostatecznie duża, by udzielić molekule barwnika (np. fluoresceina, eozyna, rodamina B, trypaflawina) energii wystarczającej do przeniesienia jej z powrotem do poziomu F . Prawdopodobieństwo przejścia będzie funkcją temperatury ośrodka. W wypadku barwników odległość poziomu M od F jest niewielka (odstęp energetyczny pomiędzy M i F jest porównywalny z energią kT), co sprzyja w normalnych warunkach (temperatura pokojowa) przejściu z poziomu M do F . Po osiągnięciu poziomu F molekula wraca spontanicznie do poziomu podstawowego N , emitując pasmo identyczne co do składu widmowego z pasmem fluorescencji [34, 35]. W niskich temperaturach przejście z poziomu M do poziomu F praktycznie nie zachodzi. Wówczas może zajść bezpośrednie spontaniczne przejście $M \rightarrow N$ związane z emisją pasma fluorescencji długotrwałej. Emisja tego pasma odpowiada świeceniu o zmiennej barwie i o dłuższym czasie życia (rys. 1.4). Fluorescencję długotrwałą, tzw. fosforescencję (patrz tab. 1.2), obserwowano także w temperaturze pokojowej dla 4-aminoftalimidu i 4-metylo-7-oksykumaryny w polimerze metakrylanu metylu oraz dla kumaryny w alkoholu poliwinylowym [36, 37]. Fakt występowania w temperaturze pokojowej tylko fosforescencji dla tych molekuly luminezujących może być wyjaśniony dużym odstępem energetycznym pomiędzy stanami M i F (około 0,7 eV).

Zgodnie z Perrinem i Pringsheimem, zjawiska fotoluminescencji zachodzące bez udziału energii cieplnej nazywane są fluorescencją, niezależnie od długości czasu życia.

Tabela 1.2

Przejście	Emisja pasma według			
	Perrina i Pringsheima [30]	Parkera [38]	Foerстера [31]	Lewisa [30]
$F \rightarrow N$	fluorescencja	fluorescencja natychmiastowa	fluorescencja	fluorescencja
$F \rightarrow N$ z udziałem Q	fosforescencja	fluorescencja opóźniona	fosforescencja wysokotemperaturowa	fosforescencja α
$M \rightarrow N$	fluorescencja długotrwała	fosforescencja	fosforescencja niskotemperaturowa	fosforescencja β