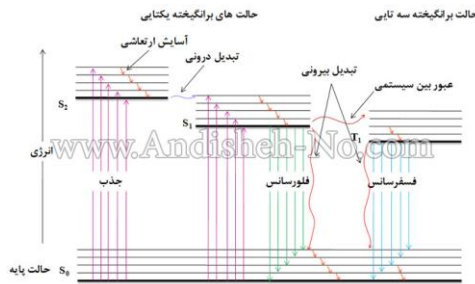


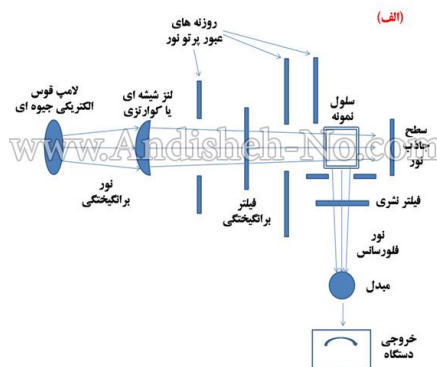
لومینسانس چیست؟



تابناکی یا شب‌تابی (به انگلیسی: luminescence)، تابش فوتون‌های فرابنفش مرئی یا فرورسرخ از نمونه‌ای است که الکترون‌ها آن را برانگیخته‌اند. لومینسانس فرایند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع مختلف دارد. در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام می‌شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس می‌باشند. یکی از مهم‌ترین قابلیت‌های فلورسانس به عنوان یک روش تجزیه‌ای برای بررسی‌های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب و گستره خطی نسبتاً زیاد آن در مقایسه با روش‌های جذبی است.

مقدمه:

نور یکی از صورت‌های انرژی است. از آنجا که برای تولید نور، شکل دیگری از انرژی باید صرف شود، دو راه عمده برای آن وجود دارد: فرآیند التهاب (Incandescence) و فرآیند لومینسانس (Luminescence). در فرآیند التهاب، نور از انرژی گرمایی تولید می‌شود. زمانی که جسمی تا دماهای بالا حرارت داده می‌شود شروع به درخشیدن میکند. التهاب، نور قرمز ساطع شونده از فلزی است که در کوره یا شعله قرار داده شده است. نور سفید حاصل از لامپ‌های معمولی نتیجه حرارت دادن رشته تنگستن درون آن هاست. نور حاصل از خورشید و ستارگان نیز به دلیل فرآیند التهاب ساطع می‌گردد. در فرآیند لومینسانس، الکترون‌های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه (Ground State) به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت‌های پر انرژی‌تر برانگیخته (Excited States) می‌روند. در بازگشت الکترون‌های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتون‌ها) نشر می‌شود. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی نور نشر شده بیشتر است. از آن جهت که فرآیند لومینسانس نیازمند دماهای بالا نبوده و در دماهای معمول و نسبتاً پایین اتفاق می‌افتد، به نور ساطع شده، نور سرد هم گفته می‌شود.



۱- انواع لومینسانس

از یک دیدگاه، لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم بندی می‌شود. در لومینسانس اتمی، نشر نور از اتم‌ها و در لومینسانس مولکولی از ملکول‌ها صورت می‌گیرد. لومینسانس مولکولی به دو دسته طبقه بندی می‌شود:

الف) بر اساس نوع منبع انرژی مورد استفاده برای برانگیخته کردن ملکول

لومینسانس چیست؟

و ب) نوع حالت برانگیخته.

انواع مختلف لومینسانس در جدول ۱ خلاصه شده است.

نوع لومینسانس	انرژی تحریک
فوتو لومینسانس	جذب نور مرئی-فرابنفش
شیمی لومینسانس، بیو لومینسانس	انرژی واکنش شیمیایی
ترمولومینسانس	باز ترکیب یون فعال شده به شیوه گرمایی
رادیلومینسانس، کاندولومینسانس	انرژی نور یا ذرات پر انرژی
تریو لومینسانس	اصطکاک
سونولومینسانس	انرژی امواج صوتی

شیمی لومینسانس (Chemiluminescence): نشر نور در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی است. انرژی واکنش شیمیایی منجر به تولید محصولی در حالت برانگیخته می گردد که بعد از بازگشت به حالت پایه نور نشر می کند

بیولومینسانس (Bioluminescence): یکی از انواع شیمی لومینسانس است که در آن تولید نور توسط ارگانیسم های زنده صورت می گیرد. دو ترکیب شیمیایی به نام های لوسیفیرین (luciferin) که یک رنگدانه می باشد و لوسیفراز (luciferase) که یک آنزیم است، در این فرایند دخیل هستند. واکنش لوسیفیرین با اکسیژن توسط لوسیفراز کاتالیز شده و در نهایت منجر به تولید نور می گردد

الکترو لومینسانس (Electroluminescence): باز ترکیب ناگهانی الکترون و حفره در جامداتی مثل ترکیبات نیمه هادی و عایق که منجر به عبور جریان ناگهانی شده، شکست دی الکتریک (Dielectric Breakdown) نامیده شده که در نتیجه اعمال میداین الکتریکی بالا حاصل می شود. در الکترو لومینسانس، فرایند شکست دی الکتریک منتهی به نشر نور از جامد می گردد

کاتدولومینسانس (Cathodoluminescence): در نتیجه برخورد اشعه کاتدی (پرتو الکترونی تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی) به مواد لومینسانس کننده (که اصطلاحاً به آن ها Phosphor گفته می شود) در حالت جامد صورت می گیرد. الکترون های پراثری در این حالت همانند یک منبع انرژی عمل کرده و موجب تحریک از طریق انتقالات الکترونی و در نتیجه انتشار فوتون می گردند کاتدولومینسانس روشی شناخته شده و مؤثر و ابزاری حساس برای تعیین مشخصات توصیفی به ویژه در محدوده مواد نیمه رسانا و زمین شناسی است. برخورد پرتو الکترونی پراثری به نیمه رسانا موجب انتقال الکترون از لایه ظرفیت (Valance Band) به لایه هدایت (Conduction Band) شده و یک زوج الکترون-حفره تشکیل می شود. باز ترکیب زوج الکترون-حفره تولید فوتون نور می کند.

الکتروشیمی لومینسانس (Electrochemiluminescence): واکنش های الکتروشیمیایی در اصل، واکنش های اکسایش/کاهش ناهمگن می باشند که بر اثر انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود و محلول صورت می پذیرند. در الکتروشیمی لومینسانس، عامل تحریک انرژی واکنش الکتروشیمیایی است. گونه های تولید شده در فرایند اکسایش/کاهش روی سطح الکتروود، خود واکنش پذیر بوده و یک واکنش پر انرژی انتقال الکترونی در محلول انجام می دهند. انرژی حاصل از این واکنش و سرعت تولید آن به قدری زیاد است که فرصت انتقال آن به محیط (اتلاف به صورت انرژی گرمایی) کم است. لذا انرژی آزاد شده از این واکنش، صرف برانگیختگی محصول واکنش می شود. بازگشت محصول به حالت الکترونی پایه نور تولید می کند

تریبولومینسانس (Triboluminescence): نشر نور در نتیجه اعمال تنش مکانیکی (Mechanical Stress) بر ترکیبات کریستالی و یا شکست کریستال (Crystal Fracture) می باشد. این فرایند با اسامی دیگری نیز شناخته می شود (Mechanoluminescence, Fractoluminescence, Piezoluminescence). هر چند از شناسایی ترکیباتی که این خاصیت را دارا می باشند بیش از ۴۰۰ سال می گذرد،

لومینسانس چیست؟

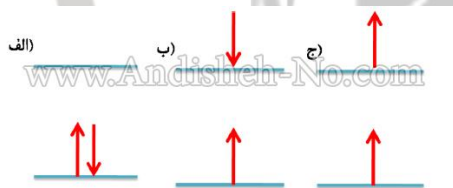
هنوز تئوری مشخصی برای توصیف این پدیده وجود ندارد. مکانیزم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست ولی به نظر می رسد که علت آن جدایی و بازترکیب (Recombination) مجدد بارها در ماده است

سونولومینسانس (Sonoluminescence): منبع تحریک، امواج ماورای صوت است

فوتولومینسانس (Photoluminescence): یکی از معروف ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون ها صورت می گیرد. به لحاظ مکانیک کوانتوم، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین تر با جذب و نشر فوتون همراه است.

۲- حالت های برانگیخته الکترونی:

الکترون مثل هر ذره بارداری که حول یک محور می چرخد، به دور خود یک میدان مغناطیسی ایجاد می کند. براین اساس یک اسپین ظاهری برای الکترون تعریف می شود که صرفاً یک مفهوم کوانتوم مکانیکی بوده و می تواند یکی از دو مقدار $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ باشد. براساس اصل طرد پاولی (Pauli Exclusion principle) در شیمی، دو الکترون تنها هنگامی می توانند در یک اوربیتال قرار گیرند که اسپین مخالف با یکدیگر داشته باشند. حالت های برانگیخته الکترونی به دو دسته یکتایی (Singlet) و سه تایی (Triplet) تقسیم بندی می شوند. شکل ۱- الف حالت یکتایی پایه و شکل ۱-ب حالت یکتایی برانگیخته را نشان می دهد. در حالت های یکتایی اسپین الکترون ها (Electron Spin) جفت شده است (هر دو الکترون اسپین مخالف یکدیگر دارند) به طوریکه در مورد حالت یکتایی برانگیخته، جفت بودن اسپین الکترون برانگیخته با اسپین الکترون در حالت پایه حفظ می شود. در این حالت ها اسپین کل با توجه به مخالف بودن جهت اسپین الکترون ها، صفر است. شکل ۱- ج حالت برانگیخته سه تایی را نشان می دهد. در این حالت اسپین الکترون برانگیخته هم جهت با اسپین الکترون پایه می باشد و به دلیل خنثی نشدن اسپین ها، اسپین کل صفر نخواهد بود.



۳- مقدمه ای بر فوتولومینسانس: فلورسانس (Fluorescence) یکی از انواع فوتولومینسانس است که در آن اتم ها یا ملکول ها امواج الکترومغناطیس (یا همان انرژی فوتون ها) را جذب کرده، برانگیخته می شوند و در بازگشت به حالت پایه نیز، انرژی اضافی خود را در قالب فوتون از دست می دهند. فلورسانس اتمی شامل نشر نور از توده ای بخاری شکل شامل ماده به صورت اتمی است که به وسیله جذب فوتون تحریک شده است. طول موج نشر شده از ویژگی های مشخصه اتم مورد نظر است. در مورد فلورسانس، مدت زمانی که گونه در حالت برانگیخته است بسیار کوتاه است و نشر نور بلافاصله بعد از برانگیختگی اتفاق می افتد. در صورتی که مدت زمان نشر نور بعد از برانگیختگی طولانی تر شود به این نوع لومینسانس، فسفرسانس (Phosphorescence) گفته می شود. در فسفرسانس نشر نور بین دو تراز با چندگانگی اسپین متفاوت مثلاً از حالت سه تایی به یکتایی ($T1 \rightarrow S0$) اتفاق می افتد. با توجه به اینکه تغییر اسپین مستلزم صرف زمان است، بنابراین فسفرسانس طول عمر بیشتری دارد.

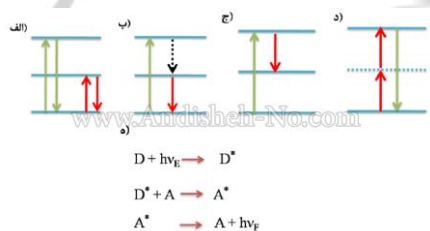
انواع فلوروسانس

فلورسانس به دو دسته اتمی و ملکولی تقسیم می شود. در فلورسانس اتمی، نشر نور از اتم های برانگیخته و در فلورسانس ملکولی از ملکول های برانگیخته صورت می گیرد. فلورسانس اتمی به پنج دسته تقسیم بندی می شود: فلورسانس رزونانسی (Resonance Fluorescence)، فلورسانس خطی مستقیم (Direct-line Fluorescence)، فلورسانس خطی گام به گام (Stepwise-line Fluorescence)، فلورسانس حساس شده (Sensitized Fluorescence) و فلورسانس با فوتون های چندگانه (Multiphoton Fluorescence). در فلورسانس رزونانسی، الکترون پس از نشر نور، به همان تراز اولیه ای باز می گردد که در ابتدا از آن برانگیخته شده است. از آنجا که در این حالت سطوح پایه و برانگیخته هنگام جذب و نشر فوتون یکسان است، طول موج فوتون های جذب و نشر شده با یکدیگر برابر است. این فرایند ساده ترین نوع فلورسانس است که در آن هیچ گونه انتقال انرژی درونی (هدر رفت انرژی از طریق گرمایی و یا طرق دیگر) اتفاق نمی افتد. در انواع دیگر فلورسانس اتمی، قبل از بازگشت الکترون از حالت

لومینسانس چیست؟

برانگیخته به حالت پایه، درون اتم انتقالات انرژی صورت می گیرد. در فلورسانس خطی تدریجی، سطح برانگیخته درگیر در فرایند تحریک (انتقال الکترون به تراز انرژی بالاتر) و نشر (بازگشت الکترون به حالات پایه) متفاوت است این به آن معنی است که در یک مرحله غیرتابشی، الکترون تهییج شده با اتلاف گرمایی مقداری از انرژی خود به ترازهای پایین تر منتقل شده و از آنجا انتقال تابشی خود را به حالت پایه انجام می دهند. در صورتی که در فلورسانس خطی مستقیم، سطح برانگیخته درگیر در تحریک و نشر، یکسان است می توان گفت که الکترون، بدون گذشتن از مراحل اتلاف گرمایی (غیر تابشی)، مستقیماً انتقالات تابشی خود را انجام می دهد، اما از آنجا که انتقالات از نوع غیر رزونانسی است، بازگشت به تراز پایه اولیه صورت نمی گیرد. فلورسانس با فوتون های چند گانه نتیجه برانگیختگی توسط دو یا چند فوتون با طول موج بلند و بازگشت به حالت پایه با نشر یک فوتون با طول موج کوتاه تر است. فلورسانس حساس شده زمانی رخ می دهد که یک گونه با جذب یک فوتون برانگیخته شده و انرژی خود را به ملکول دیگری (ملکول پذیرنده) منتقل می کند و در نهایت ملکول پذیرنده با نشر فوتون به حالت پایه باز می گردد

شکل ۲ - الف) فلورسانس رزونانسی، ب) فلورسانس خطی تدریجی، ج) فلورسانس خطی مستقیم، د) فلورسانس با فوتون های چند گانه و ه) فلورسانس حساس شده D: ملکول دهنده یا (Donor molecule) و D^* : ملکول دهنده در حالت برانگیخته، A: مولکول پذیرنده یا (Acceptor molecule) و A^* : مولکول پذیرنده در حالت برانگیخته، hνE: انرژی جذب، hνF: انرژی فلورسانس.



قابلیت های روش فلورسانس به عنوان یک روش تجزیه کمی

در فلورسانس ملکولی نمونه توسط یک طول موج جذبی که به آن طول موج تحریک گفته می شود برانگیخته می گردد. نشر فوتون در طول موج های بالاتر انجام می شود، که به این طول موج، طول موج فلورسانس یا نشر گفته می شود. شدت نور نشری حاصل از تحریک ماده با منبع نور، به طور کمی با تعداد ذرات فلوروسانس کننده موجود در نمونه متناسب است. یکی از مهم ترین ویژگی های فلورسانس ملکولی به عنوان یک روش تجزیه ای برای بررسی های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب آن می باشد که به طور معمول دو تا سه برابر از روش های جذبی (Absorption Techniques) بهتر است. به وسیله این روش می توان در موارد خاص و تحت شرایط کنترل شده حتی یک تک ملکول (Single Molecule) را نیز بررسی کرد. مزیت دیگر این روش زیاد بودن گستره خطی (محدوده ای که شدت نور به صورت خطی با غلظت نمونه تجزیه ای تغییر می کند) نسبت به روش های جذبی است. در مقابل، فلورسانس در برابر مزاحمت های محیطی نسبت به روش های جذبی حساس تر است (کارایی آن بر اثر مزاحمت های محیطی بیشتر مختل می شود).

نتیجه گیری

در مقاله حاضر، پدیده لومینسانس به عنوان یک راه برای تولید انرژی نورانی به خوبی توضیح داده شده و تفاوت های آن با فرآیند التهاب بیان گردیده است. پدیده فوق بر اثر تهییج اتم یا مولکول لومینسانس کننده تا حد برانگیختگی و سپس آسایش نورانی گونه بوجود می آید. یکی از اصلی ترین انواع لومینسانس تحت عنوان فوتولومینسانس است که در آن ماده با انرژی نورانی (فوتونی) تهییج می شود. حالت های متفاوت برانگیختگی الکترونی و حالت های مختلف فوتولومینسانس (فلورسانس و فسفرسانس) توضیح داده شده است. انواع فلورسانس نیز در آخر آمده و مقدمه ای بر کاربردهای روش های تجزیه ای بر پایه این پدیده بیان گردیده است. در مقالات آینده به بحث در خصوص روش و دستگاهوری (Instrumentation) روش های تجزیه ای فوتولومینسانس پرداخته خواهد شد.