



LUMINESCENȚA

O CLASĂ DE FENOMENE FASCINANTE

Lumina, unul dintre elementele esențiale apariției și dezvoltării vieții, a constituit o atracție pentru om, încă din cele mai vechi timpuri. Și nu doar omul, ci și celelalte viețuitoare sunt atrase de lumină și prezintă modificări de comportament în prezența acesteia.

DE DR. RADU SETNESCU, CSI, ICPE-CA

Influența luminii asupra sănătății umane, a creșterii plantelor sau a inhibării unor procese degradative induse de radicalii liberi în diferite substraturi, precum și foto-terapia unor maladii sunt nu doar bănuite, dar și probate științific. În afara altor fenomene cum ar fi efectul Cerenkov, care constă în emisia de radiații luminoase de către o particulă nucleară care se deplasează într-un anumit mediu cu o viteză mai mare decât viteza luminii în acel mediu, emisia de radiație luminoasă poate fi produsă din sur-

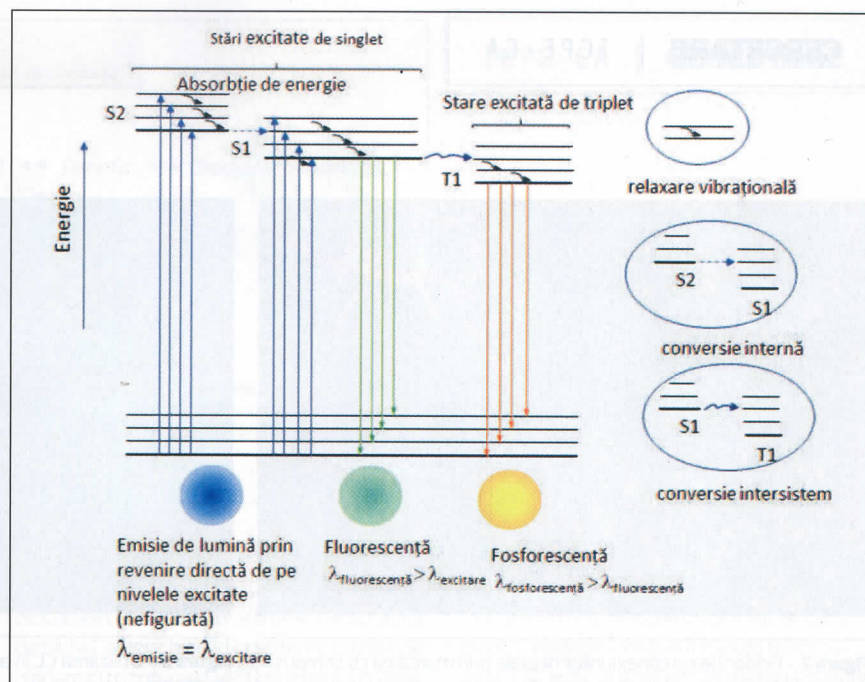


Figura 1 – Diagrama Jablonski a tranzițiilor implicate în emisiile de fluorescență și de fosforescență.

TIPUL DE LUMINESCENȚĂ	Tipul de energie care o induce
FLUORESCENȚĂ	Radiații electromagnetice (de exemplu, lumina)
FOSFORESCENȚĂ	
BIOLUMINESCENȚĂ	Reacții biochimice
CHEMILUMINESCENȚĂ	Reacții chimice
RADIOLUMINESCENȚĂ	Radiații ionizante
CATODOLUMINESCENȚĂ	Radiații electronice emise de catod
RADIO-TERMO-LUMINESCENȚĂ (RTL SAU TSL)	Radiații ionizante + traparea sarcinilor
ELECTROLUMINESCENȚĂ	Câmpuri electrice + traparea sarcinilor
SONO-LUMINESCENȚĂ	Ultrasunete

Tabelul 1 – Câteva dintre cele mai comune forme de luminescență.

Figura 3 – Emisia de bioluminescență a unei ciuperci din specia *Panellus Stipticus*.

se așa-numite „calde” (incandescente, cum ar fi becul cu filament) sau din surse „rece”, emisia nefiind datorată încălzirii termice a corpului emițător (sursei). În general, emisia de lumină în domeniul vizibil este cauzată de revenirea electronilor la starea fundamentală de pe nivelele energetice mai înalte pe care au trecut prin absorbția unei cuante de energie (fig. 1). În cazul luminescenței, excitarea electronilor este produsă de alte forme de energie (ne-termice), cum ar fi radiațiile, câmpurile electrice sau ultrasunetele (tabelul 1). Revenirea la starea fundamentală implică emisia de lumină cu o lungime de undă bine-determinată, precum și implicarea unor nivele metastabile de unde revenirea la starea fundamentală se produce lent, emisia de lumină putând dura un timp îndelungat. (fig. 1).

Termenul luminescență a fost introdus de Wiedemann (în 1888 – Luminescenț), până atunci diferitele forme de emisie de lumină rece cunoscute fiind numite generic fosforescență. Primul material luminescent produs de mâna omului a fost așa-numita piatră de Bologna, obținută de alchimistul italian Cascariolo (la mijlocul sec. XVII) prin calcinarea sulfatului de bariu cu cărbune: sulfura de bariu rezultată prezenta fosforescență indusă de lumina zilei. De atunci, au fost descoperite un număr mare de fenomene de luminescență, fiind inventate și produse materiale și metode de măsurare specifice. Fluorescența se deosebește de fosforescență (fig. 1) prin faptul că trecerea electronului de pe nivelul excitat pe nivelul metastabil de energie mai joasă și revenirea la starea fundamentală au loc practic

instantaneu, fără ca electronul să rămână un timp semnificativ pe acel nivel (timpul de viață al electronului pe nivelul metastabil este de ordinul 10^{-8} s); la încetarea expunerii la lumină, emisia de fluorescență încetează. În cazul fosforescenței și al altor forme de luminescență, timpul de viață al electronului pe nivelul metastabil poate fi foarte lung, putând ajunge la câteva luni (în anumite cazuri de radio-termo-luminescență). Marcarea fluorescență a proteinelor din neuronii cerebrali, folosind molecule cu caracteristici de emisie spectrală diferite (brainbow – fig. 2), a permis realizarea unor progrese semnificative în studiul conexiunilor neurale din creier, în cadrul conectomicii – domeniu actual al medicinei. Conectogramele obținute sunt necesare pentru evaluarea deteriorării rețelelor neuronale în cazurile de leziuni cerebrale.

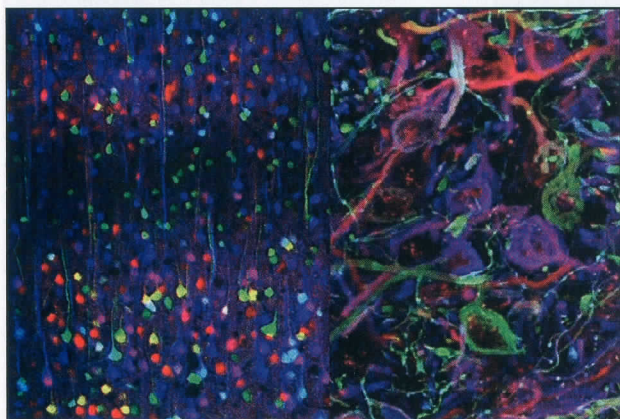


Figura 2 – Evidențierea conexiunilor neurale prin marcarea cu compuși fluorescenti.

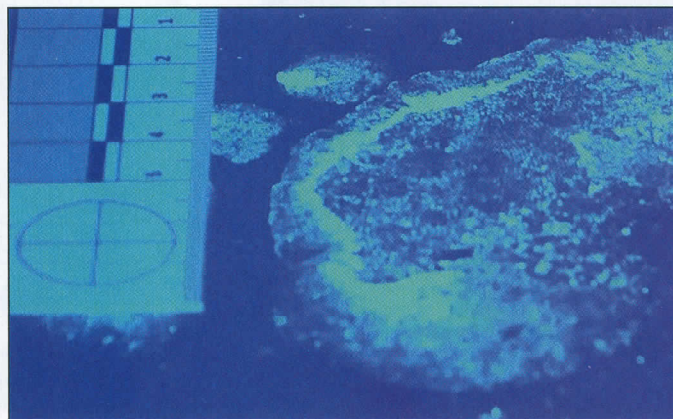


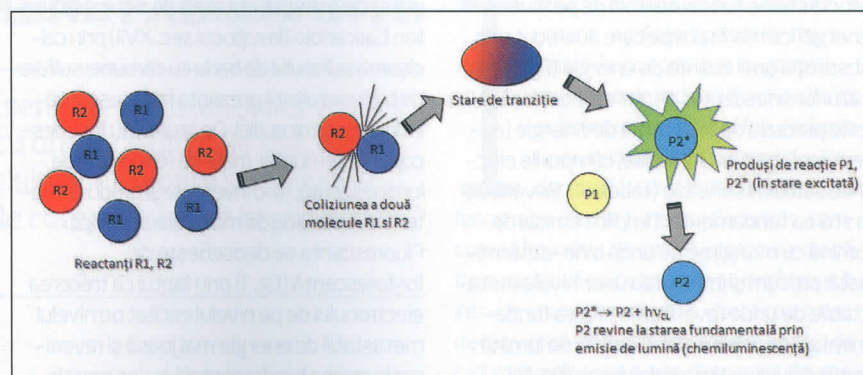
Figura 5 – Utilizarea CL în analiza criminalistică – evidențierea urmelor de sânge.

Bioluminescența, care reprezintă o fosforescență indusă de energia degajată în procesele biochimice, este poate cea mai fascinantă. „Focurile vii” din păduri reprezintă emisii de bioluminescență ale unor ciuperci prezente în arborii aflați în descompunere (fig. 3). Luminescența verde-albăstruie, vizibilă noaptea cu ochiul liber, a dus la apariția a numeroase legende, însă se presupune că emisia de lumină are rolul de a atrage insectele nocturne pentru a răspândi sporii, dar ar putea funcționa și ca mijloc de apărare împotriva animalelor aflate în căutarea hranei. Între viețuitoarele terestre, fenomenul este cel mai frecvent întâlnit la insectele din familia Lampyridae (licurici), fiind cunoscute circa 2.000 de specii răspândite în zonele temperate și tropicale. Emisia de bioluminescență este observată atât în cazul larvelor (probabil ca mijloc de protecție), cât și la exemplarele mature, posibil cu rol de atragere a partenerilor pentru împerechere. În mările calde, bogate în plancton, îndeosebi în lagune (ins. Maldive, San Diego, Jamaica, Thailanda, Vietnam sau Nordul Australiei) se petrece un fenomen pitoresc: în cursul nopții, din apa mării este emisă o luminescență albastră, foarte intensă. Studiile științifice au stabilit că aceasta este datorată unor mici crustacee (ostracod) componente ale planctonului marin, care o utilizează ca mijloc de apărare contra prădătorilor acvatici, pe care îi derutează în acest mod, sau, poate și mai subtil, atrag prădători mari din larg pentru a ataca peștii mai mici care se hrănesc cu plancton.

Mecanismul bioluminescenței implică participarea unor substanțe numite luciferine ca substrat și a unor enzime luciferaze, cu rol de (bio)catalizator. Celălalt reactant este oxigenul, care se combină enzimatic cu luciferina, reacție însoțită de emisia de luminescență. Luciferina oxidată – oxiluciferina – este inactivă în procesul bioluminescent. În cazul planctonului, organismele dinoflagelate își produc ele însele luciferina, dar alte organisme necesită un anumit tip de hrană. Ponderea emisie de căldură este sub 20 % în cazul planctonului, ilustrând faptul că bio-luminescența este o lumină „rece”. Luciferinele reprezintă o categorie de substanțe fără o înrudire structurală clară. Spre exemplu, în cazul licuricilor, este comună substanța D-(-) luciferina, care, într-un mecanism complex ce implică și participarea adenozin trifosfatului alături de

oxigen, și în prezența luciferazelor specifice, conduce la emisia de lumină în domeniul galben-verde, lungimea de undă caracteristică speciei fiind influențată de structura primară a luciferazei. În cazul multor organisme marine, cum sunt peștii, creveții, calmarii, stelele luminescente, diferite specii de crustacee, luciferina specifică este coelenterazina, determinând emisia de bio-luminescență de culoare albastru-deschis. O formă de luminescență înrudită cu bio-luminescența discutată mai sus este chemiluminescența (CL), care reprezintă emisia de lumină ce însoțește desfășurarea unei reacții chimice (fig. 4). Pentru ca emisia de CL să aibă loc, este necesar ca reacția să fie exotermă, așa încât unul dintre produși să rezulte într-o stare excitată. În majoritatea cazurilor, această condiție este realizată de procesele de oxidare, rezultând că reacțiile chemiluminescente pot ușura mult munca analistului în studiul proceselor complexe, în care doar una dintre reacții este însoțită de

Figura 4 – Ilustrație a mecanismului emisie de chemiluminescență.



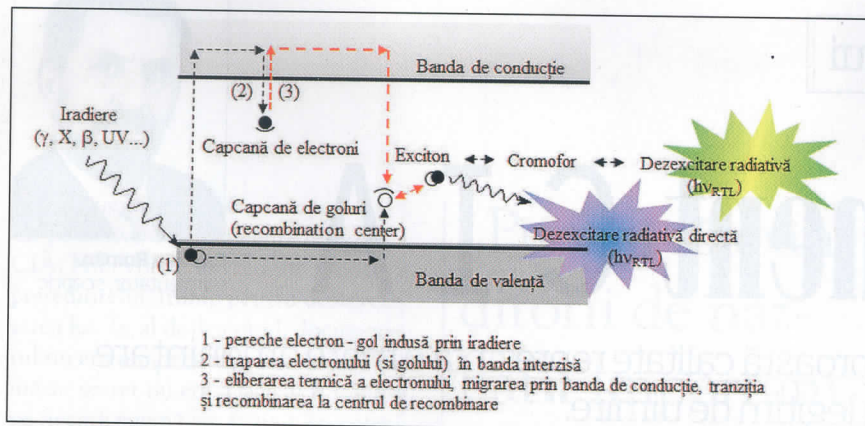


Figura 6 – Mecanismul emisiei de radio-termo-luminescență.

emisie de CL.

Mecanismul reacțiilor de CL presupune recombinația radicalilor peroxi formați prin descompunerea unor compuși peroxidici instabili (hidroperoxizi) sau prin scindarea legăturilor C-C și reacția directă a fragmentelor rezultate cu oxigenul. Specia emițătoare este, în cazul oxidării hidrocarburilor și polimerilor organici, o grupare carbonil excitată care revine la starea fundamentală, emițând o radiație cu $\lambda \approx 480$ nm. Deoarece radicalii peroxi și hidroperoxizii sunt intermediari cheie în toate procesele de oxidare ale compușilor organici, CL este un instrument util în monitorizarea la nivel molecular a proceselor degradative.

Aplicațiile bazate pe măsurarea CL pot fi împărțite în două categorii mari, una fiind identificarea și dozarea unor substanțe în medii lichide sau gazoase, iar cealaltă studiul proceselor de oxidare în hidrocarburi lichide și în polimeri. Randamentul cuantic al emisiei de CL, adică numărul de fotoni emiși pentru o moleculă care reacționează, este de obicei foarte mic: în cazul oxidării hidrocarburilor sau polimerilor, valorile tipice sunt de ordinul 10^{-9} . Pentru a obține semnale utilizabile se folosesc amplificatori chimici ai luminescenței sau detectori optici sensibili, cum sunt tuburile fotomultiplicatoare și sisteme electronice de amplificare a semnalului, în așa-numitele photon-counting systems, sau combinații ale celor două soluții tehnice. Utilizarea unor dispozitive CCD performante permite urmărirea apariției și propagării CL pe suprafața unei probe și corelarea cu efectul solicitărilor anterioare. În cazul studiilor la temperatura ambiantă, cum ar fi analiza chimică cu detecție prin CL, este convenabilă utilizarea unor substanțe cum ar fi luminolul, care prezintă o intensitate mare a emisiei. Există un număr mare de referințe în literatura de specialitate privind

utilizarea CL în scopuri analitice, cum ar fi analiza oxizilor de azot, alchenelor, oxidului de carbon, hidrogenului sulfurat, carbonilului de nichel, a unor hidruri în sisteme bazate pe oxidare cu ozon, oxidarea luminolului cu apă oxigenată, chemiluminescența oxigenului singlet ș.a. Una dintre cele mai spectaculoase aplicații este utilizarea CL în criminalistică, bazată pe cataliza de către fierul conținut în hem-ul sânguin a reacției dintre luminol și apă oxigenată. O luminescență albastră ($\lambda = 450$ nm) puternică apare în prezența urmelor de sânge, chiar și atunci când s-a încercat eliminarea lor prin ștergere sau cu agenți de curățare puternici (fig. 5). Recent, s-a descoperit că utilizarea în locul apei oxigenate a unui medicament pentru tratarea malariei, Artemisinin, permite atât eliminarea unor interferențe în analiză, cât și creșterea spectaculoasă a sensibilității metodei, permițând înregistrarea cu aparatură simplă, cum ar fi un smartphone.

Oxidarea polimerilor organici, uleiurilor și grăsimilor este însoțită de asemenea de o emisie slabă de CL. Pentru a asigura o viteză de oxidare rezonabilă, proba trebuie încălzită la temperaturi ridicate (peste 100°C). Primul aparat pentru măsurarea emisiei de CL la temperaturi ridicate, conceput și realizat în țara noastră, a fost pus la punct la ICPE-CA, la mijlocul anilor 1990. În prezent, măsurarea CL este o metodă curentă în caracterizarea comportării la oxidare a polimerilor, evaluarea duratei de viață, testarea antioxidantilor, precum și în studiile biochimice în care degradarea oxidativă joacă un rol important, cum ar fi procesele de îmbătrânire. O altă formă de luminescență este cea observată la încălzirea corpurilor solide expuse iradierii cu radiații ionizante. Ea se datorează recombinației sarcinilor electrice de semn contrar (electroni negativi și goluri pozitive) rezultate în procesul de ionizare și

trapate pe nivele din banda interzisă (defecte ale rețelei cristaline, fig. 6). La încălzire ulterioară, se produce recombinația însoțită de emisia de radio-termo-luminescență. S-a constatat că ionizarea poate fi indusă și cu alte forme de energie, cum ar fi lumina UV, plasma, câmpurile electrice ș.a., astfel că fenomenul a primit denumirea generică de „luminescență termo-stimulată (TSL)”. În afară de dezvoltarea structurii de defecte a unui solid și evaluarea lărgimii benzii interzise, TSL este un instrument util pentru dozimetria iradierilor cu radiații ionizante, atât pentru dozimetria de personal, cât și pentru iradierea terapeutică sau tehnologică. TSL este utilizat într-o metodă simplă și sensibilă pentru datarea obiectelor arheologice realizate din materiale minerale. Tehnica experimentală este în mare măsură similară celei utilizate pentru măsurarea CL, dar cerințele impuse aparaturii sunt oarecum diferite, în cazul TSL fiind necesare viteze de încălzire controlabile într-o plajă largă de valori, cuprinse între $0,1^\circ\text{C/s}$ și 10°C/min. , pe un domeniu de temperaturi ce poate coborî până la temperatura He lichid și poate urca până la $500 - 600^\circ\text{C}$. În cele mai multe cazuri, pentru temperaturi crio-genice se folosesc aparate diferite de cele pentru măsurători la temperaturi mai mari decât temperatura camerei.

În final, trebuie menționat că ICPE-CA dispune de o valoroasă experiență în investigarea fenomenelor de luminescență și a corelației acestora cu cinetica proceselor induse de radiațiile ionizante sau de alte forme de energie. Lucrările în acest domeniu au fost inițiate și conduse, pe parcursul a aproape trei decenii, de prof. univ dr. Silviu Jipa (1943 - 2014) și au cuprins, în afara celor descrise mai sus, realizarea de materiale fluorescente pentru controlul defectoscopic cu particule magnetice, aparatură pentru dozimetria termoluminescentă, caracterizarea prin CL a unor extracte naturale de antioxidanți, evaluarea duratei de viață a materialelor polimerice, materiale polimerice cu memoria formei induse prin iradiere ș.a.

Diversitatea fenomenelor și spațiul limitat au permis doar tratarea sumară a câtorva forme de luminescență, de aceea ne propunem să revenim cu o abordare mai în profunzime a unora dintre tematici.