

# Fluoreszenz

Definition: „Fluoreszenz, eine Form der Lumineszenz, bei der die Anregung durch Absorption von Photonen [...] erfolgt. Sie stellt formal die Umkehr der Lichtabsorption dar, [...].“ (Spektrum Akademischer Verlag, 1998)

## 1 Farbwahrnehmung

### 1.1 Absorption von Licht unterschiedlicher Wellenlängen im menschlichen Auge

Zur Wahrnehmung von Licht sind im menschlichen Auge zwei Zelltypen zu finden: (1) Zapfen mit unterschiedlichen Farbstoffen für die Farbwahrnehmung und (2) Stäbchen zur Helligkeitwahrnehmung.

Es gibt drei Zapfentypen, welche den jeweiligen Farbeindruck rot, grün und blau erzeugen. Die Absorptionsmaxima der Zapfen liegen bei  $\lambda_{rot} = (564 \pm 1,3) \text{ nm}$ ,  $\lambda_{grün} = (533,6 \pm 2,1) \text{ nm}$  sowie  $\lambda_{blau} = (420 \pm 4,7) \text{ nm}$ . Das Absorptionsmaximum der Stäbchen liegt bei  $\lambda = (497,3 \pm 3,3) \text{ nm}$  (Bowmaker & Dartnall, 1980).

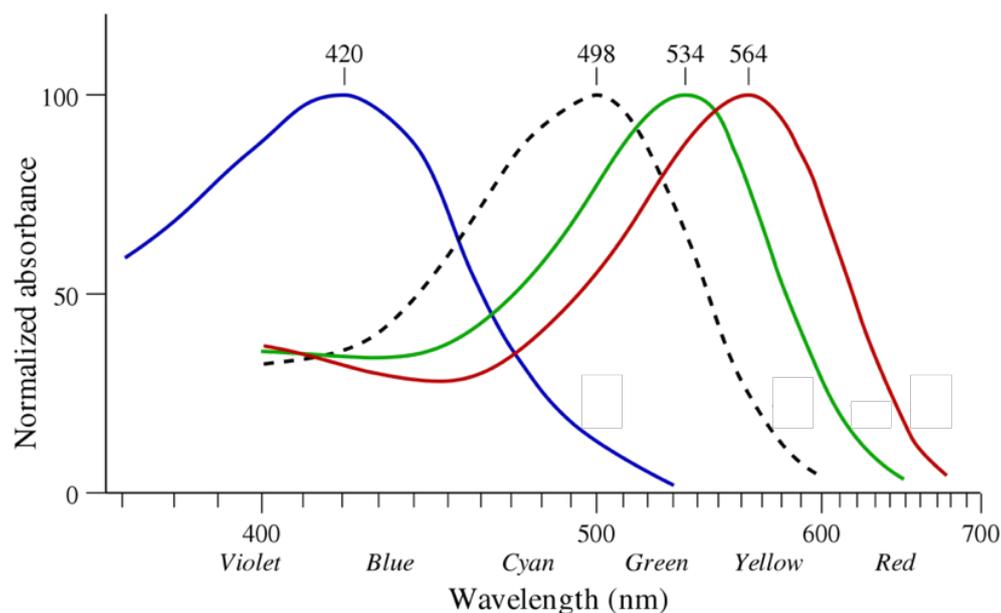


Abbildung 1: Absorptionsspektren der Stäbchen und Zapfen des menschlichen Auges (Commons, 2011).

Es genügt somit Licht der o.g. Wellenlängen (Rot/*R*, Grün/*G*, Blau/*B*), um sämtliche uns bekannten Farbeindrücke zu erzeugen. Diese Farben stellen die Grundfarben der (additiven/überlagernden) Farbmischung dar.

## 1.2 Additive Farbmischung

Eine kombinierte Anregung verschiedener Zapfen erzeugt einen abweichenden Farbeindruck im menschlichen Auge (vgl. Abbildung 2):

- Werden *R* und *B* zu gleichen Teilen überlagert, so ergibt sich der Farbeindruck Purpur (Magenta/*M*).
- Werden *B* und *G* zu gleichen Teilen überlagert, so ergibt sich der Farbeindruck Türkis (Cyan/*C*).
- Äquivalent: Werden *R* und *G* zu jeweils gleichen Teilen überlagert, so ergibt sich der Farbeindruck Gelb (Yellow/*Y*).
- Werden alle drei Grundfarben *R*, *G*, *B* zu jeweils gleichen Anteilen überlagert, so ergibt sich der Farbeindruck Weiß.

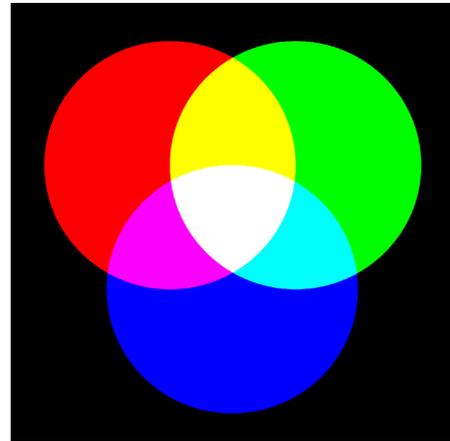


Abbildung 2: Additive Farbmischung. Eine Überlagerung mehrerer Grundfarben der additiven Farbmischung ergibt die dargestellte Farbe.

Eine ungleiche Überlagerung zweier Grundfarben ergibt einen zur kräftigeren Farbe hin verschobenen Farbeindruck (Bsp.: „viel“ *R*, „wenig“ *G* ergibt Orange). Eine ungleiche Überlagerung dreier Grundfarben ergibt eine Entsättigung. Schwarz ist als Abwesenheit von Licht definiert.

### 1.2.1 Ausblick: Farbraum

Eine mögliche Interpretation der Überlagerung der drei Grundfarben ist der sog. Farbraum: mit den Dimensionen *x*, *y*, *z*. Diesen wird jeweils eine der Farben zugeordnet. Es erfolgt in der Regel eine technische Differenzierung in 8 *Bit*. Es ergeben sich somit  $2^8 = 256$  Stufen sowie  $(2^8)^3 = 256^3 = 16\,777\,216$  Farben<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>In der HDR (high dynamic range) Technologie erfolgt eine Abstufung in 10 *Bit*. Der Farbraum besteht entsprechend aus  $(2^{10})^3 = (1024)^3 = 1\,073\,741$  unterschiedlichen Farben.

### 1.3 Subtraktive Farbmischung

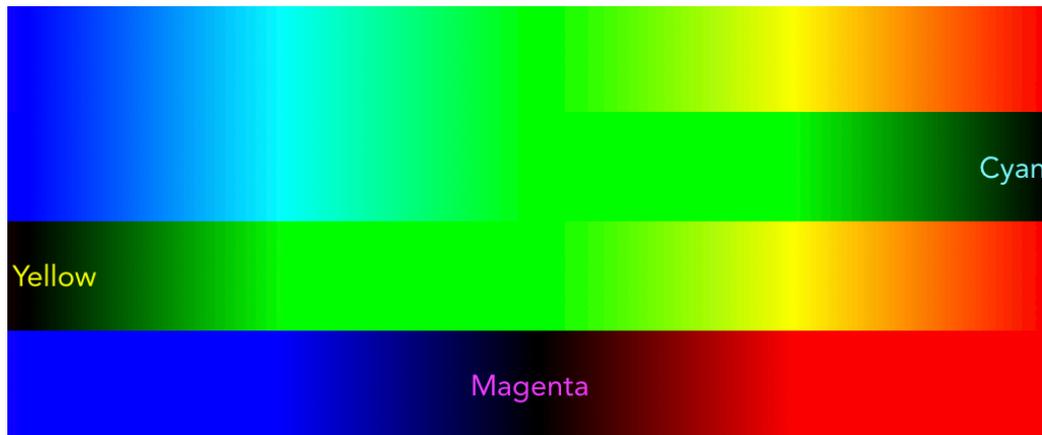


Abbildung 3: Absorption der Grundfarben und den resultierenden Farbeindruck des absorbierenden Farbstoffes.

Werden (weißem) Licht Wellenlängenanteile durch Absorption entzogen, so ergibt sich der Farbeindruck der verbleibenden sich überlagernden Wellenlängen (vgl. Abbildung 4). Ausgehend von weißem Licht (vgl. Abbildung 3):

- Werden rote (langwellige) Anteile absorbiert, so bleibt eine Überlagerung von  $B$  und  $G$ ; der Farbeindruck eines rot absorbierenden Farbstoffes ist Türkis (Cyan/ $C$ ).
- Äquivalent: Werden blaue (kurzwellige) Anteile absorbiert, so erfolgt eine Überlagerung von  $G$  und  $R$ ; der Farbeindruck eines blau absorbierenden Farbstoffes ist Gelb (Yellow/ $Y$ ).
- Grün absorbierende Farbstoffe führen zu einer Überlagerung von  $B$  und  $R$ , woraufhin der Farbeindruck des Farbstoffes Purpur (Magenta/ $M$ ) ist.
- Eine Absorption sämtlichen Lichts erzeugt den Eindruck schwarz.

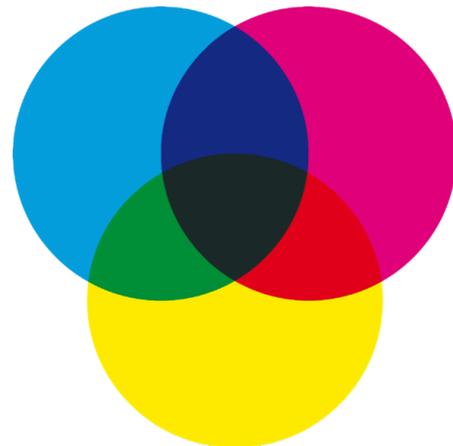


Abbildung 4: Subtraktive Farbmischung. Wird weißem Licht durch mehrere Farbstoffe Wellenlängenanteile entzogen resultieren abweichende Far-

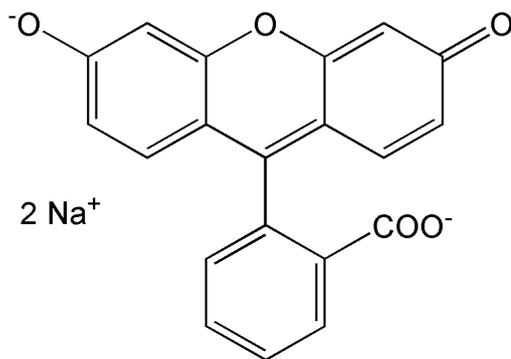
Somit sind die Grundfarben der subtraktiven Farbmischung *Cyan (C)*, *Yellow (Y)* und *Magenta (M)*.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Anmerkung: Obwohl theoretisch mit den Farben CYM eine vollständige Absorption des Lichts möglich ist, wird aufgrund der Tatsache, dass die verwendeten Farbstoffe keine idealen Absorptionsspektren aufweisen, mit vier Farben (zusätzlich Schwarz bzw. Kontrast/ $K$ ) gedruckt.

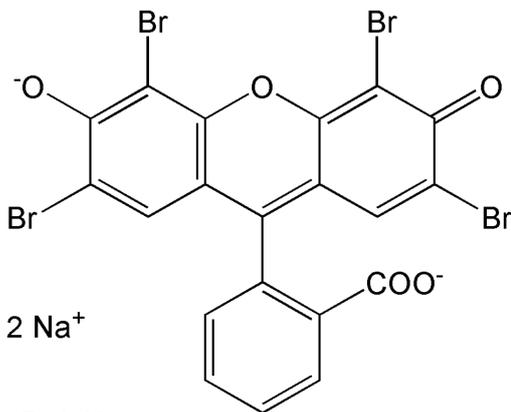
## 2 Farbtheorie nach Witt

In der Farbtheorie nach Witt werden Farbstoffmoleküle in drei Bestandteile untergliedert (Wittke, 1992, S. 38ff.):

- 1) *Chromophore*: konjugierte  $\pi$ -Bindungssysteme,
- 2) *Auxochrome*: funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren (z.B.  $-OR$ ,  $-O^-$ ,  $-NH_2$ ). Diese weisen, bezogen auf das konjugierte  $\pi$ -Bindungssystem, einen  $+M$ -Effekt auf
- 3) *Antiauxochrome*: funktionelle elektronenziehende Gruppen (z.B.  $-CR=O$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ). Antiauxochrome weisen oftmals einen  $-M$ -Effekt auf.



Uranin (Dinatriumsalz des Fluoresceins)



Eosin Y



**Abbildung 5:** Auswirkung der funktionellen Gruppen (hier: Auxochrome) auf die Farbigkeit.  
In beiden Fotos: Uranin (links) und Eosin Y (rechts) jeweils gelöst in Ethanol. Unteres Foto unter Bestrahlung durch UV-Licht. Die Stoffe unterscheiden sich nur in ihren funktionellen Gruppen. (Ducci, 2019; Zajonc & Ducci, 2012).

### 3 Farbestehung

Es existieren vier Mechanismen zur Farbestehung:

- 1. Brechung und Dispersion.** Die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  ist je nach Medium abhängig von der Frequenz des Lichts. Dadurch ist es möglich, einen polychromatischen Strahl in seine spektralen Bestandteile bei Übergang zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes unter einem Winkel  $\alpha \neq 90^\circ$  aufzuteilen. Die Folge ist farbiges Licht.
- 2. Interferenz.** Treffen sich zwei Wellen (unterschiedlicher Frequenz bzw. unterschiedlicher Phase) am gleichen Ort, so werden die Teilschwingungen durch konstruktive und bzw. destruktive Überlagerung verstärkt bzw. ausgelöscht.
- 3. Streuung.** Unter Streuung wird die Reflexion des einfallenden Lichts verstanden. Ist die Reflexion für unterschiedliche Wellenlängen abhängig vom Winkel, so resultiert ein Farbeindruck.
- 4. Remission.** Die Remission ist die Wiederaussendung von Licht. Dieser Prozess ist grundlegend für die Fluoreszenz. Die Farbtheorie nach Witt baut auf die Remission des Lichts auf.

### 4 Physikalisch chemische Grundlagen

#### 4.1 Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge

Licht hat sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften (Welle-Teilchen-Dualismus). Die kleinsten Energieeinheiten werden Photonen genannt.

Es gilt:

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

mit  $\lambda$ : Wellenlänge (in  $m$ )  
 $c$ : Ausbreitungsgeschwindigkeit (in  $\frac{m}{s}$ ;  $c_{Vakuum} = 299\,792\,458 \frac{m}{s}$ )  
 $f$ : Frequenz (in  $Hz$ )<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>1  $Hz = 1 s^{-1}$

Aufgrund von

$$E = h \cdot f$$

mit  $E$ : Energie (in  $J$ )  
 $h$ : Plancksches Wirkungsquantum ( $h = 6,626\,070 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

gilt:

$$\lambda = \frac{c \cdot h}{E}$$

(Kuchling, 2014, S. 230f, 537). Die Wellenlänge ist somit umgekehrt proportional zur Energie des Photons und nur von der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Mediums abhängig.

## 4.2 Chemische Grundlagen

In einem konjugierten  $\pi$ -Bindungssystem kommen für jede weitere teilnehmende Bindung zwei weitere  $\pi$ -Orbitale hinzu: Ein bindendes  $\pi$ -Orbital und ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Das energetisch höchst besetzte Molekülorbital wird *HOMO* (*highest occupied molecule orbital*) genannt. Äquivalent wird das niedrigste unbesetzte Molekülorbital als *LUMO* (*lowest occupied molecule orbital*) bezeichnet (Wittke, 1992, S. 36ff.). Elektronenübergänge finden i.d.R. zwischen *HOMO* und *LUMO* statt. Ein angeregtes System<sup>4</sup> kehrt kurz ( $10^{-9} \text{ s}$ ) nach der Anregung in den Grundzustand zurück<sup>5</sup> (Welsch & Liebmann, 2012, S. 288). Die Energiedifferenz  $\Delta E_{HOMO,LUMO}$  zwischen *HOMO* und *LUMO* ist umgekehrt proportional zur Kettenlänge  $n$  des konjugierten  $\pi$ -Bindungssystems (Wittke, 1992, S. 36):

$$\Delta E_{HOMO,LUMO} \propto \frac{1}{n}$$

Mit  $\lambda = \frac{c \cdot h}{E}$  folgt:

$$\lambda \propto n$$

Die Kettenlänge  $n$  ist somit proportional zur Wellenlänge  $\lambda$  des Photons.

---

<sup>4</sup> Ein System ist angeregt, wenn die Hundschen Regeln verletzt sind. Sind alle Hundschen Regeln befolgt, befindet sich das System im Grundzustand.

<sup>5</sup> Dieser Sachverhalt erklärt das wahrgenommene unmittelbare Ende des Fluoreszenzeffektes nach Beendigung der Einstrahlung.

## 5 Von der Anregung zur Remission von Photonen

Eine Anregung kann durch Einwirkung eines Photons mit  $E_{\text{Photon}} = h \cdot f = \frac{c \cdot h}{\lambda_{\text{Photon}}} \geq \Delta E_{\text{HOMO,LUMO}}$  erfolgen.<sup>6</sup> Ein Elektron wechselt hierbei zwischen *HOMO* und *LUMO*. Nach Anregung stehen drei mögliche Wege zur Verfügung, wie die Energie  $\Delta E_{\text{HOMO,LUMO}}$  bei Rückkehr in den Grundzustand freigesetzt werden kann:

- Es kann eine chemische Reaktion initiiert werden. Das Licht wird absorbiert. Dieser Prozess ist als *Photoreaktion* bezeichnet.
- Es kann ein strahlungsloser Übergang erfolgen. Die freiwerdende Energie wird als kinetische Energie in Form von Wärme umgesetzt. Das Licht wird ebenfalls absorbiert.
- Alternativ kann ein Photon mit  $\lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E_{\text{HOMO,LUMO}}}$  emittiert werden (Zawischa, 2019). Das emittierte Photon weist im Falle einer Anregung durch Licht eine Wellenlänge  $\lambda_{\text{emittiert}} > \lambda_{\text{imittiert}}$  auf. Diese Verschiebung ist auf die notwendige Energiedifferenz des imittierenden Photons zwischen *HOMO* und *LUMO* zurückzuführen und wird als *Stokes-Shift* bezeichnet (Zajonc & Ducci, 2013).

### 5.1 Ausblick: Chemolumineszenz

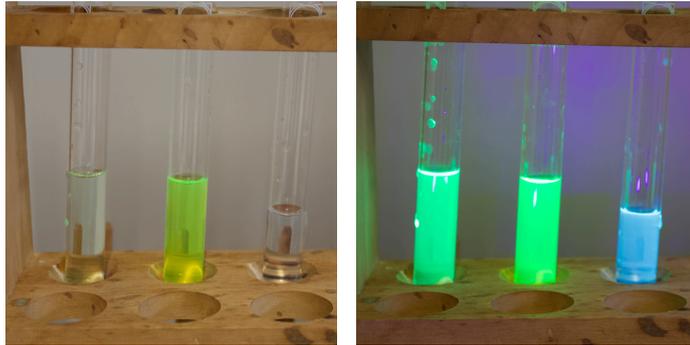
Erfolgt eine Anregung eines Farbstoffs durch eine chemische Reaktion, aufgrund der Photonen emittiert werden, wird dieser Prozess als Chemolumineszenz bezeichnet. Beispiele für diesen Reaktionstypus sind die Luminol-Reaktion (welche für den Blutnachweis in der Forensik verwendet wird) oder die chemische Reaktion im Knicklichtern (Welsh, 2011).

---

<sup>6</sup> Die Energie  $\Delta E = \Delta E_{\text{HOMO,LUMO}} - E_{\text{Photon}}$  wird hierbei zur Schwingungsenergie des Systems addiert und damit als Wärme umgesetzt.

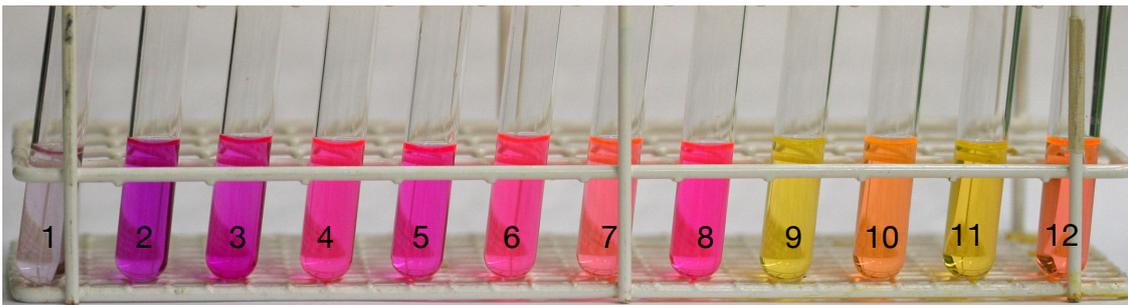
## 5.2 Einfluss auf die Farbigkeit/Solvatochromie

Das Lösungsmittel sowie der  $pH$ -Wert hat ebenfalls einen Einfluss auf die Energiedifferenz zwischen *HOMO* und *LUMO* eines Farbstoffs. Dieser Einfluss wird als Solvatochromie bezeichnet. Beispielsweise weist der Farbstoff *Pyranin* eine deutliche  $pH$ -Abhän-



**Abbildung 6:** Einfluss des  $pH$ -Wertes auf den Farbstoff Pyranin. Jeweils von links nach rechts:  $pH = 4$ , wässrige Lösung,  $HCl$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ). Rechte Abbildung unter Bestrahlung durch UV-Licht.

gigkeit auf (vgl. Abbildung 6) (Ducci, 2019; Sirch & Ducci, 2015; Zajonc & Ducci, 2013; Zajonc, Pilarski & Ducci, 2014). Der Farbstoff *Nilrot* weist hingegen eine deutliche Solvatochromie auf (vgl. Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Solvatochromie von Nilrot in verschiedenen Lösungsmitteln.

1. Wasser, 2. Methanol, 3. Ethanol, 4. Acetonitril, 5. Dimethylformamid, 6. Aceton, 7. Ethylacetat, 8. Dichlormethan, 9. n-Hexan, 10. tert-Butylmethylether, 11. Cyclohexan, 12. Toluol (Verändert nach Kübelbeck, 2009).

## Literatur

- Bowmaker, J. K. & Dartnall, H. J. A. (1980). *Visual pigments of rods and cones in a human retina*. *J. Physiol* (Band 298). Zugriff am 13.11.2019. Verfügbar unter: <https://nature.berkeley.edu/garbelottoat/wp-content/uploads/bowmaker-1980.pdf>
- Commons, W. (2011). File:Cone-response-en.svg. Zugriff am 13.11.2019. Verfügbar unter: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cone-response-en.svg>
- Ducci, M. (2019). Gelb und Blau ergibt ... Weiß! – Experimente zur additiven Farbmischung mit Fluoreszenzfarbstoffen, 211–214. <https://doi.org/10.1002/ckon.201800083>
- Kübelbeck, A. (2009). File:Nile red 01.jpg. Verfügbar unter: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nile\\_red\\_01.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nile_red_01.jpg)
- Kuchling, H. (2014). *Taschenbuch der Physik* (Band 21). München: Carl Hanser Verlag.
- Sirch, T. & Ducci, M. (2015). Fluoreszierende Chamäleon-Bällchen. *CHEMKON*, 22(4), 187–189. <https://doi.org/10.1002/ckon.201410261>
- Spektrum Akademischer Verlag. (1998). *Fluoreszenz - Lexikon der Chemie*. Zugriff am 4.1.2020. Verfügbar unter: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/fluoreszenz/3399>
- Welsch, N. & Liebmann, C. C. (2012). *Farben. Natur, Technik, Kunst* (3. Auflage). Berlin: Springer Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-56625-1>
- Welsh, E. (2011). What is chemiluminescence?, 1(19), 62–68.
- Wittke, G. (1992). *Farbstoffchemie* (3. Auflage). Frankfurt am Main: Diesterweg Sauerländer.
- Zajonc, S. & Ducci, M. (2012). Badeperlen „Stressfrei“ - Experimente mit Fluorescein. *CHEMKON*, 19(2), 87–89. <https://doi.org/10.1002/ckon.201210172>

## Fluoreszenz

Mario Haas

Zajonc, S. & Ducci, M. (2013). Stokes-Shift mit dem Zauber-Stift ... und der Lösungsmiteleinfluss auf die Fluoreszenz. *CHEMKON*, 20(1), 1–1.  
<https://doi.org/10.1002/ckon.201390000>

Zajonc, S., Pilarski, S. & Ducci, M. (2014). Der Springbrunnenversuch mit Fluoreszenzfarbenspiel aus Textmarkern. *CHEMKON*, 21(4), 189–190.  
<https://doi.org/10.1002/ckon.201410234>

Zawischa, D. (2019). Quantenmechanik als Grundlage von Farbigkeit. Zugriff am 20.11.2019. Verfügbar unter: [https://www.itp.uni-hannover.de/fileadmin/arbeitsgruppen/zawischa/static\\_html/qmbasis.html](https://www.itp.uni-hannover.de/fileadmin/arbeitsgruppen/zawischa/static_html/qmbasis.html)