

Phosphoreszenz

Peter Bützer

„Das Verstehen einer Theorie ist so etwas wie eine unendliche Aufgabe; man kann ohne weiteres sagen, eine Theorie werde nie vollkommen verstanden, wenn auch einige Leute gewisse Theorien hervorragend verstehen.“

Karl R. Popper, (1902-1994) britischer Erkenntnisphilosoph

Inhalt

1	Grundlagen.....	1
2	Experiment.....	3
3	Messungen.....	4
4	Simulation.....	5
4.1	Annahmen für das Modell.....	5
4.2	Einfacher Ansatz (Typ 1).....	5
4.3	Dokumentation (Gleichungen und Parameter).....	6
4.4	Vergleich von Messung und Simulation.....	6
4.5	Verbesserter Ansatz.....	7
4.6	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	7
4.7	Vergleich von Messung und Simulation.....	8
4.8	Interpretation.....	8
4.9	Ausbau der Arbeit.....	8
5	Ausblick.....	9
6	Schritte der Systemdynamik.....	9
7	Literatur.....	10

1 Grundlagen

Phosphoreszenz ist einfach ausgedrückt ein Nachleuchten – Teile vom aufgenommenen Licht werden „gespeichert“ und können später abgegeben werden.

Unter **Lumineszenz** versteht man die Emission von Licht im sichtbaren, UV- und IR-Spektralbereich von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern nach einer Energiezufuhr.

Phosphoreszenz¹ ist eine Lumineszenz als Emissionsprozess mit einer im Vergleich zur Fluoreszenz langen Abklingzeitkonstante ($>10^{-3}$ s). Die Dynamik der Phosphoreszenz ist temperaturabhängig.



Abbildung 1: Phosphoreszierende Leuchtmarkierung für einen Fluchtweg

¹ phosphorescence: From a phenomenological point of view, the term has been used to describe long-lived luminescence, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/P04569.html>, 2007-12-17

Der Begriff leitet sich selbstverständlich vom Element Phosphor ab, ist jedoch irreführend, weil das Leuchten des Phosphors auf der chemischen Reaktion mit dem Sauerstoff beruht und folgedessen eine Chemolumineszenz ist.

Haidinger hat 1845 für Mineralien definiert¹: „Die Lichtentwicklung, welche die Mineralkörper unter gewissen Umständen zeigen, die nicht Verbrennung genannt werden kann, und auch nicht die allen Körpern gemeinschaftliche Erscheinung des Glühens ist, wird Phosphoreszenz genannt.“

1896 experimentierte Henri Becquerel mit der Phosphoreszenz von Uransalzen – und entdeckte die Uranstrahlen – heute Radioaktivität genannt. Das war eines von zwei Schlüsselexperimenten, denn der Leuchtschirm des berühmten Experiments von Rutherford enthielt das phosphoreszierende Zinksulfid!

Radioaktive Leuchtfarben mit Radium und Zinksulfid (ZnS) wurden schon 1920 für Uhren beschrieben².

Erst später, 1950, wurden synthetische Materialien z.B. im Lehrbuch von Gerold Schwarzenbach beschrieben, welche phosphoreszieren³: „Kristallisiertes Zinksulfid, welches noch Spuren von Schwermetallen enthält, leuchtet mit ultravioletten Strahlen, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen usw. intensiv auf und dient deshalb zur Herstellung von Schirmen, mit welchen solche unsichtbaren Strahlen nachgewiesen werden. Eine solche Masse leuchtet nach dem Belichten im Dunkeln noch lange Zeit weiter. Man nennt sie deshalb Phosphore, Lumiphore, Leuchtstoffe und verwendet sie für Leuchtzifferblätter und an anderen Orten.“

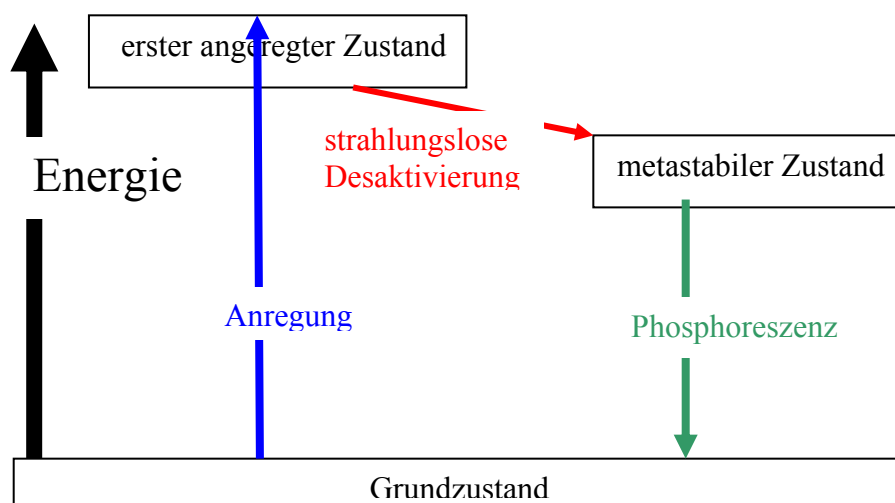


Abbildung 3: Jablonski-Diagramm: Grundzustand (Energieband): Energie wird einem Elektron zugeführt → erster angeregter Zustand (Energieband) → Strahlungslose Desaktivierung angeregter Zustände → metastabiler Zustand (Energieband) → Energieabgabe als Photon zum Grundzustand: Phosphoreszenz (Licht)

Die Phosphoreszenz wird mit der Quantenchemie der Elektronen erklärt. Sind gewisse Elektronenschalen (bei den Halbleitern spricht man von Bändern) nur so weit entfernt, dass die Energie von Licht genügt, ein Elektron auf eine höhere Schale zu heben, dann sind verschiedene Prozesse denkbar, wie das Elektron wieder in seinen Grundzustand zurückkehren kann. Es gibt die Energie direkt in Form von Wärme ab, oder es gibt nur einen Teil als Wärme ab, „macht Pause“ in einem metastabilen Zustand und setzt

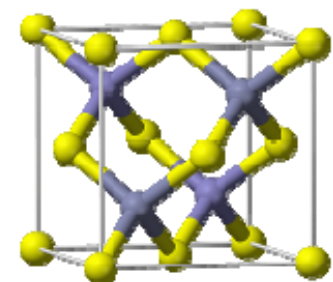


Abbildung 2: ZnS-Kristall (Zinkblendestruktur) aus Wikipedia

den Rest der Energie in Form von Licht frei – die Phosphoreszenz. Die anregende Wellenlänge kann gross sein und sogar im Infrarot liegen.

Zinksulfid ist ein II-VI-Verbindungshalbleiter mit einem Bandabstand von $E_G = 3.54$ eV bei Raumtemperatur (diese entsprechen 341.5 kJ/mol; 1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J oder 350 nm Wellenlänge, also UV-A: 400 – 320 nm). Durch die Dotierung mit Schwermetallen kommen frei bewegliche Elektronen dazu, welche die Aktivierungsenergie auf ca. 17 kJ/mol senken, was einer Wellenlänge von 7000 nm entspricht⁵.

2 Experiment

Für dieses Experiment können die verschiedensten käuflichen, phosphoreszierenden Materialien, auch Folien, verwendet werden. Das Experiment lässt sich in wenigen Minuten durchführen.

Ganz spannend ist es eigenes Material herzustellen, was aber einen Ofen mit sehr hohen Temperaturen erfordert.

Material:

- Kolorimeter oder Vis-Photospektrometer
- Cuvette
- Phosphoreszierendes Material



Abbildung 4: Cuvetten mit phosphoreszierendem Material Storelite® (von Tritec Ltd.) ; links: bei Tageslicht, rechts: in der Dunkelheit.

Einstieg:

Man bestrahlt das phosphoreszierende Material und lässt es im Dunkeln leuchten. Nun stellt sich die Frage fast von selbst, wie lange dieses Material beispielsweise bei einem Notausgang hell leuchtet.

Messungen:

Die Messungen können durch Ablesen der Werte mit einem normalen Kolorimeter oder einer Lichtsonde gemacht werden, da die Leuchtintensität ziemlich langsam abnimmt. Eleganter ist die Datenerfassung mit dem Computer, weil sich die Messkurve direkt verfolgen lässt.

Vorgehen:

In eine Cuvette wird phosphoreszierendes Material (hier Storelite®⁴) gegeben⁵ (siehe Abbildung 4). Nachdem die Cuvette mit hellem Licht bestrahlt worden ist, kann sie im Kolorimeter (z.B. Vernier oder Pasco) ausgemessen werden. Die Einstellung der Wellenlänge des Kolori- oder Spektrometers ist unwesentlich, solange so viel Material vorhanden ist, dass es nicht durchstrahlt wird (sonst eine dünne Alu-Folie einlegen). In gewissen Kolorimetern lässt sich der eintretende Lichtstrahl abdecken.

Vom Kolorimeter wird nur der Lichtsensor verwendet, der nicht wellenlängenspezifisch misst.

Eine Kalibrierung des Kolorimeters ist nicht notwendig, da keine absoluten Werte bestimmt werden.

Für die Messdauer genügen 120 Sekunden und für die Messabstände 5 Sekunden. Diese Einstellungen sind sinnvoll, weil sich so mit wenigen Werten die Simulation vergleichen lässt.

3 Messungen

Die 5 Sekunden Abstände bei der Messung könnten auch „von Hand“, also ohne elektronische Messdatenerfassung eingehalten werden.

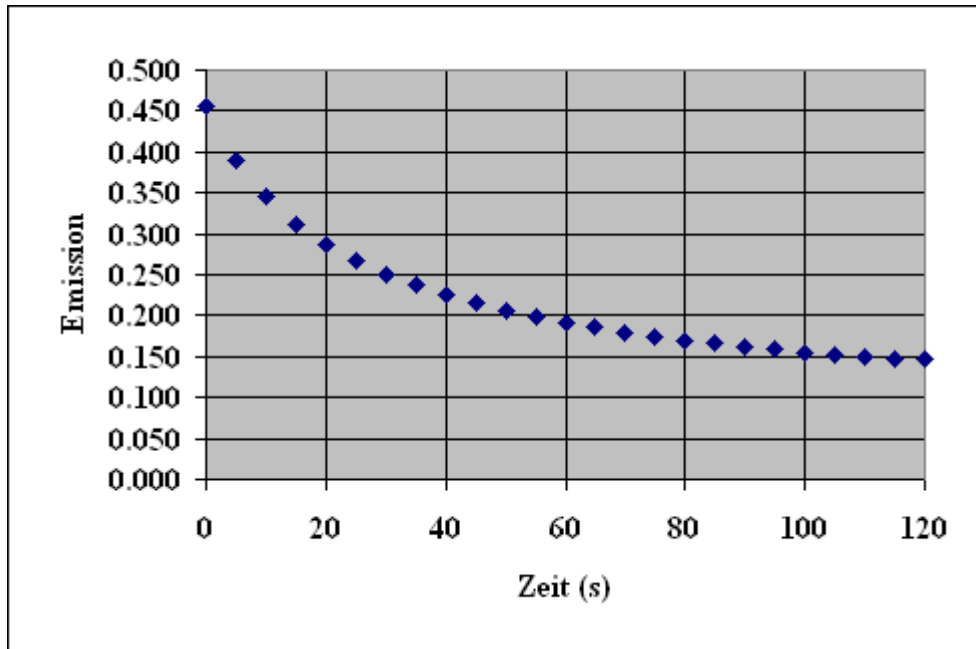


Abbildung 5: Messung von Storelite® in einer Kunststoffcuvette mit dem Kolorimeter.

Man erkennt die rasche Abnahme am Anfang, die immer langsamer wird – ein Hinweis auf eine möglicherweise exponentielle Funktion.

Aufgabe

Man simuliere mit einem einfachen Modell die nebenstehende Messreihe einer Messung von Storelite®.

4 Simulation

4.1 Annahmen für das Modell

- Energie wird von der phosphoreszierenden Substanz als Licht freigesetzt.
- Je mehr Energie vorhanden ist, desto mehr Licht wird abgegeben.
- Die Energie hat die Einheit Joule, aber hier ist es kaum möglich, genaue Werte anzugeben. Die Simulation kann somit nur den Kurvenverlauf als dimensionslose Lichtintensität beschreiben.

4.2 Einfacher Ansatz (Typ 1)⁶

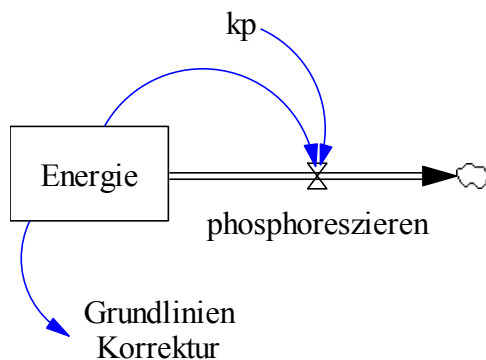


Abbildung 6: Simulationsdiagramm, Energie wird als Licht abgegeben (Grundlinienkorrektur, weil der Nullpunkt bei der Messung nicht kalibriert wurde) (Simulation mit Vensim® PLE⁷). Phosphoreszieren ist eine rate im Sinne von IUPAC⁸.

Weil keine Kalibrierung gemacht wird, kann der Anfangswert aus den Messungen übernommen werden.

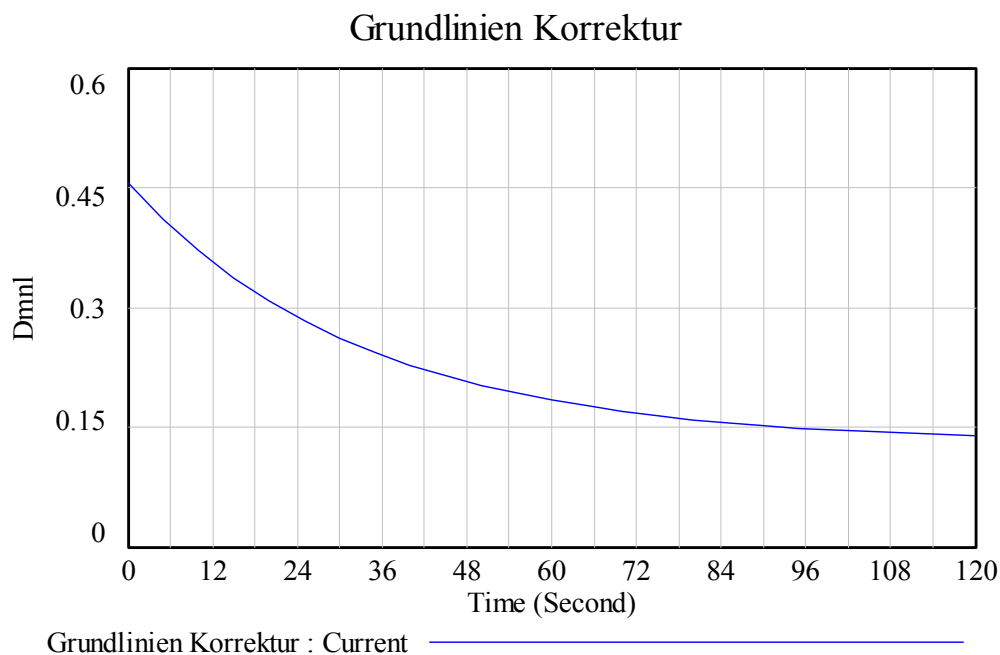


Abbildung 7: Zeitdiagramm der Simulation.

4.3 Dokumentation (Gleichungen und Parameter)

- (1) Energie= INTEG (-phosphoreszieren, 0.325)
Units: Dmnl [0,?]
- (2) FINAL TIME = 120
Units: Second
The final time for the simulation.
- (3) Grundlinien Korrektur= Energie+0.13 (Messung: Asymptote bei 0.13)
Units: Dmnl
- (4) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (5) kp= 0.0236
Units: 1/Second [0.01,0.05]
- (6) phosphoreszieren= kp*Energie (Reaktion 1. Ordnung → exponentiell)
Units: 1/Second [0,?]
- (7) SAVEPER = 5
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (8) TIME STEP = 0.1
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.

4.4 Vergleich von Messung und Simulation

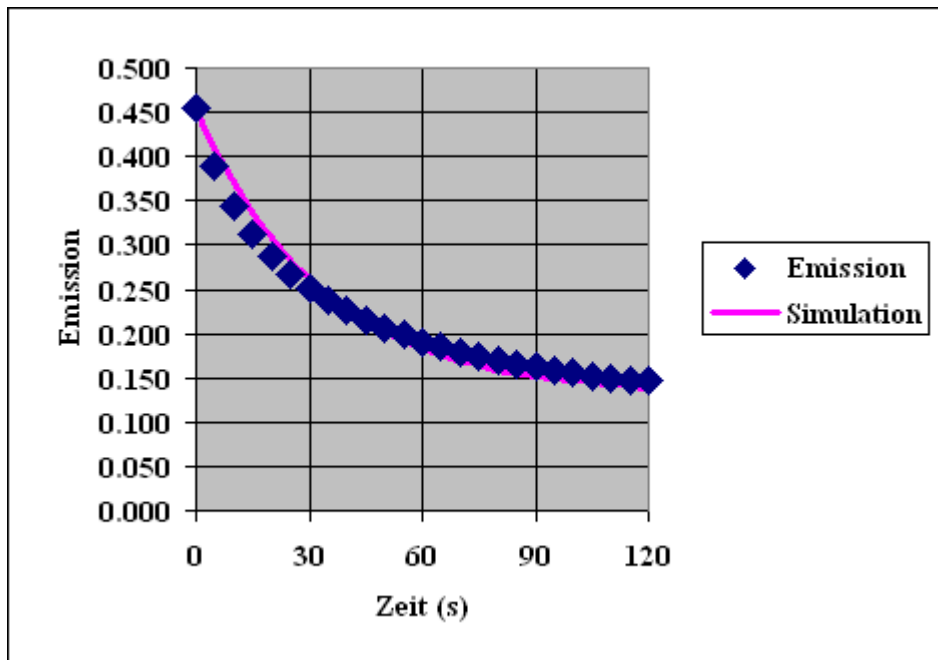


Abbildung 8: Vergleich von Messung und Simulation mit exponentieller Abnahme der Emission.

Zwischen den Werten der Simulation und den Messwerten besteht eine systematische Abweichung. Es soll versucht werden, das Modell besser an die Realität anzupassen.

4.5 Verbesserter Ansatz

In der Literatur sind multisexponentielle Ansätze des Abklingens der Phosphoreszenz beschrieben. Das heisst, die Abnahme der Emission der Phosphoreszenz ist mehrfach von der noch vorhandenen Energie abhängig.

Wie simuliert man einen multiexponentialen Verlauf (3. Ordnung) in diesem Beispiel?

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im Fluss „phosphoreszieren“ definiert.

Reaktion 0. Ordnung: phosphoreszieren= kp ; also unabhängig von der Energie
 Reaktion 1. Ordnung: phosphoreszieren= $kp \cdot \mathbf{Energie}$
 Reaktion 2. Ordnung: phosphoreszieren= $kp \cdot \mathbf{Energie} \cdot \mathbf{Energie}$
 Reaktion 3. Ordnung: phosphoreszieren= $kp \cdot \mathbf{Energie} \cdot \mathbf{Energie} \cdot \mathbf{Energie}$

Hier zeigt es sich, dass die Simulationssoftware Modelle von Prozessen verstehen lässt, die sonst nur mit einem beachtlichen mathematischen Aufwand zugänglich wären.

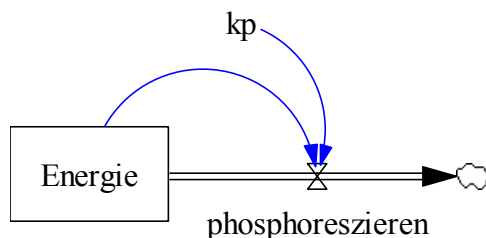


Abbildung 9: Simulationsdiagramm, Energie wird als Licht abgegeben.

4.6 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (1) Energie= INTEG (-phosphoreszieren, 0.455) (Anfangswert der Messung)
Units: Dmnl [0,?]
- (2) FINAL TIME = 120
Units: Second
The final time for the simulation.
- (3) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (4) kp= 0.18 (Anpassung der Kurve)
Units: 1/Second [0.1,0.5]
- (5) phosphoreszieren= $kp \cdot \mathbf{Energie} \cdot \mathbf{Energie} \cdot \mathbf{Energie}$ (Begründung: 3D-Abstrahlung?)
Units: 1/Second [0,?]
- (6) SAVEPER = 5
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (7) TIME STEP = 0.1
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.

Exponentielle oder mehrfachexponentielle Verläufe von phosphoreszierenden Halbleitern sind bekannt (z.B.⁹). Somit könnte der gewählte Ansatz plausibel sein.

4.7 Vergleich von Messung und Simulation

Die sehr einfache Messung mit einer unbekanntem Geometrie des Sensors, wenn der Lichtstrahl nicht von der eigenen Lichtquelle gebündelt durch die Cuvette auftrifft, sondern bei der Öffnung selbst abgestrahlt wird, erlaubt keine genaue Simulation, bestenfalls eine gute Abschätzung.

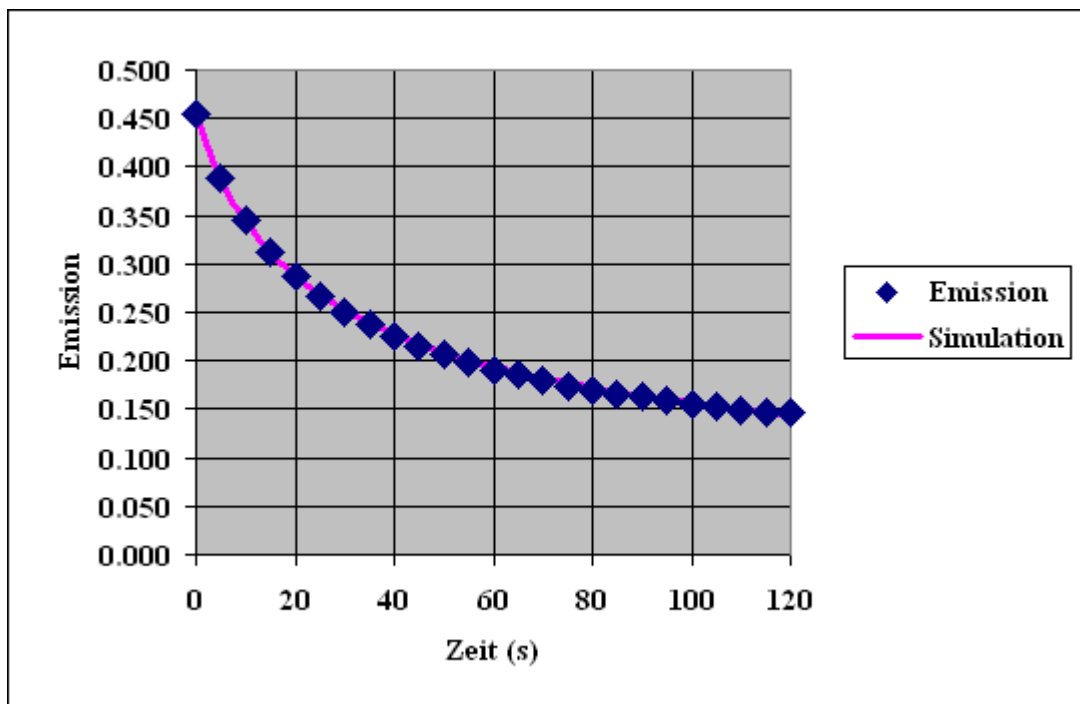


Abbildung 10: Vergleich von Messung und Simulation. Eine gute Übereinstimmung wird nur mit einer Reaktion 3. Ordnung erreicht (mehrfachexponentielle Abnahme der Emission).

Mit einer Reaktion 3. Ordnung – einer sehr seltenen Dynamik – kann der Messverlauf praktisch perfekt simuliert werden.

4.8 Interpretation

Selbst eine ganz einfache Simulation, bei der die Lichtabgabe direkt proportional der vorhandenen Energie ist, ergibt ungefähr den Verlauf der Messungen wieder.

Die multiexponentielle Darstellung kann den Verlauf genauer vorhersagen, vor allem aber ohne die Grundlinie korrigieren zu müssen.

4.9 Ausbau der Arbeit

- Phosphoreszierende Substanzen selbst herstellen.
 $8 \text{ Zn} + \text{S}_8 \rightarrow 8 \text{ ZnS}$ oder
 $\text{ZnCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2 \text{ NH}_4\text{Cl}$
 Dotieren: Al^{3+} oder Cu^+ zugeben und „backen“
- Die Temperaturabhängigkeit des Prozesses untersuchen.

5 Ausblick

Die Phosphoreszenz ist ein guter Einstieg um die Halbleiter oder die modernen OLEDs¹⁰ zu erklären.

Das Leuchtpigment der modernen Elektrolumineszenz besteht ebenfalls aus nichttoxischen, dotierten Zinksulfiden. Dotierungen von grünen Strahlern sind dem Cu^+ zuzuschreiben.

6 Schritte der Systemdynamik

Systemdynamik ist eine sehr wirkungsvolle, wissenschaftliche Methode, um dynamische Abläufe zu modellieren, simulieren und interpretieren. Das Ziel ist, die Realität mit unseren wissenschaftlichen Modellen besser zu verstehen.

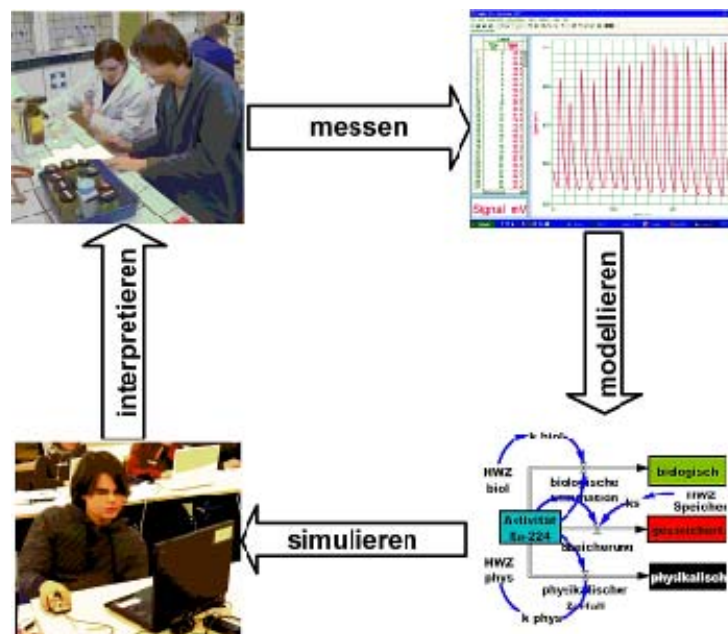


Abbildung 11: Systemdynamik als messen, modellieren, simulieren und interpretieren - eine wirkungsvolle naturwissenschaftliche Methode

Wichtig: Verschwenden Sie Ihre kostbare Zeit niemals mit Simulationen deren Einheiten nicht überprüft sind oder nicht stimmen.

7 Dank

Die Firma Tritec Ltd. in Teufen (AR), Schweiz hat mir freundlicherweise mehrere Muster für die Experimente bereitgestellt.

8 Literatur

-
- ¹ Haidinger Wilhelm, Handbuch der bestimmenden Mineralogie enthaltend die Terminologie, Systematik, Nomenklatur and Charakteristik der Naturgeschichte des Mineralreiches, Braumüller & Seidel, Wien, 1845, S. 420
 - ² Berndt G., Radioaktive Leuchtfarben, Verlag Freidr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1920, Heft 47
 - ³ Schwarzenbach Gerold, Allgemeine und anorganische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1950, S.337
 - ⁴ RC Tritec Ltd., Storelite, <http://www.storelite.com/>, 2007-12-03
 - ⁵ Lisensky George C., Patel Manish N., Reich Megan L., Experiments with Glow-in-the-Dark Toys: Kinetics of Doped ZnS Phosphorescence, Journal of Chemical Education, Vol. 73, No. 11 November, 1996, p.1048-1051
 - ⁶ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 37ff
 - ⁷ Vensim ® PLE, Simulationssoftware, Ventana Systems Inc., 60 Jacob Gates Road, Harvard, MA 01451, <http://www.vensim.com/download.html>, 2007-12-12
 - ⁸ rate: Derived quantity in which time is a denominator quantity. Rate of x is dx/dt. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/R05136.html>, 2007-12-17
 - ⁹ Mohammadi Lhoucine Ben, Lichterzeugung und Lasertätigkeit in nanoporösen, farbstoffbeladenen Molekularsiebkompositen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005
 - ¹⁰ OLED: Organische Leuchtdiode (Kurzform für engl.: Organic Light-Emitting Diode“)