

Phosphoreszenz

Jasmin Mittelmaier, SS 09

Gliederung

1	Allgemeines.....	1
2	Physikalische Grundlagen.....	2
2.1	Erklärung der Phosphoreszenz durch das Jablonski-Diagramm.....	2
2.2	Multiplizität.....	2
3	Experiment.....	3
4	Anwendungsmöglichkeiten.....	4

Einstieg: Dunkelt man einen Raum, in dem sich ein Fluchtweg-Schild befindet, komplett ab, wird man feststellen, dass das Schild weiter leuchtet.

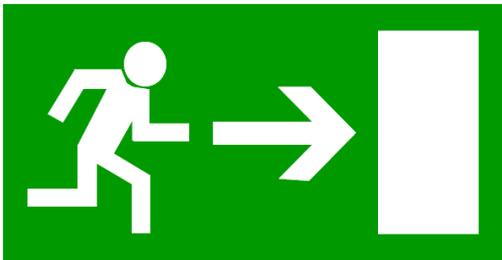


Abb. 1: Fluchtweg-Schild (beleuchtet)



Abb. 2: Fluchtweg-Schild (abgedunkelt)

Warum das Schild in einem vollkommen abgedunkelten Raum weiter leuchtet, erklärt dieser Beitrag.

1 Allgemeines

Bei Phosphoreszenz handelt sich um eine Photo-Lumineszenz. Sie unterscheidet sich von der Fluoreszenz. Entfernt man bei fluoreszierenden Stoffen die Licht-Quelle, so endet das Leuchten sofort, wohingegen bei der Phosphoreszenz ein längeres Nach-Leuchten zu beobachten ist.

Es herrscht die Fehl-Vorstellung in den Köpfen der Menschen, dass Phosphoreszenz nur vom Leuchten des Phosphors her kommen kann. Dies ist aber ein Trugschluss. Die Ursache für das Leuchten des weißen elementaren Phosphors ist, dass sich der Phosphor mit dem Luft-Sauerstoff umsetzt. Bei dieser Art von Leuchten, handelt es sich aber um die so genannte Chemo-Lumineszenz.

Phosphoreszierende Materialien sind meist Kristalle, in denen Kleinst-Mengen an Fremd-Stoffen in den Kristall eingeschlossen sind. Diese Einbettung von Fremd-Ionen nennt man Dotierung. Phosphoreszierende Kristall-Strukturen können z. B. aus Sulfiden mit

zweiwertiger Metall-Ionen (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}) entstehen. Eine mögliche Struktur könnte ein CaS/SrS -Mischsulfid sein, welches mit Bismut dotiert wird.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Erklärung der Phosphoreszenz durch das Jablonski-Diagramm

Wird ein Elektron eines Moleküls durch ein Photon angeregt, so begibt sich dieses unter Wahrung der Orientierung des Spins vom Singulett-Grundzustand S_0 in den angeregten energetisch ungünstigeren S_1 -Zustand. Der S_1 -Zustand muss unbesetzte Orbitale haben. Dort geschieht im Gegensatz zur Fluoreszenz ein Prozess, der einem Symmetrie-Verbot unterliegt. Das heißt der Spin des Elektrons müsste sich umkehren und dies läuft nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit ab.

Bei phosphoreszierenden Stoffen läuft dieser Prozess trotzdem ab. Die Elektronen wechseln vom Singulett in den Triplett-Zustand. Dieser Vorgang heißt Interkombinations-Prozess (eng. intersystem crossing, kurz: ISC). Die Bedingung, dass der Wechsel des Spins stattfindet, ist, dass sich das Energie-Niveau „ T_1 “ unterhalb des S_1 -Niveau befindet. Dies wiederum bedeutet, dass beim Wechsel vom S_1 (antiparallele Spin-Paarung) ins T_1 -Niveau (parallele Spin-Paarung) Energie frei wird. Diese Energie wird für den Spin-Umkehr genutzt. Im T_1 -Niveau hängt das Elektron erst einmal fest. Der Übergang in den Grund-Zustand (S_0) ist erneut mit Spin-Umkehr verbunden. Auch diese ist eigentlich verboten. Die Lebensdauer des T_1 -Zustandes ist sehr hoch und kann von Millisekunden bis zu mehreren Stunden und länger dauern. Die Desaktivierung zum Grund-Zustand geschieht entweder thermisch (Schwingungsrelaxation) oder durch Emission eines Photons, d. h. durch Abgabe von Licht. Die Licht-Abgabe beim Übergang vom T_1 in den S_0 -Zustand bezeichnet man als Phosphoreszenz.

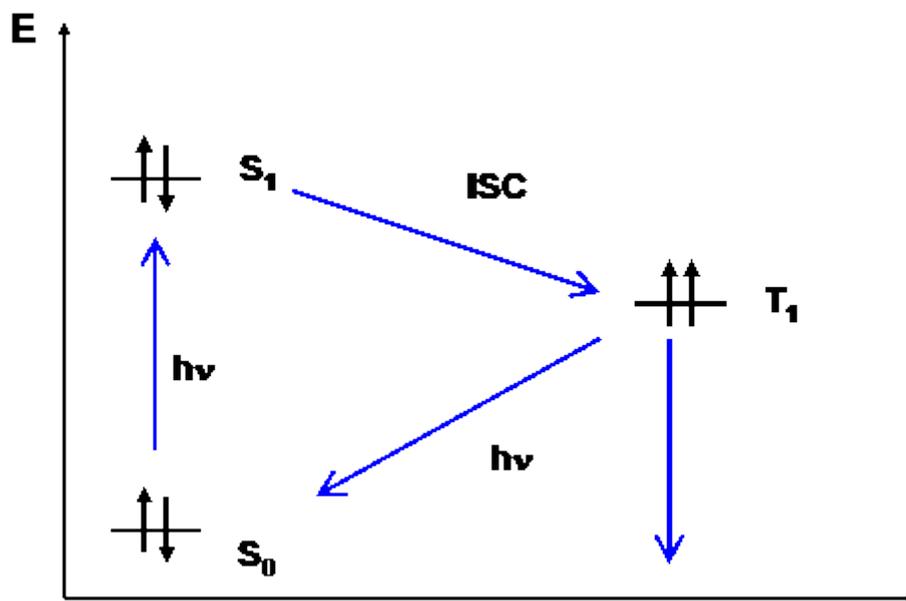


Abb. 3: Jablonski-Diagramm

2.2 Multiplizität

Als Multiplizität wird in der Quanten-Mechanik die Größe $M=2S+1$ bezeichnet, wobei S die Quanten-Zahl des Spins ist.

Ein Elektron „rotiert“ um die eigene Achse. Dieser Spin-Bewegung ist die Quanten-Zahl $S=1/2$ oder $S=-1/2$ zugeordnet. Bei Atomen oder Molekülen mit mehreren Elektronen muss die Gesamtspin-Quantenzahl „ S “ ermittelt werden. Haben Elektronen-Paare entgegengesetzt gerichteten Spin, so heben sie sich in ihrer Wirkung auf und tragen nicht zum

Gesamt-Spin bei. Damit addiert man nur die Einzel-Spins der ungepaarten Elektronen auf, um auf die Gesamtspin-Quantenzahl zu kommen.

Spin-Quantenzahl	Multiplizität	Bezeichnung
$S = 0$	$M = 1$	Singulett
$S = 1/2$	$M = 2$	Dublett
$S = 1$	$M = 3$	Triplet
$S = 3/2$	$M = 4$	Quartett

3 Experiment

Mit diesem Experiment soll gezeigt werden, dass der Übergang vom T_1 in den S_0 -Zustand durch die Zufuhr von Energie bzw. Entzug von Energie deutlich beschleunigt bzw. verlangsamt werden kann.

Zeitbedarf: 10 Minuten

Ziel: Herstellung eines phosphoreszierenden Stoffel

Material:

- Waage, 0,000 g
- Reagenzglas, d= 18 mm
- Brenner, Feuerzeug
- Reagenzglas-Klammer
- UV-Lichtquelle
- Eis-Bad
- Wasser-Bad

Chemikalien:

- **Fluorescein**
CAS-Nr.: 2321-07-5
 Achtung
H319
P305+P351+P338
- **Borsäure**
CAS-Nr.: 10043-35-5
 Gefahr
H360fD
P201, P280, P308+P313

Durchführung 1 : 0,01 g Fluorescein werden zusammen mit 5 g Borsäure in einem Reagenzglas gut vermischt. Das Reagenzglas wird sehr schräg mit der Reagenzglas-Klammer in die Brenner-Flamme gehalten bis eine Schmelze entsteht. Sobald sich Schmelze bildet, dreht man das Reagenzglas so hin und her, dass sich die Schmelze möglichst auf die ganze Innen-Wand verteilt. Insgesamt werden zwei Reagenzgläser in der beschriebenen Weise präpariert.

Durchführung 2: Nun stellt man das Reagenzglas mit der Schmelze je eins in ein auf ca. 60°C temperiertes Wasser-Bad und das andere in ein Eis-Bad. Anschließend bestrahlt man beide Reagenzgläser mit einer UV-Lichtquelle.

Beobachtung: Die beiden Schmelzen leuchten nach. Das Nach-Leuchten der Schmelze, aus dem heißen Wasser-Bad, war sehr kurz und das Nach-Leuchten aus dem Eis-Bad länger.

Deutung: Die Energie, die der Schmelze durch das warme Wasser zugeführt wird, erleichtert den Übergang vom T_1 in den S_0 Zustand. Analog dazu entzieht das Eis-Wasser die Energie und fehlt somit, um den ungünstige parallelen Spin umzukehren.

4 Anwendungsmöglichkeiten

Im Alltag finden wir viele phosphoreszierende Gegenstände. Einige Beispiele sind:

- Phosphoreszierende Schicht auf Röhren in Fernseh-Geräten bzw. -Monitoren

Achtung: dies gilt nicht bei Flach-Bildschirmen!

Nach der Aussendung der Elektronen an der Glüh-Kathode werden die Elektronen zu einem Strahl gebündelt und zur Anode hin beschleunigt. Zur Ausrichtung des Elektronen-Strahl gelangt wird er von vertikalen und horizontalen Platten-Kondensator ausgerichtet. Zuletzt trifft der Elektronen-Strahl auf eine phosphoreszierende Schicht auf dem Schirm. Die Phosphoreszenz wird bei Bildschirmen (Fernseher, Computer-Monitor, Oszilloskop) ausgenutzt, um ein optisches Bild zu erhalten. Zur Herstellung von Leucht-Schirmen mit einer Nachleucht-Dauer im Subsekunden-Bereich verwendet man nach Zinksulfid- und Zinksilikat-Phosphore in unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Anregung erfolgt hier durch Elektronen-Beschuss. Die übliche Nachleucht-Dauer für Elektronenstrahl-Oszilloskope liegt bei einer bis einhundert Millisekunden.

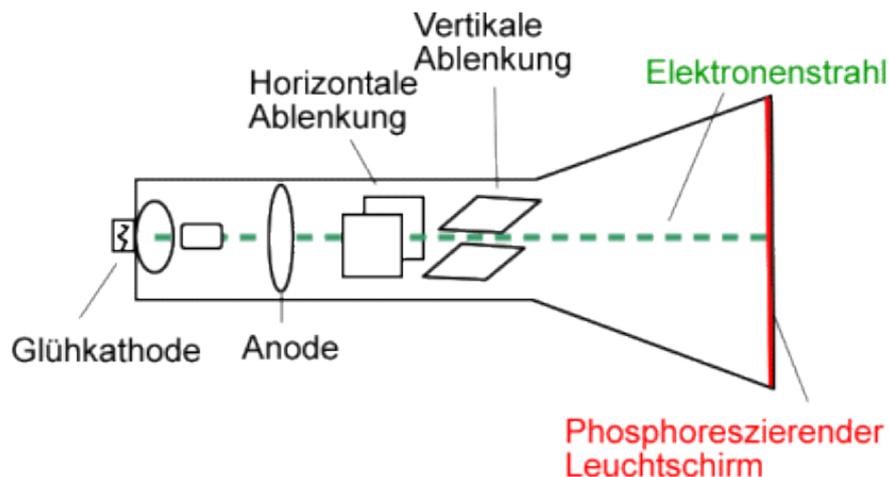


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Braunschen Röhre.

- Wand-Farbe an Luftschutz-Bunkern im 2. Weltkrieg.

Falls es zu Strom-Ausfall kommt leuchtet die Farbe noch über Stunden weiter und man kann sich somit auch ohne Beleuchtung durch Glüh-Birnen in den Bunkern zu-rechtfinden.

- Leucht-Sticker, Puzzle, Leucht-Sterne, **Fluchtweg-Schilder**

Bei Fluchtweg-Schildern macht man sich ebenfalls das Nach-Leuchten zu Nutzen. Auch in Notfällen, wenn die gesamte Elektrik ausgefallen ist, kann man sich an Hand der Fluchtweg-Schilder gezielt aus dem Gebäude entfernen ohne orientierungslos zu werden.

Quellen:

1. Eberhard Breitmaier, Günther Jung, Organische Chemie , 4. überarbeitet Auflage, 2001
2. Peter W. Atkins, Julio de Paula, Physikalische Chemie, 4. überarbeitet Auflage, 2006
3. <http://de.wikipedia.org/wiki/Phosphoreszenz>, 23.05.2009
4. <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/phosphoreszenz.htm>, 23.05.2009
5. <http://chids.online.uni-marburg.de/dachs/expvotr/642/LumiDateien/phospho.htm>, 23.05.2009
6. www.chids.de/dachs/expvotr/529Lumineszenz_Gruber_Scan.pdf; (ggf. copy/paste in den Browser)