

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Protokoll
zum
Lehramtsvortrag

411

Lumineszenz

gehalten von Helmut Meier

1. Einführung

Um Lumineszenz von anderen Leuchterscheinungen abzugrenzen hat, man sich auf folgende Definition geeinigt:

Lumineszenz ist eine durch Energiezufuhr verursachte Emission von Licht. Die Energie wird dabei in Form von potentieller Energie für mindestens 10^{-9} s festgehalten, ehe es, ohne Umweg über die Wärmeschwingung der Atome, zur Aussendung von Licht kommt. In der Regel sollen die Temperaturen nicht über 500°C betragen, da dann bereits einige Substanzen zu Glühen beginnen, was zu Verwechslungen führen könnte.

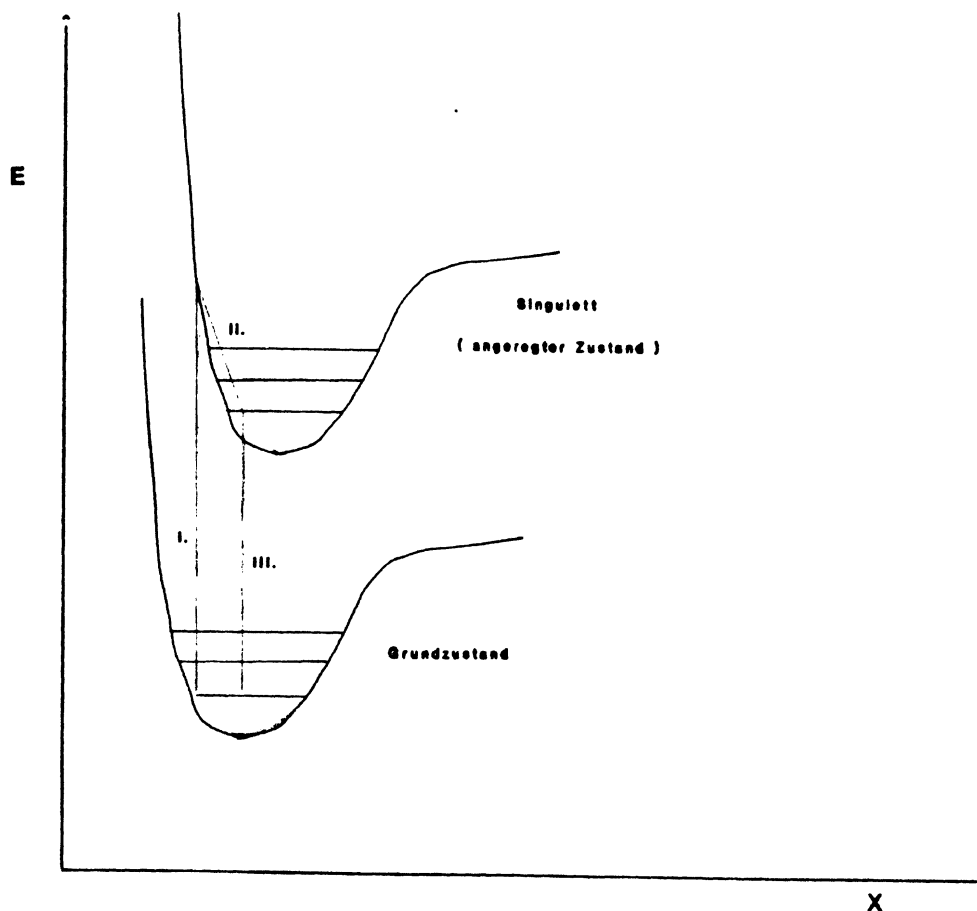
Eine zur Lumineszenz fähige Substanz nennt man Phosphor (gr. Lichtträger; nicht zu verwechseln mit dem Element Phosphor).

2. Modelle zur Deutung der Vorgänge bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz

In diesem Kapitel sollen zunächst die beiden wichtigsten Modelle erst theoretisch erarbeitet werden, um dann, in den folgenden Kapiteln diese anhand einiger Experimente praktisch zu untermauern. Hierzu unterscheiden wir in zwei Fälle nämlich ob Anregung und Desaktivierung des Elektrons innerhalb nur eines Moleküls oder an jeweils verschiedenen Molekülen stattfinden. Betrachten wir zunächst den ersten Fall:

2.1 Lumineszenz im Molekül

Um das Prinzip zu erläutern, ist es hinreichend, den Spezialfall des zweiatomigen Moleküls zu untersuchen. Sein Schwingungsverhalten gleicht dem des harmonischen Oszillators der klassischen Physik. Auf dieser Annahme beruht das im folgenden beschriebene **Franck-Kondon-Modell**.



Auf der Ordinate ist das Energieniveau auf der Abszisse eine willkürliche Strecke x (z.B. Abstand der Atomkerne) aufgetragen. Für den Grund-Zustand (S_0) ergibt sich, aufgrund der gemachten Annahmen, eine Parabel. Der angeregte oder auch Singulett-Zustand (S_1) liegt natürlich auf einem energetisch höherem Niveau.

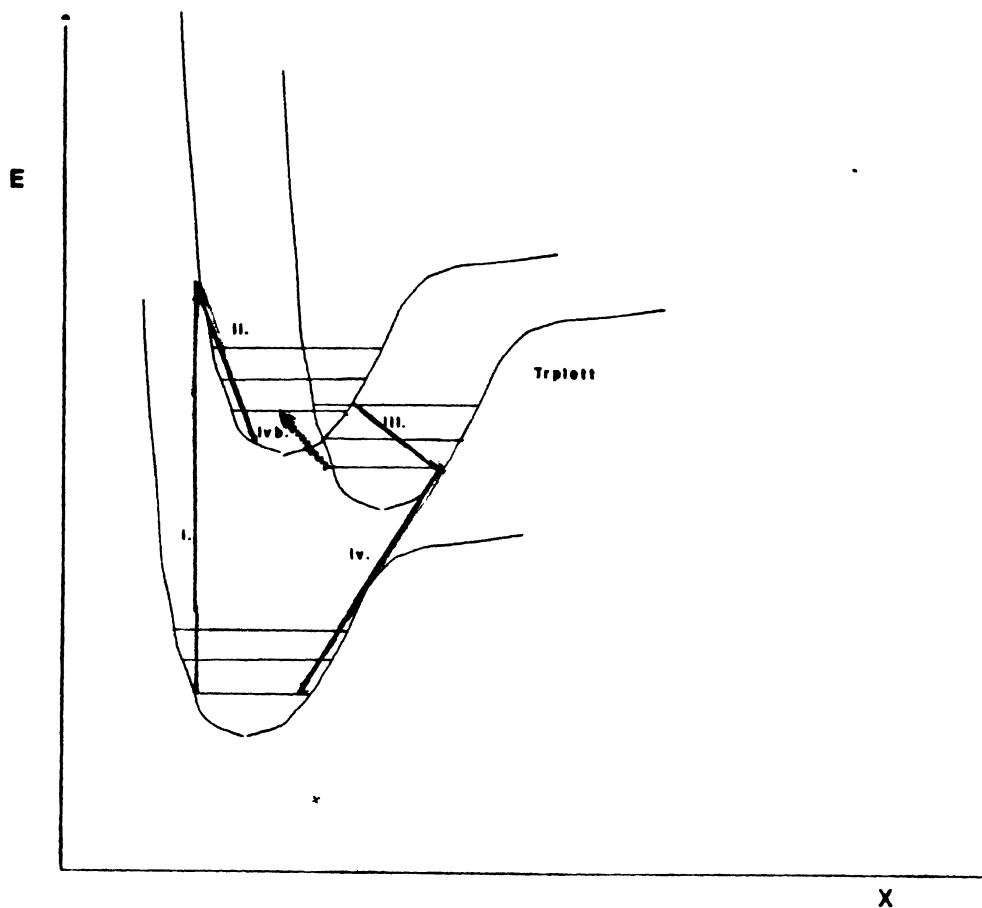
2.2. Fluoreszenz im Molekül

Ein im S_0 -Zustand befindliches Elektron wird durch Absorption von Energie (z.B. UV-Licht) in den S_1 -Zustand angehoben (i.), innerhalb welchem das Elektron sofort (nach ca. 10^{-12} s) dem energetischen Minimum zustrebt (ii.). Diesen Vorgang nennt man Relaxation, die dabei frei werdende Energie ist sehr gering und wird in Form von Schwingungsenergie an die Bindung abgegeben. Nach einer Zeit von mindestens 10^{-9} s kommt es nun unter Emission von Licht zur Desaktivierung des Elektrons (iii.)

2.3. Phosphoreszenz im Molekül

Bei der Phosphoreszenz wird das Elektron ebenfalls in den S_1 -Zustand angehoben (i.). In Konkurrenz jedoch zur eben beschriebenen Fluoreszenz erfolgt ein Übergang in einen weiteren, den Triplett-Zustand (T_1). Dieser liegt energetisch tiefer, als

der S_1 -Zustand und kann von dem Elektron nur unter Spinumkehr erlangt werden (iii.). Die Desaktivierung von T_1 nach S_0 (iv.) ist also nur unter abermaliger Spinumkehr erlaubt, woraus die wesentlich größere Zeitspanne von mindestens 10^{-6} s resultiert. Das bei der Phosphoreszenz emittierte Licht unterscheidet sich von dem der Fluoreszenz nicht nur durch sein späteres Auftreten sondern auch durch seine größere Wellenlänge, da es ja energieärmer ist.



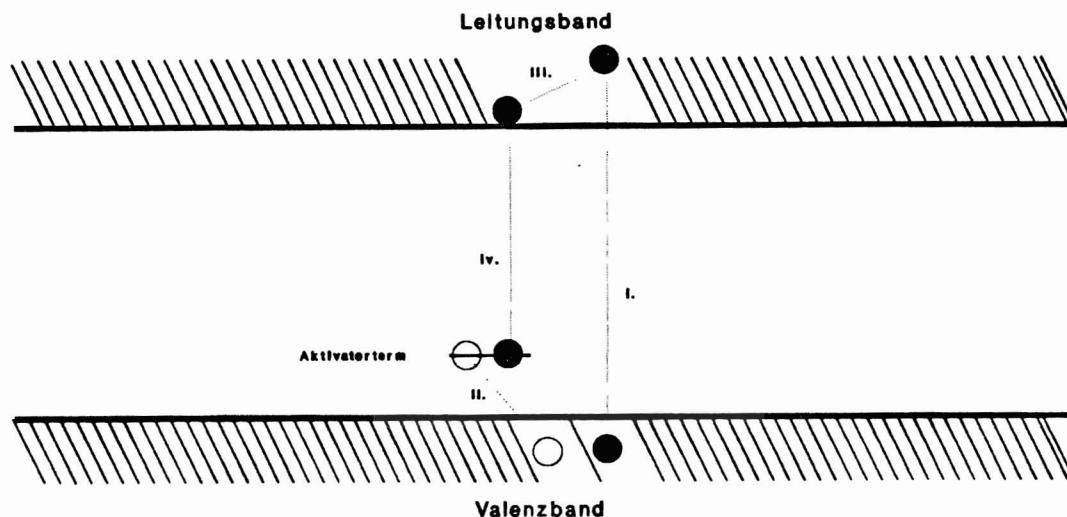
2.4. Verzögerte Fluoreszenz

Ein im T_1 -Zustand befindliches Elektron muß aber nicht zwangsläufig in den S_0 -Zustand fallen, es kann durchaus auch wieder auf das S_0 -Niveau (ivb.) angehoben werden (der $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang ist natürlich wieder mit einer Spinumkehr verbunden) von wo aus es in den Grundzustand zurückfallen kann. Die Wellenlänge des dabei emittierten Lichtes entspricht genau dem der Fluoreszenz. Man nennt diesen Vorgang deshalb **verzögerte Fluoreszenz**.

3. Lumineszenz im Kristall

Bei den meisten anorganischen Substanzen ist die Absorption und die Emission nicht notwendig an ein Molekül gebunden - das Elektron kann demzufolge nach der Anregung delokalisiert werden. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge ist es sinnvoll das Bänder-Modell heranzuziehen:

In einem idealen Kristall fordert das Bänder-Modell zwischen dem mit Elektronen besetzten Valenz-Band und dem freien Leitungs-Band eine "leere" verbotene Zone; ist das Gitter aber, z.B. durch Fremdionen, gestört, sind auch Elektronenzustände innerhalb der verbotenen Zone erlaubt. Diese Terme bezeichnet man als Aktivatorterme, welche mit einem Elektron besetzt sind.



3.1. Fluoreszenz im Kristall

Bei Anregung des Kristall-Phosphors wird ein Elektron aus dem Valenz-Band in das Leitungsband angehoben (i.), wo es sofort an den unteren Rand des Bandes relaxiert (iii.) Das im Valenzband entstandene Loch wird fast gleichzeitig, mit dem im Aktivatorterm

befindlichen Elektron, aufgefüllt (ii.). Da das Elektron im Leitungsband nun frei beweglich ist, kann es unter Emission von Licht in einen beliebig anderen (ebenfalls freien) Aktivatorterm fallen. Anregung und Desaktivierung sind also nicht an ein Molekül gebunden.

3.2. Spontane Fluoreszenz

Nach der Anregung finden nicht alle Elektronen gleich einen freien Aktivatorterm, und vagabundieren noch eine kurze Zeitspanne im Leitungsband ehe es zur Desaktivierung kommt. Dieses Nachleuchten nimmt eine Zwischenstellung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz ein und muß streng von der Verzögerten Fluoreszenz unterschieden werden. (Vgl. ...).

Im folgenden ersten Versuch sollen in einem Kristall eben beschriebene Aktivatorterme durch Einlagerung von Fremdionen im Gitter geschaffen werden.

Versuch 1

Erzeugung von Störstellen im KCl-Gitter

Zubehör

1 Probegläschen gefüllt mit 2 Spatelpitzen KCl

1 Spatelspitze SbCl_3

Man bestrahle reines KCl sowie SbCl_3 mit UV-Licht - es ist nur ganz schwache violette Lumineszenz sichtbar.

Nun gibt man zu dem KCl einige Kristalle SbCl_3 und schüttelt - unter UV-Licht ist eine starke orange Lumineszenz zu beobachten.

Die SbCl_3 -Kristalle haben sich in das KCl -Gitter eingelagert und erzeugen somit Störstellen.

In einem weiteren Versuch werden ebenfalls Phosphore durch einlagerung von Fremdionen dargestellt, nur soll nun auch durch

Einsatz unterschiedlicher Aktivatoren die Wellenlänge des emittierenden Lichtes manipuliert werden.

Versuch 2

Herstellung von Schwefelsulfid-Phosphoren mit verschiedenen Aktivatoren

Zubehör

3 Porzellantiegel

1 Muffelofen

1 Tiegelzange

3 Tondreiecke

3 DreifüÙe

Gemisch aus 2g Schwefel und 6g Calciumcarbonat

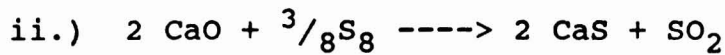
gesättigte Lösungen von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und PbCl_2 sowie $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg 0.1m

In die 3 Tiegel gibt man jeweils zwei gehäufte Spatelspitzen des vorbereiteten Schwefel-Calciumcarbonat-Gemisches und versetzt diese mit je 3-4 Tropfen der Lösungen. Die Tiegel werden nun in den auf 1000°C vorgeheizten Muffelofen mindestens 15 min geglüht. Danach werden sie zum Abkühlen in Tondreiecke, die auf den DreifüÙen liegen, geklemmt. Nach Abkühlen gibt man die erhaltenen Phosphore auf schwarze Pappe und bestrahlt sie mit UV-Licht.

Folgendes Ergebnis ist zu beobachten:

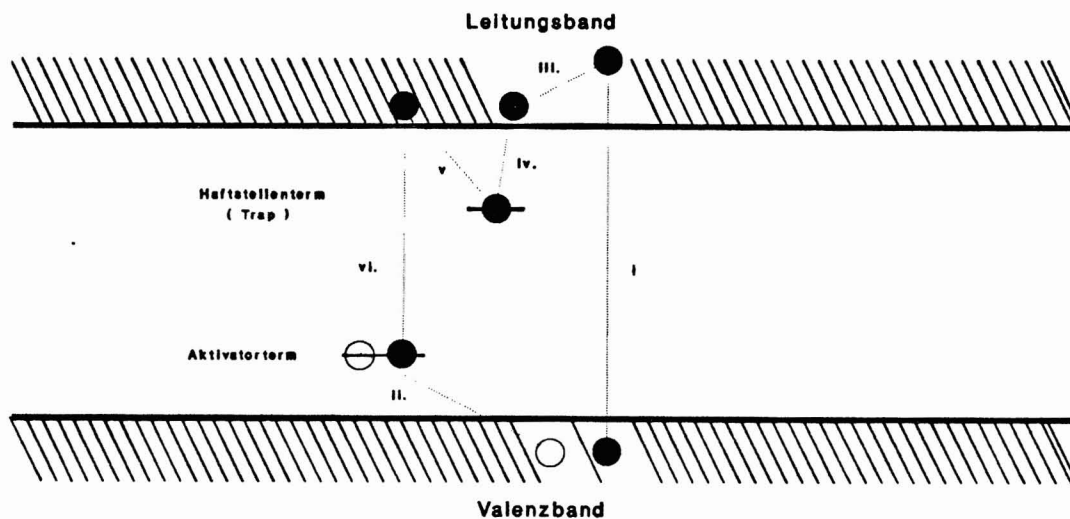
Aktivator	Fluoreszenz
Bi	violett
Cu	schwach violett
Pb	orange

Bei dem Glühprozess laufen folgende Reaktionen ab:



3.3 Phosphoreszenz im Kristall

Um die bei der Phosphoreszenz auftretende Zeitverzögerung zu erläutern, muß man weitere im nichtangeregten Zustand unbesetzte Terme (Haftstellen, Traps) unterhalb des Leitungsbandes annehmen. Diese können im Leitungsband befindliche Elektronen einfangen und festhalten. So gefangene Elektronen werden erst wieder nach Anregung durch thermische oder elektromagnetische Energie an das Leitungsband abgegeben. Es kommt somit bei der Lumineszenz zur Zeitverzögerung, welche bei einigen Phosphoren Stunden betragen kann. Kühlt man einen angeregten Phosphor ab so bleiben die eingefangenen Elektronen sogar unendlich lange in den Traps. Bei Erwärmung ist dann die Lumineszenz (eingefrorene oder Thermolumineszenz) zu beobachten.



Um dieses Phänomen im Experiment zu zeigen, muß zunächst ein dazu geeigneter Phosphor hergestellt werden.

Versuch 3

Darstellung eines Strontiumsulfid-Phosphors

Zubehör

1 Tiegel

1 Muffelofen

Gemisch aus Strontiumoxid und Schwefel

Man gebe 2 Spatelspitzen des Gemisches in den Tiegel und glühe in dem auf ca 700°C vorgheizten Muffelofen mind. 5 min..

Der so erhaltene Phosphor zeigt nach Bestrahlung mit UV-Licht eine lang anhaltende gelb-grüne Phosphoreszenz.

Versuch 4

Eingefrorene Lumineszenz

Zubehör

1 Porzellanschale

1 Keramikfasernetz

1 Muffelofen

1 UV-Lichtquelle

Strontiumsulfid (Darstellung siehe Versuch 3)

Raumverdunkelung

Man lege die bis zur Rotglut erhitzte Porzellanschale mit der Öffnung nach unten auf das Keramikfasernetz und warte, bis das Glühen in der Dunkelheit nicht mehr sichtbar ist. Dann schüttet man das Strontiumsulfid auf die noch heiße Schale.

In der Dunkelheit ist im Moment des Auftreffens des Phosphors auf der Schale ein Aufleuchten zu beobachten. Durch thermische Anregung der in den Traps verbliebenen Elektronen gelangen diese in das Leitungsband, von wo aus sie unter Aussendung von Licht in das Valenzband fallen

Bei beiden Modellen bestätigt sich das von Stokes empirisch gefundene Gesetz, daß das anregende Licht stets kürzerwellig als das emittierende Licht sei muß ($E_1 > E_2$)

4. Abklingzeiten und Lumineszenzmechanismen

Bei der Lumineszenz im Molekül ist die Intensität (I) des Nachleuchtens proportional zur Anzahl (bzw. Konzentration) der angeregten Moleküle (n).

$$I = \eta \quad ; \quad I = c \cdot n = \frac{dn}{dt} \cdot (-k)$$

Die leuchtende Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand ist also eine Reaktion erster Ordnung. Entsprechend gehorcht die Abnahme der Leuchtintensität dem exponentiellen Gesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{mit } \lambda = c/k$$

Der Lumineszenzmechanismus im Kristall dagegen ist nicht nur Abhängig von den angeregten Elektronen sondern auch von der Konzentration der freien Aktivatorterme (p). Mit der Annahme, daß es ebenso viele freie Aktivatorterme wie angeregte Elektronen gibt, folgt:

$$I = -k \cdot \frac{dn}{dt} \cdot (-k) = c \cdot n \cdot p = c \cdot n^2$$

Es handelt sich somit um eine Reaktion 2. Ordnung der folgendes Gesetz zu Grunde liegt:

$$I = \frac{I_0}{(1+t/\mu)^2} \quad \text{mit} \quad \mu = k/c \cdot I_0$$

Mit bloßem Auge sind diese beschriebenen Unterschiede im Experiment nicht auszumachen, da die Reaktionszeiten viel zu kurz sind. Es ist aber immerhin möglich, mit Hilfe eines Phosphoroskopes das Nachleuchten als solches zu beobachten. Die Nachleuchtzeiten können dabei bis zu 10^{-6} s kurz sein.

Versuch 5

Vereinfachtes Phosphoreskop

Zubehör

- 1 Optische Bank
 - 1 UV-Lichtquelle (abgeschirmt)
 - 1 Lochblende
 - 1 Sammellinse (Brennweite ca. 20 cm)
 - 1 Elektromotor (mind. 3000 U/min)
 - 1 passendes regelbares Netzgerät
 - 1 auf die Motorachse aufsteckbarer Rotor (Ø mind. 20 cm)
- Auf den Rotor sollen Proben folgender 3 Substanzen aufgeklebt sein:

1. Uranylacetat
2. Uranylnitrat
3. Strontiumsulfid

Die Substanzen lassen sich sehr leicht handhaben, wenn man sie mit durchsichtiger, selbstklebender Folie umschließt.

Um Unwuchten zu vermeiden, wird auf dem gegenüberliegenden Rotorblatt ein Gegengewicht aufgeklebt (z.B. schwarze Pappe). Der Rotor selbst darf nicht fluoreszieren und wird am besten schwarz gefärbt.

Auf eine optische Bank montiere man der Reihe nach die UV-Lichtquelle, die Lochblende und die Sammellinse. Der Elektromotor wird so angebracht, daß die Umlaufbahn der auf dem Rotorblatt befindlichen Substanzen im Brennpunkt der Linse liegt.

Es ist darauf zu achten, daß der Raum sehr sorgfältig verdunkelt ist und daß eventuelles Streulicht nicht auf lumineszierende Gegenstände (z.B. Papier) fällt.

Zunächst zeige man, daß es ohne Hilfsmittel nicht möglich ist, eine Phosphoreszenz von Uranylsalzen zu beobachten. Die Nachleuchtzeiten sind viel zu kurz.

Man setze nun den Elektromotor in Gang und bestrahle (durch entsprechende Höhenverstellung der Linse) den Strontiumsulfid-

Phosphor. Da das Nachleuchten während einer Umdrehung nicht abbricht, ist ein geschlossener leuchtender Kreis zu sehen. Bestrahlt man nun das Uranylacetat, so ist nur noch ein Schweif in Umlaufrichtung zu sehen. Seine Länge ist proportional zur Nachleuchtzeit. Entsprechend kürzer ist dann der Schweif beim Bestrahlen des Uranylnitrates.

Ich möchte noch einmal darauf hinweisen, daß während der Durchführung absolute Dunkelheit herrschen muß, da sonst die Phosphoreszenz u.U. nur aus unmittelbarer Nähe zu beobachten ist.

5. Andere Lumineszenzformen

Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung einzelner Lumineszenzarten erfolgt nach der Art der Energie, mit welcher die Phosphore angeregt werden. Während wir bislang als anregende Energie nur elektromagnetische Wellen in betracht gezogen haben, wollen wir uns nun auch mit anderen Energiequellen beschäftigen.

5.1 Chemolumineszenz

Durch die bei chemischen Reaktionen frei werdenden Energien können Phosphore zur Lumineszenz angeregt werden. Meist, wie auch in den folgenden zwei Versuchen, ist dies bei Oxidationsreaktionen der Fall.

Versuch 6

Mitscherlich-Probe

Zubehör

- 1 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff
- 1 Steigrohr
- 1 Keramikfasernetz
- 1 Dreifuß

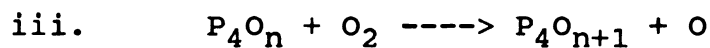
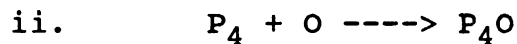
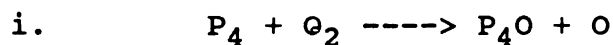
1 Bunsenbrenner

Stativ-Material

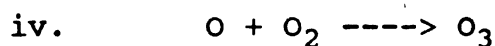
1 erbsengroßes Stück weißer Phosphor

Man gebe das Stück Phosphor in den Kolben und fülle ihn mit 2 cm Wasser auf. Bevor man den Kolben mit dem Steigrohr versieht, sichert man ihn an einem Stativ. Nach anfangs langsamen Erwärmen erhitzt man weiter bis zum Sieden. In der Dunkelheit ist im Steigrohr ein fahler grün-gelb leuchtender Ring sichtbar, der langsam in die Höhe steigt. Entfernt man die Brennerflamme unter dem Kolben sinkt der Ring wieder.

Der leicht flüchtige weiße Phosphor steigt zusammen mit dem Wasserdampf nach oben und reagiert mit dem in der Luft befindlichen Sauerstoff. Es handelt sich hierbei um eine verzweigte Kettenreaktion:

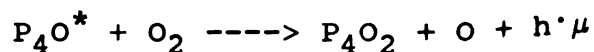


$$n = 1, 2, \dots, 9$$



Reaktion i. ist also die Initialreaktion, ii. und iii. sind als Verzweigung bzw als Fortsetzung der Ketten zu sehen. Der Abbruch findet mit der Bildung von Ozon statt. Reaktionsprodukte sind zum größten Teil P_4O_{10} und P_4O_6 .

Über den Leuchtvorgang als solches herrscht noch keine Gewißheit, man nimmt aber an, daß er wie folgt beschrieben werden kann:



Versuch 7

Darstellung von Singulett-Sauerstoff

Zubehör

- 1 250 ml Rundkolben
- 1 100 ml Tropftrichter mit Druckausgleich
- 1 Glaswinkelrohr mit Schliff
- 2 Gaswaschflaschen

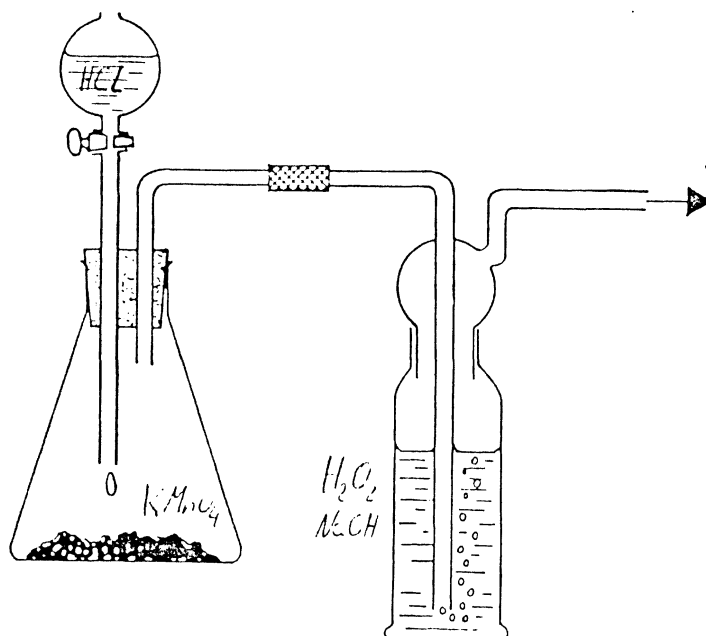
Stativmaterial

- 1 Magnetrührer
- 1 Rührfisch

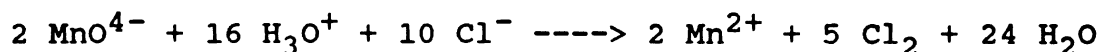
10 g $KMnO_4$
conc. HCl

Mischung aus 20 ml H_2O_2 (30%) und 100 ml 2m NaOH

In eine Waschflasche gebe man das vorbereitete Gemisch aus H_2O_2 und NaOH. Mit Hilfe der in Abb. gegebenen Apparatur leite man Chlorgas durch die Lösung. Im Dunkeln ist deutlich eine rot-orange Lumineszenz zu beobachten. Überschüssiges Chlor wird von der in der zweiten Waschflasche befindlichen Na_2CO_3 -Lösung absorbiert.



Darstellung von Chlor:



Darstellung von Singulett-Sauerstoff:

- i.) $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- ii.) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
- iii.) $\text{HO}_2^- + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{ClOO}^- + \text{OH}^-$
- iv.) $\text{ClOO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$

Der auf diese Weise entstandene Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ desaktiviert unter Auffüllung des P^*_{2p} -Orbitals zunächst zum energetisch günstigeren Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$, der eine relativ lange Lebensdauer von 10^{-4} s hat (gegenüber dem $^1\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ 10^{-9} s).

Erst bei der Rückkehr in den Grundzustand (Triplet $^3\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$) kommt es zu der sichtbaren Lumineszenz.

5.2. Tribolumineszenz

8. Versuch

Zubehör

- 1 Glasflasche mit Schliff
- einige Kristalle Uranylacetat

Die Kristalle werden zwischen den Stopfen und die Flasche gebracht. Bei zügigem Runterdrücken des Stopfens in die Flasche, ist in der Dunkelheit ein Aufblitzen zu beobachten.

Durch den Druck, der auf die Kristalle ausgeübt wird, werden diese zerbrochen. Die dabei durch elektrische Entladung frei werdenden Energien regen die direkt umgebenen Moleküle (z.B. Sauerstoff oder Stickstoff) zum Leuchten an. Es handelt sich also im Prinzip bei der Lumineszenz um eine Sekundärererscheinung.

5.3. Radiolumineszenz und Elektrolumineszenz

Ist eine ständig andauernde Lumineszenz erwünscht, so besteht die Möglichkeit, dem Phosphor geringe Mengen einer radioaktiven Substanz beizugeben. Auf diese Weise wird der Phosphor permanent der anregenden Strahlung ausgesetzt und leuchtet immerzu. Dieses Phänomen nennt man **Radiolumineszenz** (Anwendung bei Leuchtzifferblättern, Meßinstrumenten, etc.).

Die **Elektrolumineszenz** spielt in der Halbleitertechnik und für den Einsatz von Leuchtdioden eine nicht wegzudenkende Rolle. Hier wird die Energie zur Anregung der Elektronen aus elektromagnetischen Feldern gezogen.

Aufgrund des erheblichen technischen Aufwandes, der die Durchführung eines anschaulichen Experimentes zur Radio bzw Elektrolumineszenz nach sich ziehen würde, ist es leider nicht möglich, unter den einer Schule gegebenen Möglichkeiten einen solchen Versuch durchzuführen.