

Pokusy s tzv. fosforescencí: Setrvalá luminiscence jako termoluminiscence při ambientní teplotě

JAN VALENTA

katedra chemické fyziky & optiky, Matematicko-fyzikální fakulta UK v Praze

Světlem vybuzená luminiscence s velmi pomalým dohasínáním (již můžeme běžně pozorovat na cifernících, bezpečnostních ukazatelích, hračkách či nočních světélkách) se často označuje jako *fosforescence*. Ve skutečnosti se jedná o „setrvalou“ luminiscenci s dobou života v řádu sekund, minut i více, zatímco fosforescence správně označuje pomalé vyhasínání luminiscence vybuzených organických látek s dobou života „pouze“ v řádu μs či ms . Moderní setrvalé-luminiskující materiály jsou založeny na komplexních anorganických materiálech dopovaných prvky vzácných zemin jako Eu nebo Nd. Excitované elektrony se zde zachycují v pastech, ze kterých se pak zvolna uvolňují díky tepelným kmitům a dlouhodobě dodávají energii ke vzniku luminiscence. Jedná se *de facto* o *termoluminiscenci za pokojové* (ambientní) teploty. V tomto příspěvku ukazují, jak lze demonstrovat podstatu tohoto jevu a jak jej využít k zajímavým pokusům.

Úvod

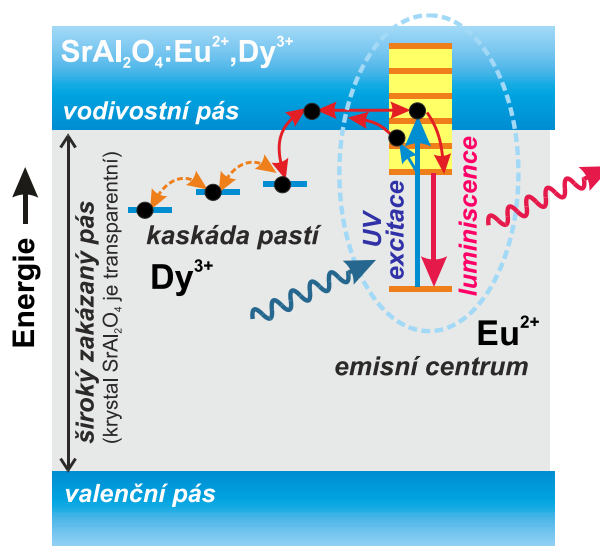
Známý efekt tzv. *fosforescence* – pomalu vyhasínající emise (většinou nazelenalého světla) ze speciálního materiálu po jeho předchozím „nabití“ modrým či ultrafialovým světlem - můžeme běžně pozorovat na cifernících hodin, bezpečnostních ukazatelích, hračkách či nočních světélkách. Ve skutečnosti tento jev není fosforescencí (tou označujeme pomalé vyhasínání luminiscence vybuzených organických látek skrze „zakázaný“ přechod (triplet-singlet) – doba života je zde v řádu μs až s) ale **setrvalou (persistentní) luminiscenci** s dobou života v řádu sekund, minut i hodin. Podstatou tohoto „světélkování“ je **termoluminiscence za pokojové (ambientní) teploty**, jak si ukážeme níže.

Stojí za to věnovat jeden odstavec historické poznámce. Setrvalá luminiscence byla pravděpodobně první podrobně zkoumanou luminiscencí. Roku 1603 jeden prostý švec Vincenzo Cascariolo u italského města Bologna nasbíral na hoře Monte Paderno kousky baritu (síran barnatý BaSO_4), který pak žíhal (není známo, co ho vedlo k těmto pokusům). Výsledkem byl materiál nazvaný „Boloňský kámen“ (dnes víme, že to byl sirník barnatý s příměsí mědi $\text{BaS}:\text{Cu}$), který po nabuzení slunečním světlem vydával zpět oranžové „sluneční“ světlo [1]. Tento efekt obrovsky zaujal tehdejší alchymisty (Vincenzo na tom určitě něco vydělal) a tak se nám o tom zachovaly zprávy. Později se o systematické zkoumání luminoforů zasloužil zejména Philipp Lenard (*1862 Bratislava – +1947 Messelhausen; nositel Nobelovy ceny za fyziku 1905), který objevil výborný persistentní luminofor $\text{ZnS}:\text{Cu}$, po dlouhá desetiletí nejvíce prakticky využívaný materiál. Dnešní materiály ovšem využívají příměsí prvků vzácných zemin a dokáží viditelně svítit po mnoho hodin. Zřejmě nejrozšířenější je nyní materiál vyvinutý v japonské firmě Nemoto roku 1993 a prodáváný pod značkou

*LumiNova*⁴. Jde chemicky o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ (hlinitan strontnatý s příměsí europia a dysprosia) [2]. Pátrání po nových, ještě lepších, materiálech pokračuje – vždyť možnost zadržovat a konzervovat energie (či suroviny) „přitékající“ nerovnoměrně, tak aby byly k dispozici v okamžiku potřeby, významně usnadňuje život lidstva. Bylo by krásné nychtat ve dne tolik světla, aby nám to stačilo ke svícení po celou noc.

Jak setrvalý luminofor funguje?

Setrvalý luminofor (SL) si můžeme zjednodušeně znázornit schématem uvedeným na obr. 1. Nosný materiál je pevná látka (směsný polykrystal) propustná pro viditelné světlo (v některých případech může absorbovat fialové nebo i modré paprsky). Absorbované fotony (někdy pohlcené skrze příměsová centra a s pomocí tepelných kmitů vyskočivší na vyšší energetické hladiny) vybudí elektrony do vodivostního pásu krystalu, takže se mohou pohybovat, až narazí buď na luminiscenční centrum (např. atom europia) a vysvítí se (většinou jako zelené světlo) nebo se zachytí v husté síti pastí (různě hluboké energetické jamky). Pasti jsou tak mělké a husté, že elektrony mohou mezi nimi přeskakovat pomocí energie tepelných kmitů krystalové mřížky, až nakonec skončí v luminiscenční centru a vysvítí se.



Obr. 1. Zjednodušené energetické schéma luminoforu $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ (LumiNovaTM).

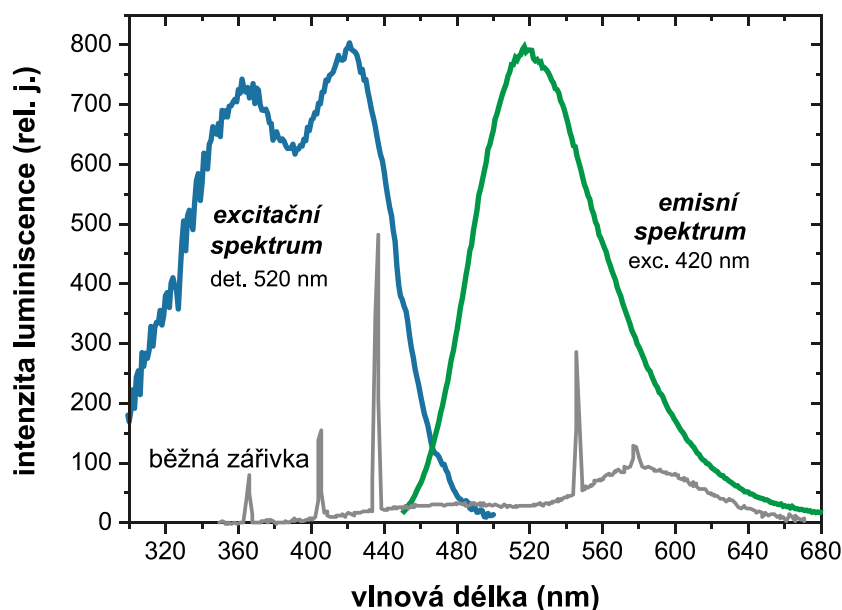
Vlastnosti nejobvyklejšího setrvalého luminoforu

Jak bylo uvedeno výše, většina setrvalé světélkujících předmětů v současnosti obsahuje látku LumiNova. Na obr. 2 uvádíme její spektrální charakteristiky naměřené v naší laboratoři. Maximum emise je v zelené oblasti kolem 520 nm a excitace je účinná od fialové oblasti na vlnových délkách kratších než 480 nm. V excitačním

⁴ Pokud je autorovi známo, nelze setrvalý luminofor LumiNova získat přímo od výrobce v maloobchodním množství, ani snadno zjistit předem, které výrobky obsahují tento typ luminoforu.

spektru jsou dvě maxima kolem 365 nm a 410 nm, což ukazuje, že zejména zářivky jsou vhodné k excitaci těchto luminoforů díky UV a fialovým čarům ve výboji rtuť. Dále si povšimněme, že zelené, žluté až červené světlo (ovšem i infračervené záření atd.) nevyvolává luminiscenci v tomto materiálu a může být použito jako „neaktinické světlo“ při našich pokusech. My jsme využili červenou žárovku, jaké se dříve používaly při zvětšování klasických černobílých fotografií v temné komoře.

Poznamenejme, že změření emisního spektra by neměl být problém i při použití malých spektrometrů (jako Vernier nebo Avantes a Ocean Optics).



Obr. 2. Excitační a emisní spektrum luminiscenční vrstvy obsahující luminofor LumiNova. Spodní spektrum ukazuje emisi typické zářivky, jejíž UV a fialová čára (pocházející z výboje v plynu rtuť) spadá dobře do maxim excitačních pásů – na rozdíl od lumidek, jejichž krátkovlnný pás je až kolem 470 nm [3].

Pokusy dokazující teplotně závislý mechanismus setrvalé luminiscence

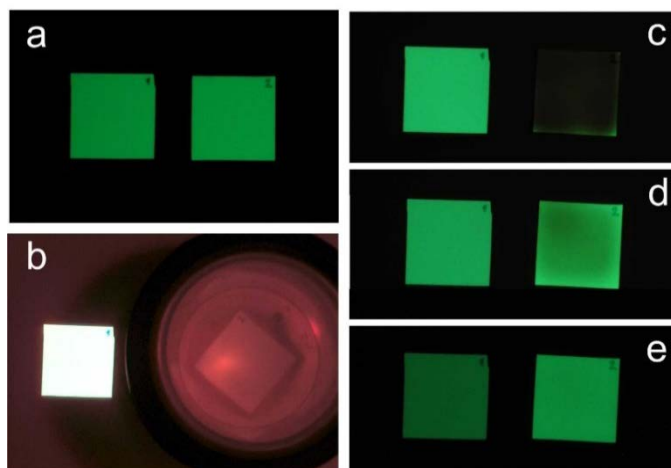
Velmi přesvědčivý experiment lze provést se dvěma stejnými vzorky SL a malou dewarkou naplněnou kapalným dusíkem – viz obr. 3. Postup pokusu je tento:

- Nabudíme stejně oba vzorky (např. pod běžnou zářivkou),
- pak vložíme jeden z nich do dewarky s dusíkem na několik minut (alespoň 5 min) a pozorujeme, že luminiscence zmizí (excitační energie „zamrzne“ – emise není možná),
- po vyndání vzorku se jeho teplota postupně zvedá na pokojovou a emise se vrací,
- po jisté době se emise obou vzorků vyrovnají a
- nakonec emise dříve ochlazeného vzorku překoná tu ze srovnávacího vzorku, který ztrácel excitační energii i v době, kdy byl druhý vzorek zamrzlý.

Podobný pokus lze provést pomocí běžné chladničky a efekt bude dobře viditelný při době „zamrznutí“ 10 min a více (pokud bude v chladničce 7 °C či méně a v místnosti kolem 22 °C a více).

Pokusy s kinetikou vyhasínání a nasycení excitace

Doba vyhasínání setrvalé luminiscence byla charakterizována nejprve naší speciální spektroskopickou aparaturou s excitací diodovým laserem 405 nm. Vzorek stejného typu jako v předchozím odstavci (vrstva 3×3 cm) byl osvětlen fialovým laserem 405 nm po dobu 50 s a luminiscence byla měřena v postupně zvětšovaných intervalech po celkovou dobu asi 5,5 h.



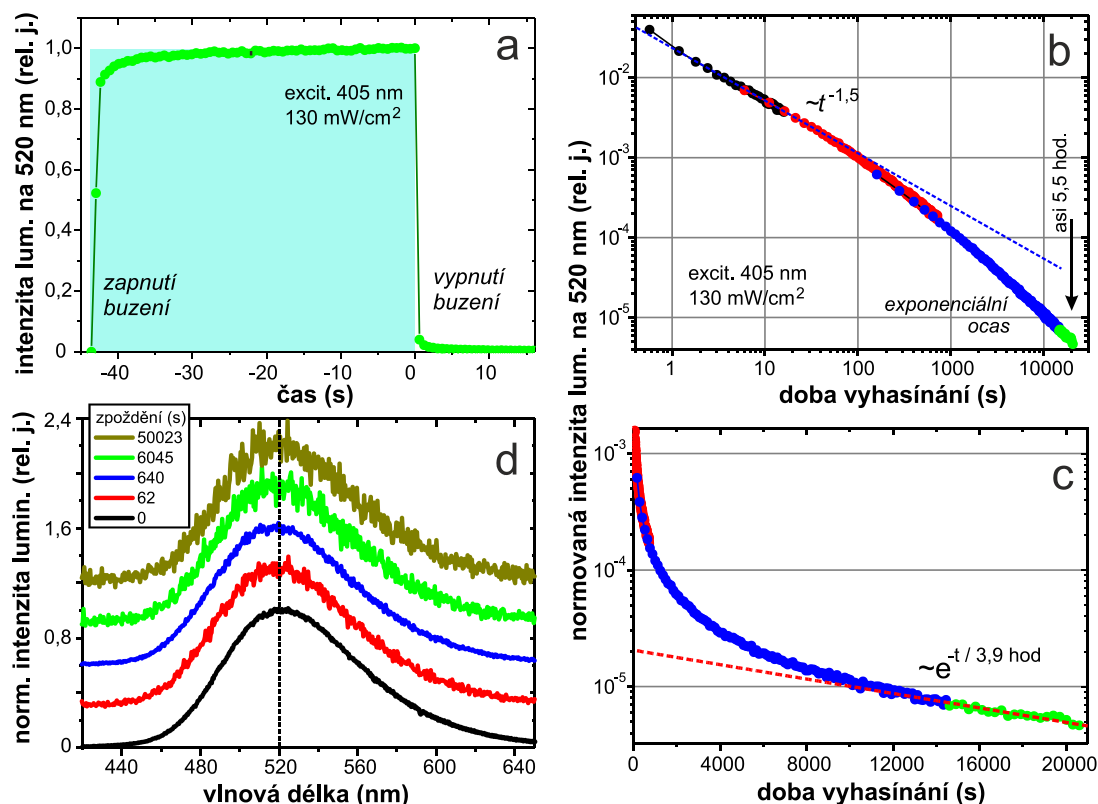
Obr. 3. Pokus ukazující tepelnou aktivaci setrvalé luminiscence s dvěma vzorky luminiscenčních vrstev (3×3 cm). Obrázky (a) až (e) odpovídají výše uvedenému popisu experimentu. Na snímku (b) vidíme červené neaktinické osvětlení (levý srovnávací vzorek je zde přexponován, aby bylo vidět do dewarky se zamrzlým, a tedy nesvítícím, vzorkem).

Na obr. 4a vidíme průběh luminiscence během zapnutí a vypnutí excitace. Nejprve luminiscence rychle vyskočí nahoru a pak ještě pomalu roste. Při našem experimentu nebylo zřejmě dosaženo úplného nasycení luminiscence (výrobce uvádí dobu nasycení asi 20 min při osvětlení 1000 lx Xe-lampou, což je poměrně silné osvětlení s výraznou UV a modrou složkou). Po vypnutí zase intenzita rychle spadne, jelikož dochází k vyhasínání normální luminiscence přímo vyexcitovaných center Eu. Zbývá intenzita tvoří jen několik procent z výchozí hodnoty a dohasíná pomalu. Průběh vyhasínání je poměrně komplikovaný – zpočátku je popsán mocninovou funkcí $t^{-1,5}$ (obr. 4b), což svědčí o širokém rozložení relaxačních časů (různě hluboká centra). V pozdějších časech se vyhasínání přibližuje exponenciální závislosti s charakteristickou dobou téměř 4 hodiny (obr. 4c)! Důležité je, že tvar spektra se po celou dobu pozorování prakticky nezměnil (obr. 4d), což znamená, že skutečně existuje pouze jeden typ emisního centra.

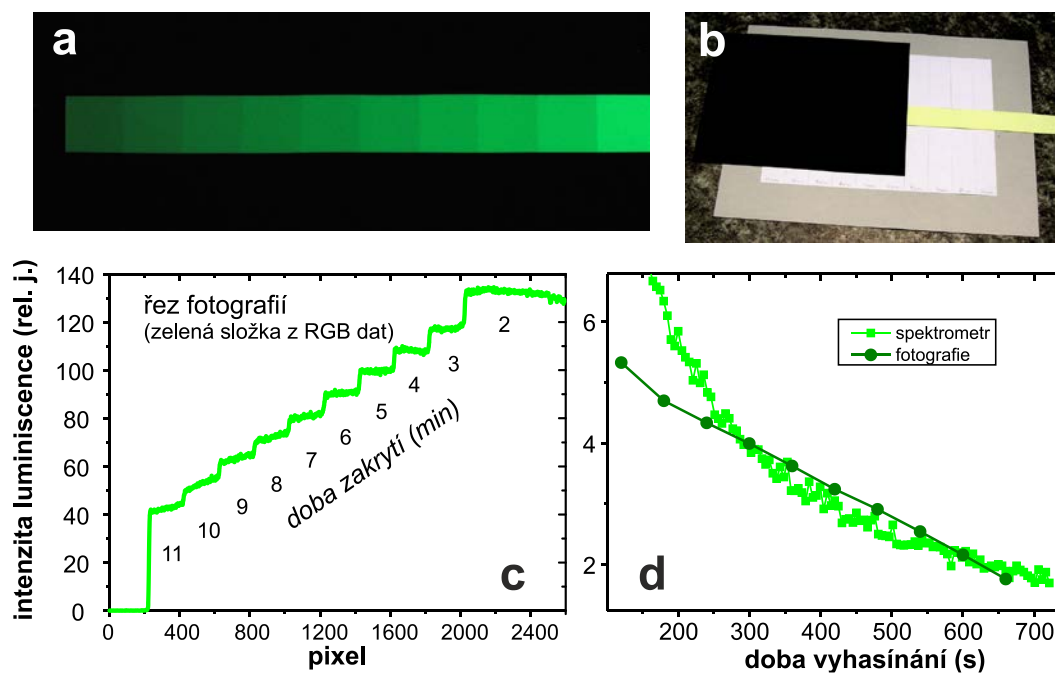
Jelikož popsané měření není snadno dostupné, pokusili jsme se navrhnout jednoduchou alternativu, kterou mohou snadno aplikovat studenti. Použili jsme samolepící luminiscenční pásek (prodáváný jako bezpečnostní označení), který byl při excitování postupně zakrýván po jedné minutě černým papírem (jako se kdysi dělali zkoušky expozice při zvětšování fotografií). Pak se nechal 2 min potmě (aby odeznělo počáteční rychlé vyhasínání) načež byl vyfocen digitálním fotoaparátem (obr. 5a).

Ze snímku pak byla vzata vrstva zelené barvy a vytažen horizontální profil intenzity (obr. 5c). Na obr. 5d je pak porovnáno vyhasínání změřené oběma metodami, které přibližně souhlasí. Autor se domnívá, že rozdíl průběhu vyhasínání je způsoben různým zdrojem a intenzitou nasvícení (laser 405 nm $0,13 \text{ W/cm}^2$ po dobu 50 s vs. zářivka $\sim 0,1 \text{ mW/cm}^2$ po 5 min) a tím, že materiál nebyl excitací dostatečně nasycen - zřejmě různě hluboké pasti potřebují různou dobu ke svému zaplnění.

Nakonec bychom mohli zakrývací metodou studovat i časový průběh nasycení excitace při různém typu osvětlení. Můžete vyzkoušet.



Obr. 4. Charakteristiky vyhasínání luminoforu LumiNova: (a) průběh zelené emise při zapnutí a vypnutí excitace laserem 405 nm, (b-c) různé znázornění vyhasínání v log-log a log-lin škále, (d) stabilita tvaru luminiscenčního spektra. Details jsou uvedeny v textu.



Obr. 5. Kvantitativní vyhodnocení vyhasínání luminiscence pomocí digitální fotografie: (a) fotografie postupně zakrývaného luminiscenčního pásku, (b) uspořádání experimentu, (c) horizontální řez zelenou složkou fotografie, (d) výsledný časový průběh (tmavě zelené body) porovnaný se sofistikovaným měřením z obr. 4.

Zviditelnění neviditelného infračerveného záření

Další zajímavou aplikací setrvale luminiskujících materiálů je zobrazení infračerveného záření. Princip je prostý: nabudíme luminofor a necháme jej částečně vysvítit, a pak na něj soustředíme infračervené záření, které způsobí zahřátí a tím zrychlené uvolňování „zamrzlé“ energie, to znamená zesílení zelené emise (to vše provádíme, pochopitelně, potmě nebo za slabého neaktinického světla). Na obr. 6 je ukázána stopa infračerveného laseru 980 nm.



Obr. 6. Fotografie stopy infračerveného laseru (980 nm) na setrvale luminiskujícím papíře.

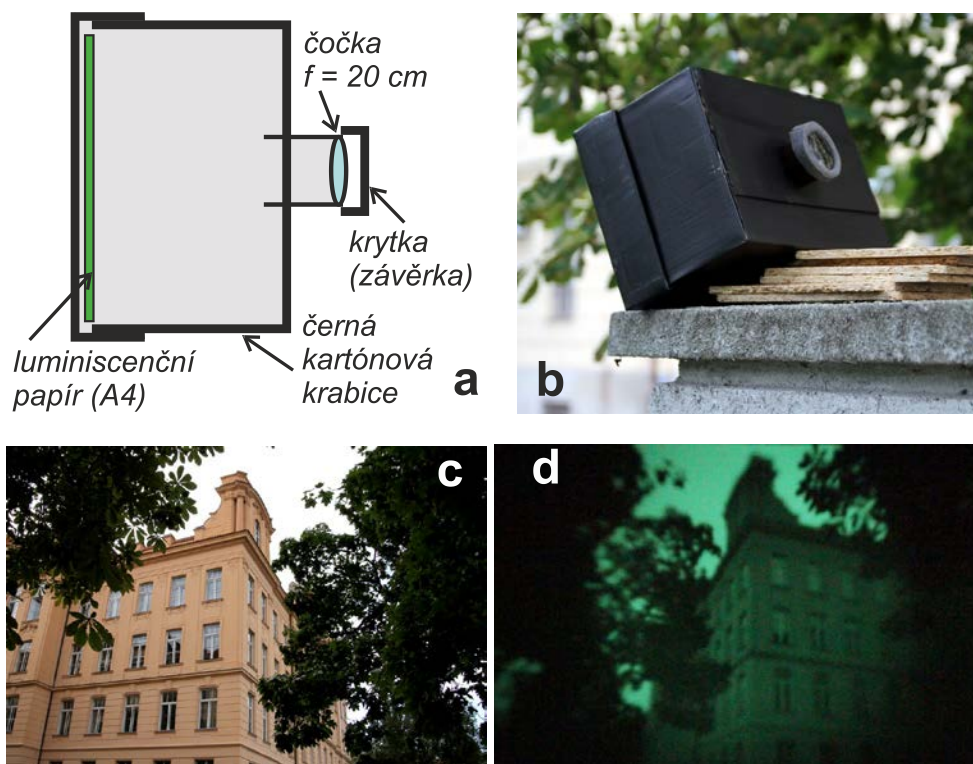
Zajímavé je, že tento efekt byl známý už v druhé polovině 19. století. Krásně je popsán v článku J.A. Theurera z roku 1888 pod názvem *fosforografie* [4]. Myšlenka pochází od *Edmunda Becquerela* z roku 1867, který ji použil k rozšíření spektroskopie do infračervené oblasti.

Stojí za to citovat nádherný Theurerův překlad popisu fosforografie od Becquerela: „*Paprsky méně lomivé, působící jako teplo, hledí uvést látku fosforeskující v původní její stav, způsobující, by vyslala totéž množství světla v době kratší, než by byla vyzářila v prostoru temné. Méně lomivé paprsky nejsou tedy vlastně příčinou světélkování, ale mohou dočasně působiti na látky světélkující, před tím dennímu světlu exponované; po jisté době pak již účinku žádného nejeví. Shasnutí, jehož jsou příčinou, není tedy podmíněno ničím jiným, než urychlenou emisí světla proti stavu tomu, který by byl nastal za obyčejných poměrů po ozáření desky paprsky lomivějšími.*“

Fotografie zaznamenaná na setrvalý luminoфор

Výše popsaná fosforografie nás inspirovala k pokusu zaznamenat na luminiscenční papír fotografii. K tomuto účelu byl zkonstruován aparát skládající se z černě natřené kartónové krabice opatřené jednoočkovým objektivem (ploskovypuklá spojka s ohniskovou vzdáleností asi 20 cm a průměrem 5 cm osazená do plastové trubky). Na zadní otevírací stěnu komory byl připevněn „fosforeskující“ papír velikosti A4. Expozice byla řízena krytkou umístěnou na objektiv. Obr. 7 ukazuje schéma aparátu a jeho umístění při expozici zkušebního snímku budovy děkanátu MFF UK. Výsledek pěti-minutové expozice a stejná scéna zachycená digitálním fotoaparátem jsou na obr. 7 c,d. Obraz je pochopitelně stranově obrácený jako v zrcadle. Vzhledem k citlivosti luminoforu jen k UV a modré složce světla, vychází zeleň listová černě a obloha velmi světle (je to obdobné jako u nesenzibilovaného černobílého filmu). S použitím filtru propouštějícího jen UV světlo by bylo možné získat UV fotografie.

Tento nový typ fotografie si autor dovoluje pojmenovat *charlotypie* na počest císaře Karla IV. jehož jméno nese jak místo, tak univerzita, kde tato fotografie vznikla (nebudeme tak sebestřední jako Daguerre nebo Fox Talbot, kteří měli fotografické techniky pojmenované po sobě). Konceptuálním umělcům pak navrhuji, aby tuto techniku použili jako vyjádření pomíjivosti paměti. Představuji si červeně nasvícenou galerii, kde pomalu vyhasínají obrázky nasvícené před otevřením galerie (případně občas „přepsané“ projekcí nových fotografií).



Obr. 7. Charlotypie: (a) Schéma kamery, (b) kamera při expozici, (c) exponovaná scéna, (d) výsledek 5 min expozice.

Typy kde hledat vhodné pomůcky

Předměty obsahující setrvalé luminofory jsou sice poměrně běžné, ale pro řadu pokusů potřebujeme především ploché stejnoměrné plochy. Existuje sprej s „fosforescenční“ barvou (obr. 8), kterou lze nastříkat na rovnou bílou plochu (doporučují třeba desky z lehčeného PVC (Hornbach)), ale počítejte s tím, že je třeba nástřík provést několikrát, jelikož barva příliš nekryje – takže výroba luminiscenčního stínítka tímto způsobem vyjde docela draho. Nakonec se jako zajímavá varianta ukázala sada „Světlohraní“ od firmy Albi, která obsahuje velké luminiscenční papíry a také „tužku“ s fialovou diodou a laserem [5]. Papíry lze koupit i zvlášť.



Obr. 8. Některé setrvale luminiskující pomůcky: (a) Sprej lze aplikovat na bílé desky z PVC (snadno dělitelné nožem) a případně překrýt bezbarvým lakem, (b) sada Světlohraní od Albi.

Shrnutí a závěr

Setrvalá luminiscence představuje velmi zajímavý jev, na kterém lze demonstrovat, jak se naše poznání vyvíjelo klikatými cestičkami a přitom se tvořilo zavádějící názvosloví, které, bohužel, přetrvává dodnes. Také přibývá otrockých či zcela chybných překladů anglických pojmů: V angličtině se často (bohužel) označují luminofory jako „phosphors“, což se pak přeloží slovem „fosfory“ a nepoučená veřejnost může nabýt dojem, že to obsahuje prvek fosfor (což je nebezpečná hořlavá či dokonce samovznětlivá látka). Výše uvedený sprej byl v obchodě označen cedulkou „fosforový sprej“! Pokud je autorovi známo neobsahuje žádná významná setrvale luminiskující látka fosfor (možná snad stopové množství nemající vliv na funkci).

Jev termoluminiscence, který je podstatou představených setrvalých luminoforů, není příliš prakticky významný s výjimkou jeho použití pro datování archeologických nálezů. Při tom se vlastně využívá excitace přirozeným radioaktivním pozadím. Artefakt, např. keramika, který leží pod zemí mnoho let, akumuluje defekty vytvářené radioaktivním pozadím a v nich se ukládá excitační energie. Když pak vědci objekt vyzvednou a ve speciálním zařízení pomalu zahřívají, mohou z detekovaného světla zjistit přibližné stáří objektu (metoda však vyžaduje náročné kalibrování) [6].

Kromě uvedených experimentů lze jistě vymyslet řadu dalších. Zajímavé je třeba využít setrvalé luminiscence k záznamu různých pohybů (jako např. [7]).

Literatura

- [1] Lastusaari M. a kol.: *Eur. J. Mineral.* **24** (2012) 885-890.
- [2] Matsuzawa T. a kol.: *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2670-2673.
- [3] Valenta J.: *Pokroky MFA* **60** (2015) 89-104.
- [4] Theurer, J. A.: *Čas. pěst. math. fys.* **17** (5) (1888) 208-226.
- [5] <http://www.albi.cz/hry-a-zabava/svetlohrani>.

- [6] Pelant I. a Valenta J.: *Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři*, Academia, 2014.
- [7] Poláček L. a Navrátil Z., *Phys. Education* **49** (2014) 279-281.