

Neki savremeni aspekti upotrebe luminescentnih efekata

Milanka Pećanac ^{1,2}, Bećko Kasalica ¹

Apstrakt – Možda će merenja veoma slabe luminescencije ljudske kože u budućnosti premostiti jaz između tradicionalne istočne i konvencionalne zapadne medicine. Za sada, merenja luminescencije i istraživanja u toj oblasti, potvrđuju vezu između bioloških ritmova i emisije elektromagnetnog zračenja živih jedinki. Danas se mnogo literature o luminescenciji, sa frazom „potencijalne primene”, treba da koriguje u „postojeće primene”, jer je luminescencija učvrstila svoje mesto u mnogim primenama: od medicine, metrologije, heritologije, forenzike. Može se govoriti o sintezi materijala, razvoju uređaja i metoda koji će luminescentne efekte bolje i potpunije opisati kvalitativno i kvantitativno, učiniti jasnijim i informativnijim. Razvoj aparatura znači razvoj svakog od glavnih podistema, od eksitacije do detekcije. Posebno je važan podsystem obrade, gde se obrađuju formirani signali i uključuje određeni namenski pisani program za dobijanje rezultata u sredinama, gde je potreban samo podatak o određenoj veličini, koju dobijamo metodom primene luminescentne tehnike. Određivanje prisustva nekih materija može zahtevati merenja sa velikom osetljivošću (tragovi telesnih tečnosti, aminokiselina u otisku prsta, eksplozivnih materija). Osetljivost detekcije može se postići različitim načinima transformacije energije korištenjem luminescentnih tehnika, uz druge tretmane. Luminescentni efekti jedinjenja lantanida (terbijum, europijum, itrijum i dr.), mogu se pojačati kombinovanjem sa ligandima koji te efekte promovišu. Materijali sa retkim zemljama, zbog jedinstvenih optičkih osobina, interesantni su i u oblasti zaštite. I tu se radi na prahovima, bojama, rastvorima, kako bi se dobili produkti čiji se luminescentni profili teško oponašaju. Karakteristična vremena luminescentnih efekata su različita (vreme reakcije, relaksacije, i dr.) i zavise od vrste pobude, pa informacije koje se tako dobijaju imaju višestruka značenja, na osnovu kojih se, iz jedne serije merenja, uz pogodan razvoj elektronske podrške, može istovremeno meriti i situacija sa složenim skupom elektromagnetskog, nuklearnog zračenja. Ti efekti su posebno važni jer se omogućuje i kvalitativna i kvantitativna analiza elemenata u tragovima. Luminescencija ima svoju istoriju, te mnogo poznatih rezultata potiče iz starijih generacija mernih sistema, što direktno dovodi do potrebe za digitalizacijom u cilju mogućnosti njihove upotrebe u proširenju baze podataka za automatsko brzo pretraživanje.

Ključne reči - luminescentni efekti, forenzika, detekcija materija, retke zemlje, pojačanje efekata.

I. UVOD

Praćenje dinamike raznih procesa u mikrosvetu je vezano za transformaciju raznih vrsta energije, koje poseduju mikročestice u najširem smislu, polazeći od atomske, molekularne strukture ili od ulaženja u atom i zahvatanja drugih teorijskih modela, koji opisuju procese u jezgru. Postoje različite podele spektroskopija prema ciljnoj sredini koja se proučava, analizira, poredi; merne tehnike nose sopstvene formalizme, a često se i u oblasti jedne

spektroskopije pojavljuju različite notacije. Drugi prilaz mernih tehnika bi bio vezan za izabrane snopove, koji potiču od definisanih izvora: elektrona, jona, fotona iz različitih delova elektromagnetnog spektra, od radiotalasa / mikrotalasa, do X i γ -zračenja. S obzirom na odnose energija *mikročestica*, koje čine snop, za testiranje i impulse, postoji mnogo opisa procesa kojima će različite sredine da reaguju i prema odnosu karakterističnih veličina (parametara merenja) može da se vidi u kom području su procesi rasejanja (Rayleigh, Brillouin, Raman), apsorpcije, refleksije ili luminescentne prirode. Detaljnim praćenjem vremenskih opisa procesa i karakteristikama raznih vremenskih konstanti (vremena relaksacije i dr.) *mikročestica* mete, kojoj ulazni snop menja energetska stanja (pobuđuje) prelaskom na više nivoe, vremenom su materijali dobijali razne kategorije i imena sa kratkim ili dugim zadržavanjima u novim stanjima. Savremeni trend i nagomilana iskustva istraživanja su dovela do novih konstatacija, da su „klasične” spektroskopije dobile *takmac* kroz kategoriju nelinearnih spektroskopija [1-6]. Postoje i podele na spektroskopije vezane za elektromagnetno zračenje, ali za koherentno i nekoherentno zračenje. Prema problemu kome se okrećemo, u smislu deskripcije materijala normalnog stanja i perturbovanog, u smislu proizvođenja nove dinamike i njegove relaksaciju, takođe postoji izbor više mogućih komplementarnih (ili ne) rešenja, mada u edukativnom metrološkom prilazu postoji preferirana metoda za definiciju energetskih stanja u svetu elektrona, atoma, molekula, rešetke čvrstog tela. Svesno je konstatovano stanje haotičnih kretanja u vezi sa gasovitim stanjem i čvrstim stanjem, a tačno ima svoje probleme upravo zato što nije uslovno vezano za stroge stavove kod čvrstog stanja i haotične sudare kod gasovitog.

Luminescentni procesi [7] imaju svoju bogatu istoriju i u vezi teorije i u vezi tehničke podrške i kompleksnosti aparature koja ih meri. U osnovi, radi se o rešavanju izvora pobude i kvantitativnoj deskripciji transformacijom u signale. U prošlosti je glavna tendencija tražila prebacivanje na električne signale, pa su i detektori bili tog profila.

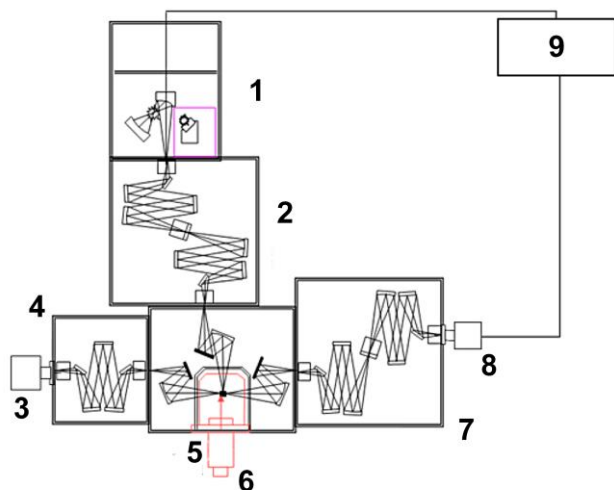
U ovom radu će predmet istraživanja biti okrenut retkim zemljama [8] i termodinamičkim procesima, koji će pokriti eksplicitno temperaturne zavisnosti izbora karakterističnih parametara. Poznavanjem početnih materijala [9,10] i u definisanom temperaturnom opsegu dinamike izabranih parametara, materijali uzeti kao uzorci mogu imati različite primene od funkcije detektora, daljinskog (beskontaktnog) merača temperature, komponente za smese sa posebnim spektralnim znakom... [13 - 15]

II. EKSPERIMENTALNI DEO

Luminescentna termometrija [11] ima više *varijanti* komercijalnog tipa, (slika 1) koji su prema nameni sa manjim ili većim modifikacijama, vezanim za mesto gde se postavljaju uzorci, specifične držače uzoraka ili posudice,

¹ Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, ² Deseta gimnazija “Mihajlo Pupin”.

sisteme tipa termostata za precizno održavanje u vremenu zadate temperature, koji zavise od intenziteta razvijenih luminescentnih procesa odgovaraju pragovima detekcionog dela. Posle prijemnika zračenja, koji treba da pokriva oblast ultraljubičaste / ljubičaste do kraja vidljivog dela i zahvat infracrvenog dela, sledi sistem elektronskih rešenja pojačanja i oblikovanja signala, koji priprema signale za odgovarajuću obradu.



Slika 1. Šema spektrofluorimetra: 1 – Xe impulsna ili kontinualna lampa ili laser, 2 – ekscitacioni monohromator, 3 – detektor, 4 - emisijni monohromator, 5 – ćelija sa uzorkom, 6 – emisijni monohromator, 7 – detektor, 8 – računar sa softverom za obradu podataka.

Za svrhe eksperimenata, korišćenih u ovom radu, radilo se o koherentnom izvoru – laseru, koji ima mogućnost podešavanja talasne dužine. Detektore su predstavljali fotomultiplikatori, podaci su prikazivani kao grafici i u ASCII zapisu u fajlovima. Makroskopski izgled jedne formacije eksperimenata je na slici 2.



Slika 2. Izgled dela laboratorije sa postavkom za merenje luminescentnih spektara, detalj sa računarom za obradu podataka.

A. Uzorci

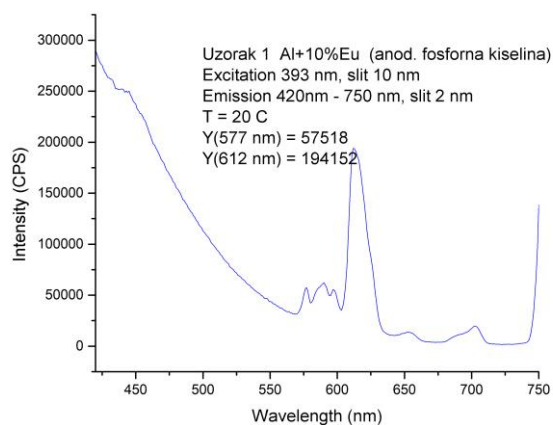
Na jednom tipu spektrometara analizirani su uzorci, koji su laboratorijski pripremani na bazi aluminijuma dopiranog retkim zemljama (Eu ili Dy), u koncentracijama 10%, koji su anodizirani fosfornom, oksalnom, sumpornom, hromnom ili bornom kiselinom, dimenzija uzoraka reda cm i debljine do mm.

Na drugom tipu spektrometra su specifično pravljene uzorci sa polaznim prahovima rodamina, na pločici aluminijuma, anodiziranog u fosfornoj kiselini, na kojoj je nanošen rastvor rodamina RH D:110=1:9. Oba tipa uzoraka su bili sličnih gabarita, radi lakšeg poređenja u odnosu na intenzitet ekscitovanih procesa. Pored toga, vođeno je računa da se organizuju eksperimenti sa istim parametrima ekscitacije u odnosu na vremenske i prostorne parametre izvora ili da se prave modifikacije intenziteta ili geometrije ekscitacije. Temperatura koja je menjana je na jednom tipu uzoraka bila u opsegu od 20-70°C, a u drugom se radilo o niskim temperaturama od 10-150 K, pošto je bilo od interesa analizirati uzorke sa polaskom od sobnih temperatura ili u opsegu daleko od uobičajnih temperatura ambijenta. Pitanje promene temperature se relativno jednostavno rešavalo (kod niskih temperatura krio sistemima). Ekscitacija uzoraka bez obzira na koherentnu ili nekoherentnu pobudu je vršena po celoj površini uzorka.

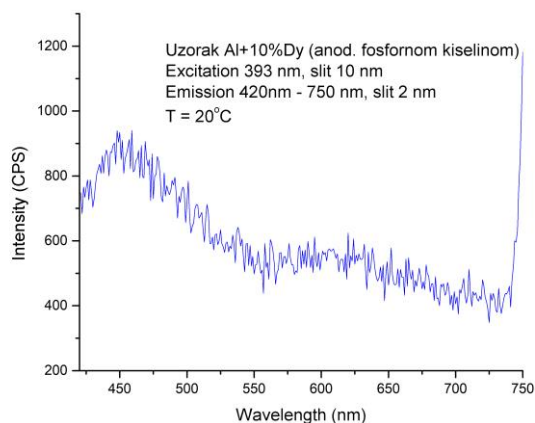
Ekscitacioni snop lasera je propušten u jednoj seriji merenja kroz prorez 10 nm, a u drugoj, kod OPO lasera, monohromator sadrži dve difrakcione rešetke: od 300 i od 1800 zarezova/mm, koji se mogu birati zavise od željene rezolucije. Podsećamo da rešetka 1800 zarezova/mm daje višu spektralnu rezoluciju, ali je signal nekoliko puta slabiji.

III. REZULTATI

Rezultati vezani za uzorke tipa aluminijumskih pločica, anodiziranih različitim kiselinama, koji sadrže retke zemlje su prikazani na slici 3.



a)



b)

Slika 3. Emisioni spektri uzoraka anodiziranog dopiranog Al u funkciji temperature, ekscitovani laserom: a) emisioni spektar uzorka Al dopiranog sa 10% Eu; anodiziranje fosfornom kiselinom, sa ekscitacijom na 393 nm, snimljen na 20°C, b) emisioni spektar uzorka Al dopiranog sa 10% Dy; anodiziranje fosfornom kiselinom, sa ekscitacijom na 393 nm, snimljen na 20°C.

Više je faktora koji utiču na to da dobijeni podaci odstupaju od očekivanih, onih koji se sreću u bazama podataka ili da su rezultati merenja, jednostavno, neupotrebljivi. Najčešće je to zastarelost opreme, „grubost” aparature, problem sa podešavanjem ili prosto pojava šuma. Na slici 3 b) informativno je dat spektar koji je neupotrebljiv zbog pojave šuma i „grubosti” aparature. O uslovima merenja je potrebno posebno voditi računa.

Spektri su istog tipa ili se razlikuju prema broju vrhova / pikova. Razlikuju se širine vrhova za slučaj pobude lampom ili laserom.

Od interesa je sprovesti ekscitacije drugim tipovima koherentnih i nekoherentnih izvora i uporediti strmine spektara čime se može naći ili proceniti eventualno ko je ekscitovao neki nepoznati spektar za te uzorke. Od interesa je i promeniti gradijent temperature pri zagrevanju i diskutovati o optimalnom merenju temperature uzorka.

Uopšteno je potrebno voditi računa i o okolnostima:

- uniformnosti ekscitacije uzorka,
- broj ciklusa merenja posle kojih se pogoršava luminescentni odziv,
- variranje vremena ekscitacije i odgovarajućih izlaza,
- promena koncentracije i dopiranja.

IV. ZAKLJUČAK

Procesi luminescencije materijala imaju široku upotrebu u mnogo oblasti. Kako je nauka o materijalima danas prepoznata kao jedna od najpropulzivnijih oblasti, postoji stalan trend da se dalje radi na luminescentnim materijalima i na poređenju ekscitacija u kategorijama koherentnih / nekoherentnih izvora. Pored toga što se luminescencija koristila ili koristi u svrhe detekcije i merenja, postoje trendovi da se formirani materijali dalje izlažu drugim pobudama, koje će samo da povise stepen intenziteta luminescencije. Kako su aktivni materijali kod kvantnih generatora vezani za promene koncentracije, čiji se prelazi prate već dugo, rađeno je na poboljšanju koeficijenta

korisnog dejstva, izlaganjem aktivnih materijala definisanim snopovima elektromagnetnog zračenja u raznim dijapazonima spektra, nuklearnim zračenjima ili na drugi način.

Postoji velika količina starih spektara „klasičnih” materijala i sa „klasičnim uslovima”, za koje je potrebno da budu ubačeni u baze podataka i da se dalje obrađuju i/ili porede raznim algoritmima ili se vrše transformacije u digitalni zapis za uključivanje provere teoretskih modela. (9) To dovodi do potrebe za pretvaranjem starih snimaka u digitalnu formu, sa zapisom koji daje mogućnost za dalju obradu.

Pored toga, same tehnike merenja [12] mogu da budu od interesa i za konkretne forenzičke metode.

LITERATURA

- [1] A. Tokmakoff, *Nonlinear Spectroscopy*, MIT Department of Chemistry, 2, 1, 2009.
- [2] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [3] *Nonlinear Laser Spectroscopies*, Eds. V. S. Letokhov, V. P. Chebotayev, Springer Verlag, Berlin, 1977.
- [4] J. Garcia Sole, L.E. Bausa, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2005.
- [5] J. Eggert, L. Hook, G. M. Schwab, *Udžbenik fizičke hemije*, Naučna knjiga, Beograd.
- [6] V. Škerović, V. Zarubica, P. Vukadin, B. Kasalica, S. Stojadinović, I. Belča, *Metrološka karakterizacija obojenih organskih rastvora kao sredstava poređenja za etaloniranje biohemijskih analizatora*, Kongres metrologa, Zlatibor 2007.
- [7] M. Pavlović, Doktorska teza, Elektrotehnički fakultet, Beograd.
- [8] M. G. Nikolić, *Temperaturna zavisnost luminescencije neorganskih fosfora na bazi retkih zemalja*, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd, 2013.
- [9] Ž. Andrić, V. Jokanović, M. D. Dramićanin, *Photoluminescence Characteristics of Europium Doped Silica Sols and Nanopowders*, YUCOMAT 2004, Programme and The Book of Abstracts, Ed.D.P. Uskoković, Inst Techn. Sciences of the SASA, Belgrade, 2004.
- [10] M. D. Dramićanin, A. Kapidžić, *Experimental Evidence of Nonlinear Photothermal Effects in Materials Detected by Second Harmonic Photoacoustic Spectroscopy (SHPAS) Tehnike*, YUCOMAT 2004, Programme and The Book of Abstracts, Ed. D. P. Uskoković, Inst. Tehn. Sciences of the SASA, Beograd, 2004.
- [11] M. Dramićanin, *Luminescence Thermometry*, Woodhead Publishing, Elsevier, 2018.
- [12] V. Zarubica, M. Srećković, *Realizacija metoda etaloniranja i proračun budžeta merne nesigurnosti mernih instrumenata (merila) u laboratorijama*, Velarta, Beograd, 2012.
- [13] Z. Fidanovski, M. Srećković, S. Ostojić et al., *The Interpretation of the Intensity of Components of Laser Scattering by Interaction with Matter*, Physica Scripta, Nr. 014016, doi:10.1088/00318949/2012/T/149/014016.
- [14] S. Mentus, U. Mioč, *Oabrane metode fizičko-hemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.
- [15] *Photometers, Radiometers and Accessories*, Karl Lambrecht, katalogi,

ABSTRACT

Perhaps measurements of very low luminescence of human skin in the future will bridge the gap between traditional Eastern and conventional Western medicine. For now, luminescence measurements and research in this area confirm the connection between biological rhythms and the emission of electromagnetic radiation from living individuals. Today, a lot of literature on luminescence, with the phrase „potential application”, needs to be corrected into „existing applications”, because luminescence has strengthened its place in many applications: from medicine, metrology, heritology, forensics. We can talk about the synthesis of materials, the development of devices and methods that will better and more

completely describe the luminescent effects qualitatively and quantitatively to make them clearer and more informative. Apparatus development means the development of each of the major subsystems from excitation to detection. Especially important is the processing subsystem where the formed signals are processed and includes a specific dedicated written program for obtaining results in environments where only data on a certain size is needed, which is obtained by the method of luminescent technique. , amino acids in fingerprint, explosives). Detection sensitivity can be achieved by different ways of energy transformation using luminescent techniques along with other treatments. The luminescent effects of lanthanide compounds (terbium, europium, yttrium, etc.) can be enhanced by combining with ligands that promote these effects. Materials with rare earths, due to their unique optical properties, are also interesting in the field of protection. And here we work on powders, paints, solutions, in order to obtain products whose luminescent profiles are difficult to imitate. Characteristic times of luminescent effects are different (reaction time, relaxation, etc.) and depend on the type of excitation, so the information obtained in this way has multiple meanings based on which, from one series of measurements, with the appropriate development of electronic support, the situation with a complex set of electromagnetic, nuclear radiation, can also be measured simultaneously. These effects are particularly important because both qualitative and quantitative analysis of trace elements is enabled. Luminescence has its own history, and many known results come from older generations of measuring systems, which directly leads to the need for digitization in order to be able to use them in expanding the database for automatic fast search.

Key words - luminescent effects, forensics, matter detection, rare earths, amplification effects.

Some Modern Aspects of the Use of Luminescent Effects

Milanka Pećanac, Bećko Kasalica