

EINE EINFACHE EXPERIMENTELLE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER INTENSITÄT DER SEKUNDÄRFLUORESZENZ

Von J. DOMBI, J. HEVESI und R. HORVAI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1959)

Von der Verallgemeinerung der bezüglich der Sekundärfluoreszenz bisher bekannten Zusammenhänge ausgehend, wird eine empirische Methode für die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der sekundären und primären Fluoreszenz angegeben. Die Methode wurde bei mehreren Lösungen in einem breiteren Konzentrationsintervall angewendet.

Die unmittelbaren Meßdaten sind für die molekulare Lumineszenz noch nicht als charakteristisch zu betrachten, da die in den einzelnen Volumenelementen sich abspielenden Prozesse sekundäre Wirkungen auslösen, welche noch durch geeignete Rechnungsverfahren zu berücksichtigen sind.

Die Absorption des in dem untersuchten Material entstandenen Lumineszenzlichtes, die sogenannte Reabsorption kann man unter geeigneten Erregungs- und Beobachtungsbedingungen — wie schon lange bekannt — mit einfachen Verfahren in Betracht ziehen. Das Verfahren zur Korrektur der Wirkung der durch die Reabsorption erzeugten sekundären, sowie der tertiären usw. Lumineszenz — bezüglich deren erst in den letzten Jahren systematische theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt wurden [1]—[5] — ist nicht so einfach, wie das auf die Reabsorption bezügliche. Die quantitativen Zusammenhänge für die Wirkungen der Lumineszenzen höherer Ordnung erfordern nämlich als Vorbedingung die Kenntnis der eben gesuchten Charakteristiken, wie z. B. des wahren oder inneren Spektrums, der Abhängigkeit der inneren Quantenausbeute von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, usw., und die deshalb anzuwendende sukzessive Approximationsmethode kompliziert die auch sonst ziemlich verwickelten und langwierigen Rechnungsmethoden noch mehr.

Das Gesagte läßt die Anwendung eines Verfahrens angezeigt erscheinen, mit dessen Hilfe man das Verhältnis der Intensität der entstehenden Sekundärfluoreszenz zu derjenigen der Primärfluoreszenz bestimmen kann. Bei Kenntnis dieses Verhältnisses kann man nämlich z. B. bei einer Lösung von bestimmter Schichtdicke diejenige Konzentration (bzw. bei gegebener Konzentration die Schichtdicke) immer angeben, bei welcher die Wirkung der Sekundärfluoreszenz schon vernachlässigt werden kann bzw. ist die Kenntnis des genannten Verhältnisses auch für die genauere Bestimmung der wahren Quantenausbeute benützlich [4]. Unsere Arbeit hatte zum Ziel, die Abhängig-

keit des Intensitätsverhältnisses der sekundären und primären Fluoreszenz von der Konzentration bei gleicher Schichtdicke für mehrere organische Farbstofflösungen mit einfachen experimentellen Mitteln zu bestimmen.

Wenn eine optisch hinsichtlich der Absorption isotrope Lösung in einer zylindrischen Küvette durch ein mit der Längsachse der Küvette paralleles monochromatisches Strahlenbündel erregt wird, welches in seinem Querschnitte homogene Intensität hat, und wir in der Mitte der Rückfläche der Küvette ein solches Wellenlängengebiet der entstehenden Lumineszenz longitudinal beobachten, in welchem der Absorptionskoeffizient schon zu vernachlässigen ist, dann ist die Intensität (Quantenstromdichte) der beobachteten Lumineszenz [2] mit guter Annäherung

$$B_{\lambda'} = \text{konst } E_{\lambda_0} \eta_l(\lambda) (1 - e^{-\alpha}) \frac{1}{1 - z}, \quad (1)$$

wobei E_{λ_0} die Quantenstromdichte des in die Lösung eintretenden erregenden Lichtes von der Wellenlänge λ , $\eta(\lambda)$ die Quantenausbeute für die Erregungswellenlänge, α das Produkt des bei der Erregungswellenlänge gültigen Absorptionskoeffizienten und der Schichtdicke der Lösung, z das Intensitätsverhältnis der Sekundär- und Primärfluoreszenz in dem beobachteten Fluoreszenzlichte bedeutet. Der Wert z ist unter den erwähnten Bedingungen von der Beobachtungswellenlänge λ' unabhängig und hängt nur von der Erregungswellenlänge λ ab.

Bei anisotroper Emission ist das Intensitätsverhältnis der Sekundär- und Primärlumineszenz in dem beobachteten Lumineszenzlichte ebenfalls bestimmbar, doch ergibt es sich nicht einfach aus den Intensitätsmessungsdaten, sondern es ist auf Grund einer komplizierten Formel bei Kenntnis des wahren Polarisationsgrades, sowie des Absorptionsspektrums der Lösung zu ermitteln (siehe die Bedeutung von θ_2 in [5]). Dagegen kann man das Verhältnis z^* der Anzahl der in dem beobachteten Volumen in der Zeiteinheit entstehenden sekundären und primären Photonen, welches Verhältnis für die relative Intensität der entstehenden Sekundärfluoreszenz ebenfalls charakteristisch ist, schon mittels eines einfacheren Zusammenhanges bestimmen.

Es bedeute $B_p(\lambda')$ die Quantenstromdichte des beobachteten partiell polarisierten Lumineszenzlichtes, von dem wir vorläufig annehmen, daß es nur aus primärer und sekundärer Emission entstammt, I_p und I_s die Anzahl der in dem beobachteten Volumen in der Zeiteinheit entstehenden Photonen, p_p und p_s deren wahren Polarisationsgrad; dann ist nach einer Arbeit von WAWILOW [6]

$$B_p(\lambda') = \text{konst} \left(I_p \frac{3}{3 - p_p} + I_s \frac{3}{3 - p_s} \right), \quad (2)$$

andererseits ist der Polarisationsgrad des aus den Anteilen I_p und I_s herrührenden beobachteten Lichtes

$$p' = \frac{I_p \frac{3}{3 - p_p} p_p + I_s \frac{3}{3 - p_s} p_s}{I_p \frac{3}{3 - p_p} + I_s \frac{3}{3 - p_s}}. \quad (3)$$

Auf Grund der beiden letzteren Zusammenhänge ist die Richtigkeit der folgenden Gleichung leicht zu verifizieren:

$$B_p(\lambda') = \frac{3}{3-p'} (I_p + I_s) = \frac{3}{3-p'} I_p (1 + z^*), \quad (4)$$

wobei z^* den Quotienten I_s/I_p bedeutet.

Wenn wir einerseits die Wirkung der in dem beobachteten Lumineszenzlichte außer der primären und sekundären Strahlung vorhandenen Komponenten von höherer Ordnung dadurch annähernd berücksichtigen, daß wir in (4) $1/(1-z^*)$ statt $(1+z^*)$ schreiben, was nach den Überlegungen in [1] im allgemeinen gerechtfertigt erscheint, andererseits die Proportionalität von I_p mit $E_{\lambda_0} \eta(\lambda) (1-e^{-\alpha})$ benützen [7] (dieser Faktor ist auch in der Konstante in (2) und (4) enthalten), dann wird die Anzahl der in dem beobachteten Volumen in der Zeiteinheit entstehenden Photonen mit guter Annäherung durch folgende Formel gegeben:

$$I = \text{konst } E_{\lambda_0} \eta(\lambda) (1-e^{-\alpha}) \frac{1}{1-z^*} = \text{konst } \frac{1-e^{-\alpha}}{1-z^*}, \quad (5)$$

und die Größe I läßt sich leicht bis auf eine multiplikative Konstante durch Polarisationsmessungen bestimmen.

Was den Zusammenhang zwischen z und z^* betrifft, ist es auf Grund von (2) leicht einzusehen, daß

$$z = \frac{I_s}{I_p} \frac{3-p_p}{3-p_s} = z^* \frac{3-p_p}{3-p_s} \quad (6)$$

ist. Bei nicht zu hohen Polarisationsgraden ist der Quotient $(3-p_p)/(3-p_s)$ mit guter Annäherung gleich 1 zu setzen, wodurch $z \approx z^*$ wird.

Die Bestimmung von I in (5) ist durch die Messung der relativen Fluoreszenzintensität in der in [8] beschriebenen Weise leicht durchführbar. Nach diesem Verfahren können wir das Verhältnis der Anzahl der in einer die zu untersuchende Lösung enthaltenden Küvette K_2 in der Zeiteinheit entstehenden sämtlichen Lumineszenzlichtquanten zu der Anzahl derjenigen bestimmen, welche in einer, das untersuchte Material in geeignet gewählter Schichtdicke und Konzentration enthaltenden Küvette K_1 entstehen, und zwar nach der folgenden Beziehung

$$I = C \frac{D_{2i} + 2}{D_{1i} - D_{2i}}, \quad (7)$$

wenn die Lichtquelle, die Küvette K_1 , ein Polarisator, die Küvette K_2 und das Polarisationsmeßapparat sich längs der optischen Achse der Versuchseinrichtung in der hier angegebenen Reihenfolge befinden; D_{2i} bzw. D_{1i} bedeuten die reziproken Depolarisationsgrade des beobachteten Lumineszenzlichtes bei der Anwendung der mit der i -ten Lösung gefüllten Küvette K_2 allein bzw. gemeinsam mit der Küvette K_1 .

Die Werte D waren an der bei unseren Untersuchungen verwendeten Meßeinrichtung [9] unmittelbar abzulesen. An dieser Versuchsanordnung haben wir aber, um sie auch für Absorptionsmessungen verwenden zu können,

kleinere Veränderungen vorgenommen: die zur Erregung dienende Lichtquelle (Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 500) wurde durch Gleichstrom gespeist, als Meß- bzw. Nullinstrument ein Galvanometer von der Empfindlichkeit 10^{-9} A/Skt verwendet, und der Dunkelstrom der Sekundärelektronenvervielfacher mittels einer besonderen Batterie kompensiert. So kann nämlich — nach Austauschen des kreuzenden Filters (Sperrfilters) auf ein Grauglas — der Wert $e^{-\alpha}$ mittels des Erregungslichtes selbst mit Hilfe der Ausschlagsmethode bestimmt werden, indem wir nur den Photostrom des einen Sekundärelektronenvervielfachers messen. Die so gewonnenen Größen waren allerdings — infolge der durch den Interferenzfilter gesicherten geringeren Monochromasie — von den mit Spektrophotometer gemessenen merklich verschieden.

Bestimmt man die Werte I und $e^{-\alpha}$ auf die angegebene Weise, so läßt sich auf Grund von (5) die Größe konst. $(1-z^*)$ und daraus — da für $\alpha \rightarrow 0$ auch $z^* \rightarrow 0$ gilt — auch z^* selbst bestimmen.

Bei unseren Untersuchungen verwendeten wir die wässrigen Lösungen von Fluoreszein (mit einem NaOH-Gehalt von 3 Gewichtsprozenten), Äthylalkohol-Lösungen von Rhodamin B, Trypaflavin und Al-Morin (die beiden ersten mit $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl-Gehalt, die letzte mit 1 volumenprozentigem Essigsäuregehalt). Die Grundstoffe wurden durch mehrfache Umkristallisierung gereinigt. Die Konzentrationen c_i der Lösungen waren bei sämtlichen Farbstoffen die folgenden (in Mol/l): $c_1 = 5,6 \cdot 10^{-6}$, $c_2 = 1 \cdot 10^{-5}$, $c_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $c_4 = 3 \cdot 10^{-5}$, $c_5 = 5,6 \cdot 10^{-5}$, $c_6 = 1 \cdot 10^{-4}$, $c_7 = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $c_8 = 3 \cdot 10^{-4}$, $c_9 = 5,6 \cdot 10^{-4}$. Die Erregungswellenlänge war bei sämtlichen Lösungen 436 m μ , außerdem wurde die Konzentrationsabhängigkeit von z^* im Falle von Rhodamin B auch mit der Erregungswellenlänge 546 m μ bestimmt.

Zur Filterung des Erregungslichtes dienten bei der Hg-Linie 436 m μ : ein Interferenzfilter SIF 436 + eine $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Lösung von 5 cm Schichtdicke und der Konzentration von 2% Gewichtsprozent mit 20 gew. %-igem NH_4OH -Gehalt; bei der Hg-Linie 546 m μ : ein Interferenzfilter SIF 546 + ein Schottfilter BG 18 von 2 mm Dicke + eine 20%-ige CuCl_2 -Lösung von 3 cm Schichtdicke. Als Sperrfilter wurden verwendet: im Falle von Fluoreszein ein Interferenzfilter SIF 548 + ein Schottfilter GG 14 von 2 mm Dicke; im Falle von Rhodamin B bei 436 m μ Erregungswellenlänge ein Schottfilter RG 1 von 2 mm Dicke, bei 546 m μ deren zwei, bei Trypaflavin und Al-Morin ein Interferenzfilter SIF 518 + ein Schottglas GG 14 von 2 mm Dicke.

Die erwähnte Kombination der Sperrfilter sicherte, daß der durchdringende, zu dem Sekundärelektronenvervielfacher gelangende Teil des Erregungslichtes, sowie die eventuelle Lumineszenz der optischen Elemente der Versuchsanordnung (Linsen, Filter) keinen stärkeren Photostrom verursachte, als 1% des durch den aus K_2 austretenden Fluoreszenzlichtes hervorgebrachten.

Bei allen Versuchsreihen wurden die Seitenflächen bzw. die für die Erregung und Beobachtung nicht in Betracht kommenden Teile der Vorder- und Rückfläche der Küvette K_2 — zwecks Eliminierung der Reflexions-Sekundärfluoreszenz — mit Tusche bedeckt.

Sämtliche Messungen — für welche übrigens die strenge Konstanz der Temperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt — wurden bei Zimmertemperatur (cca 20° C) durchgeführt.

Nach unseren Meßergebnissen kann die Fluoreszenzstrahlung bei den untersuchten Lösungen als annähernd isotrop betrachtet werden; im Falle eines Erregungslichtes von 436 m μ erhielten wir für p' bei Fluoreszein den Wert 2%, bei Rhodamin B 0%, bei Trypaflavin 3%, bei Al-Morin 6,5%,

im Falle der Erregungswellenlänge $546 \text{ m}\mu$ für Rhodamin B 5%. (Die Tatsache, daß die Werte p' für Rhodamin B bei den verschiedenen Erregungswellenlängen einen derartigen Unterschied zeigten, scheint mit FEOFILOW's diesbezüglichen Ergebnissen im Einklang zu stehen [10].)

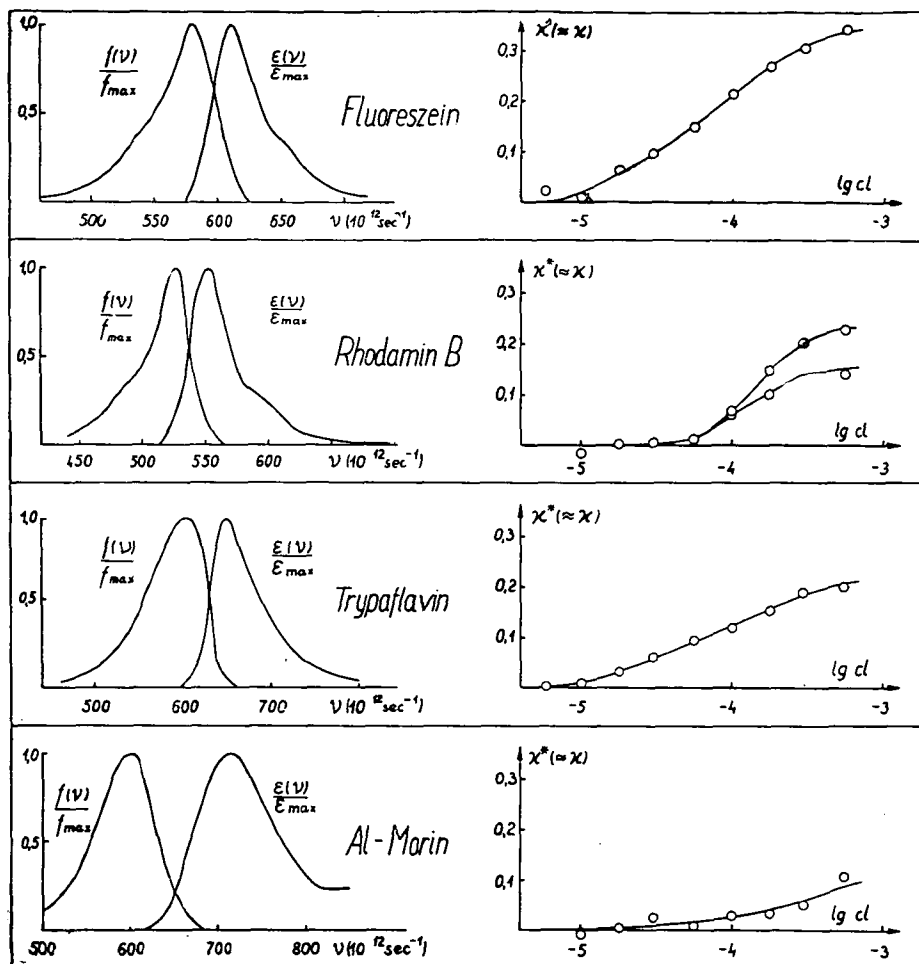


Fig. 1. Intensitätsverhältnis χ^* des sekundären und primären Fluoreszenzlichtes von verschiedenen Lösungen als Funktion der mit der Schichtdicke multiplizierten Konzentration. Links: die Emissionsspektren (Quantenspektren) und die Absorptionsspektren der Lösungen.

Unsere Meßergebnisse bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit von $\chi \approx \chi^*$ wurden im Fig. 1 dargestellt. Diese Figur enthält auch die Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Farbstoffe als Funktion der Frequenz ν . χ selbst ist in Abhängigkeit von den dekadischen Logarithmen der Mol-Konzentration aufgezeichnet. Die ersten drei Absorptions- und Emis-

sions-Kurvenpaare der Figur sind auf Grund unveröffentlichter Meßergebnisse von A. BUDÓ und J. DOMBI, das vierte Kurvenpaar nach [11] dargestellt.

Wie aus der Figur ersichtlich, zeigt der Ablauf der Kurven mit den in [3] für den Spezialfall des Fluoreszeins durch Rechnung ermittelten eine qualitativ gute Übereinstimmung. Es ist weiterhin zu sehen, daß der Maximalwert von α bei denjenigen Lösungen größer ist, bei denen die Überlappung der Spektren mehr ausgeprägt erscheint. Was die Abweichung der α -Kurven bei Rhodamin B für die zwei verschiedenen Erregungswellenlängen 436 bzw. 546 μ betrifft, ergab sie sich in der Richtung der auf Grund theoretischer Überlegungen erwarteten: unter sonst gleichen Bedingungen war bei kleinerem α der Wert von α größer.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß unsere empirische Methode zur Verfolgung der Energieübergabe durch Strahlung mit den bei früheren Untersuchungen durch Rechnung erhaltenen Funktionen gut übereinstimmende Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit von α ergab und deshalb — obwohl es nur annähernde Daten liefert — doch als ein hinsichtlich der unmittelbaren Untersuchung der Sekundäreffekte zuverlässiges Verfahren erscheint.

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts für sein ständiges Interesse und Herrn cand. phys. I. KETSKEMÉTY für seine stete Hilfsbereitschaft ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Budó, A., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys. 25, 595 (1956); Acta Phys. Hung. 7, 207 (1957).
- [2] Budó, A., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 3 (1957).
- [3] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 9 (1956).
- [4] Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).
- [5] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [6] Wawilow, S. I.: Die Mikrostruktur des Lichtes (Akademie-Verlag, Berlin, 1954), S. 127—128.
- [7] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck et Ruprecht, Göttingen, 1951), S. 37.
- [8] Ketskeméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 18 (1958).
- [9] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).
- [10] Феофилов, П. П.: ЖЭТФ 12, 328 (1942).
- [11] Ketskeméty, I., N. Marek, B. Sárkány: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 21 (1958).