

ZUR FRAGE DER FLUORESZENZAUSBEUTE VON LÖSUNGEN

Von L. KOZMA, J. HEVESI und R. HORVAI

Institut für Experimentalphysik der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 10. Mai, 1964)

Die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Wellenlänge des Erregungslichtes wurde an Lösungen von fünf lumineszierenden Stoffen experimentell untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit der auf Grund der modifizierten STEPANOWSchen Relation berechneten Quantenausbeute $\eta(\lambda)$ verglichen. Nach den Ergebnissen sind feinere Abweichungen vom WAWILOWschen Gesetz auch bei den untersuchten Systemen zu finden. Die experimentell und rechnerisch bestimmten Funktionen $\eta(\lambda)$ zeigen — mit Ausnahme eines Stoffes — eine gute Übereinstimmung.

1. §. Neuere Versuchsergebnisse zeigen, daß das WAWILOWsche Gesetz [1], das die Abhängigkeit der Quantenausbeute η lumineszierender Lösungen von der Wellenlänge λ des Erregungslichtes beschreibt, nicht genau gültig ist. ALENZEW [2] sowie KETSKEMÉTY u. A. [3] haben gezeigt, daß die Ausbeute η bei STOKESScher Erregung bemerkbar von der Erregungswellenlänge abhängt, während sie im anti-stokesschen Gebiet mit zunehmender Wellenlänge stark abnimmt. Dagegen fand BORISEWITSCH [4], [5] — auf Grund von Versuchen mit einigen sehr reinen Stoffen —, daß diese Abnahme im anti-stokesschen Gebiet nicht auftritt. Die Abnahme von η in diesem Gebiet ist nach seiner Ansicht der ungenügenden Reinheit der untersuchten Stoffe zuzuschreiben.

Die angeführten Erfahrungen können sowohl unsere Vorstellungen von den Lumineszenz-Prozessen (z. B. inaktive Absorption), als auch die auf der Gültigkeit des WAWILOWschen Gesetzes beruhenden theoretischen Erwägungen [6]–[8] beeinflussen (s. z.B. [9]).

Das Ziel der Untersuchungen war, die auf das WAWILOWsche Gesetz bezüglichen Probleme mit einer von uns bereits früher ausgearbeiteten Methode von relativ hoher Genauigkeit [3] an weiteren Stoffen zu untersuchen, sowie die gemessenen Ausbeutefunktionen $\eta(\lambda)$ mit den auf Grund des modifizierten STEPANOWSchen Zusammenhanges

$$\frac{f_e(\nu)}{\varepsilon(\nu)} = d' \nu^3 \eta(\nu) e^{-h\nu/kT} \quad (1)$$

berechneten zu vergleichen ($f_e(\nu)$ bedeutet das Emissionsenergiespektrum, $\varepsilon(\nu)$ das Absorptionsspektrum, d' eine von λ unabhängige Konstante, $\eta(\lambda)$ die Quantenausbeute, h bzw. k die Plancksche bzw. Boltzmannsche Konstante, und T die Temperatur der Lösung).

2. §. Die Untersuchungen wurden an wäßrigen Lösungen von Fluoreszein, sowie an in Äthylalkohol gelösten Al-Morin, Trypaflavin, Rhodulinorange und

Rhodamin B durchgeführt. Es wurden auch die Ausbeutefunktionen von mit KJ teilweise gelöschten Lösungen von Fluoreszein in Wasser und Glycerin untersucht. Im letzteren Falle betrug die Konzentration des Löslichstoffes (KJ) 0 bis 1 Mol/l.

Die bei den Untersuchungen benützten lumineszierenden Stoffe wurden durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt, bis ein konstantes Absorptionsspektrum der Lösung erreicht war. Die Reinigung der Lösungsmittel und der Zusätze erfolgte mit den üblichen chemischen Methoden. Im Falle des Rhodulinorange, Fluoreszein und Rhodamin B überzeugten wir uns auch chromatographisch, daß die Lösungen nur eine Art von Farbstoffmolekülen enthielten.

Unsere Meßeinrichtung wich von der in [3] beschriebenen insofern ab, daß statt des SEV Typ RCA 1P21 der im langwelligen Gebiet empfindlichere Typ EMI 9558 A verwendet wurde. Infolgedessen konnte vor dem zur Messung der Lumineszenzintensität verwendeten SEV ein Filter angebracht werden, der nur die langwelligen Komponenten des Fluoreszenzlichtes durchließ und so die Korrektur auf Reabsorption überflüssig machte.

Die Quantenausbeutefunktion $\eta(\lambda)$ wurde aus den durch das Lumineszenzlicht und durch das Erregungslicht hervorgerufenen Photoströmen $I_2(\lambda)$ bzw. $I_1(\lambda)$ und der Empfindlichkeit $Q(\lambda)$ des zur Messung des letzteren angewendeten SEV (dem der Einheit des Photostromes entsprechenden Quantenstrom) nach folgender Formel berechnet:

$$\eta(\lambda) = C \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda) Q(\lambda) (1 - e^{-k(\lambda)l}) (1 + \kappa)} \quad (2)$$

Hierin bezeichnet C eine von der Wellenlänge λ unabhängige Konstante, $k(\lambda)$ den der Erregungswellenlänge λ entsprechenden Absorptionskoeffizienten, l die Schichtdicke der untersuchten Lösung und κ den Quotienten der in der Lösung in der Zeiteinheit entstehenden sekundären und primären Lumineszenzquanten (ausführlicher s. z. B. [10]). Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mittels eines Gitterspektrophotometers Optica Milano Typ CF-4 aufgenommen. Die erhaltenen Absorptionsspektren $k(\lambda)$, sowie die mit den in [11] angegebenen Methoden bestimmten Lumineszenzspektren $f_q(\lambda)$ zeigten eine gute Übereinstimmung mit den in unserem Institute früher ausgemessenen. Mit Benützung dieser Daten wurde die Ausbeutefunktion auf Grund der Formel

$$\eta(\lambda) = d \frac{f_q(\lambda)}{k(\lambda) \lambda^{-4} \exp[-hc/kT\lambda]} \quad (3)$$

berechnet, die dem Ausdrucke (1) äquivalent ist.

Die Untersuchungen wurden bei einer Temperatur $T = 298 \pm 2^\circ \text{K}$ durchgeführt. Ausführlichere Daten über Zusammensetzung der untersuchten Lösungen und Versuchsbedingungen (Beobachtung des Lumineszenzlichtes) enthält Tabelle I.

3. §. In Fig. 1 sind die auf Grund der Emissionsspektren nach (3) berechneten Ausbeutefunktionen (ausgezogene Kurve), sowie die aus den Ergebnissen der Intensitätsmessungen mit (2) erhaltenen Werte (mit kleinen Kreisen bezeichnet) dargestellt. Aus der Figur ist folgendes ersichtlich:

a) Die Quantenausbeutefunktionen $\eta(\lambda)$ der untersuchten Lösungen zeigen im kurzwelligen Teile des Spektrums eine Abweichung vom WAWIOWSKEN Gesetz. Die einzige Ausnahme bildet Rhodulinorange, bei dem $\eta(\lambda)$ mit abnehmender Erregungswellenlänge in einem weitem Spektralbereich von λ unabhängig wird.

Bei diesem Stoff folgt dem Abschnitt mit $\eta(\lambda) = \text{Konst.}$ ein in der Nähe des Absorptionsmaximums steigender Abschnitt, und erst bei weiter zunehmender Wellenlänge beginnt die Abnahme der Ausbeutefunktion.

Tabelle I

Nr.	Art und Konzentration (Mol/l) der Farbstoffe	Lösungsmittel, Art und Konzentration der Zusatzstoffe	Typ des Filters
1.	Al-Morin $1 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2% CH_3COOH	Schott OG1
2.	Trypaflavin $1 \cdot 10^{-4}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl	SIF 500 SIF 518 Schott OG2+OG3
3.	Fluoreszein $1 \cdot 10^{-3}$	H_2O ; 3% NaOH	Schott RG1 OG3 RG2
4.	Fluoreszein $1 \cdot 10^{-4}$	40% H_2O , 60% Glycerin; 3% NaOH KJ	SIF 621
5.	Rhodulinorange $1 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl	SIF 554, SIF 517 SIF 621 Schott RG1
6.	Rhodamin B $1 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl	SIF 570 SIF 621

b) Das in [4] und [5] mitgeteilte Ergebnis, daß die Quantenausbeute sehr reiner Stoffe von der Erregungswellenlänge unabhängig ist, wird durch den steilen Abfall der Ausbeutefunktion chromatographisch reiner lumineszierender Stoffe im anti-stokeschen Gebiet nicht bekräftigt. Übrigens kann auch aus den in [8] gegebenen theoretischen Erwägungen gefolgert werden, daß $\eta(\lambda)$ im anti-stokeschen Gebiet mit wachsendem λ von einer gewissen Wellenlänge an abfällt.

c) Bei gelöschten Fluoreszeinlösungen von höherer Viskosität ändert sich der Verlauf von $\eta(\lambda)$ mit zunehmender Löschung nicht bedeutend, deshalb sind die berechnete und die gemessene Funktion $\eta(\lambda)$ nur für eine Konzentration des Löschstoffes angegeben. Infolgedessen kann angenommen werden, daß die von der Löschung abhängige Änderung der aus der STEPANOWSchen Relation berechneten „effektiven Temperatur“ T^* (s. [12], [13]) dem Lumineszenzspektrum, und nicht der Änderung der Quantenausbeute zuzuschreiben ist.

d) Wie aus der Figur ersichtlich, zeigen die berechneten Ausbeutefunktionen — mit Ausnahme von Rhodamin B — eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Abweichung bei Rhodamin B wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß in diesem Falle irgendeine der zur Gültigkeit von (3) nötigen, in [6] angegebenen Bedingungen nicht erfüllt ist. Das anomale Verhalten des Rhodamin B erfordert weitere experimentelle Untersuchungen und Überlegungen zur weiteren Entwicklung der Theorie.

4. §. Wird die ursprünglich von STEPANOW [12] erhaltene Formel

$$\frac{f_q(\lambda)}{k(\lambda)} = d\lambda^{-4} \exp[-hc/kT\lambda] \quad (4)$$

in eine der Gl. (3) entsprechende Gestalt gebracht, so steht an der linken Seite des erhaltenen Zusammenhanges eine von der Wellenlänge λ unabhängige Konstante. Dies wird aber durch die Versuchsergebnisse nicht unterstützt. Deshalb erscheint es angezeigt, die mit den Versuchsergebnissen übereinstimmende Formel (3) als allgemeinen gültig zu betrachten. Dementsprechend ist auch im Falle der annähernden Gültigkeit der ursprünglichen STEPANOWSchen Formel (4) die „effektive

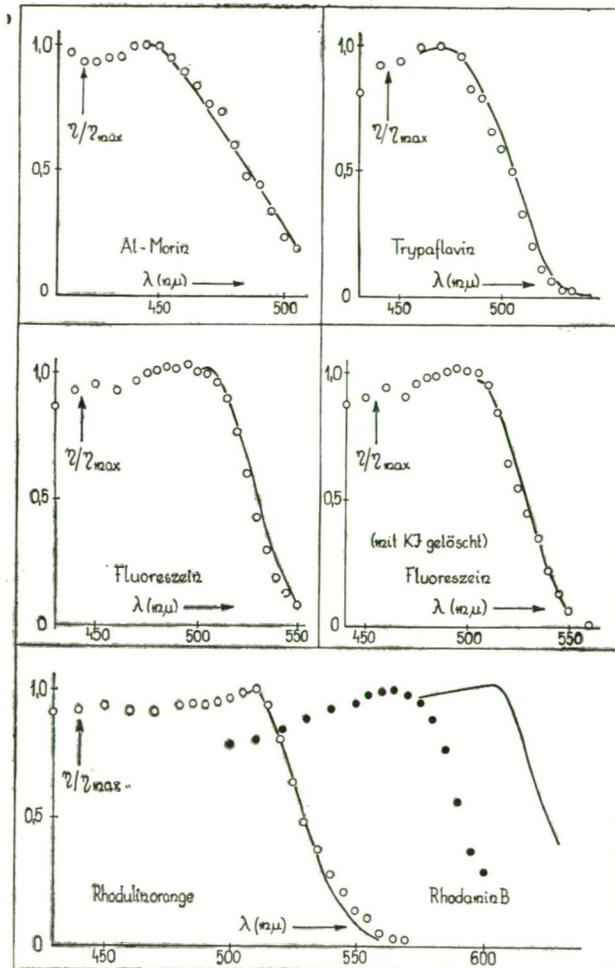


Fig. 1

Temperatur“ T^* der Lösungen nicht mit dem aus dieser Formel erhaltenen logarithmischen Zusammenhang

$$F_1(\bar{\nu}) \equiv \lg f_e(\bar{\nu}) - \lg \varepsilon(\bar{\nu}) - 3 \lg \bar{\nu} = \frac{h\bar{\nu}c}{2,3026 kT^*} + C_1 \quad (5)$$

sondern mit der aus (3) folgenden Formel

$$F(\bar{\nu}) \equiv \lg f_e(\bar{\nu}) - \lg \varepsilon(\bar{\nu}) - 3 \lg \bar{\nu} - \lg \eta(\bar{\nu}) = \frac{h\bar{\nu}c}{2,3026 kT^*} + C \quad (6)$$

zu berechnen ($\bar{\nu} = 1/\lambda$ die Wellenzahl).

In Fig. 2 sind die im Falle von Al-Morin, Trypaflavin, Fluoreszein und Rhodulinorange erhaltenen Funktionen $F_1(\bar{\nu})$ (kleine Kreise) sowie $F(\bar{\nu})$ (Punkte) darge-

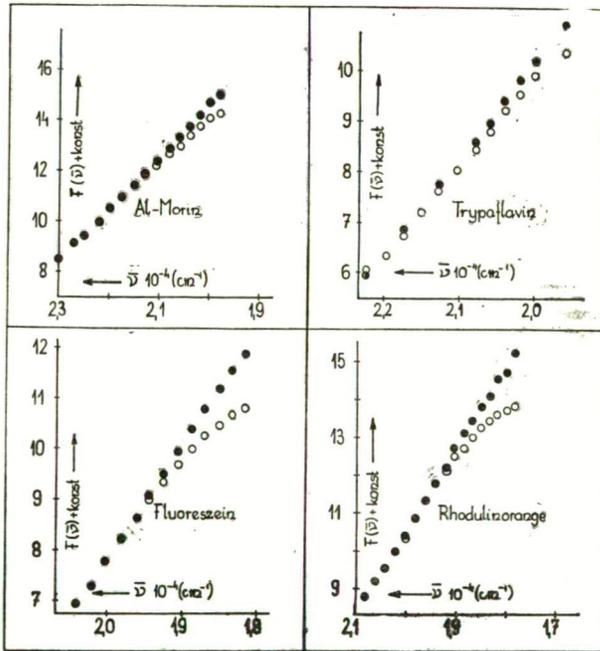


Fig. 2

stellt. Es ist ersichtlich, daß während im kurzwelligen Gebiete der Verlauf der beiden Kurven auf eine längere Strecke als nahezu gleich anzusehen ist, der Verlauf der auf Grund von (5) berechneten Kurve von der Umgebung des Maximums des Absorptionsspektrums eine wesentliche Abweichung von der auf Grund von (6) berechneten zeigt. Dies bedeutet, daß solange zur Bestimmung der „effektiven Temperatur“ T^* nur die nahezu gleichen Kurvenabschnitte gebraucht werden, auch die ursprüngliche STEPANOWSche Formel mit guter Annäherung benützt werden

kann; die Verhältnisse werden aber durch auch die Ausbeutefunktion enthaltende abgeänderte Relation richtiger beschrieben.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor Dr. A. BUDÓ, Direktor des Institutes für Experimentalphysik, sowie Herrn Dozenten Dr. I. KETSKEMÉTY für ihr ständiges Interesse an der Arbeit und für ihre wertvollen Ratschläge zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Literatur

- [1] *Lewschin, W. L.*: Fotoljumineszenzija shidkich i twerdich weschtschestw (Moskwa—Leningrad, 1951).
- [2] *Aljenzew, M. N.*: Dissertation. Trudü FIAN 5, 499 (1950).
- [3] *Ketskéméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 88 (1961).
- [4] *Borisewitsch, N. A.*: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 9 (1964).
- [5] *Borisewitsch, N. A., W. W. Grusinski, W. A. Tolkatschew*: Opt. i Spektrosk. 16, 171 (1964).
- [6] *Ketskéméty, I., J. Dombi, R. Horvai*: Ann. Physik 8, 342 (1961).
- [7] *Dombi, J., I. Ketskéméty, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 15 (1964).
- [8] *Budó, A., I. Ketskéméty*: Acta Phys. Polon. 26, 79 (1964).
- [9] *Bukke, E. E., Z. L. Morgenstern*: Opt. i Spektrosk. 14, 687 (1963).
- [10] *Budó, A., I. Ketskéméty*: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 86 (1958).
- [11] *Ketskéméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 17 (1961).
- [12] *Stepanow, B. I.*: DAN UdSSR 112, 839 (1957); IAN UdSSR Ser. fis. 22, 1367 (1958).
- [13] *Hevesi, J., L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 103 (1962).

К ВОПРОСАМ ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Л. Козма, Я. Хевеши и Р. Хорваи

Экспериментально исследовалось квантовый выход люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения в случае 5 люминесценцирующих растворов. Полученные результаты сравнивались квантовыми выходами $\eta(\lambda)$, вычисленные из модифицированного соотношения Степанова. Результаты показывают отклонение от закона Вавилова. Рассчитанные и измеренные функции $\eta(\lambda)$ совпадают кроме одного вещества.