

# NEUERE ÜBERLEGUNGEN BEZÜGLICH DER OBEREN SCHRANKE DER FLUORESZENZAUSBEUTE

Von

I. KETSKEMÉTY und É. FARKAS

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität Szeged, Ungarn

Es werden neuere Betrachtungen bezüglich der oberen Schranke der Fluoreszenzausbeute auf Grund des Entropiegesetzes vorgeführt, und die erhaltene theoretische Formel wird mit experimentellen Resultaten verglichen. Es zeigt sich, daß die obere Schranke der Ausbeute im Falle von äußerst kleinen Konzentrationen bei längeren Wellenlängen abfällt als bei höheren Konzentrationen.

Es sind zahlreiche Resultate bezüglich der Abnahme der Fluoreszenzausbeute im anti-Stokesschen Gebiet bekannt [1]. Da aber in den letzten Jahren von einigen Forschern experimentelle Angaben mitgeteilt wurden [2], die diese Resultate in Frage stellen, ist es angebracht, von neuem zu untersuchen, ob sich eine obere Grenze ableiten lässt, aus der ein anti-Stokesscher Abfall der Ausbeute als allgemeine Gesetzmässigkeit folgen würde. Dieses Problem wurde bereits von mehreren Autoren behandelt, früher von WAWILOW [3], PRINGSHEIM [4] und LANDAU [5], während neuerdings MASURENKO [6], BUDÓ und KETSKEMÉTY [7] diesbezügliche Theorien ausarbeiteten. In der vorliegenden Arbeit wünschen wir an die letztere Mitteilung anschließend einige Bemerkungen machen und unsere, auf ein neues Modell gegründete Überlegungen besprechen.

Die Autoren von [7] setzten voraus, daß die lumineszierende Lösung als ein würfelförmiges, optisch homogenes und isotropes Medium von der Temperatur ihrer Umgebung betrachtet werden kann, welches der Hohlraumstrahlung derselben Temperatur  $T$  und einer nahezu monochromatischen, schwachen erregenden Strahlung ausgesetzt ist. Zieht man die Änderungen des Strahlungsfeldes innerhalb des Präparates und die dem Strahlungsfeld zuzuordnenden Entropiestrahlungsänderungen in Betracht, so kommt man nach [7] mit Benützung der lokalen Fassung des Entropiegesetzes zu dem Ergebniss, daß die obere Schranke der Energieausbeute durch folgenden Zusammenhang anzugeben ist:

$$\eta \cong \sqrt{\frac{\Delta\nu_f}{\Delta\nu}} \frac{\nu_0^2}{\nu^2} e^{h(\nu-\nu_0)/2kT} (\cong I_1(\nu)). \quad (1)$$

Hier ist  $\nu$  die Frequenz der erregenden Strahlung,  $h$  die Plancksche,  $k$  die Boltzmannsche Konstante,  $\Delta\nu$  bzw.  $\Delta\nu_f$  die spektrale Halbwertsbreite der erregenden bzw. der Fluoreszenz-Bande; der Wert von  $\nu_0$  läßt sich aus dem Emissionsspektrum bestimmen.

(Die Frequenz  $\nu_0$  stimmt mit der Maximumstelle des Emissionsspektrums fast überein.) Nach den bisherigen Untersuchungen bleibt die wahre Energieausbeute der Lösungen immer unter dem durch Gl. (1) gegebenen Wert.

In den Überlegungen von [7] war es eine wesentliche Bedingung, daß das Präparat als ein homogenes Medium betrachtet werden kann. Dies ist aber nur dann zulässig, wenn die Konzentration der Lösung genügend hoch ist. Ist dagegen die Konzentration sehr gering, so erscheint der Gebrauch des in [7] beschriebenen Modells nicht entsprechend begründet.

In den nachfolgenden Ausführungen wird die Homogenität der Lösung nicht vorausgesetzt.

Das lumineszierende Medium sei optisch isotrop und für die Wellenlänge des erregenden Lichtes nicht stark absorbierend, weiters sei die Fluoreszenzausbeute der Lösung unabhängig von der Intensität des erregenden Lichtes. Die Lösung sei in einem kleinen würfelförmigen Raumteil vom Volumen  $a^3$  enthalten und außer der Hohlraumstrahlung der Temperatur  $T$  einem von allen Richtungen gleichmäßig einfallenden erregenden Licht im Frequenzintervall  $\Delta\nu_1$ , dessen Intensität sehr klein gegen die der Hohlraumstrahlung ist, sowie im infraroten Gebiet ( $\nu_i$ ) einer ebenfalls von allen Richtungen gleichmäßig einfallenden „negativen Strahlung“ in dem Frequenzintervall  $\Delta\nu_2$  ausgesetzt [8]. Die Frequenz der negativen Strahlung sei so gewählt, daß der Absorptionskoeffizient für diese Frequenz der gleiche sei wie für die erregende Strahlung, und die Intensität der negativen Strahlung sei so angenommen, daß die in der Lösung außer der Lumineszenz entstehende Wärme durch die Wirkung der negativen Strahlung vollständig kompensiert wird; dadurch werde die konstante Temperatur  $T$  der Lösung gesichert.

Unter solchen Umständen werden sich im Präparat  $P$  die folgenden internen Prozesse abspielen: a)  $P$  absorbiert einen Teil der Hohlraumstrahlung und emittiert denselben Flux als Wärmestrahlung; b) ein Teil der erregenden Strahlung wird absorbiert und in Lumineszenzstrahlung und in Wärme umgewandelt; c) die Wär-

meentwicklung wird durch die in  $P$  absorbierte negative Strahlung kompensiert. Dementsprechend ist die Entropieänderung  $\dot{S}'_i$  infolge innerer Ursachen aus drei Teilen zusammengesetzt, und dem lokalen Entropiegesetz gemäß gilt

$$\dot{S}'_i = \dot{S}'_1 + \dot{S}'_2 + \dot{S}'_3 \cong 0, \quad (2)$$

wo  $\dot{S}'_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) der Reihe nach die zur Absorption im Frequenzintervall  $\Delta\nu_1$  zur Emission im Spektralgebiet der Lumineszenz, bzw. zur Absorption der negativen Strahlung gehörenden Entropieänderungsgeschwindigkeiten bedeuten; der Strich

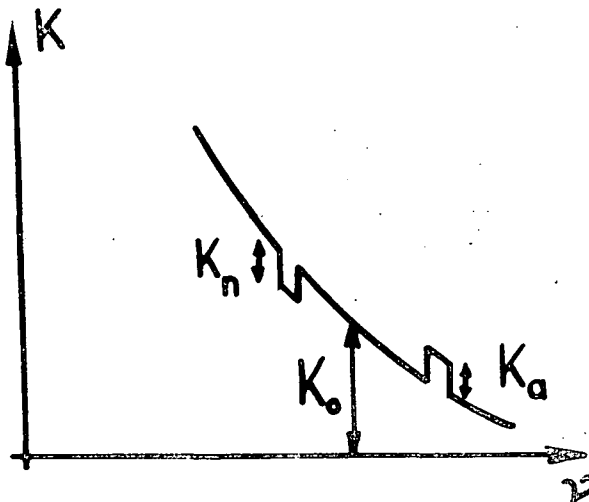


Abb. 1

bezeichnet, daß die Geschwindigkeiten überall auf die Raumwinkeleinheit bezogen sind.

Die spezifische Intensität der auf  $P$  einfallenden Strahlung ist in Abb. 1 gezeigt. Mit Hilfe der Abbildung werden gleichzeitig auch die zu der Hohlraumstrahlung, der erregenden Strahlung und der negativen Strahlung gehörenden spezifischen Intensitäten  $K_o$ ,  $K_e$  und  $K_n$  definiert. Wird der Absorptionskoeffizient mit  $k(\nu)$  bezeichnet, so ist, infolge der Kleinheit der Würfelkante  $a$ , die in  $P$  während der Zeiteinheit absorbierte, auf die Frequenz- und Raumwinkeleinheit bezogene Energie  $2K_e a^3 k(\nu)$ , was soviel bedeutet, daß der gelöste Stoff für die Frequenz  $\nu$  als eine Gesamtheit von undurchsichtigen und reflexionsfreien kleinen Kugeln betrachtet werden kann, deren summierte Wirkungsquerschnitte  $a^3 \cdot k(\nu)$  gleich sind [9]. Im Falle eines thermodynamischen Gleichgewichtes soll die spezifische Intensität der Temperaturstrahlung der kleinen Kugeln unseres Modells gleich  $2K_o a^3 k(\nu)$  sein, woraus folgt, daß der den Molekeln zuzuordnende Emissionswirkungsquerschnitt dem Absorptionswirkungsquerschnitt gleich ist. Dem Gedankengang von Planck in [9] folgend, ist der Absorption, bzw. Emission eines Resonators (Moleküls) vom Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  der Entropiestrom  $L(K)\sigma$  zuzuordnen, wenn die spezifische Intensität des auf den Resonator einfallenden bzw. durch ihn emittierten Strahlung  $K$  beträgt.

Die Reihenentwicklung der Formel für den der Strahlung zuzuordnenden Entropiestrom [10] ergibt, mit Rücksicht darauf, daß  $(1 - \eta)K_e(\nu)k(\nu)\Delta\nu_1 = K_n(\nu_i)k(\nu_i)\Delta\nu_2$

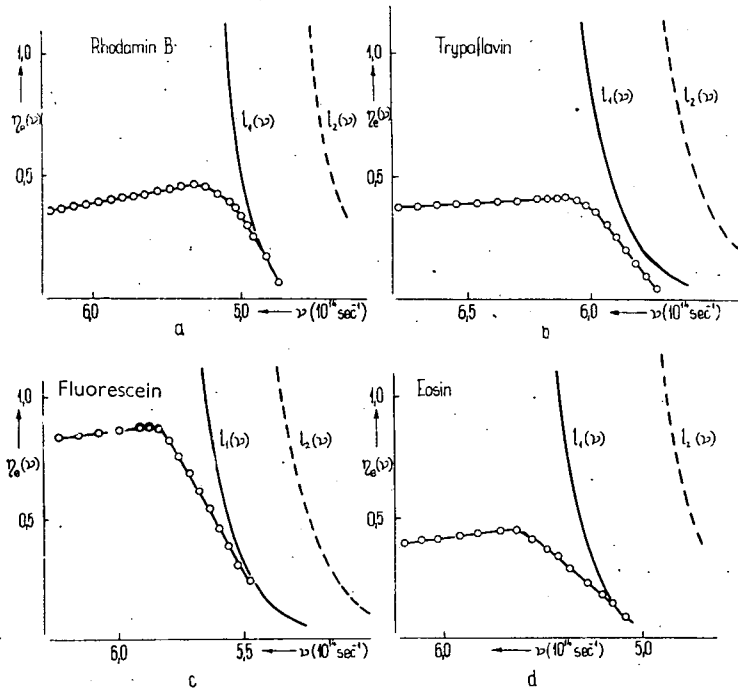


Abb. 2

gilt, daß die die erste Potenz der spezifischen Intensität enthaltenden Glieder sich gegenseitig kompensieren; die quadratischen Glieder liefern auf Grund der Ungleichung (2) folgendes Ergebnis:

$$\eta \cong \frac{e^{hv/2kT}}{[v^4 k(v) \Delta v_1]^{1/2}} \left[ \int_0^\infty v^{-4} e^{hv/kT} [f(v)]^2 [k(v)]^{-1} dv \right]^{-1/2} (\cong I_2(v)). \quad (3)$$

(Die Entropieänderung, die der Absorption der negativen Strahlung zuzuordnen ist, kann in der zweiten Annäherung vernachlässigt werden.) Die mit Benützung der experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionsspektren berechneten Funktionen  $I_1$  und  $I_2$  sind für Äthylalkohollösungen von Trypaflavin, Fluoreszein, Eosin und Rhodamin B in Abb. 2 dargestellt. Die Halbwertsbreite der Erregungsbande wurde bei den Berechnungen in allen Fällen zu  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$  gewählt, was der in den Versuchen angewendeten Erregungsbandbreite entspricht. Bei allen Farbstoffen ist auch die mit der üblichen Methode bestimmte absolute Energieausbeute angegeben. Aus der Figur ist klar ersichtlich, daß die Schrankenfunktion  $I_2$  im anti-stokesschen Gebiet steil abfällt; dies bedeutet, daß in diesem Gebiet auch die Ausbeute steil abfallen muß. Andererseits läßt sich aber feststellen, daß  $I_2$  in allen Fällen bei längeren Wellen unter die Einheit sinkt als  $I_1$ .

Aus obigen Überlegungen geht hervor, daß auf Grund des Entropiegesetzes auch für Lösungen von extrem kleinen Konzentrationen Folgerungen bezüglich der oberen Schranke gezogen werden können, die Ausbeute der Lösungen von sehr kleinen Konzentrationen muß aber diesem Gesetz zufolge erst im längerwelligen Gebiet abfallen.

\* \* \*

Die Verfasser wünschen auch an dieser Stelle ihre Dankbarkeit für das ständige Interesse und die wertvollen Ratschläge von Prof. Dr. A. BUDÓ, dem ehemaligen Leiter des Institutes auszusprechen.

#### Literatur

- [1] Kozma L., I. Hevesi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem., Szeged **10**, 80 (1964).
- [2] Гуринович, Г. П., Е. К. Круглик, А. Н. Севченко: ДАН СССР, 167. 1269 (1966).
- [3] Vavilov, S.: J. Phys., (USSR) **10**, 499 (1946).
- [4] Pringsheim, P.: J. Phys., (USSR) **10**, 495 (1946).
- [5] Landau, L.: J. Physics (USSR), **10**, 503 (1946).
- [6] Мазуренко, Ю. Т.: Опт. и спектр., 18. 49 (1965).
- [7] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 77 (1965).  
Preprints of International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [8] Степанов, Б. И.: Основы спектроскопии оптических потоков, Минск, 1961. Издательство Белгосуниверситета
- [9] Planck, M.: Annalen der Phys., **1**, 69 (1900).
- [10] Planck, M.: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1921.

#### НОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДЛЯ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

И. Кечкемети и Э. Фаркаш

Описывается новое представление для верхней границы выхода флуоресценции на основе закона энтропии. Полученные теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными. Получилось, что спад верхней границы выхода флуоресценции медленнее происходит в случае чрезвычайно маленьких концентрациях чем при больших концентрациях.