

Über die wahre Abklingdauer der Fluoreszenz von Lösungen

Von A. BUDÓ und L. SZALAY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged
(Z. Naturforschg. 18 a, 90–91 [1963]; eingegangen am 1. Oktober 1962)

Die Bestimmung der inneren oder wahren Fluoreszenzeigenschaften von lumineszierenden Lösungen, d. h. die Ermittlung der wahren Werte des Emissionsspektrums $f(\lambda)$, der Quantenausbeute η , des Polarisationsgrades p und der Abklingdauer τ wird durch den Einfluß der Sekundärfluoreszenz wesentlich erschwert¹, denn man muß im allgemeinen die Beziehungen kennen, die zwischen den genannten wahren Größen und den ihnen entsprechenden, ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gemessenen Größen bestehen. Für $f(\lambda)$, η und p wurden solche Beziehungen in früheren Arbeiten abgeleitet und auch experimentell bestätigt^{2–4}. Nach diesen Untersuchungen läßt sich der Einfluß der sekundären und der höheren Fluoreszenzstrahlungen im Falle monochromatischer Erregung und longitudinaler Beobachtung im wesentlichen durch eine Größe κ (das Intensitätsverhältnis des in die Meßanordnung gelangenden sekundären und primären Fluoreszenzlichtes) erfassen, die berechnet werden kann², wenn man den Absorptionskoeffizienten $k(\lambda)$ der Lösung sowie den angenäherten Verlauf des normierten Quanten-Emissionsspektrums und der Quantenausbeute als Funktion der Erregungswellenlänge kennt. Die Größe κ hängt unmittelbar nur von den dimensionslosen Größen $\alpha \equiv lk(\lambda)$, $\beta \equiv lk(\lambda')$ und $m = R/l$ ab [$\kappa = \kappa(\alpha, \beta, m)$], wobei λ und λ' die Erregungs- bzw. Beobachtungswellenlänge, l die Schichtdicke und R den Radius des Querschnitts des erregenden Parallellichtbündels bedeuten.

Hinsichtlich der *Abklingdauer* kann unter einigen vereinfachenden Annahmen ebenfalls eine einfache Beziehung zwischen dem wahren Wert τ und dem ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gemessenen Wert τ' angegeben werden; sie lautet

$$\tau = (1 - \kappa) \tau'. \quad (1)$$

Die Gültigkeit von (1) sieht man etwa folgendermaßen ein. Gelangen von dem (aus der *kleinen* Küvette stammenden) Fluoreszenzlicht praktisch nur solche Wellenlängen λ' zur Messung, für welche der Absorptionskoeffizient $k_{\lambda'}$ relativ sehr klein und somit $\beta = lk_{\lambda'} \approx 0$ ist, dann sind bei stationärer Erregung die Intensitäten B_{10} , B_{20} , ... der in die Meßanordnung kommenden primären, sekundären, ... Fluoreszenzstrahlungen den Anzahlen N_{10} , N_{20} , ... der primär, sekundär, ... an-

geregten Moleküle der Lösung proportional; in diesem Fall gilt also $N_{20}/N_{10} = N_{30}/N_{20} = \dots = \kappa = \kappa(\alpha, 0, m)$. Wenn nun die stationäre Erregung zur Zeit $t=0$ plötzlich aufhört, dann genügt von da ab die Anzahl $N_1 = N_1(t)$ der primär angeregten Moleküle der Gleichung

$$dN_1/dt = -(1/\tau) N_1 \quad (\text{oder } N_1 = N_{10} e^{-t/\tau}). \quad (2)$$

Die Anzahl N_2 der sekundär angeregten Moleküle nimmt in der Zeiteinheit wegen des Abklingens um N_2/τ ab, andererseits aber nimmt sie infolge der Erregung durch die primäre Fluoreszenzstrahlung um $C N_1$ zu, d. h. $dN_2/dt = -N_2/\tau + C N_1$. Die Konstante C ergibt sich aus der für den Fall der stationären Erregung gültigen Gleichung $0 = -N_{20}/\tau + C N_{10}$ zu $C = N_{20}/N_{10} \tau = \kappa/\tau$, und daher gilt

$$dN_2/dt = -(1/\tau) N_2 + (\kappa/\tau) N_1, \quad (3)$$

ebenso $dN_3/dt = -(1/\tau) N_3 + (\kappa/\tau) N_2$, usw.

Durch Addition der Gln. (2) und (3) ergibt sich für die der beobachtbaren Gesamtintensität B proportionale Gesamtzahl $N = \sum N_i$ der angeregten Moleküle: $dN/dt = -N/\tau + \kappa N/\tau = -N/\tau'$ (oder $N = N_0 e^{-t/\tau'}$) mit $\tau' = \tau/(1 - \kappa)$, und dies ist gerade die Beziehung (1)⁵.

Im folgenden sei Gl. (1) auf zwei Reihen von *Meßergebnissen* angewandt, die sich auf die Schichtdicken- und Konzentrationsabhängigkeit der bei Fluoreszeinlösungen ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Abklingzeiten τ' beziehen.

a) Meßdaten für die Abhängigkeit von τ' von der Schichtdicke l wurden – im Falle zweier Farbstoffkonzentrationen c einer Lösung von Fluoreszein in Glycerin, bei der Erregungswellenlänge $436 \text{ m}\mu$ – von GALANIN⁶ veröffentlicht. In Tab. 1 sind diese gemessenen Werte (τ'), die nach der erwähnten Methode² berechneten Größen κ und schließlich die „wahren“ Abklingzeiten $\tau = \tau'(1 - \kappa)$ zusammengestellt. Bei der Berechnung von κ haben wir die von GALANIN in seiner Abb. 4 angegebenen Funktionen (Emissions- und Ab-

| c (Mol/l) | l (cm) | τ' (10^{-9} s) | κ | τ (10^{-9} s) |
|-------------------|-------------|---------------------------|----------|--------------------------|
| $3 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 4,0 | 0,252 | 3,0 (3,1) |
| | 0,1 | 5,0 | 0,375 | 3,1 (3,3) |
| | 0,8 | 5,5 | 0,435 | 3,1 (3,3) |
| $3 \cdot 10^{-3}$ | 0,004 | 4,2 | 0,309 | 2,9 (3,0) |
| | 0,02 | 5,2 | 0,426 | 3,0 (3,2) |
| | 0,1 | 5,9 | 0,442 | 3,3 (3,5 _s) |
| | 0,8 | 6,1 | 0,444 | 3,4 (3,6 _s) |

Tab. 1.

¹ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 163.

² A. BUDÓ u. I. KETSKEMÉTY, J. Chem. Phys. 25, 595 [1956]; Acta Phys. Hung. 7, 207 [1957].

³ A. BUDÓ, J. DOMBI u. L. SZÖLLÖSY, Acta Phys. Chem. Szeged 2, 18 [1956].

⁴ A. BUDÓ u. I. KETSKEMÉTY, Z. Naturforschg. 12 a, 673 [1957].

– A. BUDÓ, I. KETSKEMÉTY, E. SALKOVITS u. L. GARGYA, Acta Phys. Hung. 8, 181 [1957]. – A. BUDÓ u. I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Hung. 14, 167 [1962].

⁵ Vgl. auch M. D. GALANIN, Abhandl. d. Phys. Inst. P. N. Lebedew 5, 382 [1950]. – A. BUDÓ, Magyar Fizikai Folyóirat 9, 269 [1961].

⁶ M. D. GALANIN, Trudy FIAN SSSR 12, 3 [1960].



sorptionsspektrum sowie Ausbeutefunktion $\eta(\lambda)$ mit $\eta_{\max}=1$) zugrunde gelegt; für den Radius R , von dem κ in den hier betrachteten Fällen nur wenig abhängt, wurde der Wert 0,5 cm angenommen. Um die Rolle der absoluten Größe der Quantenausbeute bzw. von η_{\max} zu illustrieren, geben wir in der letzten Spalte — in Klammern — auch die mit $\eta_{\max}=0,9$ errechneten Werte von τ wieder. Die Tabelle zeigt: während die τ' -Werte eine recht ausgeprägte Schichtdickenabhängigkeit aufweisen, weichen die τ -Werte nur relativ wenig voneinander ab, ihre Abweichungen von dem Mittelwert bleiben im wesentlichen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze $\pm (0,2 \div 0,3) 10^{-9}$ s der Messungen.

b) Als zweites Beispiel für die Anwendung der Formel (1) sei hier die von SCHMILLEN⁷ bei wäßrigen Fluoreszeinlösungen in großem Intervall untersuchte Konzentrationsabhängigkeit von τ' betrachtet. Diese bei der Schichtdicke $l=1$ cm und der Erregungswellenlänge 360 m μ gewonnenen Meßergebnisse sind in Abb. 1 (ausgezogene Kurve) wiedergegeben. Abb. 2

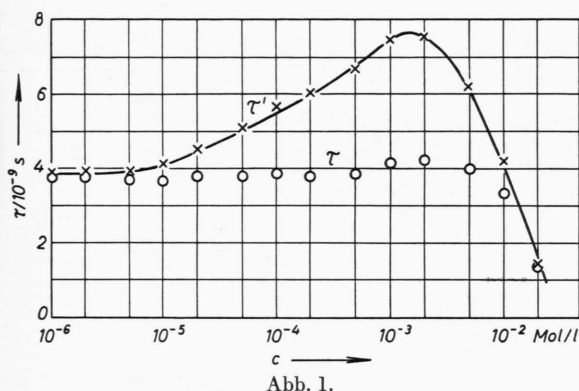


Abb. 1.

stellt die zur Berechnung von $\kappa \equiv \eta \kappa^{(1)}$ nötigen Funktionen $\eta(c)$ und $\kappa^{(1)}(c)$ für $l=1$ cm dar, die auf Grund der in unserem Institut durchgeführten Untersuchungen^{2,3} bestimmt bzw. berechnet wurden. (Der Umstand, daß bei unseren Quantenausbeute-Messungen die Erregungswellenlänge nicht 360 m μ , sondern 436

m μ war, ist infolge des sogenannten WAWILOWSCHEN Gesetzes^{1,8} unwesentlich; für R wurde wieder der Wert 0,5 cm benutzt.) Die aus den gemessenen τ' -Werten auf die angedeutete Weise bestimmten Abklingzeiten

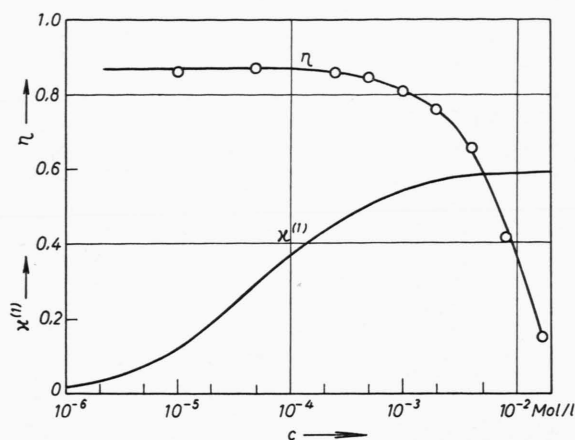


Abb. 2.

$\tau = \tau'(1 - \kappa)$ sind in Abb. 1 mit Kreisen bezeichnet. Wie man sieht, erweist sich τ in einem sehr großen Konzentrationsintervall praktisch als konstant, die Schwankungen liegen in diesem Bereich weit innerhalb der Fehlergrenze der Messungen. Dies weist darauf hin, daß der im betrachteten Fall äußerst große, eine Verdoppelung der scheinbaren Abklingdauer bewirkende Einfluß der Sekundärfluoreszenz mit Hilfe der Formel (1) in guter Annäherung berücksichtigt werden kann. Damit wollen wir jedoch nicht behaupten, daß die durch die Kreise der Abb. 1 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit von τ unbedingt die richtige ist, da die Präzisionsbestimmung dieser Abhängigkeit eine möglichst strenge Einhaltung der mit der Gültigkeit von (1) zusammenhängenden Versuchsbedingungen² und eine Reihe von sehr sorgfältigen Untersuchungen (u. a. die recht genaue Ermittlung der Wellenlängen- und Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute η) erfordert.

⁷ A. SCHMILLEN, Z. angew. Physik 6, 260 [1954].

⁸ S. I. WAWILOW, Z. Phys. 42, 311 [1927].