

daß ohne thermisches Gleichgewicht in einem ungesteuerten Resonator zeitlich stabile Emission einzelner Moden definierter Frequenz über längere Zeit unmöglich ist<sup>8</sup>.

Unerwartet gut war im Vergleich zum Impulsbetrieb die aus dem thermischen Gleichgewicht resul-

<sup>8</sup> D. Röss, Proc. IEEE. **52**, 196 [1964].

tierende ausgezeichnete Modenselektion auch bei Betrieb mit 100 Hz-Halbwellen.

Die räumliche Kohärenz der Strahlung wird im kontinuierlichen Betrieb an der von Gaslasern her geläufigen Granulation des von einem Schirm gestreuten Laserlichtes deutlich, die bei Impulslasern visuell nicht erkannt wird.

## Die Unabhängigkeit der Fluoreszenzspektren fester Lösungen von der Erregungswellenlänge

A. KAWSKI und H. WARDZINSKI

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen \*

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1354—1357 [1965]; eingegangen am 5. Juni 1965)

Die Fluoreszenzspektren von 1,4-bis-(2-(5-Phenylloxasolyl))-benzol [POPOP], 2,5-Di(4-biphenyli)-oxasol [BBO], 2(1-naphthyl)-5-phenyloxasol [ $\alpha$ -NPO], 1,6-diphenyl-hexa-1,3,5-trien [DPH], 4,4'-Diphenylstilben [DPS], 9,10-Diphenylanthracen [DPA] und 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien [TPB] in Poly-methylmethakrylat [PMAM] für zwei verschiedene Erregungswellenlängen 365 und 313 m $\mu$  wurden gemessen. Es wurde festgestellt, daß die spektrale Fluoreszenzintensitätsverteilung der untersuchten Verbindungen in fester Lösung [PMAM] unabhängig von der erregenden Wellenlänge ist. Die Unabhängigkeit der Fluoreszenzspektren fester Lösungen wurde auch durch die Messungen des Fluoreszenz-Polarisationsgrades bestätigt.

Aus der Unabhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Erregungswellenlänge bei festen Lösungen folgt, daß nach jedem Absorptionsakt der Energieaustausch zwischen Fluoreszenzzentrum und der Umgebung während der Lebensdauer im angeregten Zustand, ähnlich wie in dünnflüssigen Lösungen, vollständig ist.

Schon LOMMEL<sup>1</sup> hat behauptet, daß die spektrale Fluoreszenzintensitätsverteilung unabhängig von der Erregungswellenlänge ist. Die Unabhängigkeit der Fluoreszenzspektren einer großen Reihe von organischen Farbstoffen in dünnflüssigen Lösungen wurde von NICHOLS und MERRITT<sup>2</sup> sowie von JABLONSKI<sup>3</sup> experimentell festgestellt. STARKIEWICZ<sup>4</sup> dagegen hat eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsverteilung von der Erregungswellenlänge für einige Farbstoffe in zähen und festen Lösungen beobachtet. Die von STARKIEWICZ beobachtete Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der erregenden Wellenlänge kann nach FÖRSTER<sup>5</sup> durch das Vorliegen mehrerer Sorten von fluoreszierenden Molekülen oder durch

Reabsorption verursacht sein. Weitere Versuche von HARASIMIUK<sup>6</sup>, JABLONSKI<sup>7,8</sup> und TUMERMAN<sup>9</sup> haben in manchen Fällen eine ausgeprägte, dagegen in anderen keine Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der erregenden Wellenlänge sowohl für dünnflüssige wie auch für sehr zähe Lösungen ergeben.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von Farbstoffen in Lösungen von der Erregungswellenlänge wurde durch die Existenz von mehreren Sorten von fluoreszierenden Molekülen erklärt<sup>10,11</sup>.

Da die Resultate bisher nicht eindeutig waren, wurden kürzlich von uns<sup>12</sup> die Fluoreszenzspektren etlicher Farbstoffe in flüssigen und festen Lösungen bei verschiedenen Erregungswellenlängen gemessen.

\* Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

<sup>1</sup> E. LOMMEL, Pogg. Ann. **159**, 514 [1876]; Wied. Ann. **8**, 244 [1879].

<sup>2</sup> L. NICHOLS u. E. MERRITT, Phys. Rev. **18**, 403 [1904].

<sup>3</sup> A. JABLONSKI, Compt. Rend. Soc. Polon. Phys. **7**, 1 [1926].

<sup>4</sup> J. STARKIEWICZ, Compt. Rend. Soc. Polon. Phys. **4**, 73 [1929].

<sup>5</sup> Th. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951, S. 138.

<sup>6</sup> S. HARASIMIUK, Compt. Rend. Soc. Polon. Phys. **4**, 211 [1929].

<sup>7</sup> A. JABLONSKI, Prace Inst. Fiz. Dośw. Uniwer. Warszawa [1934], No 136.

<sup>8</sup> A. JABLONSKI, Z. Phys. **94**, 38 [1935].

<sup>9</sup> L. TUMERMAN, Dokl. Akad. Nauk **1**, 471 [1935].

<sup>10</sup> A. JABLONSKI, Z. Phys. **73**, 460 [1931].

<sup>11</sup> A. JABLONSKI, Phys. Z. Sowjetunion **8**, 105 [1935].

<sup>12</sup> A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **11**, 567 [1963].



Es wurde festgestellt, daß die Unabhängigkeit durch UV-Bestrahlung verletzt werden kann. Dabei entstehen mindestens zwei Sorten von fluoreszierenden Molekülen. Wenn nur eine Sorte von fluoreszierenden Molekülen im Methylmethakrylat (MAM) und Polymethylmethakrylat (PMAM) vorhanden ist, wurde keine Abhängigkeit der Intensitätsverteilung in den Fluoreszenzbanden von der erregenden Wellenlänge sowohl für dünnflüssige wie auch für feste Lösungen beobachtet. Im Falle des gelblichen Eosins in Glycerin und in PMAM wurde eine gewisse Feinabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Erregungswellenlänge beobachtet. Da dieser Farbstoff sehr lichtempfindlich ist, kann die Feinabhängigkeit durch Photoreaktionen (es können verschiedene Ionenformen entstehen) verursacht sein.

In dieser Arbeit wird das oben erwähnte Problem für solche organische Verbindungen in fester Lösung (PMAM) untersucht, bei denen die Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren sehr gering ist und folglich keine beträchtliche Reabsorption stattfindet.

## 1. Experimentelles

Als Lösungsmittel wurde Polymethylmethakrylat [PMAM] gewählt, und als Aktivator folgende Scintillationssubstanzen der Firma Nuclear Enterprises G. B. Ltd. Sighthill, Edinburgh 11, Scotland: 1,4-bis-(2-(5-Phenoxyasolyl))-benzol [POPOP], 2,5-Di(4-biphenyl)oxasol [BBO], 2-(1-naphthyl)-5-phenyloxasol [ $\alpha$ -NPO], 1,6-diphenyl-hexa-1,3,5-trien [DPH], 4,4'-Diphenylstilben [DPS], 9,10-Diphenylanthracen [DPA] und 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien [TPB].

Die Messung der Fluoreszenzspektren wurde mit Hilfe einer früher beschriebenen Anordnung<sup>13</sup> durchgeführt. Die Anordnung bestand aus einem Zeiss-Monochromator SPM 1, einem Photoelektronenvervielfacher RCA 5819 mit stabilisiertem Hochspannungsspeiser und einem Zeiss-Skalengalvanometer. Als erregende Lichtquelle diente eine mit Gleichstrom gespeiste Quecksilberhochdrucklampe mit einem Interferenzfilter 365 m $\mu$  oder eine Filterkombination (UG 11 und GG 19) mit der Durchlässigkeit bei 313 m $\mu$ . Da die Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der untersuchten Verbindungen unbedeutend ist, wurden die Fluoreszenzspektren nicht auf die Reabsorption<sup>3, 14</sup> korrigiert.

<sup>13</sup> A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **24**, 641 [1963].

<sup>14</sup> A. BACZYŃSKI u. M. CZAJKOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **8**, 651 [1960].

<sup>15</sup> R. MEMMING, Dissertation, Stuttgart 1958.

<sup>16</sup> A. KAWSKI, Optik **16**, 412 [1959].

<sup>17</sup> A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Optik **18**, 234 [1961].

Der Polarisationsgrad der Emission fluoreszierender Plexiglas-Luminophore wurde mit Hilfe der photoelektrischen Meßeinrichtung nach MEMMING<sup>15</sup> mit einem kompensierenden Glasplattenansatz<sup>16, 17</sup> gemessen. Die Entwicklung der Meßeinrichtung wurde kürzlich beschrieben<sup>18</sup>. Jetzt wurde der Plexiglas-Luminophor schräg von vorn unter einem kleinen Winkel bestrahlt und die Polarisation senkrecht zur Oberfläche des Luminophors beobachtet.

Die Fluoreszenz-Polarisationspektren der untersuchten Verbindungen wurden bei konstanter Erregungswellenlänge 365 m $\mu$  gemessen. Das Fluoreszenzlicht wurde nicht mit Hilfe eines Monochromators zerlegt, sondern vor das Eintrittsfenster des Photoelektronenvervielfachers wurden entsprechende Interferenzfilter gestellt. Die wirksamen Schwerpunkte der angewandten Interferenzfilter waren: 405, 414, 430, 446, 470, 490, 500, 510 und 530 m $\mu$ .

Die Zubereitung der PMAM-Luminophore wurde in einer früheren Arbeit<sup>19</sup> beschrieben.

## 2. Meßergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Fluoreszenzspektren von POPP, BBO,  $\alpha$ -NPO, DPH, DPS, DPA und TPB in PMAM bei den Erregungswellenlängen 313 und 365 m $\mu$  sind in den Abb. 1 – 7 dargestellt. Man sieht, daß die spektrale Fluoreszenzintensitätsverteilung in festen PMAM-Lösungen unabhängig von der Erregungswellenlänge ist. Im Falle der Verbindung TPB ist eine Feinabhängigkeit bemerkbar. In einer neueren Arbeit<sup>20</sup> wurde für einheitliche Farbstoffe eine Feinabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der erregenden Wellenlänge festgestellt. Die experimentellen Untersuchungen von SZALAY und Mitarbeiter<sup>20</sup> über die von KETSKEMÉTY und Mitarbeiter<sup>21</sup> modifizierte STEPANOWSCHE Beziehung zwischen den Absorptions- und Emissionsspektren von fluoreszierenden Lösungen haben ergeben, daß die „effektive Molekültemperatur“ höher als die wahre ist. Das bedeutet, daß der Energieaustausch während der Abklingdauer zwischen dem Fluoreszenzzentrum und der Umgebung nicht vollständig ist.

Wenn die Fluoreszenzspektren unabhängig von der Erregungswellenlänge sind, dann erwartet man, daß auch der Fluoreszenz-Polarisationsgrad bei konstanter Fluoreszenz-Erregung unabhängig von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes ist<sup>22, 23</sup>. In den

<sup>18</sup> A. KAWSKI u. M. KROŚNICKA, Z. Naturforsch. **20a**, 917 [1965].

<sup>19</sup> A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **6**, 533 [1958].

<sup>20</sup> L. KOZMA, L. SZALAY u. J. HEVESI, Acta Phys. Chem. Szeged, **10**, 67 [1964].

<sup>21</sup> I. KETSKEMÉTY, J. DOMBI u. R. HORVÁT, Ann. Phys., Lpz. **8**, 342 [1961].

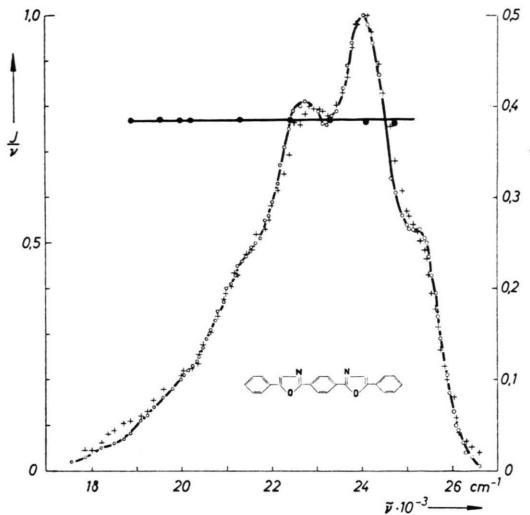


Abb. 1. POPOP.

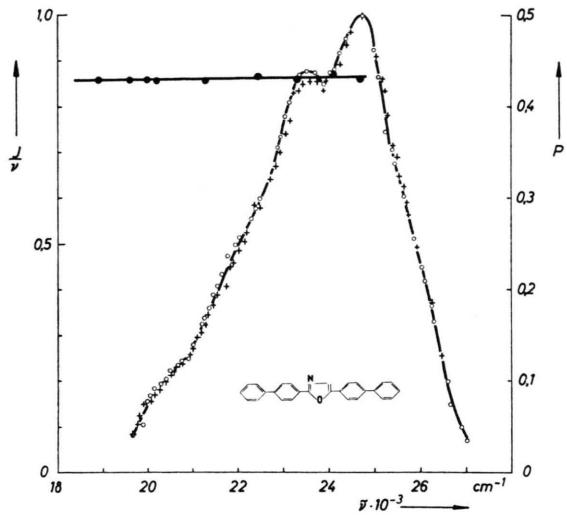


Abb. 2. BBO.

Abb. 1 – 7. Emissionsspektren und Fluoreszenz-Polarisationsspektren verschiedener Farbstoffe in PMAM.  
Erregungswellenlänge: +  $313 \text{ m}\mu$ ,  $\circ$   $365 \text{ m}\mu$ .

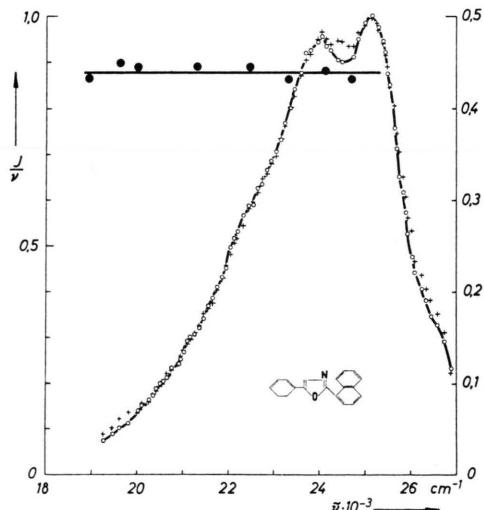


Abb. 3.  $\alpha$ -NPO.

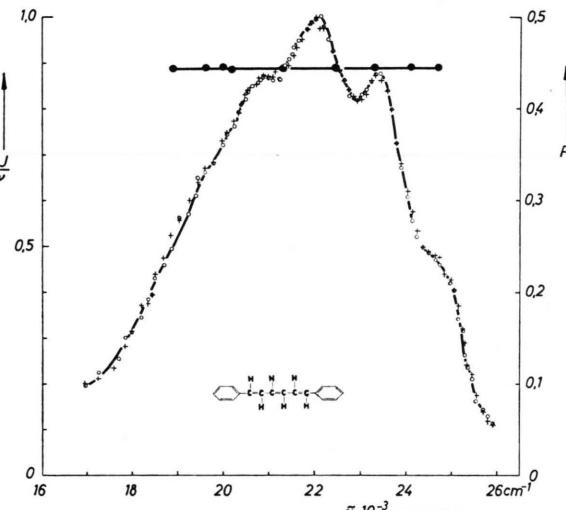


Abb. 4. DPH.

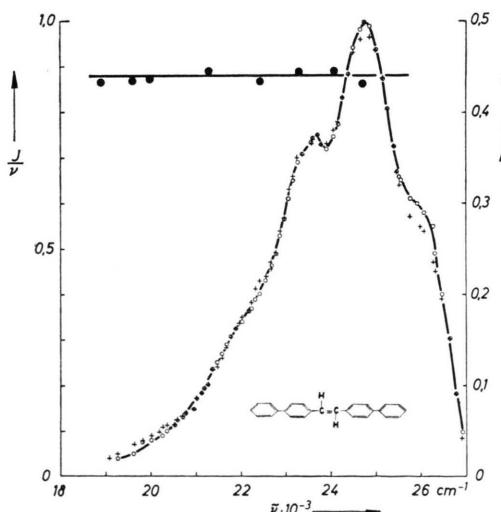


Abb. 5. DPS.

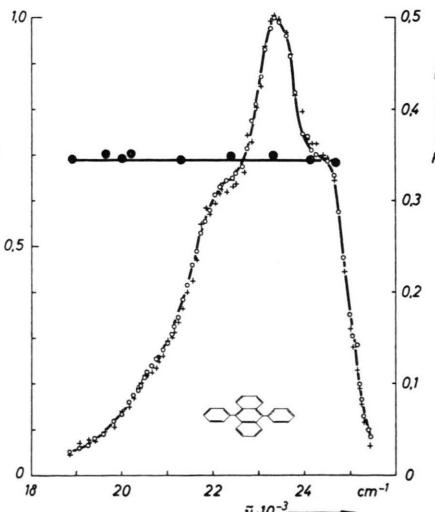


Abb. 6. DPA.

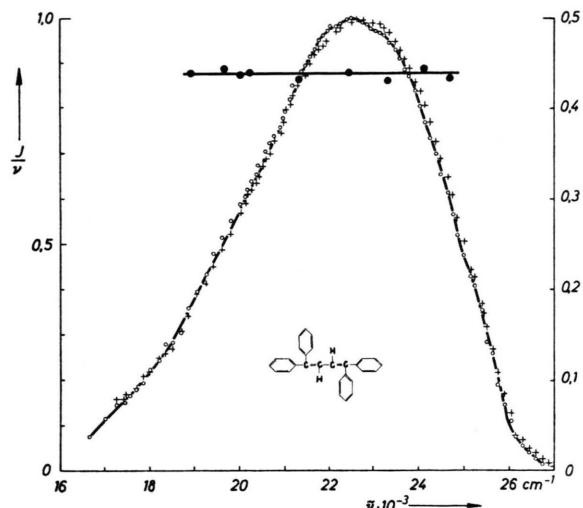


Abb. 1 – 7 sind auch die Fluoreszenz-Polarisations-Spektren wiedergegeben. Der Polarisationsgrad ist praktisch unabhängig von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes, ähnlich wie das schon früher von uns<sup>23–26</sup> für andere organische Verbindungen beobachtet wurde. Es muß betont werden, daß man bei den hier untersuchten Verbindungen, im Gegensatz zu 4-Aminophthalid, 7-Oxycumarin und 4-Methyl-

7-oxycumarin in Polymethylmethakrylat und Polyvinylalkohol<sup>27, 28, 25</sup>, keine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phosphoreszenz beobachtet. Die Polarisationsgrade in den Abb. 1 – 7 stellen die wahren Polarisationsgrade der „reinen“ Fluoreszenz dar.

Auf Grund der von JABLONSKI<sup>10, 11</sup> entwickelten Theorie der Fluoreszenz folgt, daß, falls ein einziger Übergang im Molekül in Betracht kommt und die Schwankungen der Wechselwirkungsenergie zwischen dem fluoreszierenden Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen genügend rasch erfolgen, die Fluoreszenzintensitätsverteilung unabhängig von der erregenden Wellenlänge ist. Nach JABLONSKI<sup>11</sup> kann die Unabhängigkeit verletzt werden, wenn mehrere Sorten von fluoreszierenden Molekülen in der Lösung vorhanden sind, oder auch dann, wenn der Energieaustausch zwischen dem Fluoreszenzzentrum und der Umgebung während der Lebensdauer im angeregten Zustand nicht vollständig ist.

Aus der von uns beobachteten Unabhängigkeit der Intensitätsverteilung in den Fluoreszenzbanden von der erregenden Wellenlänge folgt, daß auch in festen Lösungen während der kurzen Lebensdauer der Energieaustausch zwischen dem Fluoreszenzzentrum und der Umgebung für die untersuchten Verbindungen vollständig ist.

<sup>22</sup> W. P. KOLOTSCHKOW u. B. S. NEPORENT, Optika i Spektr. **12**, 233 [1962].

<sup>23</sup> A. KAWSKI u. B. POLACKA, Z. Naturforsch. **17 a**, 1119 [1962].

<sup>24</sup> A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Serie Sci. Math. Astr. Phys. **11**, 37 [1963].

<sup>25</sup> A. KAWSKI u. R. POHOSKI, Z. Naturforschg. **20 a**, 830 [1965].

<sup>26</sup> B. POLACKA, Bull. Acad. Polon. Sci., Serie Sci. Math., Astr. Phys. **12**, 491 [1964].

<sup>27</sup> A. KAWSKI u. R. POHOSKI, Nature, Lond. **201**, 1116 [1964].

<sup>28</sup> A. KAWSKI, R. POHOSKI u. E. ŚLIWICKI, Z. Naturforschg. **19 a**, 1330 [1964].