

Messung absoluter Quantenausbeuten von Quantenwandlern

H. G. Küttner, H. L. Selzle und E. W. Schlag

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **29 a**, 224–229 [1974]; eingegangen am 1. November 1973)

Herrn Professor W. Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

Absolute Quantum Yield Measurement for Quantum Counters

The absolute quantum yield of different fluorescing dyes has been measured in the solid microcrystalline phase, with a view towards finding dyes which exhibit a constant quantum yield in the visible spectrum. Some suitable dyes have been found and these can now be used as quantum counters for the absolute measurement of photon flux, such as in photochemical experiments. The specific characteristic of the dye responsible for this effect appears to be connected with the action of hydrogen bonds as energy transfer agents.

Einleitung

In der Photochemie stellt sich häufig die Aufgabe bei der Bestimmung absoluter Quantenausbeuten die Zahl von Photonen zu messen. Chemische Methoden, wie mit dem Aktinometer, sind zeitraubend und ungenau, so daß die am häufigsten verwendeten Lichtmeßgeräte Photodiode und Photomultiplier sind. Diese haben jedoch eine spektrale Empfindlichkeitskurve, die ihren Gebrauch nur in einen schmalen Bereich des Lichtes erlaubt, und außerdem die genaue Kenntnis der Wellenlänge der zu zählenden Quanten voraussetzt. Um von der spektralen Empfindlichkeitskurve eines Detektors unabhängig zu werden, setzt man deshalb Quantenwandler ein, die Lichtquanten höherer Energie mit einem über einen großen Wellenlängenbereich konstanten Faktor in Lichtquanten niedrigerer Energie umsetzen, deren Zahl ein Maß für den eintreffenden Quantenfluß ist.

Schon 1936 schlug Bowen¹ vor, zur Lichtmessung im UV fluoreszierende Farbstoffe als Quantenwandler einzusetzen. Leider sind bisher nur wenige Substanzen bekannt, die als Quantenwandler in Frage kommen, wobei auch bei diesen die angegebenen Werte stark streuen². Daher soll im folgenden die relative spektrale und die absolute äußere Quantenausbeute verschiedener Farbstoffe untersucht werden, um vor allem allgemeinere Aussagen über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Verwendbarkeit als Quantenwandler zu finden.

Ein Farbstoff muß für seinen Einsatz als Quantenwandler folgende Bedingungen erfüllen:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. W. Schlag, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

- a) Die Quantenausbeute der Fluoreszenz soll konstant und unabhängig von der eingestrahlten Intensität und Wellenlänge sein.
- b) Die Emissionswellenlänge soll unabhängig von der anregenden Wellenlänge sein.
- c) Die Abklingdauer soll möglichst kurz sein, um auch zeitabhängige Prozesse erfassen zu können.
- d) Die Quantenausbeute der Probe soll zeitlich konstant sein, d. h. die Probe soll keine Alterung zeigen.

Eine Möglichkeit, Farbstoffe als Quantenwandler einzusetzen, ist die Verwendung fluoreszierender Farbstofflösungen^{3–6}. Dies hat jedoch verschiedene Nachteile. So sind die Emissionsspektren und die äußeren absoluten Quantenausbeuten auf Grund der Selbstabsorption von der Konzentration und der Küvettenlänge abhängig. Außerdem wird die Durchführung der Messung der absoluten Quantenausbeute durch die Lichtleitung der Küvette erschwert. Daher wird häufig, auch aus Gründen der Handlichkeit, ein feinkristalliner, auf Glas aufgebrachter Farbstofffilm bevorzugt. So wurden bisher Filme aus Natriumsalizylat^{2, 7, 8} wie auch aus 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Naphthaldiazin^{9, 10} (Lumogen gelb, BASF) als Quantenwandler eingesetzt, da sie die obigen Bedingungen weitgehend erfüllen.

Experimenteller Aufbau

Zur Probenherstellung wurde der Farbstoff in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Methanol oder Chloroform, gelöst und mit einer Druckgaszerstäuberdüse Grafix 147 (Platsch, Stuttgart) zu einem homogenen, feinkristallinen Film auf eine Glasplatte gesprüht, wobei das Lösungsmittel bereits vor Auf-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

treffen auf das Substrat vollständig verdampft war. Dies ließ sich während des Aufsprühens gut erkennen, da so keine dunklen feuchten Stellen in dem Film sichtbar waren.

Abbildung 1 zeigt die experimentelle Anordnung zur Messung der relativen spektralen Quantenausbeute, die aus dem Verhältnis von Fluoreszenz zu

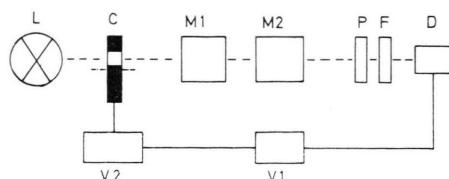


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung relativer Quantenausbeuten. L = Lampe, C = Zerhacker, M1 + M2 = Dopelmonochromator, P = Probe, F = Kantenfilter, D = Photodiode, V1 = Strom-Spannungswandler und Vorverstärker, V2 = Lock-in-Verstärker.

Anregungslicht gewonnen wurde. Als Lichtquelle diente eine Osram-Xenon-Hochdrucklampe XBO 150 Watt zur Bestimmung der relativen Quantenausbeuten, oder eine Hanovia Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe 200 Watt, deren intensitätsstarke Linien zur Messung der absoluten Quantenausbeute verwendet wurden. Das Anregungslicht wurde durch eine rotierende Segmentscheibe moduliert, die gleichzeitig über eine Infrarotlichtschranke das Referenzsignal für den Lock-in-Verstärker lieferte. Zur Erzeugung von monochromatischem Licht mit einer eingestellten Bandbreite von 5 nm wurde eine Dopelmonochromator-Anordnung verwendet. Dies war notwendig, um den Anteil des langwelligeren Streulichts klein zu halten, da die größte Empfindlichkeit der Photodiode sowie die maximale Intensität der Xenon-Lampe im langwirigen Bereich lagen. Dieses Streulicht wurde weder von der Probe, noch durch das nachfolgende Kantenfilter absorbiert und daher von der Photodiode mit der Fluoreszenz zusammen aufintegriert. Auf Grund der benutzten Lampen konnten nur Messungen bis herab zu 250 nm durchgeführt werden. Die Fluoreszenz der Proben wurde durch ein Kantenfilter hindurch in Transmission mit einer Silicium-Photodiode UV 100 (EG & G, Salem, Mass., USA) über einen Lock-in-Verstärker gemessen. Die Diode war vom Hersteller absolut gezeichnet worden, und die mitgelieferte Eichkurve wurde durch verschiedene Messungen, wie z. B. mit der als konstant bekannten Quantenausbeute des Natriumsalizylats^{7,8}, überprüft.

Eine Methode, absolute Quantenausbeuten zu bestimmen, besteht in dem Vergleich der Fluoreszenz der untersuchten Substanz mit der Reflexion eines MgO-Standards¹¹. Da aber MgO kein idealer Streuer

ist, Alterungseffekte zeigt, und auch die Winkelverteilung der Fluoreszenz, d. h. die Fluoreszenzindikatrix, nicht genau dem Lambertschen Gesetz folgt⁸, wurde statt dessen der Strahlungsfluß der Fluoreszenz und des nicht absorbierten Anregungslichts über den gesamten Raum absolut bestimmt. Dazu wurden das Anregungslicht E und die Indikatoren der Fluoreszenz und des nicht absorbierten Anregungslichts in Abständen von 5° auf einem Kreis um den Auftreffpunkt des Anregungslichtes auf die Probe vermessen. Die Trennung von Fluoreszenz und Anregungslicht erfolgte durch zwei aufeinander folgende Messungen mit und ohne Kantenfilter. Der Abstand der Diode UV 100 von dem Ursprung der Fluoreszenz wurde dabei so gewählt, daß die aktive Fläche der Diode einen Kreisegel mit einem Öffnungswinkel von 5° sah. Durch Integration über den Raum erhält man den Strahlungsfluß der Fluoreszenz F und des nicht absorbierten Anregungslichtes, aus welchem sich die Absorption A bestimmen läßt. Damit ist die äußere absolute Quantenausbeute gegeben durch $Q = F/E A$.

Meßergebnisse

Die Emissionsspektren wurden bei einer Bandbreite von 5 nm für verschiedene Schichtdicken und Anregungswellenlängen aufgenommen. In allen untersuchten Fällen konnte keine Verschiebung des Emissions-Maximums nachgewiesen werden.

In Abb. 2 sind die relativen spektralen Quantenausbeuten Q_{rel} und die Emissionsspektren I_{rel} der

Tab. 1.

Substanz	Schichtdicke (mg/cm ²)	Anregungs- wellenlänge (nm)	Q_{abs}	Q_{abs} aus Lit.
Natriumsalizylat	0,7	300	0,50	0,48 ¹³
Natriumsalizylat	1,1	300	0,53	
Natriumsalizylat	2,3	300	0,47	
Natriumsalizylat	2,3	265	0,46	
Salizylsäure	0,7	300	0,13	
Salizylsäure	0,7	265	0,13	
Natriumsalz der 1-Hydroxy-2- Naphthoësäure	1,4	300	0,11	
Natriumsalz der 2-Hydroxy-3- Naphthoësäure	0,5	380	0,19	
Natriumsalz der 2-Hydroxy-3- Naphthoësäure	0,5	265	0,18	
Lumogen gelb	0,5	405	0,45	0,46 ¹¹
Lumogen rot	0,8	405	0,45	0,52 ¹³
Lumogen rot	1,3	405	0,44	

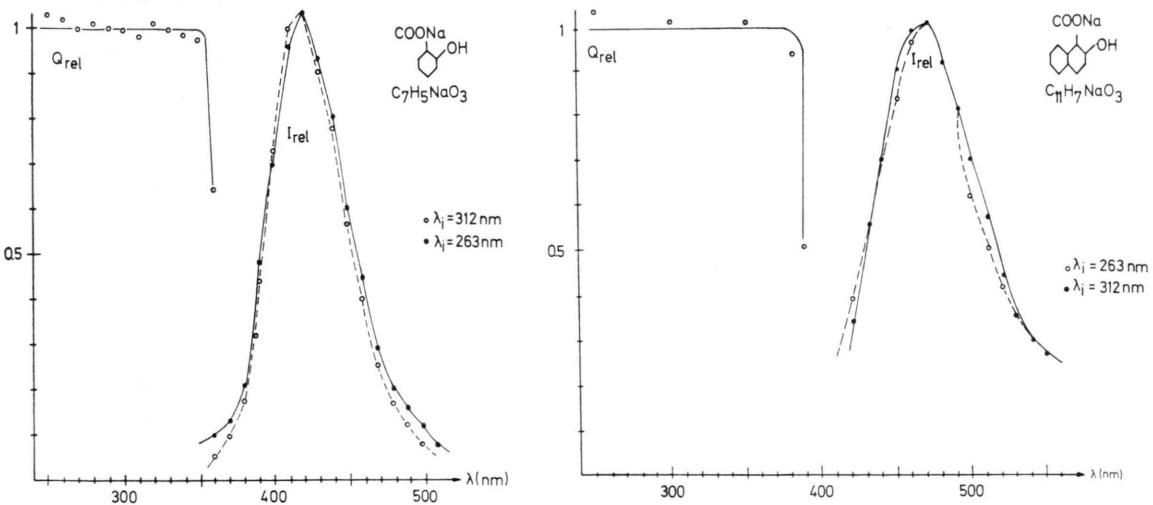


Abb. 2 a

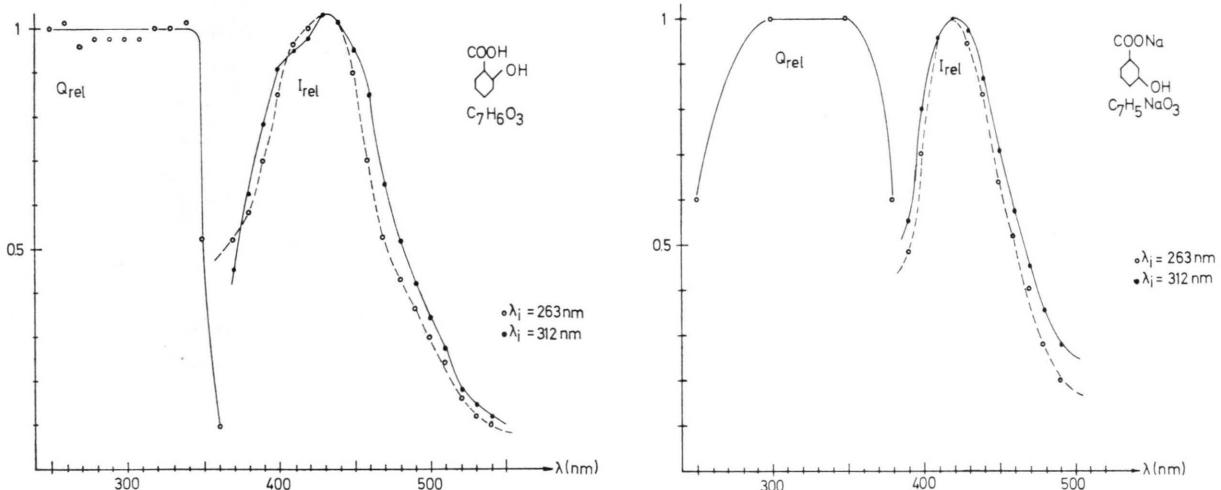


Abb. 2 b

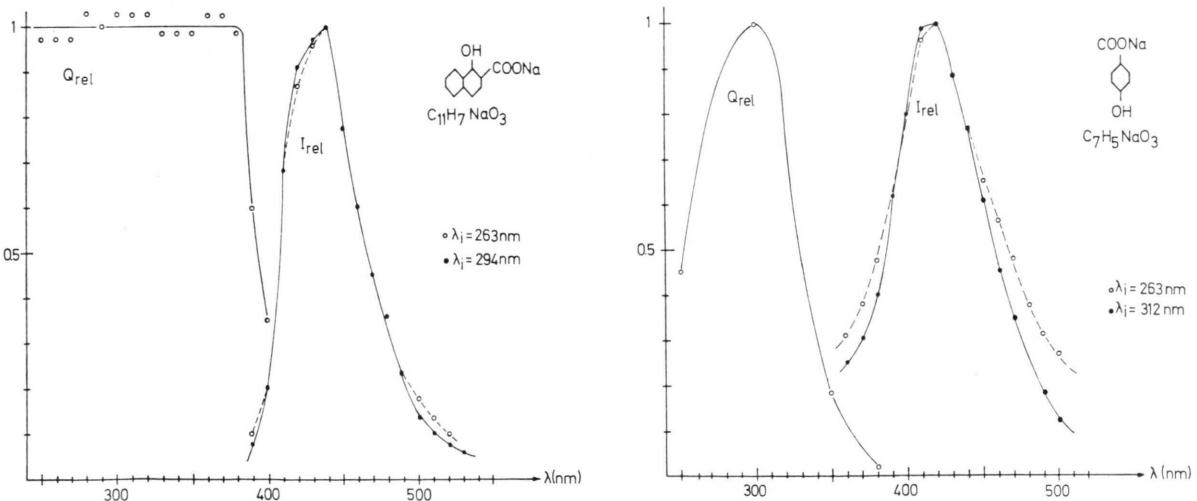


Abb. 2 c

Abb. 2 b

←

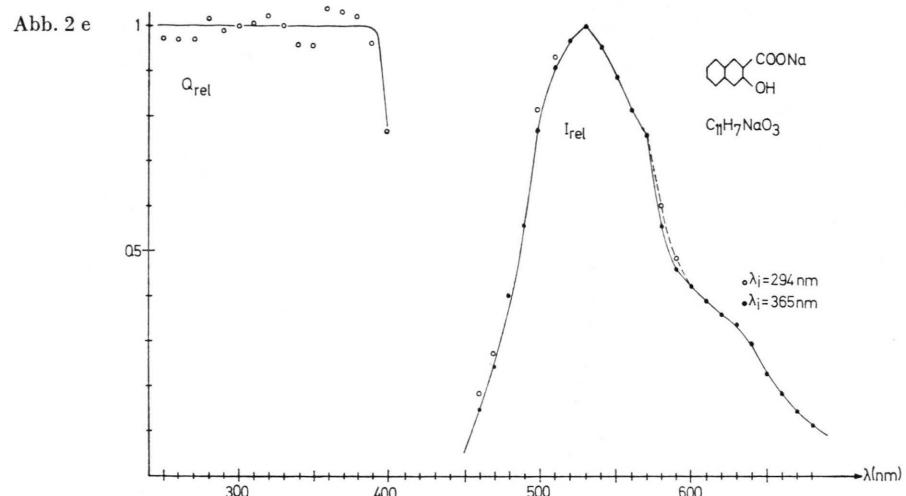


Abb. 2 h

←

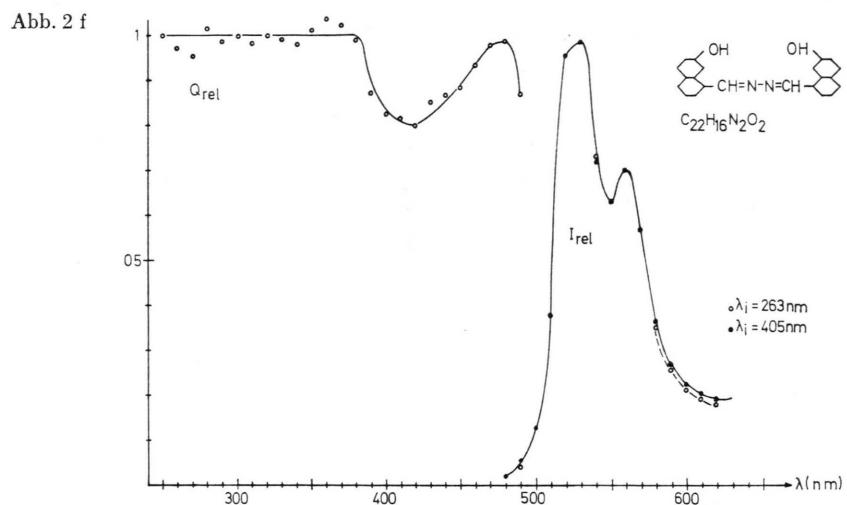


Abb. 2 i

←

Abb. 2 g

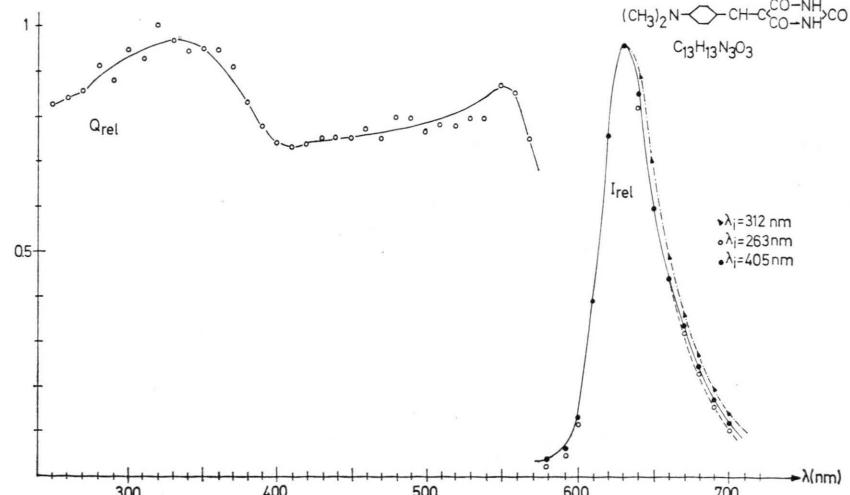


Abb. 2. Relative Quantenausbeute Q_{rel} , Fluoreszenz I_{rel} .
 a) Natriumsalizylat; b) Salizylsäure; c) Natriumsalz der 1-Hydroxy-2-Naphthoesäure; d) Natriumsalz der 2-Hydroxy-1-Naphthoesäure; e) Natriumsalz der 2-Hydroxy-3-Naphthoesäure; f) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Naphthal-diazin (Lumogen gelb); g) 5-(p-Dimethylaminobenzylidene)-Barbitursäure (Lumogen rot); h) Natriummetahydroxybenzoat; i) Natriumparahydroxybenzoat.

verschiedenen Proben dargestellt, wobei das Maximum jeweils auf 1 nominiert wurde. Die in der Literatur erwähnten Emissionsspektren, wie für Natriumsalizylat^{7, 8}, Lumogen gelb⁹⁻¹¹ und 5-(p-Dimethylaminobenzyliden)-Barbitursäure (Lumogen rot)^{12, 13} stimmen gut mit den gemessenen Werten überein.

In Tab. 1 sind die Werte der absoluten äußeren Quantenausbeute für verschiedene Schichtdicken und Anregungswellenlängen angegeben. Über die Werte für Natriummeta- und Natriumparahydroxybenzoat sowie für das Natriumsalz der 2-Hydroxy-1-Naphthoësäure konnten keine weiteren Aussagen gemacht werden, da sie mit weniger als 4% unterhalb der Nachweisempfindlichkeit lagen.

Die angegebenen Meßwerte haben einen Fehler von $\pm 0,06$. Dies resultiert zum einen aus der Integration der Indikatoren über den Raum, da die Proben nicht völlig axialsymmetrisch strahlen, zum anderen aus den Intensitätsschwankungen der Lampe, während der Aufnahme einer Indikatrix, sowie der Drift der Elektronik.

Das Absinken der Werte bei dickeren Schichten, wie beim Natriumsalizylat bei 2 mg/cm^2 oder bei Lumogen rot bei 1 mg/cm^2 , ist durch Selbstabsorption¹⁴ der Fluoreszenz zu erklären.

Bei allen Proben, außer der Salizylsäure, die vom Substrat absublimierte, trat innerhalb der Versuchsdauer von 5 Monaten keine Alterung auf.

In Tab. 2 sind die wesentlichen Daten der untersuchten Proben, die als Quantenwandler verwendet werden können, gemäßigt aufgeführt. Besonders geeignet ist das schon häufig verwendete Natriumsalizylat, da es laut Allison, Burns und Tuzzolino⁸ schon ab 60 nm eine konstante Quantenausbeute aufweist, und laut Samson² seine Abklingdauer bei etwa 10 nsec liegt. Nimmt man eine Schwankung der Quantenausbeute bis zu 20% in Kauf, so ist

Tab. 2.

Substanz	Q_{abs}	Konstanz von Q_{rel} von (nm)	Maximum der Emission (nm)
Natriumsalizylat	0,50	250	350
Natriumsalz der 1-Hydroxy-2- Naphthoësäure	0,11	250	380
Natriumsalz der 2-Hydroxy-3- Naphthoësäure	0,19	250	390
Lumogen gelb	0,45	250	380
			530

Lumogen gelb bis 490 nm und Lumogen rot bis 560 nm zu verwenden.

Diskussion

Um die Intensität der Lumineszenz von Farbstoffen zu erhöhen, ist es günstig, zur Behinderung der strahlunglosen Übergänge die inneren Rotationsfreiheitsgrade des Farbstoffmoleküls einzuschränken¹⁵. Dies läßt sich durch geeignete Substitution, die eine Versteifung der Molekülstruktur bewirkt, etwa durch Ringschluß, erreichen. Eine konstante Quantenausbeute kann ein Farbstoff nur haben, wenn für jede eingestrahlte Energie der strahlunglose Zerfall zum Grundzustand des S_1 sehr schnell ist, und sich dabei der Anteil der anderen strahlunglosen Zerfälle, wie z. B. der Übergang zum Triplet (intersystem crossing), nicht ändert. Nach den Ergebnissen von Mataga, Tanaka und Kato¹⁶ sowie Merrill und Bennett¹⁷ bewirkt eine intramolekulare Wasserstoffbrücke eine starke Beschleunigung des strahlunglosen Zerfalls innerhalb der Singulett-Zustände (internal conversion). Dieser Einfluß der Wasserstoffbrücke ist je nach der Stärke der Wechselwirkung mit dem Chromophor verschieden. So findet man beim Natriumsalizylat eine hohe Fluoreszenzausbeute mit einer sehr guten Wellenlängenkonstanz, während man im Falle des Lumogen rot bei einer schwächeren Kopplung der Wasserstoffbrücke mit dem π -System des Chromophors Schwankungen der Quantenausbeute von 20% findet. Im Falle des Naphthazarin (1,4-Dihydroxy-5,8-Naphthochinon), das zwei eng mit dem Chromophor gekoppelte Wasserstoffbrücken besitzt, tritt sogar keine oder wenn, nur eine sehr schwache Lumineszenz auf, da die strahlunglose Desaktivierung direkt zum Grundzustand führt. Diese Fluoreszenzlösung durch Wasserstoffbrücken wurde bereits auch an anderen Substanzen festgestellt¹⁸.

Der große Einfluß der Wasserstoffbrücke zeigt sich sehr deutlich bei den Natriumsalzen der verschiedenen Stellen substituierten Hydroxybenzoësäuren. Während Natriummeta- und Natriumparahydroxybenzoat, die keine intramolekulare Wasserstoffbrücke besitzen, nur eine nicht konstante Quantenausbeute von weniger als 4% haben, hat das Natriumsalizylat eine Quantenausbeute von 50%, die von 60 nm⁸ bis 350 nm konstant ist.

Die angewendete Methode erlaubte es also, Leuchtschirme, deren Belegungsdichte leicht durch Wiegen reproduzierbar einzustellen war, zur Verwendung

als Quantenwandler herzustellen. Diese Quantenwandler können zum einen zu Quantenausbeutemessungen verwendet werden, da sie beliebige Quanten in ihrem Einsatzbereich in Quanten eines bestimmten Wellenlängenbereiches unter einen konstanten Faktor umsetzen, und zum anderen können sie zur

Bereichserweiterung von Detektoren benutzt werden. Die Schirme haben den Vorteil, daß die Fluoreszenz von einer definierten Fläche ausgeht, während bei Verwendung flüssiger Quantenwandler ein Volumen emittiert und deshalb der Raumwinkel, den der Detektor sieht, nicht so gut bestimmt ist.

- ¹ E. J. Bowen, Proc. Roy. Soc. London **154 A**, 349 [1936].
- ² J. A. R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley & Sons, New York 1967.
- ³ W. H. Melhuish, New Zealand J. Sci. Tech. **37 B**, 142 [1955].
- ⁴ G. Weber and F. W. J. Teale, Trans. Faraday Soc. **53**, 646 [1957].
- ⁵ J. Yguerabide, Rev. Sci. Instrum. **39**, 1048 [1968].
- ⁶ F. Kraus, E. Gregorek, and H. v. Weyssenhoff, Z. Physik. Chem. NF **82**, 139 [1972].
- ⁷ J. F. Hammann, Z. Angew. Phys. **10**, 187 [1958].
- ⁸ R. Allison, J. Burns, and A. J. Tuzzolino, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 747 [1964].
- ⁹ N. Kristianpoller and D. Dutton, Appl. Opt. **3**, 287 [1964].
- ¹⁰ V. N. Saxena, Indian J. Pure Appl. Phys. **9**, 407 [1971].
- ¹¹ D. Hahn, H. Hieke, J. v. d. Lip, R. Nink, and H. Wright, PTB-Mitteilungen **4**, 269 [1971].
- ¹² B. M. Bolotin, D. A. Drapkina, and V. G. Brudz, Proceedings of the International Conference on Luminescence, Budapest, 623 [1966].
- ¹³ Z. L. Morgenshtern, V. B. Neustruev, and M. J. Epshtein, J. Appl. Spectroscopy **3**, 35 [1965].
- ¹⁴ E. C. Bruner, J. Opt. Soc. Amer. **59**, 204 [1969].
- ¹⁵ B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, and D. G. Pereyaslova, Mendeleev Chem. J. **1967**, 50.
- ¹⁶ N. Mataga, F. Tanaka, and M. Kato, Acta Phys. Polonica **34**, 733 [1968].
- ¹⁷ J. R. Merrill and R. G. Bennett, J. Chem. Phys. **43**, 1410 [1965].
- ¹⁸ A. A. Lamola and L. J. Sharp, J. Phys. Chem. **70**, 2634 [1966].