

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER ABSOLUTEN QUANTENAUSBEUTE FLUORESZIERENDER LÖSUNGEN

Von A. BUDÓ, J. DOMBI und L. SZÖLLÖSY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 9. August 1956)

Die Untersuchung der Frage, wie sich die absolute Quantenausbeute einer fluoreszierenden Lösung unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz bestimmen lässt, ergibt eine quantitative Beziehung zwischen den Ausbeuten, die durch eine geeignete spektral-photometrische Methode mit und ohne Rücksichtnahme der Sekundärfluoreszenz erhalten werden. Die auf Grund dieser Beziehung ausgewerteten Messungen der Konzentrationslöschung von Fluoreszein in alkalisch-wässriger Lösung zeigen, dass die ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gewonnenen Werte bedeutend grösser als die wahren Ausbeute (und auch merklich grösser als 1) sein können, wodurch eine bei vielen früheren Messungen auftretende Unstimmigkeit geklärt bzw. auf den Einfluss der Sekundärfluoreszenz zurückgeführt werden kann.

§ 1. Einleitung

Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Quantenausbeute η_λ einer mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ erregten fluoreszierenden Lösung besteht bekanntlich darin, dass man die spektrale Fluoreszenzstrahlendichte (Quantenstromdichte) $B_\lambda d\lambda'$ misst und dann η_λ aus einer Beziehung, die zwischen B_λ und η_λ unter Berücksichtigung der gewählten Erregungs- und Beobachtungsart aufzustellen ist, berechnet. In dem Fall, wenn das erregende Licht in Form eines mit guter Annäherung parallelen Bündels senkrecht zu einer Endfläche der Lösung (bzw. der diese enthaltenden zylindrischen Küvette) einfällt und von dem Fluoreszenzlicht ein ebenfalls paralleles, zur Einstrahlungsrichtung entgegengesetzt gerichtetes Bündel zur Messung gelangt, hat die erwähnte Beziehung die Form [1]

$$B_\lambda = \frac{\rho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0} \eta_\lambda f(\lambda') k_\lambda \frac{1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'})l}}{k_\lambda + k_{\lambda'}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten $E_{\lambda 0}$ die vom Erregungslicht hervorgerufene Bestrahlungsstärke (gemessen in Quanten $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$) auf der Eintrittsfläche, $f(\lambda')$ die das „wahre“ Emissionsspektrum kennzeichnende (und auf Eins normierte) Verteilungsfunktion, k_λ bzw. $k_{\lambda'}$ den Absorptionskoeffizienten der Lösung der Schichtdicke l für die Wellenlänge λ bzw. λ' , n die Brechzahl der Lösung und ρ einen Faktor, durch den die Reflexionsverluste berücksichtigt werden, die beim Ein- und Austritt des Erregungs- bzw. Fluoreszenzlichtes durch die Vorderfläche auftreten.

Die auf Grund der Gl. (1) ausgewerteten Messungen führen aber in vielen Fällen, wie es besonders von FÖRSTER betont wurde ([1], S. 150), zu unmöglichen, über 1 liegenden Werten der Quantenausbeute, woferne in (1) der von der Theorie geforderte Faktor n^2 berücksichtigt wird. Nach den für die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz gewonnenen Ergebnissen [2] liegt es nahe, den Grund dieser Diskrepanz, infolge der die Brauchbarkeit der obigen Methode mit Recht fraglich erscheint, in der Sekundärfluoreszenz zu sehen. Es wird daher in vorliegender Arbeit untersucht, wie sich die Quantenausbeute einer Lösung unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz bestimmen bzw. wie sich die betrachtete Messmethode vervollständigen lässt. Es wird sich dabei u. a. ergeben, dass die genannte Unstimmigkeit in der Tat durch den Einfluss der Sekundärfluoreszenz erklärt werden kann.

§ 2. Theoretisches über die Bestimmung der wahren Quantenausbeute

In dem Fall, wenn der Querschnitt des in das Spektrophotometer gelangenden Parallellichtbündels genügend klein gegen den kreisförmigen Querschnitt $R^2\pi$ des erregenden Lichtbündels ist, und wenn die Bedingung $m^2 \equiv (R/l)^2 \gg 1$ eingehalten wird, dann gilt nach [2] unter Berücksichtigung der sekundären (und annähernd auch der tertiären usw.) Fluoreszenz an Stelle von (1) die Beziehung

$$B_{\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda_0} \eta_{\lambda} f(\lambda') \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \frac{1}{1 - z} \quad (2)$$

Dabei ist z , das Intensitätsverhältnis der sekundären und der primären Fluoreszenzstrahlung — unter Einführung der dimensionslosen Grössen

$$\alpha = k_{\lambda} l, \quad \beta = k_{\lambda'} l, \quad \gamma = k_{\lambda''} l \quad (3)$$

als Abkürzungen — durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$z = \int_0^{\infty} \eta(\lambda'') f(\lambda'') M d\lambda'',$$

$$M = \frac{\gamma}{2\alpha\beta[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} \{ (\alpha + \beta)(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta}) [\text{Ei}(-m\gamma) - \text{Ei}(-\gamma)] \\ + [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(-\beta - \gamma) - \beta G(-\alpha - \gamma)] \\ + [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(\beta - \gamma) - \beta G(\alpha - \gamma)] e^{-(\alpha+\beta)} \}, \quad G(x) = \text{Ei}(x) - \ln|x|. \quad (4)$$

Von den in Gl. (2) auftretenden Grössen sind $B_{\lambda'}$, ϱ , n , E_{λ_0} , ferner α , β , γ (durch Aufnahme des Absorptionsspektrums) direkt messbar. Das Problem der Bestimmung der wahren Quantenausbeute η_{λ} [und des wahren Spektrums $f(\lambda')$] ist also gleichbedeutend mit der Frage, wie man η_{λ} [und $f(\lambda')$] aus Gl. (1) und der Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} f(\lambda') d\lambda' = 1 \quad (5)$$

bestimmen kann. Da die unbekannt Funktionen $f(\lambda)$ und $\eta(\lambda)$ auch — in dem Ausdruck von z — unter dem Integralzeichen auftreten, ist eine vollkommen exakte Bestimmung derselben praktisch kaum möglich, man kann jedoch mit guter Annäherung folgendermassen verfahren.

Vor allem bezeichnen wir die in der nur als Näherung zu betrachtenden Gl. (1) stehenden Grössen $f(\lambda')$ und η_{λ} mit $f_0(\lambda')$ und $\eta_{\lambda 0}$, um diese Näherungswerte von den in Gl. (2) stehenden wahren $f(\lambda')$ und η_{λ} zu unterscheiden. Wir wollen nun (und müssen) annehmen, dass man — z. B. auf Grund von Messungen, die nach Gl. (1) ausgewertet wurden — angenäherte Verteilungsfunktionen $f_0(\lambda'')$ und $\eta_{0r}(\lambda'')$ für die Emission bzw. die relative Quantenausbeute kennt; diese zunächst bis auf einen konstanten Faktor bestimmten Funktionen seien durch die Bedingungen

$$\int_0^{\infty} f_0(\lambda'') d\lambda'' = 1, \quad \eta_{0r}(\lambda) = 1 \quad (6a-b)$$

festgelegt. Setzt man nun

$$z = \eta_{\lambda} z^{(1)}, \quad (7)$$

so kann die Grösse $z^{(1)}$ (bzw. ein angenäherter Wert derselben) nach

$$z^{(1)} = \int_0^{\infty} \eta_{0r}(\lambda'') f_0(\lambda'') M d\lambda'' \quad (8)$$

berechnet werden.

Aus (2) und (7) erhalten wir, wenn wir für die zwei nachstehenden, aus Messungen bekannten Grössen die Abkürzungen

$$C = \frac{4\pi n^2}{\rho} \frac{1}{E_{\lambda 0}}, \quad B_{\lambda}^* = B_{\lambda} \frac{\alpha + \beta}{\alpha [1 - e^{-(\alpha + \beta)}]} \quad (9a-b)$$

einführen,

$$\eta_{\lambda} f(\lambda') = C B_{\lambda}^* (1 - \eta_{\lambda} z^{(1)}). \quad (10)$$

Wegen (5) folgt daraus durch Integration nach λ' , dass die wahre absolute Quantenausbeute durch

$$\eta_{\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* d\lambda'}{1 + \int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* z^{(1)} d\lambda'} \quad (11)$$

bestimmt ist.

In dem oft vorkommenden Fall, in dem $z^{(1)}$ von λ' nur wenig abhängt (s. § 3), kann $z^{(1)}$ bzw. ein mittlerer Wert $z_m^{(1)}$ davon vor das Integralzeichen

gesetzt werden. Beachtet man noch, dass $\int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* d\lambda'$ den Wert ($\eta_{\lambda 0}$) der Quan-

tenausbeute darstellt, der sich ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz (d. h. für $\alpha^{(1)} = 0$) ergeben würde,

$$\eta_{\lambda_0} = \int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* d\lambda', \quad (12)$$

so erhält man in dem erwähnten Fall zwischen η_{λ} und η_{λ_0} die Beziehung

$$\eta_{\lambda} = \frac{\eta_{\lambda_0}}{1 + \alpha_m^{(1)} \eta_{\lambda_0}} \quad (\cong \eta_{\lambda_0}). \quad (13)$$

§ 3. Experimentelle Methode und Ergebnisse

Um für das oben entwickelte Verfahren und zugleich für die Rolle der Sekundärfluoreszenz bei den Ausbeutenmessungen systematische experimentelle Beispiele zu geben, haben wir die absoluten Quantenausbeuten einer alkalisch-wässrigen Fluoreszeinlösung ($p_H = 12,5; t = 26^{\circ}C$) bei 9 verschiedenen Konzentrationen — zwischen 10^{-5} und $1,6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l — und annähernd gleichen Schichtdicken ($l \approx 0,1$ cm, s. die Angaben der Tabelle 1) bestimmt.

Für die zu untersuchenden Fluoreszeinlösungen wurde ein Farbstoffpräparat verwendet, das im wesentlichen nach der von HURD und LIVINGSTON für Eosin angegebenen Methode [3], aber mit Verwendung von Essig- statt Salzsäure gereinigt wurde. Wir haben die Farbstofflösungen — nach fünfmaligem Umkristallisieren des Fluoreszeins — unter Benützung eines karbonatfreien NaOH-Lösung hergestellt.

Die Messungen wurden im wesentlichen mit der in [2] und ausführlicher in [4] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Das erregende Parallelbündel mit dem Querschnitt $1,7^2\pi$ cm², das aus dem Licht einer (aus einer grossen Akkumulatorenbatterie gespeisten) Quecksilberhöchststrucklampe in Verbindung mit einem Interferenzfilter für 436 m μ hergestellt wurde, fiel unter einem Einfallswinkel von 7° auf die Vorderfläche der Küvette. Diese (bzw. mehrere Küvetten nebeneinander) und eine mit dicker MgO-Schicht bedeckte Silberplatte waren auf einem verschiebbaren Schlitten montiert, um das Fluoreszenzlicht, aus dem nur ein enges und praktisch paralleles Bündel in den Monochromator gelang, bequem und schnell mit dem Licht einer Normallampe bekannter Energie- bzw. Quantenverteilung vergleichen zu können. Der Vergleich der entsprechenden Lichtströme erfolgte mittels eines Sekundärelektronen-Vervielfachers 1 P 21 und eines empfindlichen Spiegelgalvanometers, nachdem die Apparatur in bezug auf die Proportionalität zwischen Galvanometerausschlägen und Lichtströmen mit Hilfe eines rotierenden Sektors genau nachgeprüft wurde.

Die Grössen B_{λ} kann man bis auf einen Proportionalitätsfaktor K erhalten, indem man das Verhältnis der von dem Fluoreszenzlicht und dem Licht der Normallampe verursachten Galvanometerausschläge mit dem zur Wellenlänge λ' gehörenden Wert der Quantenverteilung der Normallampe multipliziert. Mit der obigen Messanordnung lässt sich auch E_{λ_0} auf ganz ähnliche Weise bestimmen. Wird nämlich an Stelle der Küvette die MgO-Schicht in den Weg des erregenden Lichtbündels der Wellenlänge λ geschoben, so gilt

$E_{\lambda_0} = \frac{\pi}{r} B_{\lambda_0}$, wobei B_{λ_0} die entsprechende Strahldichte und r das Reflexionsvermögen der diffus zerstreuenen MgO-Fläche bedeuten. Wenn das Erregungslicht nicht monochromatisch ist, sondern einem schmalen Band zwischen

λ_1 und λ_2 entspricht, dann ist in (9a)

$$E_{\lambda,0} = \frac{\pi r}{r} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda \quad (14)$$

zu setzen. Mit Rücksicht auf (12) und (9a—b) bestimmt sich also $n_{\lambda,0}$ zu

$$n_{\lambda,0} = \frac{4n^2 r}{\rho} \frac{J'}{J} \quad (15)$$

mit

$$J' = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda'} \frac{\alpha + \beta}{\alpha [1 - e^{-(\alpha + \beta)}]} d\lambda' \quad \text{und} \quad J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda, \quad (16)$$

da die mit der Wellenlänge in unserem Fall nur wenig veränderliche Grösse $n^2 r / \rho$ vor das Integral gesetzt werden konnte. Der oben bei der Bestimmung von B_{λ} und $B_{\lambda'}$ erwähnte Proportionalitätsfaktor K fällt aus der Gl. (15) heraus.

Zur Bestimmung der „Flächeninhalte“ J' und J haben wir B_{λ} (im Intervall des Fluoreszenzspektrums, zwischen $\lambda_1 \approx 477 \text{ m}\mu$ und $\lambda_2 \approx 650 \text{ m}\mu$) bei 10—15 verschiedenen Wellenlängen λ' gemessen und ähnliche Messungen wurden für die B_{λ} -Werte durchgeführt. B_{λ} hatte das Maximum bei $436 \text{ m}\mu$, die Halbwertsbreite betrug $2,5 \text{ m}\mu$ (die Zehntelbreite $6 \text{ m}\mu$), die Bandengrenzen lagen bei $\lambda_1 \approx 402 \text{ m}\mu$ und $\lambda_2 \approx 450 \text{ m}\mu$, die Intensität war jedoch schon weit vor diesen Grenzen sehr gering.

Die für die Auswertung der Messungen wesentlichen Teile der Absorptionsspektren der Lösungen — besonders die Werte $\alpha = lk_{436}$ — wurden vor und nach den Fluoreszenzmessungen sorgfältig bestimmt; nennenswerte Abweichungen von dem BEERSchen Gesetz wurden nicht gefunden. Die Grössen α sind in der Tabelle 1 angegeben, die Grössen $\beta = lk(\lambda')$ können bis auf einen Fehler von 2—3% der in [2] mitgeteilten Kurve entnommen werden. Für das Reflexionsvermögen r der nach [5] hergestellten MgO -Schicht wurde der Wert 0,975, für n der Wert 1,333 benutzt, und schliesslich ergab sich für ρ der aus der Brechzahl des Glases berechnete (mittlere) Wert 0,91, der auch durch Durchlässigkeitsmessungen an den mit der Lösungsmittel gefüllten Küvetten bestätigt wurde.

Aus den ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Quantenausbeuten $n_{\lambda,0}$ der neun Lösungen gewinnt man die wahren Quantenausbeuten n_{λ} nach Gl. (13), wenn man die Grössen $x^{(1)}$ bzw. $x_m^{(1)}$ kennt. Bei der Berechnung von $x^{(1)}$ nach (8) wurde für alle Konzentrationen diejenige Verteilungsfunktion $f_0(\lambda'')$ verwendet, die sich aus den B_{λ} -Messungen an einer Lösung mit relativ kleiner Konzentration ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$) ergab, da diese Funktion nach [4] mit guter Annäherung als das gemeinsame wahre Quantenspektrum unserer Fluoreszeinlösungen angesehen werden kann. Für die ebenfalls in (8) auftretende Funktion $\eta_{0r}(\lambda'')$ wurde auf Grund der WAWILOWschen Messungen [6] eine Funktion angenommen, die vom blauen Ende des Fluoreszenzspektrums bis zu dem Maximum bei $514 \text{ m}\mu$ den Wert 1 besitzt und von da ab linear abfallend bei $565 \text{ m}\mu$ verschwindet.

Tabelle 1
Zur Auswertung der Ausbeutemessungen

Lösung Nr.	c (Mol/l)	l (cm)	α	$\frac{J'}{J}$	$z_0^{(1)}$	$z_{\text{refl}, m}^{(1)}$	$z_m^{(1)}$	$\eta_{\lambda 0}$	η_λ
1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,118	0,022	0,119	0,053	0,011	0,064	0,904	0,86
2	$5 \cdot 10^{-5}$	0,101	0,092	0,133	0,135	0,020	0,155	1,007	0,87
3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,095	0,432	0,152	0,274	0,026	0,300	1,151	0,86
4	$5 \cdot 10^{-4}$	0,100	0,914	0,160	0,346	0,028	0,374	1,216	0,84
5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,101	1,838	0,162	0,393	0,031	0,424	1,230	0,81
6	$2 \cdot 10^{-3}$	0,100	3,640	0,151	0,416	0,033	0,449	1,143	0,76
7	$4 \cdot 10^{-3}$	0,118	8,590	0,123	0,418	0,033	0,451	0,929	0,66
8	$8 \cdot 10^{-3}$	0,100	14,56	0,0691	0,418	0,033	0,451	0,524	0,42
9	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,101	29,41	0,0219	0,418	0,033	0,451	0,166	0,156

In $z^{(1)}$ ist nach [2] derjenige Anteil der Sekundärfluoreszenz noch nicht berücksichtigt, der von dem an der Eintrittsfläche totalreflektierten primären Fluoreszenzlicht hervorgerufen wird (die Rückfläche und die Seitenflächen der Küvetten waren mit Tusche bedeckt). Statt diese „Reflexions-Sekundärfluoreszenz“ experimentell auszuschalten — woraus bei Absolutmessungen Fehler entstehen können —, haben wir ihren Einfluss rechnerisch berücksichtigt (s. § 4), und dementsprechend hat man in den bisherigen Gleichungen unter $z^{(1)}$ die aus den zwei Anteilen zusammengesetzte Grösse

$$z^{(1)} = z_0^{(1)} + z_{\text{refl}}^{(1)} \quad (17)$$

zu verstehen.

Die Ergebnisse der auf die oben beschriebene Weise ausgeführten und ausgewerteten Messungen sind in der Tabelle 1 angegeben, und die durch die wahren Quantenausbeuten η_λ bestimmte Kurve für die Konzentrationslöschung ist in Fig. 1 dargestellt. Wie man aus der Tabelle ersieht, sind die für die absoluten Quantenausbeuten ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Werte $\eta_{\lambda 0}$ z. T. bedeutend grösser als die wahren Werte η_λ , von den ersteren gibt es sogar (bei den Lösungen 3 bis 6) solche,

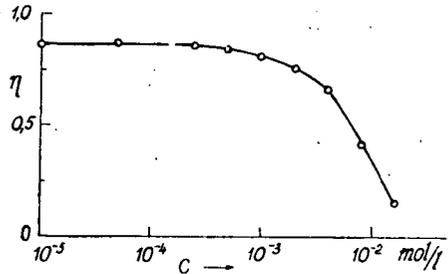


Fig. 1. Konzentrationslöschung von Fluoreszenz in alkalisch-wässriger Lösung

die 1 merklich übersteigen, während die wahren Werte stets vernünftig sind. Auf Grund dieser Ergebnisse scheint uns, dass die eingangs erwähnte Unstimmigkeit, nach der die absoluten Ausbeuten bei vielen früheren Messungen zu gross ausfallen, durch den Einfluss der Sekundärfluoreszenz vollständig geklärt werden kann.

Der grosse Einfluss der Sekundärfluoreszenz lässt sich natürlich dadurch verringern, dass man zu kleineren Schichtdicken übergeht, und gerade die obigen Resultate gestatten zu entscheiden, bei welcher Schichtdicke dieser Einfluss vernachlässigt werden kann. Aus den Angaben der Tabelle lässt sich z. B. folgern, dass bei einer Konzentration 10^{-3} Mol/l und einer Schichtdicke 0,0012 cm (d. h. für $\alpha = 0,022$ und $z^{(1)} \approx 0,064$) noch immer ein Unterschied von etwa 5% zwischen η_{λ} und η_{λ_0} zu erwarten ist. (Um diese Abweichung auf 2% herabzudrücken, braucht man eine Schichtdicke von etwa 0,0003 cm, vgl. [4], Fig. 4.)

Bezüglich der Genauigkeit der mit der obigen Methode erhaltenen absoluten Quantenausbeuten sei folgendes bemerkt. Nimmt man bei den Grössen n^2 , r , ρ und den Galvanometerausschlägen einen mittleren relativen Fehler von je 1% und bei der relativen spektralen Quantenverteilung der Normallampe sowie bei den Absorptionskoeffizienten einen mittleren relativen Fehler von je 2% an, so ergibt sich nach (15)—(16) und dem GAUSSSchen Fehlerfortpflanzungsgesetz für η_{λ_0} ein mittlerer relativer Fehler von 4,5%. Die Fehler der wahren Quantenausbeuten η_{λ} können grösser sein, wenn die bei der Berechnung von $z^{(1)}$ angenommene Verteilungsfunktion $\eta_{0,}(\lambda'')$ der relativen Quantenausbeute merklich von der wahren abweicht. Bis zur Entscheidung dieser Frage, deren genauere Untersuchung beabsichtigt wird, schien es uns angebracht, bei der Auswertung der Messungen die vereinfachte Beziehung (13) statt der exakteren Gl. (11) anzuwenden (dabei ist $z_m^{(1)}$ der Wert von $z^{(1)}$ für die Wellenlänge 520 m μ , die etwa der Mitte des Fluoreszenzspektrums entspricht). Trotz der letztgenannten, wahrscheinlich kleinen Unbestimmtheit — die aber bei der hier verwendeten ersten Näherung in der Natur der Sache liegt — scheint uns die obige Methode zur Messung der absoluten Quantenausbeute zuverlässiger als andere Methoden zu sein, da die erstere eine quantitative Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gestattet.

§ 4. Anhang: Berücksichtigung der „Reflexions-Sekundärfluoreszenz“

Die Lösung mit der Schichtdicke l befinde sich in einer zylindrischen Küvette, deren Rückfläche und Seitenflächen zur Unterdrückung der Totalreflexion z. B. mit Tusche bedeckt sind; die vordere Platte der Dicke d oder eher die vom senkrecht einfallenden Parallellichtbündel beleuchtete kreisrunde Fläche habe den Radius R , der Grenzwinkel der Totalreflexion sei ϑ_0 (Fig. 2). Nun geht aus den früheren Untersuchungen (vgl. [2], Gl. (10), (11), (26)) und aus Gl. (8) hervor, dass die ursprüngliche Form der in (17) mit $z_0^{(1)}$ bezeichneten Grösse lautet:

$$z_0^{(1)} = \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \int_0^{\infty} \eta_{0,}(\lambda'') f_0(\lambda'') \left[\frac{1}{l} \int_0^l e^{-k\lambda'' z_0} A(z_0) dz_0 \right] d\lambda'' \quad (18)$$

mit

$$A(z_0) = \frac{k_{\lambda''}}{4\pi r} \int_{(V)} \frac{e^{-k_{\lambda''} z - k_{\lambda''} r}}{s^2} dV, \quad (19)$$

wobei das Integral über das Volumen $V = R^2 \pi l$ zu erstrecken ist. In der Grösse $A(z_0)$ wird nur derjenige Anteil der sekundären Fluoreszenzstrahlung berücksichtigt, welchen die von den Volumenelementen dV direkt in die Volumenelemente dV_0 gelangende primäre Fluoreszenzstrahlung erzeugt.

Der andere Anteil, der davon herrührt, dass das primäre Fluoreszenzlicht von den Volumenelementen dV eines bestimmten Bereiches V' durch Totalreflexion in dV_0 gelangen kann, lässt sich folgendermassen ermitteln: a) Man erkennt zunächst — indem man sich dV durch sein Spiegelbild in bezug auf die Vorderfläche 1 ersetzt denkt und von der Brechung an der Grenzfläche zwischen Lösung und Glas absieht —, dass die Grösse s^2 im Nenner von (19), die wegen eines Raumwinkels bzw. des Entfernungsgesetzes in (19) eingeht, durch $s'^2 = \overline{P_0 P'}^2 = (z_0 + z + 2d)^2 + r^2$ zu ersetzen ist. b) Der im Zähler von (19) auftretende Abstand s muss dagegen durch den in der Lösung verlaufenden Teil der Strecke $\overline{P_0 P'}$, d. h. durch $(z_0 + z) / \cos \vartheta$, ersetzt werden; diese letztere Grösse lässt sich wegen $\text{ctg } \vartheta = (z_0 + z + 2d)/r$ auf die Form $(z_0 + z) [1 + r^2 / (z_0 + z + 2d)^2]^{1/2} \equiv s^*$ bringen. c) Die Integration ist statt über V über den erwähnten Raumteil V' zu erstrecken, in dem die bei der Totalreflexion in Betracht kommenden Volumenelemente dV liegen. Dieser Raumteil entspricht einem Rotationskörper, der (falls l und d hinreichend klein gegen R sind) durch Umdrehung des Vierecks $ABCD$ um die Zylinderachse entsteht, und daher lauten die Grenzen bei der Integration nach r bzw. z : $z_0 + z + 2d \text{ tg } \vartheta_0 \equiv r^*$, R bzw. $0, l$.

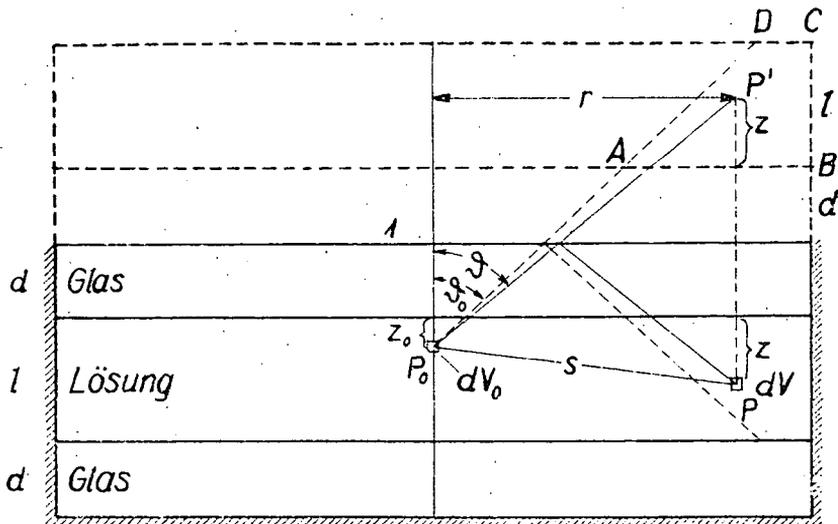


Fig. 2. Zur Berücksichtigung der „Reflexions-Sekundärfluoreszenz“

Nach dem unter a) bis c) Gesagten erhält man den von der Totalreflexion herrührenden Anteil $x_{\text{refl}}^{(1)}$ von $x^{(1)}$ dadurch, dass man auf der rechten Seite von (18) an Stelle von $A(z_0)$ die folgende Grösse setzt:

$$A_{\text{refl}}(z_0) = \frac{k_{21}'}{4\pi} 2\pi \int_0^l e^{-k_{21} z} \left[\int_{r^*}^R \frac{e^{-k_{21} s^*}}{(z_0 + z + 2d)^2 + r^2} r \cdot dr \right] dz \quad (20)$$

mit

$$r^* = (z_0 + z + 2d) \text{tg } \vartheta_0, \quad s^* = (z_0 + z) \sqrt{1 + \frac{r^2}{(z_0 + z + 2d)^2}} \quad (21)$$

Die Integration nach r lässt sich durch die Substitution $x^2 = (z_0 + z + 2d)^2 + r^2$ leicht ausführen und sonach erhält man

$$A_{\text{refl}}(z_0) = \frac{k_{\lambda''}}{2} \int_0^l e^{-k_{\lambda''} z} \left\{ \text{Ei} \left[-k_{\lambda''} (z_0 + z) \sqrt{\frac{l^2}{(z_0 + z + 2d)^2} + 1} \right] - \text{Ei} \left[-k_{\lambda''} \frac{z_0 + z}{\cos \vartheta_0} \right] \right\} dz. \quad (22)$$

Wir schreiben nun, indem wir von nun an mit einer Näherung bzw. Abschätzung begnügen, für den Ausdruck in den geschweiften Klammern

$$\text{Ei} [-k_{\lambda''} p_2 (z_0 + z)] - \text{Ei} [-k_{\lambda''} p_1 (z_0 + z)], \quad (23)$$

wobei

$$p_1 = \frac{1}{\cos \vartheta_0}, \quad \sqrt{\frac{R^2}{4(l+d)^2} + 1} < p_2 < \sqrt{\frac{R^2}{4d^2} + 1} \quad (24)$$

sind, d. h., wir wissen von der als konstant angesehenen Grösse p_2 nur, dass sie innerhalb der angegebenen Grenzen liegt. Wird die vereinfachte Form von $A_{\text{refl}}(z_0)$ für $A(z_0)$ in (18) eingesetzt, so können die Integrationen nach z und z_0 ausgeführt werden, und man erhält durch etwas langwierige Rechnungen das Resultat

$$z_{\text{refl}}^{(1)} = \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \int_0^{\infty} \eta_{0r}(\lambda'') f(\lambda'') (N_1 - N_2) d\lambda''; \quad (25)$$

dabei ist

$$N_1 = \frac{(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})}{2\alpha\beta} [-\gamma \text{Ei}(-p_1 \gamma)] + \frac{1}{\beta - \alpha} \cdot \frac{1}{2p_1} \{ \chi(\alpha, p_1 \gamma) - \chi(\beta, p_1 \gamma) - e^{-(\alpha + \beta)} [\omega(\alpha, p_1 \gamma) - \omega(\beta, p_1 \gamma)] \} \quad (26)$$

mit

$$\chi(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x} [G(-\gamma) - G(-\gamma - x)], \quad (27)$$

$$\omega(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x} \{ \text{Ei}(-2\gamma) - \text{Ei}(-\gamma) - e^{2x} [\text{Ei}(-2\gamma - 2x) - \text{Ei}(-\gamma - x)] \}, \quad (28)$$

und für N_2 gilt ein entsprechender Ausdruck mit p_2 statt mit p_1 . Die Berechnung von $z_{\text{refl}}^{(1)}$ wird damit im wesentlichen auf die Funktion $\gamma \text{Ei}(-p\gamma)$ und die in [2] tabellarisierte Funktion $\chi(x, \gamma)$ zurückgeführt, denn $\omega(x, \gamma)$ spielt im allgemeinen eine geringe Rolle.

Sind α, β und γ so klein, dass ihre Quadrate und Produkte vernachlässigt werden können, so erhält man für $z_{\text{refl}}^{(1)}$ durch Reihenentwicklung den einfachen Ausdruck

$$z_{\text{refl}}^{(1)} = \frac{1}{2} \ln \frac{p_2}{p_1} \int_0^{\infty} \eta_{0r}(\lambda'') f_0(\lambda'') \gamma d\lambda''; \quad (29)$$

in dieser Näherung hängt also $z_{\text{refl}}^{(1)}$ von α und β nicht ab.

In unserem Fall wurden bei der Berechnung von $z_{\text{refl}}^{(1)}$ — den Versuchsbedingungen und den Küvetten entsprechend — die folgenden Werte verwendet: $R = 1,7$ cm, $l \approx 0,1$ cm, $d = 0,21$ cm, $\vartheta_0 \approx 48^\circ$, so dass $p_1 = 1,51$ und $2,9 < p_2 < 4,1$ waren. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte von $z_{\text{refl}}^{(1)}$ sind die Mittel aus den für diese zwei Schranken von p_2 berechneten Werten; durch diese Unbestimmtheit werden die absoluten Quantenausbeuten η_{λ} um weniger als 10% beeinflusst.

Literatur

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951).
- [2] Budó, A., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys., 25, 595 (1956); Acta Phys. Acad. Sci. Hung., im Erscheinen.
- [3] Hurd, F., R. Livingston: J. Phys. Chem., 44, 865 (1940).
- [4] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged, 2, 9 (1956).
- [5] Gordon-Smith, G. W.: Proc. Phys. Soc. B., 65, 275 (1952).
- [6] Wawilow, S. I.: Z. Phys., 42, 311 (1927).