

# ÜBER DIE SENSIBILISIERTE FLUORESLENZ VON MISCHLÖSUNGEN

Von

I. KETSKEMÉTY

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(Vorgelegt von A. Budó. — Eingegangen 12. V. 1959)

Es wird die phänomenologische Theorie der Sekundärfluoreszenz für den Fall der sensibilisierten Fluoreszenz von Mischlösungen verallgemeinert. Die bei der Herleitung der diesbezüglichen analytischen Ausdrücke benützten Ansätze, nach denen die Energieübergabe durch Strahlung neben der Energiewanderung durch Resonanz keine untergeordnete Rolle spielt, scheinen durch die Ergebnisse der an Mischlösungen von Trypaflavin und Rhodamin B durchgeführten spektralphotometrischen Messungen unterstützt zu werden.

§ 1. Wie bekannt, wurden schon mehrere experimentelle und theoretische Untersuchungen zwecks Erklärung der Gesetzmässigkeiten der *sensibilisierten Fluoreszenz* von Lösungen durchgeführt [1]. Was die Resultate dieser Untersuchungen betrifft, haben die Autoren entweder nur den *quantenmechanischen Resonanzeffekt* oder nur den »trivialen« *Energietransport* (durch Strahlung) der Interpretation der Erscheinungen zugrunde gelegt. Dies hat zur Folge, dass es jetzt noch keine solche phänomenologische Theorie der sensibilisierten Fluoreszenz der Lösungen gibt, die es ermöglichte, die beiden erwähnten Energieübertragungseffekte voneinander zu trennen, d. h. quantitativ festzustellen, inwieweit die eigentliche Resonanzübertragung — im folgenden: Energiewanderung — vom trivialen Effekt, d. h. vom Auftreten einer Sekundärfluoreszenz begleitet wird.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, Relationen bezüglich des Fluoreszenzquantenspektrums einer solchen Mischlösung herzuleiten, die zwei fluoreszierende Stoffe — den Stoff 1 und den Stoff 2 — enthält, und auf Grund dieser Beziehungen Folgerungen bezüglich der Häufigkeit der Energiewanderungsprozesse zwischen den Molekeln des Stoffes 1 und denen des Stoffes 2 zu ziehen.

§ 2. Bei den hier durchzuführenden Überlegungen, die auf den Resultaten von [2] basieren, wird angenommen, dass die zu untersuchende optisch isotrope Lösung in einer kreiszyllindrischen Küvette der Länge  $l$  und des Querschnitts  $R^2\pi$  durch ein zur Küvettenachse paralleles monochromatisches Lichtbündel der Wellenlänge  $\lambda$  erregt wird, und dass die spektrale Fluoreszenzquantenstromdichte<sup>1</sup>  $B(\lambda')$  in der Mitte der bestrahlten Küvettenoberfläche, in Rich-

<sup>1</sup> Ausgedrückt in  $\frac{\text{Zahl der Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ sec. sterad. m}\mu}$

tung der Achse gemessen wird (Beobachtung an der Vorderfläche). Es wird auch vorausgesetzt, dass die Fluoreszenz beider Stoffe unpolarisiert ist.

Zur Verallgemeinerung der Beziehungen von [2] seien die folgenden Bezeichnungen eingeführt:  $k(\lambda)$  sei der Absorptionskoeffizient der Mischlösung, ferner sei  $k_1(\lambda)$  bzw.  $k_2(\lambda)$  der Absorptionskoeffizient,  $f_1(\lambda')$  bzw.  $f_2(\lambda')$  das normierte wahre Emissionsspektrum und  $\eta_1(\lambda)$  bzw.  $\eta_2(\lambda)$  die absolute Quantenausbeute einer Lösung, die nur den Stoff 1 bzw. 2 (in derselben Konzentration wie die Mischlösung) enthält. Tritt keine chemische Wechselwirkung zwischen den fluoreszierenden Stoffen auf, so gilt nach der Erfahrung die Beziehung

$$k(\lambda) = k_1(\lambda) + k_2(\lambda), \quad (1)$$

deren Gültigkeit hier angenommen wird. Neben  $\eta_1(\lambda)$  und  $\eta_2(\lambda)$  ist es zweckmässig, auch die Funktionen<sup>2</sup>  $\eta'_1(\lambda)$  und  $\eta'_2(\lambda)$  zu definieren, und zwar derart, dass sie mit der Quantenverteilungsfunktion  $F(\lambda') dV$  der pro Zeiteinheit ausgestrahlten sämtlichen Fluoreszenzlichtquanten eines — durch das Erregungslicht der Quantenstromdichte eins und der Wellenlänge  $\lambda$  bestrahlten — Volumenelementes  $dV$  der Mischlösung in der Relation stehen:

$$F(\lambda') = k(\lambda) [\eta'_1(\lambda) f_1(\lambda') + \eta'_2(\lambda) f_2(\lambda')]. \quad (2)$$

Schreibt man die rechte Seite von (2) statt  $k(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda')$  und dementsprechend die Grösse  $[\eta'_1(\lambda'') f_1(\lambda') + \eta'_2(\lambda'') f_2(\lambda'')]$  statt  $\eta(\lambda'') f(\lambda'')$ , sowie die Grösse  $[\eta'_1(\lambda) f_1(\lambda'') + \eta'_2(\lambda) f_2(\lambda'')]$  statt  $\eta_\lambda f(\lambda'')$  in Gleichungen (2), (3) bzw. (4) von [2], so erhält man für den primären bzw. sekundären spektralen Quantenstrom  $d^4 \Phi_P$  bzw.  $d^4 \Phi_S$  der Fluoreszenz eines Volumenelementes  $dV_0$  der Mischlösung, das bei einem Punkt  $P(z_0)$  der Küvettenachse in der Entfernung  $z_0$  von der bestrahlten Flüssigkeitsoberfläche liegt, im Falle einer Quantenstromdichte<sup>3</sup>  $E_{\lambda_0}$  des Erregungslichtes die folgenden Beziehungen:

$$d^4 \Phi_P(z_0; \lambda') = E_{\lambda_0} k(\lambda) [\eta'_1(\lambda) f_1(\lambda') + \eta'_2(\lambda) f_2(\lambda')] e^{-k(\lambda)z_0} dV_0 d\lambda', \quad (3)$$

$$d^4 \Phi_S(z_0; \lambda') = E_{\lambda_0} k(\lambda) \left\{ f_1(\lambda') \int_0^\infty \eta'_1(\lambda'') [\eta'_1(\lambda) f_1(\lambda'') + \eta'_2(\lambda) f_2(\lambda'')] \times \right. \\ \left. \times A(z_0) d\lambda'' + f_2(\lambda') \int_0^\infty \eta'_2(\lambda'') [\eta'_1(\lambda) f_1(\lambda'') + \eta'_2(\lambda) f_2(\lambda'')] A(z_0) d\lambda'' \right\} dV_0 d\lambda' \quad (4)$$

mit

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

<sup>2</sup> Bezüglich ihrer analytischen Ausdrücke s. Gleichungen (11), (16) und (17).

<sup>3</sup> Ausgedrückt in  $\frac{\text{Zahl der Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$

wobei die Integration auf den ganzen Rauminhalt  $V$  der Küvette zu erstrecken ist ;  $s$  bzw.  $z$  bedeutet die Entfernung zwischen  $dV$  und  $dV_0$  bzw.  $dV$  und der bestrahlten Lösungsoberfläche. Wie aus (3) und (4) hervorgeht, hat sowohl  $d^4\Phi_P$  als auch  $d^4\Phi_S$  nur Glieder, die entweder  $f_1(\lambda')$  oder  $f_2(\lambda')$  als Faktor enthalten. Will man nun  $B(\lambda')$  als die Summe der von dem Stoff 1 und 2 herrührenden spektralen Fluoreszenzquantenstromdichten  $B_1(\lambda')$  und  $B_2(\lambda')$  berechnen, so lassen sich diese Funktionen auf Grund der zwei letzteren Gleichungen nach mathematischen Überlegungen — die analog zu den in [2] beschriebenen durchzuführen sind und darum hier nicht behandelt werden sollen — in der Form

$$B_1(\lambda') = C(\lambda, \lambda') [(1 + \kappa_{11} \eta'_1(\lambda) + \kappa_{21} \eta'_2(\lambda)) f_1(\lambda')] \tag{5}$$

bzw.

$$B_2(\lambda') = C(\lambda, \lambda') [(1 + \kappa_{22} \eta'_2(\lambda) + \kappa_{12} \eta'_1(\lambda)) f_2(\lambda')] \tag{6}$$

ausdrücken. Die hier auftretenden Grössen werden durch die folgenden Gleichungen definiert :

$$C(\lambda, \lambda') = \frac{\rho}{4\pi n^2} E_{\lambda_0} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} [1 - e^{-(\alpha + \beta)}], \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \kappa_{ik} \equiv L_{ik} & \left[ \frac{\alpha + \beta}{2\alpha\beta} \cdot \frac{(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} (\gamma \text{Ei}(-m\gamma) - \gamma \text{Ei}(-\gamma)) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2(1 - e^{-(\alpha + \beta)})} (\chi(\alpha, \gamma) + \chi(\beta, \gamma) + e^{-\beta} \psi(\alpha, \gamma) + e^{-\alpha} \psi(\beta, \gamma)) \right] \equiv L_{ik} [K(\lambda'')] \end{aligned} \tag{8}$$

$$\text{mit } m = \frac{R}{l}; \quad \alpha = k(\lambda)l, \quad \beta = k(\lambda')l, \quad \gamma = k(\lambda'')l; \tag{9}$$

dabei sind :  $\rho$  ein Faktor, durch den die Reflexionsverluste in Betracht gezogen werden ;  $n$  der Brechungsindex der Lösung ;  $L_{ik}$  ein Operator, dessen Definition durch

$$L_{ik} [\varphi] = \int_0^\infty \eta'_k(\lambda'') f_i(\lambda'') \varphi(\lambda'') d\lambda'' \quad (i, k = 1, 2) \tag{10}$$

gegeben wird ;  $\chi$  und  $\psi$  Funktionen,<sup>4</sup> die in [2] tabelliert worden sind. Die

$$^4 \chi(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x} [G(-\gamma) - G(-\gamma - x)],$$

$$\psi(x, \gamma) = \frac{\gamma e^{-x}}{x} [G(-\gamma) - G(-\gamma + x)],$$

$$G(x) = \text{Ei}(x) - \ln|x|.$$

physikalische Bedeutung der Grössen  $\varkappa_{ik}$  ( $i, k = 1, 2$ ) ist komplizierter als die von  $\varkappa$  in [2]: wie es sich zeigen lässt, gibt

$$\varkappa_{ik} \frac{f_k(\lambda') \eta'_k(\lambda)}{f_i(\lambda') \eta'_i(\lambda)} \quad (i, k = 1, 2)$$

den Wert eines Bruches an, in dessen Zähler die spektrale Quantenstromdichte der durch die primäre Strahlung des Stoffes  $i$  erzeugten, zur Beobachtung gelangenden Sekundärfluoreszenz des Stoffes  $k$  und in dessen Nenner die zu beobachtende primäre spektrale Fluoreszenzquantenstromdichte des Stoffes  $i$  steht.

§ 3. Bei genügend kleinen Konzentrationen beider Stoffe 1 und 2 gilt offenbar (vgl. Gl. (2), sowie Gl. (8, 14) von [3])

$$\eta'_i(\lambda) = \frac{k_i(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_i(\lambda), \quad (11)$$

und das Einsetzen dieser Formel in (5) und (6) zeigt, dass  $B_i(\lambda')$  beim Konstanthalten der Produkte der Konzentrationen mit  $l$  und  $R$ , d. h. beim Konstanthalten der Grössen  $\gamma$  und  $m\gamma$ , sich nicht ändert. Bei nicht so kleinen Konzentrationen dagegen sind die Verhältnisse viel komplizierter; hier sei durchwegs nur der experimentell wichtigste und theoretisch am einfachsten diskutierbare Fall besprochen, in welchem keine Überlappung der Spektren  $f_2(\lambda)$  und  $k_1(\lambda)$  auftritt, die Spektren  $f_1(\lambda)$  und  $k_2(\lambda)$  dagegen einander stark überlappen, d. h.  $\varkappa_{21} = 0$ ,  $\varkappa_{12} \neq 0$  ist. In diesem Falle, bei einer stationären Erregung, bestehen ausserhalb des Intervalls der Konzentrationslöschung die folgenden Gleichungen bezüglich der Anzahlen  $n_1 dV$  bzw.  $n_2 dV$  der angeregten Molekeln des Stoffes 1 bzw. 2 in einem genügend kleinen, aber noch mehrere Tausend Molekeln enthaltenden Volumenelement  $dV$  der Mischung, welches durch ein Lichtbündel der Wellenlänge  $\lambda$  und der Quantenstromdichte eins erregt wird:

$$\begin{aligned} dn_1 \cdot dV &= (k_1(\lambda) \eta_1^*(\lambda) - s_1 n_1 - a n_1 - w n_1 - b_1 n_1) dV dt = 0 \\ dn_2 \cdot dV &= (k_2(\lambda) \eta_2^*(\lambda) - s_2 n_2 + a n_1 - b_2 n_2) dV dt = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

wobei die spontane Emission bzw. die innere Löschung durch die Glieder mit  $s_i$  bzw.  $b_i$  ( $i = 1, 2$ ), die auf den Stoff 1 ausgeübte löschende Wirkung des Stoffes 2 durch das Glied mit  $w$  und die Abnahme von  $n_1$  bzw. die Zunahme von  $n_2$  wegen der Energiewanderung durch die Glieder mit  $a$  in betracht gezogen werden;  $\eta_i^*(\lambda)$  ( $i = 1, 2$ ) ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine unangeregte Molekel des Stoffes  $i$  durch Absorption eines Lichtquantens der Wellen-

länge  $\lambda$  in einen angeregten Elektronenzustand übergeht, d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die absorbierte Energie sich nicht sofort in Kernschwingungsenergie umwandelt.<sup>5</sup> Aus der Definition der Grössen  $s_i$ ,  $b_i$ ,  $a$  und  $w$  folgt, dass  $s_i$  und  $b_i$  als konzentrationsunabhängig zu betrachten sind,  $a$  und  $w$  dagegen stark von den Konzentrationen der Stoffe 1 und 2 abhängen können; im Falle  $c_1 = 0$  oder  $c_2 = 0$  ist  $a = w = 0$ . Auf Grund von (2) und (12) erhält man für  $\eta'_i(\lambda)$ :

$$\eta'_1(\lambda) = \frac{s_1 n_1 dV}{k(\lambda) dV} = \eta_1^*(\lambda) \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \frac{s_1}{s_1 + a + w + b_1}, \quad (13)$$

$$\eta'_2(\lambda) = \frac{s_2 n_2 dV}{k(\lambda) dV} = \left( \eta_2^*(\lambda) \frac{k_2(\lambda)}{k(\lambda)} + \eta_1^*(\lambda) \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \frac{a}{s_1 + a + w + b_1} \right) \frac{s_2}{s_2 + b_2}. \quad (14)$$

Für  $c_k = 0$  gilt  $\eta'_i(\lambda) = \eta_i(\lambda)$  ( $i \neq k$ ), und daher erhält man aus (13) und (14) die Beziehung

$$\eta_i^*(\lambda) = \frac{s_i + b_i}{s_i} \eta_i(\lambda); \quad (i = 1, 2) \quad (15)$$

hieraus folgt, dass sich die Funktionen  $\eta'_1(\lambda)$  bzw.  $\eta'_2(\lambda)$  in der Form

$$\eta'_1(\lambda) = \eta_1(\lambda) \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \bar{s} \quad (16)$$

bzw.

$$\eta'_2(\lambda) = \eta_2(\lambda) \frac{k_2(\lambda)}{k(\lambda)} + \eta_1(\lambda) \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \bar{a} \quad (17)$$

ausdrücken lassen, wobei

$$\bar{s} = \frac{s_1 + b_1}{s_1 + a + w + b_1} \quad \text{und} \quad \bar{a} = \frac{a \cdot s_2 (s_1 + b_1)}{s_1 (s_2 + b_2) (s_1 + a + w + b_1)} \quad (18a-b)$$

sind. Da nach WAWILOW [5] anzunehmen ist, dass oft  $\eta_{i\max} = \frac{s_i}{s_i + b_i}$  gilt, kann man auch schreiben:

$$\bar{s} = \frac{1}{\eta_{1\max}} \cdot \frac{s_1}{s_1 + a + w + b_1}, \quad \bar{a} = \frac{\eta_{2\max}}{\eta_{1\max}} \frac{a}{s_1 + a + w + b_1}. \quad (19a-b)$$

<sup>5</sup> Die Ursache der Dissipation der absorbierten Energie kann besonders im Vorhandensein von fluoreszenzunfähigen Molekeln (z. B. Dimeren) bestehen; vgl. [4].

Für genügend kleine Werte von  $c_1$  und  $c_2$  sind  $\bar{s} = 1$  und  $\bar{a} = 0$ , und in diesem Falle gilt (11) für  $\eta'_i(\lambda)$ ; die Funktionen  $\eta'_i(\lambda)$  seien für  $\bar{s} = 1$  und  $\bar{a} = 0$  mit  $\eta'_{0i}(\lambda)$ , der Operator  $L_{ik}$  (s. (10)) sei für  $\eta'_i(\lambda) = \eta'_{0i}(\lambda)$  mit  $L_{ik}^0$  und die Grösse  $L_{ik}^0 [K(\lambda'')]$  (vgl. (9)) mit  $\kappa_{ik}^0$  bezeichnet ( $i = 1, 2$ ;  $k = 1, 2$ ). Dann erhält man für  $B_1(\lambda')$  und  $B_2(\lambda')$  mit Rücksicht auf (10) die Beziehungen

$$B_1(\lambda') = C(\lambda, \lambda') \eta'_1(\lambda) (1 + L_{11} [K(\lambda'')]) f_1(\lambda'), \quad (20)$$

$$B_2(\lambda') = C(\lambda, \lambda') \{ \eta'_2(\lambda) (1 + L_{22} [K(\lambda'')]) + \eta'_1(\lambda) L_{12} [K(\lambda'')] \} f_2(\lambda'), \quad (21)$$

woraus sich — mit (16) und (17) — als Endergebnis ergibt :

$$B_1(\lambda') = C(\lambda, \lambda') \bar{s} \eta'_{01}(\lambda) (1 + \bar{s} \kappa_{11}^0) f_1(\lambda), \quad (22)$$

$$B_2(\lambda') = C(\lambda, \lambda') \{ [\eta'_{02}(\lambda) + \bar{a} \eta'_{01}(\lambda)] (1 + \kappa_{22}^0) + \bar{s} \eta'_{01}(\lambda) [\kappa_{12}^0 + \bar{a} \kappa_{11}^0] \} f_2(\lambda'). \quad (23)$$

Das Resultat unserer bisherigen Überlegungen lässt sich also darin zusammenfassen, dass die spektrale Verteilung und die Intensität des Fluoreszenzlichtes einer Mischlösung — im Falle der Anwendung der hier angegebenen Erregungs- und Beobachtungsmethode — auch bei Vorhandensein der Energiewanderung mittels der sich auf den Fall der sehr verdünnten Lösungen beziehenden Funktionen  $\kappa_{ik}^0$  beschrieben werden können; die Grössen  $\bar{s}$  und  $\bar{a}$ , die neben den  $\kappa_{ik}^0$  auftreten, hängen im Gegensatz zu  $\kappa_{ik}^0$  von den makroskopischen Abmessungen der untersuchten Lösungsmenge nicht ab.

Da die Berechnung der Grössen  $\kappa_{ik}^0$  nur die Kenntnis der auf die nur einen fluoreszierenden Stoff enthaltenden Lösungen bezüglichen Funktionen  $\eta_i(\lambda)$ ,  $f_i(\lambda')$  und  $k_i(\lambda)$  voraussetzt, lässt sich behaupten, dass in Gleichungen (22) und (23) die Wirkungen der Energietransportprozesse beider Art tatsächlich getrennt voneinander ausgedrückt werden. Man kann nämlich nach Berechnung der Grössen  $\kappa_{ik}^0$  die für die Resonanzerscheinungen charakteristischen Grössen  $\bar{s}$  und  $\bar{a}$  unmittelbar aus der Analyse des Spektrums  $B(\lambda')$  bestimmen. Die Grössen  $\bar{s}$  bzw.  $\bar{a}$  selbst haben eine recht anschauliche physikalische Bedeutung; wie aus (19a—b) hervorgeht, ist  $100 \cdot \eta_{1\max} \cdot \bar{s}$  bzw.  $100 \cdot \frac{\eta_{1\max}}{\eta_{2\max}} \bar{a}$  die Wahrscheinlichkeit in % dafür, dass die vom Stoff 1 absorbierten Erregungsquanten als Fluoreszenzlicht ausgestrahlt bzw. dem Stoff 2 durch Resonanz zugeführt werden.

Die Gültigkeit der Resultate (22) und (23) lässt sich verhältnismässig leicht für den Fall verallgemeinern, in dem das Lösungsmittel selbst die Fluoreszenz des Stoffes 2 sensibilisiert. (Dann muss man natürlich die Definition von  $\eta_i(\lambda)$ ,  $\eta'_i(\lambda)$ ,  $f_i(\lambda')$  und  $k_i(\lambda)$  sinngemäss modifizieren.)

§ 4. Ist das Produkt der Konzentrationen  $c_1$  bzw.  $c_2$  mit  $l$  klein genug, und können die Fluoreszenzen »höherer Ordnung« (tertiäre, quaternäre, usw. Fluoreszenzen) als von vernachlässigbarer Intensität betrachtet werden, so sind (22) und (23) in der Tat in guter Näherung gültig; im entgegengesetzten Falle aber müssen — ähnlich wie in [2] — Näherungsberechnungen bezüglich der spektralen Quantenstromdichte der Gesamtfluoreszenz durchgeführt werden. Das Problem erweist sich nun bei Mischlösungen als viel komplizierter als bei den einfachen Lösungen, denn bei Mischlösungen ist die Anzahl der sämtlichen möglichen Arten von Energietransportvorgängen — wie es aus dem folgenden Schema erhellt — unendlich gross.

In der Abb. 1 sind die Gesamtheiten der angeregten Molekeln des Stoffes 1 bzw. 2 durch ● bzw. ○ gekennzeichnet; die ausgezogenen bzw. gestrichelten Pfeile stellen die Energieübertragungsakte durch Strahlung bzw. Resonanz dar. Als  $n$ -tes angeregtes Molekül wird

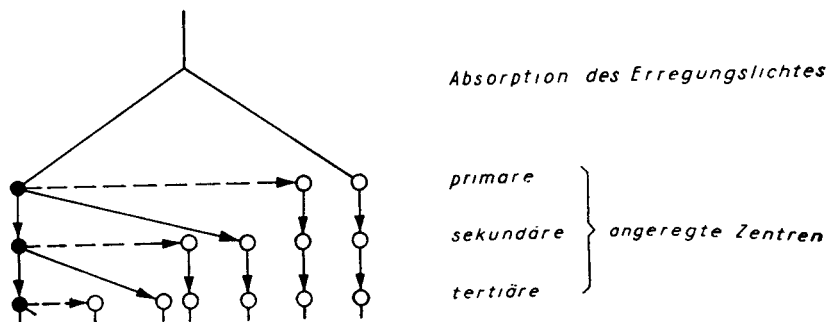


Abb. 1

ein solches bezeichnet, dessen Erregung nach  $n-1$  Emissionsprozessen erfolgte. Bezüglich der erwähnten Näherungsberechnungen sei hier nur bemerkt, dass ihre Gültigkeit im vorliegenden Fall nur sehr schwierig kontrolliert werden könnte; darum scheint es bei einer quantitativen Untersuchung am geeignetesten zu sein, durch Verminderung der Schichtdicke zu sichern, dass nur die Fluoreszenz der primären und sekundären Zentren von nicht vernachlässigbarer Intensität ist.

§ 5. Zur Illustration der bei der sensibilisierten Fluoreszenz auftretenden Erscheinungen wurden spektralphotometrische Messungen an alkoholischen Lösungen und Mischlösungen von *Trypaflavin als Stoff 1 und Rhodamin B als Stoff 2* durchgeführt.

Beide Stoffe wurden durch mehrfache Umkristallisierung gereinigt; als Lösungsmittel diente bidestillisiertes Äthylalkohol mit einem HCl-Gehalt von  $10^{-3}$  Mol/l (vgl. [6]). Die Aufnahme der Absorptionsspektren der Lösungen erfolgte mit Hilfe eines Gitterspektralphotometers »Optica Milano CF 4«. Die Anwendung einer zur Erregung der Fluoreszenz gebauten Zusatzeinrichtung ermöglichte es, auch die Emissionsspektren bis  $600\text{ m}\mu$  mit demselben Spektralphotometer zu bestimmen.

Die Zusatzeinrichtung enthielt eine mit Gleichstrom (stabilisierter Intensität) gespeiste Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200, aus deren Licht ein beinahe paralleles, monochromatisches Strahlenbündel der Wellenlänge  $436\text{ m}\mu$  mittels Linsen, Diaphragmen sowie eines Interferenzfilters (kombiniert mit einem Schott-Glas BG 12 der Dicke  $2\text{ mm}$ ) hergestellt und derart auf die die Lösung enthaltende Küvette reflektiert wurde, dass die Erregungs- und Beobachtungsrichtungen einen Winkel von ungefähr  $0,1\text{ rad}$  bildeten und die Vorderfläche der Küvette eine gleichmässige Bestrahlungsstärke erhielt. Beobachtungsrichtung

und Küvettenachse fielen zusammen, die zur Beobachtung gelangenden Fluoreszenzlichtstrahlen bildeten mit der Beobachtungsrichtung keinen grösseren Winkel als  $0,05$  rad: die Mitte der Vorderfläche der Küvette wurde durch eine Linse mit einer Brennweite von  $30$  cm und einem Durchmesser von  $5$  cm auf die Mitte der kleinen Spaltlinse des Spektralphotometers bei einer Vergrößerung  $1:1$  abgebildet; somit betrug der Durchmesser des kreisförmigen beobachteten Teiles der Küvettenoberfläche cca  $0,5$  cm. Die Messung der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichtes wurde im wesentlichen auf Grund der Ausschlagmethode — allerdings mit Hilfe des Messpotentiometers des Gerätes — durchgeführt, nachdem die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Spektralphotometers unter Anwendung einer von der Firma OSRAM auf die Farbtemperatur  $2850^\circ$  K eingestellten Wolframlampe sorgfältig bestimmt worden war. Die maximale spektrale Bandbreite des zum Sekundärelektronenvervielfacher des Instruments gelangenden Lichtes blieb durchweg kleiner als  $3$  m $\mu$ .

Zur Verminderung der Intensität der Reflexionssekundärfluoreszenz hatten die angewendeten Sperrplatten der Küvetten die genügend grosse Dicke von  $0,3$  cm (vgl.[7]). Der Küvettedurchmesser betrug  $1,7$  cm.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (cca  $20^\circ$  C) durchgeführt.

Die spektralphotometrischen Messungen zeigten, dass die Absorptionsspektren der Mischlösungen im untersuchten Konzentrationsintervall — entsprechend der Gl. (1) — als Summen der Absorptionsspektren der nur den Stoff 1 und der nur den Stoff 2 enthaltenden Lösungen in den betreffenden Konzentrationen zu betrachten sind. In Abb. 2 sind die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  der Lösungen des Stoffes 1 und 2, ferner die daraus berechneten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{12}$  der äquimolaren Mischlösungen beider Stoffe in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt; die kleinen Kreise stellen die Mittelwerte der gemessenen Extinktionskoeffizienten der untersuchten äquimolaren Mischlösungen der Konzentrationen (im Mol/l) dar:  $c_1 = 10^{-3}$ ,  $c_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_3 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_4 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_5 = 6,25 \cdot 10^{-5}$ . Die Absorptionsspektren der Mischlösungen zeigten nur Abweichungen voneinander, die im Mittel nicht grösser als  $2-3\%$  waren; auch die dargesellten Mittelwerte selbst weichen von dem berechneten Absorptionsspektrum nicht wesentlich ab (s. Abb. 2). Somit kann man die Folgerung ziehen, dass in den untersuchten Mischlösungen — ähnlich wie bei den methylalkoholischen Lösungen, die von FÖRSTER untersucht wurden — keine bemerkenswerten chemischen Wechselwirkungen zwischen den Stoffen 1 und 2 aufgetreten sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Fluoreszenzmessungen hatten das Ziel zu demonstrieren, dass die Energieübergabe durch Strahlung neben der Energiewanderung im allgemeinen keineswegs eine untergeordnete Rolle spielt, d. h. das Ziel, die bei der Herleitung von (22) und (23) angewendeten Ansätze zu unterstützen, nach denen beide erwähnte Effekte gleichzeitig von Bedeutung sein sollen.

Zwei Versuchsreihen wurden durchgeführt: bei der einen hatte das Produkt der Konzentration und der Schichtdicke bei allen fünf untersuchten Mischlösungen denselben Wert  $10^{-4}$  cm Mol/l,<sup>6</sup> bei der anderen dagegen

<sup>6</sup> Wenn also keine Energieübergabe vorhanden gewesen wäre, hätten sich die unmittelbar gemessenen Spektren ( $B(\lambda')$ ) als identisch ergeben sollen.



wurde nur eine Mischlösung untersucht, nämlich die der kleinsten Konzentration  $c_5$ , und die Schichtdicken waren wieder (in cm): 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6. (Die Abweichung der Schichtdicken der verwendeten Präzisionsküvetten von den hier angegebenen runden Werten betrug höchstens 0,5%) In Abb. 3 sind die »auf Reabsorption korrigierten« (vgl. [2]) spektralen Verteilungsfunktionen  $B^*(\lambda') = B(\lambda')/C(\lambda, \lambda')$  der fünf Mischlösungen in willkürlichen, aber für alle Kurven festgehaltenen Einheiten dargestellt. Die ein-

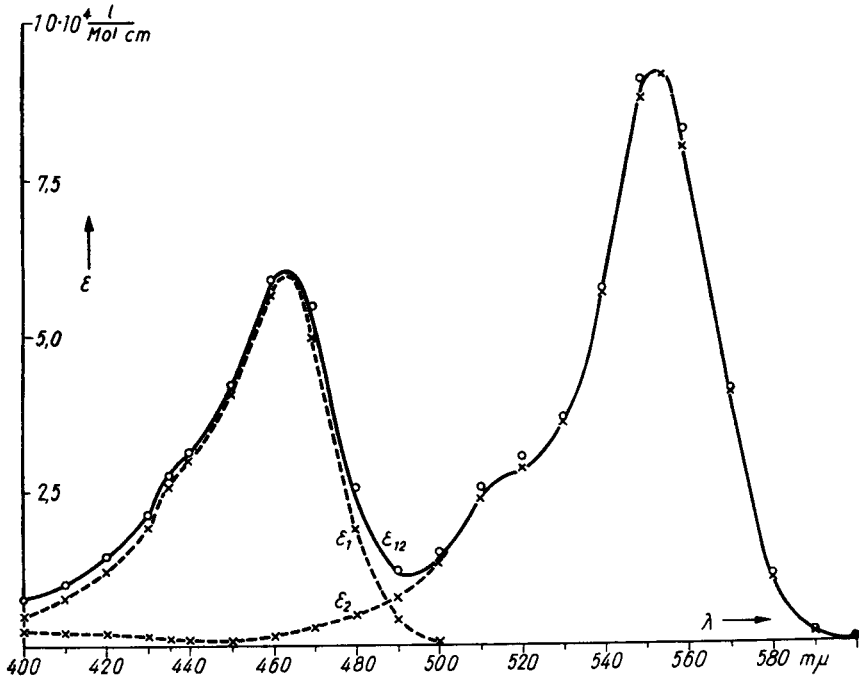


Abb. 2. Absorptionsspektren der untersuchten Lösungen und Mischlösungen

zelen Kurven sind mit dem Index der Konzentration bezeichnet. Wie man sieht, treten bei allen Kurven zwei Maxima auf; das eine liegt bei  $490 \text{ m}\mu$ , das andere bei ungefähr  $575 \text{ m}\mu$ , entsprechend den Maxima der Fluoreszenzspektren des Stoffes 1 bzw. 2. (Bezüglich der Emissionsspektren dieser Stoffe s. z. B. [8].) Mit wachsender Konzentration nimmt das dem Stoff 1 zuzuordnende Maximum stark ab (Verminderung von  $\bar{s}$ ), für die äquimolare Konzentration  $c = 10^{-3} \text{ Mol/l}$  ist sein Wert nur 58% des für  $c = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$  gefundenen Wertes. (Dies scheint mit FÖRSTERS Ergebnissen im Einklang zu stehen; er hat nämlich im Falle methylalkoholischer Mischlösungen dieser Stoffe unter Anwendung einer visuellen Messmethode gefunden, dass das korrigierte Verhältnis der Intensität der Trypaflavin-Fluoreszenz einer Mischlösung der Konzentration  $10^{-3} \text{ Mol/l}$  zu derselben einer Mischlösung der Konzentration  $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$  gleich 57 : 99 war.)

Die Abnahme des ersten Maximums mit wachsender Konzentration wird durch eine ausgeprägte Zunahme des zweiten (langwelligen) begleitet; es tritt eine Verstärkung der sensibilisierten Fluoreszenz des Stoffes 2 auf. (Der vom Stoff 2 herrührende Anteil des beobachteten Fluoreszenzlichtes ist in diesem Falle beinahe gänzlich eine sensibilisierte Fluoreszenz, weil das Maximum der Funktion  $B_2^*(\lambda') = B_2(\lambda')/C(\lambda, \lambda')$  im Fall  $\alpha_{ik}^0 = 0$  ( $i, k = 1, 2$ )

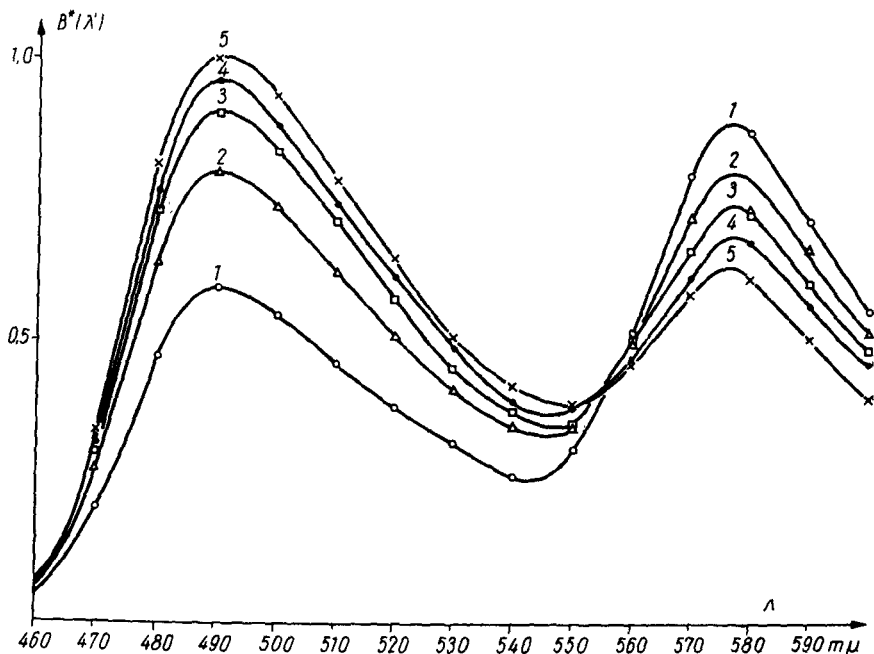


Abb. 3. Auf Reabsorption korrigierte Fluoreszenzspektren der untersuchten Mischlösungen bei konstantem Wert von  $c_1$

und  $\bar{a} = 0$  wegen  $k_2(\lambda)/k(\lambda) \approx 0,04$  (vgl. Fig. 2) und  $\eta_1(\lambda) > 0,5$  im Vergleich zu dem von  $B_1^*(\lambda')$  verschwindend klein wäre.) Dass aber diese sensibilisierte Fluoreszenz keineswegs völlig der Energiewanderung zuzuschreiben ist, kann ebenfalls eingesehen werden: nach der Theorie der Energiewanderung hat nämlich jeder Resonanzeffekt zwischen den Molekeln von Trypaflavin und den von Rhodamin B nur eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit für  $c = 6,3 \cdot 10^{-5}$  Mol/l [6], die auf  $c_3$  bezügliche Kurve in Abb. 3 besitzt dagegen noch ein ziemlich hohes Maximum bei  $575 \mu\mu$ , dessen Auftreten somit von Energieübergabe durch Strahlung, d. h. von der Sekundärfluoreszenz verursacht wird. Die Höhe dieses Maximums nimmt dementsprechend bei Verminderung der Schichtdicke, nach den Ergebnissen unserer zweiten

Versuchsreihe, noch weiter ab : die Grösse  $B^*$  ( $\lambda'$ ) zeigte für  $l = 0,1$  cm bei dem Messpunkt  $580 \mu\mu$  einen um 23% kleineren Wert als für  $l = 1,6$  cm.

Lässt man die geringfügige Abhängigkeit der Grössen  $\kappa_{ik}^0$  von  $m$  ausser acht, dann kann Abb. 3 in einer guten Näherung auf Grund von (22) und (23) gedeutet werden : *Die Abweichung der fünf Spektren voneinander ist gänzlich auf die Wirkung der Resonanzeffekte zurückzuführen.* Auf Grund des oben Gesagten ist nun diese Wirkung hinsichtlich der sensibilisierten Fluoreszenz des Stoffes 2, obwohl bedeutend, doch nicht grösser als die der Energieübergabe durch Strahlung.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die hier besprochenen Versuche die in den vorigen Paragraphen angewendeten Ansätze zu unterstützen scheinen. Weitere Untersuchungen zwecks quantitativer Bestimmung der Grössen  $\bar{s}$  und  $\bar{a}$  sowie der Wellenlängenabhängigkeit der Grössen  $\kappa_{ik}^0$  sind im Gange.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse meinen besten Dank aussprechen.

#### LITERATUR

1. H. KALLMANN und M. FURST, Phys. Rev., **79**, 857, 1950 ; Phys. Rev., **81**, 853, 1951.  
J. B. BIRKS, Phys. Rev., **94**, 1567, 1954.  
Т. П. Беликова, М. Д. Галанин, Оптика и спектроскопия, **1**, 168, 1956.
2. A. BUDÓ und I. KETSKEMÉTY, Journ. Chem. Phys., **25**, 595, 1956., Acta Phys. Hung., **7**, 207, 1957.
3. TH. FÖRSTER, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
4. A. JAWŁOŃSKI, Acta Phys. Polonica, **13**, 239, 1954.
5. S. I. WAWILOW, Die Mikrostruktur des Lichtes, Akad.-Verlag, Berlin, 1954, S. 130.  
TH. FÖRSTER, loc. cit. S. 151.
6. TH. FÖRSTER, Z. Naturforschg., **4a**, 321, 1949.
7. A. BUDÓ, J. DOMBI und L. SZÖLLÖSY, Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 18, 1956.
8. J. DOMBI, J. HEVESI und R. HORVAI, Acta Phys. et Chem. Szeged, (im Erscheinen).

#### О СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ

И. КЕЧКЕМЕТИ

#### Резюме

Производится обобщение феноменологической теории вторичной флуоресценции для случая sensibilizированной флуоресценции смешанных растворов. При выводе аналитических выражений, относящихся к данному вопросу были использованы допущения, согласно которым передача энергии путем излучения не играет второстепенной роли по сравнению с передачей энергии путем резонанса. Эти допущения, судя по результатам спектрофотометрических измерений, проведенных на смешанных растворах триплавина и родамина В, подтверждаются опытом.