

BMFT-FB-T 82-081

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 82-081

Technologische Forschung und Entwicklung

-Nichtnukleare Energietechnik-

Grundlagen der Solarenergieumwandlung auf der Basis  
von Fluoreszenzkollektoren

von

Dr. Günter Baur  
Prof. Dr. Adolf Goetzberger  
Dipl. Phys. Klaus Heidler  
Dr. Heinz Langhals  
Dr. Ekwil Sah  
Dr. Volker Wittwer  
Dipl. Phys. Armin Zastrow

Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik  
Freiburg i. Br.

Institutsleiter:

Prof. Dr. Adolf Goetzberger

Projektleiter:

Prof. Dr. Adolf Goetzberger

Juni 1982

# Berichtsblatt

Vertrieb und Verkauf nur durch Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungszentrum, 7514 Eggenstein-Lopoldshafen 2

1. Berichtsnummer: <b>BMFT-FB-T 82-081</b>	2. Berichtsart: <b>Schlußbericht</b>	3. <b>Nichtnukleare Energietechnik</b>
4. Titel des Berichts: <b>Grundlagen der Solarenergieumwandlung auf der Basis von Fluoreszenzkollektoren</b>		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)): <b>Baur, Günter; Goetzberger, Adolf; Heidler, Klaus; Langhals, Heinz; Sah, Ekwal; Wittwer, Volker; Zastrow, Armin</b>		6. Abschlußdatum: <b>Oktober 1980</b>
8. Durchführende Institution (Name, Adresse):  <b>Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik</b>  <b>Eckerstraße 4 D-7800 Freiburg i.Br.</b>		7. Veröffentlichungsdatum: <b>Juni 1982</b>
		9. Ber. Nr. Auftragnehmer:
		10. Förderungskennzeichen: <b>03E4190A/ETS8002A</b>
		11. Seitenzahl: <b>204</b>
12. Fördernde Institution (Name, Adresse):  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)</b>  <b>Postfach 200706 5300 Bonn 2</b>		13. Literaturangaben: <b>45</b>
		14. Tabellen: <b>17</b>
		15. Abbildungen: <b>97</b>
16. Zusätzliche Angaben:		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum):		
18. Kurzfassung: <p>Der Schwerpunkt der Arbeiten lag in der Messung und Untersuchung von Fluoreszenzfarbstoffen und transparenten Matrixmaterialien hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in Fluoreszenzkollektoren. Im sichtbaren Spektralbereich konnte dabei auf neue Farbstoffentwicklungen aus dem Displayanwendungsgebiet zurückgegriffen werden.</p> <p>Insgesamt zeigte es sich, daß im sichtbaren Spektralbereich die Kombination von organischem Farbstoff und Plexiglas zu brauchbaren Ergebnissen sowohl hinsichtlich des Wirkungsgrades wie auch der Stabilität führen kann. In beiden Teilbereichen konnten im Laufe des Vorhabens Verbesserungen erzielt werden. Ein praktischer Einsatz ist jedoch derzeit noch nicht möglich. Erste Versuchskollektoren befinden sich im Dauerversuch auf einem Freiluftmeßstand. Im roten bzw. infraroten Spektralbereich sind die Eigenschaften der Farbstoffe bzw. Kollektoren noch nicht ausreichend. Eine spezielle Farbstoffentwicklung auf diesem Gebiet hat im Frühjahr 1980 bei der Industrie begonnen.</p>		
19. Schlagwörter: <b>Fluoreszenzkollektor, Wirkungsgradmessungen, organische Farbstoffe, Quantenausbeute, Lichteinheit, Fluoreszenzspektrum, Absorptionsspektrum</b>		
20.	21.	22. Preis: <b>DM 37,00 + MwSt.</b>

## Document Control Sheet

1. Report No. <b>BMFT-FB-T 82-081</b>	2. Type of Report Final report	3. Non-nuclear energy technology
4. Report Title Solar energy conversion on the principle of fluorescent collectors		
5. Author(s) (Family Name, First Name(s)) Baur, Günter; Goetzberger, Adolf; Heidler, Klaus; Langhals, Heinz; Sah, Ekwal; Wittwer, Volker; Zastrow, Armin		6. Report Date October 1980
8. Performing Organization (Name, Address)  Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik  Eckerstraße 4  D-7800 Freiburg i.Br.		7. Publication Date June 1982
		9. Originator's Report No.
		10. BMFT-Reference No. 03E4190A/ETS8002A
		11. No. of Pages 204
		13. No. of References 45
12. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)  Postfach 200706  5300 Bonn 2		14. No. of Tables 17
12. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)  Postfach 200706  5300 Bonn 2		15. No. of Figures 97
		16. Supplementary Notes
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract  Emphasis of the work was the measurement and investigation of fluorescent dyes and matrix materials with regard to an application in fluorescent collectors.  In the visible range new dyes from the field of display applications were available. In this spectral range the combination organic dye - plexiglas can give satisfactory results concerning efficiency as well as stability, both of which have been improved in the last two years. At the moment, however, a commercial application is not yet possible. The first collectors are being tested in a long term outdoor test set-up.  In the red and infrared range, the properties of dyes and collectors are not yet satisfactory. A special program for dye development in this spectral range was started in spring 1980 by the chemical industry.		
19. Keywords fluorescent collector, efficiency measurement, organic dyes, quantum yield, light stability, fluorescence spectrum, absorption spectrum		
20.	21.	22. Price DM 37,00

I N H A L T :

	Seite
1. <u>EINLEITUNG</u>	7
2. <u>MESSTECHNIK UND ERGEBNISSE</u>	20
2.1 Absorptions- und Emissionsspektren	20
2.2 Quantenwirkungsgrad der Fluoreszenz	30
1. Meßmethode und Ergebnisse	30
2. Detaillierte Untersuchung der Quantenausbeute im infraroten Spektralbereich	43
2.3 Matrixuntersuchung	53
1. Totalreflexion	53
2. Lichtstreuung im Matrixmaterial	63
3. Transparenz anderer Kunststoffe im Vergleich zu Plexiglas	70
2.4 Die Winkelverteilung des Fluoreszenzlichtes	73
2.5 Laufstreckenmessung	89
2.6 Langzeitstabilität	93
2.7 Wirkungsgradmessung am Xe-Indoor-Teststand	108
2.8 Outdoormessungen auf dem Flachdach	121
1. Einzelmessungen	122
2. Dauermeßstand	123
3. Messung der spektralen Verteilung der Strahlung	128
2.9 Meßwertverarbeitung	131
2.10 Spektrentrennung durch intermolekularen Energietransfer	133
3. <u>KOLLEKTORTECHNOLOGIE</u>	148
3.1 Spritzguß	149
3.2 Gießen	150
3.3 Diffusion	150
3.4 Dünne Schichten	152

	Seite
3.5 Reflektoren	154
3.6 Ankopplung	157
4. <u>ERGEBNISSE DER WIRKUNGSGRADMESSUNGEN</u>	159
4.1 Outdoor-Messungen	160
4.2 Indoor-Messungen	162
5. <u>ENTWICKLUNG VON FLUORESZENZFARBSTOFFEN</u>	169
5.1 Reinheit der Farbstoffe	170
5.2 Löslichkeit der Farbstoffe	171
5.3 Lichtechtheit der Farbstoffe	176
5.4 Fluoreszenzquantenausbeute	186
5.5 Bandenüberlappung	188
5.6 Ausblick	190
6. <u>EXPERIMENTELLE ABSCHÄTZUNGEN UND THEORETISCHE BETRACHTUNGEN</u>	190
6.1 Der Einfluß von Reabsorptionsmechanismen auf den Wirkungsgrad der Kollektoren	190
6.2 Thermische Energieumwandlung mit Hilfe von Fluoreszenzkollektoren	195
6.3 Nachverstärkung der Konzentration	197
7. <u>LITERATUR UND PUBLIKATIONEN</u>	198
7.1 Literaturverzeichnis	198
7.2 Veröffentlichungen	200
7.3 Vorträge	201
7.4 Patente	202

## 1. EINLEITUNG

Der Fluoreszenzkollektor-Konzentrator beruht auf dem Prinzip der Lichtabsorption durch fluoreszierende Moleküle in einem optisch dichten Medium und Lichtleitung des emittierten Lichts durch Totalreflexion (Abb. 1.1, [1, 2, 3]).

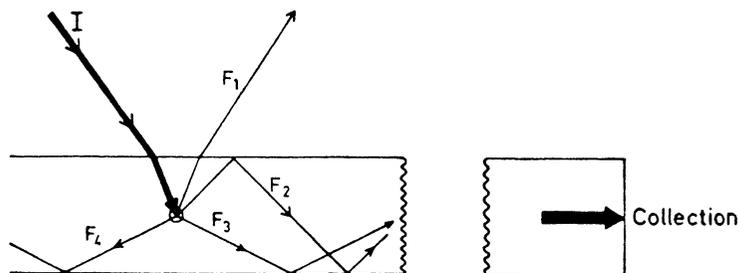


Abb. 1.1: Physikalisches Prinzip des Fluoreszenzkollektors

Wichtig ist dabei, daß die Emission des Lichts in 1. Näherung isotrop, d.h. gleichmäßig verteilt nach allen Seiten erfolgt. Dadurch wird ein erheblicher Teil des emittierten Lichts in der Platte geföhrt. Dieser Teil C hängt vom Brechungsindex  $n$  der Matrix ab und ist gegeben durch

$$C = (n^2 - 1)^{1/2} / n \quad (1)$$

Für Plexiglas als Medium ergibt sich  $C = 74\%$ . Somit eröffnet sich die Möglichkeit, die Sonnenstrahlung durch große Flächen relativ billigen Materials zu absorbieren und konzentriert an den Kanten zu entnehmen. Insbesondere bei photovoltaischer Umwandlung ergibt dies eine Flächeneinsparung an Solarzellen, was zu günstigen Systemkosten führen könnte.

Die in Zukunft möglichen Vorteile der Fluoreszenzkonzentratoren lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- a) niedrige Kosten
- b) Konzentration der diffusen und der direkten Strahlung
- c) Möglichkeit der Aufspaltung des Sonnenlichts in verschiedene Wellenlängenanteile.

Punkt c) soll noch etwas näher erläutert werden: Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist sehr wesentlich durch den Bandabstand des Halbleitermaterials begrenzt. Zum einen können Lichtquanten mit einer Energie, die kleiner als der Bandabstand ist, nicht mehr absorbiert werden. Zum anderen kann pro absorbiertes Photon nur die Bandenergie verwertet werden; der Rest wird als Wärme im Halbleiter deponiert. Zusätzlich begrenzen weitere Effekte den Wirkungsgrad, so daß der maximale theoretische Wirkungsgrad einer Si-Zelle etwa 24% beträgt. Würde es nun gelingen, das Sonnenspektrum in verschiedene Spektralbereiche zu unterteilen und mit speziell angepaßten Solarzellen umzuwandeln, dann wären deutlich höhere Wirkungsgrade zu erwarten. In Zusammenhang mit der Umwandlung von direktem, konzentrierten Licht ist vor kurzem ein solches Konzept realisiert worden [4].

Die von uns verwandten Fluoreszenzplatten bieten nun in sehr einfacher Weise die Möglichkeit zur Aufspaltung des Sonnenspektrums. Abbildung 1.2 zeigt, wie man durch drei übereinanderliegende Platten, die mit verschiedenen Farbstoffen dotiert sind, das Sonnenspektrum in drei Teile

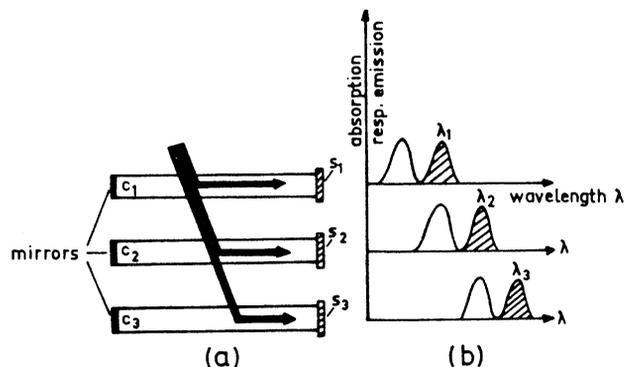


Abb. 1.2: Prinzip des Plattenstapels

zerlegen und in konzentrierter Form an den Kanten der Kollektorplatten entnehmen kann [2].

Diese Anordnung hat den zusätzlichen Vorteil, daß die vom Kollektor C<sub>1</sub> oder C<sub>2</sub> nach unten entweichende Strahlung bei Wellenlänge  $\lambda_{1,2}$  in der darunterliegenden Schicht C<sub>2</sub> oder C<sub>3</sub> wieder aufgefangen wird. Durch Unterlegung mit einem Spiegel und invertierte Reihenfolge der Schichten läßt sich dieser Effekt noch verstärken. Rein rechnerisch läßt sich mit einer Kombination von mehreren Kollektorplatten mit optimal angepaßten Solarzellen ein Wirkungsgrad erreichen, der im Bereich zwischen 20 und 30% liegt. Dazu bedarf es jedoch idealisierter Annahmen über die Eigenschaften der Farbstoffe, die in der Praxis bisher bei weitem noch nicht erreicht worden sind. Abbildung 1.3 zeigt die optimale Ausnutzung des Sonnenspektrums für einen 4-fach-Stapel mit 4 spektral angepaßten Solarzellen unter diesen idealisierten Bedingungen. Detaillierte

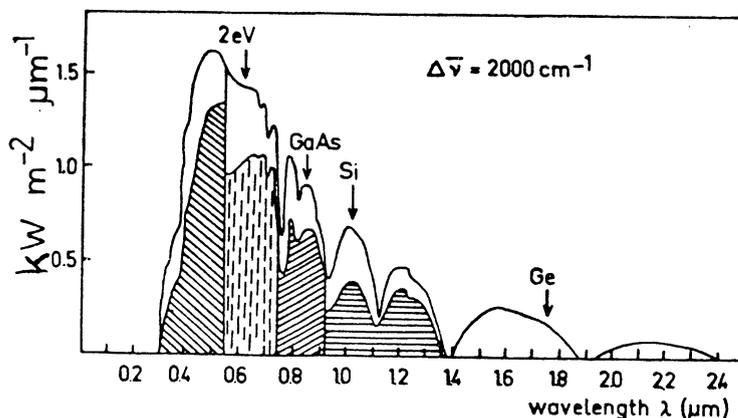


Abb. 1.3: Ausnutzung des Sonnenspektrums bei Einsatz von vier Solarzellen

Berechnungen verschiedener Kollektor-Solarzellen-Kombinationen sind in [2] angegeben.

Prinzipiell kann der Fluoreszenzkollektor auch vorteilhaft zur Umwandlung in Wärmeenergie eingesetzt werden, da er konzentrierte Strahlung liefert. Besonders günstig erscheint ein hybrider Betrieb, in dem sowohl Elektrizität als auch Wärme entnommen werden. Zu diesem Zweck würde man die Solarzellen auf einen flüssigkeitsgekühlten Träger montieren. Auch für diesen Betrieb wären Solarzellen mit hohem Bandabstand wünschenswert, da sie bei höherer Temperatur nur geringe Einbußen erleiden. Ziel des Vorhabens war es, festzustellen, inwieweit sich dieses Prinzip des Fluoreszenzkollektors in die Praxis umsetzen läßt, welche Schwierigkeiten und Probleme sich bei der Umsetzung ergeben und abzuschätzen, welche Ergebnisse in nächster Zeit erreicht werden können.

Diese Aufgabenstellung erforderte eine Vielzahl unterschiedlichster Arbeiten. Anhand vereinfachender Modellrechnungen und Überlegungen wurden zunächst Kriterien aufgestellt, die z.B. von einer transparenten Matrix oder von einem Farbstoff erfüllt werden müssen, damit sie sinnvoll in einem Kollektor eingesetzt werden können. Zum Teil mußten zur Bestimmung dieser Werte neue Meßmethoden entwickelt bzw. Apparaturen aufgebaut werden. Auf dem Gebiet der im sichtbaren Spektralbereich fluoreszierenden organischen Farbstoffe konnte bereits auf Ergebnisse aus der Entwicklung des "Fluoreszenz Aktivierten Displays FLAD" zurückgegriffen werden. Hier bestand bereits eine enge Kooperation mit der chemischen Industrie. Die Arbeiten bei Hoechst und Bayer sind in engem Zusammenhang mit der FLAD-Entwicklung zu sehen und wurden im Falle von Bayer vom BMFT gefördert (NT 893 ). Die Arbeiten bei BASF werden seit Januar 1980 vom BMFT unterstützt (ET 4390A) und zielen schwerpunktmäßig auf die Farbstoffentwicklung für die Solarkollektoren ab. Weitere Kontakte gab es zu Ciba Geigy und zu Schott auf dem Gebiet der anorganischen Gläser.

Im Rahmen des Vorhabens wurden am chemischen Laboratorium der Universität Freiburg prinzipielle Überlegungen und Untersuchungen zur Entwicklung neuer Farbstoffe durchgeführt (Kap. 5).

Auf dem Matrixgebiet bestand enge Kooperation mit der Firma Röhm im Bereich des Plexiglasses. Abbildung 1.4 zeigt den Arbeitsablauf, der notwendig ist, um von Farbstoff und Matrix zu einem guten Kollektor zu kommen. Deutlich ersichtlich ist die große Bedeutung der Chemie, die sowohl am Ausgangspunkt der Farbstoffe wie auch der meisten Matrixmaterialien steht. Besonders wichtig erwies sich die gute Rückkopplung zwischen der Physik und der Chemie, vor allem dann, wenn es um die Optimierung der Systeme Matrix/Farbstoff geht.

Für die Anwendung des Fluoreszenzkollektors ergeben sich zwei Hauptkriterien: Das Erreichen eines genügend hohen Wirkungsgrades und eine ausreichende Stabilität.

Der Wirkungsgrad des realen Fluoreszenzkollektors wird durch eine Anzahl nicht idealer Eigenschaften von transparenter Matrix und eingelagertem Farbstoff begrenzt. Diese Verlustmechanismen sind weitgehend physikalisch und technologisch bedingt und lassen sich theoretisch nicht gänzlich voneinander separieren, da sie in vielen Fällen über die Laufstreckenabhängigkeit miteinander verkoppelt sind. Bei vorgegebener Kollektorgröße ergibt sich jedoch die Möglichkeit, anhand von Messungen und Rechnungen den Einfluß der einzelnen Verlustfaktoren quantitativ abzuschätzen [5, 6]. In nachfolgender Zusammenstellung sind die wichtigsten dieser Verluste aufgeführt. In den meisten Fällen ist ein Bereich angegeben, da die Verluste stark

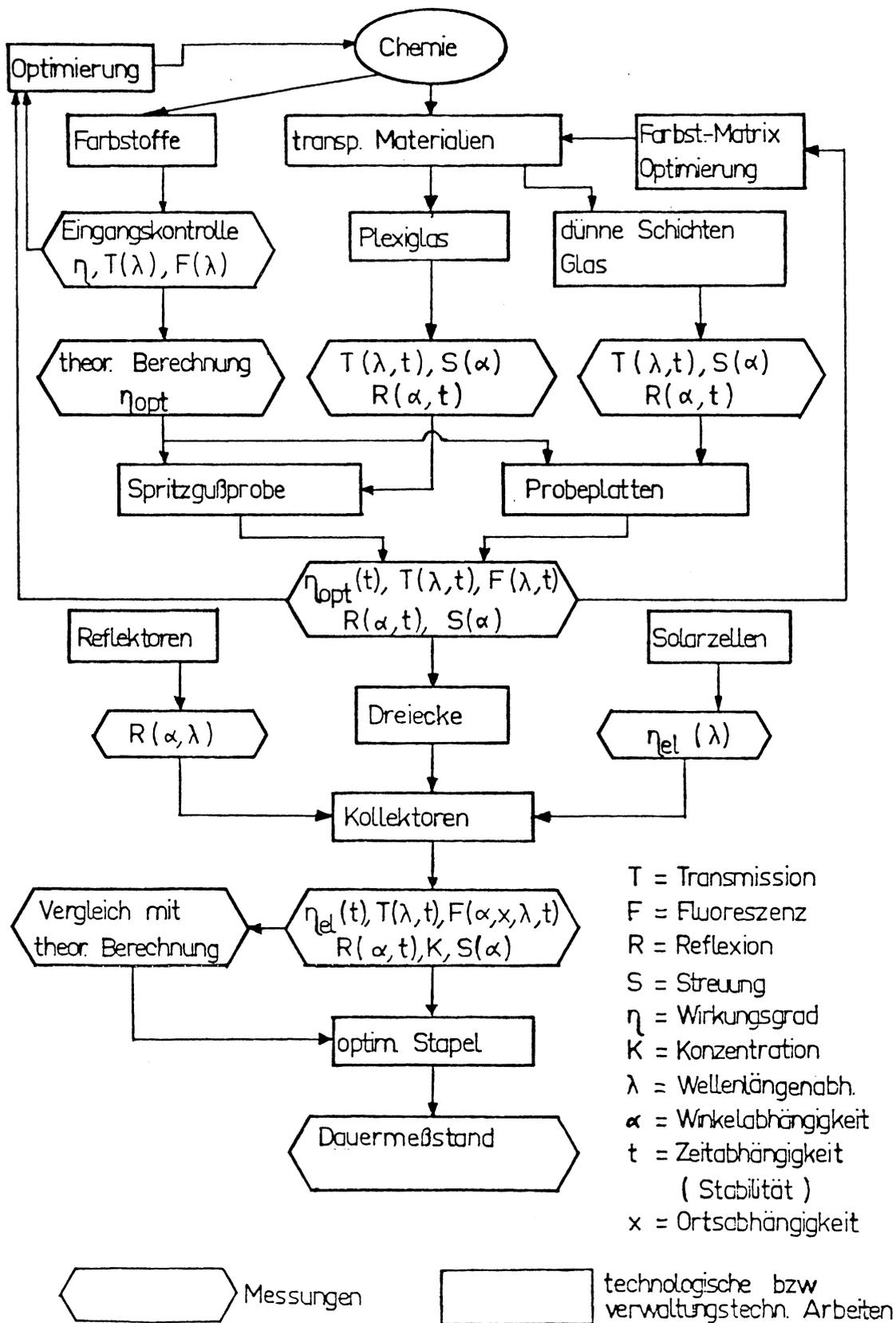


Abb. 1.4: Optimierung des Fluoreszenzkollektors

von der Wahl der Matrix und der Farbstoffe abhängen. Der Wert 1 bedeutet keine Verluste, 0,8  $\hat{=}$  20% Verluste usw. Die obere Bereichsgrenze gibt jeweils die Grenzwerte an, die man in den nächsten Jahren durch optimierte Technologien bzw. durch Verbesserung der Farbstoffe zu erreichen hofft. Im Bereich der Farbstoffe muß eine Aufteilung in mindestens zwei Spektralbereiche vorgenommen werden, da sich die Farbstoffeigenschaften derzeit nicht pauschal auf einen gemeinsamen Nenner bringen lassen [7].

Die angegebenen Daten beziehen sich auf einen einstufigen Dreieckskollektor mit 40 cm Hypotenusenlänge und 3 mm Dicke.  $\eta$  bedeutet jeweils den Wirkungsgrad in bezug auf den genannten Effekt. In der Anwendung werden mehrere dieser Kollektoren hintereinander gestapelt:

Verluste durch Reflexion an der Oberfläche (Fresnel)

$$\eta_R = 0,96 - 0,98$$

Anteil des im Kollektor geführten Fluoreszenzlichts

$$\eta_{\text{trap}} = 0,71 - 0,74$$

Anteil des vom Farbstoff (3 mm dicke Platte) absorbier-  
ten einfallenden Sonnenlichts (Energie)

$$\eta_{\text{abs}} = 0,1 - 0,35$$

Quantenwirkungsgrad der Fluoreszenz

$$\text{UV} \quad <\lambda_{\text{abs}} < 550 \text{ nm} \quad \eta_{\text{qua}} = 0,95 - 1,0$$

$$550 \text{ nm} < \lambda_{\text{abs}} < 800 \text{ nm} \quad \eta_{\text{jua}} = 0,4 - 0,75$$

Stokesverlust durch Verschiebung der Fluoreszenz

$$\eta_{\text{stok}} = 0,75 - 0,8$$

Verluste durch Überlappung von Emissions- und Absorptionsbande (Reabsorption, Refluoreszenz)

$$350 \text{ nm} < \lambda_{\text{abs}} < 550 \text{ nm} \quad \eta_{\text{dye}} = 0,70 - 0,8$$

$$550 \text{ nm} < \lambda_{\text{abs}} < 800 \text{ nm} \quad \eta_{\text{dye}} = 0,1 - 0,8$$

Verluste durch Streuung in der Matrix und nicht ideale Totalreflexion

$$\eta_{\text{mat}} + \eta_{\text{tref}} = 0,9 - 0,95$$

Aus diesen Kenngrößen läßt sich der absolute optische Wirkungsgrad eines Kollektors berechnen, der gegeben ist durch das Verhältnis der an der Hypotenuse austretenden Energie zur gesamten auf den Kollektor einfallenden Sonnenenergie.

Für einen Einzelkollektor, der mit einem Farbstoff dotiert ist, ergibt sich als die bestimmende Richtgröße der Absorptionseffizienz der Wirkungsgrad  $\eta_{\text{abs}}$ , der bei den meisten Farbstoffen bei sinnvoller Konzentration zwischen 0,1 und 0,25 liegt. Diese Tatsache unterstreicht nochmals die Notwendigkeit einer Stapelbildung, um einen möglichst hohen Gesamtwirkungsgrad zu erhalten. In Amerika wird derzeit ein anderer Weg verfolgt, nämlich der der Kodotierung mehrerer Farbstoffe in einer Platte. Dies führt bei dieser Platte zwar zu einem höheren Wirkungsgrad, bedeutet jedoch insgesamt gesehen höhere Verluste durch mehrfache Reabsorptions- und Refluoreszenzvorgänge und erlaubt auch nicht die Anpassung verschiedener optimierter Solarzellen.

In Tabelle 1. sind die besten erreichten, bzw. die in nächster Zeit für möglich gehaltenen optischen Wirkungs-

	1. Stufe (UV-550nm)		2. Stufe (550-800nm)		Stapel	
	experim.	möglich	experim.	möglich	experim.	möglich
opt. Wirkungsgrad	0,07	0,12	0,024	0,115		
el. Wirkungsgrad mit Silizium	0,011	0,030	0,0038	0,040	0,017	0,07
mit GaAs		0,057		0,070		0,13
Konzentration	2,3	4	0,8	3,8		

Tab. 1.4 Optische und elektrische Wirkungsgrade

grade angegeben. Zusätzlich sind die elektrischen Wirkungsgrade für Si- und GaAs-Solarzellen sowie die Konzentrationsfaktoren für die Energiedichte an der Kante angegeben. Die experimentellen Werte beziehen sich auf Messungen mit im Handel befindlichen Si-Zellen unter angenäherten AM 1,5 Bedingungen. Die möglichen Werte ergeben sich aus Verbesserungen, die man sowohl für die Kollektoren, wie auch für die Solarzellen zu erreichen hofft. Die angenommenen Solarzellenwirkungsgrade wurden bereits an Labormodellen erreicht. Auch hier wird wieder der Vorteil von Solarzellen mit höherem Bandabstand deutlich.

Der angegebene Konzentrationsfaktor bezieht sich auf Dreiecke mit 40 cm Hypotenuse und 3 mm Dicke. Die Abhängigkeit von optischem Wirkungsgrad und Konzentration von der Kollektorgeometrie zeigt die Abbildung 1.5. Die Kurven wurden rechnerisch aus den Kenndaten eines Standardfarbstoffes und für gegossenes Plexiglas als Matrixmaterial ermittelt. Deutlich erkennbar ist die Gegenläufigkeit

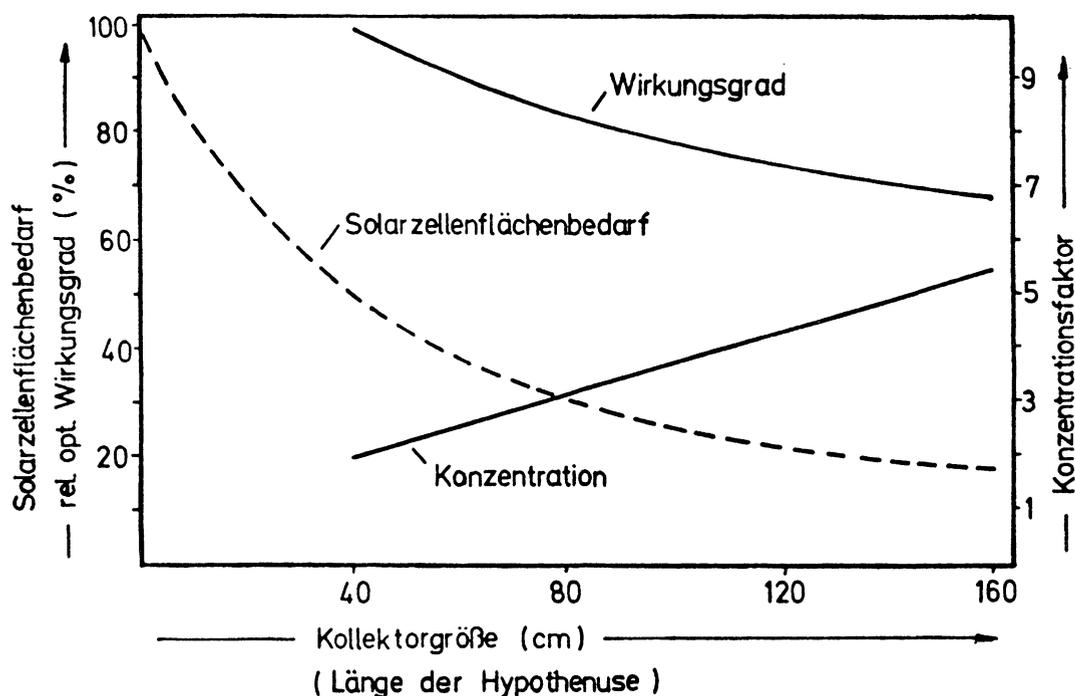


Abb. 1.5: Abhängigkeit des relativen Wirkungsgrades, des Solarzellenflächenbedarfs und der Konzentration von der Kollektorgröße

von Wirkungsgrad und Konzentration, die bei einer späteren Anwendung jeweils eine spezifische Optimierung nötig macht. Die gestrichelte Kurve zeigt den relativen Bedarf an Solarzellenfläche, die man benötigt, um jeweils die gleiche elektrische Leistung zu erzeugen. Der Gewinn an Solarzellenfläche muß durch Vergrößerung der Kollektorfläche erkauft werden.

Neben dem Erreichen eines guten Wirkungsgrades bedeutet die ausreichende Stabilisierung des Farbstoff-Matrix-Systems die zweite Herausforderung an die Forschung. Eine Möglichkeit, dieses Problem relativ schnell zu lösen, wäre dann gegeben, wenn es gelingen würde, fluoreszierende Gläser mit ausreichend hohem Wirkungsgrad herzu-

stellen. Literaturnachforschungen und erste Messungen an Lasergläsern geben jedoch zu keinem zu großen Optimismus Anlaß. Daher lag der Schwerpunkt der Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Farbstoffe und den Kunststoffen als Matrixmaterial. Hier wiederum wurden die meisten Untersuchungen an Plexiglas durchgeführt.

Die ersten Stabilitätsuntersuchungen an Fluoreszenzkollektoren zeigten, daß in vielen Fällen der Rückgang des Wirkungsgrades eines Kollektors nicht in erster Linie durch das Ausbleichen des Farbstoffes hervorgerufen wird, sondern durch das Auftreten von Zusatzabsorptionen in der Matrix, deren Ursache zunächst nicht bekannt war. Ausführliche Testserien lassen bisher den Schluß zu, daß diese Absorption sehr stark vom Farbstoff und seiner speziellen Matrixumgebung abhängt. Durch reine Serienuntersuchungen konnte bisher ein Matrix-System in seiner Stabilität deutlich verbessert werden. Es ist zu hoffen, daß der ablaufende Prozeß in Zukunft auch chemisch verstanden wird und damit gezielt optimiert werden kann. Die reine Farbstoffstabilität liegt bereits jetzt im sichtbaren Spektralbereich im Bereich von fünf bis zehn Jahren und wäre damit durchaus ausreichend. Im infraroten Bereich gibt es bisher auch hinsichtlich der Farbstoffstabilität Schwierigkeiten.

Die Stabilität des Gesamtsystems, die durch die Abnahme des Wirkungsgrades gegeben ist, zeigt sich aufgrund der großen Rolle der Zusatzabsorption als geometrieabhängige

Größe. Der Wirkungsgrad eines Standardkollektors mit 40 cm Hypotenusenlänge und 3 mm Dicke nahm innerhalb von 2 Jahren in einem Freilufttest auf 35% seines anfänglichen Wertes ab. Die besten neuen Systeme besitzen etwas höhere Stabilitäten.

Abbildung 1.6 zeigt die extreme Abhängigkeit des Wirkungsgrades von Verunreinigungen. Als Abszisse aufgetragen ist die Transmission der Platte bei 3 mm Laufstrecke. Bereits eine Transmissionsabnahme von 1% läßt den Wirkungsgrad auf 60% absinken. Verursacht wird diese starke Abhängigkeit durch die lange Laufstrecke des Lichts im Kollektor, die für den Standardtyp im Mittel bei etwa 21 cm liegt.

Es handelt sich bei diesen Problemen um Bereiche, die bisher für die chemische Industrie nicht interessant schienen, bzw. überhaupt nicht bekannt waren. Daher ist es besonders erfreulich, daß das Interesse der chemischen Industrie an einer Zusammenarbeit auf diesem Gebiet in den letzten Jahren stark zugenommen hat und zum Teil bereits eigene Forschungsvorhaben laufen.

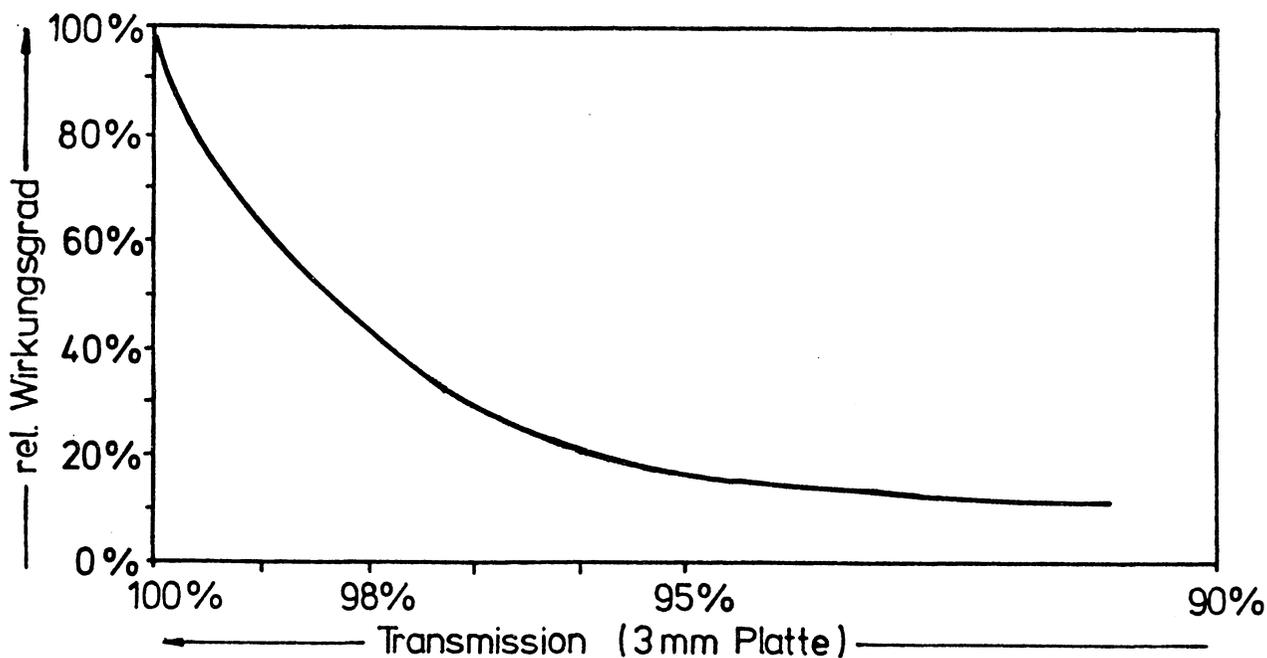


Abb. 1.6: Abhängigkeit des Kollektorwirkungsgrades von der Transmission der Platte

## 2. MESSTECHNIK UND ERGEBNISSE

### 2.1 Absorptions- und Emissionsspektren

Messungen der Absorption bzw. Transmission und der Fluoreszenz bilden die Grundlagen aller Untersuchungen an Farbstoffen in flüssiger wie auch in fester Matrix. für die Routineuntersuchungen stehen ein Cary 15 2-Strahlspektrometer und ein Fluorispec Fluoreszenzphotometer zur Verfügung. Auf eine weitere Apparatur zur Messung von Spektren wird in Kapitel 2.5 eingegangen.

Neben dem Quantenwirkungsgrad (s. Kap. 2.2) werden die Eigenschaften eines Farbstoffes weitgehend durch seine Absorptionskoeffizienten und die spektrale Verteilung der Fluoreszenz bestimmt. Beide Kenngrößen hängen vom

Lösungsmittel (Polarität, Aggregatzustand, Temperatur) ab. Um vergleichende Aussagen machen zu können, wurden deshalb zunächst alle Farbstoffe bei Raumtemperatur, in Chloroform gelöst, vermessen. Bei ganz wenigen Farbstoffen mußte ein anderes Lösungsmittel benutzt werden. Der Absorptionskoeffizient muß über einen Bereich von 3 - 4 Dekaden bestimmt werden, da der Ausläufer der Absorptionsbande im langwelligen Bereich eine entscheidende Größe für den erzielbaren Kollektorwirkungsgrad darstellt (s. Kap. 2.5). Dies erfordert den Ansatz mehrerer Lösungen mit verschiedener Farbstoffkonzentration bzw. die Messung verschiedener Laufstrecken. In den meisten Fällen werden Quarzküvetten mit 1 bzw. 10 cm Laufstrecke benutzt. Die Farbstoffkonzentrationen liegen typisch bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  g/ml. Für die Fluoreszenzmessungen werden extrem stark verdünnte Farbstofflösungen ( $10^{-6}$  g/ml) eingesetzt, um jegliche spektrale Verschiebung durch Reabsorptionseffekte zu vermeiden.

Die Messungen im flüssigen Lösungsmittel lassen Rückschlüsse über die Reinheit der Farbstoffe und erste Aussagen über die Stärke der Überlappung zwischen Absorption und Emission zu. Um endgültige Aussagen machen zu können, muß der Farbstoff in Plexiglas eingearbeitet werden. Verschiedene Möglichkeiten der Herstellung von Plexiglas-Farbstoffproben sind in Kapitel 3 beschrieben.

Zur Bestimmung der Fluoreszenz werden dünne gegossene PMMA-Filme mit geringer Farbstoffkonzentration verwendet.

Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten erfolgt meist an gegossenen bzw. spritzgegossenen Proben von 1 bis 3 mm Dicke. Die Praxis zeigt, daß sich die Spektren vieler Farbstoffe in Plexiglas leicht verschieben und daß vor allem die Überlappung von Emissions- und Absorptionsbande zunimmt. Die Ursache dieses Effektes und eine eventuelle Verminderung werden in dem parallel laufenden Forschungsvorhaben NT 920 untersucht. Die Abbildungen 2.1 bis 2.12 zeigen eine Auswahl von Farbstoffspektren. Bei den Bezeichnungen der Farbstoffe sind die Handelsnamen angegeben, falls die Farbstoffe auf dem freien Markt erhältlich sind, bzw. die Kodebezeichnungen der einzelnen Firmen, falls es sich um neue experimentelle Farbstoffe handelt. In Tabelle 2. sind die Hersteller bzw. Lieferfirmen der Farbstoffe aufgeführt.

Tab. 2.:

Farbstoffbezeichnung	Hersteller	Lieferfirma
K 1	Hoechst	
K 4	Hoechst	
K 27	Hoechst	
3655 (B1)	Bayer	
3716 - 4A	Bayer	
A 15	BASF	
Fluorolrot	BASF	
Perdimean (La 1)	Uni Frbg.	
Hexatrien		Uni Freiburg
Nilblauerchlorat		Lambda Physik
Oxazin 170		Lambda Physik
DOTC-Jodid		Lambda Physik

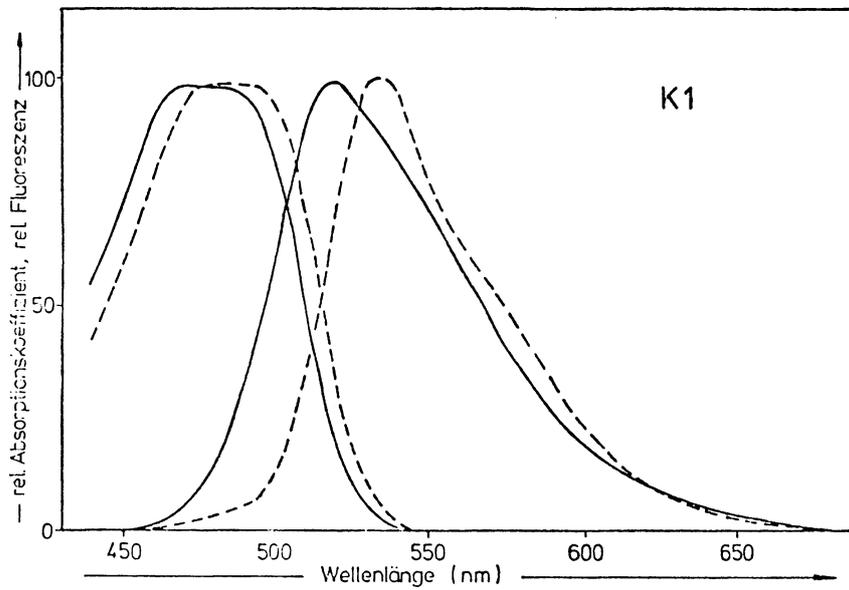


Abb. 2.1: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von K1 in ----- = Chloroform und  
———— = Plexiglas

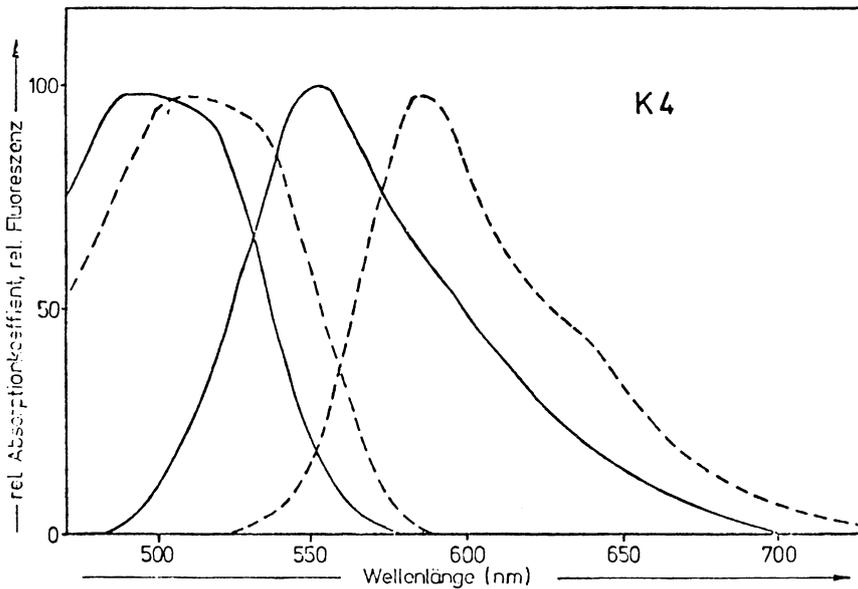


Abb. 2.2: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von K 4 in ----- = Chloroform und  
———— = Plexiglas

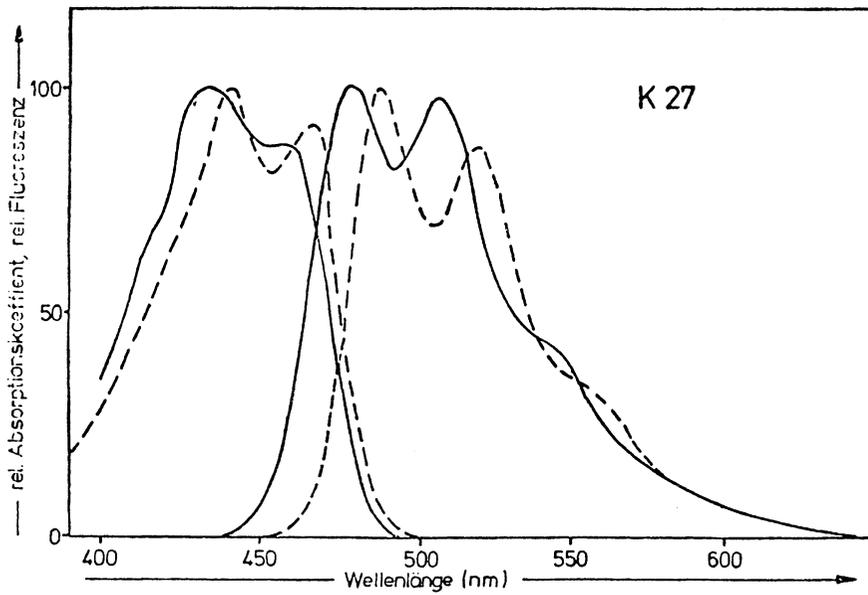


Abb. 2.3: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von K 27 in ----- = Chloroform und ————— = Plexiglas

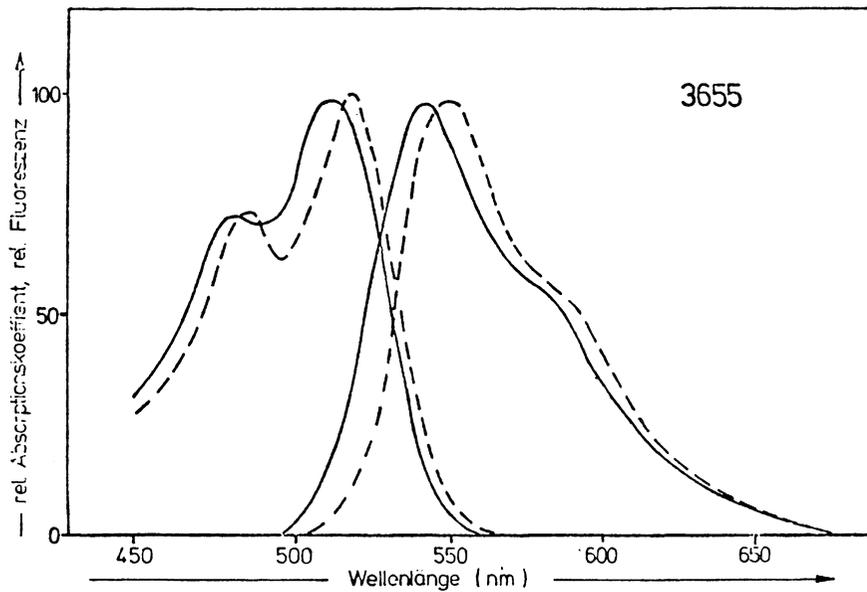


Abb. 2.4: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von 3655 in ----- = Chloroform und ————— = Plexiglas

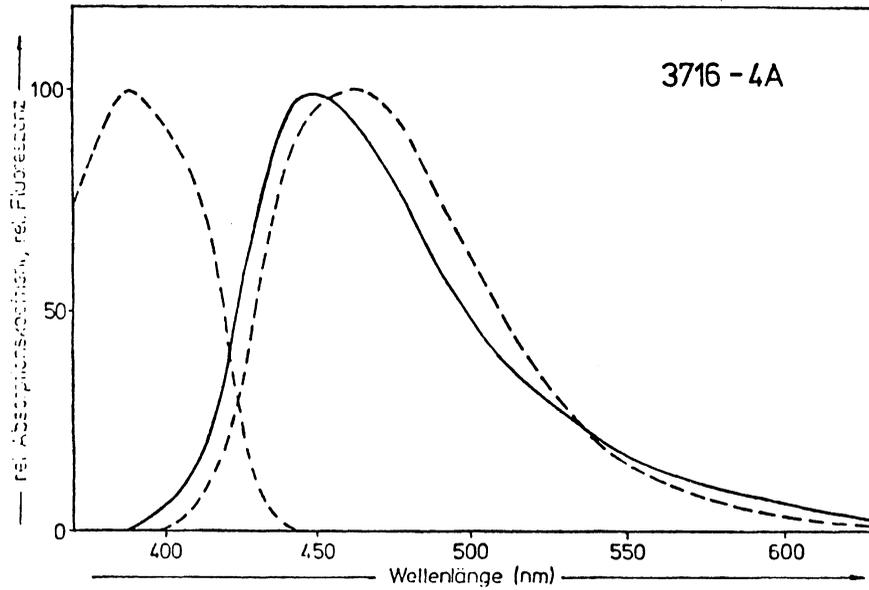


Abb. 2.5: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von 3716-4A in ----- = Chloroform und ————— = Plexiglas

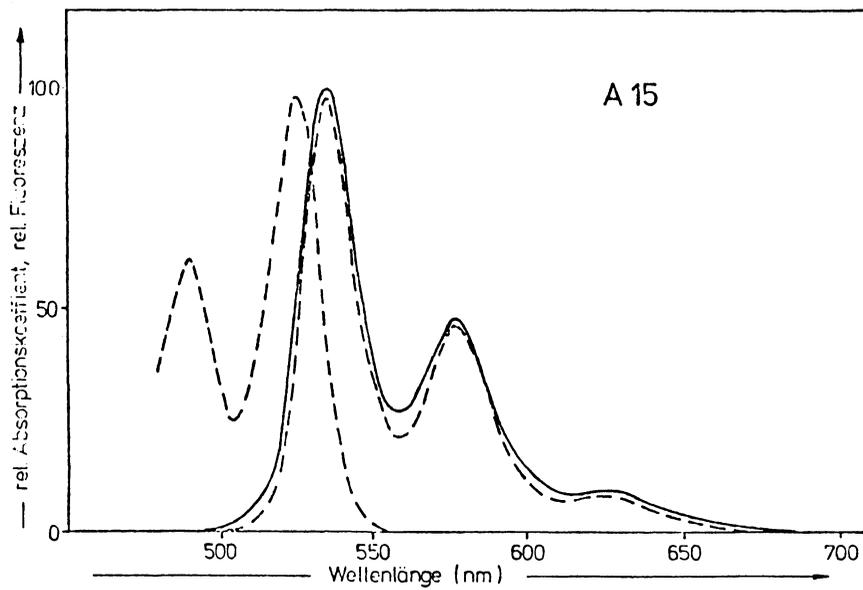


Abb. 2.6: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von A 15 in ----- = Chloroform und ————— = Plexiglas

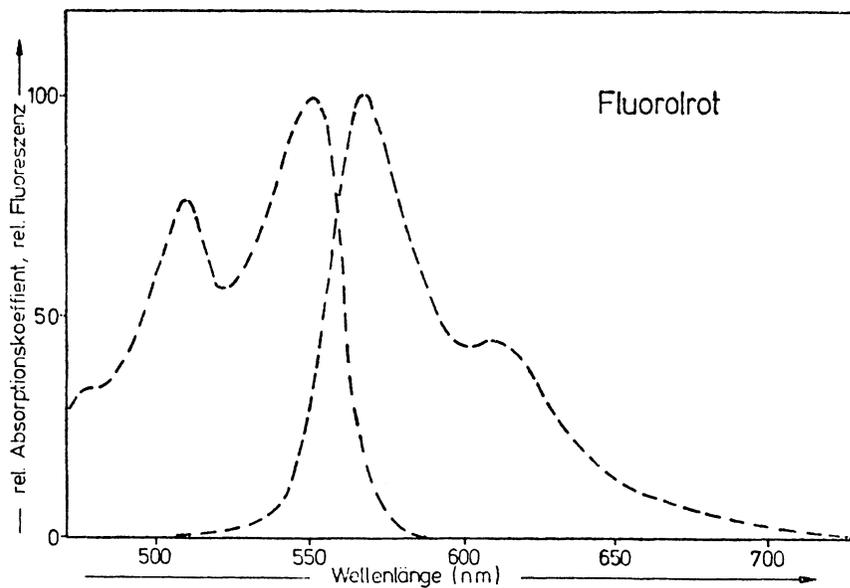


Abb. 2.7: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von Fluorolot in Chloroform

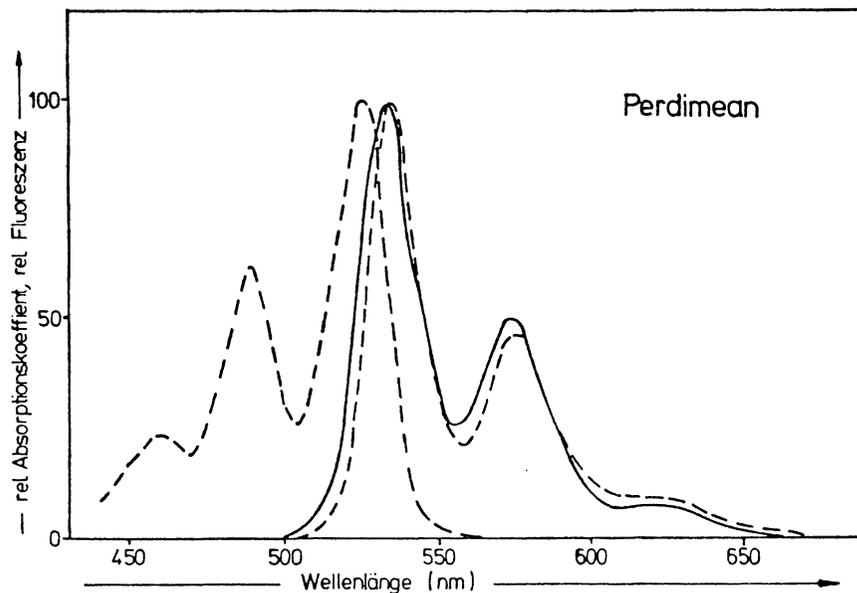


Abb. 2.8: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von Perdimean in ----- = Chloroform und  
————— = Plexiglas

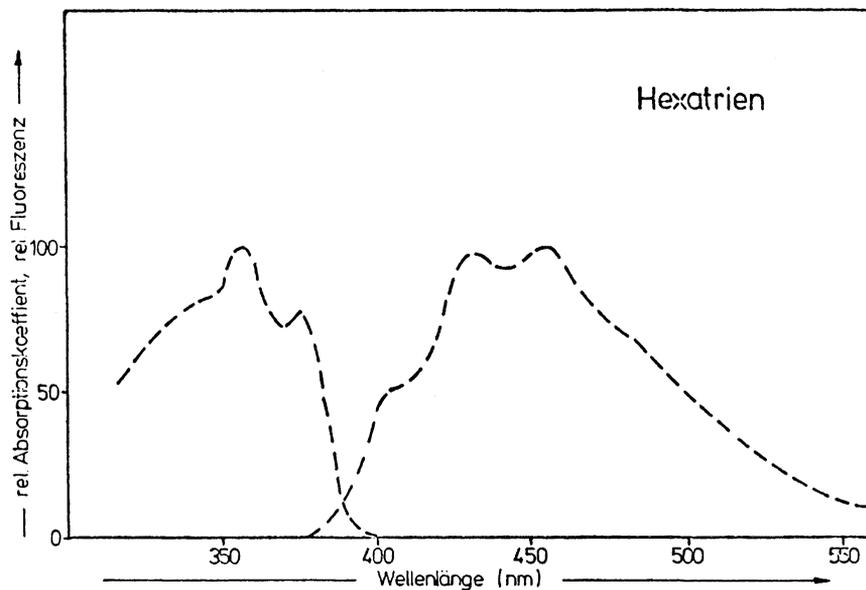


Abb. 2.9: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von Hexatrien in Chloroform

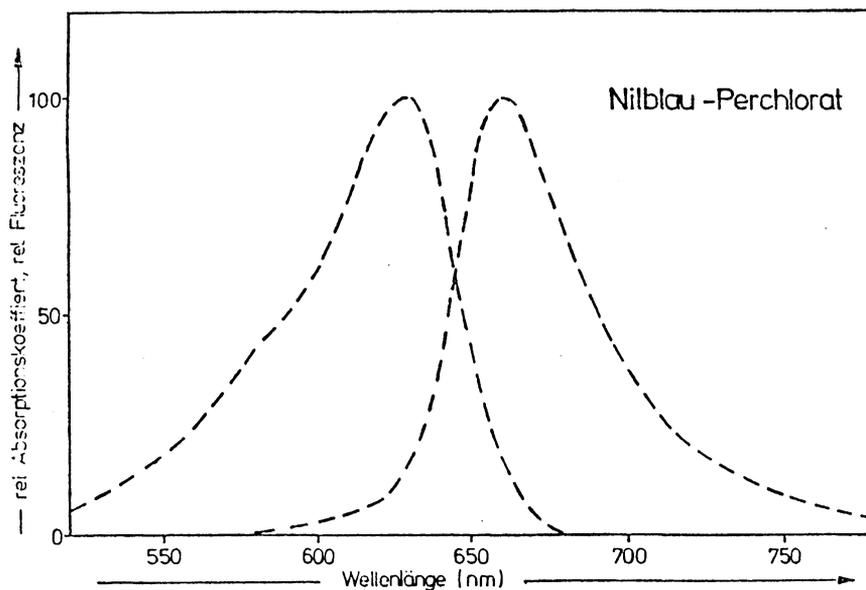
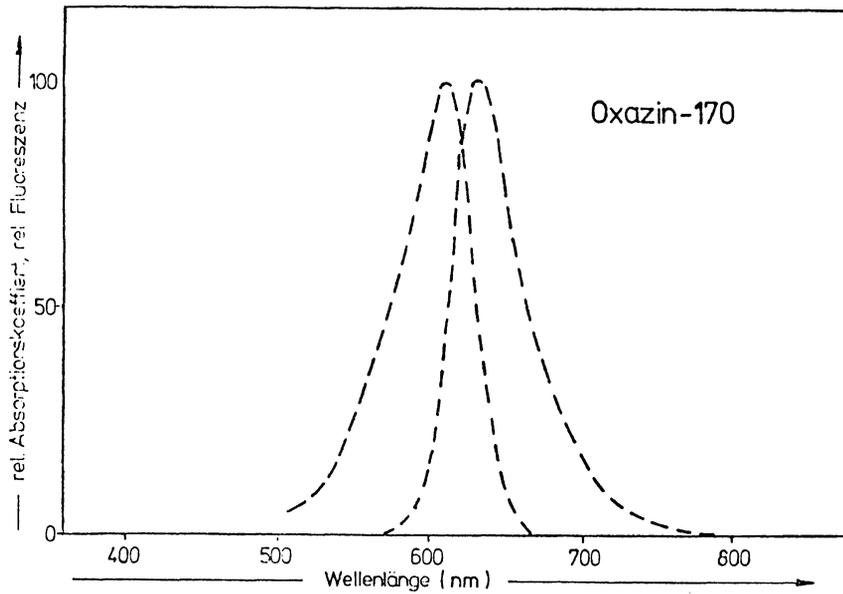
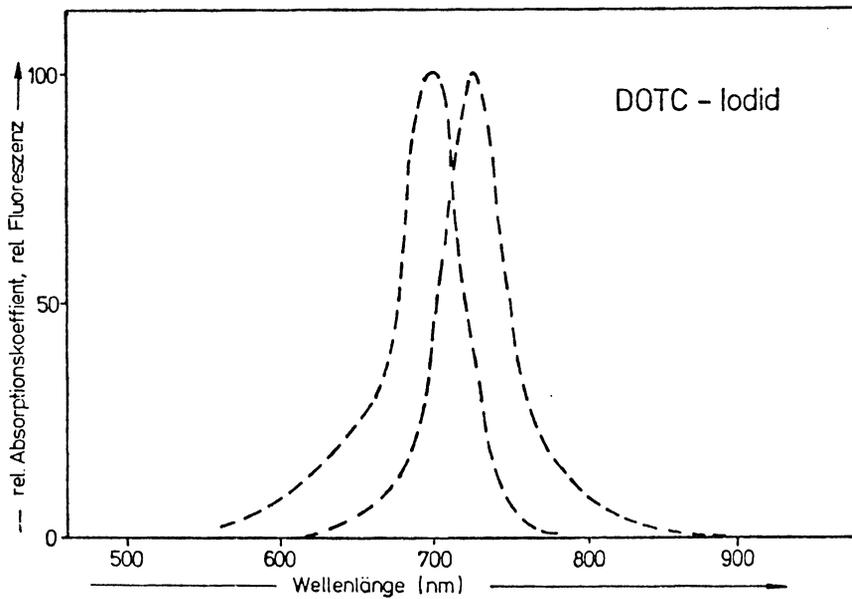


Abb. 2.10: Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von Nilblau-Perchlorat in Chloroform



**Abb. 2.11:** Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von Oxazin-170 in Chloroform



**Abb. 2.12:** Relativer Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz von DOTC-Jodid in Chloroform

Die Kurven geben einen Überblick über das, was derzeit auf dem Farbstoffgebiet experimentell möglich ist. Es wurden nur solche Farbstoffe in die Zusammenstellung aufgenommen, deren Quantenausbeute über 50% liegt und deren Stabilität für experimentelle Untersuchungen ausreicht. Eine Ausnahme bildet das DOTC-Jodid, welches zumindest in Lösung sehr instabil ist. In diesem langwelligen Spektralbereich sind bisher jedoch keine stabileren Farbstoffe mit ausreichender Quantenausbeute bekannt.

Bei einer Beurteilung der Farbstoffe anhand dieser Spektren, muß die Breite der Absorptionsbande und deren spektrale Lage mit berücksichtigt werden, da es für einen Einsatz im Fluoreszenzkollektor wichtig ist, daß ein großer Anteil des Umgebungslichtes absorbiert wird (s.Kap.4). Prinzipiell läßt sich jedoch sagen, daß derzeit mit gelb-orange fluoreszierenden Farbstoffen die besten Kollektorwirkungsgrade erreicht werden. Typische Vertreter sind hier das K1 bzw. der Farbstoff 3655, die beide für die Displayanwendung entwickelt wurden. Für die Anwendung in der Solarenergieumwandlung wären vor allem zusätzlich gute rot bzw. infrarot fluoreszierende Farbstoffe notwendig. Daher liegt der Schwerpunkt der im Januar 1980 bei BASF angelaufenen Arbeiten auf diesem Spektralbereich. Erste Ansätze für Neuentwicklungen ergeben sich auch aus den Arbeiten am chemischen Institut der Universität Freiburg (s. Kap. 5).

## 2.2 Quantenwirkungsgrad der Fluoreszenz

### 2.2.1 Meßmethode und Ergebnisse

#### Allgemeines

Die Fluoreszenzquantenausbeute eines Moleküls ist definiert als die Anzahl der pro absorbiertem Quant wieder emittierten Quanten. Sie liegt ihrer Definition entsprechend zwischen 0 und 1. Da der Wert der Fluoreszenzquantenausbeute der verwendeten Moleküle als Faktor in den Wirkungsgrad eingeht (bei Selbstabsorption sogar stärker als linear), sollte diese möglichst nahe bei 1 liegen. Für die Auswahl geeigneter Fluoreszenzstoffe und für Berechnungen zu erwartender Wirkungsgrade ist eine hinreichend genaue Kenntnis der Fluoreszenzquantenausbeuten aller infrage kommenden Farbstoffe erforderlich. Zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten wurde daher eine neue Methode entwickelt, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Fluoreszenzquantenausbeuten hängen von sehr vielen Faktoren ab. Außer der chemischen Struktur des Moleküls können die Eigenschaften der Umgebung (wie Polarität, Viskosität, spezielle Gruppen des Lösungsmittels), die Fluoreszenzstoffkonzentration, die Wellenlänge des Anregungslichts, die Temperatur sowie Verunreinigungen einen Einfluß haben. Besonders der Einfluß der chemischen Struktur von Molekül und Umgebung ist zum großen Teil noch nicht verstanden. Zwar weiß man, daß (und warum) gewisse Gruppen starke Fluoreszenzquencher sind [8], in vielen Fäl-

len gibt es jedoch keine theoretischen Anhaltspunkte. Leider wird das theoretische Verständnis durch die Schwierigkeit, Quantenausbeuten sehr genau zu messen, noch erschwert.

### Messungen

Folgende Tatsachen machen die Messung von Quantenausbeuten schwierig:

- a) Die Fluoreszenz ist nicht monochromatisch, sondern besitzt eine relativ breite spektrale Verteilung
- b) Das Fluoreszenzlicht ist gegenüber dem Anregungslicht spektral verschoben
- c) Die Fluoreszenz wird in den gesamten Raumwinkel abgestrahlt und zwar oft anisotrop.

Daneben gibt es weitere Effekte, die zu Meßfehlern führen, z.B. die Selbstabsorption des Fluoreszenzlichts in der Probe u.a.m.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden sehr viele verschiedene Meßmethoden entwickelt, die alle verschiedene Vorteile und Nachteile haben. Grundsätzlich kann man sie klassifizieren nach absoluten Meßmethoden und Relativmethoden. Bei letzteren wird die Quantenausbeute einer Probe durch Vergleich mit einer Standardsubstanz bekannter Quantenausbeute bestimmt. Bei Absolutmessungen wird keine Standardsubstanz benötigt. In jedem Falle sind sorgfältige Eichungen der benutzten optischen Systeme (Spiegel, Linsen, Monochromatoren, ...) und der

Detektoren (Photomultiplier, Photodioden) erforderlich.

Viele der mit der Messung von Quantenausbeuten zusammenhängenden Probleme werden in dem ausführlichen Review-Artikel von Demas und Crosby [9] behandelt, so daß wir hier auf Einzelheiten verzichten können. Es sei hier jedoch erwähnt, daß in letzter Zeit wieder häufiger thermische Methoden verwendet werden, vor allem die optoakustische [10, 11, 12]. Bei diesen Methoden wird nicht die Intensität des Fluoreszenzlichtes sondern die in der Probe verbleibende Wärmemenge gemessen. Die Meßfehler von Quantenausbeutemessungen wurden oft unterschätzt; selbst sorgfältigste Absolutmessungen haben Unsicherheiten zwischen 5 und 10% [9]. Relativmessungen sind einfacher durchzuführen und genauer, jedoch zusätzlich mit dem (oft unbekanntem) Fehler des Standards behaftet. Die von uns verwendete Methode ist eine Absolutmethode ohne spektrale Auflösung der Fluoreszenz, aber mit optischer Abbildung des fluoreszierenden Volumens auf den Fluoreszenzdetektor; Standardstreuer oder Quantenzähler werden nicht benötigt.

In Abbildung 2.13 ist die benutzte Meßanordnung dargestellt. Das Licht einer Xe-Bogenlampe (XBO 150) wird monochromatisiert (50 - 20 nm Bandbreite, Bausch und Lomb-Monochromator) und fällt als dünner Strahl (1 - 2 mm  $\emptyset$ ) auf die Standardküvette mit der Lösung des Fluoreszenzstoffes. Hinter der Küvette befindet sich

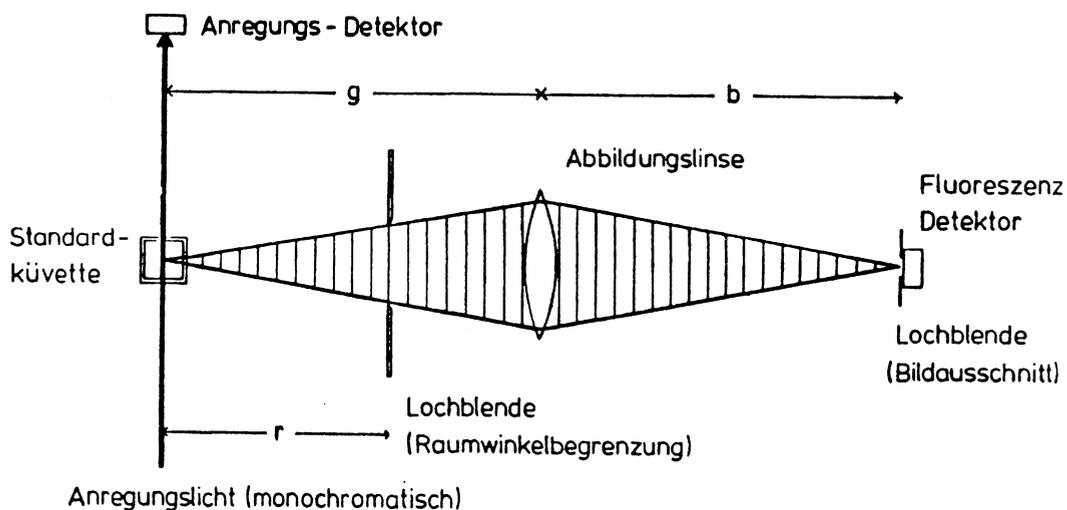


Abb. 2.13: Anordnung zur Absolutmessung von Fluoreszenz-Quantenausbeuten

der Anregungsdetektor, der die Intensität des Anregungslichtes (ohne Küvette) oder des transmittierten Lichtes (Küvette im Strahl) mißt. Das fluoreszierende Volumen wird unter  $90^\circ$  zur Richtung des Anregungslichtes mit einer Linse ( $f = 50 \text{ mm}$ ) im Maßstab 1:1 auf den Fluoreszenzdetektor abgebildet. Vor der Abbildungslinse ist eine Lochblende ( $\varnothing 20 \text{ mm}$ ) abgeordnet, die den erfaßten Raumwinkel definiert. Eine weitere Blende befindet sich vor dem Fluoreszenzdetektor; sie erlaubt es, den Bildausschnitt (und damit den Objektausschnitt) festzulegen, von dem aus Licht auf den Detektor fällt.

Die Photodioden sind PIN-10-DP-Dioden von UDT ( $1\text{cm}^2$  aktive Fläche). Sie wurden durch Vergleich mit einem pyroelektrischen Radiometer (LASER-PRECISION) spektral geeicht. Fluoreszenz- und Anregungsintensität werden als

Photoströme mit KEITHLEY-Picoamperemetern (1 pA Auflösung) gemessen. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe eines kleinen Programms auf dem Texas Instruments TI 59.

Jede Quantenausbeutemessung erfordert die Messung dreier Photoströme:  $I_f$  (Fluoreszenzdetektor),  $I_i$  (Anregungsdetektor, ohne Küvette),  $I_t$  (Anregungsdetektor, Küvette im Strahlengang); gegebenenfalls sind weitere Messungen erforderlich, etwa zur Bestimmung eines Untergrundes oder zur Berücksichtigung von Streulicht. Aus den gemessenen Photoströmen und einmal festgelegten geometrischen Daten sowie den Photodiodenempfindlichkeiten ergibt sich die Quantenausbeute nach folgender Formel:

$$\eta = A \cdot B \cdot C$$

$$A = \frac{I_f}{\left(I_i + \frac{R_Q}{T_Q} I_t\right) \left(\frac{I_t}{I_i}\right)^{1/2} \left(\ln \frac{I_i}{I_t} + 2 \ln T_Q\right)}$$

$$B = n^2 \frac{V}{\frac{\Omega}{4\pi} \cdot d \cdot T_Q T_G^2}$$

$$C = \frac{R(\lambda_{exc})}{\int R(\lambda) f(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{1}{K}$$

A enthält i.w. die gemessenen elektrischen Größen, B den Abbildungsmaßstab  $V$ , die Brechungsindex-Korrektur  $n^2$  und das Raumwinkelverhältnis  $\frac{\Omega}{4\pi}$ . C enthält die Spektralkorrektur.

$R(\lambda_{\text{exc}})$  ist die relative Photodiodenempfindlichkeit  $[\frac{\mu\text{A}}{\text{Quant}}]$  für das Anregungslicht,  $\int R(\lambda) f(\lambda) d\lambda$  ist die über das Fluoreszenzspektrum  $f(\lambda)$   $[\frac{\text{Quanten}}{\Delta\lambda}]$  gemittelte Photodiodenempfindlichkeit (also die mittlere Empfindlichkeit für das Fluoreszenzlicht) und  $K$  berücksichtigt die spektralen Unterschiede zwischen beiden Photodioden.

Diese Meßmethode gestattet Absolutmessungen von  $\eta$  mit typisch 10 - 15% Genauigkeit und Relativmessungen mit ca. 5% Genauigkeit; die angegebenen Fehler hängen jedoch ab von der gewählten Fluoreszenzstoffkonzentration, von der Anregungs- und Fluoreszenzwellenlänge sowie von der Größe systematischer Fehler, wie Selbstabsorption, Refluoreszenz u.a.

Die Meßanordnung wurde durch Messung der Quantenausbeuten einiger bekannter Fluoreszenzstoffe auf ihre Absolut-eichung hin überprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist bei der angegebenen Meßgenauigkeit zufriedenstellend.

#### Die spektrale Korrektur

Die spektrale Korrektur ist die wichtigste (und unsicherste) Korrektur der gemessenen Werte. Abbildung 2.14 zeigt die relative spektrale Empfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors, Abbildung 2.15 das Verhältnis der spektralen Empfindlichkeiten von Fluoreszenz- und Anregungsdetektor, die sich voneinander nicht wesentlich unterscheiden.

Tabelle 3:

Fluoreszenzstoff	absolute Quantenausbeute	
	unsere Messung	Literaturwert
Fluoreszein	0.93 (KOH)	0.85 (NaOH) [13] 0.90 (NaOH) [09] 0.95 (NaOH) [14]
	1.00 (CHCl <sub>3</sub> )	0.95 (alko- [08] lisch]
	0.91 (H <sub>2</sub> O)	0.96 [10]
Dimethylaminonitro- stilben	0.04 (CHCl <sub>3</sub> )	0.05 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) [13]
	0.90 (Toluol)	0.70 (Benzol) [13]
Rhodamin 101	1.00 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1.00 [15]
Cresylviolett- Perchlorat	0.65 (CHCl <sub>3</sub> )	0.90 (CH <sub>3</sub> OD) [16] 0.70 (CH <sub>3</sub> OH) [16]
	0.63 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verd.)	0.55 [13] 0.53 [11]
Rubren	0.72 (Benzol)	1.00 [13]

Da die Detektoren sorgfältig mit dem RKP 545 (pyroelektrischer Meßkopf, Laser Precision) geeicht wurden, ist der Fehler i.w. durch die maximale Abweichung der Empfindlichkeit dieses Detektors von einer spektral konstanten Empfindlichkeit gegeben; diese wird vom Hersteller mit 0.5% (oberhalb 400 nm) angegeben. Der wesentliche Teil der Spektralkorrektur ist das Integral

$$\int R(\lambda) f(\lambda) d\lambda$$

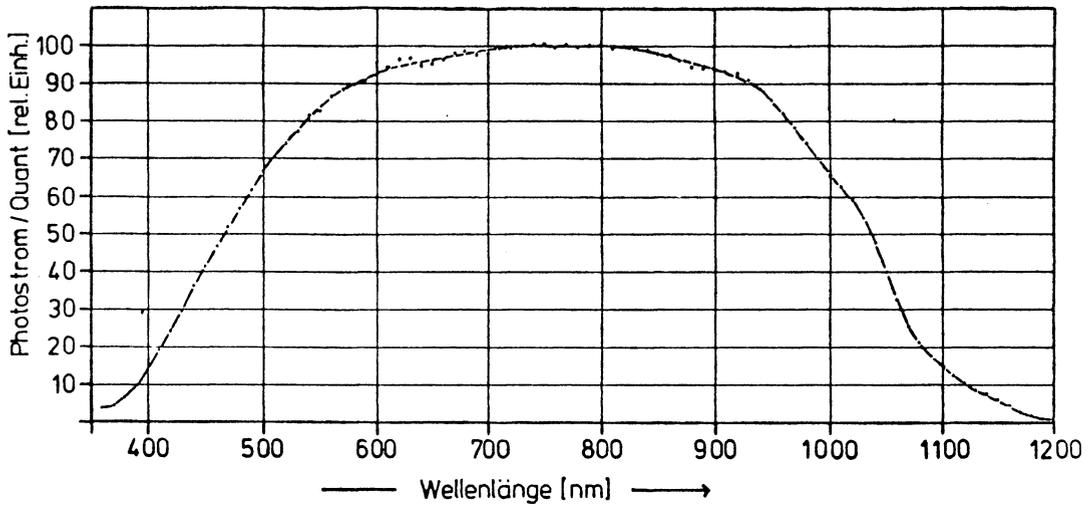


Abb. 2.14: Relative spektrale Quantenempfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors (PIN 10 DP, UDT)

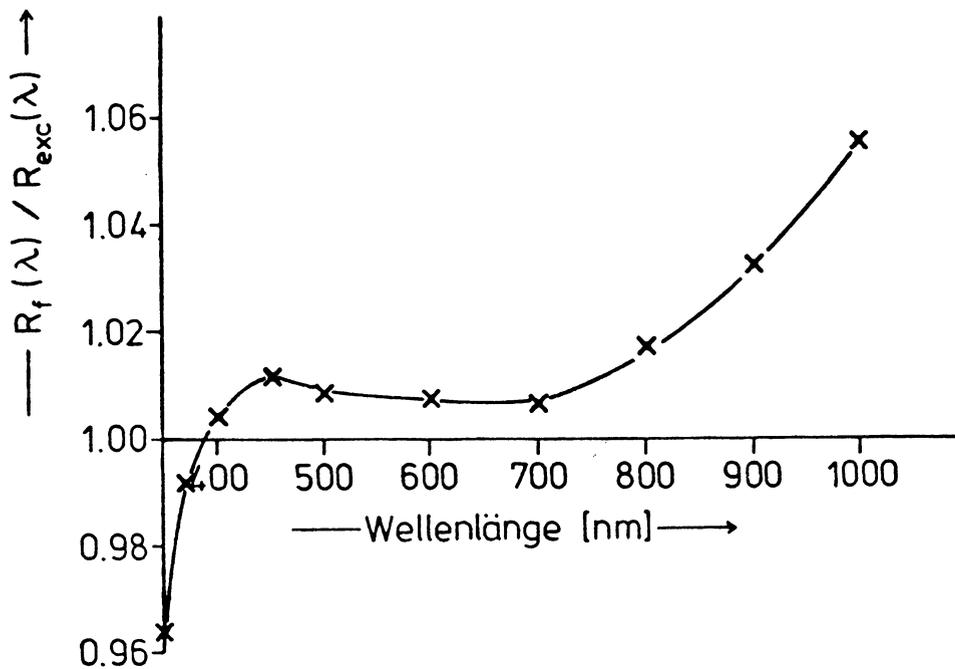


Abb. 2.15: Abweichung der spektralen Empfindlichkeiten von Fluoreszenz- und Anregungslichtdetektor.

Ist  $R(\lambda)$  linearisierbar über die Breite des Fluoreszenzspektrums (was oft der Fall ist), so läßt sich das Integral ersetzen durch den Wert von  $R(\lambda)$  an der Schwerpunktswellenlänge  $\bar{\lambda}$  der Fluoreszenz:

$$\overline{R(\lambda)} = \int R(\lambda) f(\lambda) d\lambda = R(\bar{\lambda})$$

mit  $\bar{\lambda} = \frac{\int f(\lambda) \lambda d\lambda}{\int f(\lambda) d\lambda}$

Die Bestimmung von  $\bar{\lambda}$  bereitet keine Probleme, da in einem großen Spektralbereich selbst eine Fehlbestimmung von  $\bar{\lambda}$  um 10 nm nur einen Fehler <2% in der Spektralkorrektur verursachen würde ( $570 < \bar{\lambda} < 930$  nm, s. auch Abb. 2.16). So kann  $\bar{\lambda}$  entweder visuell aus den (unkorrigierten) Fluoreszenzspektren der Substanz bestimmt werden oder z.B. mit Hilfe eines Farbfilters mit monoton über  $\lambda$  ansteigender Filtertransmission (z.B. Schott UG 3, Abb. 2.17), wo jedem Wert der Transmission eine Schwerpunktswellenlänge der Fluoreszenz zugeordnet ist. In beiden Fällen läßt sich  $\bar{\lambda}$  auf 10 nm genau oder besser bestimmen.

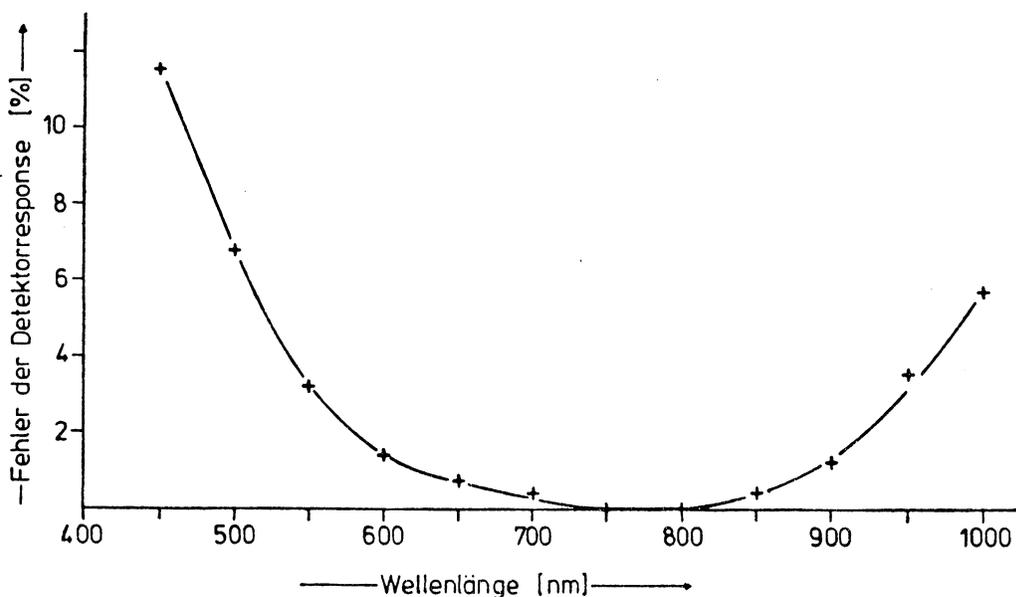


Abb. 2.16: Fehler in der Spektralkorrektur bei 10 nm Fehlbestimmung von  $\bar{\lambda}$

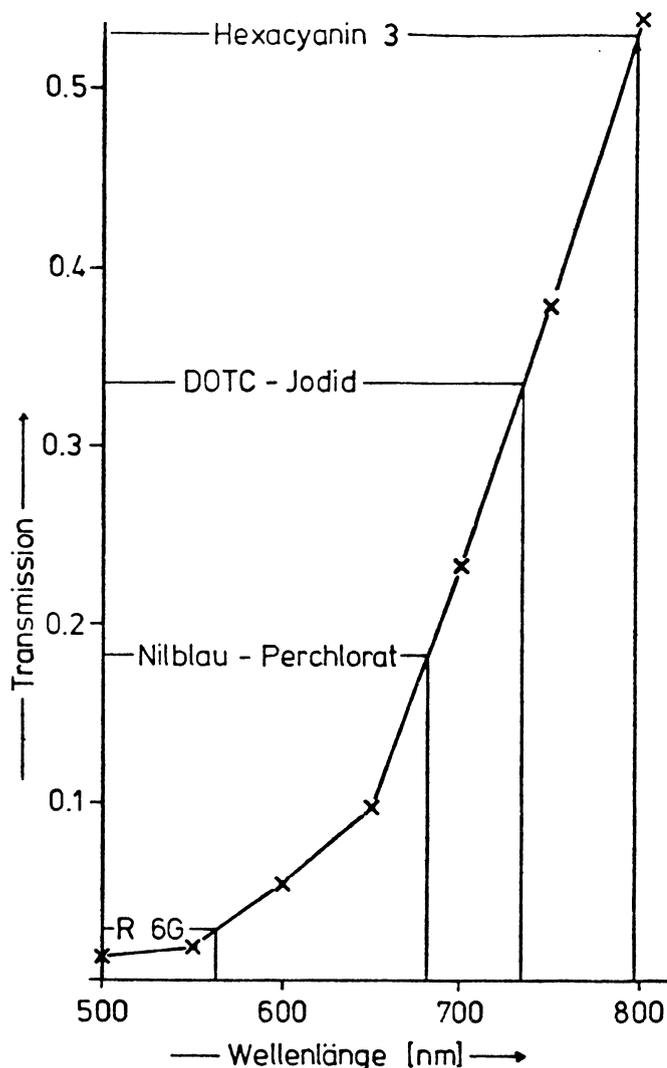


Abb. 2.17: Transmissionskurve für das Schott-Filter UG 3. Durch Messung der Transmission des Fluoreszenzlichts durch dieses Filter kann die Schwerpunktwellenlänge der Fluoreszenz näherungsweise bestimmt werden.

### Systematische Fehler

Der wichtigste systematische Fehler ist die Selbstabsorption des Fluoreszenzlichtes in der Probe, die wegen Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht ganz auszuschließen ist. Dieser Effekt kann sowohl eine zu niedrige als auch eine zu hohe Quantenausbeute vor-

täuschen, letzteres vor allem bei stark überlappenden Banden und guter Quantenausbeute (Reemissionseffekt) sowie hoher Farbstoffkonzentration. Man kann diese Fehlerquelle dadurch ausschalten, daß man entweder bei geringen Farbstoffkonzentrationen oder bei kleinen Laufstrecken für das Fluoreszenzlicht mißt (letztere Methode verringert nicht den Effekt der Reemission). Um die Absorption genügend genau messen zu können, ist allerdings eine untere Grenze für die Fluoreszenzstoffkonzentration einzuhalten. Will man bei höheren Konzentrationen messen, so läßt sich in gewissen Bereichen die tatsächliche Quantenausbeute aus zwei bei verschiedenen Laufstrecken für die Fluoreszenz gewonnenen Meßwerten linear extrapolieren (Abb. 2.18).

Ein weiterer systematischer Fehler kann durch die in vielen Fällen anisotrope Fluoreszenzemission (auch bei unpolarisierter Anregung) hervorgerufen werden. Dieser Effekt spielt vor allem in festen Matrizen oder in zähflüssigen Lösungen eine Rolle, wie in Kapitel 2.4 gezeigt wird. In nicht viskosen Lösungsmitteln - z.B. in dem von uns benutzten  $\text{CHCl}_3$  - ist er zu vernachlässigen.

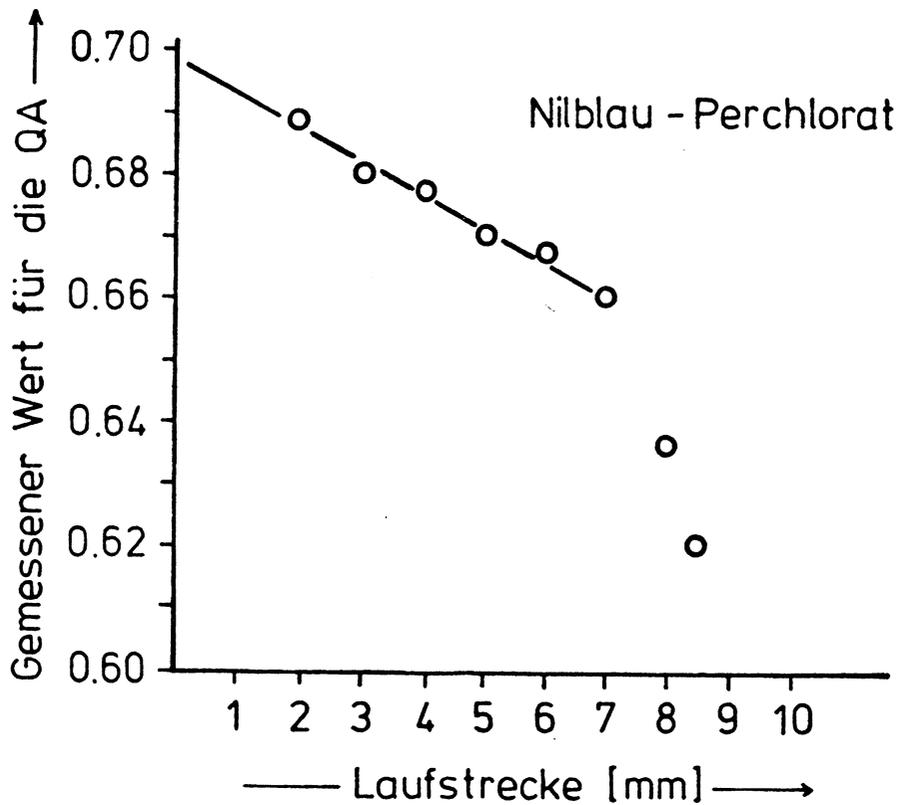


Abb. 2.18: Einfluß der Reabsorption auf die Quantenausbeutemessung. Durch Verschieben der Küvette senkrecht zum Anregungsstrahl wurde die Laufstrecke für das Fluoreszenzlicht variiert

Folgende Fehlerquellen können auch eine Rolle spielen, fallen aber gegenüber der Selbstabsorption und den Fehlern in Eichung, Geometrie und elektrischer Messung nicht oder kaum ins Gewicht:

- a) Lampenintensitätsschwankungen
- b) Fehleichung der Wellenlängenskala des Anregungsmonochromators (führt zu Fehlern in der spektralen Korrektur)
- c) Endliche spektrale Bandbreite des Anregungslichts (nur wichtig, wenn sich  $R(\lambda)$  über die Bandbreite we-

sentlich ändert

- d) Reflexion an der Lösungsmittel-Quarz-Grenzfläche  
(selbst für große  $n$ -Unterschiede, z.B.  $H_2O$  ( $n = 1.33$ )  
Quarz ( $n = 1.46$ ) ist  $R$  klein:  $R = 0.0022$ )
- e) Multiple Reflexion des Anregungslichts in der Küvette  
(schon bei der zweiten Rückreflexion nur etwa 0.0016)
- f) Sekundärfluoreszenz
- g) "Getrapptes" Fluoreszenzlicht
- h) Reflexion des Fluoreszenzlichtes an der Küvetten-  
rückseite
- i) Näherung in der  $n^2$ -Korrektur (die für große Apertur  
der Fluoreszenzoptik nicht mehr gültig ist)
- j) Abbildungsfehler, vor allem die chromatische Aberration  
der Linse (ggf. können Spiegel oder Achromaten verwen-  
det werden)
- k) Inhomogenität der Detektorflächen
- l) Endliche Größe des Bildausschnittes
- m) Streulicht von Lösungsmittel, Fluoreszenzstoff und  
Apparatur (Apparatur- und Lösungsmittelstreuung kann  
durch Untergrundmessungen berücksichtigt werden, ob  
Streuung durch den Fluoreszenzstoff vorliegt, läßt  
sich nur durch spektrale Auflösung der Fluoreszenz  
entscheiden, gegebenenfalls müssen Filter für das  
Fluoreszenzlicht vor dem Fluoreszenzdetektor verwen-  
det werden)
- n) Auf den Anregungslichtdetektor fallendes Fluoreszenz-  
licht ( $< 10^{-3}$ )
- o) Vom Anregungsdetektor in die Küvette reflektiertes  
Anregungslicht.

## 2.2.2 Detaillierte Untersuchung der Quantenausbeute im infraroten Spektralbereich

### Allgemeines

Etwa 36% der Energie und sogar 56% der Quanten im AM 1.5-Spektrum (300 - 2500 nm) haben Wellenlängen oberhalb 800 nm. Es ist daher wünschenswert, das Sonnenspektrum wenigstens bis zu dieser Wellenlänge auszunutzen, um nicht zu viel des infraroten Lichtes zu verlieren, das ja gerade durch Si-Solarzellen mit besonders hohem Wirkungsgrad umgewandelt werden kann.

Leider konnten bisher im Bereich 600 - 800 nm keine Fluoreszenzfarbstoffe gefunden werden, die den Anforderungen nach Bandentrennung, Quantenausbeute und Stabilität in allen Punkten genügen. Das hat zum Teil seinen Grund darin, daß die zur Verfügung stehenden Farbstoffe im wesentlichen Laserfarbstoffe sind, an die Anforderungen gestellt werden, die sich von den für uns wichtigen in manchen Punkten unterscheiden. Wenn es auch theoretische Gründe dafür gibt, daß sich Eigenschaften wie Quantenausbeute und Stabilität im Infraroten in der beobachteten ungünstigen Weise ändern, so deutet jedoch nichts auf eine unüberwindbare Schranke hin, die die Qualität der IR-dyes theoretisch begrenzt.

### Quantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Methode gemessen. Tabelle 4 enthält die Quantenausbeuten von 30 IR-Laserfarbstoffen (LAMBDA PHYSIK) in  $\text{CHCl}_3$ , die bei geringen Konzentra-

Tabelle 4

Fluoreszenzquantenausbeuten von Infrarot-Laserfarbstoffen in CHCl<sub>3</sub> spectr.

T = 293 K, c  $\leq 10^{-5}$  Mol/l, Fehler etwa 10 - 15 %

Name	Emissionsmaximum	Quantenausbeute
DDDC - Jodid	613	0.70
Cresylviolett - Perchlorat	624	0.65
Oxazin - 170 - Perchlorat	633	0.78
Nilblau - Perchlorat	650	0.67
Oxazin - 1 - Perchlorat	662	0.37
Hexacyanin 2 (HIDC)	673	0.45
Dicyanin	676	0.017
DTDC - Jodid	685	0.68
Dibenzocyanin C 1056	713	0.44
DCTC - Jodid	720	0.73
Dibenzocyanin C 1045	719	0.42
Methyl - DDTC - Jodid	720	0.68
Cryptocyanin	728	0.023
Methyl - Cryptocyanin	729	0.022
Cyanin 22 B 11	730	0.037
Methyl - Cyanin 22 B 11	731	0.038
Hexacyanin 3 (HITC)	784	0.51
DTTC - Jodid	802	0.51
Hexadibenzocyanin 3	824	0.23
Tetra - DTTC - Jodid	824	0.16
Dibenzocyanin 67	837	0.37
IR 125	838	0.19
Cyanin 24 B 11	840	0.060
Dibenzocyanin 45 (DDTTC)	842	0.38
IR 140	848	0.27
IR 144	848	0.22
DDC - Jodid 4	851	0.033
IR 132	861	0.27
OTC - Jodid 2	867	0.028
Xenocyanin	960	0.006

tionen ( $<10^{-5}$  Mol/l) und Zimmertemperatur gemessen wurden. Diese Quantenausbeuten sind in Abbildung 2.19 graphisch gegenüber der Wellenlänge des Emissionsmaximums aufgetragen. Der (statistische) Abfall der Quantenausbeuten zum Langwelligen hin ist offensichtlich.

Fluoreszenzquantenausbeuten können von verschiedenen Parametern abhängen, z.B. vom Lösungsmittel, von der Anregungswellenlänge, von der Temperatur u.a. Für ausgewählte Infrarotfarbstoffe wurden einige dieser Abhängigkeiten untersucht.

#### Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur

Für den IR-Laserfarbstoff Nilblau-Perchlorat wurde in  $\text{CHCl}_3$  die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur untersucht. Dazu wurde eine Küvette mit Temperiermantel benutzt; die Temperierflüssigkeit wurde mit einem Kryo-Thermostaten (LAUDA) auf die gewünschten Temperaturen gebracht, die in der Lösung mit einem Chromel-Alumel Thermoelement und Digital-Thermometer gemessen wurden ( $\pm 0.5$  K).

Bei diesen Messungen ist zu beachten, daß sich mit der Temperatur einmal das Absorptionsspektrum ändert, ebenso die Dichte des Lösungsmittels, so daß stets auch die Absorption mitzumessen ist. Auch ändert sich das Fluoreszenzspektrum und damit die Schwerpunktwellenlänge der Fluoreszenz und die Spektralkorrektur. Außerdem vergrößert sich bei T-Erhöhung der Einfluß der Selbstabsorption als

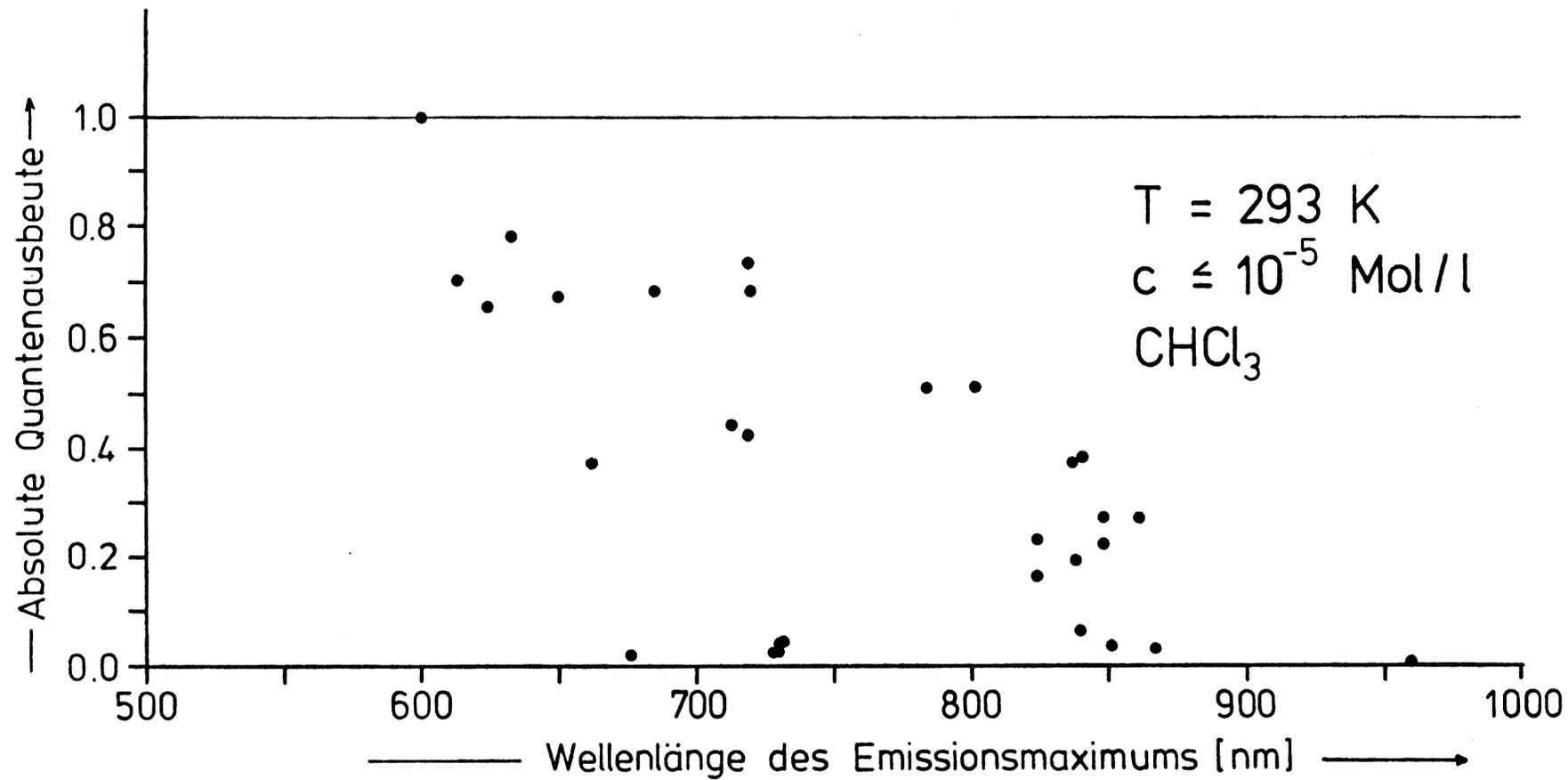


Abb. 2.19: Fluoreszenzquantenausbeuten von 30 IR-Laser-Farbstoffen in  $\text{CHCl}_3$

Fehlerquelle, da die Spektren breiter werden und sich der Überlappungsbereich vergrößert. Abbildung 2.20 zeigt die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur für Nilblau-Perchlorat in  $\text{CHCl}_3$  von  $10^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$ . Es gibt einen deutlichen Abfall der Quantenausbeute in diesem T-Bereich. Messungen an kurzwelliger fluoreszierenden Molekülen zeigen weitaus geringere T-Abhängigkeit der Quantenausbeute (Abb. 2.20).

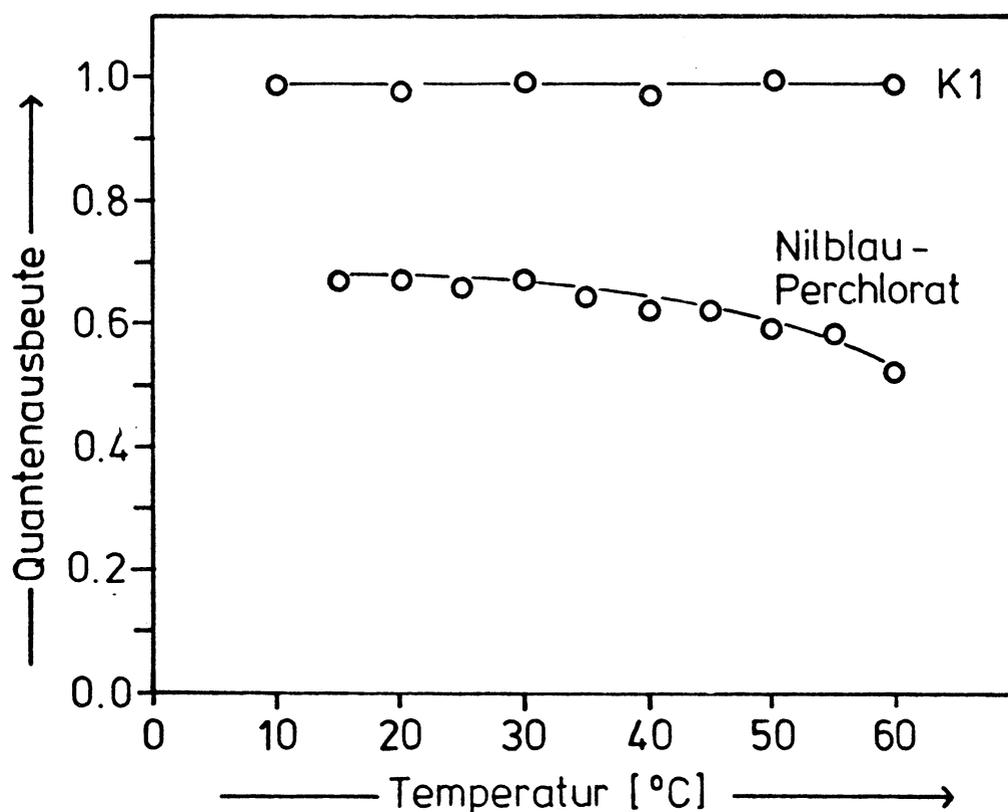


Abb. 2.20: Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von K 1 ( $\lambda_{em} \approx 530 \text{ nm}$ ) und Nilblau Perchlorat ( $\lambda_{em} \approx 650 \text{ nm}$ ) von der Temperatur (in  $\text{CHCl}_3$ )

Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Lösungsmittel

Am Beispiel des Oxazin 170 wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Quantenausbeute untersucht; Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Lösungsmittel:	$\frac{\eta}{\eta(\text{CHCl}_3)}$
Chloroform	1.00
Methylenchlorid	0.93
Aceton	0.93
D <sub>2</sub> O	0.93
THF	0.92
Butanol (2)	0.90
Propanol (2)	0.89
Dioxan	0.82
Methanol	0.80
Äthanol	0.79
H <sub>2</sub> O	0.41

Tab. 5: Quantenausbeute von Oxazin 170 in verschiedenen Lösungsmitteln

Einen großen Einfluß auf die Quantenausbeute kann im Infraroten die Viskosität des Lösungsmittels haben. Manche IR-Dyes, die in nichtviskosen Lösungsmitteln Quantenausbeuten von nur 1 bis 2% haben, können in viskosen Lösungsmitteln oder in fester Matrix wesentlich höhere Quantenausbeuten besitzen. Das ist z.B. für das Dicyanin der

Fall, das in  $\text{CHCl}_3$  kaum, in Glycerin dagegen relativ stark leuchtet, ein Effekt, der am Cryptocyanin schon früher beobachtet wurde [17].

#### Untersuchung strahlungsloser Prozesse

Die Abnahme der Quantenausbeute im infraroten Spektralbereich hat ihre Ursachen z.T. in der Zunahme der internen Konversionsprozesse, bei denen das Molekül strahlungslos von einem Vibrationsniveau des elektronisch angeregten Zustandes in ein mit diesem energetisch entartetes Niveau des elektronischen Grundzustandes übergeht. Die hohe Schwingungsenergie dissipiert dann sofort in den vielen Freiheitsgraden des Moleküls und wird letztlich vom Lösungsmittel als Wärme aufgenommen. Die Hauptursache für diesen Konversionsprozeß sind die CH- und OH-Schwingungen im Molekül und im Lösungsmittel, oder auch N-H-Schwingungen dann, wenn - wie bei den Oxazinen - Amino- ( $\text{NH}_2$ -) Gruppen vorliegen. Die Konversion funktioniert besonders dann sehr gut, wenn zur Vernichtung der Anregungsenergie nur wenige Schwingungsquanten ankoppeln müssen, d.h. wenn die Anregungsenergie nur wenige Vielfache der Energie der CH-, NH-Valenzschwingungsquanten beträgt, eine Voraussetzung, die gerade im Infraroten zunehmend erfüllt ist. Zur Unterdrückung dieser Prozesse kann man z.B. die Schwingungsenergie der CH-Schwingungsquanten dadurch verkleinern, daß man den Wasserstoff durch Deuterium ersetzt, genauso kann man im Fall der  $\text{NH}_2$ -Gruppen verfahren. Die C-D- (oder N-D)-Valenz-

schwingung hat (wegen  $m_D \approx 2m_H$ ) einen um etwa  $\sqrt{2}$  kleineren Schwingungsabstand, so daß zum Abtransport der elektronischen Anregungsenergie wesentlich mehr Phononen beitragen müssen, wodurch der Konversionsprozeß unwahrscheinlich wird. Die Abbildungen 2.21 und 2.22 zeigen als Beispiel für das Auftreten der CH-Valenzschwingungen im nahen Infraroten die Absorptionsspektren von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$ . Ersteres zeigt schon unter 1000 nm deutlich die höheren Harmonischen der C-H-Valenzschwingung (Grundschiwingung bei  $\approx 3 \mu\text{m}$ ), die im  $\text{CDCl}_3$ -Spektrum erst bei wesentlich größeren Wellenlängen beobachtet werden. Die NH-, OH-Valenzschwingungen sind etwas höherenergetisch (Grundschiwingung bei  $\approx 2.7 \mu\text{m}$ ).

Wir haben an verschiedenen Farbstoffen den Einfluß der Deuterierung von  $\text{NH}_2$ -Gruppen, bzw. die Wirkung deuterierter Lösungsmittel untersucht. Untersucht wurden die Laser-Dyes Cresylviolett-Perchlorat, Oxazin-1-Perchlorat, Oxazin-170-Perchlorat und Nilblau-Perchlorat, alles Oxazinderivate. Ihre  $\text{NH}_2$ -Gruppen werden durch Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  deuteriert, der Farbstoff dann durch Ausschütteln in das gewünschte (mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mischbare) Lösungsmittel gebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. In allen Fällen konnte durch Deuterierung eine Zunahme der Quantenausbeute erreicht werden, dabei hatte die Deuterierung des Farbstoffs eine größere Wirkung als die Deuterierung des Lösungsmittels. In Abbildung 2.23 ist die relative Zunahme der Quantenausbeute von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{D}_2\text{O}$

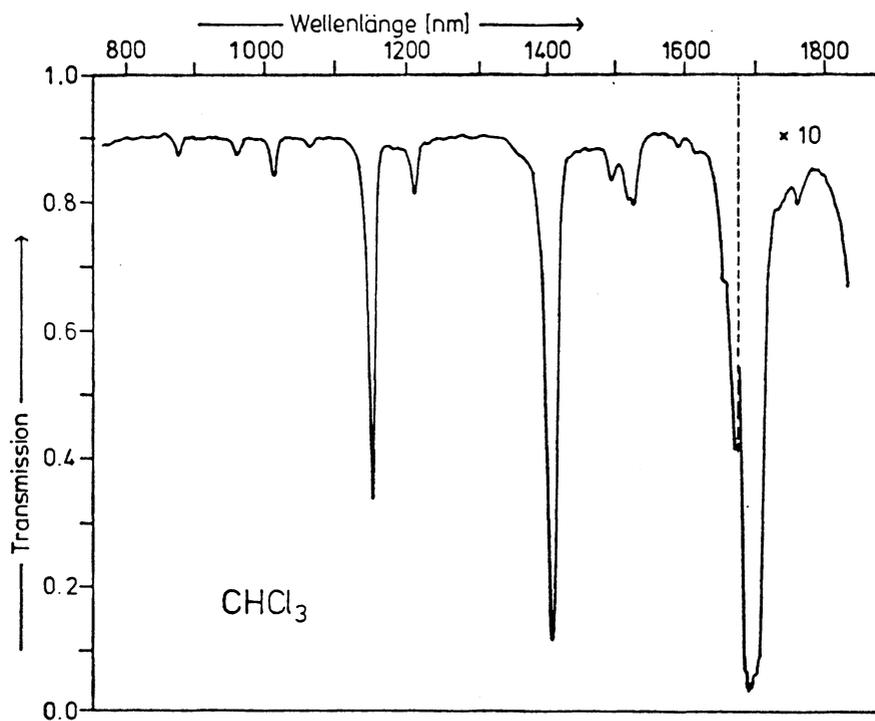


Abb. 2.21

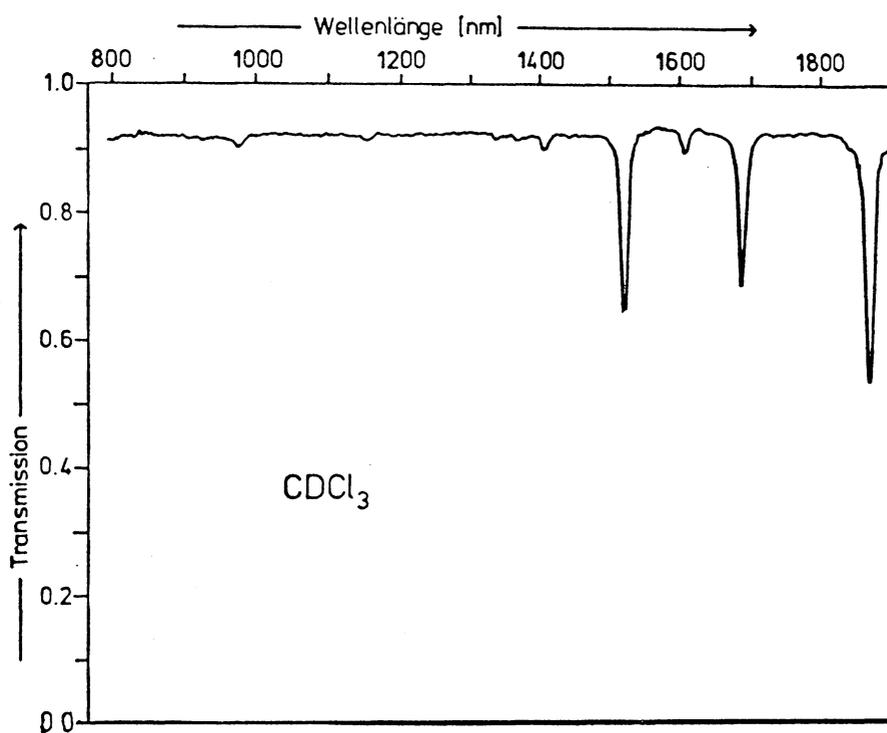


Abb. 2.22

Abb. 2.21 Infrarotabsorptionsspektrum von  $\text{CHCl}_3$

Abb. 2.22 Infrarotabsorptionsspektrum von  $\text{CDCl}_3$

$\eta$			
Dye	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>
Oxazin 1	0.08	0.11	0.37
Nilblau	0.06	0.14	0.67
Oxazin 170	0.29	0.66	0.78
Cresylviolett	0.29	0.81	0.65

$\eta$			
Dye	CHCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	Plexiglas-Monomer
Nilblau	0.67	0.69	
Nilblau (deut.)	0.72		
Cresylviolett	0.65		0.58
Cresylviolett (deut.)			0.82

Tab. 6: Einfluß der Deuterierung auf die Quantenausbeute von Oxazinen

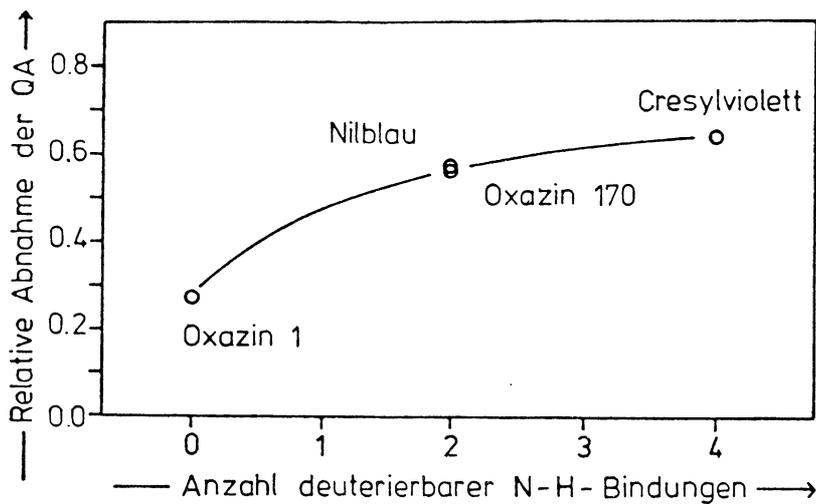


Abb. 2.23: Relative Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute von Oxazinen bei der Messung in H<sub>2</sub>O statt D<sub>2</sub>O ( $\frac{\eta_{D_2O} - \eta_{H_2O}}{\eta_{D_2O}}$ ) als Funktion der Anzahl deuterierbarer N-H-Bindungen

gegenüber der Anzahl ersetzbarer H-Atome in N-H-Bindungen im Molekül aufgetragen. Wie man sieht, ist der Effekt am geringsten beim Oxazin 1, das keine deuterierbaren Aminogruppen besitzt, so daß lediglich der Lösungsmittelleffekt beobachtet wird, am größten beim Cresylviolett-Perchlorat mit 4 ersetzbaren H-Atomen, wo sich die Quantenausbeute fast verdoppelt. Daß die Deuterierung einen Einfluß auf die Quantenausbeute der Oxazine hat, wurde bereits von Drexhage [16] festgestellt.

## 2.3 Matrixuntersuchung

### 2.3.1 Totalreflexion

#### Allgemeines

Die Totalreflexion des Fluoreszenzlichtes an den Kollektoroberflächen ist wesentlich für das Funktionieren des Kollektors. Theoretisch ist für eine plane Grenzfläche zwischen nichtabsorbierenden Medien für Reflexionswinkel  $\alpha > \alpha_g$  ( $\alpha_g$  = Grenzwinkel der Totalreflexion) der Reflexionskoeffizient exakt gleich 1, die Reflexion also verlustfrei. Tatsächlich aber tritt durch mikroskopische Unebenheiten der Oberfläche (d.h. Änderung des effektiven Reflexionswinkels) sowie durch Streuung an Verunreinigungen auf der Oberfläche stets ein gewisser Teil des Lichts in das dünnere Medium ein und geht daher verloren. Wegen der großen Anzahl der erforderlichen Totalreflexionen (bei einer Laufstrecke von 20 cm und

3 mm Plattendicke benötigt man im Grenzwinkelbereich bereits etwa 60) können schon kleine Verluste pro Totalreflexion den Wirkungsgrad beträchtlich verschlechtern.

#### Messung der Totalreflexionsverluste

Um die Totalreflexionsverluste abschätzen und ihre Ursache verstehen zu können, wurden folgende Messungen durchgeführt:

- a) Abhängigkeit des Totalreflexions-Koeffizienten vom Einfallswinkel
- b) Abhängigkeit des Totalreflexionskoeffizienten von der Wellenlänge
- c) Abhängigkeit des Totalreflexionskoeffizienten von der Polarisation
- d) Winkelverteilung des an der Oberfläche gestreuten Lichtes.

#### Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten vom Einfallswinkel

Die Abhängigkeit des Totalreflexionskoeffizienten vom Einfallswinkel wurde mit Hilfe zweier verschiedener Methoden gemessen; die Meßanordnungen sind in den Abbildungen 2.24 und 2.25 dargestellt. Bei der ersten Anordnung wird die Schwächung eines He-Ne-Laserstrahles nach einer bestimmten Anzahl von Totalreflexionen unter verschiedenen Winkeln gemessen. Dazu wird der Strahl unter einem geeigneten Winkel durch die polierte Endfläche eines 1 m langen Plexiglasstabes mit rechteckigem Querschnitt geschickt, an dessen Oberflächen er vielfach

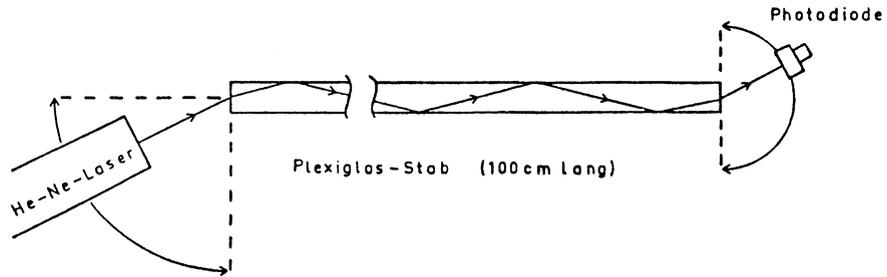


Abb. 2.24: Messung der Totalreflexionsverluste an Plexiglas-  
oberflächen (gerichtetes Licht)

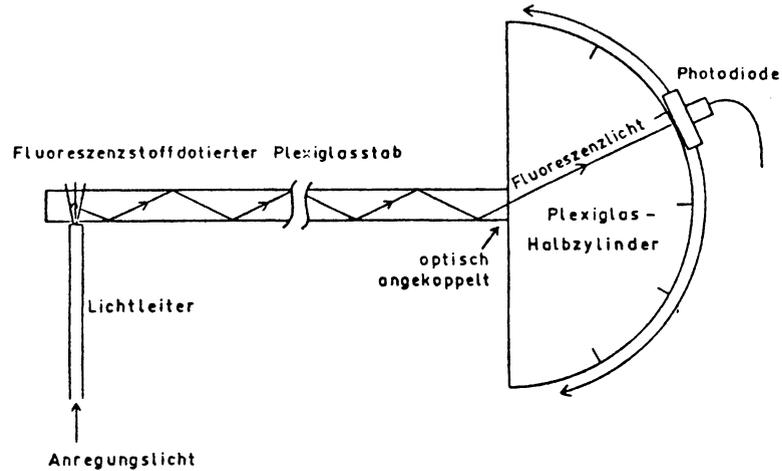


Abb. 2.25 Messung der Totalreflexionsverluste an Plexiglas-  
oberflächen (Modifikation der Winkelverteilung des  
Fluoreszenzlichtes durch TR-Verluste)

totalreflektiert wird , bevor er am anderen Ende wieder austritt. Aus der transmittierten und der eintretenden Lichtintensität sowie der Anzahl der Totalreflexionen läßt sich für den vorliegenden Reflexionswinkel der Reflexionskoeffizient bestimmen. Bei der anderen Anordnung wird das eine Ende eines Plexiglasstabes mit rechteckigem Querschnitt in der aus Abbildung 2.25 ersichtlichen Weise optisch an einen Plexiglas-Halbzylinder angekoppelt, dessen Radius groß gegenüber der Stabdicke ist, so daß die vom Stab in den Zylinder eintretenden Strahlen in guter Näherung radial im Zylinder verlaufen. Bei dieser Anordnung wird nicht mit gerichtetem Licht gearbeitet, sondern mit in etwa isotrop strahlender Quelle. Diese kann man dadurch erzeugen, daß man fluoreszenzstoffdotiertes PMMA verwendet und an dem (dem Zylinder abgewandten) Stabende punktförmig Fluoreszenz anregt, oder indem man an diesem Stabende diffus streuende weiße Farbe aufbringt, die dann beleuchtet wird und mit lambert-ähnlicher Charakteristik in den Stab hineinstrahlt. Am Umfang des Plexiglas-Halbzylinders wird dann mit einem Photodetektor die Winkelverteilung des im Stab durch Totalreflexion geführten Lichts gemessen. Bei idealer Totalreflexion wird die ursprüngliche Charakteristik nicht verfälscht (abgesehen von anzubringenden Korrekturen), tatsächlich beobachtet man einen deutlichen Abfall der Intensität, wenn man sich dem Grenzwinkel nähert (Abb. 2.26). Die Ergebnisse beider Meßmethoden stimmen weitgehend überein. Abbildung 2.27 zeigt die

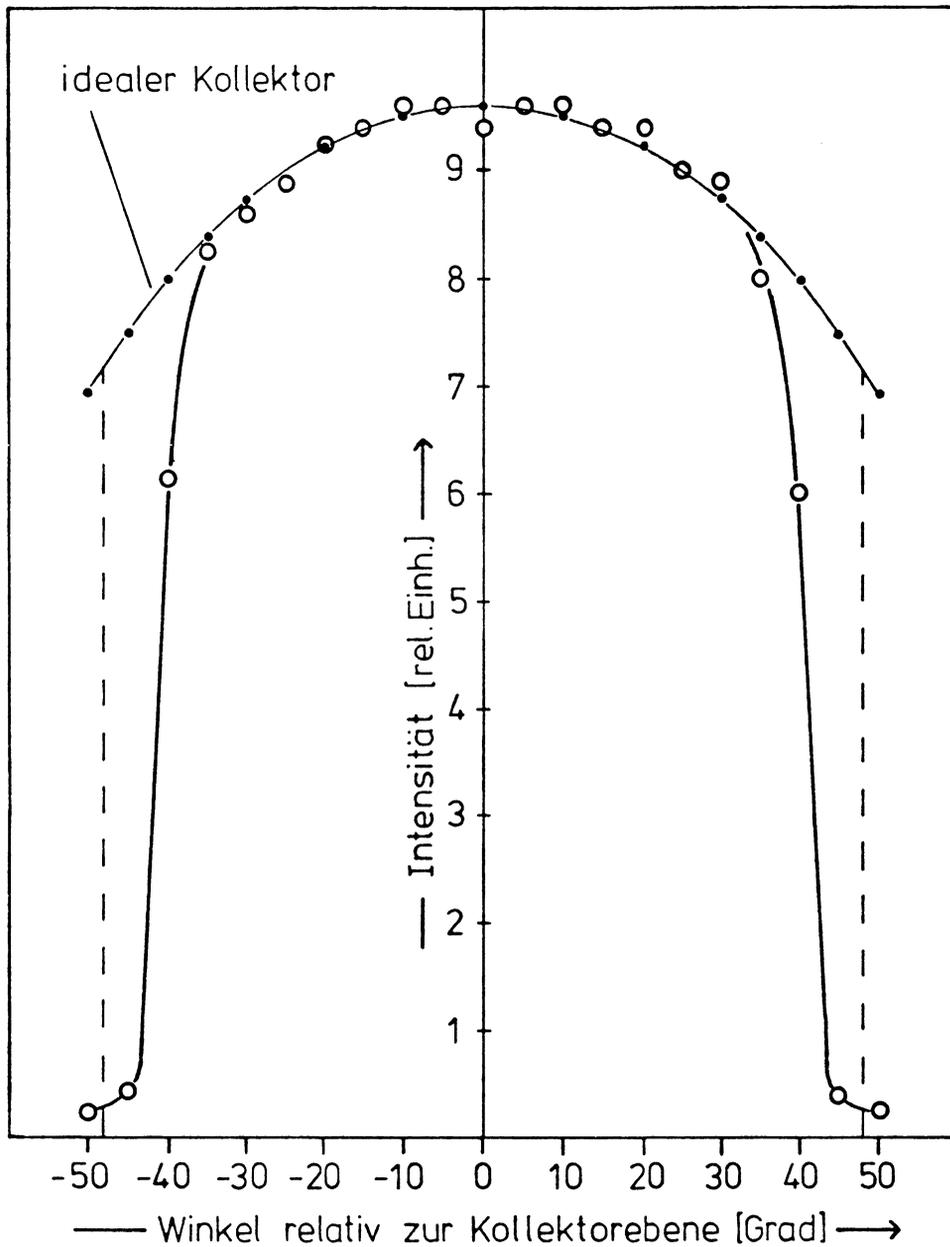


Abb. 2.26: Winkelverteilung des Fluoreszenzlichtes am Ende eines 2 mm dicken und 19 cm langen Plexiglas-Stabes (K1) guter Qualität. Die Kurve für den idealen Kollektor zeigt auch einen nichtkonstanten Verlauf, der durch eine geometrische Korrektur und durch die Emissionsanisotropie von K1 bedingt ist.

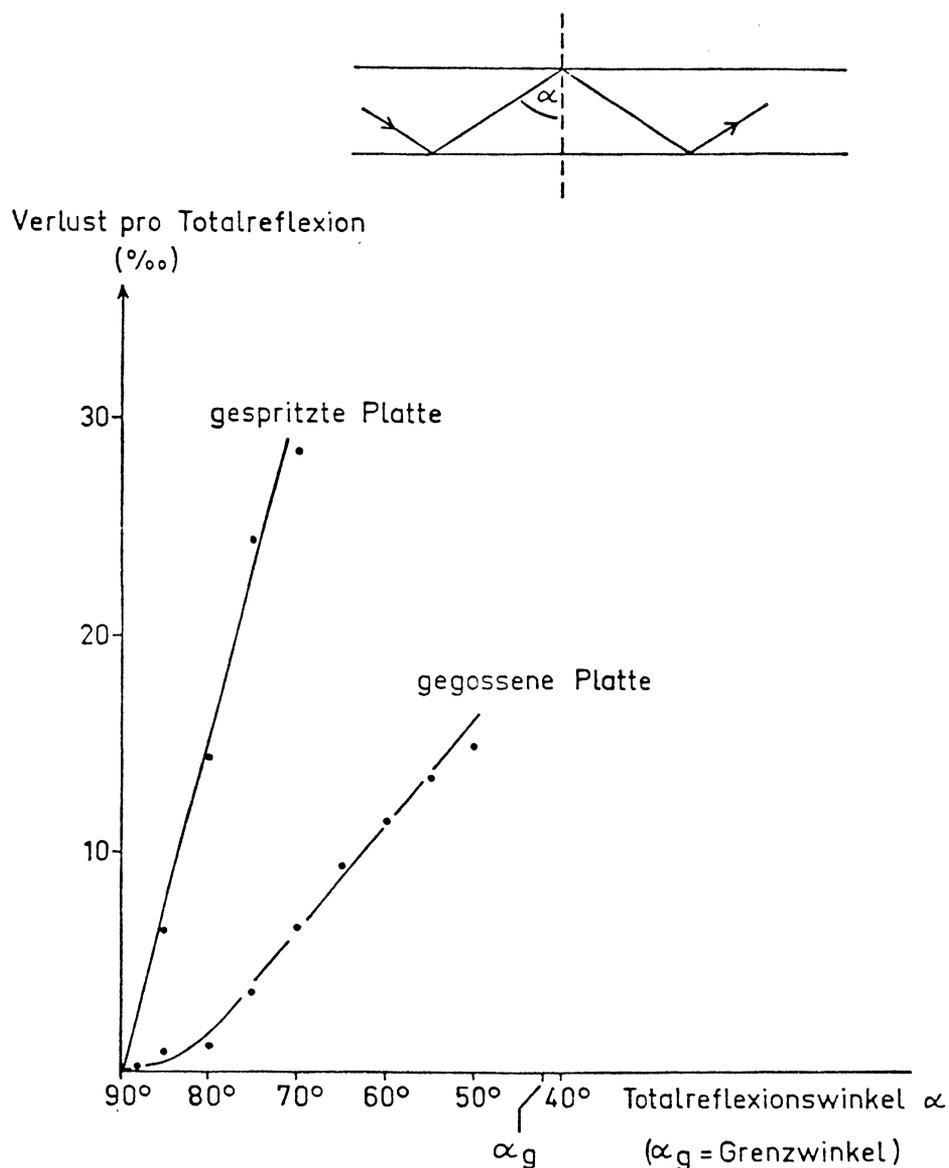


Abb. 2.27: Abhängigkeit der Verluste pro Totalreflexion vom Einfallswinkel. Die "effektiven" Verluste sind geringer (s. Erläuterungen im Text).

Abhängigkeit des Totalreflexionskoeffizienten vom Einfallswinkel für gegossene und gespritzte Plexiglasplatten-Oberflächen. Die Verluste sind sehr klein für streifende Indizienz, steigen aber mit steigendem Einfallswinkel bis  $\alpha_g$  nahezu linear auf etwa 2% für gegossene Platten und

wesentlich stärker für gespritzte Platten an. Diese Werte hängen jedoch stark von der individuellen Qualität der gemessenen Probe ab. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Kettenring [18] erzielt.

#### Abhängigkeit der Totalreflexionsverluste von der Wellenlänge

Um die Abhängigkeit der Totalreflexionsverluste von der Wellenlänge zu erhalten, wurde bei fester Geometrie für einen Reflexionswinkel  $\alpha \approx \alpha_g$  die Intensität des am Punkt der Totalreflexion austretenden Streulichts für verschiedene Wellenlängen gemessen und damit ein Maß für die Wellenlängenabhängigkeit der Verluste erhalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.28 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Totalreflexionsverluste nicht von der Wellenlänge abhängen, ein Hinweis darauf, daß für den Verlust nicht die Streuung an sehr kleinen Partikeln verantwortlich ist, sondern daß diese Teilchen groß gegenüber  $\lambda$  sein müssen, bzw. daß die Verluste durch eine Welligkeit der Oberfläche erklärt werden können, mit Unebenheiten, die groß gegenüber  $\lambda$  sind (im visuellen Spektralbereich).

#### Abhängigkeit der Totalreflexionsverluste von der Polarisation des Lichts

Die Reflexionskoeffizienten an Grenzflächen hängen im allgemeinen von der Polarisation des einfallenden Lichtes ab (s. Brewster-Winkel u.a.), jedoch ist für alle Polarisationsrichtungen der Grenzwinkel für Totalreflexion theore-

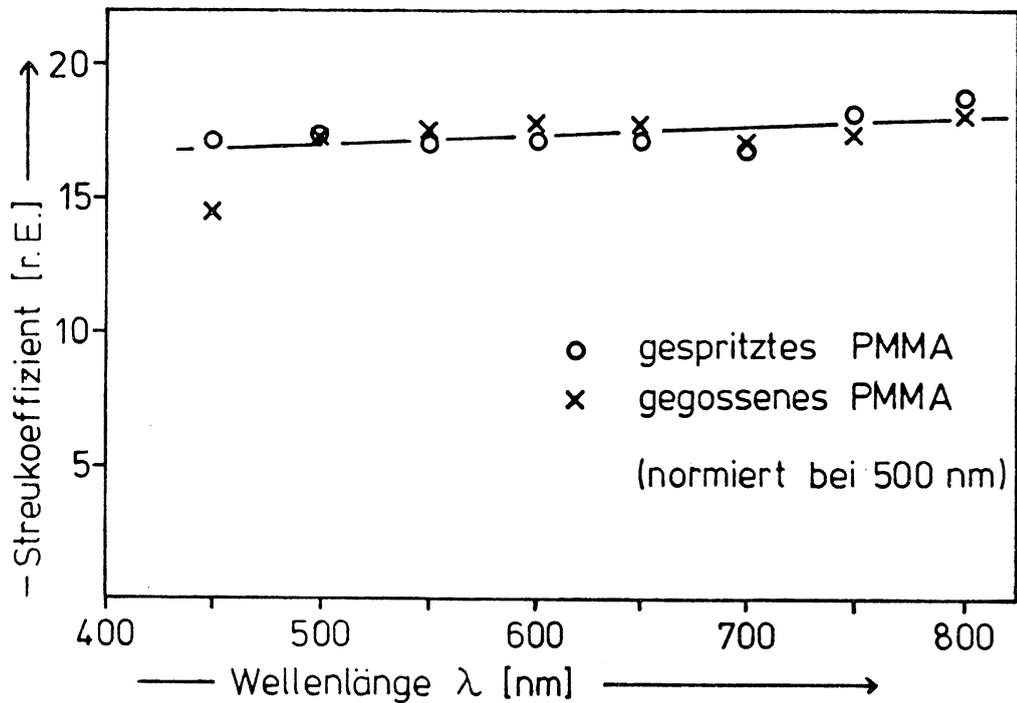


Abb. 2.28: Wellenlängenabhängigkeit des bei Totalreflexion an der Oberfläche gestreuten Lichtes ( $\alpha \approx \alpha_g$ ,  $90^\circ$  zur Oberfläche, außen).

tisch gleich. Interessant ist jedoch, ob die Verluste einer nicht idealen Oberfläche von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes abhängen; tatsächlich ist dies nur in geringem Maße der Fall: Parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht wird etwas stärker geschwächt als senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht, vermutlich aufgrund der stärkeren Transmission des parallel polarisierten Lichtes für  $\alpha < \alpha_g$ , ein weiteres Argument für die oben angegebene Erklärung der TR-Verluste.

### Winkelverteilung des bei Totalreflexion gestreuten Lichts

Wäre der gemessene Verlustkoeffizient tatsächlich relevant für die Berechnung der Kollektorverluste durch unvollkommene Totalreflexion, so hätte man mit beträchtlichen Systemverlusten zu rechnen. Tatsächlich gibt er aber nur an, wieviel Licht nicht regulär totalreflektiert wird; im Kollektor verbleibt aber auch ein großer Teil des irregulär "reflektierten", also gestreuten Lichts. Um diese Tatsache berücksichtigen zu können, wurde zusätzlich die Winkelabhängigkeit des am Punkt der Totalreflexion gestreuten Lichts gemessen. Es zeigt sich, daß außen (im dünneren Medium) die Streuung maximal tangential zur Oberfläche (in Vorwärtsrichtung) erfolgt, innen (im dichteren Medium) maximal in Richtung der regulären Totalreflexion (Abb. 2.29). Dies führt zu einer Verkleinerung der tatsächlichen Verluste, da ein großer Teil des nicht regulär reflektierten Lichts im geführten Winkelbereich ( $\alpha > \alpha_g$ ) verbleibt. Unter Berücksichtigung dieses Effektes wird der Gesamtverlust im Kollektor deutlich geringer.

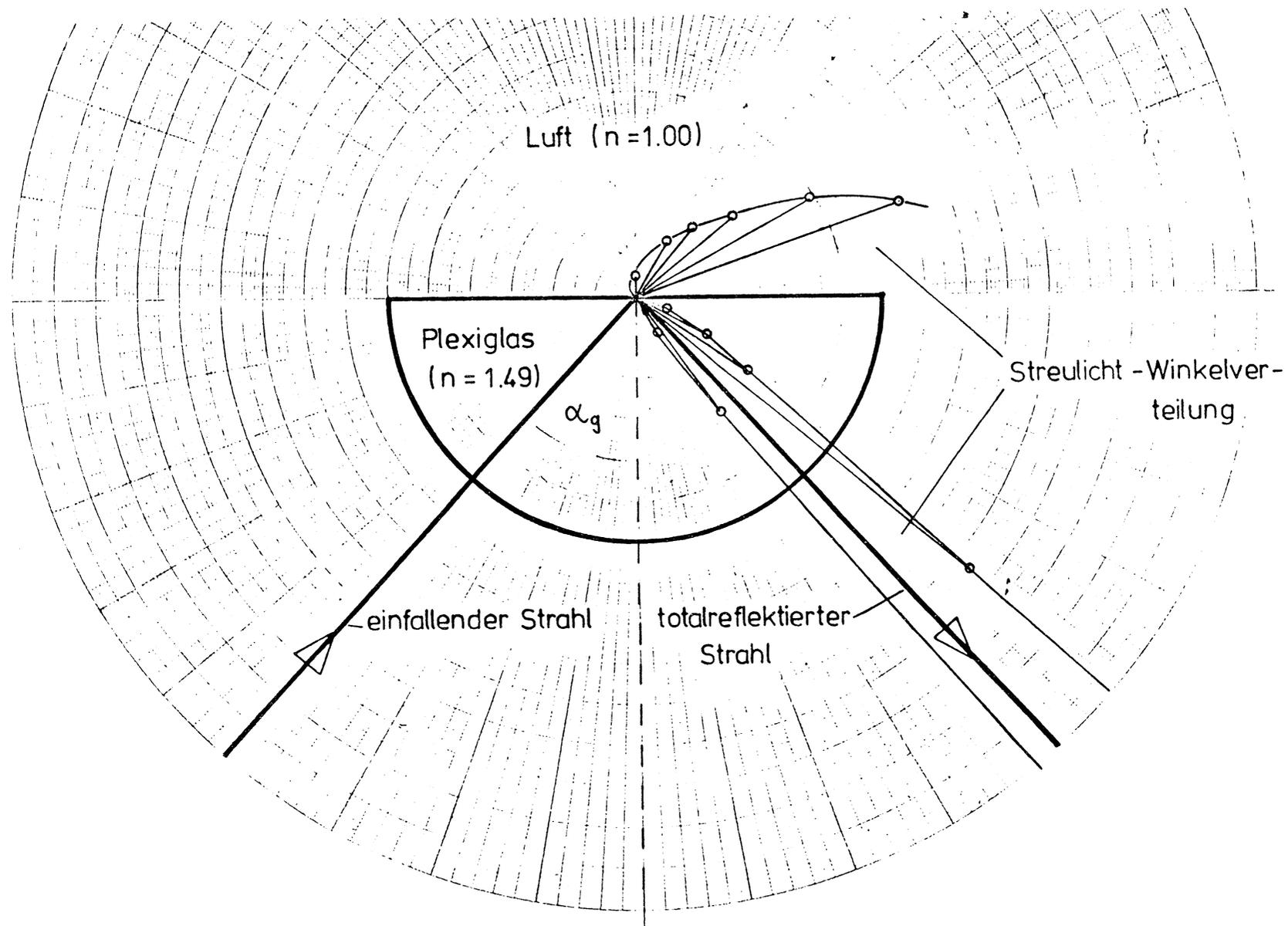


Abb. 2.29: Winkelverteilung des bei Totalreflexion an der Oberfläche gestreuten Lichts innerhalb und außerhalb der Probe.

### 2.3.2 Lichtstreuung im Matrixmaterial

#### Allgemeines

Plexiglas hat hervorragende optische Eigenschaften, was seine Absorption im sichtbaren Spektralbereich anbetrifft [19], doch ist das Material nicht unwesentlich lichtstreuend, was besonders auf langen Laufstrecken zu starken Verlusten führt. Zur Bestimmung der Verluste durch Lichtstreuung wurden folgende Messungen durchgeführt:

- a) Messung der Extinktion auf langen Laufstrecken
- b) Messung der Intensität des aus dem Primärstrahl herausgestreuten Lichts (unter  $90^\circ$ )
- c) Bestimmung der Winkelverteilung des Streulichts (differentieller Streuquerschnitt)
- d) Bestimmung der  $\lambda$ -Abhängigkeit des Streuquerschnitts

#### Extinktionsmessungen

Es wurde die Transmission eines He-Ne-Laserstrahls (633 nm) durch PMMA-Stäbe von 1 bzw. 2 m Länge gemessen. Aus der Transmission läßt sich dann der Extinktionskoeffizient für diese Wellenlänge bestimmen, wobei auf die Reflexion an Eintritts- und Austrittsfläche zu korrigieren ist. Die Ergebnisse streuen relativ stark von Probe zu Probe, z.T. bedingt durch die unterschiedliche optische Qualität der polierten Ein- und Austrittsfläche der Stäbe, die bei den geringen Extinktionskoeffizienten relativ stark ins Gewicht fällt. Aus diesen Messungen ergab sich die mittlere

$\frac{1}{e}$  - Extinktionslänge zu

$$\bar{l} \approx 7 \text{ m}$$

(für gegossenes PMMA-Material).

#### Der totale Streukoeffizient

Die zur Messung des totalen Streukoeffizienten benutzte Meßanordnung ist in Abbildung 2.30 dargestellt. Dabei wird mit einer Linse ein Bild des im Plexiglas (aufgrund der Streuung) gut sichtbaren Laserstrahls auf dem Eintrittsspalt der Photodiode erzeugt. Ferner befindet sich eine raumwinkeldefinierende Lochblende im Strahlengang. Diese Meßanordnung gestattet zwar nicht direkt die Messung des totalen Streukoeffizienten, jedoch wird unter  $90^\circ$  der absolute differentielle Streukoeffizient gemessen, und in Verbindung mit Winkelverteilungsmessungen (s. Abschnitt "Die Winkelverteilung des Streulichts") läßt sich dann der totale Streukoeffizient bestimmen. Er ist stark materialabhängig. In Tabelle 7 werden einige Werte angegeben:

Material	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
PMMA (gespritzt)	$4 \cdot 10^{-2}$
PMMA (gegossen)	$2 \cdot 10^{-3}$
gutes optisches Glas	$< 10^{-4}$

Tab. 7: Streukoeffizient

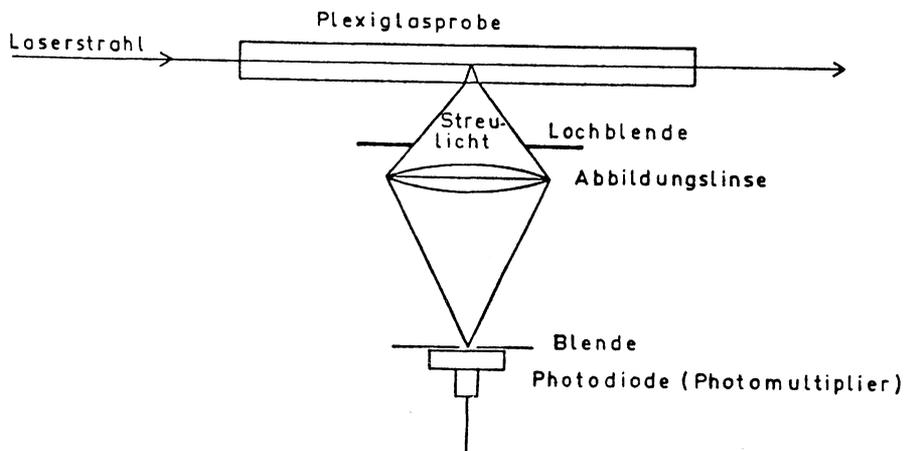


Abb. 2.30: Absolutmessung des differentiellen Streukoeffizienten unter  $90^\circ$ . Die Lochblende definiert den erfaßten Raumwinkel

### Die Winkelverteilung des Streulichts

Die Messung der Winkelverteilung des Streulichts ist aus zwei Gründen erforderlich: Einmal erlaubt sie es, gemeinsam mit der Absolutmessung des differentiellen Streukoeffizienten unter  $90^\circ$  den totalen Streukoeffizienten zu berechnen. Zum anderen ergibt sich aus ihr die Menge des tatsächlich verlorenen Lichtes, d.h. des gestreuten Lichtes, das in den Verlustkegel eintritt und nicht wieder durch Totalreflexion geführt wird. Es zeigt sich, daß dieser "effektive Streukoeffizient", der die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß das Licht gestreut wird und den Kollektor verläßt, wesentlich geringer ist, als der Koeffizient für Streuung schlechthin.

Zur Messung der Winkelverteilung wurden die in den Abbildungen 2.31 und 2.32 gezeigten Anordnungen benutzt. Mit der Anordnung Abbildung 2.30 wurde der Winkelbereich nahe  $0^\circ$  vermessen. Die andere diente zur Vermessung des Bereichs um  $90^\circ$  ( $30^\circ$  bis  $150^\circ$ ); nach hinten ( $190^\circ$ ) konnte mühelos extrapoliert werden. Die Methode Abbildung 2.32 erlaubt es, das Streulicht über ein längeres Stück des Primärstrahls zu integrieren, jedoch muß für größere Streuwinkel den zunehmenden Totalreflexionsverlusten Rechnung getragen werden.

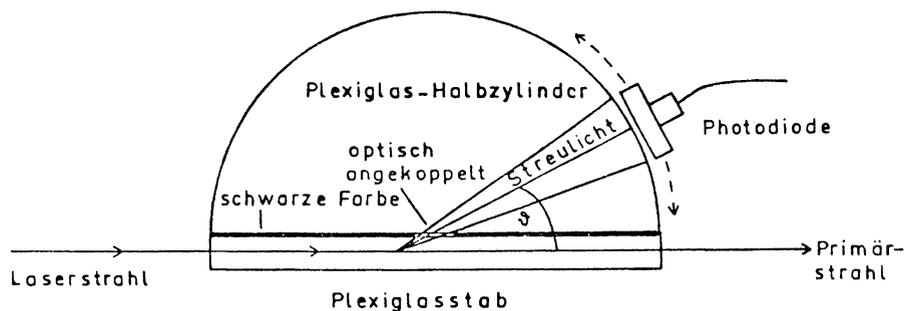


Abb. 2.31: Anordnung zur Messung der Streulichtwinkelverteilung in Plexiglas ( $30^\circ$  bis  $150^\circ$ )

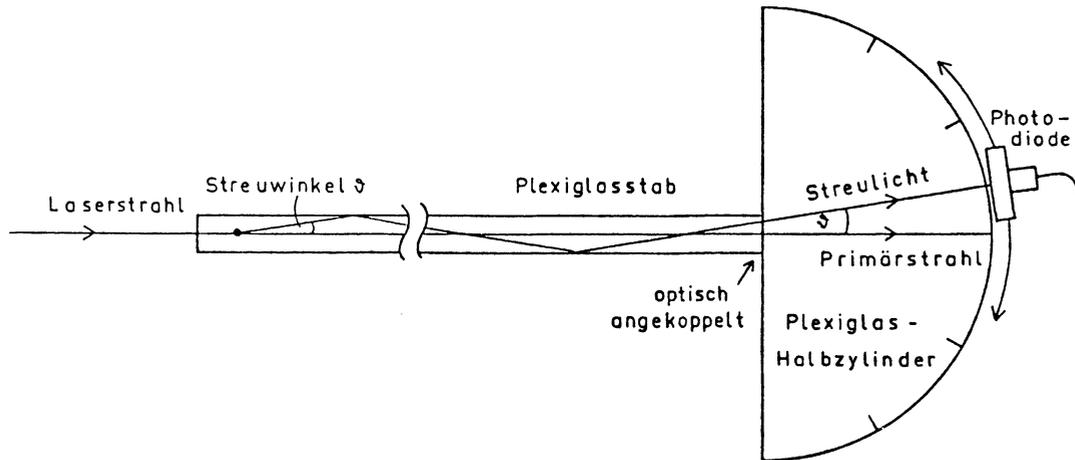


Abb. 2.32: Anordnung zur Messung der Streulichtwinkelverteilung in Plexiglas ( $\lesssim 30^\circ$ )

Abbildung 2.33 zeigt die gemessene Winkelverteilung für He-Ne-Laserlicht (633 nm) beider Polarisationsrichtungen für gegossenes Plexiglas. Es fällt auf, daß sie ein ausgeprägtes Maximum in Vorwärtsrichtung besitzt, d.h. das meiste Licht wird in Richtung des Primärstrahls gestreut. Das bedeutet, daß ein Primärstrahl, der unter kleinen Winkeln gegen die Plattenebene verläuft, effektiv wenig Licht durch Streuung verliert, da das Streulicht auch wieder größtenteils unter kleinen Winkeln zur Plattenebene verläuft und daher durch Totalreflexion geführt wird. Selbst ein Primärstrahl, der unter dem Grenzwinkel verläuft, verliert effektiv nur etwa 50% des insgesamt gestreuten Lichtes, die übrigen 50% werden weiterhin

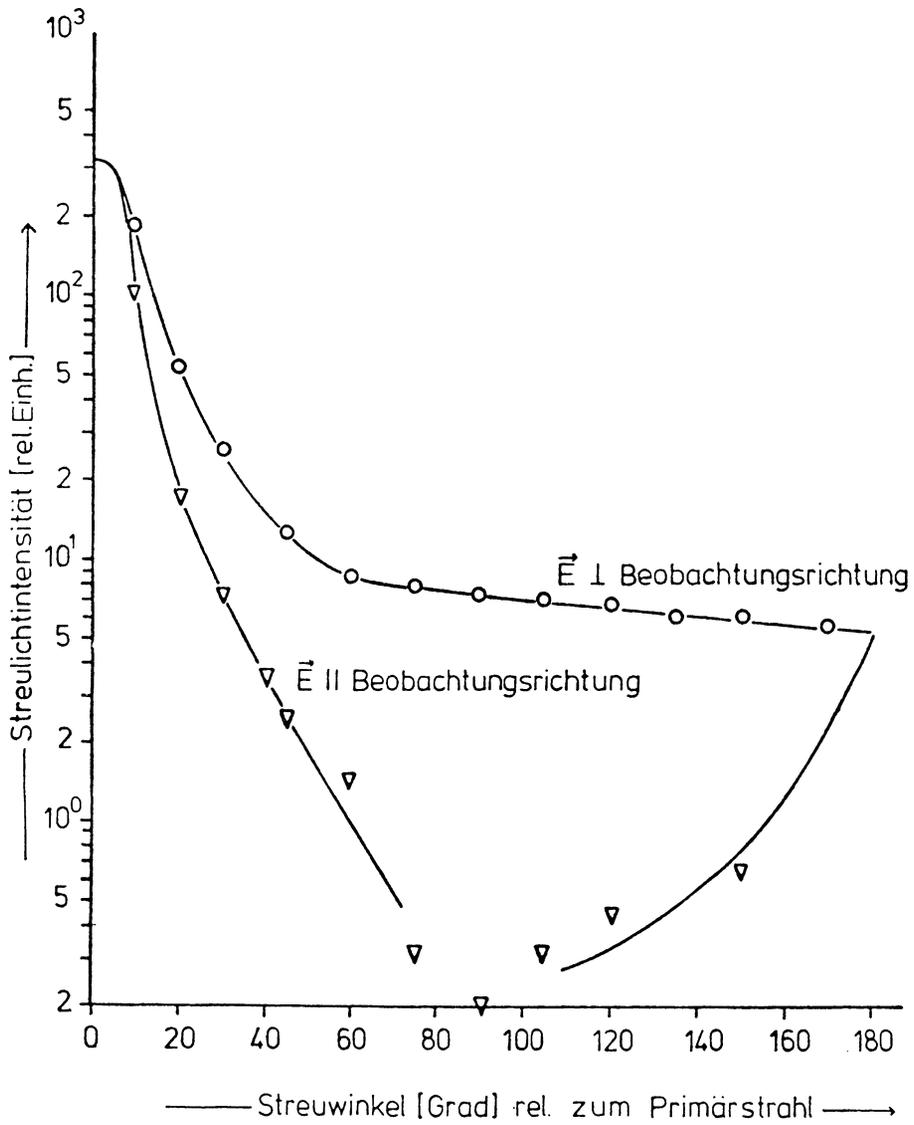


Abb. 2.33: Winkelverteilung des Streulichts in gegossenem Plexiglas für verschiedene Polarisationsrichtungen des Anregungslichtes (He-Ne-Laser, 633 nm)

geführt, für weniger geneigte Strahlen werden die Verluste noch viel geringer.

#### Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten

Da Lichtstreuung oft (z.B. im Fall von Rayleigh-Streuung) stark wellenlängenabhängig ist ( $\sigma \sim \frac{1}{\lambda^4}$  im Rayleigh-Fall), war es von Interesse, sich davon zu überzeugen, ob der bei 633 nm gemessene Wert repräsentativ auch für andere Wellenlängen ist, oder ob  $\sigma(\lambda)$  sich stark mit  $\lambda$  ändert. In Abbildung 2.34 ist das Ergebnis dieser Messungen dargestellt. Man sieht einen leichten Anstieg des Streukoeffizienten zum Kurzwelligen hin, jedoch weit weniger ausgeprägt als bei Rayleigh-Streuung. Sowohl die Winkelverteilung wie auch die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten deuten daraufhin, daß zumindest teilweise Partikel zur Streuung beitragen müssen, die nicht mehr sehr klein gegenüber der Lichtwellenlänge sind (Mie-Streuung); das gilt besonders für gespritztes Material, bei dem diese Streuzentren sogar mit optischer Mikroskopie oder Schlierenoptik sichtbar gemacht werden können. Auch Polarisationsmessungen zeigen deutlich den Unterschied zwischen gespritztem und gegossenem Material; während ersteres bei linear polarisierter Anregung nur schwach polarisiertes Streulicht unter  $90^\circ$  liefert, hat man bei letzterem nahezu vollständige Polarisation. Das Lichtstreuverhalten hängt in jedem Fall stark von der Zusammensetzung und Herstellungsmethode der Probe ab, was

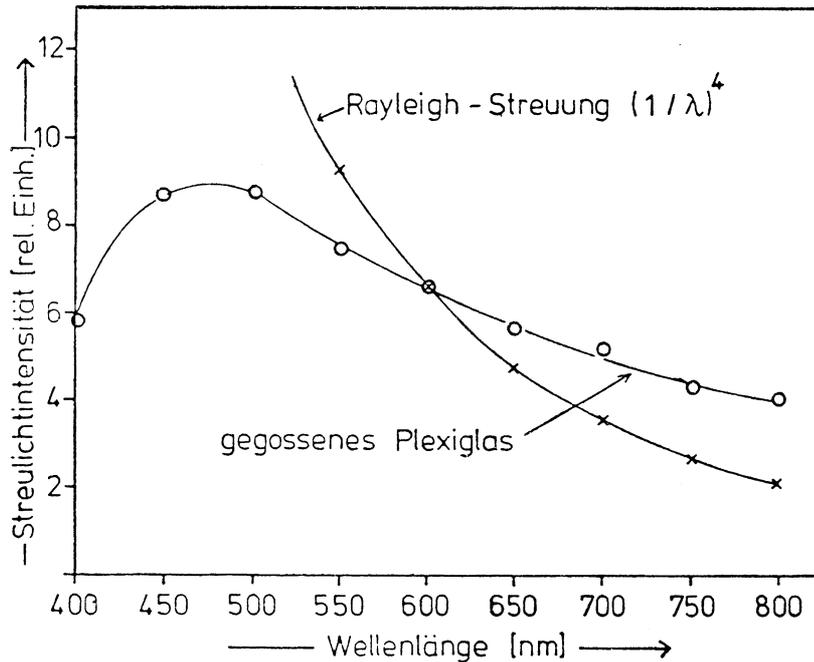


Abb. 2.34: Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge für gegossenes Plexiglas (typische Kurve)

zu der Hoffnung Anlaß gibt, die Streuverluste auch in gegossenem Material noch zu senken. Ein durch die Struktur des Polymers bedingter kleiner Untergrund wird jedoch nicht vermeidbar sein, jedoch ist dieser so gering, daß er bei Kollektorgrößen bis etwa  $1\text{m}^2$  keine Rolle mehr spielen dürfte.

### 2.3.3 Transparenz anderer Kunststoffe im Vergleich zu Plexiglas

Neben Plexiglas wurde auch eine Reihe anderer Kunststoffe hinsichtlich ihrer Eignung als transparentes Lichtleitungsmedium untersucht. Die Firma Hoechst stellte uns dabei eine Probenauswahl zur Verfügung. Als Referenz wurde eine Plexiglasprobe (7N-Material) mit in die Meßreihe aufgenommen. Abbildung 2.35 zeigt die Transmission der verschiedenen Proben für 10 cm Laufstrecke. Eine absolute

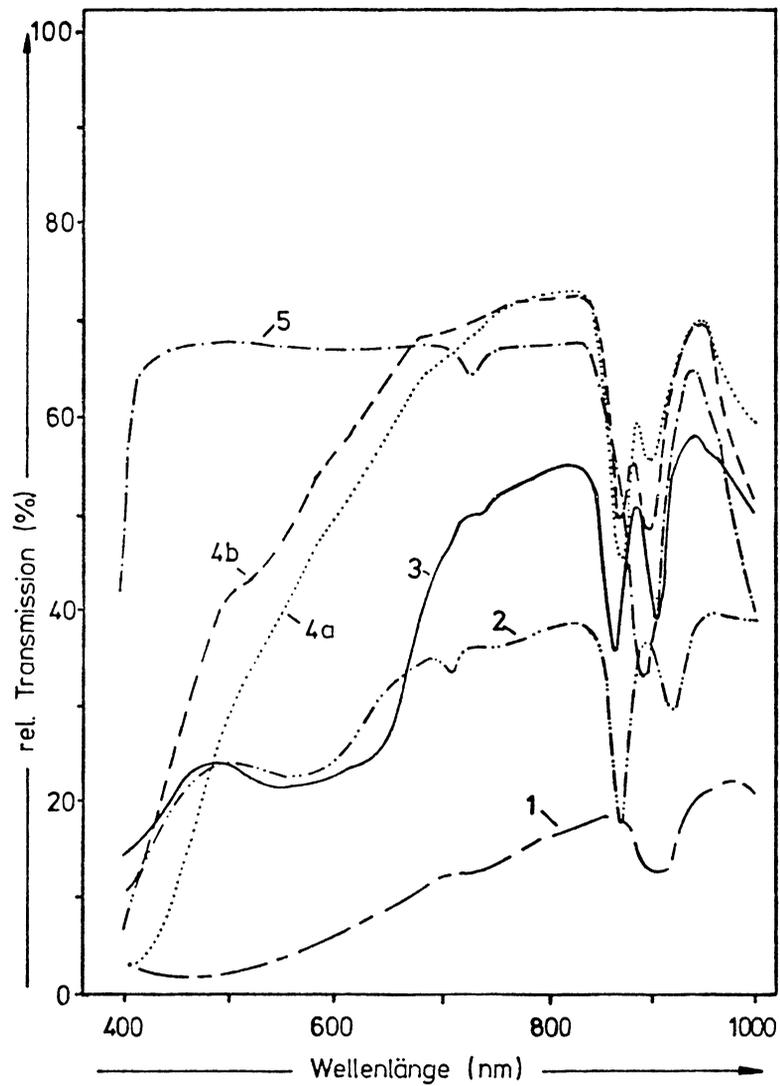


Abb. 2.35: Laufstreckenmessungen in transparenten Kunststoffproben (10 cm)

1. Polyvinylchlorid (Hostalit M 3060)
2. Polystyrol (Hostyren N 7000)
3. Polycarbonat (Makrolon 2600)
- 4a. Ungesättigter Polyester (Alpolit UP 012)
- 4b. Ungesättigter Polyester (Alpolit VUP 61)
5. PMMA (7N)

Aussage sollte hier nicht gemacht werden, da die Proben sich zum Teil etwas in ihrer Dicke unterschieden und dies doch von gewissem Einfluß auf die Transmission sein kann.

Die Meßkurven zeigen jedoch eindeutig, daß Plexiglas das einzige dieser Materialien ist, das im sichtbaren Bereich in Frage kommt, da alle anderen Substanzen eine starke Zunahme der Absorption zum kurzwelligen Bereich hin aufweisen. Eine weitere Ursache der zum Teil sehr schlechten Transmission liegt auch in der starken Lichtstreuung der Proben. In Tabelle 8 ist die relative Streuintensität der Proben unter 90° Beobachtung - bezogen auf das PMMA - wiedergegeben. Durch verbesserte Technologien ließen sich hier sicher noch Verbesserungen erreichen.

Probe	Streuintensität (relativ)
Plexiglas	1
VUP 61	2,0
UP 012	0,42
Makrolon	1,7
Hostyren	4,8
Hostalit	2,8

Tab. 8: Lichtstreuung in verschiedenen Kunststoffen

Eine mögliche Anwendung einiger dieser Kunststoffe liegt in der Beschichtung von hochtransparenten Trägermaterialien mit dünnen Farbstoff-Kunststoff-Filmen. Bei geeigneter optischer Anpassung wird der größte Teil des Wegs im Trägermaterial zurückgelegt. Damit spielt die optische Reinheit des Films keine so entscheidende Rolle mehr.

Einige Versuche mit dünnen Filmen wurden mit dem Epoxyharz UP 012 durchgeführt. Dieses Harz wurde von Hoechst speziell auf den Brechungsindex von Plexiglas angepaßt. Gewisse Schwierigkeiten bereitet das Lösen genügend hoher Farbstoffmengen in dem Filmmaterial.

#### 2.4 Die Winkelverteilung des Fluoreszenzlichtes

##### Allgemeines

Der Wirkungsgrad des Fluoreszenzkollektors hängt vom "Einfangwirkungsgrad"  $\eta_{\text{trap}}$  ab, d.h. von der Größe des im Kollektor durch Totalreflexion eingefangenen und geführten Bruchteils des Fluoreszenzlichtes. Dieser Einfangwirkungsgrad ist eine Funktion des Brechungsindex des Materials und ein Funktional der Winkelverteilung des Fluoreszenzlichtes, die in Wirkungsgradberechnungen früher stets isotrop angenommen wurde. Tatsächlich ist diese Winkelverteilung für Moleküle in viskoser oder fester Matrix in der Regel stark anisotrop, selbst dann, wenn das anregende Licht unpolarisiert (aber gerichtet) eingestrahlt wird. Die Abhängigkeit des Einfangwirkungsgrades vom Brechungsindex (bzw. vom Grenzwinkel für Total-

reflexion) ist bereits in [2] angegeben worden. Hier soll zusätzlich der Einfluß der Emissionscharakteristik betrachtet werden.

### Die Winkelverteilung

Im allgemeinen werden sich die Farbstoffmoleküle statistisch orientiert in der Matrix befinden, das anregende Licht wird im wesentlichen aus einer Richtung einfallen und unpolarisiert sein. Für diesen Fall läßt sich die Winkelverteilung einfach berechnen, wenn man annimmt, daß die Moleküle starr in die Matrix eingebaut sind und daß die Übergangsmomente von Absorption und Emission im Molekül parallel orientiert sind. Auch die (schwächere) Voraussetzung von Molekülen, die nicht unbeweglich sind, sich aber im Vergleich zur Lebensdauer des fluoreszierenden Zustandes nur langsam aus ihrer Anfangslage verdrehen können, führt zum gleichen Ergebnis. Wegen der statistischen Orientierung der Dipolmomente ist die richtungsabhängige Absorptionswahrscheinlichkeit zu berücksichtigen; die Winkelverteilung des Fluoreszenzlichtes ergibt sich dann durch Integration über die unterschiedlich ausgerichteten und mit der Absorptionswahrscheinlichkeit gewichteten Emissionscharakteristiken ( $\sim \sin^2 \vartheta$ ,  $\vartheta$  relativ zur Dipolrichtung). Für linear polarisiertes, aus einer Richtung einfallendes Anregungslicht führt diese Rechnung auf eine Winkelverteilung für die Fluoreszenz von

der Form

$$W(\vartheta) \sim \left(1 - \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta\right)$$

$\vartheta$  wird dabei relativ zur Richtung des  $\vec{E}$ -Vektors gemessen.

linear polarisiertes Anregungslicht:

$$w(\vartheta) \sim 1 - \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta$$

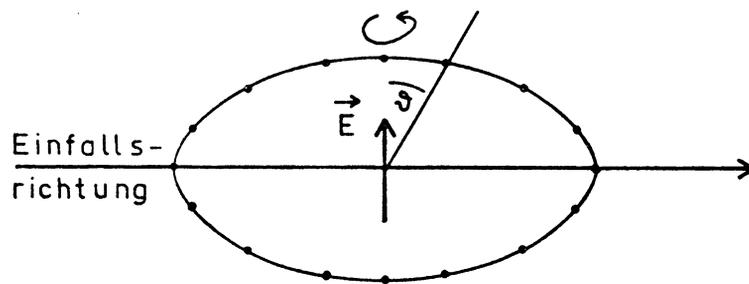


Abb. 2.36: Winkelverteilung der Fluoreszenz statistisch orientierter, unbeweglicher Dipole, linear polarisiertes, gerichtetes Anregungslicht

Wenn die Dipole nicht vollständig starr eingebaut sind, sondern eine gewisse Relaxationsfähigkeit besitzen, ist diese Gleichung durch die allgemeinere

$$W(\vartheta) \sim (1 + \gamma \cos^2 \vartheta)$$

zu ersetzen. Sind absorbierender und emittierender Dipol um  $90^\circ$  gegenüber einander geneigt, dann erhält man

$$W(\vartheta) \sim \left(1 + \frac{1}{3} \cos^2 \vartheta\right)$$

Für unpolarisiertes, gerichtetes Anregungslicht hat man zwei derartige Winkelverteilungen zu addieren, je eine für Polarisation in x- und y-Richtung (Anregungsrich-

tung ist die z-Richtung). Das führt im allgemeinen Fall auf

$$\begin{aligned}
 W(\vartheta') &= W_x(\vartheta', \varphi) + W_y(\vartheta', \varphi) \\
 &= (1 + \gamma \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta') + (1 + \gamma \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta') \\
 W(\vartheta') &\sim 1 + \gamma^* \cos^2 \vartheta' \\
 \text{mit } \gamma^* &= -\frac{\gamma}{2 + \gamma}
 \end{aligned}$$

Hierbei wird  $\vartheta'$ , entsprechend der neuen Symmetrie nicht auf den  $\vec{E}^z$ -Vektor sondern auf die Einfallsrichtung (= z-Richtung) bezogen.

Für unbewegliche, statistisch orientierte Moleküle mit parallel ausgerichtetem Emissions- und Absorptionsdipol erhält man

$$W(\vartheta') \sim 1 + \frac{1}{3} \cos^2 \vartheta' \quad (\text{Abb. 2.37}).$$

unpolarisiertes Anregungslicht:

$$w(\vartheta) \sim 1 + \frac{1}{3} \cos^2 \vartheta'$$

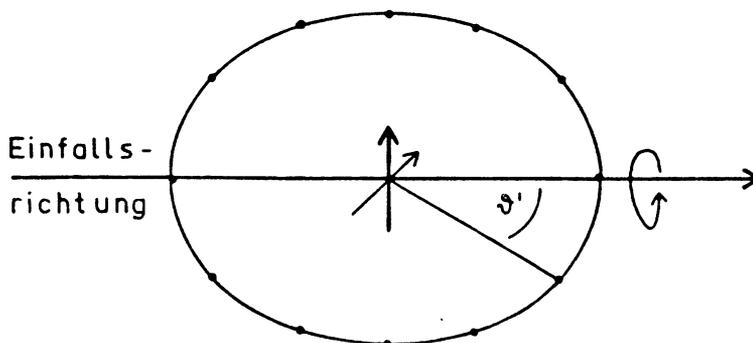


Abb. 2.37: Winkelverteilung der Fluoreszenz statistisch orientierter, unbeweglicher Dipole, unpolarisiertes gerichtetes Anregungslicht

Stehen Emissions- und Absorptionsdipol senkrecht aufeinander, so lautet die Formel

$$W(\vartheta') \sim 1 - \frac{1}{7} \cos^2 \vartheta'$$

Der Einfangwirkungsgrad als Funktion der Emissionsanisotropie

Mit Hilfe der allgemeinen Form der Winkelverteilung

$$W(\vartheta') \sim 1 + \gamma \cos^2 \vartheta'$$

läßt sich jetzt für jede Emissionsanisotropie  $\gamma$  der Einfangwirkungsgrad  $\eta_{\text{trap}}$  berechnen. Hierbei sei noch angenommen, daß die Achse der Winkelverteilung ( $\vartheta' = 0$ ) um einen Winkel  $\alpha$  gegen die Flächennormale des Kollektors  $z$  und um einen Winkel  $\beta$  gegenüber einer (willkürlichen) Richtung  $x$  in der Kollektorebene verdreht ist (Abb. 2.38). Eine ähnliche, schrägstehende Winkelverteilung wird z.B. erzeugt, wenn man den anregenden Lichtstrahl nicht senkrecht sondern schräg in die Kollektoroberfläche eintreten läßt.

Zur Berechnung des Einfangwirkungsgrades ist es sinnvoll, die geneigte Winkelverteilung  $W(\vartheta')$  in ein System umzurechnen, das der Symmetrie des Kollektors besser angepaßt ist. Wir wählen hierzu als Kollektorebene die  $xy$ -Ebene, so daß die  $z$ -Achse mit der Kollektornormalen zusammenfällt. Der (kollektorfeste) Winkel  $\vartheta$  wird gegenüber der  $z$ -Achse gemessen, der Winkel  $\varphi$  wie üblich von  $x$  in Richtung  $y$ .

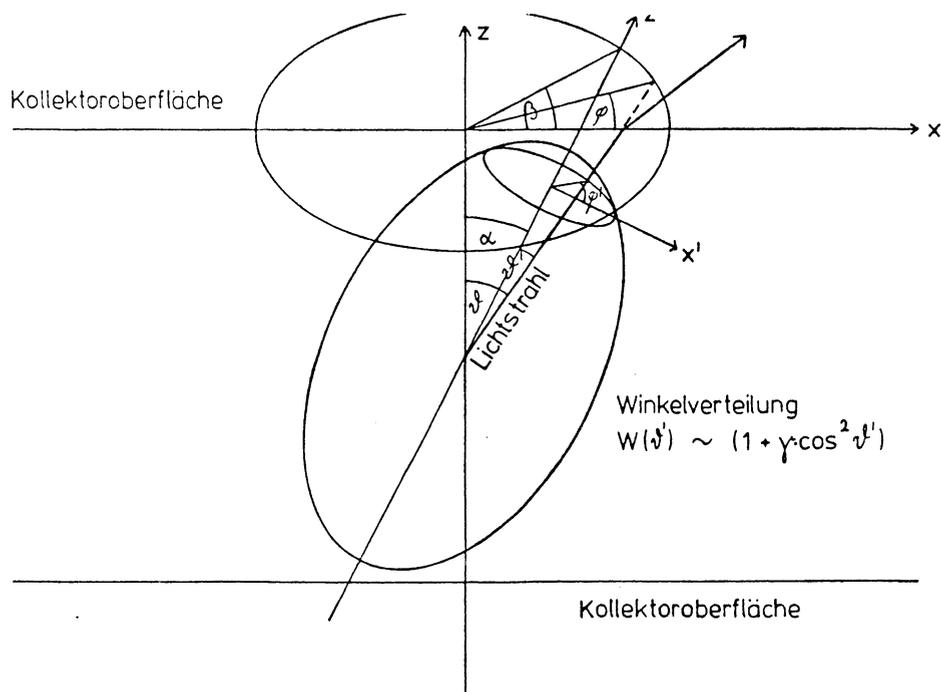


Abb. 2.38: Zur Berechnung des Einfangwirkungsgrades für eine beliebig orientierte Winkelverteilung der Form  $W(\vartheta') \sim 1 + \gamma \cos^2 \vartheta'$ : Umrechnung in das Kollektorsystem (  $z$  // Kollektornormale)

Die Transformationsgleichung lautet:

$$\cos \vartheta' = \sin \alpha \cos \beta \cos \varphi \sin \vartheta + \sin \alpha \sin \beta \sin \varphi \sin \vartheta + \cos \alpha \cos \vartheta$$

Da der geführte Bruchteil des Lichtes nicht von  $\beta$  abhängen kann, können wir  $\beta = 0$  annehmen:

$$W(\vartheta, \varphi; \alpha) \sim 1 + \gamma (\sin \alpha \cos \varphi \sin \vartheta + \cos \alpha \cos \vartheta)^2$$

Der Einfangwirkungsgrad ergibt sich dann zu

$$\eta_{\text{trap}} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\alpha_g}^{\pi/2} W(\vartheta, \varphi; \alpha) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} W(\vartheta, \varphi; \alpha) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}$$

Das ist derjenige Bruchteil des in den vollen Raumwinkel emittierten Fluoreszenzlichtes, der aufgrund von  $\vartheta$ -Winkeln zwischen  $\alpha_g$  und  $\pi - \alpha_g$  ( $\alpha_g$  = Grenzwinkel für Totalreflexion) in der Platte verbleibt und geführt wird.

Nach der Berechnung der Integrale erhält man

$$\eta(\gamma, \alpha; \alpha_g) = \frac{(1 + \frac{\gamma}{2} \sin^2 \alpha) \cos \alpha_g - \frac{\gamma}{6} (3 \sin^2 \alpha - 2) \cos^3 \alpha_g}{1 + \frac{\gamma}{3}}$$

Der Einfangwirkungsgrad hängt von der Emissionsanisotropie, von der Orientierung der Winkelverteilung und vom Grenzwinkel und damit vom Brechungsindex ab.

Für den Fall einer unpolarisierten ebenen Lichtwelle, die parallel zur Kollektornormalen auf statistisch orientierte unbewegliche Dipole fällt, erhalten wir  $\alpha = 0$  und  $\gamma = + \frac{1}{3}$ , so daß sich der Einfangwirkungsgrad zu

$$\eta_{\text{trap}} \left( \frac{1}{3}, 0; \alpha_g \right) = \frac{9}{10} \cos \alpha_g + \frac{1}{10} \cos^3 \alpha_g$$

ergibt; für PMMA ( $n = 1,49$ ,  $\alpha_g = 42,2^\circ$ ) beträgt er

$$\eta_{\text{trap}} = 0,708.$$

Im Falle isotroper Emission ( $\gamma = 0$ ) erhielte man

$$\eta(0, 0; \alpha_g) = \cos \alpha_g,$$

ein bereits aus früheren Veröffentlichungen bekanntes Ergebnis [2], das zu  $\eta_{\text{trap}} = 0,741$  führt. Dieser Wert ist nur um etwa 5% größer als im anisotropen Fall, im Gegensatz zu dem, was man erwarten würde, wenn man die entsprechenden Winkelverteilungen miteinander vergleicht, die sich im Emissionsmaximum um 30% voneinander unterscheiden.

Es ist klar, daß für  $\alpha = 0$   $\eta_{\text{trap}}$  mit wachsendem  $\gamma$  fällt, da mehr und mehr Licht in die Vorwärts- oder Rückwärtsrichtung (relativ zum anregenden Strahl) emittiert wird, so daß der Betrag des den Kollektor verlassenden Lichts erhöht wird. Abbildung 2.39 zeigt die  $\gamma$ -Abhängigkeit von  $\eta_{\text{trap}}$  für die  $\alpha$ -Werte  $0^\circ$ ,  $42,2^\circ$  ( $=\alpha_g$ ) und  $90^\circ$ , Abbildung 2.40 die  $\alpha$ -Abhängigkeit von  $\eta_{\text{trap}}$  für die  $\gamma$ -Werte  $-1$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{3}$ ,  $0$  und  $+\frac{1}{3}$ .

#### Modifikation der primären Winkelverteilung durch Reabsorptionseffekte

Das Fluoreszenzlicht der primär angeregten Moleküle kann durch andere, gleichartige Moleküle aufgrund der stets vorhandenen Überlappung zwischen Absorption und Fluoreszenz wieder absorbiert werden. Ein großer Bruchteil der reabsorbierten Energie wird als Sekundärfluoreszenz wieder abgestrahlt und geführt. Bei großen Laufstrecken für das Fluoreszenzlicht oder hohen optischen Dichten des Fluoreszenzstoffes in der Matrix kann auf diese Weise ein beträchtlicher Anteil des geführten Fluoreszenzlichtes aus Sekundärfluoreszenz oder sogar Fluoreszenz

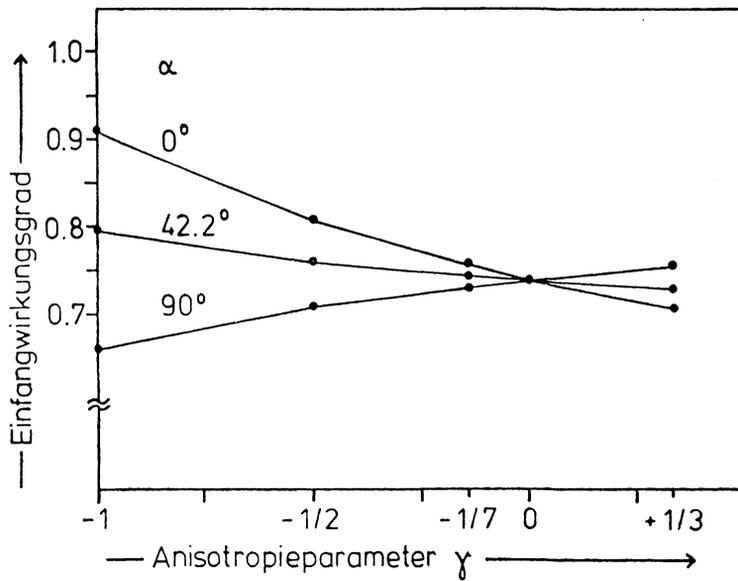


Abb. 2.39: Einfangwirkungsgrad als Funktion des Anisotropieparameters für verschiedene Orientierungen  $\alpha$  der Winkelverteilung ( $n = 1.49$ ,  $\alpha_g = 42.2^\circ$ )

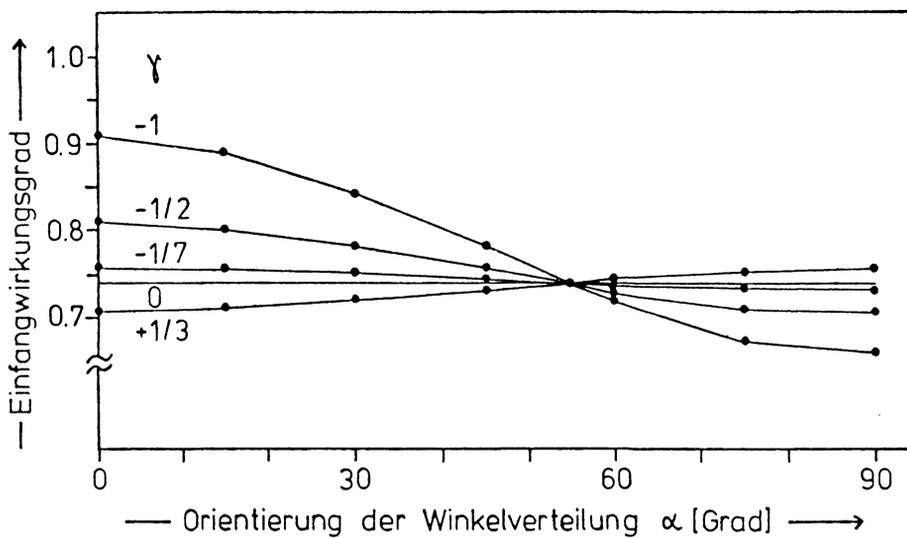


Abb. 2.40: Einfangwirkungsgrad als Funktion der Orientierung der Winkelverteilung für verschiedene Werte des Anisotropieparameters  $\gamma$  ( $n = 1.49$ ,  $\alpha_g = 42.2^\circ$ )

höherer Ordnung bestehen. Es ist daher interessant, auch für die Sekundärfluoreszenz die Winkelverteilung zu kennen, um den Einfangwirkungsgrad berechnen zu können. Hierzu nimmt man an, daß an irgendeinem Punkt A des Kollektors Primärfluoreszenz einer beliebigen vorgegebenen Winkelverteilung erzeugt wird und berechnet die Polarisation des Fluoreszenzlichtes, das durch Totalreflexion zu einem in vorgegebener Richtung liegenden Punkt B geführt wird, wo es reabsorbiert wird und Sekundärfluoreszenz erzeugt, deren Winkelverteilung dann berechnet werden kann. Integration über alle Richtungen  $\overline{AB}^>$  im Kollektor führt dann auf die Winkelverteilung der Sekundärfluoreszenz für den homogen beleuchteten Kollektor. Ähnlich verfährt man bei der Berechnung der Winkelverteilung für Fluoreszenz 3. oder höherer Ordnung. Bei diesen Rechnungen hat man Annahmen über die Depolarisation des geführten Lichtes durch Totalreflexion zu machen. Es zeigt sich durch Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit Messungen, daß die Annahme geringer Depolarisation mit den Meßergebnissen weitaus besser in Einklang zu bringen ist als die Annahme vollständiger Depolarisation. Die Theorie liefert einen relativ komplizierten Zusammenhang zwischen Einfallswinkel, Polarisation des einfallenden Lichtes und Phasenverschiebung zwischen den Komponenten des  $\vec{E}^>$ -Vektors in der Einfallsebene und senkrecht dazu [20], der hier der Einfachheit halber nicht berücksichtigt wurde.

Es soll hier nicht auf Details der Rechnungen eingegangen werden, eine diesbezügliche Veröffentlichung ist geplant [21]. Als Ergebnis läßt sich eine Rekursionsformel für die Entwicklung des Anisotropieparameters  $\gamma^*$  von der n-ten zur (n+1)-ten (Re-)Fluoreszenz angeben:

$$\gamma^*_{n+1} = \frac{1 - 3\gamma^*_n + \frac{1}{3}(7\gamma^*_n - 3) \cos^2 \alpha g - \frac{6}{5}\gamma^*_n \cos^4 \alpha g}{4 + \gamma + \gamma\gamma^*_n + \left(\frac{4}{3}\gamma^*_n - \frac{\gamma\gamma^*_n}{3} + \frac{\gamma}{3}\right) \cos^2 \alpha g + \frac{2}{5}\gamma\gamma^*_n \cos^4 \alpha g}$$

( $\gamma = -0,5$ ,  $\gamma^*_1 = +\frac{1}{3}$  für unbeweglich, statistisch orientierte Moleküle, Anregungs- und Emissionsdipol parallel).

Abbildung 2.41 zeigt die Entwicklung von  $\gamma^*$  für die ersten Reabsorptions-/Reemissionsprozesse. Die Anisotropie nähert sich bald einem Grenzwert von etwa  $-0,1$ , die Winkelverteilung hat also ein flaches Maximum in der Kollektorebene.

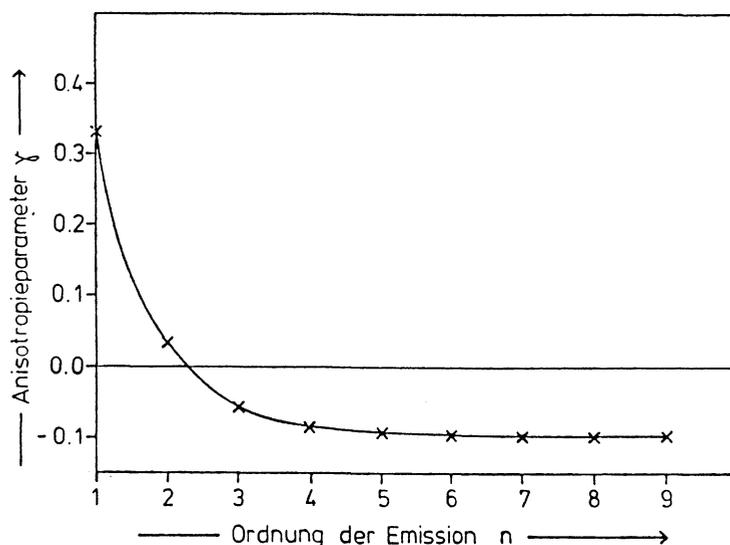


Abb. 2.41: Berechnung der Entwicklung des Anisotropieparameters  $\gamma$  als Funktion der Ordnung n der Fluoreszenz.  
(n = 1 : Primärfluoreszenz, n = 2 : Sekundärfluoreszenz usw.)

### Experimente

Um die oben ausgeführten Rechnungen zu unterstützen, wurden einige Experimente durchgeführt. Zunächst wurden für mehrere Fluoreszenzstoffe die Emissionsanisotropien gemessen. Dazu wurde die Fluoreszenz in der Probe monochromatisch und linear polarisiert angeregt und unter  $90^\circ$  in zwei Polarisationsrichtungen beobachtet: Parallel zur Polarisation des Anregungslichtes und senkrecht dazu. Aus dem Verhältnis  $\frac{a}{c}$  der beiden gemessenen Intensitäten läßt sich der Anisotropieparameter  $\gamma$  berechnen:

$$\gamma = \frac{1 - \frac{a}{c}}{1 + \frac{a}{c}}$$

Die Messungen zeigen - wie erwartet - größere Anisotropie in Plexiglas und in viskoser Lösung (z.B. Glycerin) als in  $\text{CHCl}_3$ . Abbildung 2.42 zeigt die Abhängigkeit des Anisotropieparameters  $\gamma$  von der Emissionswellenlänge für K1 und Rhodamin B in Plexiglas (angeregt wurde mit "weißem" Licht). Interessant ist der Anstieg der Anisotropie zu kurzen Emissionswellenlängen, der in Einklang steht mit der von vielen organischen Fluoreszenzstoffen bekannten Erfahrung, daß die Emissionsanisotropie maximal ist, wenn Anregungswellenlänge und gemessene Emissionswellenlänge übereinstimmen [13].

Die Emissionsanisotropie der Refluoreszenz ist nicht einfach zu messen, da man die Refluoreszenz nicht ohne weiteres von der Primärfluoreszenz und von Fluoreszenzen höherer Ordnung oder von deren Streulicht trennen kann.

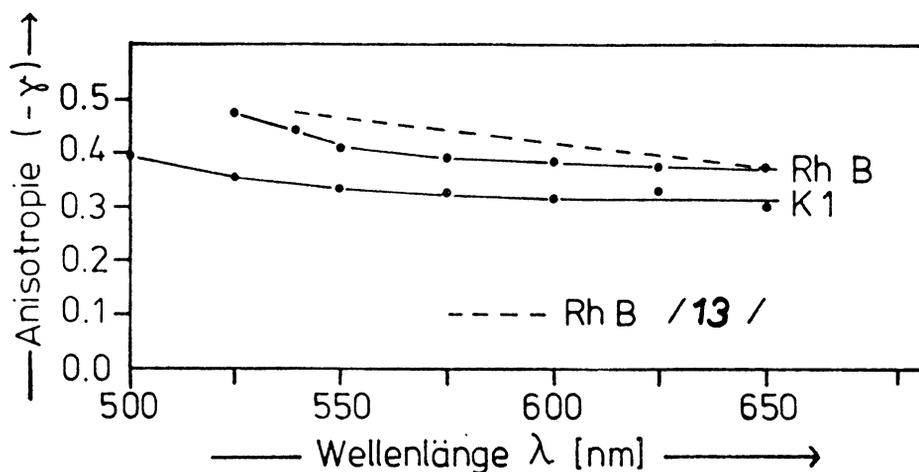


Abb. 2.42: Anisotropie der Fluoreszenzemission von K1 und Rhodamin B in Plexiglas

Man kann sich jedoch ein recht gutes Bild von der Entwicklung der Anisotropie machen, wenn man folgendes Experiment ausführt:

Wie in Abbildung 2.43 dargestellt, wird am Ende A eines Plexiglasstabes mit linear polarisiertem Licht (Lampe, Lichtleiter, Polarisator  $P_1$ ), räumlich wenig ausgedehnt, Fluoreszenz erzeugt. An einem anderen Punkt B in variabler Entfernung  $\overline{AB}$  von A wird, wiederum durch einen Polarisator ( $P_2$ ) die Sekundärfluoreszenz beobachtet. Die Beobachtungsrichtung liegt parallel zur Anregungsrichtung und senkrecht zur Richtung  $\overline{AB}$ . Man mißt jetzt für beide Stellungen von  $P_1$  (x und y) und beide Stellungen von  $P_2$  die Fluoreszenzspektren. Aus ihnen erhält man die Abhängigkeit der Emissionsanisotropie von der Wellenlänge für die beiden verschiedenen Stellungen von  $P_1$ .

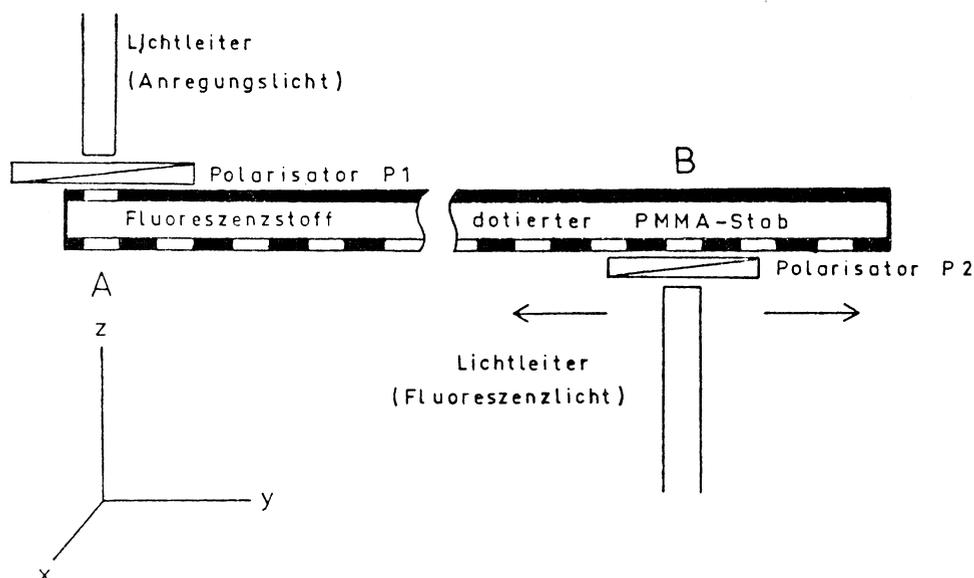


Abb. 2.43: Anordnung zur Messung der Anisotropie der Sekundärfluoreszenz. Die Stellungen der beiden Polarisatoren und die Laufstrecke AB können variiert werden.

Einen Eindruck von der Änderung der Anisotropie kann man gewinnen, wenn man für eine bestimmte Fluoreszenzwellenlänge das Verhältnis  $\frac{b}{a}$  der Fluoreszenzintensitäten bei Polarisation  $\parallel y$  bzw.  $\parallel x$  vom Abstand  $\overline{AB}$  aufträgt. Variiert man  $\overline{AB}$  in ganzzahligen Vielfachen der mittleren Absorptionslänge  $\bar{l} = \frac{1}{a}$  ( $a = \text{Absorptionskoeffizient (cm}^{-1}\text{)}$  =  $-\ln T$ ) für die gewählte Wellenlänge, so kann man  $\overline{AB}/\bar{l}$  als Maß für die mittlere Ordnung  $n$  der beobachteten Fluoreszenz interpretieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.44 dargestellt. Hier ist das Verhältnis  $\frac{b}{a}$  der Polarisationskomponenten  $a$  (parallel  $x$ ) und  $b$  (parallel  $y$ ) für die beiden Polarisationsrichtungen  $x$  und  $y$  des Anregungslichts aufgetragen. Ist das Anregungslicht in  $x$ -Richtung polarisiert, stehen also die Dipole senkrecht zur Richtung

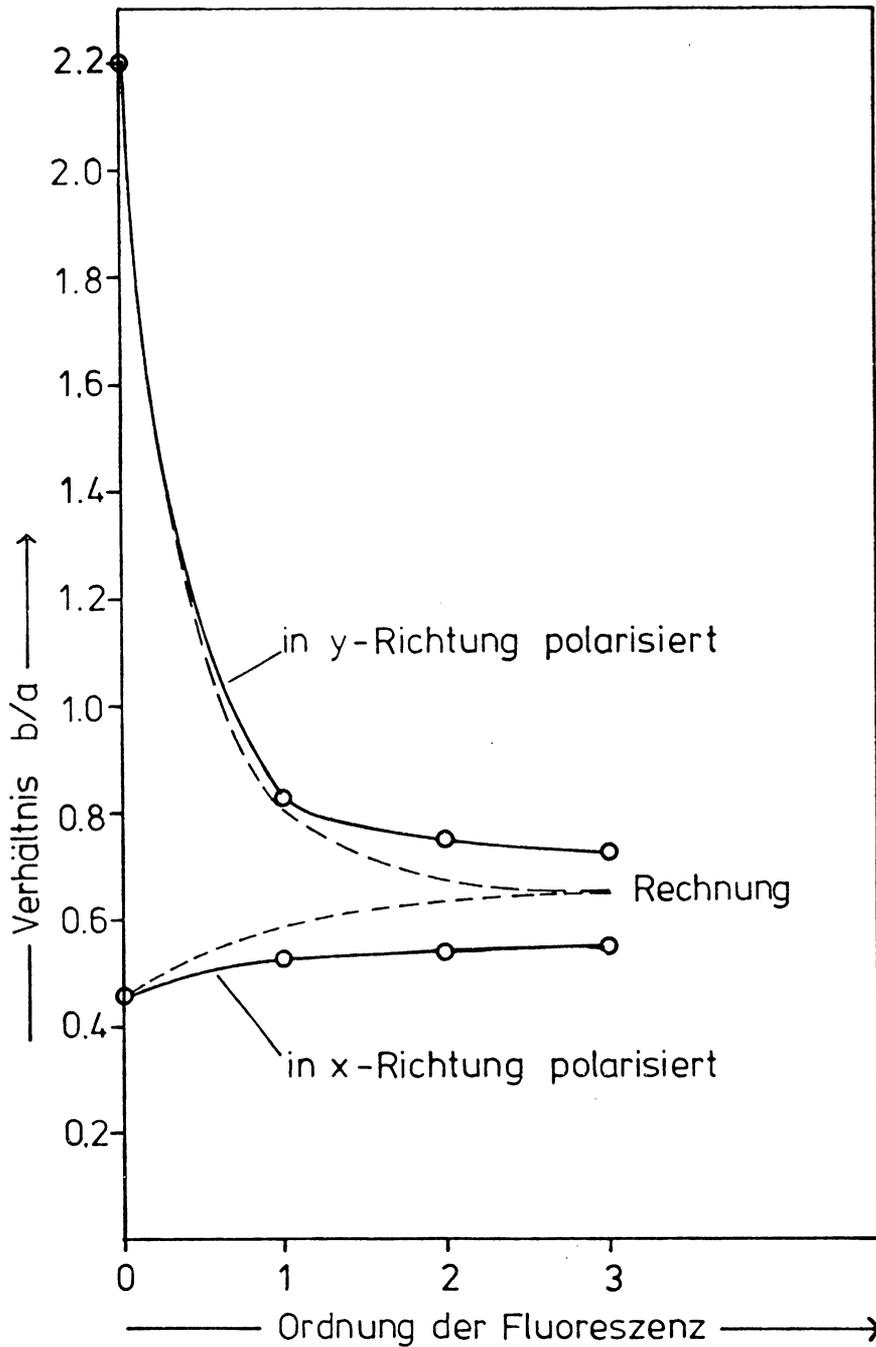


Abb. 2.44: Messung des Verhältnisses  $\frac{b}{a}$  der Polarisationskomponenten der Fluoreszenz  $\parallel x$  (a) und  $\parallel y$  (b) für verschiedene Laufstrecken und verschiedene Polarisierungen des Anregungslichts. Als Abzisse ist das Verhältnis der Laufstrecke  $\overline{AB}$  zu  $\frac{1}{e}$ -Absorptionslänge  $\overline{l}$  aufgetragen, das ein Maß für die Ordnung  $n$  der Fluoreszenz ist ( $K1, \lambda_{em} = 527 \text{ nm}$ )

$\overline{AB}$ , so bleibt die Polarisierung im wesentlichen erhalten, wenn auch die Anisotropie geringer wird. Ist jedoch das Anregungslicht in  $y$ -Richtung polarisiert, so ist die Polarisierung schon bei der ersten Reemission invers zu der des Anregungslichtes. Dieser Effekt entsteht dadurch, daß in Richtung  $y$  (also parallel  $\overline{AB}$ ) schwingende Dipole in dieser Richtung nicht strahlen, zur Refluoreszenz in B also nicht beitragen können. Die Ergebnisse einer vereinfachten Rechnung sind ebenfalls in Abbildung 2.44 eingetragen und stehen auf dieser qualitativen Basis in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

Es wurden von uns wiederholt Überlegungen angestellt, inwieweit man den Einfangwirkungsgrad verbessern, d.h. den relativ hohen Verlust von ca. 25% vermeiden kann. Eine dieser Ideen zielt darauf ab, durch Ausrichtung der molekularen Dipole eine Verbesserung zu erreichen. Wie man aus Abbildung 2.39 oder 2.40 erkennt, läßt sich im günstigsten Fall (alle Emissionsdipole schwingen in Richtung der Kollektornormalen) ein Einfangwirkungsgrad von 0,91 erzielen; immerhin eine Verbesserung um 23% gegenüber den 0,74 des isotropen Falles. Jedoch wird sich dieser Zustand nicht realisieren lassen, da gleichzeitig unter  $90^\circ$  zur Emissionsebene gut absorbiert werden muß, was eine Ausrichtung der absorbierenden Dipole parallel zur Kollektorebene (senkrecht zur Kollektornormalen) erfordert.

## 2.5 Laufstreckenmessung

Das Prinzip des Fluoreszenzkollektors bedingt es, daß das Fluoreszenzlicht über lange Strecken im Kollektor geführt wird. So liegt die mittlere Laufstrecke eines Photons in den Standardkollektoren (Dreieck mit 40 cm Hypotenuse) bei etwa 21 cm [2]. Diese langen Laufstrecken erfordern die ungewöhnlich hohe Reinheit von Farbstoff und Matrixmaterial und verursachen den großen Einfluß der Bandenüberlappung auf den Wirkungsgrad eines Kollektors. Da es zu aufwendig ist, von allen neuen Farbstoffen sofort Dreiecke herzustellen, um deren Wirkungsgrad und Lichtstabilität zu messen und um damit Aufschlüsse über die Farbstoffqualitäten zu erhalten, wurde eine Meßmethode entwickelt, die es erlaubt, die wichtigen optischen Eigenschaften auch an kleineren Proben zu bestimmen. Ausgangspunkt dazu bilden Proben von 5 x 10 cm<sup>2</sup> Größe und 1 bis 3 mm Dicke. Die Meßapparatur besteht aus einer Lichtquelle vom Typ KL 150 B der Firma Schott mit 2 Lichtleitern am Ausgang und dem Detektorsystem, einer Verbindung von Lichtleitern mit einem optischen Vielkanalanalysator (Typ B+M OSA), der es erlaubt, einen Spektralbereich von 450 nm parallel zu messen. Die Meßdaten können anschließend elektronisch verarbeitet und gespeichert werden. Abbildung 2.45 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

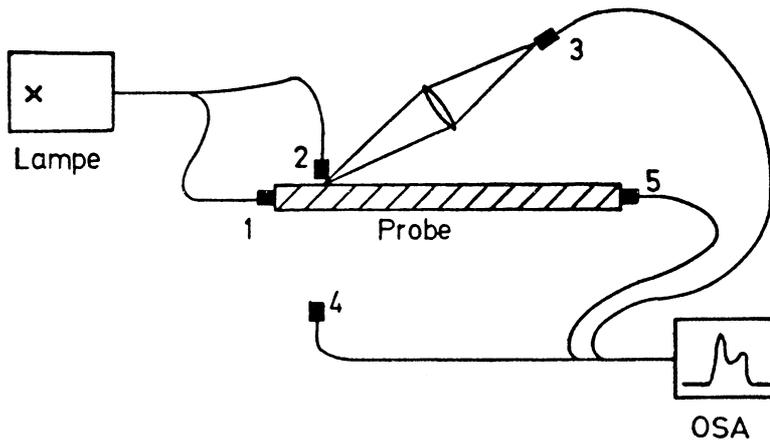


Abb. 2.45: Schematischer Aufbau der Laufstreckenmeßapparatur

Erläuterung zum schematischen Aufbau:

Lichtleiterkombination	1 + 5	Transmission	10 cm
"	"	2 + 4	Transmission 1-3 mm
"	"	2 + 5	Fluoreszenz 9-10 cm
"	"	2 + 3	Fluoreszenz 0-3 mm

Die Meßmethode eignet sich vor allem für vergleichende relative Messungen, wie sie für Langzeitstabilitätstests benötigt werden (s. Kap. 2.6).

Abbildung 2.46 zeigt die 4 Meßgrößen, die routinemäßig an allen Proben gemessen werden. Die Transmissionen sind Relativwerte, bezogen auf klare, gegossene Plexiglasproben hoher optischer Güte mit gleichen geometrischen Dimensionen. Die Fluoreszenzen sind jeweils auf 100% normiert. Deutlich erkennbar ist die starke Verschiebung der Fluoreszenz und Absorption bei langen Laufstrecken. Diese Fluoreszenz läßt sich auch rechnerisch durch Fal-

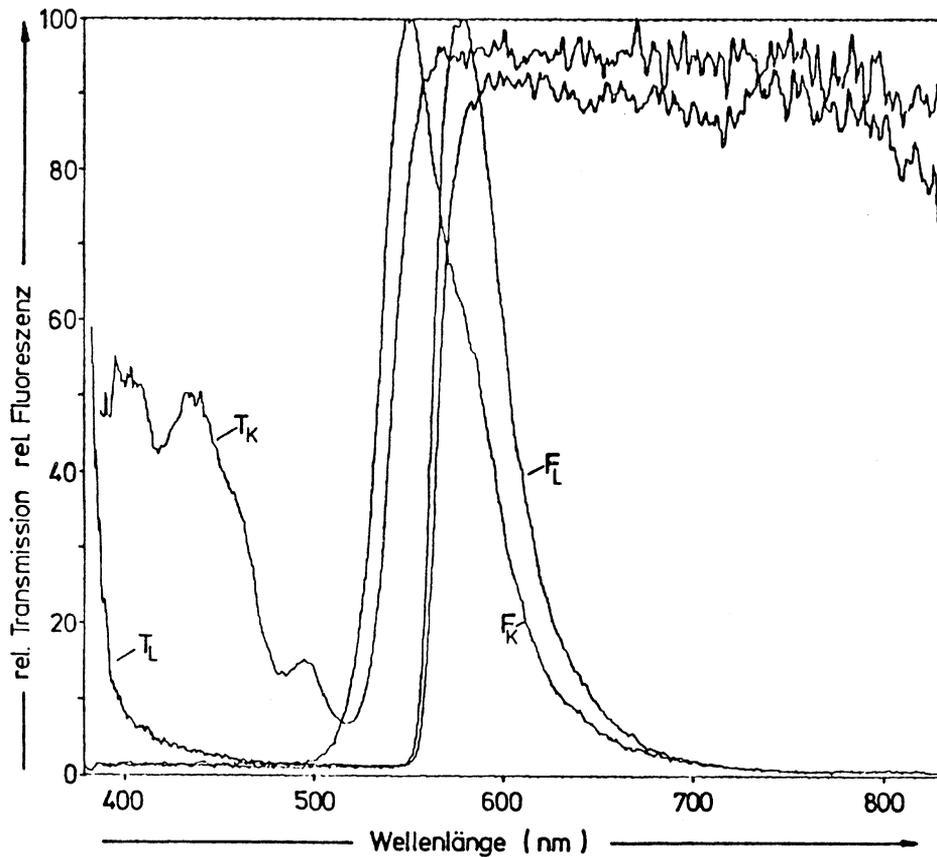


Abb. 2.46: Ergebnisse der Laufstreckenmessung

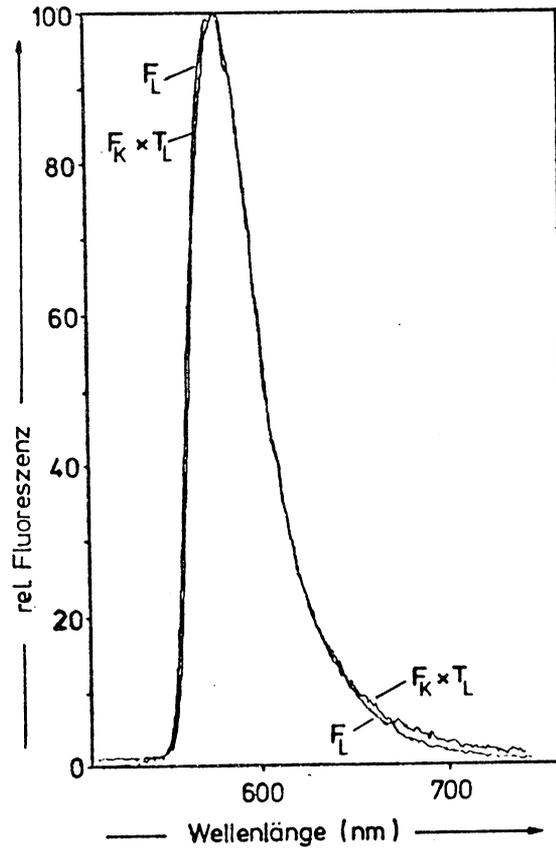
$F_K$	Fluoreszenz	0 - 3 mm	Laufstrecke
$F_L$	Fluoreszenz	~ 10 cm	" "
$T_K$	Transmission	1 - 3 mm	" "
$T_L$	Transmission	10 cm	" "

tung der Fluoreszenz für kurze Laufstrecke mit der Transmission bei langer Laufstrecke gewinnen. Ein Vergleich beider Ergebnisse (Abb. 2.47) zeigt gute Übereinstimmung.

Die Fluoreszenz für kurze Laufstrecken liefert in den meisten Fällen noch nicht die exakte Spektralverteilung der Fluoreszenz ohne Einfluß von Reabsorption. Im Vergleich zur Verschiebung bei langen Laufstrecken ist die Änderung jedoch relativ klein, so daß Messungen dieser Art als Vororientierung sinnvoll sind.

Abb. 2.47:

Vergleich der direkten gemessenen Fluoreszenz nach langer Laufstrecke  $F_L$  mit den rechnerisch aus der Transmission ermittelten Werten  $F_K \times T_L$



Für Absorptionsmessungen der Transmission und Fluoreszenz bei langen Laufstrecken wäre es notwendig, die Winkelverteilung des einfallenden Lichts bei den Transmissions- und die Winkelverteilung der Fluoreszenz bei den Fluoreszenzmessungen zu bestimmen. Je nach Beobachtungs- und Öffnungswinkel des Lichtleiters an der Austrittskante mißt man verschiedene mittlere Laufstrecken, die bei Proben von 10 cm Länge im Bereich zwischen 10 und 14 cm liegen können. Bei den Routinemessungen wurden Lichtleiter mit einem Öffnungswinkel von weniger als  $20^\circ$  eingesetzt, so daß bei senkrechter Beobachtung die mittlere Laufstrecke bei  $10,3 \pm 0,2$  cm lag.

Messungen der Winkelverteilung an der Austrittskante sind im Rahmen der Untersuchungen der Totalreflexion durchgeführt worden (s. Kap.2.3, Matrixuntersuchung).

Die Meßgenauigkeit bei Laufstreckenmessungen wird vor allem durch die Qualität der Proben bestimmt. Besonders kritisch ist dabei die Bearbeitung der beiden Endkanten. Leichte Abrundungen der Kanten können zu Verzerrungen und somit zu einer Änderung der Winkelverteilung führen. Zur Vermeidung von indirekt geführtem Licht sind die Längskanten schwarz gestrichen. Insgesamt ergab sich bei gut präparierten Proben eine Reproduzierbarkeit auf  $\pm 5\%$ .

## 2.6 Langzeitstabilität

### Allgemeines

Die Langzeitstabilität bildet eine der zentralen Voraussetzungen für eine spätere Realisierung des Fluoreszenzkollektorprinzips. Gute Langzeitstabilität bedeutet in diesem Fall eine geringe Abnahme des optischen Wirkungsgrades eines Kollektors (s. Kap. 4 "Wirkungsgradmessungen"). Die Abnahme des Wirkungsgrades kann eine große Anzahl von Ursachen haben. Zur genaueren Analyse der Degradation ist es daher notwendig, die verschiedenen Mechanismen möglichst zu selektieren und ihre Auswirkungen getrennt zu messen.

In nachfolgender Aufstellung sind die wichtigsten Ursachen, die sich daraus ergebenden Effekte und ihr spezifischer Einfluß auf die Abnahme des optischen Wirkungsgrades zusammengefaßt.

Ursache	möglicher Effekt	Einfluß
Alterung der Matrix	Vergilbung  Streuung  Oberflächenzerstörung  Gewichtsabnahme (Änderung des Brechungsindex)	Verminderung der Transparenz  Verminderung der Transparenz  Verschlechterung der Lichtführung  inhomogene Lichtführung
Zerfall des Farbstoffes	Ausbleichen  Bildung neuer Farbstoffe  Farbstoff-Matrix-Reaktionen	Verminderung des absorbierten Lichts  Verminderung der Transparenz  Verminderung der Transparenz

Die Langzeitstabilität wurde unter zwei verschiedenen Versuchsbedingungen getestet. Zum einen in einem Holzkasten mit Glasabdeckung auf dem Dach unseres Institutes unter natürlichen Beleuchtungsverhältnissen: Die Proben waren nach Süden ausgerichtet und hatten eine Neigung von etwa 15° zu der Horizontalen. An den heißesten Tagen in Sommermonaten wurden Temperaturen von über 70°C unter der Glasabdeckung erreicht. In den ersten zwei Jahren wurde die einfallende Globalstrahlung nicht gemessen, so daß die Meßwerte über die Zeit aufgetragen werden. Kurve 1 in Abbildung 2.48 zeigt die relative Abnahme des optischen Wirkungsgrades eines K1-Kollektors über den Zeitraum von etwa 2 Jahren. Deutlich

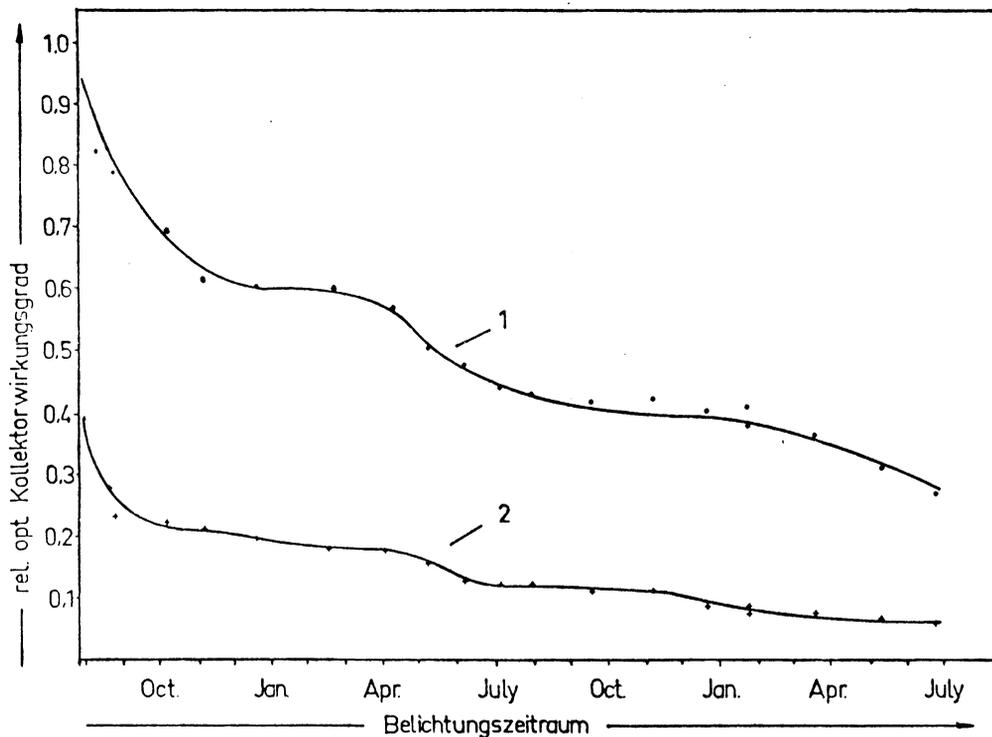


Abb. 2.48: Relative Abnahme des optischen Kollektorwirkungsgrades bei Lagerung unter Glas auf dem Flachdach (Dreiecke 40 cm Hypotenuse, 2,7 mm Dicke)  
1) Kollektor mit K1  
2) Kollektor mit Fluorolrot.

erkennbar ist der starke Abfall zu Beginn und der Einfluß der Jahreszeiten. Kurve 2 zeigt das Verhalten eines instabilen roten Farbstoffes. Seit Februar 1980 wird die Globalstrahlung integral pro Tag gemessen, so daß bei neueren Messungen auch die gesamte eingefallene Energie bekannt ist.

Zum zweiten wurden Stabilitätsmessungen unter der Einstrahlung von Kunstlicht (HMI-Lampe von OSRAM) durchgeführt. Die Bestrahlungsstärken lagen wahlweise zwischen 130 und 250 mW/cm<sup>2</sup>, die Temperatur der Proben schwankte zwischen 50° und 70°C.

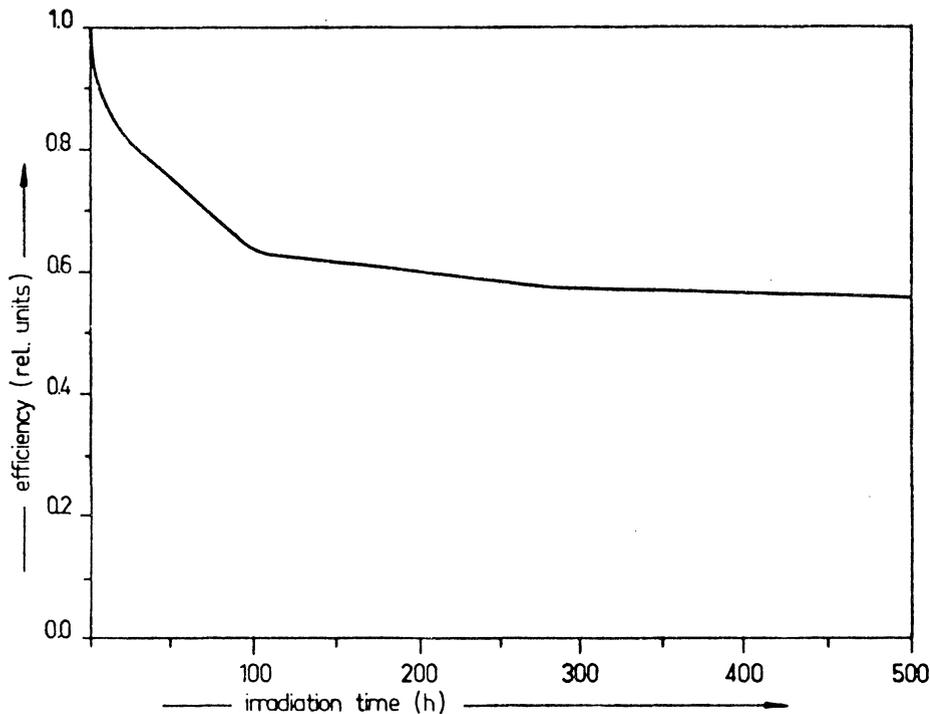


Abb. 2.49: Relative Abnahme des optischen Kollektorwirkungsgrades eines K1-Dreiecks (40 cm Hypotenuse, 2,7 mm Dicke) bei künstlicher Belichtung

Die Abbildung 2.49 zeigt wiederum die relative Abnahme des optischen Wirkungsgrades eines K1-Kollektors bei insgesamt 500-stündiger Bestrahlung. Charakteristisch ist hier der schnelle Abfall zu Beginn und der Übergang zu einem langsamen Abklingverhalten bei langer Bestrahlung. Die Gesamteinstrahlung ist etwa der der gemittelten Gesamteinstrahlung in 7 Monaten Freilufttest gleichzusetzen.

Eine vergleichende Auswertung beider Kurven zeigt, daß bei den Stabilitätsuntersuchungen das zeitliche Angebot der Strahlung von großem Einfluß auf das Abklingverhalten ist. Trotzdem wurde auch im weiteren Verlauf

des Vorhabens die beschleunigende Kunstlichtbestrahlung für sondierende Untersuchungen benutzt.

Neben dem optischen Wirkungsgrad wurde bei dem Bestrahlungstest auch die optische Dichte (2,7 mm Dicke) der Platten gemessen. Sie ergibt eine direkte Aussage über die Konzentration des Farbstoffes. Diese Messungen ergaben, daß das Ausbleichen des Farbstoffes und damit die Abnahme der absorbierten Lichtmenge nur in einigen Fällen der entscheidende Grund für die Degradation ist.

#### Zusatzabsorption

Auf der Suche nach den Ursachen der Degradation wurden Laufstreckenmessungen an belichteten und unbelichteten Proben durchgeführt. Abbildung 2.50 zeigt die Transmission für 10 cm Laufstrecke für 2 solche Proben. Deutlich erkennbar ist das Auftreten einer Zusatzabsorption bei Belichtung. Im vorliegenden Fall führt dies zu einer Abnahme der Fluoreszenz, deren Maximum gestrichelt eingezeichnet ist, von etwa 50%. Laufstreckenmessungen an Dreiecken zeigten, daß durch diese Zusatzabsorption in den meisten Fällen der größte Teil der Degradation erklärt werden kann.

Um festzustellen, ob dieser Effekt auf die Alterung des Plexiglases zurückzuführen ist, wurden Bestrahlungstests an transparenten Platten durchgeführt. Nach einjähriger Lagerung im Freiluftkasten konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der Transmission, Streuung

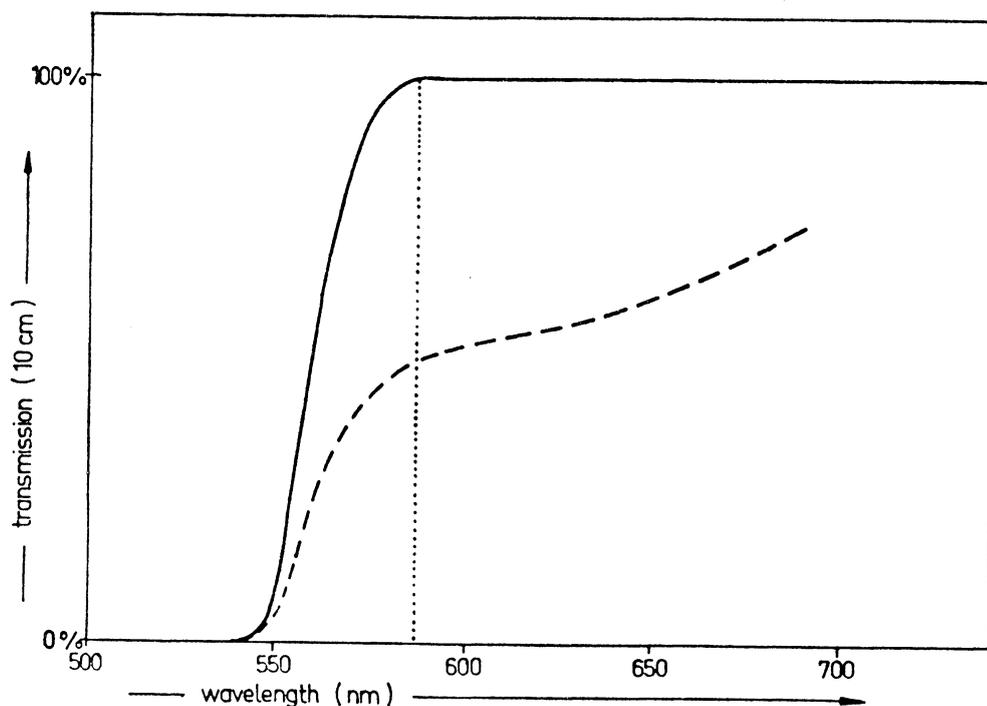


Abb. 2.50: Transmissionsmessungen (10 cm)

- unbelichtete Probe
- belichtete Probe
- ..... Maximum der Fluoreszenz (10 cm Laufstrecke)

und Oberflächengüte festgestellt werden. Daraus folgte, daß die Ursache der Zusatzabsorption ein Zerfallsprodukt des Farbstoffes bzw. ein Reaktionsprodukt zwischen Farbstoff und Plexiglas Komponenten sein mußte.

In Abbildung 2.51 ist die Abnahme der Transmission bei 10 cm Laufstrecke für verschiedene Farbstoffe in gleicher Matrix bei gleichstarker Belichtung aufgetragen. Die Farbstoffproben zeigen zum Teil deutlich unterschiedliche Zusatzabsorptionen. Dies gibt einen Hinweis auf einen Einfluß des Farbstoffes an der Gesamtreaktion.

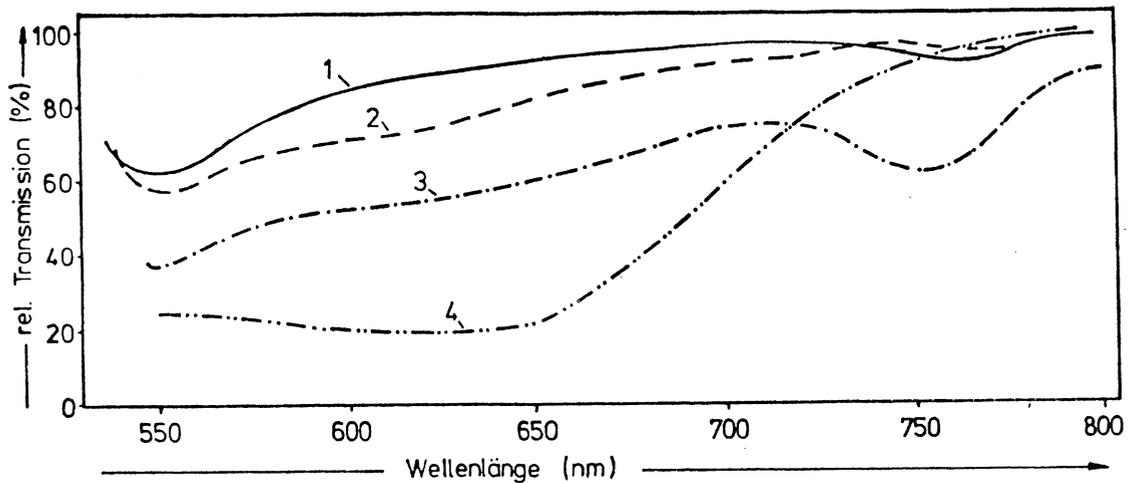


Abb. 2.51: Relative Abnahme der Transmission bei 10 cm Laufstrecke

Farbstoffe: 1) K1                      3) 3655 (B1)  
                  2) La1                     4) LGR 3689

Andererseits zeigen Untersuchungen an Proben des Farbstoffes 3655 in verschiedenen Matrixmaterialien, daß auch die Wechselwirkung Farbstoff-Matrix von großer Bedeutung sein kann (Abb. 2.52). Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Röhm durchgeführt. Deutlich erkennbar ist der große Einfluß auf das Gesamtverhalten. Erschwerend kommt bei der Untersuchung der Effekte hinzu, daß ein Teil der Zusatzabsorption reversibel ist, d.h. bei Lagerung im Dunkeln wieder abgebaut wird. Dies trifft vor allem für die bei diesem Farbstoff häufig auftretende langwellige Absorption bei etwa 750 nm zu. Die durchgezogenen Kurven zeigen die gleichen Proben nach mehrwöchiger Lagerung im Dunkeln.

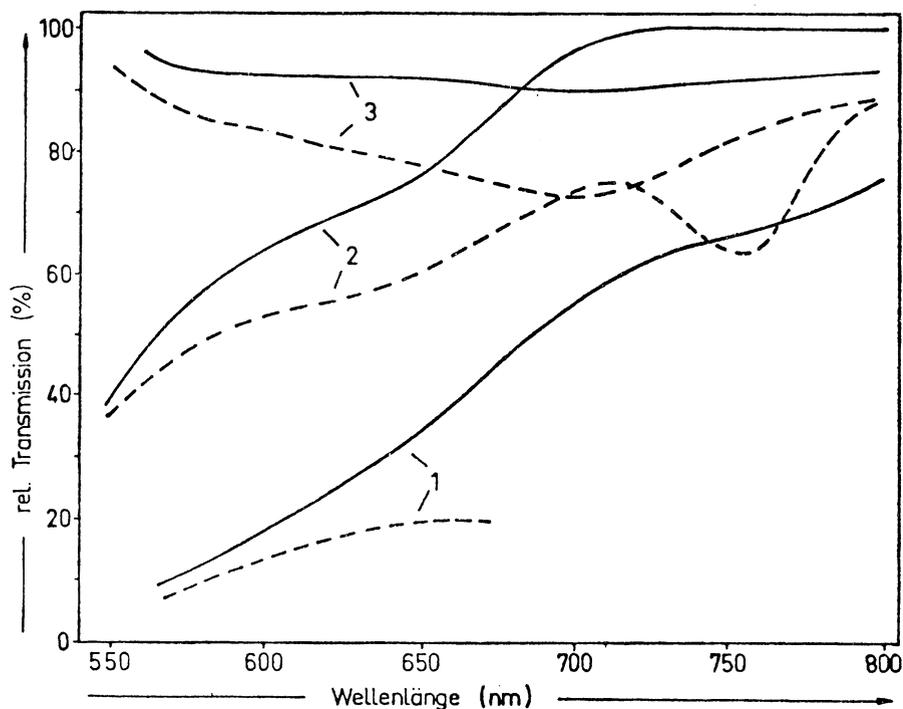


Abb. 2.52: Einfluß der Matrix auf die Zusatzabsorption von 3655-Proben

- 1) 7N-Material, spritzgegossen
- 2) 6N-Material, spritzgegossen
- 3) gegossene Proben von Röhm

--- frisch belichtete Proben  
— belichtet und anschließend im Dunkeln getempert (60°C)

Der Einfluß der Matrix hängt jedoch auch vom Farbstoff selbst ab, wie dies parallel an K1-Proben mit den gleichen Plexiglasmaterialien wie beim Farbstoff 3655 gezeigt wurde. Bei diesen Proben zeigte sich kein entscheidender Unterschied in der Zusatzabsorption in Abhängigkeit vom Plexiglasmaterial. Nur die Stabilität des Farbstoffes wird etwas beeinflusst (wie im nächsten Abschnitt beschrieben). Prinzipiell läßt sich zu den Ergebnissen folgendes sagen: Bei etwa 90% der Farbstoffe

ist das Auftreten der Zusatzabsorption der entscheidende Degradationsmechanismus. Die übrigen Farbstoffe zerfallen schnell, bzw. werden schon beim Spritzen teilweise zerstört. Die spektrale Verteilung der Zusatzabsorption variiert und zeigt für bestimmte Farbstoffklassen einen charakteristischen Verlauf. Vielleicht bietet diese Wellenlängenabhängigkeit einen Ansatzpunkt bei der Aufklärung der ablaufenden Prozesse.

#### Lichtstabilität der Farbstoffe

Die Messung der Stabilität eines Farbstoffes in transparenter Matrix läßt sich als integrale Größe gut durch die Bestimmung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit durchführen. Überlegt man sich die dabei ablaufenden Prozesse detaillierter, so zeigt sich, daß der Zerfall des Farbstoffes in homogen eingefärbten Proben keineswegs homogen ist und außerdem noch von äußeren Parametern wie z.B. der Plattengröße abhängt.

Die Inhomogenität entsteht dadurch, daß bei Proben mit einer optischen Dichte von beispielsweise 1,5 - 2 im Maximum der Absorption der größte Teil des Lichtes bereits im Bereich der ersten Oberfläche absorbiert wird. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurden einige Berechnungen und Messungen durchgeführt. Dazu wurde die Probe in fünf Schichten unterteilt und zunächst die pro Intervall absorbierte Lichtmenge berechnet. Bei einer belichteten Probe wurden nun vier Stufen eingefräst und die optische

Dichte pro Intervall bestimmt. Aus diesen Daten konnte die nach der Belichtung pro Teilstück absorbierte Lichtmenge bestimmt werden.

In Abbildung 2.53 sind die Ergebnisse für zwei K1-Proben wiedergegeben. Abbildung 2.54 zeigt die Verteilung des Farbstoffes vor und nach der Belichtung. Die durchgezogene Kurven geben die berechneten Daten, die gestrichelten Kurven die Meßwerte. Die Abweichung ergibt sich vor allem durch den Einfluß des Sauerstoffs auf die Farbstoffstabilität im Bereich der Oberflächen. Ein weiterer Effekt, der berücksichtigt werden muß, ist der Einfluß des reabsorbierten Lichtes, der ebenfalls zum Zerfall von Farbstoff führt. Bei großen Proben kann dies durchaus zu einer doppelt so großen Strahlungsbelastung für den Farbstoff führen, wie sie zunächst primär durch die äußere Bestrahlung auftritt. Diese zusätzliche Belastung sollte homogen über die Plattendicke verteilt sein und somit zu gleichmäßiger Farbstoffabnahme führen.

#### Einfluß der Matrix auf die Stabilität von K1

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildete eine große Anzahl von K1-Plexiglasproben. Parameter bildeten sowohl das Matrixmaterial an sich, wie auch das Herstellungsverfahren und die Dicke der Schichten.

Abbildung 2.55 zeigt die Abnahme der optischen Dichte einiger Proben bei Bestrahlung. Man erkennt, daß die Stabilität von K1 um eine Größenordnung schwanken kann.

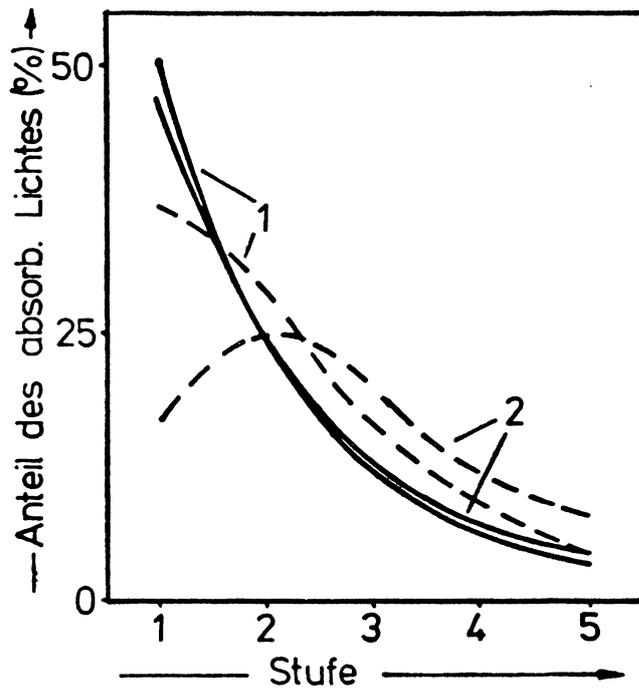


Abb. 2.53: Anteil des absorbierten Lichtes pro Schichtdickenintervall für 2 unterschiedliche K1-Proben:  
— vor der Belichtung  
---- nach der Belichtung

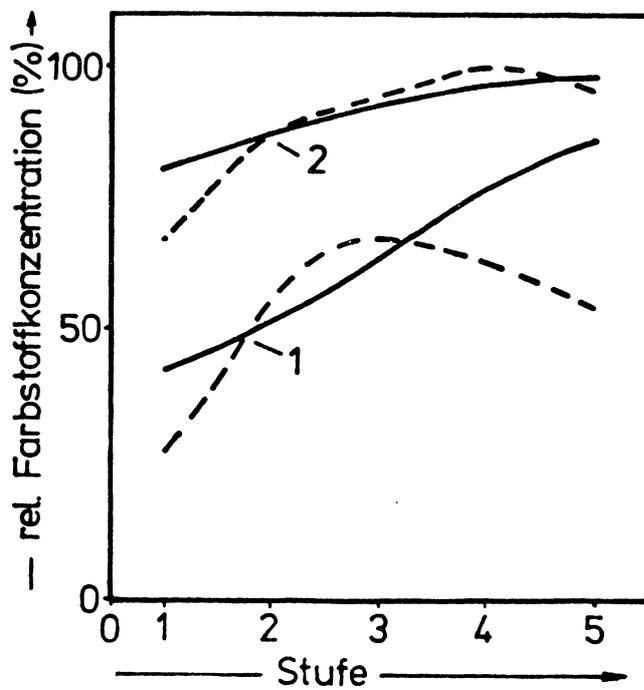


Abb. 2.54: Farbstoffkonzentration pro Schichtdickenintervall für 2 unterschiedliche K1-Proben nach Belichtung  
---- gemessene Werte  
— berechnete Werte (kein Einfluß der Oberfläche)

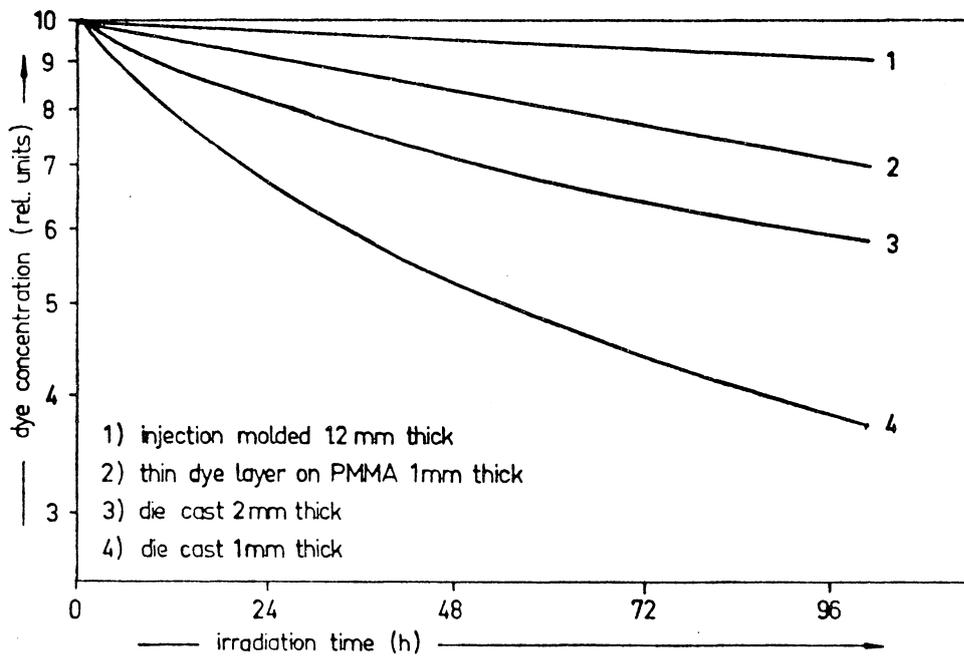


Abb. 2.55: Abnahme der Farbstoffkonzentration von K1 in unterschiedlichen Proben bei künstlicher Belichtung

Detaillierte Untersuchungen der Ergebnisse ergaben, daß die Stabilität von K1 stark durch den Einfluß von Sauerstoff beeinflusst wird. Zugabe von Sauerstoffquenchern zur Matrix bzw. die Lagerung der Proben in Stickstoffatmosphäre führen zu einer deutlichen Erhöhung der Stabilität.

#### Vergleichende Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen

Absolute Angaben über die Stabilität eines Farbstoffes bzw. eines Kollektors lassen sich nur sehr schwer machen, da die Untersuchungen und Überlegungen gezeigt haben, daß die Stabilität eine Meßgröße ist, die von einer Vielzahl von Parametern, wie Farbstoffkonzentration, Matrixmaterial, Kollektorgeometrie und Bestrahlung abhängt. Um trotzdem gewisse Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, wurden Belichtungstests

an Proben gleicher Geometrie (50 x 100 mm<sup>2</sup>) durchgeführt. Die optische Dichte der Proben (OD = Absorptionskoeffizient • Dicke) wurde so gewählt, daß im Maximum der Absorption 90 - 95% des Lichtes absorbiert wurde. Die Ergebnisse zeigten, daß die optische Dichte bei längerer Belichtung in erster Näherung exponentiell abnahm. Nur zu Beginn trat häufig ein kurzzeitiges schnelleres Abklingen auf. Damit war es möglich, eine Abklingkonstante  $\lambda$  anzugeben, die festlegt, wie schnell ein Farbstoff zerfällt. In Tabelle 9 sind einige Ergebnisse zusammengefaßt. Die Dimension von  $\lambda$  ist 1/Sonnenstunden. Somit bedeutet z.B. die Größe  $\lambda = 0,001 \text{ h}^{-1}$ , daß die Farbstoffkonzentration nach 1000 Stunden Bestrahlung mit der Stärke einer Sonne ( $\sim 1 \text{ kW/m}^2$ ) auf 10% ihres anfänglichen Wertes abgenommen hat. Als groben Richtwert für die Praxis kann man annehmen, daß die mittlere Bestrahlungsstärke in unseren Breiten 1/10 Sonne ist.

Farbstoff	Abklingkonstante ( $\text{h}^{-1}$ )
K 1	0,00015
K 4	0,00072
K27	0,00016
A15	0,00006
La1	0,00009
3655	0,00053
Rhodamin 6G	0,0002
Nilblauperchlorat	0,001

Tab. 9: Abklingkonstanten verschiedener Farbstoffe in gespritzten 7N-Plexiglasproben

Diese Daten beziehen sich alle auf gespritzte Proben aus 7N-Granulat der Firma Röhm. Deutlich erkennbar ist die schlechte Stabilität des infraroten Farbstoffes Nilblau-perchlorat. Cyaninfarbstoffe sind noch weit instabiler. Es muß hier nochmals betont werden, daß die angegebenen Daten nur für diese Proben gelten. Die bereits erwähnten Versuche mit K1 zeigen, daß jeder Farbstoff durch die Wahl einer geeigneten Matrix hinsichtlich seiner Stabilität optimiert werden kann. Derzeit laufende Versuche am System 3655-PMMA-Matrix, die in Zusammenarbeit mit Röhm durchgeführt werden, zeigen, daß für diesen Farbstoff durch die Wahl einer anderen Matrix deutliche Stabilitätserhöhungen im Vergleich zu dem in Tabelle 9 angegebenen Wert möglich sind. Die Ursache der Verbesserung wird noch nicht verstanden.

Abbildung 2.56 zeigt noch einmal einen Vergleich verschiedener Farbstoffproben in gleicher Matrix bei künstlicher Bestrahlung. Die Kurven a zeigen die Abnahme der optischen Dichte, die Kurven b den Verlauf der Fluoreszenzintensität bei 10 cm Laufstrecke. Die Ergebnisse zeigen wiederum eindeutig, daß in allen Fällen das Auftreten der Zusatzabsorption und nicht das Ausbleichen des Farbstoffes für die Abnahme der Fluoreszenz maßgeblich sind. Die Abnahme der Fluoreszenz, die durch das Ausbleichen der Farbstoffe bedingt ist, liegt im Bereich unter 3%. Die vorläufigen Ergebnisse am System 3655-PMMA-Matrix zeigen, daß mit der

Stabilisierung des Farbstoffes sich auch die Zusatz-  
absorption verändert und stark vermindert.

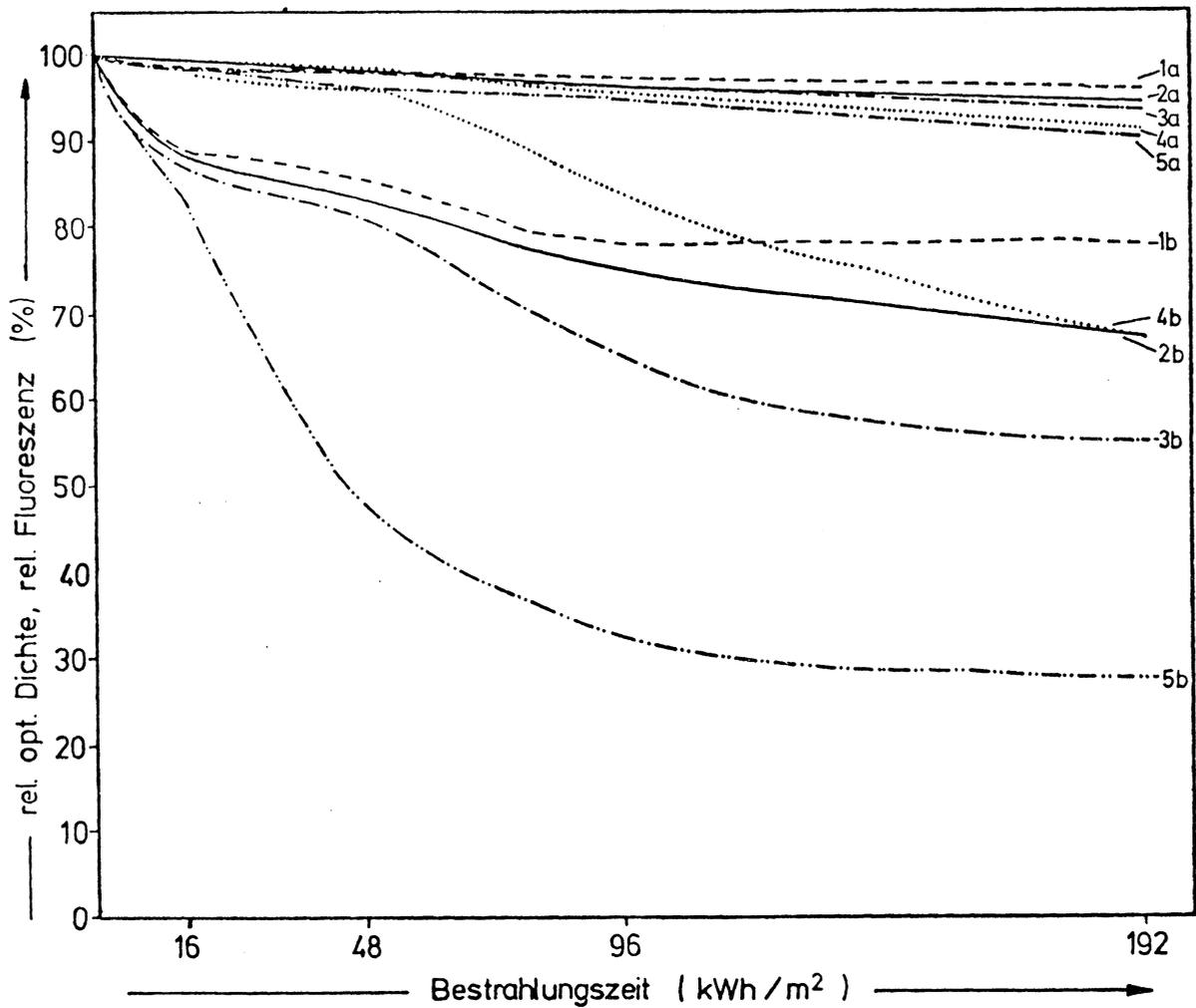


Abb. 2.56: a) Abnahme der optischen Dichte  
b) Abnahme der Fluoreszenz (10 cm Laufstrecke)

- Farbstoffe: 1) A 15  
2) La 1  
3) 3655 (B1)  
4) K 1  
5) LGR 3689

## 2.7 Wirkungsgradmessung am Xe-Indoor-Teststand

### Einleitung und Aufgabenstellung

Die wichtigsten Kenngrößen des Fluoreszenzkollektors sind Wirkungsgrad und Konzentrationsfaktor, sie sind letztlich ausschlaggebend, wenn es um die Frage der wirtschaftlichen Verwertbarkeit dieses Systems geht. Der Konzentrationsfaktor kann aus dem Wirkungsgrad und geometrischen Daten bestimmt werden, das Problem reduziert sich also auf eine Wirkungsgradbestimmung. Dazu muß unter anwendungsnahen Bedingungen die vom System aufgenommene und abgegebene Leistung  $P_{in}$  bzw.  $P_{out}$  bestimmt werden.

Die Messung dieser Größen in situ auf einem Freiluftmeßstand (s. Kap. 2.8 "Outdoor-Messungen") liefert realistische Ergebnisse für gegebene meteorologische Bedingungen, eine Langzeitregistrierung dieser Werte (s. Kap. 2.8.2 "Dauermeßstand") erlaubt schließlich Prognosen für die im Jahresdurchschnitt vom System produzierte Energie.

Für Vergleiche zwischen verschiedenen Kollektoren, Langzeitmeßreihen zur Stabilitätsbestimmung, Optimierungsuntersuchungen an Systemkomponenten (Reflektoren, Halterungen, Matrixmaterialien, Solarzellen) und andere relative Messungen sind Freiluftmessungen wegen ihrer starken Abhängigkeit von der jeweiligen Wetterlage ungeeignet, man braucht vielmehr eine reproduzierbare, wetterunabhängige Bestrahlungsapparatur, die den natürlichen Bedingungen möglichst gut entspricht (Sonnensimulator).

Ein guter Sonnensimulator hat folgende Eigenschaften:

- Nachbildung des Sonnenspektrums (AM1 bis AM2) im Bereich 300 nm bis 2,5  $\mu\text{m}$
- homogene Bestrahlung ( $\pm 10\%$ ) der Empfangsfläche mit ca.  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ , ggf. variabel von 5 -  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ .
- geringe Strahldivergenz ( $< 1^\circ$ ) des einfallenden Lichts
- evtl. Klimatisierung der Testkammer.

Für kleine Bestrahlungsflächen bis ca.  $200 \text{ cm}^2$  (Solarzellen) sind diese Bedingungen relativ einfach zu erfüllen, derartige Simulatoren werden bereits von einigen Firmen angeboten. Als Lichtquelle wird meist eine Xenonhöchstdrucklampe mit einer typischen Gleichstromleistung von 1000 W verwendet.

Für große Bestrahlungsflächen (einige  $\text{m}^2$ , thermische Flachkollektoren) gibt es einige sehr aufwendige Anlagen mit mehreren Xe-Lampen und Gleichstromleistungen von ca. 100 kW [22, 23, 24].

Eine Bestrahlungsapparatur für unseren Fluoreszenzkollektor (Standardgröße  $400 \text{ cm}^2$ ) erfordert wegen der Dreiecksgeometrie eine Bestrahlungsfläche von ca.  $0,3 \text{ m}^2$ . Somit konnte keine der genannten kleinen Lösungen übernommen, sondern es mußte eine auf unsere speziellen Bedürfnisse zugeschnittene Anlage neu konzipiert und aufgebaut werden.

Dabei waren folgende Randbedingungen zu beachten:

- Die Anlage sollte innerhalb von 6 Monaten in der ersten Version betriebsbereit sein.
- Sie sollte unter DM 20.000,- kosten.

- Sie mußte auf 4 m<sup>2</sup> Grundfläche in einem Gemeinschaftslabor untergebracht werden und durfte die anderen Arbeiten im gleichen Raum nicht behindern.

Die Forderungen an die Apparatur waren:

- a) Bestrahlungsstärke mindestens 30 mWcm<sup>-2</sup>,
- b) Homogenität besser als ± 20% (wegen der integrierenden Wirkung des Fluoreszenzkollektors ist die Gleichmäßigkeit der Bestrahlungsintensität nicht sehr kritisch),
- c) Genauigkeit der Wirkungsgradbestimmung im sichtbaren Bereich 5....10%,
- d) Reproduzierbarkeit 5%,
- e) ausreichende Funktionssicherheit für Routinemessungen.

Mit der im folgenden beschriebenen Apparatur konnten bis auf Punkt c) alle Forderungen erfüllt werden, teilweise wurde die Vorgabe übertroffen.

### Bestrahlungsapparatur

Kernstück der Anlage (s. Abb.2.57) ist eine 1,6 kW Xenonlampe (OSRAM XBO) in einem Kinoprojektor-Kompaktgehäuse der Firma KTV, Kiel. Abbildung 2.58 zeigt das gemessene Spektrum dieser Lampe. Der Lampenspiegel ist als Kaltlichtspiegel ausgeführt, was zu einer Reduzierung der Infrarotintensität (s. Minimum bei  $\lambda = 860$  nm) führt.

Die horizontale Anordnung des Kolbens in einem elliptischen Spiegel führt zu einer Lichtausbeute, die deutlich über der von konventionellen Vertikalbrennern liegt.

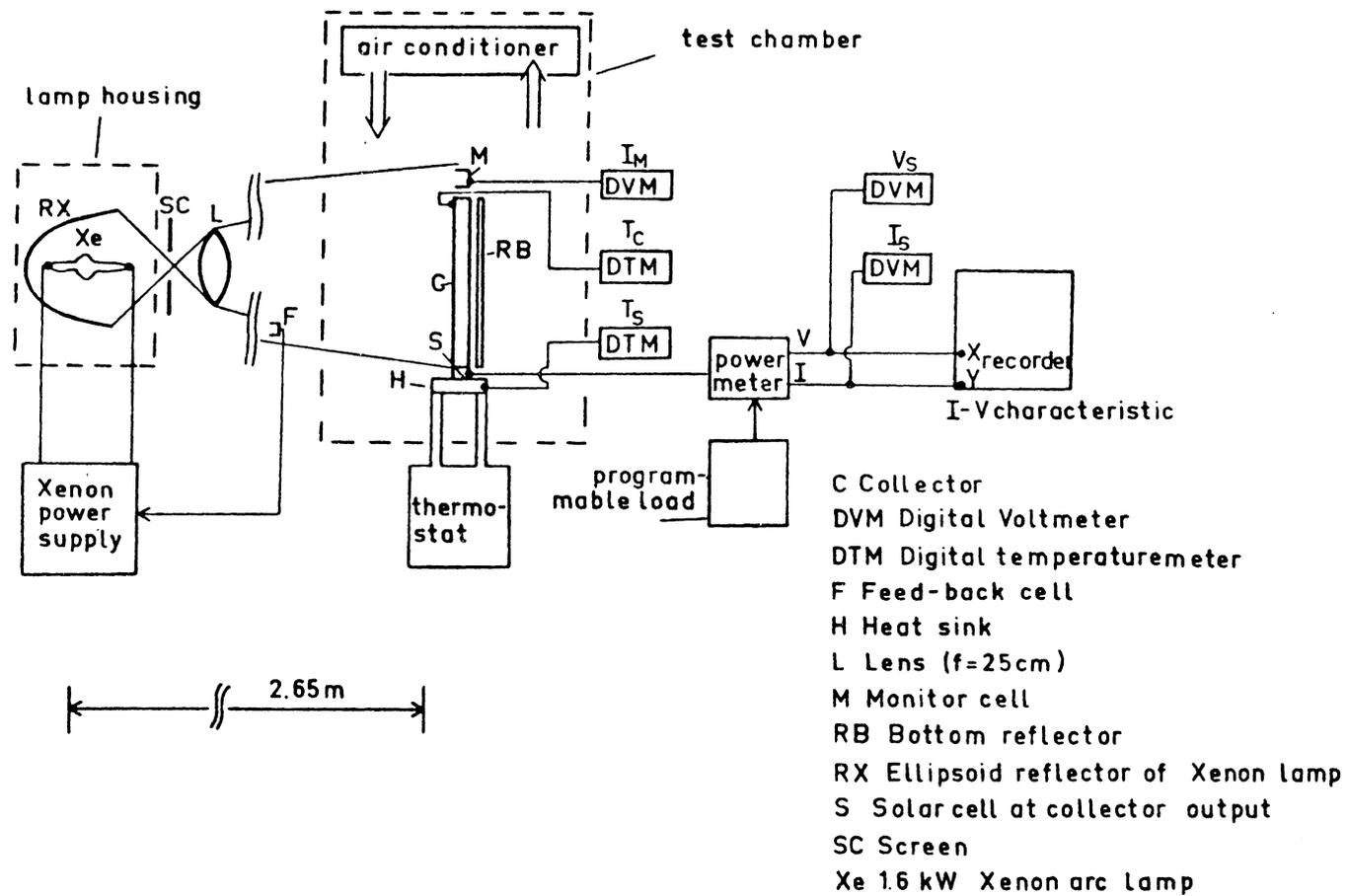


Abb. 2.57: Schematische Übersicht über die Xe-Bestrahlungsapparatur

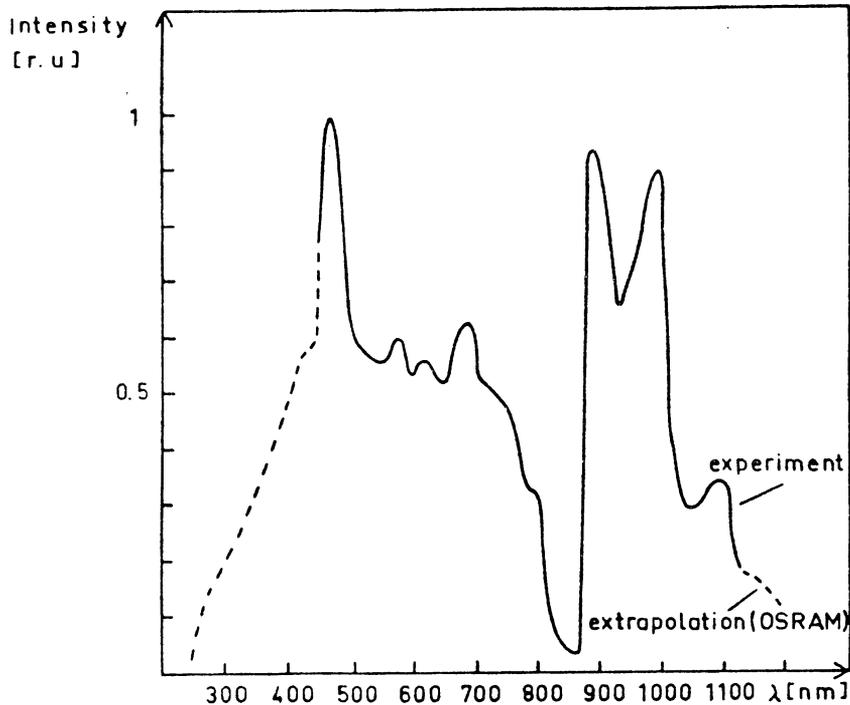


Abb. 2.58: Spektrum des einfallenden Lichts in der Kollektorebene  
(Auflösung 20 nm für  $\lambda < 800$  nm  
(Auflösung 40 nm für  $\lambda > 800$  nm)

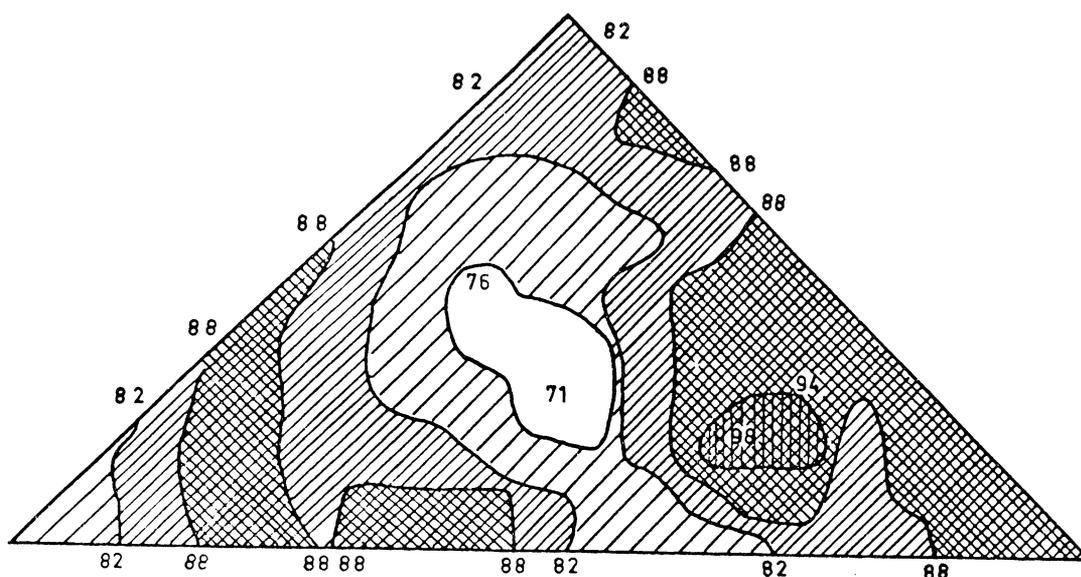
Mit einem hochstabilisierten Netzgerät (4,5 kW, Fa. Jovy), das über eine Photozelle und Rückkoppelelektronik den Lampenstrom so einstellt, daß die Lichtintensität gleich bleibt, werden Kurzzeitschwankungen auf  $\pm 2\%$  gehalten, eine Langzeitdrift praktisch ausgeschlossen.

Wegen der relativ großen Ausdehnung des Lichtbogens ist die Abbildung nicht ideal, die räumliche Intensitätsverteilung des austretenden Lichts also stark inhomogen. Durch gezielte Defokussierung und Justierung der Lampe allein kann die gewünschte Homogenität nicht hergestellt werden. In der ersten Version wurde deshalb eine sandgestrahlte Quarzglasscheibe als Streuer (diffusor, optical scrambler) eingesetzt. Die Intensitätsschwankungen auf der Empfangsfläche konnten damit auf  $\pm 10\%$  gedrückt werden, allerdings zu folgendem Preis:

- die Bestrahlungsintensität ging auf ca.  $35 \text{ mWcm}^{-2}$  zurück,
- die Winkelverteilung des einfallenden Lichts war eine Mischung aus direkter und diffuser Strahlung.

In der vorliegenden Version wurde deshalb auf eine Streuscheibe verzichtet. Die Homogenität (s. Abb. 2.59) von ca. 15% wurde durch gezielte Abschwächung der Bereiche hoher Intensität erreicht: an der Blende (SC in Abb. 2.57) wurden  $150 \mu\text{m}$  dicke, verschieden große Glasplättchenpakete angebracht. Die Anzahl der Plättchen pro Paket wurde so bestimmt, daß durch die Reflexionsverluste (ca. 8% pro Plättchen) die Intensitätsmessungen auf den gewünschten Mittelwert gedrückt wurden. Anfängliche Bedenken, daß durch Lageveränderungen des Bogens im Kolben die relative Intensitätsverteilung schwanken könnte und deswegen die Anordnung der Plättchen korrigiert werden müßte, konnten durch Kontrollmessungen zerstreut werden. Nach 7-monatigem Betrieb mußte noch keine Korrektur vorgenommen werden. Durch dieses neue Verfahren konnte die Bestrahlungsstärke auf  $85 \text{ mWcm}^{-2}$  gesteigert werden.

Eine Linse (L in Abb. 2.57) bündelt das von der Blende ausgehende Licht, das nach 265 cm Laufstrecke mit einer Divergenz von  $+7,2^\circ$  auf die Meßebeine fällt. Der gesamte Strahlengang und die Meßkammer sind geschlossen, um Fremdlicht zu vermeiden, Klimatisierung zu ermöglichen und die Mitarbeiter nicht zu gefährden (Blendung, im Brennpunkt Verbrennungsgefahr).



- 70 - (76)  $\text{m W cm}^{-2}$
- || 76 - (82)  $\text{m W cm}^{-2}$
- ||| 82 - (88)  $\text{m W cm}^{-2}$
- # 88 - (94)  $\text{m W cm}^{-2}$
- ## 94 - 98  $\text{m W cm}^{-2}$

Abb. 2.59: Intensitätsverteilung des Bestrahlungslichts in der Kollektorebene

Im thermostatisch gekühlten Meßraum ( $T_u = 21^\circ\text{C}$ ) befindet sich eine Dreh- und Kippmimik, in der die Kollektorhalterung mit den integrierten Kanten- und Bodenreflektoren  $R_E$  und  $R_B$  (s. Kap.3.5 "Reflektoren") eingespannt ist. Die einfallende Lichtleistung  $P_{in}$  wird von einer geeichten Monitorzelle M ständig gemessen, die vom Kollektor abgegebene Leistung wird über eine an der Hypotenusenmitte angebrachte, thermostatisch gekühlte Solarzelle S bestimmt (s. Abb.2.60).

Über ein von der IAF-Werkstatt angefertigtes Leistungmeßsystem werden Kurzschlußstrom und Leerlaufspannung gemessen, die I-U-Kennlinie mit einem X-Y-Schreiber gezeichnet und elektronisch der Punkt maximaler Leistung ermittelt (peak power tracking).

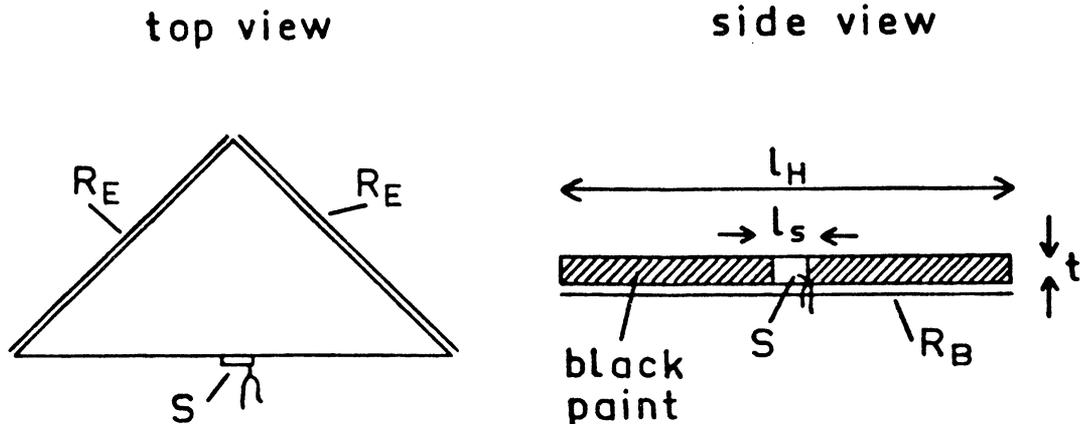


Abb. 2.60: Kollektoranordnung mit Reflektoren  $R_E$ ,  $R_B$  und Meßzelle  $S$ ;  
( $l_H = 0,4$  m,  $l_S = 0,42$  cm,  $t = 0,1-0,35$  cm)

### Allgemeines zur Wirkungsgradmessung

Der Wirkungsgrad  $\eta$  eines Fluoreszenzkollektors ist definiert als

$$\eta = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}}$$

$P_{\text{out}}$  [W]: Leistung des am Kollektorausgang austretenden Lichts (optischer Wirkungsgrad) bzw. elektrische Leistung (elektrischer Wirkungsgrad)

$P_{\text{in}}$  [W]: Leistung des gesamten einfallenden Lichts (keine Korrektur der Reflexionsverluste, keine Korrektur der begrenzten Farbstoffabsorption)

Als Detektor für die optische Ausgangsleistung  $P_{\text{opt,out}}$  wird eine Solarzelle verwendet, die fest an die Kollektorkante geklebt wird. Diese Zelle dient auch der Bestimmung des elektrischen Wirkungsgrades, so daß mit einem Meßaufbau beide Größen erfaßt werden können. Folgende Überlegungen führten zu dieser Wahl:

- abbildende Verfahren scheiden wegen der ungünstigen Winkelverteilung des Austrittslichts ( $180^\circ$  Öffnung) aus,
- thermische Methoden waren wegen des großen Meßaufwandes für die erste Version der Apparatur ungeeignet,
- die irreversible Belegung der gesamten Hypothenuse bedeutet hohen finanziellen Aufwand und ist äußerst arbeitsintensiv.

Zur Zeit wird an einem Verfahren zur reproduzierbaren reversiblen Kopplung der Solarzellen gearbeitet, daß eine schnelle Belegung der gesamten Austrittskante erlauben soll. Auch für eine praktische Anwendung des Systems muß diese Frage gelöst werden.

Im Moment verwenden wir folgende Methode: eine geeichte Solarzelle wird mit optischem Zement in die Hypothenusenmitte des Kollektors geklebt und die damit bestimmte Lichtleistung für eine Einzelzelle auf die gesamte Kante extrapoliert. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

- Läßt man den Rest der Hypothenuse blank, so bedeutet dies gegenüber dem (realistischen) Fall der Vollbelegung eine erhöhte Reflexion (z.T. sogar: Totalreflexion) des Austrittslichts zurück in den Kollektor. Ein Teil des reflektierten Lichts kommt nach Reabsorption und eventuellen weiteren Reflexionen zur Meßzelle S und erhöht somit die gemessene Lichtleistung systematisch. Dieser Effekt ist nicht nur vom Farbstoff (Überlapp) sondern auch von den optischen Eigenschaften der Matrix (Ober-

fläche) abhängig. Ein entsprechender Korrekturfaktor RF wird durch den Vergleich blanker Kollektor - voll belegter Kollektor ermittelt und beträgt für einen guten K1-Kollektor ca. 0,89.

- Schwärzt man den Rest der Kante, so führt das - verglichen mit der Vollbelegung - zu einer zu kleinen gemessenen Lichtleistung, da Solarzellen mit 5 - 30% höhere Reflexionskoeffizienten haben, als schwarze Farbe (hier ca. 4%). In diesem Fall beträgt der Korrekturfaktor RF für den oben erwähnten K1-Kollektor 1,35.
- Die Dreiecksgeometrie des Kollektors führt zu einer leichten Variation der Intensitätsverteilung des aus der Hypothenuse austretenden Lichts. Die Form der Verteilung ist wiederum von dem Zustand der Hypothenuse abhängig (blank, vollbelegt oder schwarz). Durch Belegung eines Kollektors mit mehreren einzeln anzapfbaren Zellen kann diese Verteilung bestimmt und ein Korrekturfaktor (IF) errechnet werden (typisch 0,9).

Die Genauigkeit der Wirkungsgradmessung beträgt ca. +14/-10%, ist also etwas schlechter als erwartet. Die Ursachen liegen in den oben erwähnten Schwierigkeiten bei der optischen Ankopplung, die zu den angesprochenen Korrekturen zwingen. Durch ein verbessertes Koppelverfahren könnte der Meßfehler auf 10% gesenkt werden. Die Reproduzierbarkeit beträgt +5%.

### Optischer und elektrischer Wirkungsgrad, Konzentrationsfaktor

Der optische Wirkungsgrad wird über folgende Formel bestimmt:

$$\eta_{\text{opt}} = \frac{P_{\text{opt,out}}}{P_{\text{in}}} = \frac{I_{\text{sc}}^{\text{S}}}{I_{\text{sc}}^{\text{M}}} \cdot \frac{g_{\text{M}}}{R_{\text{S}}(\lambda_{\text{out}})} \cdot \frac{4 \cdot R_{\text{F}} \cdot I_{\text{F}}}{l_{\text{H}} \cdot l_{\text{S}}}$$

$P_{\text{opt,out}}$  [W]: Lichtleistung am Kollektorausgang

$I_{\text{sc}}^{\text{S}}$  [mA]: Kurzschlußstrom der Meßzelle S

$I_{\text{sc}}^{\text{M}}$  [mA]: Kurzschlußstrom der Monitorzelle M

$g_{\text{M}}$  [ $\text{AW}^{-1}\text{cm}^2$ ]: spezifische Eichkonstante von M in Xenonlicht

$R_{\text{S}}(\lambda_{\text{out}})$  [ $\text{AW}^{-1}$ ]: absolute Eichkonstante von S an der Schwerpunktwellenlänge  $\lambda_{\text{out}}$  des Fluoreszenzspektrums,

$R_{\text{F}}$ ,  $I_{\text{F}}$ : Korrekturfaktoren (s. Text)

$l_{\text{H}}$ ,  $l_{\text{S}}$ : geometrische Daten (s. Abb.2.60)

Der optische Wirkungsgrad eines Kollektors ist ein Maß für die Güte der Lichtsammlung; er hängt ab von:

- Farbstoffeigenschaften (Absorption, Quantenwirkungsgrad, Überlapp zwischen Absorption und Emission)
- Matriceigenschaften (Brechungsindex, Transmission, Oberflächenqualität)
- Reflektoreigenschaften (direkt, diffus, Reflexionskoeffizient)
- der spektralen Verteilung des einfallenden Lichts.

Er hängt nicht ab von der Intensität des einfallenden Lichts.

Zur Bestimmung des elektrischen Wirkungsgrades wird statt des Kurzschlußstroms von Zelle S ihre maximale elektrische Leistung ermittelt und dann die folgende Formel benutzt:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el,out}}{P_{in}} = \frac{I_{Pmax}^S U_{Pmax}^S}{I_{sc}^M} \frac{\mathcal{G}_M \cdot 4 \cdot R_F \cdot I_F}{l_H \cdot l_S}$$

$P_{el,out}$  [W]: elektrische Ausgangsleistung

$I_{Pmax}$  [mA]: Strom am Punkt maximaler Leistung

$U_{Pmax}$  [V]: Spannung am Punkt maximaler Leistung.

Der elektrische Wirkungsgrad beschreibt die Leistungsausbeute des Gesamtsystems Kollektor - Solarzelle. Wegen der (logarithmischen) Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Bestrahlungsstärke, des endlichen (negativen) Temperaturkoeffizienten der Spannung und wegen des endlichen Serienwiderstandes der Solarzellen ist der elektrische Wirkungsgrad zusätzlich zu den genannten Parametern abhängig von:

- der Intensität des einfallenden Lichts,
- der Temperatur der Solarzelle (aus diesem Grund wird die Solarzelle bei den Wirkungsgradmessungen immer auf gleicher Temperatur gehalten).

Der optische Konzentrationsfaktor ist definiert als

$$c_{\text{opt}} = \frac{S_{\text{out}}}{S_{\text{in}}} = \eta_{\text{opt}} \frac{F_{\Delta}}{F_{\text{Kante}}}$$

$S_{\text{out}}$  [mWcm<sup>-2</sup>]: Leistungsdichte des Lichts am Kollektorausgang

$S_{\text{in}}$  [mWcm<sup>-2</sup>]: Leistungsdichte des einfallenden Lichts

$F_{\Delta}$  [cm<sup>2</sup>]: Deckfläche des Kollektors

$F_{\text{Kante}}$  [cm<sup>2</sup>]: Fläche der Auskoppelkante.

Der Fluoreszenzkollektor erhöht nicht nur die Leistungsdichte, sondern ändert - im Gegensatz zu den klassischen Konzentratoren Linse und Spiegel - auch die spektrale Zusammensetzung (Ausgangsspektrum nur ca. 100 nm breit und zu langen Wellenlängen verschoben). Um dies zu berücksichtigen, führt man einen effektiven Konzentrationsfaktor ein. Eine einfache Definition ist:

$$c_{\text{eff}} = c_{\text{opt}} \frac{R_s(\lambda_{\text{out}})}{R_{\text{in}}}$$

$R_{\text{in}}$  [AW<sup>-1</sup>]: Eichkonstante von S im einfallenden Licht.

Bei geeigneter Anpassung der Solarzellen-Empfindlichkeit an das Kollektorausgangsspektrum liegt  $c_{\text{eff}}$  deutlich über  $c_{\text{opt}}$ . Eine anschauliche Bedeutung von  $c_{\text{eff}}$  ist: er gibt das Verhältnis der Kurzschlußströme der Zelle S mit und ohne Kollektor wieder. Das ist aber genau die Definition des Konzentrationsfaktors bei klassischen Systemen, deshalb ist  $c_{\text{eff}}$  die angemessene Vergleichsgröße.

## 2.8 Outdoormessungen auf dem Flachdach

### Allgemeine Bemerkungen zu Outdoor-Messungen

Auf die Bedeutung der Wirkungsgradmessung wurde bereits in 2.7 hingewiesen; allgemeine Bemerkungen zur Meßmethode wurden ebenfalls in Kapitel 2.7 gegeben. Hier soll kurz auf die Unterschiede zur Indoor-Messung eingegangen werden. Überspitzt ausgedrückt:

- Eine Freilandmessung liefert immer einen realistischen Wirkungsgrad (nämlich für die spezielle Wettersituation)
- Zwei Messungen an demselben System liefern jedoch immer zwei verschiedene Ergebnisse (zu den Wetterdaten wie Bewölkung, Niederschlag, Luftverschmutzung, Wassergehalt, Temperatur, Windgeschwindigkeit und -richtung kommen Jahreszeit und Tageszeit als nicht beliebig vom Experimentator wählbare Parameter.

Trotz dieser Einschränkungen sind Outdoor-Messungen der wichtigste Prüfstein für ein Solarsystem; zwei Ziele stehen dabei im Vordergrund:

- a) Der Vergleich mit anderen Systemen unter natürlichen Bedingungen. Als wichtigster Parameter wird dabei das Spektrum des direkten Sonnenlichts angegeben. Es hat sich eingebürgert unter AM1 bis AM2 Bedingungen zu messen.
- b) Die Ermittlung eines typischen Wirkungsgrades. Dazu muß über eine möglichst lange Periode (Monate, Jahre) ständig der Wirkungsgrad gemessen und dann entsprechend gemittelt werden (s. Kap. 2.8.2 "Dauermeßstand").

Speziell für den Fluoreszenzkollektor sind die Outdoor-Messungen wichtig zur Bestimmung des Verhaltens unter diffuser Bestrahlung - einer Wetterlage, die in unseren Breiten besonders häufig vorkommt und bei der übliche Konzentratorsysteme versagen.

### 2.8.1 Einzelmessungen

Für Outdoor-Experimente steht ein speziell ausgebautes ca. 20 m<sup>2</sup> große Areal auf dem Flachdach des Instituts zur Verfügung, dem ein kleiner Meßraum angegliedert ist. Der Horizont ist auf allen Seiten eingeschränkt (Berg, Häuser, Kamin); bei einem hohen Sonnenstand, wie er für AM1,5-Messungen erforderlich ist, macht sich dieser Umstand kaum bemerkbar.

Für Einzelmessungen wird ein 80 cm hohes, allseitig schwenkbares Stativ mit einer 50 x 50 cm<sup>2</sup> großen Arbeitsplatte benutzt, auf die die Kollektorhalterungen des Indoor-Teststandes geklemmt werden. Ein Pyranometer (Eppley PSP) mißt die Globalstrahlung in der Kollektorebene, für die Bestimmung der Kollektorleistung werden das gleiche Prinzip und die gleichen Geräte verwendet wie beim Indoor-Teststand.

Die Bestrahlungsbedingungen unterscheiden sich - je nach Wetterlage - mehr oder weniger stark von den Indoor-Bedingungen:

- Spektrum: bei direkter Bestrahlung AM1,5 bis AM3,5, bei diffusen Einstrahlungsbedingungen, abhängig von

der jeweiligen Wetterlage: z.B. bedeckter Himmel oder wolkenfrei, Kollektor gegen den blauen Himmel gedreht oder weiße Wolken usw. (s. dazu Kap. 2.8.3 "Spektralmessungen"). In jedem Fall enthält das Spektrum weniger Infrarot als das der Xenonlampe.

- Bestrahlungsstärke: bei direkter Bestrahlung, typisch 60 bis 130  $\text{mWcm}^{-2}$  diffus 1 bis 50  $\text{mWcm}^{-2}$ .
- Divergenz: bei direkter Bestrahlung fallen ca. 80% der Energie mit einer Divergenz von praktisch  $0^\circ$  ein, der Rest diffus. Unter diffusen Bedingungen kann eine Divergenz nicht mehr definiert werden.

Outdoor-Einzelmessungen werden für Spezialzwecke ("diffuser" Wirkungsgrad) und zur Wirkungsgradbestimmung besonders guter Kollektoren durchgeführt. Als Routinemessung kommen sie nicht in Frage.

### 2.8.2 Dauermeßstand

Wegen des berechtigten Interesses an einem typischen Wirkungsgrad, der eine Aussage über die durchschnittliche Energieproduktion des Systems ermöglicht und angesichts des dürftigen Datenmaterials der Wetterämter (was das Sonnenspektrum betrifft), entschlossen wir uns, einen Dauermeßstand zu entwickeln, der folgende Eigenschaften hat:

- automatische Erfassung eines Datensatzes in einstellbaren Zeitintervallen und Mittelung der Werte über dieses Intervall,

- pro Datensatz Messung von 7 Analogsignalen und einem Block von 30 Digitalsignalen (spektrale Daten),
- Test und Anzeige der Signale,
- Ausgabe der Daten in Datenblöcken mit Datum und Uhrzeit auf Lochstreifen,
- auf Wunsch Systemtest und Einzelmessung,
- automatische An- und Abschaltung des Systems bei Sonnenauf- und -untergang.

Dieses mikroprozessorgesteuerte Datenerfassungssystem wird von der Elektronikwerkstatt des IAF seit 2 Jahren entwickelt und soll im Herbst 1980 einsatzfähig sein (s. dazu das Blockschaltbild Abb. 2.61 und die Photographie Abb. 2.62).

Die Kanalbelegung ist wie folgt geplant:

Kanal	Meßgröße	Zeichen	Gerät
1	Globalstrahlung	$S_{in}$	Pyranometer
2	direkte Strahlung	$S_{in}^{dir}$	Pyrheliometer
3	Sonnenspektrum	$S_{in}(\lambda)$	Filterrad, 30 Meßpunkte
4	Kurzschlußstrom, Kollektor 1	$I_{sc}^1$	I/U-Wandler, DVM
5	Kurzschlußstrom, Kollektor 2	$I_{sc}^2$	I/U-Wandler, DVM
6	Kurzschlußstrom, Kollektor 3	$I_{sc}^3$	I/U-Wandler, DVM
7	Kurzschlußstrom, Kollektor 4 (Stapel)	$I_{sc}^4$	I/U-Wandler, DVM
8	Solarzellentemperatur	$T_{sz}$	Digitaltemperatur- meßgerät (DTM)

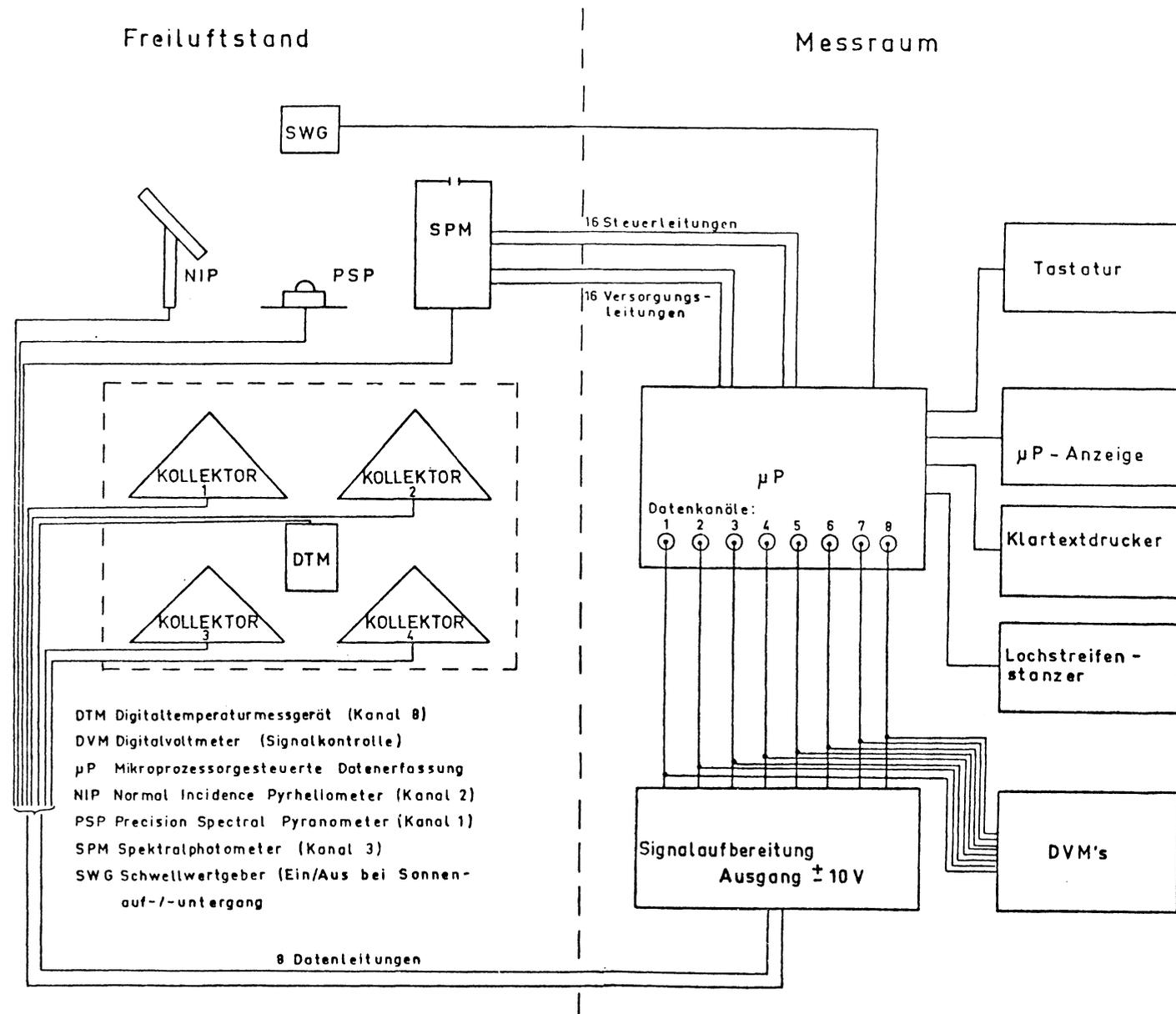


Abb. 2.61: Blockschaltbild des Dauermeßstandes mit Datenerfassung

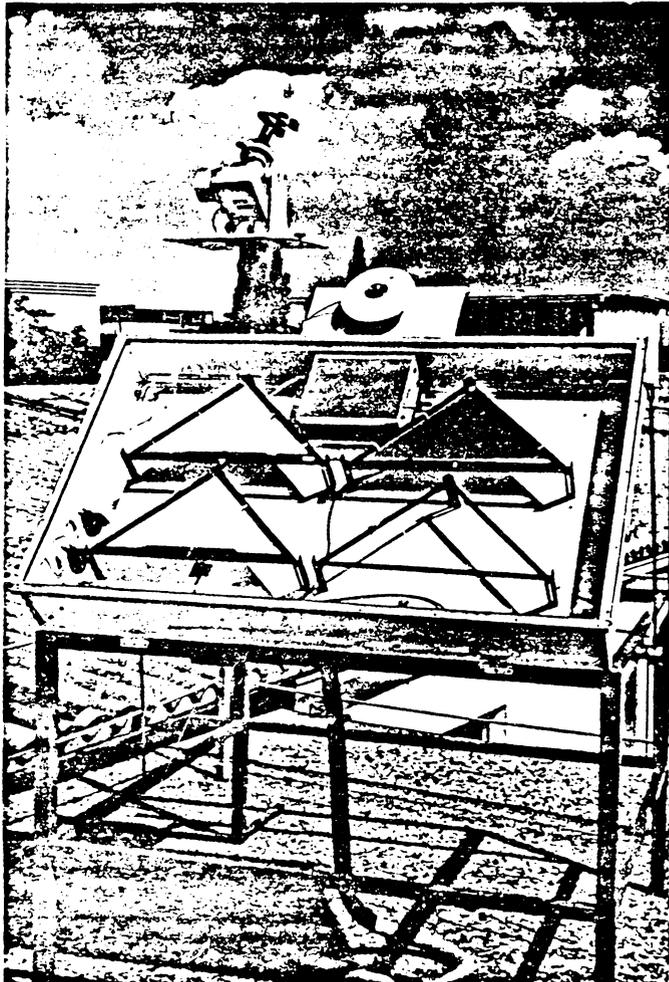


Abb. 2.62: Dauermeßstand mit Kollektoren, DTM, PSP und NIP

Über die Differenz von Kanal 1 und 2 kann der Anteil der diffusen Sonnenstrahlung bestimmt werden. Mit Kanal 3 wird u.a. die Berechnung eines Durchschnittsspektrums möglich, das unseres Wissens für unsere Breiten noch nicht bekannt und für die Optimierung von wellenlängenselektiven Empfängern wie Solarzellen und Fluoreszenzkollektoren von sehr großem Nutzen ist. Der Anteil der diffusen Strahlung ist besonders interessant für den Fluoreszenzkollektor, da er der einzige Konzentrator ist, der nicht unbedingt direkte Strahlung benötigt.

Die Kanäle 4 bis 7 erlauben die Bestimmung des durchschnittlichen Wirkungsgrades, der durchschnittlichen Energieproduktion, sie geben wichtige Informationen zur Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom jeweiligen Sonnenspektrum, von der jeweiligen Bestrahlungsstärke und liefern somit wichtige Daten zur Optimierung des Systems. Durch den Vergleich der Einzelkollektoren (Kanal 4 - 6) mit dem Stapel (Kanal 7) können Rückschlüsse auf die beste Stapelkonfiguration gezogen werden.

Die Solarzellentemperatur (Kanal 8) gibt schließlich Anhaltspunkte für mögliche Korrekturen und eine Antwort auf die Frage, ob eine Kühlung der Zellen notwendig ist. Die Kollektoren befinden sich in einem weißlackierten, kippbaren Aluminiumkasten (130 x 80 x 14 cm<sup>3</sup>) mit einfacher Fensterglasabdeckung. In der Kollektorebene ist ein Pyranometer (Globalstrahlung, Kanal 1) und das Spektralphotometer (Sonnenspektrum, Kanal 3) fest installiert, in 2 m Höhe befindet sich eine Plattform für das elektrisch nachgeführte Pyrheliometer (direkte Strahlung, Kanal 2). Zur Temperaturmessung (Kanal 8) wird ein NiCr-Ni Mantelthermoelement mit Temperaturmeßverstärker (Genauigkeit 1°C) eingesetzt.

Die Eigenschaften der Datenerfassungsanlage wurden oben schon erwähnt. Parallel zur automatischen Datenaufnahme ist jederzeit die Ausgabe aktueller Werte auf einem Digitalmultimeter oder einem Drucker möglich, ohne die Daten-

erfassung zu beeinflussen. 6 der 8 Kanäle werden von einem einfachen Punktdrucker registriert, um eine schnelle visuelle Überprüfung zu ermöglichen.

### 2.8.3 Messung der spektralen Verteilung der Strahlung

Im Gegensatz zu den thermischen Kollektoren handelt es sich bei den photovoltaischen Wandlern um spektral selektive Systeme, deren Wirkungsgrad stark von den Bestrahlungsbedingungen abhängt. Für den Fluoreszenzkollektor ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, vor allem dann, wenn Farbstoffe eingesetzt werden, die im Kurzwelligen absorbieren. Daher war es bei Freiluftmessungen sehr wichtig, die spektrale Verteilung der einfallenden Strahlung mitzumessen.

Für erste Untersuchungen wurde ein Spektralphotometer aufgebaut, daß es ermöglichte, einfallendes Licht unter annähernd  $2\pi$ -Raumwinkel im Wellenlängenbereich von 350 - 900 nm zu messen. Grundlage der Apparatur bildete eine Ulbrichtkugel mit kreisförmiger Öffnung, die mit einem Gittermonochromator verbunden war. Das gesamte Spektrum konnte innerhalb von 30 Sekunden gemessen und auf einem Schreiber ausgegeben werden. Da mit dieser Apparatur keine Absolutmessungen möglich waren, wurde rechnerisch versucht, aus den Meßdaten - in Zusammenhang mit einem geeichten Pyranometer - Aussagen über die spektrale Energiedichte zu erhalten. Die Abbildungen 2.63 und 2.64 zeigen zwei Spektren, die bei unterschied-

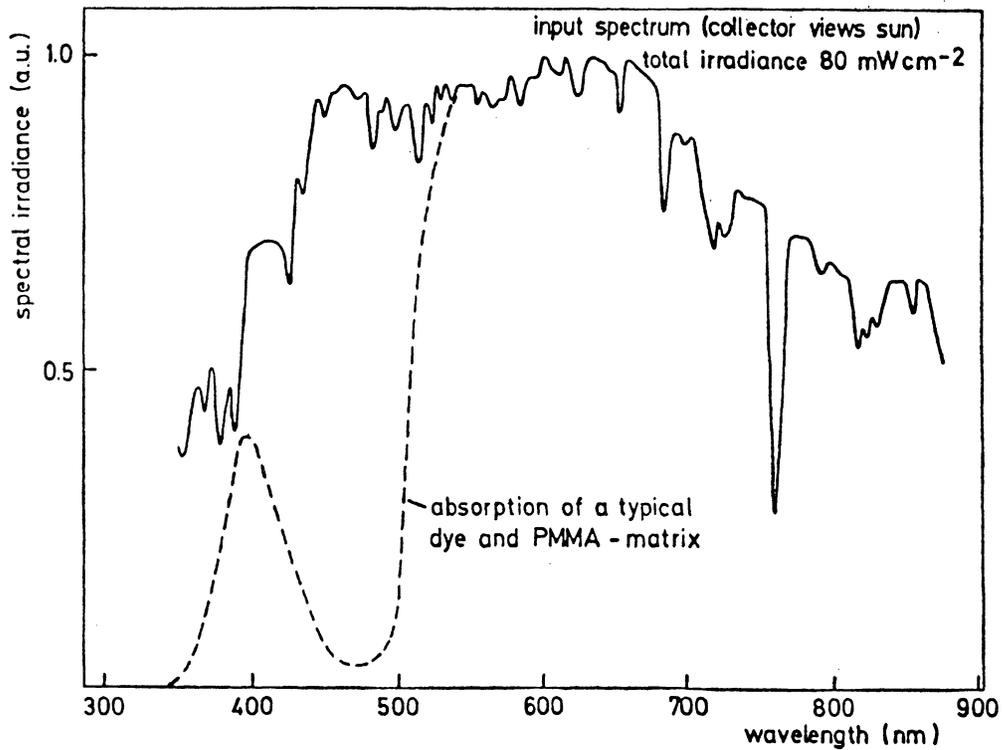


Abb. 2.63: Spektrale Verteilung der Strahlung in der Ebene des Kollektors bei  $80 \text{ mW}$  Gesamteinstrahlung

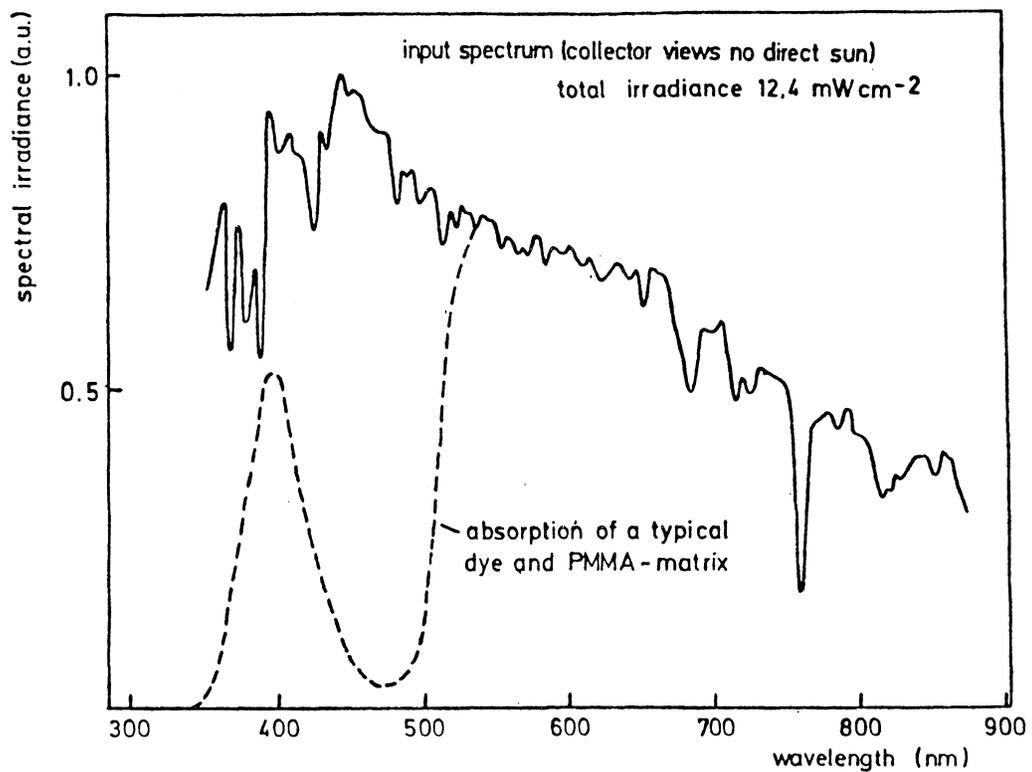


Abb. 2.64: Spektrale Verteilung der Strahlung in der Ebene des Kollektors bei  $12 \text{ mW}$  Gesamteinstrahlung (blauer Himmel, keine direkte Sonne)

lichen Einstrahlungsbedingungen gemessen wurden. Zusätzlich eingezeichnet sind die Transmissionskurven für einen Kollektor. Aus den gemessenen Spektren ergaben die Rechnungen, daß im ersten Fall etwa 12% und im zweiten Fall 19% der einfallenden Sonnenenergie absorbiert werden. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Wirkungsgradmessungen.

Die Experimente zeigen die Bedeutung von Kenntnissen über die spektrale Verteilung der Globalstrahlung auf, über die bisher leider keine konkreten Daten bekannt sind. Die vorhandene Apparatur war nicht geeignet, Routine-dauermessungen durchzuführen, da sie vor allem bei schnell veränderlichen Wetterlagen zu langsam arbeitete. Daher wurde im Rahmen des Aufbaus des Dauermeßstandes ein neues Konzept für ein schnelles Spektralphotometer erstellt. Im Mittelpunkt der neuen Apparatur steht eine Mikroprozessor-gesteuerte Filterscheibe, die kontinuierlich den Spektralbereich zwischen 370 und 1350 nm abdeckt. Als Detektor dient eine Si-Solarzelle. Dies schränkt den nutzbaren Spektralbereich etwas ein. Die Filterscheibe dreht sich mit einer Geschwindigkeit von einer halben Umdrehung pro Sekunde. Während einer Umdrehung fragt der Mikroprozessor 30 Meßpunkte ab. Die Daten werden getrennt abgespeichert und können beliebig gesichtet bzw. weiterverarbeitet werden. Die spektrale Auflösung liegt im Bereich zwischen 20 und 30 nm, dies reicht für Übersichtsmessungen aus. Der große Beobachtungswinkel

wird in diesem Fall durch eine Streuscheibe am Eingangspalt erreicht. Erste Probeläufe der Scheibe zeigen befriedigende Ergebnisse.

## 2.9 Meßwertverarbeitung

Die theoretische Behandlung des Fluoreszenzkollektors erfordert wegen der umfangreichen spektralen Daten und der komplizierten Reabsorptions- und Reflexionsmechanismen des Kollektors den Einsatz elektronischer Datenverarbeitung, will man nicht grobe Vereinfachungen machen. Auch zur Datenerfassung und -aufbereitung lassen sich Computer mit großem Nutzeffekt einsetzen. In einer ersten Phase wurde deshalb das umfangreiche Serviceprogrammpaket KURAUS entwickelt, das im Offline-Dialogbetrieb Daten erfassen, verarbeiten und für die Rechnung bereitstellen kann. Diese Daten werden in Massenspeicherbibliotheken verwaltet.

In der jetzt angelaufenen zweiten Phase wird ein Rechenprogramm entwickelt, das die präzise Berechnung und Optimierung von Fluoreszenzkollektoren erlaubt. Tabelle 10 gibt über die wichtigsten Eigenschaften von KURAUS Auskunft.

Programme	KURAUS
Zweck	Datenaufbereitung und -verwaltung
Sprache	FORTRAN
Speicherbedarf	54 KWorte (16 Bit)
Struktur/ Betriebsart	Modularer Aufbau, sowohl Dialog- als auch Batchbetrieb möglich
Dateneingabe	Offline, kompatibel mit Outdoor-Dauer- messung (s. Kap. "Dauermeßstand") und Indoor-Testbetrieb
Funktionen	<ul style="list-style-type: none"><li>- Einlesen beliebiger Kurven über einen Digitalisierer</li><li>- beliebige Verarbeitung zweier Kurven miteinander</li><li>- Berechnung von Extrema, Integral, Schwerpunkt, Mittelwert einer Kurve</li><li>- Umrechnung Transmission - Absorption</li><li>- Neujustierung der x-Achse</li><li>- Interpolation von Kurven</li><li>- Zeichnen der Kurve auf Bildschirm oder Platte</li><li>- Ausdruck der Wertetabelle</li><li>- Verwaltung der Kurven in 10 Bibliotheken</li></ul>

Tab. 10: Programm KURAUS

## 2.10 Spektrentrennung durch intermolekularen Energietransfer

Absorptions- und Emissionsspektren organischer Farbstoffe zeigen bei von 0°K verschiedenen Temperaturen stets eine mehr oder weniger starke Überlappung, d.h. es gibt einen Spektralbereich, in dem der Farbstoff Licht aus dem eigenen Fluoreszenzspektrum absorbieren kann (Abb. 2.65). Diese Reabsorption des Fluoreszenzlichtes im Kollektor führt zu Lichtverlusten, da einerseits nicht alles reabsorbierte Licht wieder als Re-fluoreszenz abgestrahlt wird (die Quantenausbeute ist i.a.  $<1$ ), zum anderen das abgestrahlte Licht nur zu etwa  $3/4$  wieder geführt wird, so daß jeder Reabsorptionsakt mit mindestens etwa 25% Verlusten behaftet ist. Um diese Verluste zu vermeiden oder wenigstens zu verringern, muß nach Wegen gesucht werden, Absorptions- und Emissionsspektren besser voneinander zu trennen.

Es gibt eine Reihe sehr unterschiedlicher Methoden, die Spektrentrennung zu verbessern. Hier soll nur eine näher erläutert werden: die Spektrentrennung durch Energietransfer auf ein anderes Molekül (Abb. 2.66). Dazu müssen sich zwei verschiedene Molekülarten im Kollektor befinden. Die Energie wird durch Moleküle der Art A absorbiert und durch Strahlung oder strahlungslos auf Moleküle der anderen Art (B) übertragen, die etwas langwelliger absorbieren und fluoreszieren als A. Wegen der Verschiebung des Fluoreszenzspektrums von B ist A nicht mehr in der Lage, das Fluoreszenz-

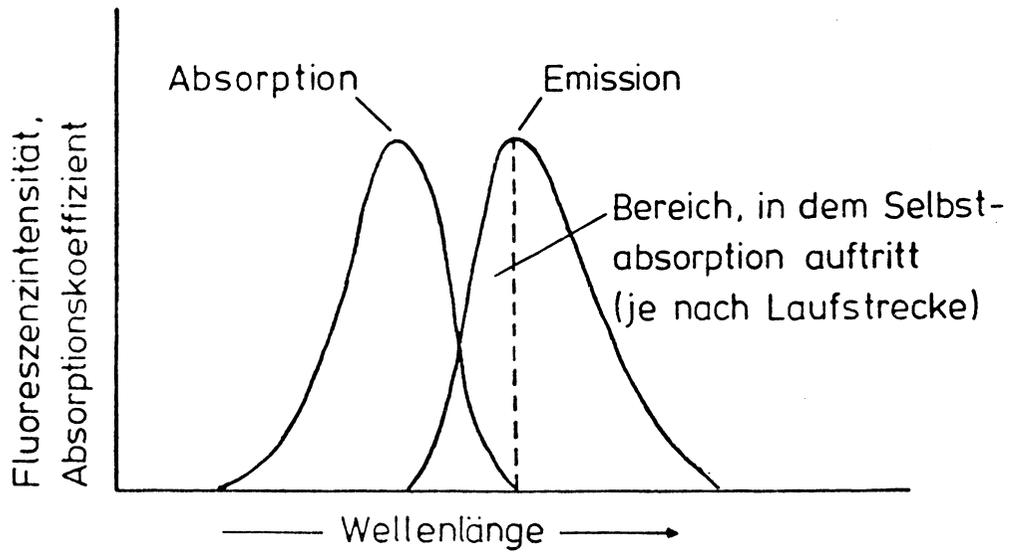


Abb. 2.65: Bandenüberlappung und Reabsorption der Fluoreszenz

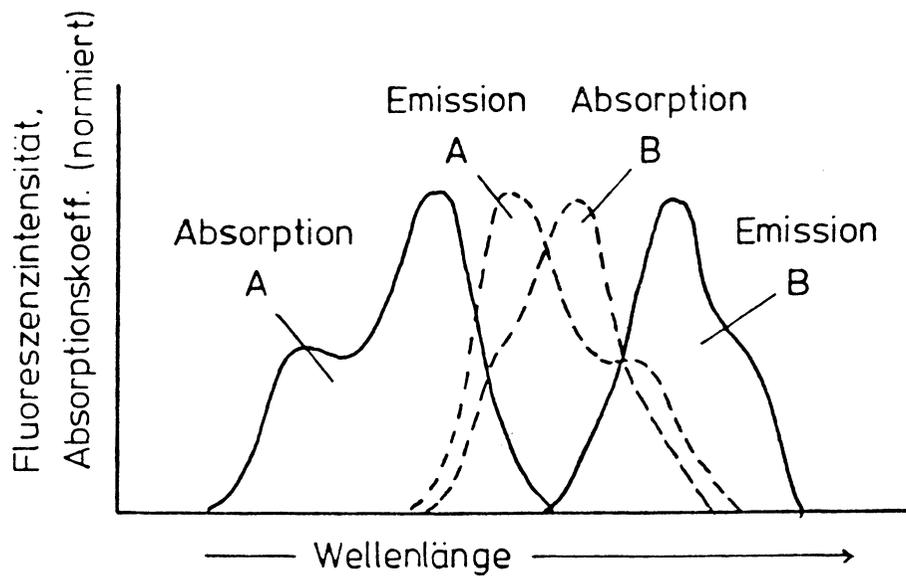


Abb. 2.66: Spektrentrennung durch Energietransfer. Emissionsspektrum des Donors (A) und Absorptionsspektrum des Akzeptors (B) müssen stark überlappen

licht von B zu absorbieren. Jedoch ist es möglich, daß es Selbstabsorption in B gibt. Um diesen Effekt zu vermeiden, muß die Konzentration von B hinreichend klein gewählt werden.

### Energietransfer durch Strahlung

Soll die Energie durch Strahlung und Absorption (radiativ) übertragen werden, so muß die Absorption von B auf die Emission von A abgestimmt sein, außerdem muß die Konzentration von B groß genug sein, um auf den Laufstrecken im Kollektor die von A abgestrahlte Energie vollständig absorbieren zu können. Sie muß andererseits klein sein, damit nicht Selbstabsorption in B auftritt. Diese Randbedingungen haben zur Folge, daß in A höchstens der Wirkungsgrad  $\eta_A \cdot \eta_{\text{trap}}$ , in B höchstens der Wirkungsgrad  $\eta_B \cdot \eta_{\text{trap}}$  auftritt (dabei ist  $\eta_{\text{trap}}$  der Einfangswirkungsgrad,  $\eta_{\text{trap}} = 0,74$  für isotrope Emission,  $\eta_A$  und  $\eta_B$  sind die Fluoreszenzquantenausbeuten von A und B). Der maximale Gesamtwirkungsgrad beträgt demnach

$$\begin{aligned}\eta_{\text{trap}} \cdot \eta_A \cdot \eta_{\text{trap}} \cdot \eta_B &= \eta_{\text{trap}}^2 \cdot \eta_A \cdot \eta_B \\ &= 0,55 \cdot \eta_A \cdot \eta_B\end{aligned}$$

Ein vollkommen selbstabsorptionsfreier Farbstoff A hätte den maximalen Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{trap}} \cdot \eta_A < 0,74$$

so daß man durch die Energieübertragung durch Strahlung zusätzlich den Faktor

$$\eta_{\text{trap}} \cdot \eta_B < 0,74$$

erhält.

Der Effekt der Selbstabsorption führt bei typischen Farbstoffen zu einem Verlust von etwa 50% (bei 20 cm Laufstrecke und Maximaextinktion etwa  $0,5 \text{ mm}^{-1}$ , so daß der radiative Transfer in den meisten Fällen nur eine Verbesserung von höchstens

$$\frac{0,74}{0,5} - 1 = 1,48 - 1 = 48\%$$

bringt.

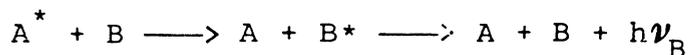
#### Nonradiativer (strahlungsloser) Transfer

Die andere Möglichkeit, nämlich strahlungsloser Energietransfer von A nach B, ist ebenfalls ein seit langem bekannter Prozeß [25 - 31]. Er unterscheidet sich von der Übertragung durch Strahlung im wesentlichen durch das Fehlen des Zwischenzustandes mit einem realen Photon:

Radiativer Transfer:



Nonradiativer Transfer:



Auch hier ist gute Überlappung der Emission von A mit der Absorption von B erforderlich. Da keine Fluoreszenzemission in A auftritt, fehlt beim strahlungslosen Prozeß der Faktor  $\eta_{\text{trap}} \cdot \eta_A$  im Wirkungsgrad, was ihn um mindestens 35% größer als den Wirkungsgrad im Falle radiativen Transfers werden läßt.



jetzt viel kürzeren Laufstrecke  $d \ll D$  gleichviel einfallendes Licht absorbiert.

Die Konzentration von B in der Schicht ist auch wesentlich höher als es in einem homogen dotierten Kollektor der Fall wäre, und zwar wird sie deutlich größer als die kritische Konzentration  $C_0$  für strahlungslosen Energietransfer gewählt; sie ist jedoch immer noch wesentlich kleiner als die Konzentration von A. Da die Lichtwege für das Fluoreszenzlicht in der Schicht sehr kurz sind (der größte Teil des Weges wird im klaren Material zurückgelegt (Abb. 2.67), hat man in B praktisch keine Selbstabsorption.

Die Anordnung mit einer dünnen gefärbten Schicht unter optischem Kontakt auf einem klaren Träger erlaubt es also, die kritische Konzentration  $C_0$  für B zu überschreiten, ohne die Selbstabsorptionsverluste im Fluoreszenzstoff B ansteigen zu lassen, was in einem homogen dotierten Kollektor nicht möglich ist.

Der wesentliche Unterschied zwischen strahlendem (radiativem) und strahlungslosem (nonradiativem) Transfer ist darin zu sehen, daß für radiativen Transfer das Produkt  $C_B \cdot l = \text{Konzentration} \cdot \text{Laufstrecke}$  für das Fluoreszenzlicht genügend groß sein muß, während bei nonradiativem Transfer die Konzentration  $C_B$  oberhalb der kritischen Konzentration  $C_0$  liegen muß; die Laufstrecken beeinflussen diese Übertragungsart nicht. Eine Anordnung wie zuvor

beschrieben (dünne gefärbte Schicht auf klarem Träger) zeichnet sich durch hohe Konzentration des Akzeptorfarbstoffes B bei geringerem Lichtweg für das Fluoreszenzlicht aus; hier spielt radiativer Transfer eine geringe, strahlungsloser jedoch eine große Rolle, weil das Produkt  $C_B \cdot l$  nicht groß,  $C_B$  jedoch größer als  $C_O$  ist.

Es sei hier angemerkt, daß auch andere Autoren [3, 31] darauf hingewiesen haben, daß strahlungslose Prozesse in Lumineszenzkonzentratoren eine Rolle spielen könnten, es wurde jedoch nicht auf die Ausnutzbarkeit dieses Effektes zur Vermeidung der Selbstabsorption hingewiesen, wofür die hier beschriebene spezielle Anordnung ( $C_A \gg C_B$ ,  $C_B > C_O$ ) erforderlich ist. Die Anordnung in einer dünnen Schicht ergibt sich für viele Farbstoffe dann zwangsläufig aus dieser Bedingung, wenn man keine Selbstabsorption im Akzeptor haben will. Die dünne Schicht allein, also ohne Ausnutzung strahlungslosen Transfers und ohne die Vorgabe  $C_A \gg C_B$ , bringt jedoch - anders als z.B. in [3] behauptet - keinen Vorteil.

Stärker noch als bei einem Zweikomponentensystem fallen die Vorteile des strahlungslosen Transfers bei einem Mehrkomponentensystem ins Gewicht, wenn die Quantenausbeuten der einzelnen Fluoreszenzstoffe  $< 1$  sind. Darunter soll hier ein Konzentrator verstanden werden, der mit drei oder mehr verschiedenen Fluoreszenzstoffen dotiert ist, derart, daß die Emission eines jeden Farb-

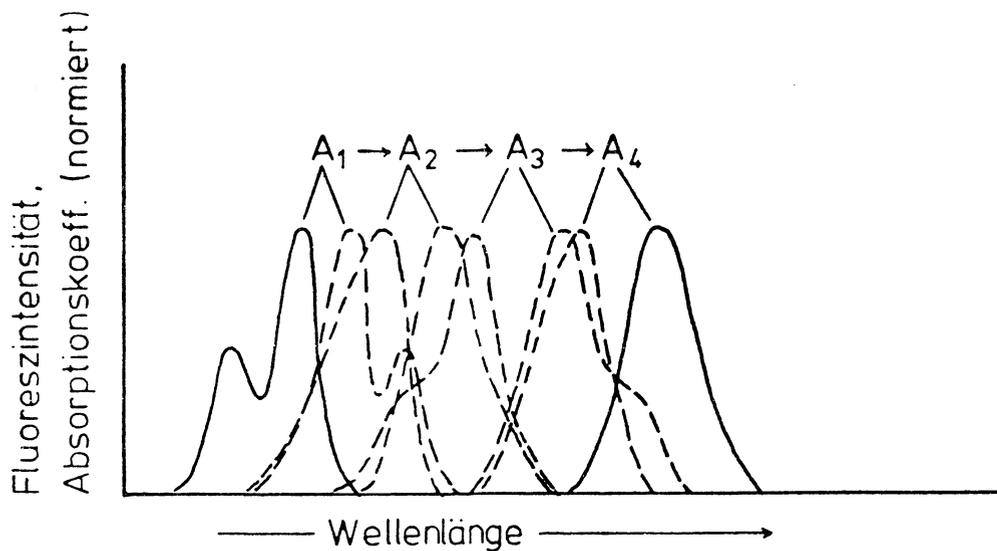


Abb. 2.68: Spektrale Voraussetzungen für stufenweisen Energie-transfer in einem Mehrkomponentensystem

stoffes auf die Absorption des nächst langwelligeren Farbstoffes abgestimmt ist (s. Abb. 2.68).

Im allgemeinen wird man ein solches System so auslegen, daß die  $n-1$  kürzerwelligen Fluoreszenzstoffe sich in hoher Konzentration in der Schicht (wie zuvor beschrieben) befinden, der letzte, langwelligste Fluoreszenzstoff jedoch eine geringere Konzentration hat, um Selbstabsorption zu vermeiden; sie muß jedoch größer als die kritische Konzentration sein

$$C_1 \approx C_2 \approx \dots \approx C_{n-1} \gg C_n > C_0$$

Auch hier liegt der Vorteil strahlungsloser Energieübertragung darin, daß es im Gegensatz zum radiativen Prozeß nur einen Emissionsakt (nämlich im  $n$ -ten Farbstoff) gibt, während beim radiativen Prozeß jede Stufe emittiert und daher zu Verlusten führt. Strahlungsloser Transfer führt hier zu einem Wirkungsgrad, der minde-

stens um den Faktor

$$\frac{1}{\eta_1 \cdot \eta_2 \cdots (\eta_{n-1} \cdot \eta_{\text{trap}})}$$

(der letzte Faktor im Nenner entspricht dem des Zweikomponentensystems) besser ist als es bei strahlender Energieübertragung der Fall wäre; in allen Stufen, insbesondere in der letzten, arbeitet er selbstabsorptionsfrei.

Dabei wurden die Verluste bei radiativem Transfer unterschätzt, indem angenommen wurde, daß in den Verlustkegel emittierte Quanten in den ersten  $n-2$ -Stufen durch den hochdotierten folgenden Farbstoff absorbiert und daher zurückgewonnen werden (deshalb tritt bei den ersten  $n-2$ -Faktoren der Faktor  $\eta_{\text{trap}}$  nicht auf). In Wirklichkeit ist dies nie vollständig der Fall, vor allem nicht für Moleküle in der Nähe der Kollektoroberfläche und für Wellenlängen, die nicht nahe am Absorptionsmaximum der folgenden Stufe liegen.

Außerdem konkurriert im kurzwelligen Teil des Fluoreszenzspektrums etwa der  $k$ -ten Stufe die Selbstabsorption in der  $k$ -ten Stufe wirksam mit dem Transfer in der  $(k + 1)$ -ten Stufe, was zu zusätzlichen Verlusten führt.

### Experimente

Um die Überlegungen zu unterstützen, wurden einige grundlegende Messungen mit den Farbstoffen K27 und K4 durchgeführt. Ihre Spektren sind in Abb. 2.69 dargestellt.

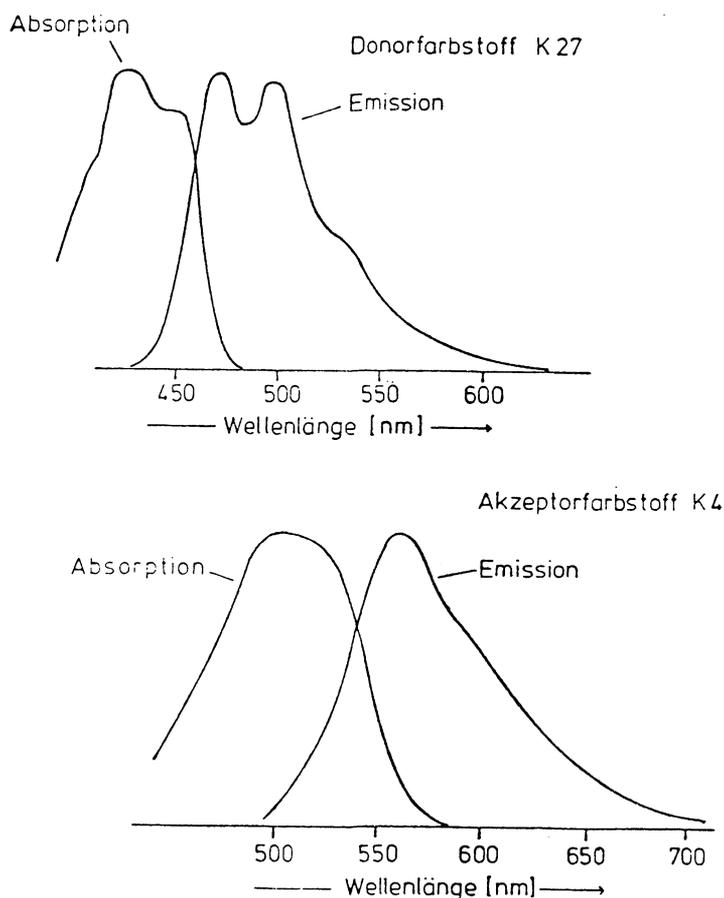


Abb. 2.69: Spektren der für die Experimente benutzten Fluoreszenzstoffe (in Plexiglas)

Alle Messungen wurden an dünnen Plexiglas-Schichten auf Glas oder Plexiglasträgern durchgeführt. Dabei wurden die Systemparameter wie folgt gewählt:

Träger (z.B. Glas) der Dicke  $D = 1 - 3$  mm

Schicht (z.B. Plexiglas, besser Kunststoff mit

$n = n_{\text{Glas}}$ ) der Dicke  $d = 5 - 50$   $\mu\text{m}$

Konzentration von K27  $10 - 100$  g/l Schichtmaterial

Konzentration von K4  $1 - 10$  g/l Schichtmaterial

Ähnliche Werte sind für andere Farbstoffe einzuhalten, wenn die spektralen Eigenschaften vergleichbar sind. Abbildung 2.70 zeigt ein gemessenes Absorptionsspektrum einer ähn-

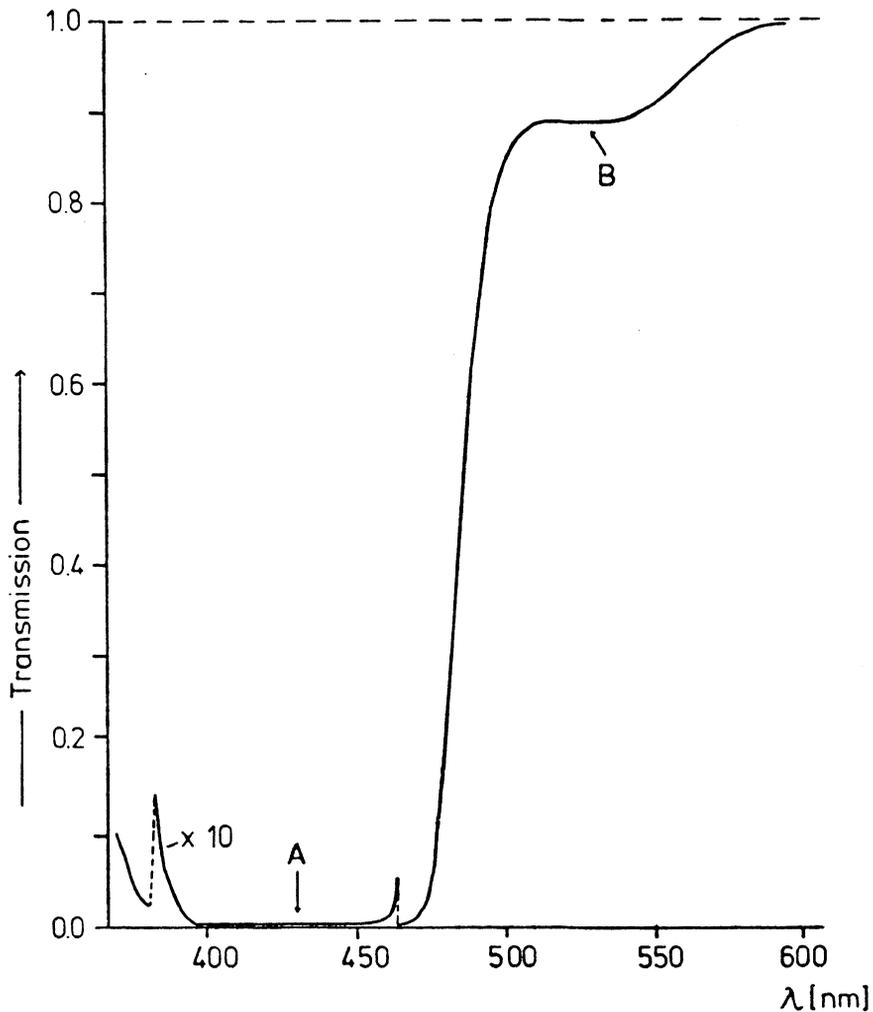


Abb. 2.70: Transmissionsspektrum einer mit K27(A) und K4(B) dotierten Schicht auf klarem Träger ( $C_{K27}:C_{K4} \approx 100$ )

lichen Schicht. K4 ist hier um einen Faktor 100 geringer dotiert als K27.

Die Konzentrationsabhängigkeit der strahlungslosen Energieübertragung geht aus Abbildung 2.71 hervor. Aus derartigen Spektren konnte auch die Löschkurve für den Donor und die Anstiegskurve der Akzeptorfluoreszenz ermittelt werden (Abb. 2.72), woraus sich in Übereinstimmung mit Rechnungen nach der Förster-Theorie [25, 26, 28] die kritische Konzen-

tration für K4 mit  $C_0 \approx 10^{-3}$  kg/l ergibt. Bei ihr wird gerade die Hälfte der Anregungsenergie von den K27-Molekülen auf die K4-Moleküle strahlungslos übertragen. Die Tatsache, daß die Akzeptorfluoreszenz nicht den Maximalwert (gestrichelte Kurve, Abb. 2.72) erreicht, hängt vermutlich mit der relativ schlechten Löslichkeit von K4 zusammen, die zu einer Abnahme der Quantenausbeute oberhalb von  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> führt, während der Donor (K27) noch bei  $10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup> gut leuchtet (Abb. 2.73).

Wegen der sehr geringen optischen Dichten von K<sub>4</sub> in den für diese Messungen benutzten Proben kann man starken Einfluß der Selbstabsorption ausschließen. Die starke Verschiebung des Fluoreszenz-Spektrums von K4 für hohe Konzentrationen (vgl. Abb. 2.69) ist nicht durch Selbstabsorption verursacht, sondern ein echter Konzentrations-effekt, der auch bei sehr geringen optischen Dichten auftritt.

Abbildung 2.74 zeigt das 80 mm Laufstreckenspektrum einer derartigen Zweikomponentenfluoreszenzplatte. Während die bei dieser Akzeptorkonzentration noch nicht vollständig gelöschte Donorfluoreszenz (K27) auf der Laufstrecke 8 cm durch Reabsorption in K4 noch beträchtlich geschwächt wird, tritt in K4 deutlich weniger Selbstabsorption auf. Zusätzlich ist für die Laufstrecke 0 das Spektrum eingetragen, daß sich bei vollständiger Löschung der Donorfluoreszenz ergeben würde. Abbildung 2.75 zeigt das Laufstreckenspektrum einer lediglich mit dem Akzeptor dotierten Platte. Die Maximaextinktion ist vergleichbar mit der der Zweikomponentenplatte.

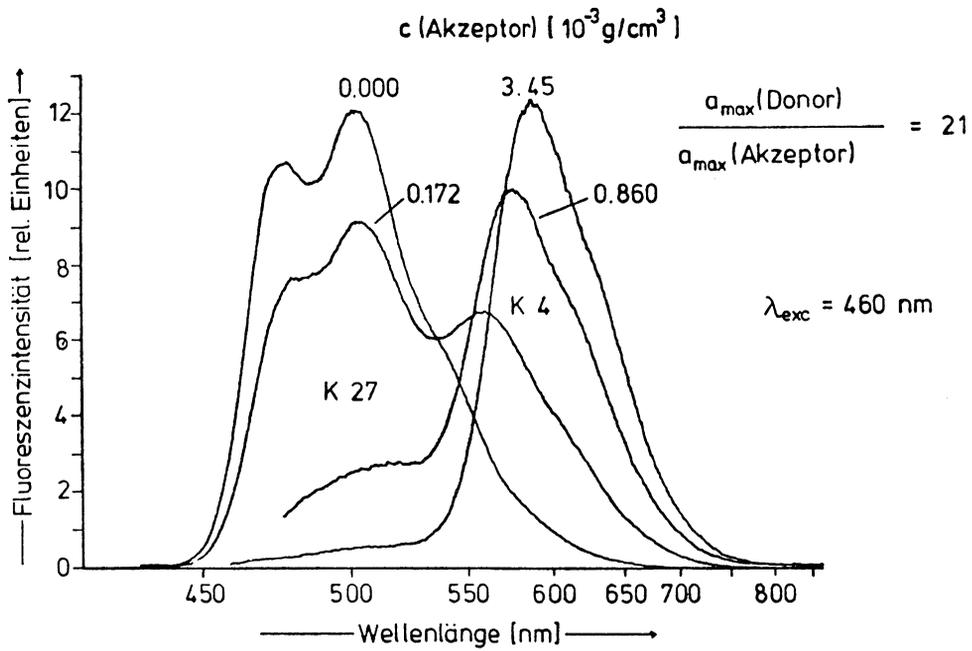


Abb. 2.71: Fluoreszenzspektren einer doppelt dotierten beschichteten  
 Platte für verschiedene Akzeptor-Konzentrationen  
 $a_{\text{max}}$  = Absorptionskoeffizient

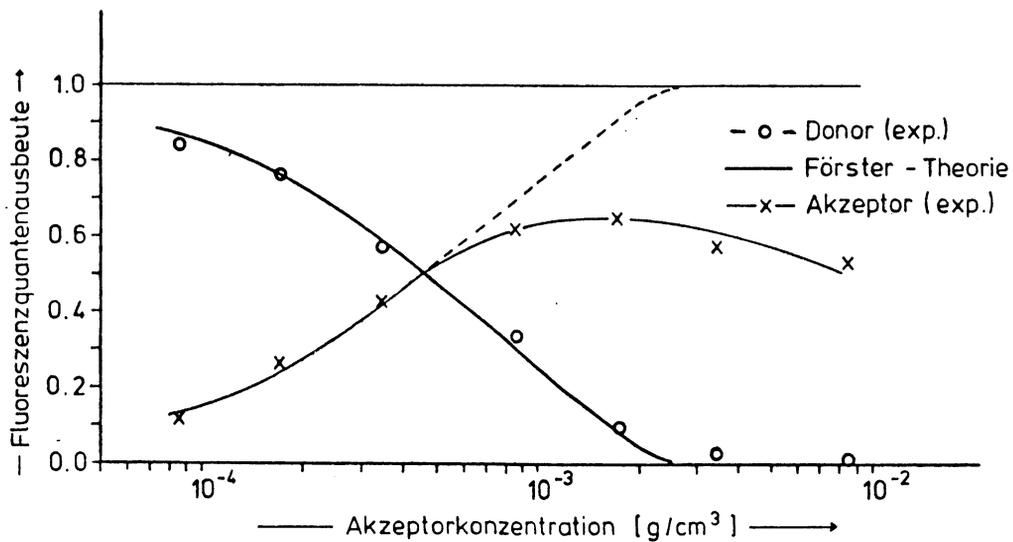


Abb. 2.72: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Donors  
 und des Akzeptors von der Akzeptorkonzentration

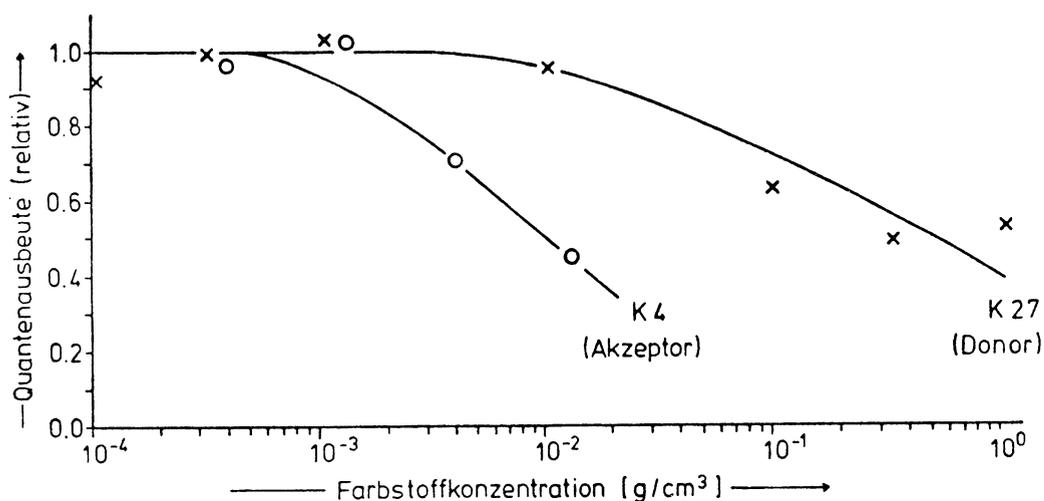


Abb. 2.73: Abhängigkeit der Fluoreszenz-Quantenausbeute von der Farbstoff-Konzentration für K4 und für K27 in Plexiglas. Fluoreszenzlöschung tritt bei K4 schon bei wesentlich geringerer Konzentration auf als bei K27.

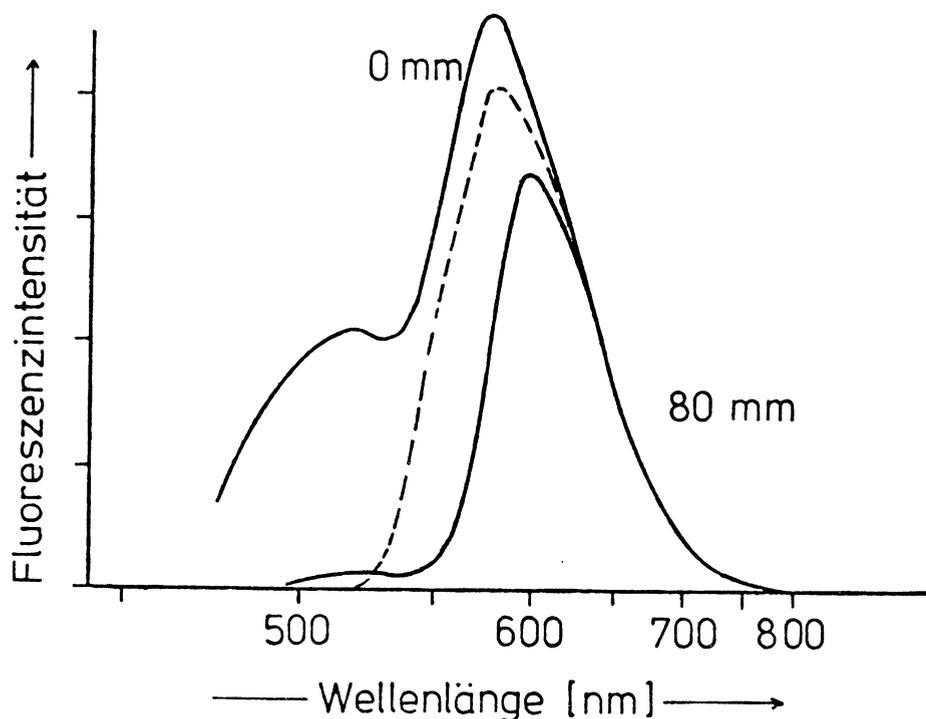


Abb. 2.74: Laufstreckenspektren für die mit einer K27/K4-Schicht versehene Platte. Die gestrichelte Kurve ist das 0-mm-Spektrum bei vollständiger Löschung der Donorfluoreszenz (die bei den benutzten Konzentrationen nicht erreicht wurde)

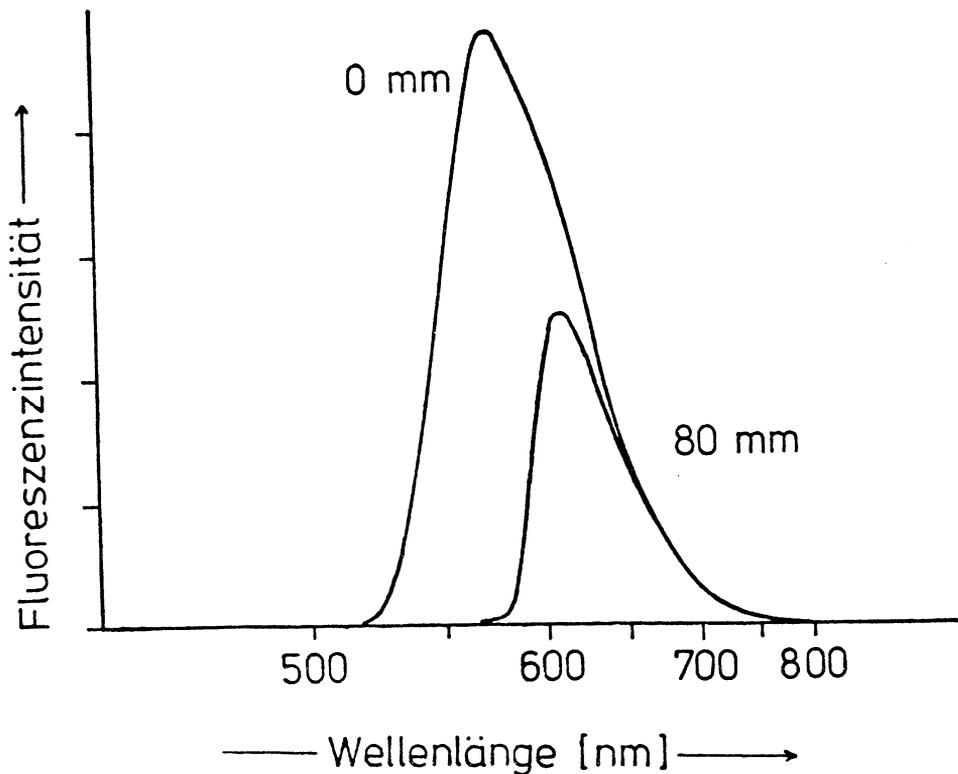


Abb. 2.75: Laufstreckenspektren für eine nur mit dem Akzeptor (K4) homogen dotierte Platte (Maximalextinktion ähnlich wie in Abb. 2.74).

Die Quantenausbeute für den Transferprozeß ist theoretisch nahezu 100%, wenn nur die Akzeptorkonzentration genügend hoch gewählt wird, sie hängt dann auch nicht mehr von der Quantenausbeute des Donors ab. Bedingt durch Effekte, die bei hohen Konzentrationen eine Rolle spielen (z.B. Verunreinigungen, Konzentrationslöschung im Akzeptor oder nicht vollständig gelöster Farbstoff), kann sie jedoch scheinbar kleiner sein. Für die untersuchten Systeme wurden etwa 80% gemessen. Da dies kein theoretischer Grenzwert ist, sollte man geeignete Systeme mit höherer Transferausbeute finden, insbesondere sollten als Akzeptorfarbstoff weitere Fluoreszenzstoffe getestet werden.

Da der Akzeptorfarbstoff trotz seiner geringen Konzentration die gleiche Anzahl von Quanten pro Zeiteinheit verarbeiten muß wie der Donor, sind die an ihn zu stellenden Lichtstabilitätsanforderungen wesentlich höher. Tatsächlich konnten wir feststellen, daß der Akzeptorfarbstoff K4 eines derartigen Zweikomponentensystems (K27/K4) bedeutend schneller ausbleicht als in einer reinen Akzeptorplatte.

Ein weiteres Problem ist die Oberflächenqualität dünner Schichten. Hier konnte noch nicht die Qualität gegossener Platten erreicht werden. Bei Lösung dieser Probleme (Löslichkeit und Lichtstabilität der Farbstoffe und Schichtqualität) sollte der strahlungslose Energietransfer Ansätze zur Verbesserung der Bandentrennung vor allem im Infraroten liefern, wo die Reabsorptionsverluste derzeit wegen kleiner Quantenausbeuten und starker Überlappung besonders groß sind.

### 3. KOLLEKTORTECHNOLOGIE

Ein billiges Verfahren zur Herstellung optisch hochwertiger Kollektoren bildet eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von Fluoreszenzkollektoren in der Praxis. Da zunächst nicht abzuschätzen war, welches Verfahren zu optimalen Ergebnissen führt, wurden Vergleichsuntersuchungen an unterschiedlich hergestellten Proben durchgeführt. Neben Schwankungen in der optischen Qualität zeigten sich, wie bereits erwähnt, starke Abhängigkeiten

der Lichtstabilität der Farbstoffe von der Matrix und dem Herstellungsverfahren. Nachfolgend werden einige wichtige Merkmale der Methoden aufgezeigt.

### 3.1 Spritzguß

Die Spritzgußversuche wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Hartung in Nimbura durchgeföhrt. Für Routineuntersuchungen stand eine Gußform von 5 x 10cm<sup>2</sup> zur Verfügung. Zusätzlich wurde eine Form für die Standarddreiecke mit 40 cm Hypotenusenlänge gebaut. Die Dicke konnte in beiden Fällen variabel eingestellt werden. In beiden Fällen lagen die Grenzen zwischen 0,12 und 6 cm. Ausgangspunkt für alle Spritzgußversuche bildete ein klares Plexiglasgranulat der Firma Röhm + Haas.

In der Mehrzahl der Versuche wurden die Typen 6N und 7N verwandt. Sie unterscheiden sich durch ihre Glastemperatur und den Zusatz von UV-Absorbern für das 7N. Das Granulat wird zunächst in Öfen getrocknet anschließend in speziellen Schüttelapparaturen mit dem Farbstoffpulver vermischt. In der Spritzgußmaschine wird diese Mischung auf 260°C erhitzt und mit 80 atü Druck in die Form eingespritzt. Das bedeutet eine enorme Belastung für das Plexiglas und den Farbstoff. Es müssen daher Voruntersuchungen durchgeföhrt werden, ob die Farbstoffe thermisch ausreichend stabil sind. Im Rahmen dieser Messungen scheidet bereits ein Teil der Farbstoffe für das Spritzgußverfahren aus. In einigen Fällen führen

die starken Belastungen auch zu Reaktionen zwischen dem Matrixmaterial und dem Farbstoff, die häufig die Transparenz der Platten vermindern.

### 3.2 Gießen

Ausgangspunkt für dieses Verfahren bildet das Plexiglasmonomer, bzw. eine Lösung von Polymer in Monomer, in der wiederum der Farbstoff gelöst ist. Diese Mischung wird zwischen planparallelen Platten gegossen und anschließend polymerisiert. Die Polymerisation kann - je nach Zusammensetzung - durch einen chemischen Starter, durch Licht oder Wärme ausgelöst werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es zu optisch sehr guten Proben führt und keine thermische Belastung für die Materialien mit sich bringt. Nachteile ergeben sich durch die Empfindlichkeit einiger Farbstoffe gegenüber den bei der Polymerisation ablaufenden chemischen Prozessen, die in vielen Fällen zur Zersetzung der Farbstoffe führt. Die Kollektoren mit den besten optischen Wirkungsgraden wurden auf diese Weise in Zusammenarbeit mit Röhm hergestellt.

### 3.3 Diffusion

Grundlage zu diesem Kollektorherstellungsverfahren bildet die Tatsache, daß viele Farbstoffe aus einer Lösung oder aus der Gasphase unter bestimmten äußeren Parametern in Kunststoffe eindiffundieren und somit ein nachträgliches Dotieren transparenter Proben ermöglichen.

Als Polymere wurden PMMA, Polyäthylen und Celluloseacetat verwendet. Das Färbeverfahren wird am Beispiel des PMMA beschrieben. Der verwendete Farbstoff - z.B. 3-Acetylperylene - wird in einem Lösungsmittel, das das Polymer möglichst wenig angreift, wie z.B. Methanol gelöst. Das Polymer wird als fertiges Teil in die Farbstofflösung gegeben. Bei Zimmertemperatur beträgt die Eindringtiefe des 3-Acetylperylene aus Methanol nach einer Woche ca. 2 mm. Das Diffusionsverhalten wird von der Wahl des Lösungsmittels stark beeinflusst. So diffundiert z.B. z-butylisiertes Rubicen aus Pentan auch nach einer Woche Diffusionszeit nicht meßbar in Plexiglas ein, während es aus methanolischer Lösung mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie 3-Acetylperylene eindiffundiert.

In vielen Fällen führt die Zugabe von Chloroform zur starken Beschleunigung des Diffusionsvorganges. Verursacht wird dies einerseits durch die gute Löslichkeit vieler Farbstoffe in Chloroform, die wiederum zu einer hohen Farbstoffkonzentration in der Lösung führt und andererseits durch das Aufquellen der Oberfläche des Kunststoffsubstrates. Bei nachträglichem Tempern der gefärbten Proben bei 60 - 80°C in Trockenschränken gehen sie in ihren Ausgangszustand zurück, ohne ihre guten optischen Eigenschaften verloren zu haben.

Jedes Kunststoff-Farbstoff-System muß hinsichtlich der Lösungsmittel-Zusammensetzung optimiert werden, auch spielen Parameter wie Temperatur und Farbstoffkonzentration

eine große Rolle beim Einfärbeprozess. Das Optimieren des Diffusionsprozesses für einen Farbstoff bedeutet einen recht großen experimentellen Aufwand. Daher wurde dieses Verfahren bisher nur in einigen Fällen angewandt. Die Ergebnisse hinsichtlich des erreichten Wirkungsgrades und der Stabilität sind vergleichbar mit anderen Herstellungsverfahren.

### 3.4 Dünne Schichten

Das Aufbringen dünner, farbstoffdotierter Filme auf transparente Trägermaterialien bildet eine mögliche Variante bei der Herstellung von Fluoreszenzkollektoren. Erste Versuche im Labor wurden mit Plexit 55, dem Polyesterharz UP-012, Plexisol PM 709, Plexigum M 910 und Urethanlack als Filmmaterial auf Glas und Plexiglas als Trägermaterial durchgeführt.

Für Schichten auf Glas erwies sich Plexisol PM 709 am geeignetsten. Um glatte, homogene Schichten herzustellen, wurden die Lacke zuvor mit einem Lösungsmittelgemisch versetzt. Durch die unterschiedlichen Dampfdrücke der Lösungsmittelkomponenten gelang es, die Trocknungszeit der Schicht auf mehrere Tage auszudehnen und so eine hohe Oberflächengüte zu erreichen. Als schwierig erwies sich, die optimale Zusammensetzung der Lösungsmittelmischung für die jeweiligen Farbstoffe herauszufinden, da die Löslichkeit des Farbstoffes in jeder Mischungskomponente annähernd gleich sein sollte.

Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, die Schichtdicke über die Konzentration des Lackes in der Lösungsmittelmischung beliebig wählen zu können. Ebenfalls ist es möglich, mehrere, mit verschiedenen Farbstoffen pigmentierte Schichten übereinander aufzutragen. Der oben genannte Urethanlack erwies sich trotz sehr guter Oberflächengüte für viele Farbstoffe als unbrauchbar, da er im UV-Bereich stark absorbierte.

Gute Haftfestigkeit der Schichten auf Plexiglas wurde mit Plexigum M 910 erreicht, das - wie oben beschrieben - in ein Lösungsmittelgemisch eingebracht wurde. Hierbei ist die Gefahr der Spannungsrißbildung groß. Durch die Wahl "milderer" Lösungsmittel konnte dieses Problem gelöst werden, jedoch wurde dadurch die Haftfestigkeit vermindert. Durch eine Schlußlackierung mit Plexisol PM 709 konnte die Oberflächengüte weiter verbessert werden. Nicht bewährt haben sich Schichten aus Lackkombinationen. Zur Entfernung der Lösungsmittelrückstände wurden die Proben mehrere Tage bei 60°C getempert.

Neben den reinen Oberflächenfilmen wurde auch versucht, 2 transparente Platten durch farbstoffdotierte Filme zu verkleben. Da hier nicht mit Lösungsmitteln gearbeitet werden kann, bereitet es vor allem Schwierigkeiten, genügend große Farbstoffmengen in der dünnen Schicht zu lösen. Andere Probleme ergeben sich häufig durch nicht angepaßten Brechungsindex und die mangelnde Haftfestigkeit zwischen den unterschiedlichen Schichten bei länger

andauernden Stabilitätstests.

Der Versuch, Verbundglas als Kollektormaterial einzusetzen, scheiterte zunächst daran, daß die benutzten Farbstoffe in der Klebefolie (Polyvinylbutyral) keine ausreichende Lebensdauer besitzen.

### 3.5 Reflektoren

Zum Gesamtsystem des Fluoreszenzkollektors gehören der Bodenreflektor und die Kantenreflektoren, die im folgenden besprochen werden. Im Berichtszeitraum wurden folgende Reflektormaterialien untersucht:

#### direkte Spiegel:

- Ag aufgedampft
- Al poliert
- Ag-Spiegel (kommerzielle Gestaltspiegel)

#### diffuse Reflektoren:

- MgO auf Alufolie
- Eastman 6080 White Reflector Coating
- TiO<sub>2</sub> gestrichen, gespritzt
- weißes Papier.

#### Bodenreflektor

Der Bodenreflektor  $R_B$  (s. Abb. 2.60) hat die Aufgabe, das Absorptionsvermögen des Kollektors zu erhöhen:

Licht, das beim ersten Durchgang nicht absorbiert wurde, kann dem Kollektor noch einmal zugeführt werden, es steht praktisch die doppelte Weglänge im absorbierenden Medium zur Verfügung. Diesen Vorteil kann man

dazu ausnutzen, die Selbstabsorptionsverluste zu reduzieren, indem man den Farbstoff so schwach dotiert, daß erst beide Durchgänge zusammen die gewünschte Absorption ergeben.

Beim Kollektorstapel werden durch den Bodenreflektor zusätzlich die Verlustkegel zu einem großen Teil zurückgewonnen. Direkte Spiegel sind als Bodenreflektoren nicht besonders geeignet:

- aufgedampfte Spiegel (relativ aufwendig für 400 cm<sup>2</sup> Fläche) sind mechanisch äußerst empfindlich
- polierte Metallspiegel sind nicht kratzfest
- kommerzielle Gestaltspiegel sind wegen des Glassubstrats relativ schwer.

Diffuse Reflektoren liegen meist als "Farbe" vor, werden also gestrichen, gespritzt oder getaucht. Eine Ausnahme ist das MgO: Mg wird verbrannt, der Oxidniederschlag bildet den Reflektor. Er ist für unsere Zwecke wegen der ungenügenden Wischfestigkeit nicht geeignet. Aus dem gleichen Grund scheidet die Eastman-Farbe aus.

Diffuse Reflektoren haben für unser System einen grundsätzlichen Vorteil, der zwar absolut klein, physikalisch aber interessant ist: durch die breite Winkelverteilung des diffusen Reflektors trifft ein großer Teil des reflektierten Lichts unter Winkeln größer als 0° auf den Kollektor, sieht also einen vergrößerten optischen Weg im Kollektor und wird mit höherer Wahrscheinlichkeit

absorbiert als im Falle normaler Inzidenz. Wir verwenden seit 2 Jahren "NE 580 reflector paint" (Nuclear Enterprises), ein Produkt, das in der Hochenergie- und Kernphysik als Reflektorfarbe an Szintillationszählern eingesetzt wird. NE 580 ist eine wasserverdünnbare Emulsion auf  $\text{TiO}_2$ -Basis und wird im Spritzverfahren in 10 - 12 Lagen aufgebracht. Die Farbe trocknet sehr schnell, ist dann wasserfest und mechanisch gut widerstandsfähig. Das Reflexionsvermögen liegt ca. 2 % unter dem des Eastman-Reflektors und fällt von 700 nm bis 480 nm um 10 % ab, erreicht aber trotzdem für uns ausreichende Werte (bis zu 96 %).

Vergleichsmessungen an einem Kl-Kollektor zwischen direktem Spiegel (Gestaltspiegel) und diffusem Reflektor (NE 580) ergaben einen 10 %-igen Vorteil für den diffusen Reflektor.

### Kantenreflektoren

Kantenreflektoren  $R_E$  (s. a. Abb.2.60) haben die Aufgabe, alle Kollektorkanten optisch abzuschließen, die nicht als Kollektorausgang benutzt werden. Zusätzlich zur Entscheidung direkt - diffus hat man hierbei die Freiheit der optischen Ankopplung. Man kann die Reflektoren in optischem Kontakt mit dem Kollektor verwenden (Nachteil: Totalreflexion wird zerstört) oder über einen dünnen Luftspalt ( $\approx 0,1$  mm) ankoppeln (Nachteil: zusätzliche Reflexion beim Wiedereintritt in den Kollektor; geringe Lichtverluste

durch den Luftspalt möglich). Die Frage der Kopplung wird z. B. in /29/ behandelt.

Ein besonderer Vorteil diffuser Kantenreflektoren liegt in ihrer Emissionscharakteristik (Lambert-Gesetz). In unserem Fall wird dadurch unabhängig vom Einfallswinkel der größte Teil des Lichts in der Plattenebene reflektiert und dadurch die mittlere Laufstrecke reduziert. Wir verwenden luftgekoppelte diffuse Reflektoren (NE 580), die in der Kollektorhalterung integriert sind. Das Lackierverfahren ist noch nicht optimiert, so daß nur bedingte Aussagen gemacht werden können. Überschlägige Vergleichsmessungen diffuser und direkter Reflektoren ergaben maximale Differenzen von  $\pm$  10 %. Der Übergang von luftgekoppeltem NE 580 zu direkt gekoppeltem Eastman 6080 führt zu einer Abnahme um 10 %.

### 3.6 Ankopplung

Eine notwendige Voraussetzung für die kommerzielle Anwendung des Fluoreszenzkollektors ist eine befriedigende optische Ankopplung der Solarzelle an die Kollektorplatte. Folgende Forderungen sind zu erfüllen:

- geringe Reflexions- und Absorptionsverluste bei der Kopplung (<5 %);
- hohe Reproduzierbarkeit (Fehler <5 %) der Kopplung, um genaue Messungen und verlustfreies Auswechseln der Kollektorplatten (z. B. bei Alterung) zu gewährleisten;
- einfache Handhabung.

Bis jetzt wurde keine Methode gefunden, die alle 3 Kriterien erfüllt.

Folgende Kopplungsmedien wurden untersucht:

- Luft
- Silikonöl (Wacker)
- Silikongel (Wacker)
- optischer Zement (Nuclear Enterprises)

Wegen der Dreiecksgeometrie des Kollektors, der Selbstabsorption des Farbstoffs und wegen der breiten Winkelverteilung des austretenden Lichts sind Absolutmessungen des Kopplungswirkungsgrades äußerst schwierig. Bis jetzt wurden deshalb nur vergleichende Messungen durchgeführt. Optischer Zement NE 560 lieferte die besten Ergebnisse. Tabelle 11 zeigt verschiedene Kopplungswirkungsgrade relativ zu NE 560.

Koppelmedium	Koppelwirkungsgrad (rel. zu NE 560)
opt. Zement	1
Öl	0,95
Gel	0,92
Luft	0,63

Tab. 11: Relative Güte verschiedener Ankopplungsmethoden

Das Ankleben der Zelle mit NE 560 muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, der Klebstoff muß mindestens 24 h durchhärten. Bisher konnte nicht vermieden werden, daß "schlechte" Klebungen mit einem relativen Kopplungswirkungsgrad von 0,9 vorkommen.

Durch das irreversible Ankoppeln der Zelle hat man einerseits den wichtigen Vorteil, daß bei ein- und demselben Kollektor die Kopplung für alle Messungen gleich ist

(Hinweise auf eine Alterung des Zements gab es bisher nicht), andererseits ist diese Methode materialverschleißend und arbeitsintensiv.

Die Reproduzierbarkeit der Ölkopplung (Menge des Öls, Benetzung des Kollektors, Justieren der Zelle) ist relativ schlecht ( $\approx 15\%$ ), die Handhabung (Herauslaufen des Öls bei Schräglage, Dünnerwerden des Öls bei Erwärmung, Verschmutzung des Kollektors und der Solarzelle) ist ebenfalls unbefriedigend.

Die Gelkopplung ist abhängig vom Anpreßdruck und damit nicht besonders gut reproduzierbar ( $\approx 15\%$ ), die Handhabung ist recht einfach (Problem: Justieren), doch ist die Herstellung (gleichmäßiger Film von ca. 1 mm Dicke und guter Oberfläche) und die Beständigkeit (Ablösen des Gels von den Zellen, Herausbröckeln einzelner Gelstücke) problematisch.

Für Messungen verwenden wir die Kopplung mit optischem Zement, nur so sind die Fehler der Wirkungsgradmessung überhaupt in Grenzen zu halten. Bei Demonstrationsobjekten, Solarleisten und in Sonderfällen wird auch mit Öl oder Gel gekoppelt.

#### 4. Ergebnisse der Wirkungsgradmessungen

Zu Beginn unserer Untersuchungen lag das Schwergewicht bei den Outdoor-Messungen - zum einen, um ein Gefühl für die Möglichkeiten und Grenzen des Systems unter realistischen Bedingungen zu bekommen, zum anderen, weil die Xe-Appara-

tur noch nicht einsatzbereit war. In letzter Zeit wurden dagegen überwiegend Indoor-Messungen ausgeführt, da für das Verständnis der physikalischen und chemischen (Alterung) Prozesse im Kollektor Meßreihen unter möglichst genau determinierten Bedingungen nötig sind. Die Einzelmessung auf dem Dach bleibt wichtig, um für ausgewählte Kollektoren Wirkungsgrade unter typischen Wetterbedingungen und für Spezialfälle (blauer Himmel, vollständige Bedeckung, bei tiefstehender Sonne etc.) zu messen.

#### 4.1 Outdoor-Messungen

In Abb. 4.1 ist die Entwicklung des elektrischen Wirkungsgrades eines Einzelkollektors K1 im Verlauf der Forschungsarbeiten des Vertrages ET 4190 A dargestellt. Die Fortschritte wurden in diesem Fall nur durch physikalische Maßnahmen erzielt.

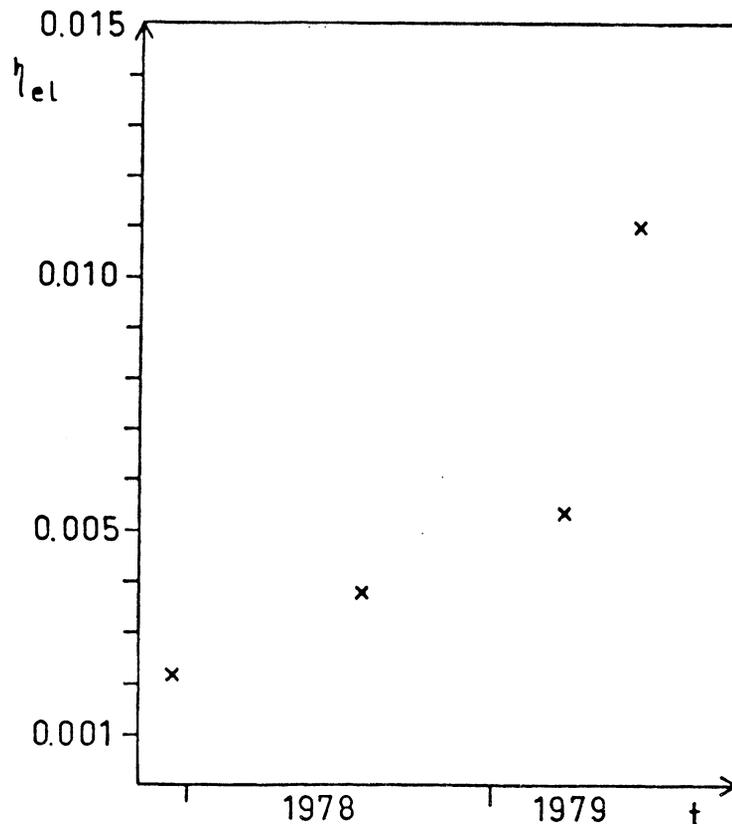


Abb. 4.1: Entwicklung des elektrischen Wirkungsgrades eines Einzelkollektors (1 Farbstoff) im Berichtszeitraum

Den derzeitigen Stand von optischem und elektrischem Wirkungsgrad für den besten Einzelkollektor und Stapel gibt Tabelle 12 wieder.

Kategorie	Kollektortyp	$\eta_{opt}$	$\eta_{el}$
Einzelkollektor	K1/R1	0,07	0,011
Stapel	HO/W1//K27/W1//K4/101	0,092	0,017

Tab. 12: Wirkungsgrade bei direkter Bestrahlung ( $\approx$  AM 1,5)

Wir müssen immer wieder darauf hinweisen, daß die elektrischen Wirkungsgrade ohne besonderen Aufwand durch Verwendung von GaAs- bzw. GaAlAs-Solarzellen beträchtlich (mindestens um einen Faktor 1,5) gesteigert werden könnten. Trotz intensiver Bemühungen ist es uns bisher nicht gelungen, entsprechende Zellen aus USA oder Japan zu erhalten, obwohl sie dort für Forschungszwecke verfügbar sind.

Interessant sind die Wirkungsgrade bei diffusen Einstrahlungsbedingungen. Dieser Begriff ist nur sehr "diffus" definiert. Er besagt, daß die Energie zum überwiegenden Teil nicht gerichtet einfällt. Ein typisches Beispiel dafür ist starke graue Bewölkung, ein anderes die blaue Himmelsstrahlung eines wolkenlosen Tages. Der letzte Fall ist für unsere Kollektoren der 1. Stufe (UV - 500 nm) relativ günstig, da die einfallende Strahlung sehr stark blauverschoben ist, somit besser mit dem Absorptionsbereich übereinstimmt. Für diesen Spezialfall faßt Tab. 13 die Ergebnisse zusammen.

Kategorie	Kollektortyp	$\eta_{opt}$	$\eta_{el}$
Einzelkollektor	K1/R1	0,078	0,015
Stapel	HO/W1//K27/W1//K4/101	0,10	0,019

Tab. 13: Wirkungsgrade bei blauer Himmelsstrahlung

#### 4.2 Indoor-Messungen

Alle Ergebnisse in diesem Abschnitt beziehen sich auf die speziellen Bedingungen (Xe-Spektrum usw.), die in Kap. 2.7 "Wirkungsgradmessungen am Xe-Indoor-Teststand" beschrieben wurden.

Nachfolgend werden ausgesuchte Messungen diskutiert. Eine Übersichtstabelle mit den optischen und elektrischen Wirkungsgraden und den Konzentrationsfaktoren findet sich am Ende dieses Kapitels "Übersichtstabelle".

##### Intensitätsverteilung Hypotenuse

Vor einer Wirkungsgradmessung muß die relative Intensitätsverteilung an der Kollektorkante und damit der Intensitätsfaktor IF (s. Kap. 2.7 "Allgemeines zur Wirkungsgradmessung") bestimmt werden. Abb. 4.2 zeigt diese Kurve für einen K1-Kollektor (Dicke 0,3 cm).

Die Kurven für andere Kollektoren sehen ähnlich aus; IF schwankt zwischen 0,935 und 0,98.

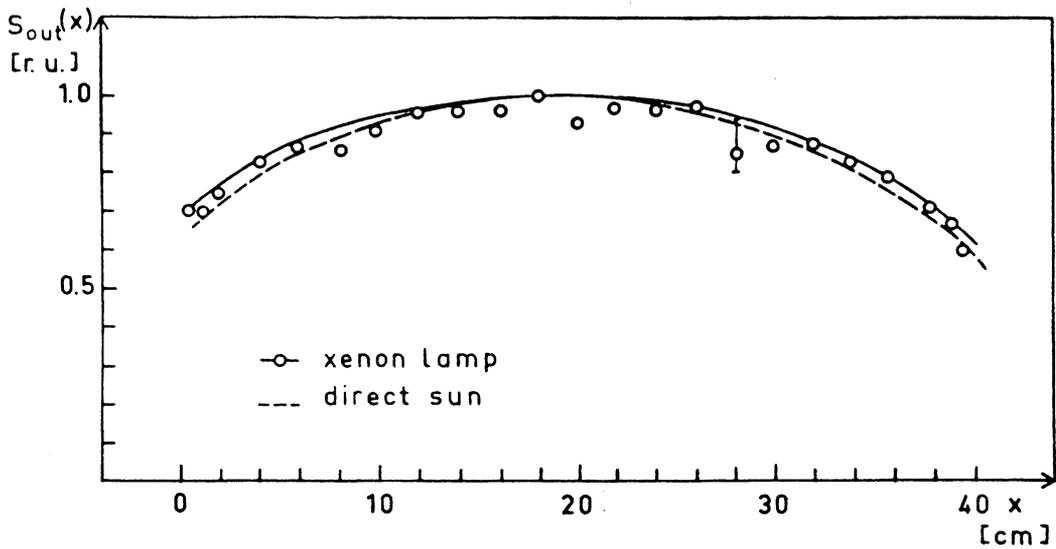


Abb. 4.2: Intensitätsverteilung des austretenden Lichts an der Hypotenuse eines K1-Kollektors für indoor- (xenon-lamp) und outdoor-Bedingungen (direct sun)

#### Optischer Wirkungsgrad

Abb. 4.3 ist eine Zusammenstellung der optischen Wirkungsgrade von Standardkollektoren ( $t = 0,3 \text{ cm}$ ,  $l_H = 40 \text{ cm}$ ).

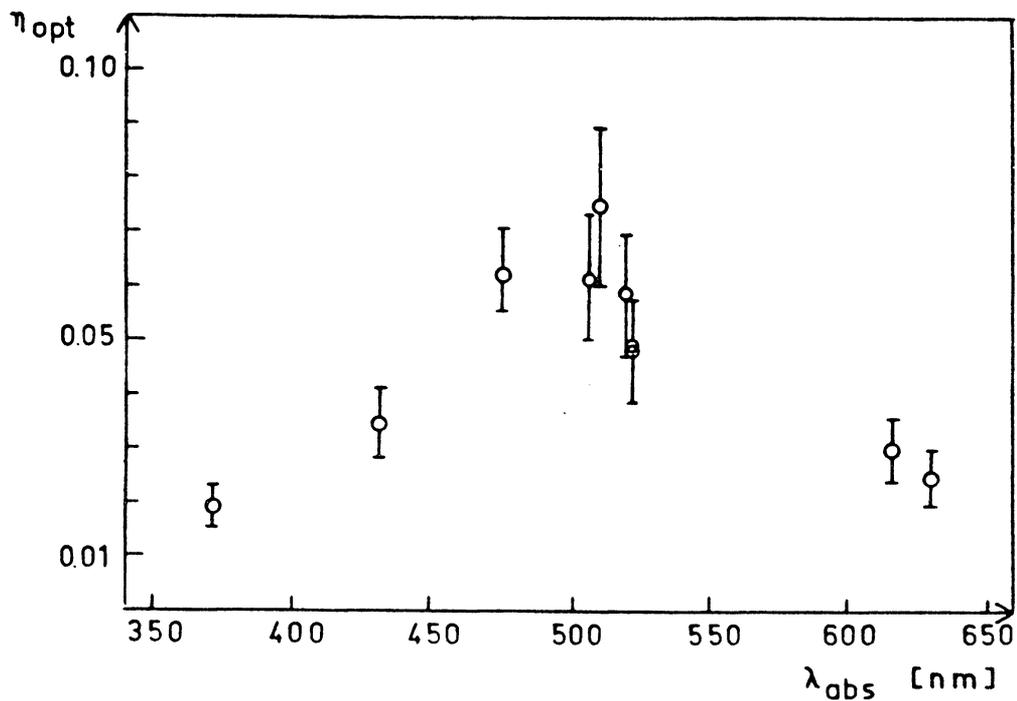


Abb. 4.3: Optischer Wirkungsgrad von Standardkollektoren ( $t = 0,28 - 0,35 \text{ cm}$ ;  $\lambda_{\text{abs}}$ : Wellenlänge der maximalen Farbstoffabsorption)

Der geringe Wirkungsgrad im kurzwelligeren Bereich ist eine Folge der geringen relativen Lampenleistung im UV. Bei Wellenlängen über 600 nm wird sowohl der Quantenwirkungsgrad als auch die Überlappung der Farbstoffspektren immer schlechter /32/; aus diesem Grund ist der optische Wirkungsgrad im nahen IR so schlecht.

Die Abhängigkeit des optischen Wirkungsgrades von der Kollektordicke ist in Abb. 4.4 für verschiedene Proben gezeigt.

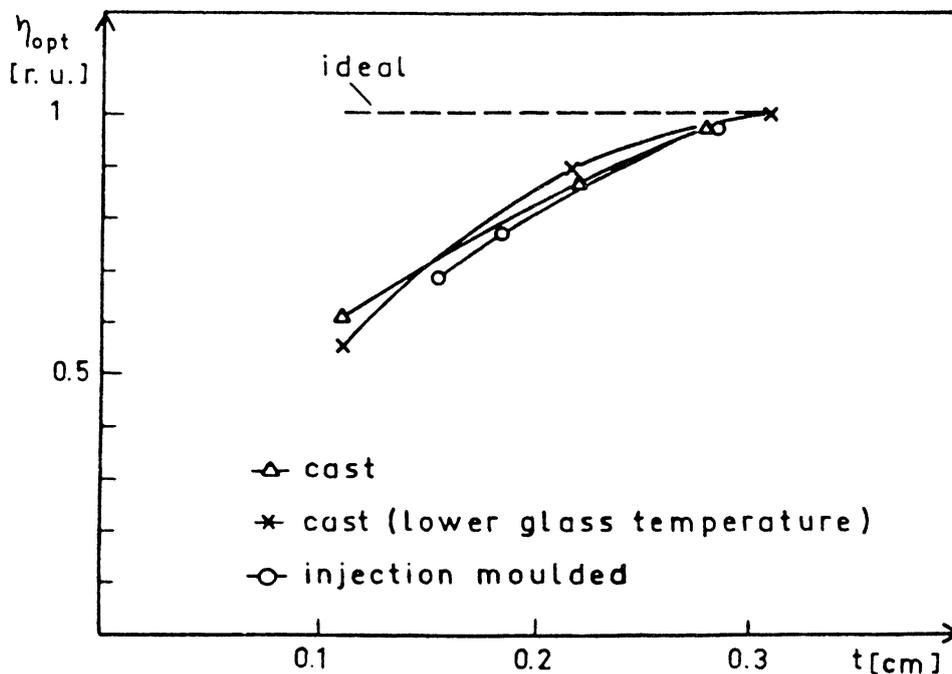


Abb. 4.4: Abhängigkeit des optischen Wirkungsgrades von der Dicke für K1-Kollektoren gleicher Absorption. Die Kurven sind bei  $t = 0,28$  cm normalisiert.

Die Abnahme des Wirkungsgrades mit sinkender Dicke hat zwei Gründe:

- a) die Selbstabsorptionsverluste nehmen zu, da der geometrische Lichtweg bis zur Auskoppelkante gleich bleibt, die Farbstoffkonzentration in dünnen Kollektoren aber höher ist (um gleiche Absorption zu erreichen wie in dicken Kollektoren);
- b) die Totalreflexionsverluste nehmen zu. Die mittlere Anzahl der Totalreflexionen ist proportional  $t^{-1}$ .

Punkt b) ist weit weniger wichtig als Punkt a). Zur Zeit wird an der quantitativen Erfassung des Problems gearbeitet. Vorläufige Ergebnisse bestätigen das Experiment /6/.

#### Elektrischer Wirkungsgrad

Die besten Werte mit ausgesuchten Solarzellen sind vergleichbar mit entsprechenden AM 1,5-Outdoor-Messungen. Elektrische Wirkungsgrade von über 1 % für einen Einzelkollektor wurden gemessen.

In der Tab. 14 am Ende dieses Kapitels werden die Ergebnisse der letzten Meßreihe (23 Kollektoren) zusammengefaßt. Spektakuläre Ergebnisse sind von dieser Meßreihe nicht zu erwarten, da sie mit durchschnittlichem, kommerziellen Zellenmaterial durchgeführt wurde.

Ein besonderer Vorteil des Fluoreszenzkollektors ist die geringe Bandbreite des Ausgangslichts, die einen höheren Solarzellenwirkungsgrad ermöglicht. Voll ausgeschöpft wird dieser Vorteil erst durch optimierte Solarzellen, deren spektrale Empfindlichkeit (Tiefe des pn-Übergangs, Entspiegelung, BSF usw.) an das Ausgangsspektrum angepaßt ist. Bereits mit konventionellen Solarzellen kann man deutliche

Verbesserungen der Empfindlichkeit (Response) erzielen. Abb. 4.5 zeigt die Responseerhöhung einer sehr guten Si-Solarzelle ( $\eta_{xe} \approx 17\%$ , Peter Iles, ASEC) in Abhängigkeit von der Schwerpunktwellenlänge  $\lambda_{out}$  des Fluoreszenzkollektors. Testmessungen ergaben z. B. für K4/103 ( $\lambda_{out} = 632\text{ nm}$ ) einen Solarzellenwirkungsgrad von 20 %.

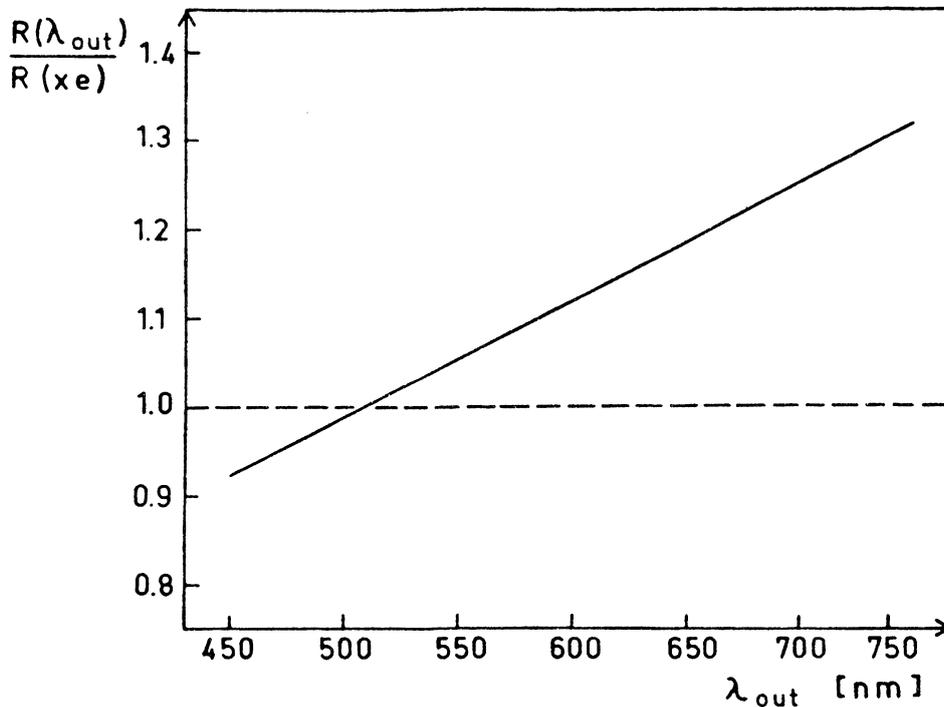


Abb. 4.5: Steigerung der Stromausbeute (photoresponse) der ASEC-Zelle 01, berechnet aus Messungen der spektralen Empfindlichkeit und der Stromausbeute in Xe-Licht.

#### Konzentrationsfaktor

Die Abhängigkeit der optischen Konzentration  $C_{opt}$  von der Dicke  $t$  ist in Abb. 4.6 für K1-Kollektoren gezeigt.

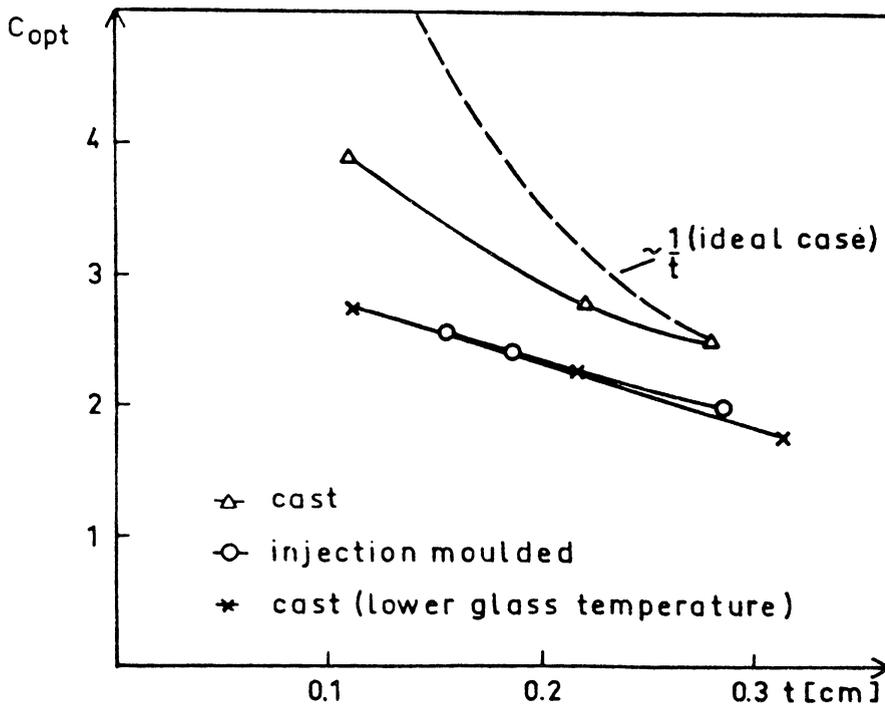


Abb. 4.6: Abhängigkeit der optischen Konzentration von der Dicke für K1-Kollektoren gleicher Absorption.

Die  $t^{-1}$ -Funktion ist bei  $t = 0,28$  an die experimentellen Werte angepaßt. Sie beschreibt den rein geometrischen Effekt durch die Variation der Dicke. In realen Kollektoren nehmen Selbstabsorptions- und Totalreflexionsverluste mit abnehmender Dicke zu (s. Kap. 2.7 "Optischer Wirkungsgrad"). Wirkungsgrad und Konzentration sind antagonistische Größen und müssen sorgfältig unter Berücksichtigung von Wirtschaftlichkeit und Energierückflußzeit aufeinander abgestimmt werden.

Übersicht

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über eine standardisierte Meßreihe an 23 Kollektoren (Xe-Indoor-Teststand).

Kollektor	t[cm]	$\lambda_{\text{abs}}$ [cm]	$\lambda_{\text{out}}$ [cm]	$\eta_{\text{opt}}$	$c_{\text{opt}}$	$\eta_{\text{el}}^{2)}$	Bemerkungen
E3/1	0,350	372	465	0,0193	0,573	0,00165	
K27/103	0,285	432	529	0,0346	1,21	0,00372	
K1/10	0,280	475	584	0,0463	1,65	0,00585	
K1/101	0,285	475	589	0,0567	1,99	0,00738	1)
K1/102	0,185	475	589	0,0486	2,40	0,00597	1)
K1/105	0,155	475	589	0,0396	2,50	0,00507	1)
K1/201	0,325	475	583	0,0518	1,59	0,00681	
K1/R1	0,280	475	582	0,0688	2,45	0,00808	1)
K1/R3	0,220	475	585	0,0615	2,77	0,00760	1)
K1/R6	0,110	475	590	0,0431	3,88	0,00510	1)
K1/RG1	0,110	475	589	0,0302	2,75	0,00381	1)
K1/RG2	0,215	475	589	0,0489	2,28	0,00631	1)
K1/RG3	0,310	475	589	0,0547	1,77	0,00707	1)
K1/R100	0,290	475	583	0,0622	2,17	0,00784	
K4/103	0,285	506	632	0,0616	2,15	0,00801	
B1/4	0,325	511	598	0,0708	2,16	0,00854	B1 $\hat{=}$ 3655
B1/R1	0,300	511	606	0,0748	2,54	0,00905	B1 $\hat{=}$ 3655
B1/104	0,330	511	606	0,0718	2,16	0,00869	B1 $\hat{=}$ 3655
LGR1/1	0,350	520	593	0,0589	1,67	0,00691	
A15/1	0,350	522	596	0,0487	1,38	0,00563	
La1/1	0,330	522	598	0,0476	1,44	0,00389	
Ox170/R1	0,310	616	699	0,0297	0,940	0,00479	
N/101	0,285	630	736	0,0253	0,890	0,00374	

Tab. 14: 1) Diese Daten wurden von früheren Messungen übernommen und auf Standardbedingungen korrigiert.

2) Alle elektrischen Wirkungsgrade wurden auf einen Solarzellen-Wirkungsgrad von 13% korrigiert. Diese Korrektur ist notwendig, da die Zellen eine große Exemplarstreuung zeigten (9,4% bis 14,1%) und zulässig, weil 13 % ein durchaus typischer Wirkungsgrad ist.

Im sichtbaren Bereich sind interessante Farbstoffe vorhanden. Probleme bereitet der rote und infrarote Bereich. Die Dickenabhängigkeit des optischen Wirkungsgrads wird qualitativ verstanden. Für die gegenwärtigen Standardkollektoren ( $F = 400 \text{ cm}^2$ ) scheint eine Dicke von 0,3 cm ein vernünftiger Kompromiß zwischen Wirkungsgrad und Konzentrationsfaktor zu sein.

Der Herstellungsprozeß der Kollektoren muß optimiert und die wichtigsten Parameter müssen vollständig beherrscht werden, um allzu große technologisch bedingte Schwankungen im Wirkungsgrad zu unterbinden.

#### 5. Entwicklung von Fluoreszenzfarbstoffen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde im Rahmen des Vorhabens am Chemischen Institut der Universität Freiburg an der Entwicklung neuer Farbstoffe gearbeitet. Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete eine Reihe von Kriterien, die von idealen Farbstoffen erfüllt werden sollten:

- a) völlige Lichtdurchlässigkeit nach der letzten, längstwelligen Absorptionsbande;
- b) homogene Löslichkeit in organischer Matrix;
- c) extrem hohe Lichtechtheit;
- d) sehr gute Fluoreszenzquantenausbeute;
- e) möglichst geringe Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsbande;
- f) Erfüllung der Anforderungen a - e im ganzen gewünschten Spektralbereich ( $0,35\mu - 1\mu$ ).

Zu Beginn der Arbeiten im Jahre 1978 waren führende Farbstoffchemiker der chemischen Industrie und der Universitäten in Deutschland und in der Schweiz einhellig der Meinung, daß z. Zt. keiner der bekannten Farbstoffe diese Extremalforderung erfüllt, bzw. daß sich diese Extremalforderungen gegenseitig zumindest in bestimmten Grenzen ausschließen. Für die Praxis bedeutete dies die Notwendigkeit der Suche nach neuen bzw. modifizierten Farbstoffen, da es offensichtlich den idealen Farbstoff z. Zt. nicht gibt.

Während der Laufzeit des Projektes konnten vor allem im sichtbaren Spektralbereich bei der Lösung der Probleme erhebliche Fortschritte erzielt werden. So ist es gelungen, Farbstoffe in der gewünschten Reinheit in organischen Matrizen zu lösen und ihre Lichteinheit zu steigern. Zum Teil wurden neue Verfahren entwickelt, um diese Verbesserungen zu erreichen. Es ist zu erwarten, daß diese Methoden auch auf IR-Farbstoffe übertragen werden können.

#### 5.1 Reinheit der Farbstoffe

Zu Beginn der Arbeiten wurde festgestellt, daß bei Farbstoffen (wie z. B. Benzocinnolin, Rubicen, Pyren- oder Perylenderivaten oder auch kommerziell erhältlichen Farbstoffen) allgemein nach der längstwelligsten Absorptionsbande eine geringfügige Grundabsorption vorliegt. Diese Grundabsorption ist für die überwiegende Zahl der Anwendungen von Fluoreszenzfarbstoffen ohne Bedeutung und entgeht daher meist der Beobachtung. Bei Anwendung in Fluoreszenz-Kollektoren stört diese Absorption jedoch erheblich,

da dort das Fluoreszenzlicht über große Strecken im Kollektor geführt werden muß und damit Energieverluste hervorruft. Zu untersuchen war daher, ob diese Grundabsorption eine Eigenschaft des Farbstoffs ist (z. B. Anregung von Obertönen der Valenzschwingungen) oder von Begleitsubstanzen hervorgerufen wird. Durch die z. T. komplizierten Reinigungsoperationen konnte erreicht werden, daß der Gehalt der Farbstoffe an Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich abgesenkt werden konnte. Nach diesen Reinigungsoperationen wurde die vorher beobachtete Grundabsorption bei allen untersuchten Farbstoffen unmessbar klein. Aus dem Ergebnis ist zu schließen, daß die beobachtete Grundabsorption von in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften z. T. sehr ähnlichen Begleitsubstanzen hervorgerufen wird, die bei der Synthese der Farbstoffe als Nebenprodukte gebildet werden. Sie werden von üblichen Reinigungs- und Aufarbeitungsverfahren nicht erfaßt, können aber unter entsprechenden Bedingungen beseitigt werden. Farbstoffsysteme auf organischer Basis sollten, wie aus diesen Ergebnissen zu schließen ist, grundsätzlich für Fluoreszenz-Kollektor-Anwendung geeignet sein.

## 5.2 Löslichkeit der Farbstoffe

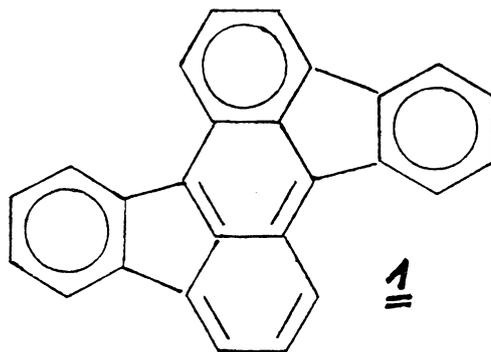
Es ist aus vielen Untersuchungen empirisch bekannt /34/, daß bei Kondensation und Anellierung aromatischer Systeme die Löslichkeit mit zunehmender Anzahl der im Molekül vorliegenden Ringsysteme sinkt. Das führt schließlich dazu, daß größere kondensierte Ringsysteme in üblichen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur praktisch

unlöslich sind. Diese Systeme werden jedoch als Grundkörper für Farbstoffe benötigt, die langwellig absorbieren bzw. fluoreszieren. In der Technik können solche Farbstoffe in den meisten Fällen als Pigmente eingesetzt werden (z. B. die Indanthrenfarbstoffe in der Textilfärberei), bei denen die Schwerlöslichkeit ein gewünschter Nebeneffekt ist. Im Fluoreszenzkollektor stellen die Pigmentteilchen jedoch Streuzentren dar, die den Wirkungsgrad des Systems erniedrigen. Für diese Anwendungen ist daher für alle Farbstoffe homogene Löslichkeit Bedingung.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über Fluoreszenz-Farbstoffe für Solarkollektoren ist gefunden worden /35/, daß bei Substitution eines aromatischen Systems mit tert-Butylgruppen dessen Löslichkeit drastisch erhöht wird. Dieses Prinzip ist bei Farbstoffen sehr unterschiedlicher Struktur mit Erfolg angewendet worden und läßt eine generelle Einsetzbarkeit erwarten. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine tert-Butylgruppe erhöht die Löslichkeit um einen Faktor von ca. 10, der nahezu unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist. Durch Einführen von 1 bis 8 tert-Butylgruppen können daher als völlig unlöslich bekannte Verbindungen in homogene Lösung gebracht werden. Bisher als völlig unlöslich bekannte Verbindungsklassen werden damit einer Anwendung in Fluoreszenz-Solarkollektoren zugänglich. Die Einführung von tert-Butylgruppen ist für die Erhöhung der Löslichkeit von Fluoreszenzfarbstoffen besonders günstig, da sie

- a) die Photostabilität des Farbstoffs nicht nachteilig beeinflusst (nur primäre, keine benzylständigen Wasserstoffe),
- b) das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum nur geringfügig beeinflusst,
- c) die Fluoreszenzquantenausbeute unbeeinflusst läßt oder in einigen Fällen erhöht,
- d) die Löslichkeit stärker als andere Gruppen erhöht,
- e) durch elektrophile oder nucleophile Substitution in den Farbstoff selbst oder dessen Vorstufen leicht eingeführt werden kann.

Die Erhöhung der Löslichkeit ist an vier sehr unterschiedlichen Farbstoffklassen untersucht worden und ergab in allen Fällen gleich gute Ergebnisse, die ebenfalls mit Beobachtungen aus anderen Bereichen der Organischen Chemie konsistent sind. Eine generelle Anwendbarkeit des Verfahrens ist zu erwarten. Für das Farbstoffsystem Rubicen (1) ist der Einfluß der Substitution auf das Lösungsver-



halten quantitativ untersucht worden (Tab. 15) mit dem Ergebnis, daß eine Substitution mit tert-Butylgruppen die Lösungsenthalpie verringert, während die Lösungsentropie

nur geringfügig beeinflusst wird. Dies Verhalten ist in erster Näherung unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Weitere Untersuchungen über diese Zusammenhänge sind z. Zt. in Arbeit.

Substanz	Toluol <sup>a)</sup>	Hexan <sup>a)</sup>	Ethanol <sup>a)</sup>
Rubicen	7.6	6.7	6.9
Di-tert-butylrubicen <sup>b)</sup>	4.5	4.3	5.8
Tetra-tert-butylrubicen <sup>c)</sup>	1.5	2.9	3.7

Tab. 15: Lösungsenthalpien von Rubicenderivaten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel

- a) verwendetes Lösungsmittel; Lösungsenthalpien in kcal mol  
b) Substitution in Position 5 und 13  
c) symmetrische Substitution mit jeweils zwei chemisch äquivalenten tert-Butylgruppen

Nachfolgend sind zwei typische Synthesebeispiele aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung wird in /35/ gegeben.

#### Beispiel 1

#### Di-tert-butylrubicen (II; R = tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

1 g (3 mMol) Rubicen wird in 100 ml wasserfreiem Schwefelkohlenstoff suspendiert und mit 20 ml tert-Butylchlorid und 50 mg wasserfreiem Eisen (III)-chlorid versetzt. Anschließend wird unter Rühren und Wasserausschluß 12 h lang auf 40°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Wasser versetzt und der Schwefelkohlenstoff wird danach abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit Methylenechlorid extrahiert.

Die vereinigten Methylenechloridextrakte werden dreimal mit 2 m Salzsäure, einmal mit 2 m Natriumcarbonatlösung und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel

wird abgedampft und der Rückstand mit n-Hexan über eine Säule mit Kieselgel (MN Kieselgel 60 0,063-0,2 mm der Firma Macherey-Nagel) filtriert. Zur weiteren Reinigung wird noch zweimal mit Tetrachlorkohlenstoff über eine Säule mit Kieselgel chromatographiert. Das Reaktionsprodukt ist dünnschichtchromatographisch einheitlich.

Ausbeute: 60 mg (4,5 %)       $R_f$ : 0,39 ( $\text{CCl}_4$ /Kieselgel).

### Beispiel 2

#### Tetra-tert-butylrubicen

1 g (3 mMol) Rubicen wird in 100 ml wasserfreiem Schwefelkohlenstoff vorgelegt und mit 10 ml tert-Butylchlorid und 50 mg wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Anschließend wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 4 h auf 30 bis 40°C erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Wasser versetzt und der Schwefelkohlenstoff wird anschließend abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 2 m Natriumcarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Das Methylenchlorid wird abdestilliert und der Rückstand mit Hexan über eine Säule mit Kieselgel gefiltert. Das Hexan wird abgedampft und der Rückstand zweimal mit einem Laufmittelgemisch Essigester/Hexan (1:4) über eine Säule mit Kieselgel chromatographiert. Das erhaltene Produkt ist dünnschichtchromatographisch einheitlich.

Ausbeute: 120 mg (7 %).

### 5.3 Lichtecktheit der Farbstoffe

Ein Fluoreszenz-Solarkollektor kann nur dann wirtschaftlich eingesetzt werden, wenn seine Lebensdauer mindestens 5 Jahre beträgt. Unter vereinfachenden Annahmen und Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften des Fluoreszenz-Solarkollektor-Systems kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen der verwendeten Farbstoffe und Lebensdauer des Systems hergestellt werden. Wie aus Abb. 5.1 zu ersehen ist, dürfen die Quantenausbeuten für Photobleichreaktionen nicht größer als  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  sein /36/.

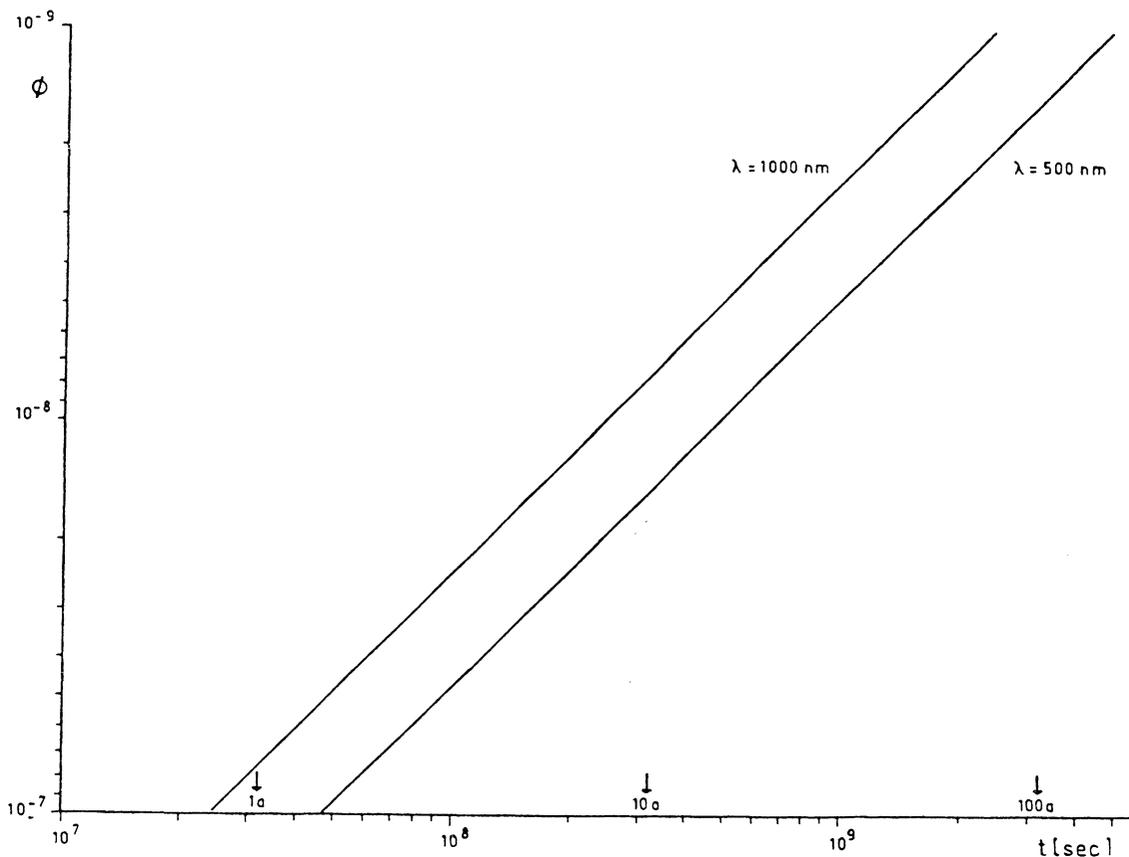
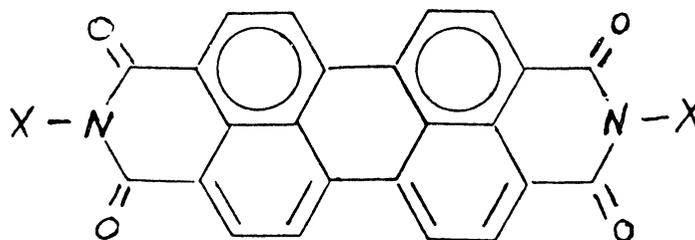


Abb. 5.1: Zusammenhang zwischen Lebensdauer von Solarkollektoren und Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen der verwendeten Farbstoffe. Die Geraden beziehen sich auf mittlere Absorptionswellenlängen von 500 bzw. 1000 nm.

Außerdem dürfen Photolyseprodukte die Fluoreszenz nicht quenchen. Farbstoffsysteme, die diese extremen Bedingungen erfüllen, sind durch Kombination von sehr photo-stabilen auxochromen Gruppen mit sehr photostabilen Chromophoren erhalten worden. Als Grundlage dienen die Erfahrungen, die von der Herstellung stabiler Küpenfarbstoffe vorliegen. So ist z. B. bekannt /37/, daß sich das Perylen-Grundgerüst besonders für die Bildung photostabiler Farbstoffe eignet. Auf dieser Basis sind z. B. Perylenfarbstoffe (2) synthetisiert worden, die eine relativ hohe Lichtechtheit besitzen.



2

Einige Synthesebeispiele sind als Abschluß dieses Kapitels aufgeführt (s.S. 184). Eine ausführliche Darstellung findet sich in /38/. Ergebnisse über Untersuchungen der Farbstoffe der Rubicenklasse finden sich in /39/.

Um eine genügende Löslichkeit in organischer Matrix zu erhalten, ist als X besonders ein mit tert-Butylgruppen substituierter Phenylrest geeignet. Für eine Reihe von Farbstoffen 2 ist bei gleichem Grundkörper der Rest X variiert worden. Für diese Reihe ist bei nahezu identischen UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Lösungs-

mittel DMF der Zusammenhang zwischen Struktur und Photostabilität quantitativ untersucht worden (Tab. 16). Als Ergebnis wurde gefunden, daß die Photostabilität der Farbstoffe durch Substituenten in hohem Maße beeinflusst wird (bei gleichem Chromophor ändert sich die Photostabilität in Abhängigkeit vom Substituenten um einen Faktor von ca.  $10^3$ ). Die Ergebnisse nach Tab. 16 legen weiterhin nahe, daß Oxidationsprozesse wesentlich an den photochemischen Abbaureaktionen beteiligt sind. Verbindungen mit benzylen Wasserstoffen, an denen Oxidationsprozesse besonders leicht ablaufen können, sind um einen Faktor 4 weniger stabil als Vergleichsverbindungen ohne diese Gruppen. Eine Schlüsselstellung bei diesen Abbaureaktionen scheint dem Singulett-Sauerstoff zuzukommen, der von den Farbstoffen selbst durch Sensibilisierung gebildet wird. Der Mechanismus der Bildung von Singulett-Sauerstoff ist aus Abb. 5.2 ersichtlich.

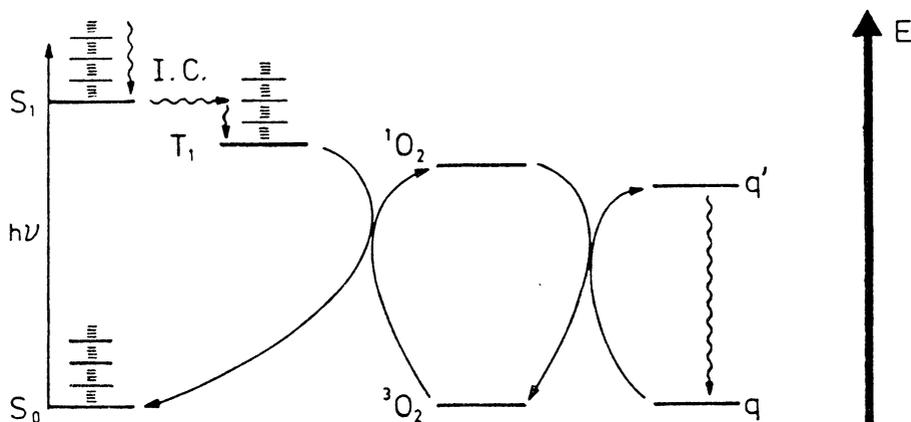


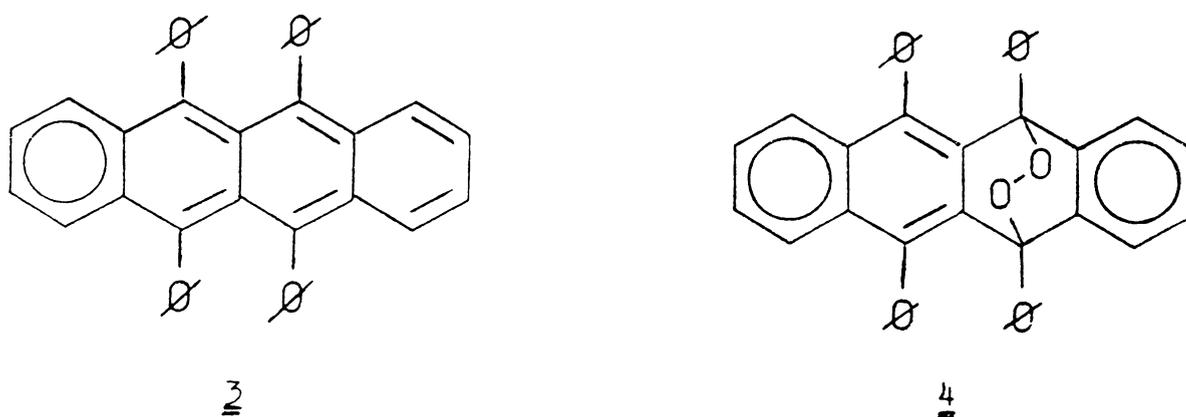
Abb. 5.2: Jablonski-Diagramm: photochemische Bildung von Singulett-Sauerstoff und dessen Quenchung

Tab. 16: Photostabilitäten und Quantenausbeuten von  
Perylenfarbstoffen 2

Rest X	$k(10^{-3}\text{sec}^{-1})^a)$	$\tau_{1/2}(\text{sec})^b)$	$\phi^c)$
2,6-Dimethylphenyl	6.3	110	0.98
2,4,6-Trimethylphenyl	7.0	99	0.92
3,5-Dimethylphenyl			0.78
4-tert-Butyl-2,6-dimethylphenyl	7.2	96	0.97
2-tert-Butylphenyl	4.0	173	0.94
4-tert-Butylphenyl	2.2	312	0.88
3,5-Di-tert-butylphenyl	1.7	405	0.96
3,5-Di-trifluormethylphenyl	11.2	62	0.96
Phenyl	2.7	257	0.93
5-Dimethylsulfonamido- 2-methylphenyl	6.8	103	0.97
2-Trifluormethylphenyl	8.0	87	0.97
3-Trifluormethylphenyl	5.1	136	0.99
Cyclobutyl	1.7	418	0.99
Cyclopentyl	1.7	408	1.00
1-Methylcyclopentyl	1.4	495	1.00
Cyclohexyl	1.6	433	1.00
2-Hydroxycyclohexyl			0.99
Cycloheptyl			0.98
Cyclododecyl			0.99
2-Methyl-5-nitrophenyl	11.3	62	0.89
2-Methyl-6-nitrophenyl	50.0	14	0.71
2-Carboxyl-4-methylphenyl			0.81
5,6-Dimethylbenzimidazolyl			0.01
2,4,6-Tribromphenyl	61.3	11	0.92
2,6-Difluorphenyl	61.5	11	0.95
2-Methyl-4-methoxyphenyl			0.03
1-(4-methylbenzolsulfonyl)- 3-pyrazolyl			0.56
4-Cyano-5-pyrazyl			0.31
2,4-Di-tert-butyl-6-methyl- phenyl	9.8	71	1.00
1-Bicyclo(2.2.2)octyl	0.55	1260	
1-Norbornyl	0.7	990	

- a) Geschwindigkeitskonstante der Photobleichreaktion bei Verwendung der beschriebenen Apparatur; b) Halbwertszeit zu a (DMF)  
c) Quantenausbeute in DMF

Als Konkurrenz zur Fluoreszenz tritt das inter system crossing (I.C.) auf, das über den  $T_1$ -Zustand sensibilisierend auf den Sauerstoff wirkt. Für den Farbstoff Rubren (3) ist die Bleichreaktion von Singulett-Sauerstoff näher untersucht worden, die zum Peroxid (4) führt.



Außerdem konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals nachgewiesen werden, daß eine Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff sogar zu einer Spaltung großer aromatischer Systeme führen kann. Wird Rubicen bei hohen Bestrahlungsdichten in Gegenwart von Sauerstoff in Toluol als Lösungsmittel photolytisiert, so kann in guten Ausbeuten Fluorenon als Photolyseprodukt isoliert werden. Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf ist in Abb. 5.3 angegeben.

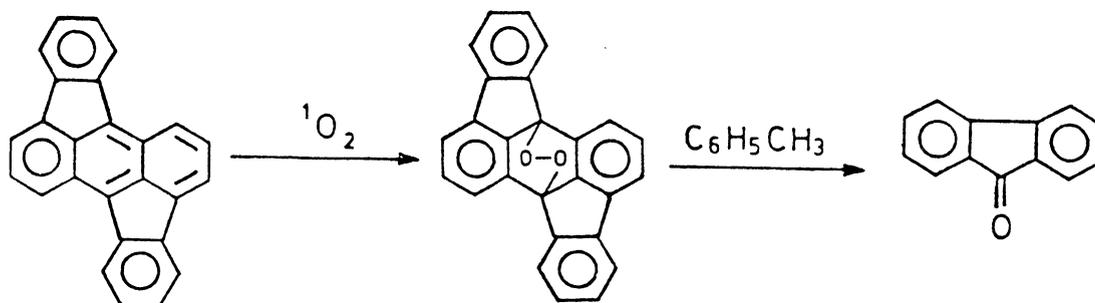


Abb. 5.3: Photooxidation von Rubicen

Um die Beteiligung von molekularem Sauerstoff an der Reaktion zu beweisen, wurde die Bestrahlung mit einer entgasten Probe wiederholt. Bei der Photolyse entstanden dabei in deutlich verlangsamter Reaktion drei andere Produkte, die bei der Photolyse in Gegenwart von Sauerstoff nicht gebildet wurden. Ihre Strukturbestimmung steht zur Zeit noch aus. Von diesen Ergebnissen ausgehend ist es möglich, die Photostabilität von Farbstoffen in Gegenwart von Sauerstoff zu erhöhen. Nach Abb. 5.2 kann der gebildete Singulett-Sauerstoff mit einem Quencher  $q$  in den Triplett-Grundzustand überführt werden. Ist die Quenchwirkung genügend effizient, bedeutet dies eine wesentliche Erhöhung der Photostabilität des Farbstoffs. An den Quencher werden bestimmte Anforderungen gestellt, die sich im folgenden zusammenfassen lassen:

- a) keine Fluoreszenz-Quench-Wirkung
- b) keine Absorption im sichtbaren oder nahen IR-Bereich
- c) kein Verbrauch von Quencher durch Singulett-Sauerstoff

Um die Wirkung von Quenchern quantitativ zu erfassen, wurde die Photobleichreaktion von Rubren als Modellreaktion untersucht. Sie erfolgt bei Bestrahlung mit parallelem Licht nach dem Geschwindigkeitsgesetz der ersten Ordnung. Der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante nimmt linear mit der Konzentration an zugesetztem Quencher zu. Wird die Steigung dieser linearen Beziehung mit der Geschwindigkeitskonstante der Photobleichreaktion ohne

Quencher multipliziert, so resultiert ein Wert, der für die Quenchwirkung der jeweiligen Substanz charakteristisch ist und hier Aktivitätszahl genannt wird. In Tab. 17 sind diese Aktivitätszahlen für eine Reihe von Quenchern aufgeführt.

Substanz	Aktivitätszahl ( $l \cdot mol^{-1}$ )
1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan	2.5
Nickeldiacetylacetonat	1.8
Tetraethylbenzidin	6.4
Bis-dithiobenzilnickel	89.5
$\beta$ -Carotin	57.6
Tetramethyl-1,2-diazetindioxid	7.0

Tab. 17: Aktivitätszahlen von Singulett-Sauerstoff-Quencher

Wie aus Tab. 17 zu ersehen ist, kann durch Zusätze von Singulett-Sauerstoff-Quenchern die Photostabilität von Farbstoffen erhöht werden. Die Ergebnisse des Bleichverhaltens von Rubren in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff-Quenchern konnten auf andere Farbstoffsysteme übertragen werden (z. B. Perylenfarbstoffe). Weitere Versuche ergaben, daß die beschriebene Stabilitätserhöhung auch in fester Matrix beobachtet werden kann. Es konnte eine Stabilitätserhöhung bis zu einem Faktor 2 in fester Matrix erzielt werden. Eine maximale Quenchwirkung und damit Stabilisierung ist zu erwarten, wenn der Quencher direkt an das Farbstoffmolekül fixiert ist. Synthesemöglichkeiten für Verbindungen dieser Art werden z. Zt. noch untersucht.

Nach dem Mechanismus von Abb. 5.2 sollte die Geschwindigkeitskonstante der Photobleichreaktion mit steigender inter system crossing-Rate größer werden. Es ist bekannt /40/, daß Schweratome das inter system crossing fördern. Es wurde daher versucht, mit einem intermolekularen Schweratomeffekt die Geschwindigkeit der Photobleichreaktion von Rubren zu erhöhen. Dies ist tatsächlich in einem Experiment bei Verwendung bromhaltiger Lösungsmittel gelungen. Es kann eine Beschleunigung der Photobleichreaktion bis zu einem Faktor 2 erreicht werden (in Brombenzol oder Bromoform). Diese Ergebnisse stützen weiter den angenommenen Mechanismus. Detaillierte Untersuchungen über Photobleichreaktionen sind in /41/ zu finden.

Bei den stabilsten Fluoreszenzfarbstoffen, die synthetisiert worden sind, konnte nach ca. einjähriger Sonnenbestrahlung in Freiburg keine mit dem Auge erkennbare Veränderung festgestellt werden. Um Farbstoffe dieser Stabilitätsgrade trotzdem quantitativ in bezug auf ihre Photostabilität untersuchen zu können, ist ein Bestrahlungsgerät mit einer speziellen Lampe und spezieller Optik entwickelt worden, das über eine größere Fläche je nach Spektralbereich bis zu 200 Sonnenintensitäten an Licht liefert. Mit dieser Anlage war eine hinreichend schnelle Alterung der Farbstoffe möglich, und ihr photochemisches Verhalten konnte kinetisch verfolgt werden. Mit diesem Gerät war eine überschlägige Abschätzung der Lebensdauer der Fluoreszenzfarbstoffe möglich. Für die photostabilsten Farbstoffe kann eine Lebensdauer von ca. fünf Jahren erwartet werden.

Die Nutzbarkeit eines Kollektors wird jedoch noch durch andere Ursachen beschränkt (siehe Kap. 2.6).

Allgemeines Darstellungsverfahren für Verbindungen der Formel (2) (Perylenderivate)

1 g (2,5 mMol) Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäuredianhydrid wird mit 350 mg Zinkacetat, 5 ml Chinolin und 10 mMol eines primären Amins vermennt und 2 Stunden auf 200 bis 230°C unter Reinstickstoff erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff abgesaugt und mit kleinen Portionen warmen Äthanolis so lange gewaschen, bis der Chinolingeruch verschwunden ist. Das so erhaltene, getrocknete Rohprodukt wird durch die angegebenen Reinigungsoperationen in den gewünschten Fluoreszenzfarbstoff überführt.

Reinigungsverfahren für Verbindungen der Formel (2)

a) Auskochen mit Sodalösung

Um überschüssige Perylentetracarbonsäure zu entfernen, wird das Rohprodukt mit 2 %-iger Sodalösung ausgekocht, wobei das Salz der Perylentetracarbonsäure in Lösung geht.

b) Filtration über Aluminiumoxid

Um Spuren von Perylentetracarbonsäure und Monoimid zu entfernen, wird das Rohprodukt in Toluol/Aceton (9:1) oder Dimethylformamid gelöst und über eine kurze, mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule filtriert. Der reine Farbstoff wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten.



Beispiel 2: "PERTRIMEAN"

N,N'-Di-(2',4',6'-trimethyl-phenyl)-perylene-3.4.9.10-tetracarbonsäurediimid

Darstellung: vgl. DE-OS'en 21 39 688 und 22 10 170

Rohausbeute: 67 %                      Reinheit: (IR, DC): >90 %

Reinigung: Filtration einer Lösung des Farbstoffs über  
                    neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Toluol/Aceton (9:1)

Farbe des Reinprodukts: dunkelrot

Schmelzpunkt:  $382^\circ\text{C}$  (Zers.)

IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): Imid 1700, 1665;  $\text{CH}_3$  2920, 2860

DC ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral):  $R_f$ : 0,62

Analyse:  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$

berechnet: C: 80,49    H: 4,83    N: 4,47

gefunden: C: 80,31    H: 4,88    N: 4,46

Fluoreszenzquantenausbeute (absolut):  $\eta = 0,92$  (DMF)

UV(DMF) (nm) ( $\log \epsilon$ ): 525 (4,85), 489 (4,64), 458 (4,21)

Fluoreszenz (DMF) (nm): 577, 539

Massenspektrum: m/e 626 ( $\text{M}^+$ ), Intensität: 100

#### 5.4 Fluoreszenzquantenausbeute

Über den Zusammenhang Struktur-Fluoreszenzquantenausbeute ist z. Zt. noch wenig bekannt. Die wichtigsten Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz sind strahlungslose Desaktivierung und inter system crossing zum Triplett-Zustand /40/. Um hohe Fluoreszenzquantenausbeuten zu erhalten, sollten diese Prozesse nach Möglichkeit zurückgedrängt werden. Um strahlungslose Desaktivierungen über Prädissoziation /40/ zu vermeiden, sollten die Farbstoffe keine Gruppen mit schwa-

chen Bindungen wie Nitro oder Methoxygruppen enthalten. Weitere Desaktivierungsmöglichkeiten, die vermieden werden sollten, bieten konformativ labile Gruppen oder Gruppen, die über eine Protonenverschiebung die Anregungsenergie aufzehren. Es wäre denkbar, daß Desaktivierung über eine interne Konversion über schwingungsangeregte  $S_0$ -Zustände erfolgt. Da die C-H-Valenzschwingung in Kohlenwasserstoffen die höchste Schwingungsfrequenz hat, sollte hierüber die Desaktivierung besonders leicht erfolgen. Eine Deuterierung des Farbstoffs und damit verbunden eine Verringerung der Valenzschwingungsfrequenz sollte die Desaktivierung erschweren und damit die Fluoreszenzquantenausbeute erhöhen. Diese Zusammenhänge wurden am Farbstoff Rubicen näher untersucht mit dem Ergebnis, daß eine Deuterierung die Quantenausbeute nur unwesentlich (um ca. 5 %) erhöht (siehe Kap. 2.2.2). Aus diesem Ergebnis ist zu folgern, daß dieser Prozeß für den Farbstoff Rubicen ohne Bedeutung sein muß. Um die inter system crossing-Rate gering zu halten, sollte der Farbstoff keine Schweratome wie z. B. Brom enthalten. Weiterhin sollte bei Anregung bzw. Fluoreszenz kein Überlappungsverbot vorliegen (günstig ist i. a. eine  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung). Von besonderer Bedeutung ist noch der Reinheitsgrad der Farbstoffe, da diese zuweilen sehr effiziente Fluoreszenzquencher von der Synthese her als Verunreinigungen enthalten können. Unter Berücksichtigung dieser Ausführungen sind Farbstoffe mit Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 100 % erzielt worden.



Farbstoffs nach Anregung (Abb. 5.4). Der ganze Vorgang kann dann in einem Kreisprozeß ablaufen:

- a) Anregung durch Absorption ( $S_0 \rightarrow S_1$ )
- b) Modifizierung M unter Energieerniedrigung ( $S_1 \rightarrow S_1'$ )
- c) Fluoreszenz ( $S_1' \rightarrow S_0'$ )
- d) Modifizierung zum Grundzustand ( $M':S_0' \rightarrow S_0$ )

Durch zweifache Modifizierung M und M' resultiert eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums zu längeren Wellenlängen und damit eine Trennung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Als wichtigste Modifizierungsvorgänge kommen eine Relaxation der Solvathülle (wenn sich bei Anregung des Farbstoffs sein Dipolmoment ändert) oder eine Deprotonierung nach dem Förster-Mechanismus /43/in Frage. Untersuchungen in dieser Richtung sind z. Zt. in Arbeit. So wurde versucht, durch Zusätze die Eigenschaften des polymeren Trägers zu beeinflussen. Um bei Farbstoffen eine Trennung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum nach dem beschriebenen Dipol-Mechanismus zu erreichen, wird ein polares Medium benötigt. Es wurden daher Versuche unternommen, die Polarität von Plexiglas durch Zusätze zu erhöhen. Die Bestimmung der Polarität von Plexiglas wurde mit Hilfe solvatochromer Substanzen quantitativ ausgeführt mit dem Ergebnis, daß eine Copolymerisation des Methylmethacrylats mit  $\beta$ -Hydroxiethylmethacrylat besonders günstig ist. Als Zusätze sind besonders Diöle geeignet, die bereits in Anteilen von 2 - 3 % stark wirksam sind. Mit einer Polaritätserhöhung durch polare Zusätze oder Copolymerisate kann außerdem erreicht werden, daß stark polare

Farbstoffe wie z. B. Rhodanilblau leicht in Lösung gebracht werden können.

## 5.6 Ausblick

Für die Bereiche kürzerer Wellenlängen sind bereits einige Farbstoffe erhalten worden, die den Anforderungen z. B. in Bezug auf die Photostabilität in etwa gerecht werden.

Probleme bereitet z. Zt. der langwellige sichtbare bis IR-Bereich. Es ist bisher nicht gelungen, photostabile Farbstoffe zu erhalten, die im IR-Bereich mit hohen Quantenausbeuten fluoreszieren. Dieses Problem wird z. Zt. bearbeitet. Es ist geplant, von Küpenfarbstoffen ausgehend Fluoreszenzfarbstoffe mit entsprechenden Eigenschaften zu erhalten.

## 6. Experimentelle Abschätzungen und theoretische Betrachtungen

### 6.1 Der Einfluß von Reabsorptionsmechanismen auf den Wirkungsgrad der Kollektoren

Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, daß die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes eine maßgebliche Größe für die Güte des Kollektors darstellt. Prinzipiell müssen zwei Reabsorptionsmechanismen unterschieden werden. Zum einen die "aktive Reabsorption", hervorgerufen durch die Überlappung von Absorptions- und Emissionsbande des Farbstoffes. Ein großer Anteil dieses Lichts wird durch erneute Fluoreszenz dem Kollektor wieder zugeführt. Zum anderen die "passive Reabsorption", die auf Verunreinigungen in der Matrix beruht und zu endgültigen Verlusten der Photonen

führt. Eine rechnerische Abschätzung über den Einfluß dieser Absorptionen auf den optischen Wirkungsgrad wurde anhand eines vereinfachenden Kollektormodells durchgeführt /5/. In Abbildung 6.1 ist der relative Sammelwirkungsgrad für Fluoreszenzlicht der Wellenlänge  $\lambda$  für einen Kollektor mit 40 cm Hypotenusenlänge in Abhängigkeit von dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  (3 mm Laufstrecke) angegeben. Parameter  $x$  ist der Beobachtungsort an der Hypotenuse.

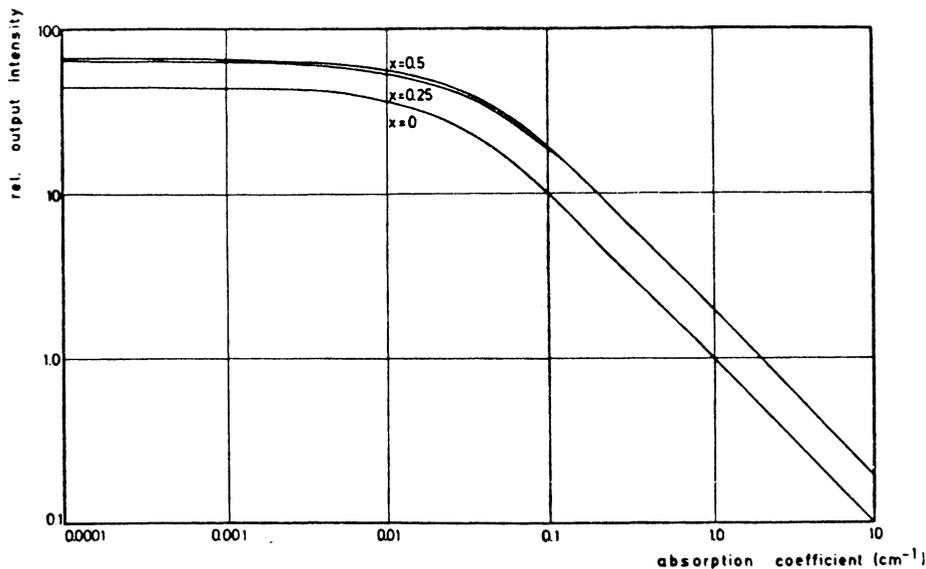


Abb. 6.1: Berechneter relativer Sammlungswirkungsgrad für Fluoreszenzlicht der Wellenlänge  $\lambda$  in Abhängigkeit von  $\alpha(\lambda)$ . Parameter  $x$ , verschiedene Beobachtungspunkte auf der Hypotenuse.

Eine Aussage über den Gesamtwirkungsgrad erhält man durch Faltung dieser Werte mit der spektralen Verteilung der Fluoreszenz und anschließende Integration über  $\lambda$ . Typische Werte für den Absorptionskoeffizienten im Maximum der Absorption liegen bei  $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt, daß Fluoreszenzlicht in diesem Wellenlängenbereich die Hypo-

tenuse praktisch nicht erreicht. Erst wenn der Absorptionskoeffizient um 2 bis 3 Zehnerpotenzen abgenommen hat ( $\alpha \approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ), erhält man einen deutlichen Anteil des Fluoreszenzlichtes an der Kante.

Abb. 6.2 zeigt die gemessenen Absorptionskoeffizienten für eine unbelichtete und eine belichtete Probe. Zusätzlich eingezeichnet ist die relative spektrale Verteilung der Fluoreszenz.

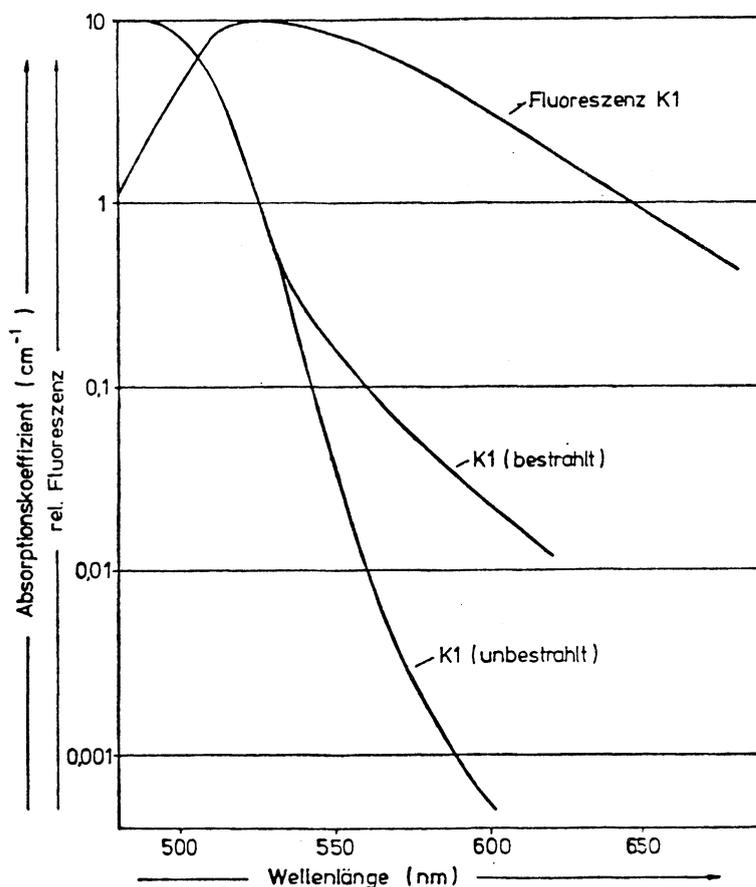


Abb. 6.2: Absorptionskoeffizient und relative Fluoreszenz für den Farbstoff K1

Aus den Daten von Abb. 6.1 und 6.2 läßt sich direkt die spektrale Verteilung an der Hypotenuse bestimmen. In Abb. 6.3 sind die entsprechenden Kurven dargestellt.

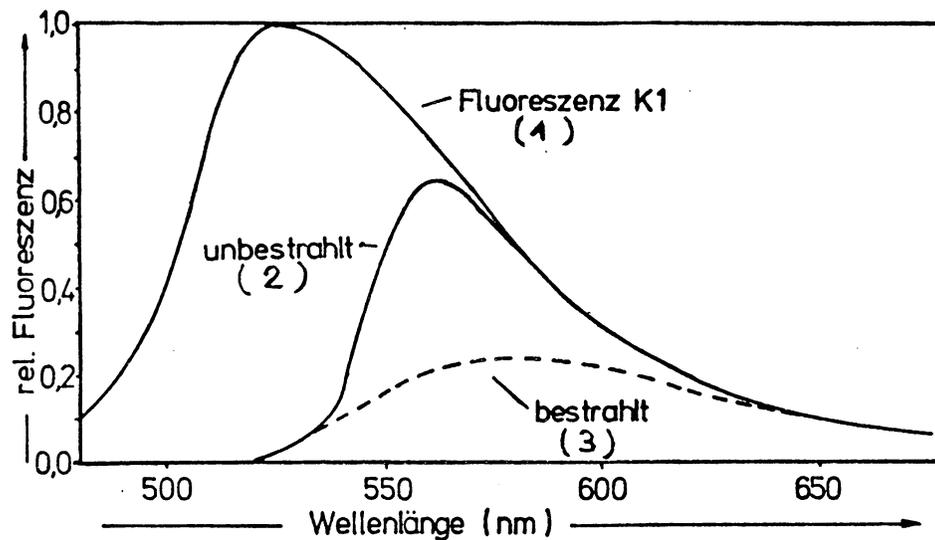


Abb. 6.3: Spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts von K1 an der Kante eines Kollektors

- (1) ohne Reabsorption
- (2) neuer Kollektor mit Reabsorption
- (3) gealterter Kollektor mit Reabsorption

Das Verhältnis der Flächen unter den Kurven 2 und 3 im Vergleich zur Fläche unter der Kurve 1 gibt den Anteil des nicht reabsorbierten Primärfluoreszenzlichtes an. Im Falle der unbelichteten Probe handelt es sich weitgehend um "aktive Reabsorption", die dann zur Sekundärfluoreszenz führt. Nimmt man an, daß die geometrische Verteilung dieser zweiten Fluoreszenz gleich der ersten ist, so läßt sich der Reabsorptionszyklus wiederholen. Mathematisch führt dies zu einer geometrischen Reihe mit endlichem Grenzwert  $r$ , der im Bereich zwischen 1 und 4 liegt. Die Höhe dieses Reabsorptionsfaktors  $r$  wird bestimmt durch die Reabsorption, den Quantenwirkungsgrad der Fluoreszenz und den Verlustkegel, der durch den Brechungsindex des lichtführenden Materials vorgegeben ist.

Der große Einfluß des Reabsorptionsfaktors auf den Gesamtwirkungsgrad eines Kollektors ist in Abb. 6.4 dargestellt.

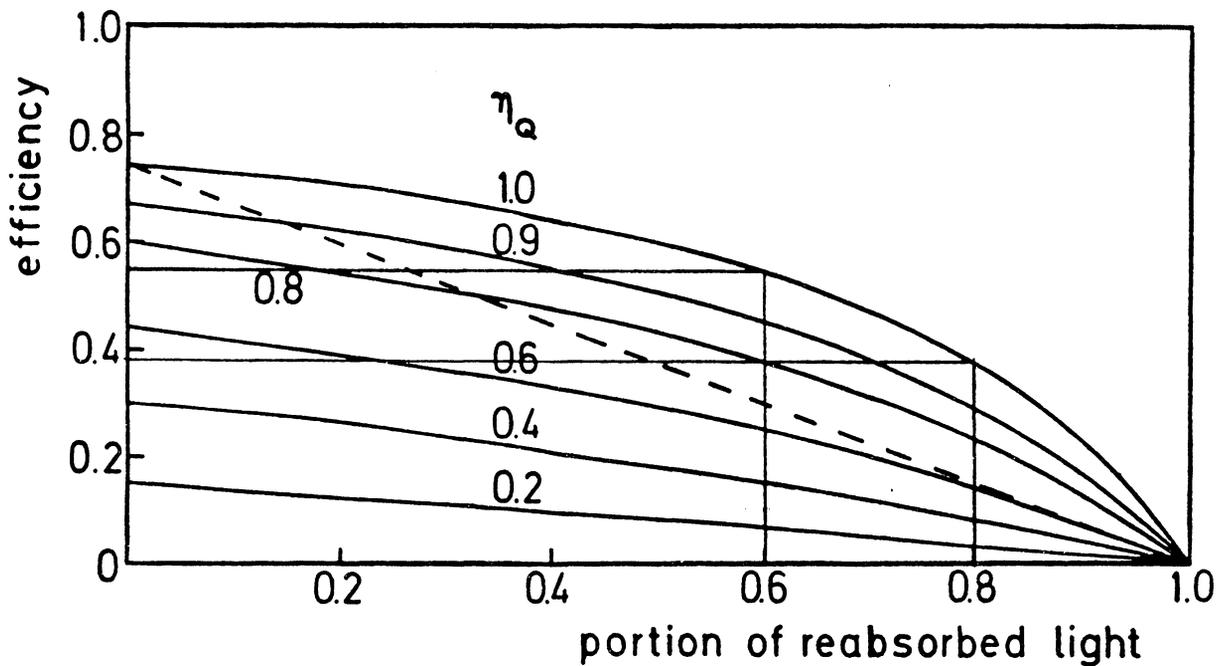


Abb. 6.4: Interner optischer Wirkungsgrad eines Kollektors in Abhängigkeit von der Reabsorption. Parameter bildet der Quantenwirkungsgrad der Fluoreszenz  $\eta_Q$

Aufgetragen ist der Wirkungsgrad des Kollektors in Abhängigkeit vom Anteil des reabsorbierten Lichtes unter der Annahme, daß es sich um "aktive Reabsorption" handelt und unter der Vernachlässigung anderer Verlustmechanismen. Parameter ist der Quantenwirkungsgrad  $\eta$  der Fluoreszenz. Bei der Angabe des Wirkungsgrades handelt es sich um den inneren Wirkungsgrad, der angibt, wieviel der insgesamt absorbierten Photonen den Kollektor an der Hypotenuse wieder verlassen. Im Idealfall sind dies für Plexiglas 74 %. Die gestrichelte Kurve zeigt den Anteil des Lichtes, der den Kollektor für  $\eta = 1$  direkt verläßt (ohne Berücksichtigung der Refluoreszenz). Viele Farbstoffe erfüllen diese Anforderung annähernd. Der Anteil des reabsorbierten Lichtes liegt für die Standardkollektorgröße typisch zwischen 60 und 80 %. Daraus ergibt sich ein Reabsorptions-

faktor im Bereich zwischen 1,8 und 2,5, der den Wirkungsgrad wieder auf 55 bzw. 38 % anhebt im Vergleich zu 30 bzw. 15 % ohne Refluoreszenz. Dies zeigt eindeutig, daß eine gewisse Bandüberlappung erlaubt ist, solange der Quantenwirkungsgrad im Bereich von 1 liegt. Erst die Kombination von starker Überlappung und schlechtem Quantenwirkungsgrad führt zu drastischen Abnahmen des Gesamtwirkungsgrades eines Kollektors. Anhand von Abbildung 6.4 ist es möglich, aus Laufstreckenmessungen der Fluoreszenz und dem Quantenwirkungsgrad abschätzende Aussagen über den Wirkungsgrad eines Kollektors zu machen.

## 6.2 Thermische Energieumwandlung mit Hilfe von Fluoreszenz- kollektoren

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Fluoreszenzkollektoren liegt in der Umwandlung der Strahlenenergie in thermische Energie. Abb. 6.5. zeigt eine Prinzipskizze für dieses Verfahren.

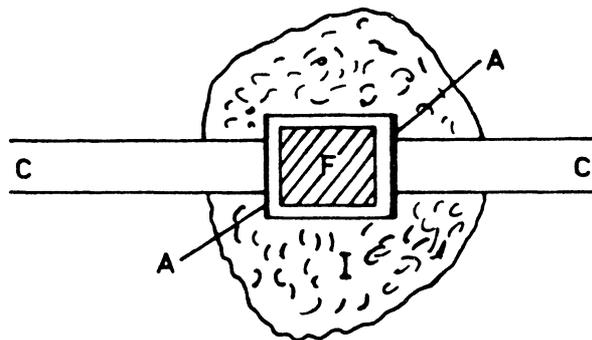


Abb. 6.5: Anordnung für eine thermische Energieumwandlung. Der Kollektor C liefert die Energie an die Wärmetransportflüssigkeit F. I bezeichnet die thermische Isolation.

Der Kollektor C liefert die konzentrierte Strahlungsenergie an die durch ein Rohr strömende Wärmetransportflüssigkeit. Die dem Kollektor zugewandten Seiten des Rohres sind mit einer absorbierenden Schicht A bedeckt. Das ganze Wärmetransportsystem ist thermisch isoliert. Auch bei diesem Umwandlungssystem zeigen sich Vorteile der Fluoreszenzkollektoren gegenüber konventionellen Sammlern:

- a) Konzentration: Fluoreszenzkollektoren ermöglichen hohe Konzentration auch bei diffuser Lichteinstrahlung und ohne aufwendige Wärmeschutzmaßnahmen. Sie eignen sich daher bevorzugt für höhere geographische Breiten. Außerdem sind hohe Arbeitstemperaturen im Wärmetransportsystem möglich.
- b) Kleine thermische Masse - schnelle Ansprechzeit:  
Das Wärmetransportsystem umfaßt nur einen kleinen Teil des Gesamtsystems. Kleine Wärmekapazität und schnelle Ansprechzeit sind vor allem in klimatischen Zonen mit schnell wechselnder Bewölkung zweckmäßig.
- c) Trennung von Strahlungssammlung und Wärmetransportsystem:  
In konventionellen Systemen bedeutet die Abstrahlung der erwärmten Teile ein großes Problem. Fluoreszenzkollektoren müssen nicht thermisch isoliert werden, und der Wärmetransportteil braucht keine äußere Strahlung aufzunehmen, d. h., er kann mit relativ billigem Material gut isoliert werden.

Theoretisch lassen sich Wirkungsgrade von über 40 % erreichen. Eine ausführlichere Behandlung dieser Überlegungen ist in [44] gegeben.

### 6.3 Nachverstärkung der Konzentration

Die Höhe der Konzentration der Strahlung am Ausgang eines Kollektors steht in direkter Relation zu dem Bedarf an Solarzellenfläche und somit auch zu den Systemkosten. Da die erreichbare Konzentration in Fluoreszenzkollektoren durch Materialparameter beschränkt ist, wäre eine Nachkonzentration an der Kante sehr nützlich. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ergibt sich durch das Anbringen eines Keiles an die Austrittskante, wie es in Abb. 6.6 dargestellt ist.

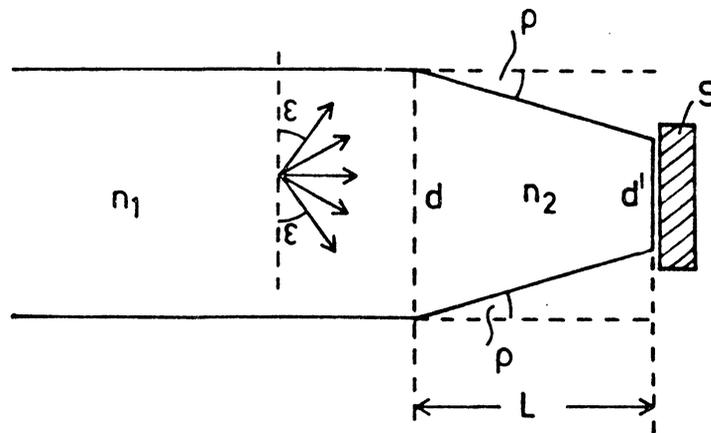


Abb. 6.6: Prinzip der Nachkonzentration mittels eines Keiles.  $n_1$  bzw.  $n_2$  sind die Brechungsindizes im Kollektor und im Keil.

$S$  ist der Empfänger der konzentrierten Strahlung, z.B. eine Solarzelle.

Die erreichbare Nachverstärkung wird umso größer, je höher der Brechungsindex des Keiles im Vergleich zum Brechungsindex des Kollektors ist. Eine physikalische Grenze ergibt sich durch die Grundgesetze der Optik und hier vor allem durch Abbe's Sinusbedingung. In [45] wird eine ausführliche mathematische Behandlung des Problems gegeben. Für Brechungsindizes von  $n_1 = 1,5$  und  $n_2 = 2$  ergibt sich eine maximale Steigerung der Konzentration von 1,79.

## 7. LITERATUR UND PUBLIKATIONEN

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [ 1] W.H. Weber and J. Lambe,  
Appl. Opt. 15, 2299 (1976)
- [ 2] A. Goetzberger and W. Greubel  
Appl. Phys. 14, 123 (1977)
- [ 3] N.C. Boling and C.F. Rapp,  
Conf. Rec. 13 th. IEEE  
Photovoltaic Spec. Conf. 690 (1978)
- [ 4] R.L. Moon, L.W. James, H.A. Van der Plas et al.  
Conf. Rec. 13 th IEEE, Photov. Spec. Conf. 859 (1978)
- [ 5] A. Goetzberger and V. Wittwer  
Advances in Solid State Physics XIX, 427 (1979)
- [ 6] V. Wittwer, K. Heidler, A. Zastrow, A. Goetzberger  
Conf. Rec. 14 th IEEE, Photov. Spec. Conf. San Diego (1980)
- [ 7] A. Goetzberger, K. Heidler, V. Wittwer, A. Zastrow,  
G. Baur and E. Sah,  
2nd Solar Energy Conf. 515 (1979)
- [ 8] G.G. Guilbault,  
Practical Fluorescence (Dekker, New York 1973)
- [ 9] J.N. Demas, G.A. Crosby,  
J. Phys. Chem. 75, 991 (1971)
- [10] W. Lahmann, H.J. Ludewig,  
Chem. Phys. Lett. 45, 177 (1977)
- [11] M.J. Adams, J.G. Highfield, G.F. Kirkbright,  
Analyt. Chem. 49, 1850 (1977)
- [12] M.G. Rockley, K.M. Waugh,  
Chem. Phys. Lett. 54, 597 (1978)
- [13] Landolt-Börnstein,  
Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 3 (Lumineszenz organi-  
scher Substanzen, Springer, Berlin/Heidelberg 1967)
- [14] J.H. Brannon, D. Magde,  
J. Chem. Phys. 82, 705 (1978)

- [15] K.H. Drexhage in F.P. Schäfer: Dye Lasers  
(Springer, Berlin/Heidelberg 1973)
- [16] K.H. Drexhage, Laser Focus 9, 35 (1973)
- [17] M.L. Spaeth, D.P. Bortfeld  
Appl. Phys. Lett. 9, (1966)
- [18] G. Kettenring, Nucl. Instruments and Methods  
131, 451 (1975)
- [19] G. Schreyer, Optische Eigenschaften von Acryl-  
gläsern  
in R. Vieweg, F. Esser, Polymethylmethacrylate  
(Häuser, München 1975)
- [20] L. Bergmann, C. Schaefer,  
Lehrbuch der Experimentalphysik Band III (Optik)  
338 (Walter de Gruyter, Berlin 1972)
- [21] A. Zastrow, V. Wittwer, wird veröffentlicht
- [22] S. Aydinli, J. Krochmann,  
2nd Int. Sol. Forum, Hamburg 1978, Vol. II, p 221
- [23] H.J. Geil, 2nd Int. Sol. Forum, Hamburg 1978
- [24] W. Ley, 1st Int. Sol. Forum, Hamburg 1977  
Vol. II, p 3
- [25] Th. Förster,  
Ann. Phys. 2, 55 (1948)
- [26] Th. Förster, Z. Elektrochem. 53, 93 (1949)
- [27] Th. Förster, Z. Naturforsch. 4a, 321 (1949)
- [28] R. Katrarro, A. Ron, S. Speiser,  
Chem. Phys. Lett. 52, 16 (1977)
- [29] M. Kleinermann, M. Dabrowski,  
Opt. Comm. 26, 81 (1978)
- [30] S. Speiser, R. Katrarro, Opt. Comm. 27, 287 (1978)
- [31] J.S. Batchelder, A.H. Zewail, T. Cole,  
Appl. Opt. 18, 3090 (1979)

- [32] G. Keil, J. Appl. Phys. 40, 3544 (1960)
- [33] A. Zastrow, Verhandl. DPG (VI), 15 (1980), 827
- [34] E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons,  
1. Aufl., Academic Press 1964
- [35] H. Langhals, DOS 3016764.7 vom 30.04.1980
- [36] H. Langhals, Nachr. Chem. Techn. Lab. im Druck
- [37] P. Rys, H. Zollinger, Leitfaden der Farbstoffchemie,  
2. Aufl. Verlag Chemie 1976
- [38] H. Langhals, DOS 3016765.8 vom 30.04.1980
- [39] G. Werner, H. Langhals,  
Veröffentlichung in Vorbereitung
- [40] H.A. Staab, Einführung in die theoretische  
organische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie 1975
- [41] H. Langhals, Veröffentlichung in Vorbereitung
- [42] H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 730 (1979)
- [43] Th. Förster, Z. Elektrochem. 54, 42 (1950)
- [44] A. Goetzberger, Solar Energy 22, 425 (1979)
- [45] A. Goetzberger, O.F. Schirmer,  
Appl. Phys. 19, 53 (1979)

## 7.2 Veröffentlichungen

A. Goetzberger and V. Wittwer  
Fluorescent Planar Collector-Concentrators for Solar Energy  
Conversion  
Festkörperprobleme XIX, 427 - 451 (1979)

A. Goetzberger, K. Heidler, V. Wittwer, A. Zastrow,  
G. Baur and E. Sah  
Fluorescent Planar Concentrators-Performance and Experimental  
Results  
Proc. of the 2nd E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.  
Berlin, 515 (1979)

A. Goetzberger and O.F. Schirmer  
Second Stage Concentration with Tapers for Fluorescent  
Solar Collectors  
Appl. Phys. 19, 53 - 58 (1979)

A. Goetzberger  
Thermal Energy Conversion with Fluorescent Collector-Concentrators  
Solar Energy, 22, 435 - 438 (1979)

A. Zastrow  
Einfache Methode zur Absolutmessung von Fluoreszenz-  
quantenausbeuten  
Verhandl. DPG (VI), 15, 827 (1980)

A. Zastrow  
Strahlungsloser intermolekularer Energietransfer in  
fluoreszierenden Solarkollektoren  
Verhandl. DPG (VI), 15, 692 (1980)

H. Langhals  
Bestimmung der Überlappung zwischen UV-Absorptionsspektrum  
und Fluoreszenzspektrum  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 730 (1979)

V. Wittwer, K. Heidler, A. Zastrow, A. Goetzberger  
Efficiency and Stability of Experimental Fluorescent  
Planar Concentrators  
Conf. Rec. 14th IEEE, Photov. Spec. Conf. San Diego (1980)

### 7.3 Vorträge

A. Goetzberger and V. Wittwer  
Fluoreszenzkollektoren - Prinzip und experimentelle Ergebnisse  
Frühjahrstagung Münster, März 1979

A. Goetzberger, K. Heidler, V. Wittwer, A. Zastrow,  
G. Baur and E. Sah

Fluorescent Planar Concentrators - Performance and  
Experimental Results

2nd. E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Berlin (1979)

A. Goetzberger,

Fluoreszenzkollektoren - Prinzip und experimentelle Ergebnisse,  
Kolloquium der Universität Stuttgart

A. Goetzberger

Fluoreszenzkollektoren - Prinzip und experimentelle Ergebnisse  
Kolloquium der Universität Freiburg

V. Wittwer

Fluoreszierende Stoffe in Sonnenkollektor-Anlagen

Fachgespräch über "Kunststoffanwendungen in Solarenergie-  
Anlagen",

Süddeutsches Kunststoffzentrum, Würzburg

V. Wittwer, K. Heidler, A. Zastrow, A. Goetzberger

Efficiency and Stability of Experimental Fluorescent  
Planar Concentrators

14th IEEE, Photov. Spec. Conf. San Diego (1980)

A. Zastrow

Einfache Methode zur Absolutmessung von Fluoreszenz-  
quantenausbeuten

DPG-Frühjahrstagung Quantenoptik, Bielefeld (1980)

A. Zastrow

Strahlungsloser intermolekularer Energietransfer  
in fluoreszierenden Solarkollektoren

DPG-Frühjahrstagung Molekülphysik, Bielefeld (1980)

A. Goetzberger

Sonnenenergieumwandlung mit Fluoreszenzkollektoren  
Kolloquium der Universität Stuttgart,

26.06.1979

A. Goetzberger

Fluoreszenzkollektoren, ein neuer Weg zur  
Sonnenenergienutzung

Phys. Seminar der TU  
München, 18. Mai 1978

dto.

Seminar "Nutzung solarer Energie" der  
Universität München, 19. Mai 1978

A. Goetzberger

Solarenergiekonversion mit Fluoreszenz-Kollektoren

Phys. Kolloquium der  
Universität Erlangen, 17. Juli 1978

A. Goetzberger

Fluorescent Solar Energy Concentrators

Kolloquium der Kath. Universität,  
Löwen, Belgien, 11. Oktober 1978

A. Goetzberger

Sonnenenergieumwandlung mit Fluoreszenz-Kollektoren

Kolloquium der Universität Stuttgart  
26. Juni 1979

A. Goetzberger

Fluoreszenzkollektoren für solare Energieumwandlung

Kolloquium der Universität Freiburg,  
25. Juni 1979

dto.

Kolloquium der Universität Marburg,  
25. Januar 1980

dto.

Kolloquium der Universität Hamburg  
24. Januar 1980

dto.

Makromolekulares Kolloquium

Freiburg, 29. Februar 1980

dto.

Kolloquium der Universität Wien

30. April 1980

#### 7.4 Patente

H. Langhals, DOS 3016764.7 vom 30.04.1980

H. Langhals, DOS 3016765.8 vom 30.04.1980

A. Zastrow

Verbesserte Vorrichtung mit Lumineszenz-Lichtkonzentratoren zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische und/oder Wärmeenergie unter Ausnutzung strahlungsloser Energieübertragung.

(eingereicht)

A. Goetzberger

Vorrichtung zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische und Wärmeenergie mit Hilfe von Fluoreszenz-Lichtkonzentratoren unter spezieller Berücksichtigung diffuser Lichteinstrahlung.

P 2816433.2

A. Goetzberger, G. Baur, O.F. Schirmer

Vorrichtung zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische und Wärmeenergie mit Hilfe von Fluoreszenz-Lichtkonzentratoren

P 2824888.6