

# Zwischenmolekulare Energieübertragung und Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Lösungen

C. BOJARSKI

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. 26 a, 1856—1859 [1971]; eingegangen am 25. Mai 1971)

Für die Emissionsanisotropie der Photolumineszenz als Funktion der Konzentration wird ein Ausdruck angegeben, der sowohl die Depolarisation als auch die bei hohen Konzentrationen auftretende Repolarisation beschreibt. Remigration und Konzentrationslöschung sind dabei berücksichtigt. Ein Vergleich mit experimentellen Messungen der Konzentrationsdepolarisation am Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin-Lösungen ergibt eine gute Übereinstimmung im ganzen Konzentrationsbereich.

## Einleitung

Bestehende Theorien<sup>1</sup> der Konzentrationsdepolarisation berücksichtigen nicht die bei hohen Konzentrationen auftretende Wiederzunahme der Polarisation (Repolarisation)<sup>10–12</sup>. In einer Veröffentlichung<sup>12</sup> über die Photolumineszenzdepolarisation von Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin-Lösungen gaben wir eine theoretische Beschreibung dieses Repolarisationseffektes. Eine Übereinstimmung zwischen den Messungen und der Theorie konnte aber nur erreicht werden, wenn ein Parameter  $\alpha_0$  [vgl. Gl. (5)] in verschiedener Weise festgelegt wurde, je nach dem ob man die Depolarisation oder die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration beschreiben wollte. Diese Unstimmigkeit beruht wahrscheinlich auf der Vernachlässigung der Reemigration der Anregungsenergie zu den primär angeregten Molekülen. Die vorliegende Arbeit leitet einen Ausdruck für die Emissionsanisotropie ab, der auch die Reemigration in Rechnung setzt.

## Theoretische Überlegungen

Lumineszierende Moleküle können entweder direkt oder durch strahlungslose Energieübertragung angeregt werden. Wir wollen die einwirkenden Moleküle in Gruppen  $D^{(i)}$  einordnen, je nachdem, ob sie ihre Anregungsenergie direkt ( $D^{(0)}$ ) oder nach  $l$  Übertragungsschritten ( $D^{(l)}$ ) erhalten haben<sup>13</sup>. Aus allen angeregten Molekülen sondern wir ferner eine weitere Gruppe  $D_a$  aus, die alle Moleküle enthält, die primär Licht absorbiert haben. Dazu rechnen alle Moleküle  $D^{(0)}$  sowie diejenigen aus den Gruppen  $D^{(l)}$ , die mit  $D^{(0)}$  Molekülen identisch sind (Rückübertragung)<sup>14</sup>. Die Gruppe  $D_a$  hat in der Theorie der Konzentrationsdepolarisation besondere Bedeutung, da nur diese Moleküle zur beobachteten Fluoreszenzdepolarisation beitragen<sup>8,15,16</sup>. Die Moleküle  $D^{(l)}$  können nicht zu  $D_a$  gehören. Eine genaue Berechnung des Anteils der übrigen zu  $D_a$  gehörenden Moleküle aus den Gruppen  $D^{(l)}$  scheint schwieriger zu sein,

Sonderdruckanforderungen an Dr. C. BOJARSKI, Politechnika Gdanska, Instytut Fizyki, ul. Majakowskiego 11/12, Gdańsk-Wrzeszcz, Polen.

- <sup>1</sup> Eine ausführliche Diskussion über die bestehenden Theorien betreffend die Konzentrationsdepolarisation findet man in den Arbeiten von FÖRSTER<sup>2</sup>, PHEOFILOV<sup>3</sup>, ERIKSEN und ORE<sup>4</sup> und auch von KNOX<sup>5</sup> (mit Ausnahme der Arbeiten<sup>6–9</sup>, die letzters veröffentlicht wurden).
- <sup>2</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.
- <sup>3</sup> P. P. PHEOFILOV, Polarizowannaja Luminescencija atomow, molekul, kristalow, Moskwa 1959.
- <sup>4</sup> E. L. ERIKSEN u. A. ORE, Physica Norvegica **2**, 159 [1967].
- <sup>5</sup> R. S. KNOX, Physica **39**, 361 [1968].
- <sup>6</sup> C. BOJARSKI, Acta Phys. Polon. **34**, 853 [1968].

- <sup>7</sup> A. N. SEWTSCHENKO, W. I. POPETSCHITZ u. A. M. SARSHIEWSKIJ, Dokl. Akad. Nauk SSSR **191**, 1025 [1970].
- <sup>8</sup> A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **A 38**, 453 [1970].
- <sup>9</sup> A. KAWSKI u. J. KAMIŃSKI, Acta Phys. Polon. **A 37**, 591 [1970].
- <sup>10</sup> P. P. PHEOFILOV u. B. J. SWESHNIKOW, Sh. Exp. Teor. Fis. **10**, 1372 [1940].
- <sup>11</sup> L. SZALAY, B. SÁRKÁNY, E. TOMBACZ, Acta Phys. Chem. Szeged **11**, 21 [1965].
- <sup>12</sup> C. BOJARSKI u. J. DUTKIEWICZ, Z. Naturforsch. **26a**, 1028 [1971].
- <sup>13</sup> C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Acta Phys. Hung., im Druck.
- <sup>14</sup> Vergl. die ausführliche diesbezügliche Diskussion in <sup>4</sup>.
- <sup>15</sup> M. D. GALANIN, Trudy Fis. Inst. Akad. Nauk SSSR **5**, 341 [1950].
- <sup>16</sup> I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Chem. Szeged **1**, 29 [1955].

vor allem, weil das Ergebnis von der Konzentration abhängig ist. Nach ERIKSEN und ORE<sup>4</sup> führen mehr als 60% aller „sekundären“ Übertragungen zur erneuten Anregung von Molekülen, die primär absorbiert hatten. Im folgenden sollen 3 Näherungen diskutiert werden, die verschiedenen Annahmen über die Molekülgruppe  $D_a$  entsprechen.

1.  $D_a \equiv D^{(0)}$ . Für diesen Fall erhält man für die Emissionsanisotropie  $r$ , welche mit dem Polarisationsgrad  $P$  wie folgt verbunden ist<sup>17</sup>:

$$r = 2P/(3 - P) \quad (1)$$

den Ausdruck<sup>13,12</sup>:

$$r/r_0 = 1 - \alpha f(\gamma) \quad (2)$$

mit

$$f(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma)], \quad (3)$$

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-y^2) dy, \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\gamma_D}{\gamma_D + \gamma_{D_{II}}}, \quad (5)$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D_{II}} = \frac{\sqrt{\pi} \eta_0}{2} \left( \frac{C'}{C_0'} + \frac{C''}{C_0''} \right). \quad (6)$$

hierin sind  $C'$ ,  $C''$  die Konzentrationen der Monomeren  $D$  und Dimeren  $D_{II}$ ,  $C_0'$ ,  $C_0''$  die kritischen Konzentrationen für die strahlungslose Übertragung von  $D^*$  zu  $D$  und  $D^*$  zu  $D_{II}$ ,  $\eta_0$  ist die Quantenausbeute der Moleküle  $D$ ;  $\alpha_0$  bezeichnet eine Konstante, die die Löschung bei der Übertragung zwischen den Monomeren  $D$  charakterisiert.

2. Als nächstes betrachten wir den — wenig realistischen — Fall, daß  $D_a$  aus allen Molekülen  $D^{(2s)}$  besteht, wobei  $s = 0, 1, 2, \dots$  ist. Bei höheren Konzentrationen gehören schon die Moleküle  $D^{(2)}$  nicht sämtlich der Gruppe  $D_a$  an, erst recht nicht die Moleküle  $D^{(2s)}$  höherer Ordnung. Die Einordnung aller Moleküle  $D^{(2s)}$  zur Gruppe  $D_a$  wird eine starke Überhöhung von  $r/r_0$  zur Folge haben. Trotzdem soll dieser Fall als Grenzfall diskutiert werden. Mit der Annahme, daß nur die Moleküle  $D_a$  zur Polarisation beitragen läßt sich die Polarisationsgrad  $P$  aus der Relation<sup>4</sup> berechnen:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{3 \eta_a / \eta}{3 - [1 - \eta_a / \eta] P_0} \quad (7)$$

falls die Konzentrationsabhängigkeit von  $\eta_a / \eta$  bekannt ist.  $\eta_a$  ist die Quantenausbeute der Moleküle  $D_a$ ,  $\eta$  die gesamte Quantenausbeute. Die Beziehung (7) vereinfacht sich, wenn man zur Emissionsanisotropie übergeht. Es ist dann

$$r/r_0 = \eta_a / \eta. \quad (8)$$

Unter der vorliegenden Annahme ist

$$\eta_a = \sum_{s=0}^{\infty} \eta^{(2s)} \quad (9)$$

( $\eta^{(2s)}$  die Quantenausbeute der Moleküle  $D^{(2s)}$ ).

Für  $\eta^{(m)}$  erhielten wir den Ausdruck<sup>13</sup>:

$$\eta^{(m)} = P_F \cdot P_{DD}^m \quad (10)$$

mit

$$P_F = \eta_0 [1 - f(\gamma)], \quad P_{DD} = \alpha f(\gamma). \quad (11)$$

Setzen wir (9) und (10) in (8) ein, so folgt

$$\frac{r}{r_0} = \frac{\eta_a}{\eta} = \frac{\eta_a}{\eta_0} \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{P_F}{(1 - P_{DD}^2) \cdot \eta_0} \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (12)$$

Für die relative Quantenausbeute  $\eta/\eta_0$  erhielten wir nach früheren Überlegungen<sup>13,18,19</sup>

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - f(\gamma)}{1 - \alpha f(\gamma)} \quad (13)$$

damit ergibt sich mit (11)

$$r_0/r = 1 + \alpha f(\gamma). \quad (14)$$

Für niedrige Konzentrationen  $\alpha f(\gamma) \ll 1$  geht dies in Gl. (2) über.

3a.  $D_a \equiv D^{(0)} + D^{(2)}$ . Für diesen Fall ergibt sich mit dem gleichen Verfahren wie in 2.

$$\frac{r}{r_0} = \frac{\eta_a}{\eta_0} \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\eta^{(0)} + \eta^{(2)}}{\eta_0} \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{P_F(1 + P_{DD}^2)}{\eta_0} \frac{\eta}{\eta_0} \quad (15)$$

und daraus

$$r/r_0 = [1 - \alpha f(\gamma)] \cdot \{1 + \alpha^2 [f(\gamma)]^2\}. \quad (16)$$

Auch dieser Ausdruck geht für  $\alpha f(\gamma) \ll 1$  in Gl. (2) über. Da nicht alle Moleküle  $D^{(2)}$  zur Gruppe  $D_a$  gehören, ergeben sich zu große Werte für  $r/r_0$ , besonders im Bereich hoher Konzentrationen.

3b.  $D_a \equiv D^{(0)} + \langle Q \rangle D^{(2)}$ . Eine bessere Abschätzung erhält man, wenn angenommen wird, daß nicht alle „zweiten“ Übergänge zur erneuten Anregung von Molekülen  $D_1$  führen. Denn ein

<sup>17</sup> A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **16**, 471 [1957].

<sup>18</sup> C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Z. Naturforsch. **25a**, 1760 [1970].

<sup>19</sup> C. BOJARSKI, J. KUŚBA u. G. OBERMÜLLER, Z. Naturforsch. **26a**, 255 [1971].

Bruchteil der „sekundären“ Übergänge führt zu den Molekülen  $D_3$ , die nähere Nachbarn für  $D_2$  als Moleküle  $D_1$  sind.

Nach Überlegungen von ERIKSEN und ORE<sup>4</sup> beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß, wenn  $D_2$  der nächste Nachbar von  $D_1$  ist, dann  $D_1$  gleichzeitig auch der nächste Nachbar von  $D_2$  wird

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{2} \langle P(\frac{2}{10}x) \rangle / \langle P(x) \rangle, \quad x = C'/C'_0 \quad (17)$$

mit

$$\langle P(x) \rangle = x \left[ \text{Ci}(x) \sin x - \text{Si}(x) \cos x + \frac{\pi}{2} \cos x \right]. \quad (18)$$

$\langle P(x) \rangle$  ist eine von DEXTER<sup>20</sup> und ORE<sup>21,22</sup> angegebene Funktion. Einen ähnlichen Ausdruck erhielt auch FÖRSTER<sup>2</sup>. Ci und Si bezeichnen die Integralcosinus- bzw. -sinus. Der Ausdruck (17) stellt den Bruchteil der Moleküle  $D^{(2)}$  dar, der der Gruppe  $D_a$  angehört. Die Quantenausbeute der Photolumineszenz von Molekülen, die der Gruppe  $D_a$  angehören, wird demnach betragen:

$$\eta_a = \eta^{(0)} + \langle Q \rangle \eta^{(2)}. \quad (19)$$

Wenn man  $\eta^{(0)} + \eta^{(2)}$  in Gl. (15) durch die Gl. (19) ersetzt, dann gelangt man schließlich zu folgendem Ausdruck für die Emissionsanisotropie:

$$r/r_0 = [1 - f(\gamma)] \{1 + \langle Q \rangle \alpha^2 [f(\gamma)]^2\}, \quad (20)$$

worin  $\alpha$ ,  $f(\gamma)$  und  $\langle Q \rangle$  die Gln. (5), (3) und (17) bestimmen.

### Diskussion und Schlußbetrachtungen

Die Abb. 1 zeigt den Verlauf der Emissionsanisotropie  $r/r_0$  als Funktion der „Konzentration“  $\gamma$  für die vier diskutierten Fälle. Alle Kurven sind für die Gleichgewichtskonstante  $K_\gamma = 0,05$  im Dimerenbildungsprozeß<sup>23</sup> und für  $\alpha_0 = 1$  berechnet. Die Minima liegen alle beim gleichen Wert  $\gamma$ . Für  $\gamma < 0,006$  decken sich alle Kurven, d.h. die Remigration spielt in diesem Bereich keine Rolle. Die Kurven nach Gln. (16) und (14) fallen bis  $\gamma < 0,2$  zusammen, das bedeutet, daß nicht nur alle „zweiten“ sondern auch alle „geraden“ Übergänge nach den Molekülen der Gruppe  $D_a$  stattfinden. Für  $\gamma > 0,2$  fällt  $r/r_0$  nach der Relation (14)

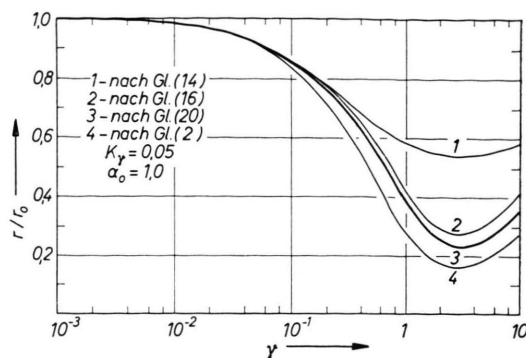


Abb. 1. Abhängigkeiten der Emissionsanisotropie von Photolumineszenz  $r/r_0$  als Funktion  $\gamma$  für verschiedene theoretische Näherungen.

erwartungsgemäß zu groß aus. Die Kurven nach (16) und (20) unterscheiden sich trotz großer Änderungen von  $\langle Q \rangle$  nur wenig. Man beobachtet allerdings schon bei  $\gamma > 0,08$  eine merkliche Ver-

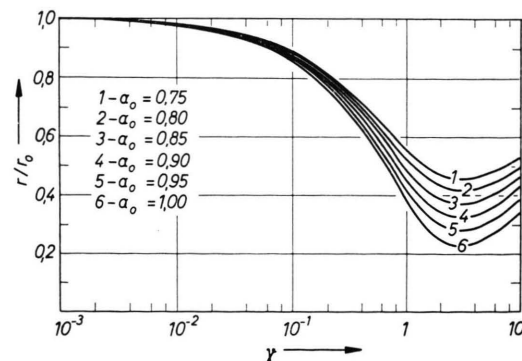
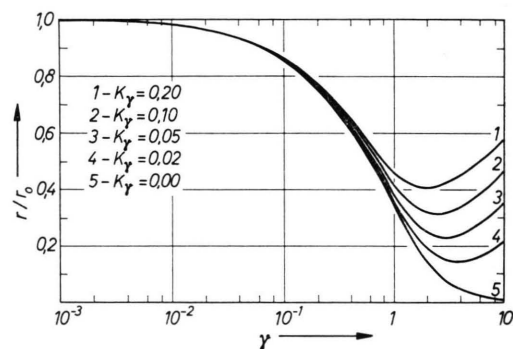


Abb. 2. Emissionsanisotropie  $r/r_0$  in Abhängigkeit von  $\gamma$  berechnet nach Gl. (20): a) für verschiedene Werte des Gleichgewichtskonstanten  $K_\gamma$ ;  $\alpha_0 = 1$ . b) für den bestimmten Wert  $K_\gamma = 0,05$  und verschiedene Werte des Parameters  $\alpha_0$ .

<sup>20</sup> D. L. DEXTER, J. Chem. Phys. **21**, 836 [1953].

<sup>21</sup> A. ORE, J. Chem. Phys. **31**, 442 [1959].

<sup>22</sup> A. ORE, J. Chem. Phys. **33**, 31 [1960].

<sup>23</sup> Die dimensionslose Konstante  $K_\gamma = 2 K C_0'^2 / (\pi \eta_0)^{1/2} C'_0$ , wobei  $K = c''/c'^2$ .

ringerung von  $r/r_0$  durch den Faktor  $\langle Q \rangle$ . Der Ausdruck (20) berücksichtigt die Reemigration am korrektesten. Die Abhängigkeit nach (20) ist in Abb. 2a für verschiedene Werte  $K_\gamma$  bei  $\alpha_0 = 1$  dargestellt. Alle Kurven außer  $K_\gamma = 0$  (keine Dimeren) besitzen ein Minimum, das sich mit wachsendem  $K_\gamma$  zu geringeren Konzentrationen verschiebt. In Abb. 2b ist der Parameter  $\alpha_0$  bei festem  $K_\gamma = 0,05$  variiert. Das bedeutet neben der Löschung durch Dimere eine Löschung beim Übertragungsprozeß zwischen den Monomeren ( $\alpha_0 < 1$ ), für die aber bisher keine eindeutige physikalische Interpretation<sup>24</sup> vorliegt. In Abb. 3 ist der Ausdruck (20) ver-

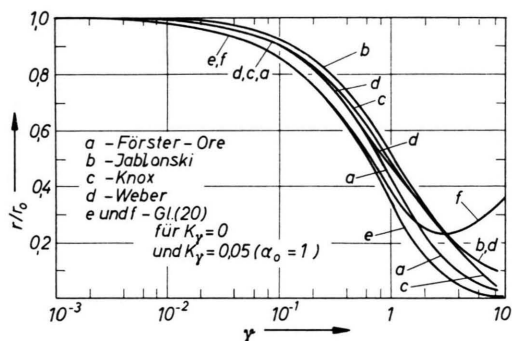


Abb. 3. Theoretische Kurven der Konzentrationsdepolarisation, berechnet von verschiedenen Autoren. Angenommen wurde  $\gamma = \pi^{1/2} C/2 C_0$  und eine Quantenausbeute von  $\eta_0 = 1$ . Im Falle der Kurve (b) wurde  $\nu = \pi^{1/2} (1.3)^3 C/2 C_0$  angenommen [vergl. Gl. (7) in<sup>32</sup>], im Falle der Kurve (d)  $R_0/2a = 1$  ( $R_0$  kritischer Abstand,  $a$  „Radius“ des Moleküls); vergl. <sup>31</sup> und auch <sup>5</sup>.

glichen mit Berechnungen der Emissionsanisotropie anderer Autoren (FÖRSTER<sup>28</sup> und ORE<sup>21</sup> (a), JABLONSKI<sup>29, 30</sup> (b), KNOX<sup>5</sup> (c) und WEBER<sup>31</sup> (d)). In allen Fällen ist  $r/r_0$  als Funktion der Konzentration in Einheiten  $\pi^{1/2}/2 C_0$  [ $\eta_0 = 1$ ] dargestellt. Die Gleichung (20) ist mit  $K_\gamma = 0$ ,  $\alpha_0 = 1$  (e) und  $K_\gamma = 0,05$ ,  $\alpha_0 = 1$  (f) wiedergegeben. Die Kurve (e)

— mit Vernachlässigung der Konzentrationslöschung — kann mit (a) und (d) verglichen werden. Sie liefert etwas kleinere  $r/r_0$ -Werte. Das beruht darauf, daß in (20) Übertragung von  $D^*$  nach allen Molekülen  $D$  berücksichtigt wurde, während in den anderen Theorien nur eine Übertragung zu den nächsten Nachbarn angenommen wird. Die Kurve (f) beschreibt die Konzentrationsdepolarisation einschließlich der Dimerenlöschung.

In der Abb. 4 ist die Gl. (20) für die Werte  $\alpha_0 = 0,8$  und  $K_\gamma = 0,05$  (das entspricht  $\eta_0 = 0,8$ ) mit früheren experimentellen Werten<sup>12</sup> am Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin ( $\eta_{20^\circ\text{C}} = 5,3$  poise) verglichen. Der den Meßergebnissen angepaßte

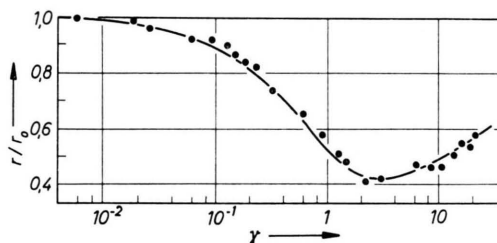


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie von Photolumineszenz des Rhodamins 6G in einer Wasser-Glyzerin-Lösung; ● - Versuchspunkte, — theoretische Kurve (20).

Wert  $\alpha_0 = 0,8$  differiert nur noch wenig (verglichen mit dem in der Arbeit<sup>12</sup> angesehenen Wert  $\alpha_0 = 0,65$ ) von dem aus der Konzentrationslöschung ermittelten  $\alpha'_0 = 0,97$ . Die verbleibende Differenz dürfte auf die Vernachlässigung der Rückübertragung von Molekülen höherer als der zweiten Ordnung in (20) zurückzuführen sein.

Für die wertvollen Bemerkungen möchte ich Herrn Prof. A. SCHMILLEN meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ich danke auch Frau A. SODOLSKA für die Hilfe bei der Durchführung der Berechnungen.

<sup>24</sup> Den Parameter  $\alpha_0$  könnte man auch als  $k_{DD(e)}/(k_{DD(e)} + k_{DD(q)})$  interpretieren, wobei  $k_{DD(e)}$  und  $k_{DD(q)}$  Geschwindigkeitskonstanten für den Energieübergang von  $D^*$  nach  $D$  mit Anregung des Elektronenzustandes in  $D$  und ohne dieser Art Anregung bezeichnen<sup>25</sup>. Vergl. auch 26–27 und <sup>13</sup>, wo weitere, dieses Problem betreffende Literatur angegeben ist.

<sup>25</sup> J. DOMSTA u. C. BOJARSKI, *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdanskiej, Fizyka V*, Nr. 156 [1969].

<sup>26</sup> M. D. GALANIN, *Trudy Fis. Inst. Akad. Nauk SSSR* **12**, 3 [1960].

<sup>27</sup> M. FURST u. H. KALLMAN, *J. Chem. Phys.* **31**, 1134 [1959].

<sup>28</sup> TH. FÖRSTER, *Ann. Phys. Leipzig* **2**, 55 [1948].

<sup>29</sup> A. JABLOŃSKI, *Acta Phys. Polon.* **14**, 295 [1955].

<sup>30</sup> C. BOJARSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.* **6**, 719 [1958].

<sup>31</sup> G. WEBER, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 552 [1954].

<sup>32</sup> C. BOJARSKI, *Ann. Phys.* **12**, 253 [1963].