

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 Konzentrationslösung 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 Theorien¹ der Konzentrationsdepolarisation berücksichtigen nicht die bei hohen Konzentrationen auftretende Wiederzunahme der Polarisation (Repolarisierung)^{10–12}. In einer Veröffentlichung¹² 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 α_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 $D^{(l)}$ einordnen, je nachdem, ob sie ihre Anregungsenergie direkt ($D^{(0)}$) oder nach l Übertragungsschritten ($D^{(l)}$) erhalten haben¹³. 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)¹⁴. Die Gruppe D_a hat in der Theorie der Konzentrationsdepolarisation besondere Bedeutung, da nur diese Moleküle zur beobachteten Fluoreszenzdepolarisation beitragen^{8, 15, 16}. Die Moleküle $D^{(1)}$ 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.

¹ Eine ausführliche Diskussion über die bestehenden Theorien betreffend die Konzentrationsdepolarisation findet man in den Arbeiten von FÖRSTER², PHEOFILOW³, ERIKSEN und ORE⁴ und auch von KNOX⁵ (mit Ausnahme der Arbeiten^{6–9}, die letztens veröffentlicht wurden).

² TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.

³ P. P. PHEOFILOW, Polarizowannaja Luminescencija atomow, molekul, kristalow, Moskwa 1959.

⁴ E. L. ERIKSEN u. A. ORE, Physica Norvegica **2**, 159 [1967].

⁵ R. S. KNOX, Physica **39**, 361 [1968].

⁶ C. BOJARSKI, Acta Phys. Polon. **34**, 853 [1968].

⁷ A. N. SEWTSCHENKO, W. I. POPETSCHITZ u. A. M. SARSHEWSKI, Dokl. Akad. Nauk SSSR **191**, 1025 [1970].

⁸ A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. A **38**, 453 [1970].

⁹ A. KAWSKI u. J. KAMIŃSKI, Acta Phys. Polon. A **37**, 591 [1970].

¹⁰ P. P. PHEOFILOW u. B. J. SWESNIKOW, Sh. Exp. Teor. Fis. **10**, 1372 [1940].

¹¹ L. SZALAY, B. SÁRKÁNY, E. TOMBACZ, Acta Phys. Chem. Szeged **11**, 21 [1965].

¹² C. BOJARSKI u. J. DUTKIEWICZ, Z. Naturforsch. **26a**, 1028 [1971].

¹³ C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Acta Phys. Hung., im Druck.

¹⁴ Vergl. die ausführliche diesbezügliche Diskussion in ⁴.

¹⁵ M. D. GALANIN, Trudy Fis. Inst. Akad. Nauk SSSR **5**, 341 [1950].

¹⁶ I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Chem. Szeged **1**, 29 [1955].

vor allem, weil das Ergebnis von der Konzentration abhängig ist. Nach ERIKSEN und ORE⁴ 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 ist¹⁷:

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

den Ausdruck^{13, 12}:

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

mit

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

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

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

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D_{\parallel}} = \frac{\sqrt{\pi} \eta_0}{2} \left(\frac{C'}{C'_0} + \frac{C''}{C''_0} \right). \quad (6)$$

hierin sind C' , C'' die Konzentrationen der Monomeren D und Dimeren D_{\parallel} , C'_0 , C''_0 die kritischen Konzentrationen für die strahlungslose Übertragung von D^* zu D und D^* zu D_{\parallel} , η_0 ist die Quantenausbeute der Moleküle D ; α_0 bezeichnet eine Konstante, die die Lösung 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 Relation⁴ berechnen:

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

¹⁷ A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. **16**, 471 [1957].
¹⁸ C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Z. Naturforsch. **25a**, 1760 [1970].

falls die Konzentrationsabhängigkeit von η_a / η bekannt ist. η_a ist die Quantenausbeute der Moleküle D_a , η 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 Ausdruck¹³:

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

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 η / η_0 erhielten wir nach früheren Überlegungen^{13, 18, 19}

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

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

¹⁹ 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 ORE⁴ 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

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{27} \langle P(\frac{27}{16}x) \rangle / \langle P(x) \rangle, \quad x = C'/C'_0 \quad (17)$$

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 DEXTER²⁰ und ORE^{21, 22} angegebene Funktion. Einen ähnlichen Ausdruck erhielt auch FÖRSTER². 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 α , $f(\gamma)$ 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“ γ für die vier diskutierten Fälle. Alle Kurven sind für die Gleichgewichtskonstante $K_\gamma = 0,05$ im Dimerenbildungsprozeß²³ und für $\alpha_0 = 1$ berechnet. Die Minima liegen alle beim gleichen Wert γ . 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)

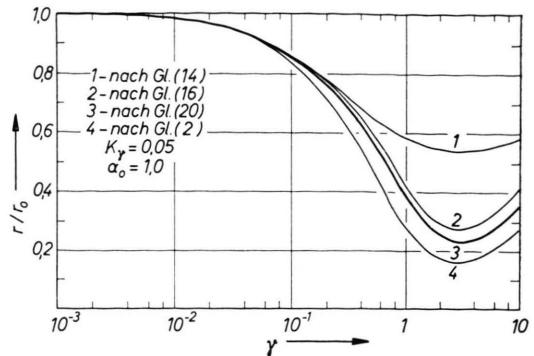


Abb. 1. Abhängigkeiten der Emissionsanisotropie von Photolumineszenz r/r_0 als Funktion γ für verschiedene theoretische Näherungen.

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-

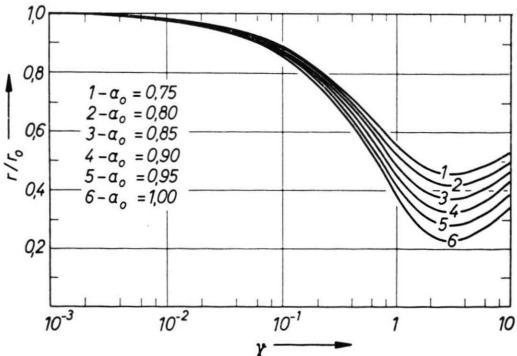
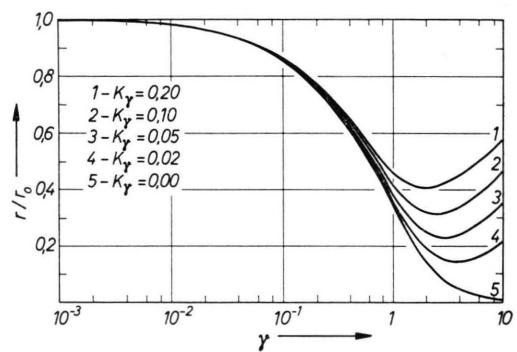


Abb. 2. Emissionsanisotropie r/r_0 in Abhängigkeit von γ berechnet nach Gl. (20): a) für verschiedene Werte des Gleichgewichtskonstanten K_γ ; $\alpha_0 = 1$. b) für den bestimmten Wert $K_\gamma = 0,05$ und verschiedene Werte des Parameters α_0 .

²⁰ D. L. DEXTER, J. Chem. Phys. **21**, 836 [1953].

²¹ A. ORE, J. Chem. Phys. **31**, 442 [1959].

²² A. ORE, J. Chem. Phys. **33**, 31 [1960].

²³ Die dimensionslose Konstante $K_\gamma = 2 K C_0'^2 / (\pi \eta_0)^{\frac{1}{2}} C_0'$, 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_γ bei $\alpha_0 = 1$ dargestellt. Alle Kurven außer $K_\gamma = 0$ (keine Dimeren) besitzen ein Minimum, das sich mit wachsendem K_γ zu geringeren Konzentrationen verschiebt. In Abb. 2b ist der Parameter α_0 bei festem $K_\gamma = 0,05$ variiert. Das bedeutet neben der Lösung durch Dimere eine Lösung beim Übertragungsprozeß zwischen den Monomeren ($\alpha_0 < 1$), für die aber bisher keine eindeutige physikalische Interpretation²⁴ vorliegt. In Abb. 3 ist der Ausdruck (20) ver-

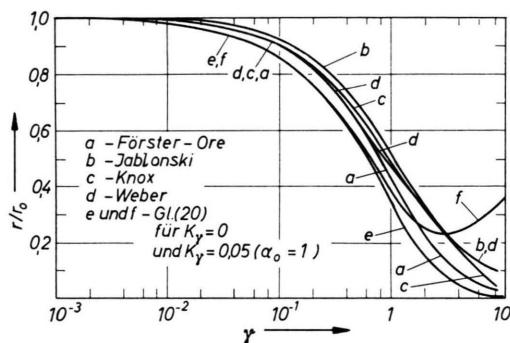


Abb. 3. Theoretische Kurven der Konzentrationsdepolarisation, berechnet von verschiedenen Autoren. Angenommen wurde $\gamma = \pi^{1/2} C/2 C_0$ und eine Quantenausbeute von $\eta_0 = 1$. Im Falle der Kurve (b) wurde $\nu = \pi^{1/2}(1.3)^3 C/2 C_0$ angenommen [vergl. Gl. (7) in³²], im Falle der Kurve (d) $R_0/2a = 1$ (R_0 kritischer Abstand, a „Radius“ des Moleküls); vergl.³¹ und auch⁵.

glichen mit Berechnungen der Emissionsanisotropie anderer Autoren (FÖRSTER²⁸ und ORE^{21(a)}, JABLONSKI^{29,30(b)}, KNOX^{5(c)} und WEBER^{31(d)}). In allen Fällen ist r/r_0 als Funktion der Konzentration in Einheiten $\pi^{1/2}/2C_0$ [$\eta_0 = 1$] 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 Werten¹² am Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin ($\eta_{20^\circ\text{C}} = 5,3$ poise) verglichen. Der den Meßergebnissen angepaßte

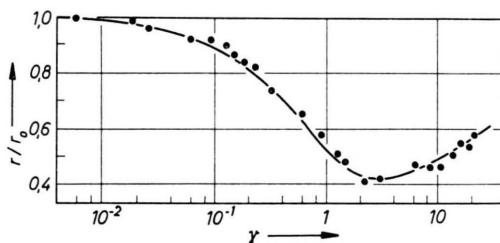


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie von Photolumineszenz des Rhodamins 6G in einer Wasser-Glyzerin-Lösung; ● - Versuchspunkte, — theoretische Kurve (20).

Wert $\alpha_0 = 0,8$ differiert nur noch wenig (verglichen mit dem in der Arbeit¹² 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.

²⁴ Den Parameter α_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 bezeichnen²⁵. Vergl. auch ²⁶⁻²⁷ und ¹³, wo weitere, dieses Problem betreffende Literatur angegeben ist.

²⁵ J. DOMSTA u. C. BOJARSKI, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Fizyka V, Nr. 156 [1969].

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

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

²⁸ TH. FÖRSTER, Ann. Phys. Leipzig **2**, 55 [1948].

²⁹ A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955].

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

³¹ G. WEBER, Trans. Faraday Soc. **50**, 552 [1954].

³² C. BOJARSKI, Ann. Phys. **12**, 253 [1963].