

EINE WEITERE VERALLGEMEINERUNG DER THEORIE DER KONZENTRATIONSDEPOLARISATION MIT AKTIVER SPHÄRE FÜR DEN FALL DER PHOTOLUMINESZENZSELBSTAUSLÖSCHUNG

Von

C. BOJARSKI und J. DUDKIEWICZ

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Gdańsk, Polen

(Eingegangen am 27. November 1972)

Eine weitere Verallgemeinerung der JABŁOŃSKISCHEN Konzentrationsdepolarisationstheorie wurde in Anlehnung an das Modell mit aktiver Sphäre für den Fall der Konzentrationslöschung durchgeführt. Es wurde angenommen, daß für die Konzentrationslöschung neben der strahlungslosen Energieübertragung von angeregten Monomeren zu den nichtlumineszierenden Dimeren, auch die Energieübertragung zwischen den Monomeren selbst verantwortlich ist. Der so erhaltene Ausdruck für die Emissionsanisotropie r/r_0 wurde mit den experimentell ermittelten Werten der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Rhodamin 6G und Na-Fluoreszein in Wasser-Glycerin-Mischlösungen verglichen. Für die spektroskopisch ermittelten kritischen Konzentrationswerte c'_0 und c''_0 konnte für die Konzentrationsdepolarisation eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden. Dagegen zeigte der Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute η/η_0 dieser Systeme mit der Löschungstheorie mit aktiver Sphäre, daß in diesem Fall die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur für ungefähr um eine Größenordnung niedrigere c''_0 -Werte als die aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgehenden erreicht werden kann. Dies bedeutet, daß die Konzentrationslöschung in den untersuchten Systemen wesentlich größer ist als es die sich auf die Annahme der unmittelbaren Energieübertragung von D^* zu D'' in einem Schritt stützende Theorie voraussieht.

Einführende Bemerkungen

Letztens [1] haben wir die JABŁOŃSKISCHES [2, 3] Theorie der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz (KDP) verallgemeinert, indem wir die durch die Anwesenheit von nichtlumineszierenden Dimeren in der Lösung verursachte Selbstlöschung berücksichtigt haben. Für die Emissionsanisotropie haben wir dort den folgenden Ausdruck erhalten

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \left[\frac{(xv)^2}{2(xv - 1 + e^{-xv})} - 1 \right] \frac{1 - e^{-\frac{x}{2}(1-x)}}{\frac{x}{2}v(1-x)} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten: $v = v \cdot c$ die mittlere Zahl der aktiven Moleküle D im Volumen der aktiven Sphäre v , c die Konzentration der D -Moleküle, $\kappa = c'_0/c''_0$ das Verhältnis der die strahlungslose Energieübertragung von angeregten zum nichtangeregten Monomer ($D^* \rightarrow D$) und von D^* zum Dimer D'' betreffenden kritischen Konzentrationen, $x = c'/c = c'/(c' + 2c'')$ den Monomergehalt in der Lösung, wobei c' bzw.

c'' die Monomeren- bzw. Dimerenkonzentration bedeuten, r und r_0 sind die Emissionsanisotropien [4], die den Polarisationsgraden p und p_0 (p_0 — der Grundpolarisationsgrad) entsprechen. Den Ausdruck (1) haben wir mit den experimentell ermittelten Werten der KDP von Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin Mischlösungen verglichen; eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde nur für niedrige Konzentrationen festgestellt. Im Bereich großer c -Werte, in dem der Repolarisationsffekt beobachtet wird, liegen die theoretischen r/r_0 -Werte deutlich unterhalb der entsprechenden experimentellen Werte (vergl. [1], Kurve 2 in Abb. 2), obwohl der qualitative Charakter der Funktion (1) den experimentell ermittelten r/r_0 -Änderungen entspricht. Den Vergleich des Ausdrucks (1) mit den experimentellen Ergebnissen haben wir für die spektroskopisch ermittelten [5] Werte c'_0 , c''_0 und x durchgeführt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, den Ausdruck (1) für den Fall zu verallgemeinern, daß neben der Löschung der Anregungsenergie durch Dimere auch Löschung durch strahlungslose Energieübertragung zwischen den Monomeren¹ möglich ist, und die neue Version der Theorie mit dem Experiment zu vergleichen.

Emissionsanisotropie

Mit der Annahme, daß die Löschung der Anregungsenergie ausschließlich bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren stattfindet, haben wir schon früher [9] für die Emissionsanisotropie den Ausdruck

$$\frac{r_0}{r} = \frac{v^2 \cdot \frac{s}{s+1} \cdot {}_1F_1(1, s+2, -v)}{2(v-1+e^{-v}) - \frac{v^2}{s+1} {}_1F_1(1, s+2, -v)} \quad (2)$$

erhalten. Hierin ist

$${}_1F_1(1, s+2, -v) = 1 - \frac{v}{s+2} + \frac{v}{s+2} \cdot \frac{v}{s+3} - \frac{v}{s+2} \cdot \frac{v}{s+3} \cdot \frac{v}{s+4} + \dots \quad (3)$$

eine degenerierte, hypergeometrische Funktion und es gilt $s = k_D/k_q$, wobei mit k_{DD} und k_q die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Energieübertragung bzw. der inneren Konversion bezeichnet wurden.

Es sei bemerkt, daß der in (1) auftretende Faktor

$$\frac{1 - e^{-\frac{x}{2}v(1-x)}}{\frac{x}{2}v(1-x)} \quad (4)$$

die Konzentrationslöschung durch Dimere charakterisiert, während der in Klammern erscheinende Ausdruck

$$\frac{(xv)^2}{2(xv-1+e^{-xv})} \quad (5)$$

¹ Diese Art von Anregungsenergie Löschung wurde von mehreren Autoren angenommen [6–12].

die durch die Energieübertragung zwischen den Monomeren bedingte Konzentrationsdepolarisation beschreibt. Um gleichzeitig die Löschung der Anregungsenergie infolge ihrer Übertragung sowohl auf die nichtlumineszierenden Dimere als auch zwischen den Monomeren zu berücksichtigen, ist an Stelle des in (1) vorkommenden Ausdrucks (5) die Formel (2) einzusetzen und gleichzeitig in der letzteren v durch xv zu ersetzen. Folglich erhalten wir zuletzt

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \left[\frac{(xv)^2 \cdot \frac{s}{s+1} \cdot {}_1F_1(1, s+2, -xv)}{2(xv-1 + e^{-xv}) - \frac{(xv)^2}{s+1} {}_1F_1(1, s+2, -xv)} \right] \quad (6)$$

$$\times \frac{1 - e^{-\frac{x}{2}v(1-x)}}{\frac{x}{2}v(1-x)}$$

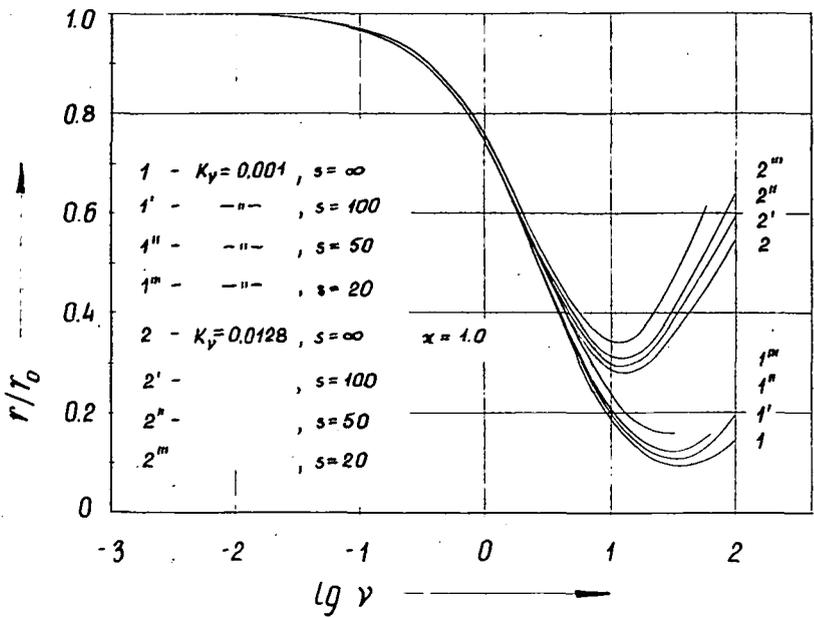
Im Fall, wenn die Geschwindigkeitskonstante für innere Konversion gegen jene für Anregungsenergieübertragung vernachlässigbar klein ist ($k_a \ll k_{DD}$ d. h. $s \rightarrow \infty$), geht (6) in den vorher erhaltenen Ausdruck (1) über. Gleichung (6), die die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie beschreibt, ist verhältnismäßig kompliziert.

Außer der der Konzentration c proportionalen, unabhängigen Veränderlichen v enthält (6) die Parameter $\kappa = c'_0/c''_0$, $s = k_{DD}/k_a$ und die Veränderliche x ; die Werte von x sind für die einzelnen v (einzelnen c) durch die Gleichgewichtskonstante des Dimerbildungsprozesses² $K = c''/c'^2$ eindeutig bestimmt.

Folglich ist es günstig, den Ausdruck (6) für verschiedene Werte der dimensionslosen Dimerisationskonstanten k_v , (die mit der Konstanten K mittels der Formel $K_v = Kc'_0/(1,327)^3$ verbunden ist, (vergl. Ausdrücke (8)—(11) und (15) in [1]), sowie für verschiedene κ und s darzustellen. In Abb. 1 sind die theoretischen r/r_0 Kurven (6) dargestellt, die die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie für verschiedene Werte von K_v , κ und s beschreiben und durch numerische Berechnungen mit dem Rechenautomaten „Odra 1304“ ermittelt wurden.

Sämtliche r/r_0 -Kurven besitzen Minima im Bereich großer Konzentrationen (wenn $K_v > 0$). Diese Minima wandern mit abnehmendem K_v und κ und mit steigendem s in Richtung wachsender v und ihre Werte nehmen dabei ab. Die Form der r/r_0 -Kurven für verschiedene K_v und s -Parameterwerte stimmt mit dem r/r_0 -Verlauf überein, den die neue KDP-Theorie für veränderliche Parameter K_v und α_0 voraussieht [13, 14]. Diese Analogie könnte auf folgende Weise erklärt werden: die Gleichgewichtskonstanten K_v und K_y sind einander proportional und die Parameter s und α_0 haben eine ähnliche Bedeutung, denn beide beschreiben die Löschung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren.

² Es wird angenommen, daß in der Lösung nur Monomere und Dimere vorhanden sind und daß im betreffenden Konzentrationsbereich das Massenwirkungsgesetz erfüllt ist.



a — für verschiedene Werte von K_v , α und für $s = \infty$;

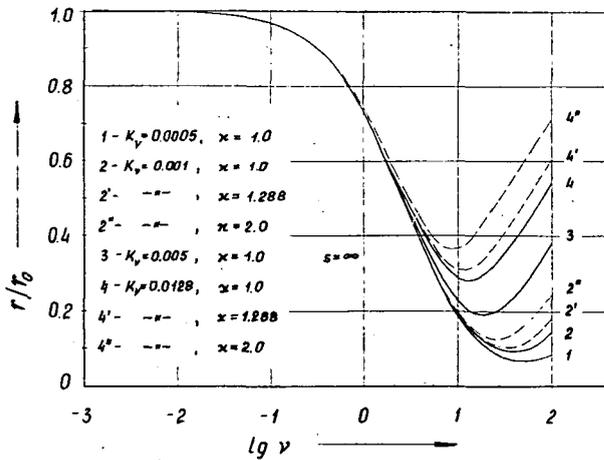


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der durch Ausdruck (6) gegebenen Emissionsanisotropie:
b — für verschiedene Werte von K_v , s und für $\alpha = 1,0$.

Vergleich mit dem Experiment und Diskussion

Für den Vergleich des Ausdrucks (6) mit den experimentellen Ergebnissen ist die Kenntnis der Konstanten c'_0 , c''_0 , s und des Wertes x für jede Konzentration c unumgänglich. Die Bestimmung der kritischen Konzentration c'_0 bereitet keine Schwierigkeiten, jedoch ist die Berechnung der kritischen Konzentration c''_0 für die Anregungsenergieübertragung von Monomeren zu Dimeren mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da hierzu die Ermittlung des Dimerenabsorptions-

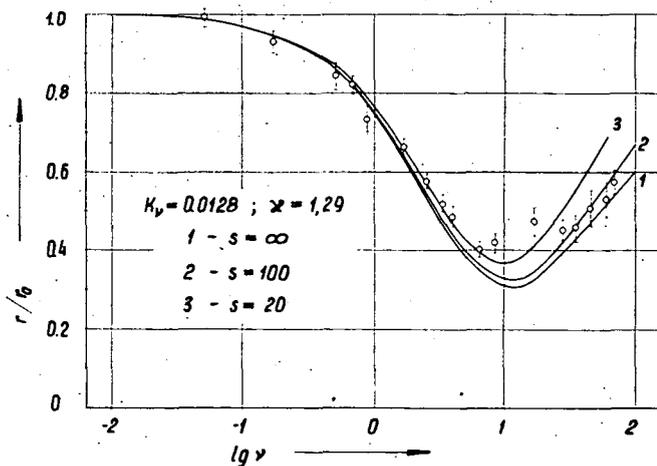


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie r/r_0 für das System I von Rhodamin 6G: \circ experimentelle Punkte, \square Versuchsfehler, — theoretische Kurve (6).

spektrums [15, 5] erforderlich ist. Sowohl das Dimerenspektrum als auch die x -Werte für verschiedene Konzentrationen der aktiven Moleküle D in Lösungen können aus der Absorptionskurvenschar mit Hilfe der von FÖRSTER [16] und LEVSHIN [7] angegebenen Methode bestimmt werden, vorausgesetzt, daß eine genügend große Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren vorliegt. Wenn die Absorptionsspektren sich mit der Konzentration nur wenig ändern oder die Absorptionsspektren der Monomeren und der Dimeren nur wenig voneinander separiert erscheinen, dann ist die Bestimmung der x -Werte (und demnach der Dimerenkonzentration c'') auf Grund spektroskopischer Untersuchungen praktisch unmöglich. In diesem Fall kann die Dimerenkonzentration c'' durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie und der Photolumineszenz-Quantenausbeute der betreffenden Systeme [17] bestimmt werden. In Abb. 2 ist der Ausdruck (6) mit den aus [18] entnommenen und die KDP von Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin Mischlösungen betreffenden experimentellen Ergebnissen für die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameterwerte K_v , x , c'_0 , c''_0 und K verglichen. Die spektroskopisch ermittelten Werte K , c'_0 und c''_0 wurden [5] entnommen. Die theoretischen Kurven 1, 2, 3 entsprechen drei verschiedenen Werten des s -Parameters, der die Löschung der Anregungsenergie im Übertragungsprozess von D^* zu D charakterisiert. In der Abbildung sind außerdem die Experimentalfehler dargestellt. Diese

wurden als Summe der dreifachen Standardabweichung berechnet³, die durch Fluktuationen der gemessenen Drehwinkel-Werte des Arago-Kompensators sowie durch die Fehler der Bestimmung von r_0 bedingt ist.

Es ist zu sehen, daß die experimentellen Ergebnisse mit der KDP-Theorie der aktiven Sphäre nicht im ganzen Konzentrationsbereich gleich gut übereinstimmen; und zwar liegen im Bereich mäßiger Konzentrationen ($1 < v < 10$) die Meßpunkte genau auf der Kurve 3, die $s=20$ entspricht, dagegen für große Konzentrationen ($10 < v < 100$) längs der Kurve 2 ($s=100$).

Auch der Vergleich der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute des gleichen Systems mit dem Ausdruck (4) zeigte, daß eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur für den Wert $\kappa=4,75$ erreicht werden kann, während der spektroskopisch ermittelte κ -Wert 1,29 beträgt (vergl. Bemerkungen hierzu in [1]). Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß Formel (4) nur die Energieübertragung von D^* zu D in einem Schritt berücksichtigt und die Löschung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren außer Acht läßt. In Abb. 3 sind die der Arbeit [19] entnommenen experimentellen Werte der KDP von Na-Fluoreszein in Wasser-Glyzerin-Mischlösung mit (6) verglichen. Tabelle 1 enthält die für beide Systeme charakteristischen Parameter. Die in Abb. 3a und 3b dargestellten Ergebnisse, entsprechen zwei Serien von Lösungen und zwar mit der Viskosität $\eta_1=3,3$ poise (System I) und $\eta_2=0,43$ poise (System II) für die Temperatur $T=303$ °K. In beiden Fällen tritt der Repolarisationseffekt auf, der für Na-Fluoreszein in Wasser-Glyzerin-Mischung zum ersten Mal⁴ von SZALAY u. a. [20] festgestellt wurde.

Tabelle 1

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wasser-Glyzerin-Mischlösungen von	C_0^*	C_0^{**}	C_0^{***}	K	K_v	κ^*	κ^{**}	R_0^*	R_0^{**}	R_0^{***}
	10^{-3} M/L			1/M	—	—	—	Å		
Rhodamin 6G	2,65	2,06	0,55	11,1	0,013	1,29	4,75	52,8	58,0	89,5
Na-Fluoreszein System I	2,8	1,97	0,07	0,083	0,0001	1,43	42,0	51,8	58,3	182
Na-Fluoreszein System II	5,35	3,75	0,39	0,54	0,0012	1,43	13,8	42,0	47,3	101

* — bestimmt nach den spektroskopischen Daten

** — bestimmt aus dem Vergleich zwischen Experiment und Ausdruck (4)

Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß für die in Tabelle 1 angegebenen Werte K_v und κ sowie für einen gewählten s -Wert die Übereinstimmung zwischen Experiment und

³ Um die Werte der Experimentalfehler ebenfalls in Abb. 3a darstellen zu können, sind in diesen die dreifachen Standardabweichungen enthalten, während die in Abb. 3b und 4 dargestellten Fehler nur der einfachen Standardabweichung entsprechen.

⁴ Vergl. auch die Arbeiten [21, 22].

Theorie im ganzen Konzentrationsbereich zufriedenstellend ist. Es muß jedoch betont werden daß, ähnlich wie bei Rhodamin 6G, die für beide Systeme des Na-Fluoreszeins aus dem Vergleich des experimentellen und des theoretischen Verlaufs der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute bestimmten κ -Werte von den auf Grund spektroskopischer Untersuchungen ermittelten stark abweichen (vergl. die Spalten 7 und 8).

In Abb. 4 sind die experimentell ermittelten Werte von η/η_0 des von Na-Fluoreszeins Systems II mit der theoretischen Kurve (4) für denselben κ -Wert, der für r/r_0 angenommen wurde, verglichen. Die Versuchsergebnisse darstellenden

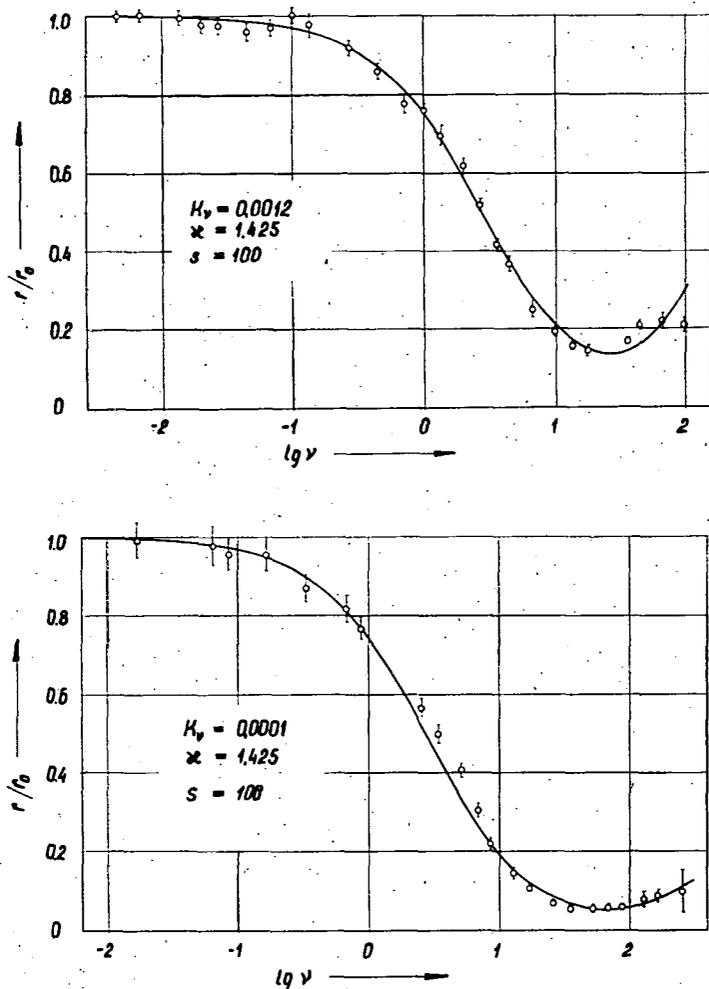


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie r/r_0 für Wasser-Glycerin-Mischlösungen von Na-Fluoreszeins; a — System I; b — System II; \circ experimentelle Punkte, I Versuchfehler, — theoretische Kurve (6).

Punkte liegen weit unterhalb der theoretischen Kurve, was ein Beweis dafür ist, daß die Löschung der Anregungsenergie wirksamer ist als es die durch (4) dargestellte Theorie voraussieht. Wird bei der Herleitung von (4) die Möglichkeit der Energieübertragung zu den Dimeren in mehreren Schritten nicht berücksichtigt, so sind kleinere c_0'' -Werte anzunehmen, um eine Übereinstimmung mit dem Experiment

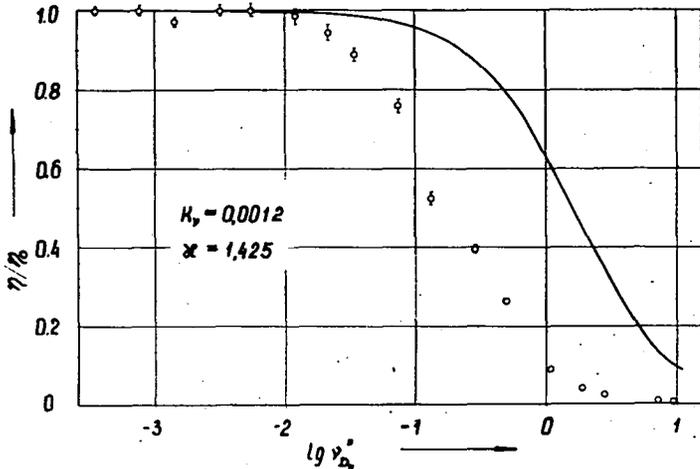


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute η/η_0 für das System II von Na-Fluoreszein; \circ experimentelle Punkte, I Versuchsfehler, — theoretische Kurve (4).

zu erzielen (vergl. Tab. 1). Demnach kommt man bei der Annahme der Energieübertragung in einem Schritt zu viel größeren kritischen Entfernungen R_0'' als die aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgehenden. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit konnte auch für die übrigen Systeme beobachtet werden. Die zugehörigen R_0'' -Werte wurden in Tab. 1 mit aufgeführt.

* * *

Die Arbeit wurde teilweise von der Polnischen Akademie der Wissenschaften (Wroclaw) unterstützt.

Literatur

- [1] Bojarski, C., J. Dudkiewicz, H. Prusko: Acta Phys. et Chem. Szeged 18, 3. (1972)
- [2] Jabłoński A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955); 17, 481 (1958).
- [3] Bojarski, C.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 6, 719 (1958).
- [4] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 16, 471 (1957).
- [5] Bojarski, C., J. Kusba, G. Obermüller: Z. Naturforsch., 26a, 255 (1971).
- [6] Vavilov, S. I.: J. Phys. USSR. 7, 141 (1943).
- [7] Levshin, V. L., J. G. Baranova: Optika i Spekr., 6, 55 (1959).
- [8] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst. Ak. Nauk. USSR, 12, 3 (1960).
- [9] Bojarski, C.: Ann. Physik (Leipzig) 8, 402 (1961).
- [10] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. 20a, 82 (1965).

- [11] Domsta, J., C. Bojarski: *Zeszyty Nauk. Politechniki Gdańskiej*, Nr 156, Fizyka V, 1969.
 [12] Makshantsev, B. I.: *Izv. Ak. Nauk USSR, Ser. fiz.* 36, 1082 (1972).
 [13] Bojarski, C.: *Z. Naturforsch.* 26a, 1856 (1971).
 [14] Bojarski, C.: *J. Luminescence* (im Druck).
 [15] Förster, Th.: *Ann. Physik (Leipzig)* 2, 55 (1948).
 [16] Förster, Th., E. König: *Z. Elektrochem.*, 61, 344 (1957).
 [17] Bojarski, C.: *J. Luminescence*, 5, 372 (1972).
 [18] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: *Z. Naturforsch.* 26a, 1028 (1971).
 [19] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: *Z. Naturforsch.* (im Druck).
 [20] Szalay, L., B. Sárkány, E. Tombác: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 11, 21 (1965).
 [21] Kawski, A., J. Kamiński: *Acta Phys. Polon.*, A37, 5914. (1970).
 [22] Dale, R. E., R. K. Bauer: *Acta Phys. Polon.*, A40, 853 (1971).

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕОРИИ АКТИВНОЙ СФЕРЫ
 КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ НА КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ
 ГАШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

С. Боярски, И. Дудкиевич

Проведено дальнейшее распространение теории концентрационной деполаризации Яблонского с применением модели активной сферы на случай концентрационного гашения. Мы исходили из предположения, что при концентрационном гашении роль играет не только передача энергии с возбужденных мономеров на не люминесцирующие димеры, происходящее без излучения, но и переход энергии между мономерами. Полученные таким образом значения эмиссионной анизотропии r/r_0 сравнивались с экспериментальными данными фотолюминесценции водно-глицериновых растворов Родамина 6G и Na-флуоресцеина при концентрационной деполаризации. Спектроскопически определенные для концентрационной деполаризации величины критических концентраций c'_0 и c''_0 показали хорошее совпадение с теоретическими значениями. Однако, при сопоставлении данных концентрационной зависимости квантового выхода η/η_0 с теорией оказалось, что совпадения теоретических и экспериментальных величин можно достичь только с принятием значений c'_0 , примерно, на один порядок меньших, чем полученные из спектроскопических измерений. Это свидетельствует о том, что концентрационное гашение в изученных системах происходит значительно более интенсивно, чем это следует из теории, предполагающей одноступенчатую непосредственную передачу энергии с D^* на D'' .