

COMMUNICATIONES BREVES

Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 21 (2), pp. 185—189 (1966)

BEMERKUNGEN ZUR FRAGE DER WECHSELSEITIGEN BEZIEHUNG DER KONSTANTEN EINIGER THEORIEN ÜBER DIE KONZENTRATIONSDEPOLARISATION DER PHOTOLUMINESZENZ VON LÖSUNGEN

Von

C. BOJARSKI

I. PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, GDANSK, POLEN
(Eingegangen 3. XI. 1964)

Die Frage der Bestimmung der Konstante R_0 , die in der von FÖRSTER [1,2] aufgestellten Theorie der Übertragung von Elektronenanregungsenergie auftritt, sowie die Frage der Beziehung dieser Konstante zu den in den Theorien anderer Autoren [3—5] über den Einfluss der Konzentration auf die Lumineszenz von Lösungen auftretenden Konstanten, ist in einer Anzahl von Abhandlungen diskutiert worden [6—11]. Die genannte Konstante R_0 , der die Bedeutung jener wechselseitigen Entfernung zwischen zwei aufeinander einwirkenden Molekülen zukommt, bei der die Wahrscheinlichkeiten der Emission und der Übertragung von Energie einander gleich sind, kann aus folgender Formel bestimmt werden [2]:

$$R_0 = \left[\frac{9\kappa^2 (\ln 10)^2 c\tau I\bar{\nu}}{16\pi^4 n^2 N'^2 \bar{\nu}_0^2} \right]^{1/6}. \quad (1)$$

Hierbei ist κ ein von der wechselseitigen Orientierung beider Moleküle abhängiger Zahlenfaktor, n der Brechungsindex der Lösung, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, τ die natürliche Lebensdauer des angeregten Sensibilisators, N' die Molekülzahl in Millimol, $\bar{\nu}_0$ die Wellenzahl des Elektronenübergangs im Spektrum in cm^{-1} (mittlerer Wert zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum) und $I\bar{\nu}$ der Wert, der den Grad der Überdeckung der Spektren von Absorption und Fluoreszenz bedeutet. Zwischen der Konstante R_0 und dem Radius der Wirkungssphäre R_J , die in der Theorie von JABŁOŃSKI über die Konzentrationsdepolarisation auftritt, besteht eine bestimmte zahlenmäßige Beziehung, wobei die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte des Verhältnisses $\frac{R_J}{R_0}$ recht beträchtlich variieren. In vorliegender Notiz werden wir die Gründe dieser Unstimmigkeiten und die falschen Voraussetzungen aufzeigen, die in einigen Fällen bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen R_J und R_0 angenommen wurden.

In einer unlängst veröffentlichten Abhandlung beschäftigt sich KAWSKI [12] unter anderem mit der experimentellen Bestimmung der Konstante R_0 sowie mit der kritischen Konzentration C_0 , die miteinander durch folgende Beziehung verbunden sind [2]:

$$n' = C_0 N' = \frac{3}{4\pi R_0^3}, \quad (2)$$

wobei C_0 in $\frac{\text{Mol}}{l}$, n' die entsprechende Molekülzahl in 1 cm^3 bedeutet. Hierbei benützt er die von ihm gefundene Beziehung [13]

$$R_J = 3^{1,3} R_0. \quad (3)$$

Den Wert R_J bestimmt er durch Vergleich der Erfahrungsergebnisse, die sich auf die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Fluorescein-, Rhodamin B-, Rhodamin 6G- und Trypaflavin-Glycerinlösungen beziehen, mit dem aus der Theorie von JABĚŔŔŔSKI [5] sich ergebenden Ausdruck, der vom Autor [14] vorliegender Notiz in der Form

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{\nu^2}{2[\nu - 1 + e^{-\nu}]} \quad (4)$$

aufgeführt wird. P_0 bedeutet hier den Grundpolarisationsgrad $\nu = \nu_j n$, wobei ν_j das Volumen der Wirkungssphäre und n die Zahl der lumineszierenden Moleküle in 1 cm^3 ist. Alsdann berechnet KAWSKI aus den Gleichungen (3) und (2) die Werte R_0 und C_0 . Für die auf diese Weise gefundenen Werte C_0 stellt er eine gute Übereinstimmung der Erfahrungsergebnisse mit der Theorie von FÖRSTER—ORE [1, 15] fest. Im weiteren werden wir beweisen, dass die Beziehung (3), auf der die Berechnung von R_0 und C_0 basiert, nicht einwandfrei begründet ist.

Es sei kurz daran erinnert, dass sich KAWSKI bei der Entwicklung der Beziehung (3) auf folgende Ergebnisse stützte:

1. auf die Methode [7] zur Bestimmung von R_0 , die auf die Bestimmung der Molekülzahl n' hinausläuft, was dem Polarisationsgrad entspricht:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right), \quad (5)$$

2. auf die vom Autor [8] angegebene Abhängigkeit¹

¹ Erstaunlich erscheint die Tatsache, dass sich KAWSKI, während er die Beziehung (6) benützt, die von mir in einer allgemein zugänglichen Zeitschrift [8] veröffentlicht wurde, auf seine Arbeit [13] beruft, die in einer schwer erhältlichen Zeitschrift ein Jahr nach Erscheinen der Abhandlung [8] veröffentlicht wurde. Bei Benützung der Beziehung (6) stützt er sich übrigens auf dieselben Voraussetzungen, auf denen die Abhandlung [8] basiert.

$$\frac{1}{n'} = \frac{\tau_0}{k_2} = \frac{4}{3} \pi R_0^3, \quad (6)$$

in der $\frac{\tau_0}{k_2}$ eine Konstante ist, die in der von WAWILOW aufgestellten Theorie über den Einfluss der Konzentration auf die Fluoreszenz der Lösungen auftritt. Durch Vergleich des Ausdruckes

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{1}{3} v_J n, \quad (7)$$

der sich aus der Gleichung (4) für $v = v_J n \ll 1$ ergibt, mit der Formel von WAWILOW

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{\tau_0}{k_2} n, \quad (8)$$

die gleichfalls die Konzentrationsdepolarisation bei Vernachlässigung der Auslöschung beschreibt, erhielt er

$$v_J = \frac{4}{3} \pi R_J^3 = 3 \frac{\tau_0}{k_2}, \quad (9)$$

was bei Berücksichtigung der Abhängigkeit (6) schliesslich die Beziehung (3) ergibt.

Wir stellen fest, dass KAWSKI beim Vergleich der Gleichungen (7) und (8) die Gültigkeit beider Formeln bis zur Konzentration n' voraussetzt, bei welcher der Polarisationsgrad den Wert (5) annimmt. Dieser Wert der kritischen Konzentration n' bestimmt nämlich die Konstanten $\frac{\tau_0}{k_2}$ und R_0 . (Vergleiche die Gleichungen (6) und (8)). Indessen darf man sich des Ausdrucks (7) im Gegensatz zu (8) nicht in diesem weiten Bereich der Konzentrationen bedienen. Insofern nämlich die lineare Abhängigkeit (8) unmittelbar aus WAWILOWs allgemeinem Ausdruck für die Konzentrationsdepolarisation auf Grund der Vernachlässigung des Auslöschens ohne sonstige Vereinfachungen hervorgeht, führt JABLONSKIS Theorie bei Vernachlässigung des Auslöschens zu einer nicht linearen Beziehung (4), aus der man erst für $v \ll 1$ die Abhängigkeit (7) erhält. Somit steht die Voraussetzung der Gültigkeit des Ausdrucks (7) bis zur Konzentration n' , der $v = 3$ entspricht, in ausdrücklichem Widerspruch zu der Bedingung $v \ll 1$. Wie wir bewiesen haben [14], ist der Ausdruck (7) nur für $v < 0,3$ eine gute Näherung der Gleichung (4). Zu bemerken ist, dass sich KAWSKI ganz unnötigerweise auf die Theorie von WAWILOW (Ausdruck (8)), desgleichen auf die Beziehung (6) beruft, da sich die Relation

$R_J = 3^{1/3} R_0$ sofort ergibt, wenn man die Unrichtigkeit der Voraussetzung von der Gültigkeit des Ausdrucks (7) für die Konzentration n' in Betracht zieht. Da der Polarisationsgrad für die Konzentration n' den Wert (5) annimmt, geht aus der Gleichung (7) hervor, dass $\frac{4}{3} \pi R_J^3 n' = 3$, was wegen der Gleichheit $n' = 3/4\pi R_0^3$ sofort $R_J = 3^{1/3} R_0$ ergibt.

Ein weiterer Fehler KAWSKI'S bei der Entwicklung der Beziehung (3) besteht darin, dass er Ausdrücke (z. B. (7) und (8) sowie (7) und (5)) vergleicht, die auf verschiedenen Voraussetzungen basieren. So berücksichtigt z. B. die Theorie von JABLONSKI die Fluktuation der Konzentration lumineszierender Moleküle und die Rückwanderung der Anregungsenergie und lässt keine Möglichkeit der Übertragung von Anregungsenergie an die Moleküle zu, die sich in einer Entfernung von $R > R_J$ befinden, während die Ausdrücke (8) und (5) von der Voraussetzung aus entwickelt wurden, dass die lumineszierenden Moleküle in der Lösung der gleichmässigen Verteilung unterliegen. Die von KAWSKI festgestellte zufriedenstellende Übereinstimmung jener Werte einerseits, die sich nach Formel (1) auf Grund von Messungen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie der mittleren Lebensdauer des Moleküls im angeregten Zustand errechnen, und der aus der Kurve der Konzentrationsdepolarisation anhand der Gleichungen (4) und (3) errechneten Werte andererseits, ist eine teilweise wechselseitige Kompensation der Fehler, die bei Aufstellung der Beziehung (3) begangen worden sind.

Die Frage der wechselseitigen Beziehung zwischen R_J und R_0 im Falle der Konzentrationsauslöschung der Photolumineszenz durch fremde Stoffe ist in der Arbeit von JABLONSKI [6] und im Falle der Konzentrationsdepolarisation in den Abhandlungen [10, 11] behandelt worden.

Bei Bestimmung der Beziehung zwischen R_J und R_0 wurde dort unter anderen das von FÖRSTER angegebene Gesetz der Wechselwirkung der Moleküle berücksichtigt, da sich die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung mit der Entfernung wie R^{-6} verringert. Der gefundene Wert für das Verhältnis $\frac{R_J}{R_0}$ beim Modell mit Wirkungssphäre [6, 10] betrug 1,327. Im Falle des Schichtmodells [16] erhielten wir für das gleiche Verhältnis den Wert 1,279, der mit den Versuchsergebnissen von SZALAY und SÁRKÁNY [9] sehr gut übereinstimmt.²

² Diese Autoren bestimmten gleichfalls die Beziehung zwischen R_J und R_0 in der Gestalt $R_J = 1,367 R_0$. Die Diskussion hierüber ist in Abhandlung [11] angegeben.

LITERATUR

1. TH. FÖRSTER, Ann. Phys., **2**, 55, 1948.
2. TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Stuttgart, 1951.
3. S. I. WAWILOW, J. Physics URSS, **7**, 141, 1943.
4. A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Pol., **13**, 175, 1954.
5. A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Pol., **14**, 295, 1955; **17**, 481, 1958.
6. A. JABŁOŃSKI, Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III, **6**, 663, 1958.
7. C. BOJARSKI und A. KAWSKI, Ann. Phys., **7**, 31, 1959.
8. C. BOJARSKI, Ann. Phys., **7**, 249, 1960.
9. L. SZALAY und B. SÁRKÁNY, Acta Phys. et Chem. Szeged, **8**, 25, 1962.
10. C. BOJARSKI, Ann. Phys., **12**, 253, 1963.
11. C. BOJARSKI, Acta Phys. Pol., **25**, 179, 1964.
12. A. KAWSKI, Z. Naturforsch., **180**, 961, 1963.
13. A. KAWSKI, Zesz. Nauk, WSP Gdansk, Mat., Fiz., Chem., **1**, 17, 1961.
14. C. BOJARSKI, Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III, **6**, 719, 1958.
15. A. ORE, J. Chem. Phys. **31**, 442, 1959.
16. C. BOJARSKI, Acta Phys. Pol., **22**, 211, 1962.