

Über die Abklingungsvorgänge polarisierter Photolumineszenz

Von A. JABŁOŃSKI

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Nikolaus-Kopernikus-Universität, Toruń, Polen
(Z. Naturforschg. 16 a, 1—4 [1961]; eingegangen am 26. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

In früheren Arbeiten¹ wurde gezeigt, daß das Abklingen verschiedener Komponenten der polarisierten Photolumineszenzstrahlung im allgemeinen nicht exponentiell und auf verschiedene Weise und mit verschiedenen Abklingungsdauern erfolgt. Die damals erhaltenen Ausdrücke, die im wesentlichen aus einer speziellen Form des zeitlichen Verlaufes des Depolarisationsvorganges folgen, stimmen mit den Beobachtungsergebnissen an fluoreszierenden Lösungen nur qualitativ überein. Daraus ist zu schließen, daß die Depolarisationsprozesse in Lösungen im allgemeinen nach einem von dem früher angenommenen abweichenden Gesetz verlaufen. Die Gründe dafür werden diskutiert, und die Rolle der Torsionsschwingungen betont. Einige, von der speziellen Gestalt des zeitlichen Verlaufes der Depolarisationsvorgänge unabhängige Ausdrücke werden angegeben.

Das Problem des Abklingens der Photolumineszenz von Substanzen, in welchen depolarisierende Vorgänge vorkommen, wurde schon früher betrachtet¹. Es wurde gezeigt, daß im allgemeinen das Abklingen einzelner Komponenten des Photolumineszenzlichtes nicht einfach exponentiell erfolgt, und daß die Gestalt der Abklingkurven und die Abklingdauer verschiedener Komponenten verschieden ist. Die damals abgeleiteten Ausdrücke ergeben sich aus den folgenden Annahmen, auf welchen die PERRINsche Theorie der Depolarisation der Fluoreszenz isotoner Lösungen durch thermische Rotation lumineszierender Moleküle (L. M.) beruht²:

1. Das Abklingen des totalen (in allen Richtungen ausgestrahlten) Fluoreszenzlichtes $I(t)$ erfolgt nach dem Exponentialgesetz:

$$I(t) = I_0 e^{-\gamma t}, \quad (1)$$

wo γ die Abklingkonstante bedeutet³.

2. Das Fluoreszenzstrahlungsfeld ist (in einer isotropen Substanz) axialsymmetrisch um die Richtung des elektrischen Vektors der linear polarisierten erregenden Strahlung.

Weitere Annahmen betreffen den spezifischen Mechanismus des Depolarisationsvorganges und führen zum folgenden zeitlichen Verlauf des momentanen Wertes $r(t)$ der Emissionsanisotropie der Fluoreszenz⁴:

$$r(t) = r_0 e^{-\varphi t}. \quad (2)$$

Hier bedeutet t wie oben die Zeit nach Ende der Erregung und $\varphi = kT/v\eta$ (η Viskositätskonstante der Lösung, v das Volumen des L. M. zusammen mit seiner Solvationshülle, k die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur der Lösung)⁵. Dabei bezeichnet r_0 eine von T und der Natur des Lösungsmittels unabhängige Molekularkonstante (Grundemissionsanisotropie).

¹ A. JABŁOŃSKI, Z. Phys. 95, 53 [1935]; 103, 526 [1936].
² F. PERRIN, Ann. Phys., Paris 12, 169 [1929].

Gl. (1) gilt nur für den Fall, wenn das Ausgangsniveau der Lumineszenzbande unmittelbar durch Absorption des erregenden Lichtes erreicht wird. Dieser Fall wird hier allein betrachtet.

⁴ Statt der üblichen Begriffe des Polarisationsgrades $P = (I|| - I\perp)/(I|| + I\perp)$ bzw. des Depolarisationsgrades $q = I\perp/I||$ (I|| die parallel und $I\perp$ die senkrecht zum elektrischen Vektor der linear polarisierten erregenden Strahlung schwingenden Photolumineszenzkomponenten) wird hier stets der Begriff der Emissionsanisotropie

$$r = \frac{I|| - I\perp}{I|| + 2I\perp} = \frac{I|| - I\perp}{I}$$

benutzt (vgl. etwa A. JABŁOŃSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Math., Astr. Phys. 8, 259 [1960]). Dadurch werden alle Ausdrücke viel einfacher. Es gelten folgende Beziehun-

gen für den hier allein betrachteten Fall der Erregung einer isotropen Substanz mit linear polarisiertem Licht:

$$r = \frac{2P}{3-P} = \frac{1-\varrho}{1+2\varrho}, \quad P = \frac{3r}{2+r} \text{ und } \varrho = \frac{1-r}{1+2r}.$$

Der Begriff der Emissionsanisotropie, ohne daß sie so genannt wurde, wurde bereits von F. PERRIN benutzt (Acta Phys. Polon. 5, 335 [1936]). Zur Emissionsanisotropie bei Erregung mit natürlichem Licht siehe die oben zitierte Arbeit von JABŁOŃSKI.

⁵ Der durch Gl. (2) gegebene zeitliche Verlauf des Depolarisationsvorganges ist unter der Voraussetzung, daß die thermische Rotation der L. M. nach Gesetzen der Brownschen Rotation kugelförmiger Teilchen erfolgt, erhalten. PERRIN hat seine Theorie dadurch erweitert, daß er die Rotation der L. M. auch als Brownsche Rotation ellipsoidaler Teilchen betrachtet hat (J. Phys. Radium 5, 497 [1934]; 7, 1 [1936]).



Es scheinen die zwei ersten Annahmen (geeignete Erregungsbedingungen vorausgesetzt³⁾) so gut begründet zu sein, daß etwaige Abweichungen zwischen der theoretischen Voraussage und den Beobachtungsergebnissen ausschließlich auf die Unzulänglichkeit der Gl. (2) zurückzuführen sind. Solche Abweichungen wurden tatsächlich beobachtet⁶. In einer früheren Arbeit⁷ wurde der Depolarisationsvorgang in fluoreszierenden Lösungen von einem neuen Standpunkt aus betrachtet und eine Erklärung der erwähnten Abweichungen vorgeschlagen. Hier sollen diese Betrachtungen kurz zusammengefaßt und auf das Abklingproblem angewendet werden. Es werden auch einige Beziehungen abgeleitet, die von der besonderen Gestalt von $r(t)$ unabhängig sind.

Alle im folgenden mitgeteilten Überlegungen betreffen den Fall einer isotropen Substanz, die mit linear polarisierter Strahlung unmittelbar zum Ausgangsniveau der Photolumineszenz angeregt ist.

1. Depolarisationsvorgänge

Man kann zweierlei Arten von Depolarisationsvorgängen unterscheiden: solche, welche eine praktisch zeitunabhängige Verminderung der Emissionsanisotropie der Photolumineszenz bewirken, und solche, die eine allmäßliche Abnahme der Emissionsanisotropie während des Abklingens der Photolumineszenz hervorrufen. Als Beispiel der Vorgänge erster Art kann die Depolarisation durch Torsionsschwingungen der L. M. in Lösungen dienen⁷. Zu der zweiten Art gehört die von PERRIN betrachtete Depolarisation durch thermische (Brownsche) Rotation der L. M.^{2, 6}. Die von PERRIN abgeleitete Gl. (2) folgt aus der Annahme, daß die thermische Rotation der L. M. in Lösungen nach den Gesetzen der Brownschen Rotationsbewegungen kugelförmiger Suspensionen erfolgt, und daß diese Rotation die einzige Ursache der Depolarisation ist⁵.

Vermutlich gelangt man zu einer besseren Erklärung der Beobachtungsergebnisse, wenn man sich die depolarisierenden Bewegungen der L. M. folgendermaßen vorstellt: Ein L. M. führt in einer Lösung unregelmäßige, aber ständige Torsionsschwingungen

um seine Gleichgewichtslage aus. Nur von Zeit zu Zeit ändert es sprungweise seine Gleichgewichtsachsenrichtung. Die mittlere Verweilzeit einer Gleichgewichtsachsenrichtung (die Relaxationszeit) ist im allgemeinen viel länger als die mittlere Periode der Torsionsschwingungen⁸. Beide Bewegungsarten rufen eine Depolarisation der Photolumineszenz her vor. Die Torsionsschwingungen (Depolarisationsvorgang erster Art) können nur den Anfangswert von $r(t)$, d. h. r_0 in Gl. (2), herabsetzen. Die sprunghaften Richtungsänderungen (Depolarisationsvorgang zweiter Art) bedingen den zeitlichen Verlauf von $r(t)$. Da die mittlere Amplitude von der Umgebung des L. M. abhängig ist, so ist r_0 in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden (dabei ist die Zusammensetzung der Solvatationshülle des L. M. von ausschlaggebender Bedeutung), wie es tatsächlich PRINGSHEIM und VOGELS⁶ beobachtet haben. Selbstverständlich muß r_0 auch von der Temperatur der Lösung abhängen. Ist es so, so ist r_0 jedenfalls keine Molekularkonstante.

Höchstwahrscheinlich ist auch der zeitliche Verlauf des Depolarisationsvorganges nicht gut genug durch den Exponentialfaktor $e^{-\varphi t}$ mit $\varphi = \text{const}$ wiedergegeben (bestenfalls wäre solcher Verlauf für kugelförmige Moleküle zu erwarten). Wir verzichten aber hier auf eine nähere Diskussion dieser Frage und werden einen exponentiellen Abfall der Emissionsanisotropie bei Ableitung einiger Gleichungen vorläufig und mit Vorbehalt annehmen.

Die Emissionsanisotropie, die bei einer ständigen Beleuchtung mit erregendem Licht zu beobachten ist, ist dem zeitlichen Mittelwert \bar{r} von $r(t)$ gleich:

$$\bar{r} = \int_0^\infty \gamma e^{-\gamma t} r(t) dt. \quad (3)$$

Ist $r(t)$ durch Gl. (2) gegeben, so ist

$$\bar{r} = \frac{r_0 \gamma}{\gamma + \varphi} = \frac{r_0}{1 + \varphi \tau}, \quad (4)$$

wo $\tau = 1/\gamma$ die mittlere Verweilzeit des L. M. im erregten Zustand bedeutet. Gl. (4) kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} (1 + \varphi \tau). \quad (5)$$

⁷ A. JABLONSKI, Acta Phys. Polon. **10**, 33, 193 [1950]; Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Math., Astr. Phys., im Erscheinen.
— J. GRZYWACZ, ibid. **6**, 705 [1958].

⁸ Vgl. z. B. J. FRENKEL, Kinetic Theory of Liquids, Oxford 1946, S. 250 ff.

⁶ F. PERRIN, Acta Phys. Polon. **5**, 335 [1936]; P. PRINGSHEIM u. H. VOGELS, J. Phys. Radium **8**, 121 [1937]. Vgl. auch P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers, New York 1949, S. 373/374.

Mit $\varphi = kT/v\eta$ ist (5) gleichbedeutend mit der Perrinschen Gleichung:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{kT}{v\eta} \tau \right). \quad (6)$$

Es sollen also $1/P$ und $1/r$ bei konstantem v , T und τ lineare Funktionen von $1/\eta$ sein. Gl. (6) wurde experimentell geprüft. Die Viskositätskonstante η wurde dadurch geändert, daß die relative Konzentration der Bestandteile des Lösungsmittels (z. B. Glycerin und Wasser) geändert wurde. Falls die Zusammensetzung der Solvatationshülle des L. M. sich mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels ändert, weicht der Verlauf von $1/P$ als Funktion von $1/\eta$ stark von der Linearität ab⁶. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, daß in diesem Fall entweder τ oder r_0 (oder beide) eine Funktion von $1/\eta$ ist. Nimmt man jedoch an, daß sich nur r_0 ändert, und daß der zeitabhängige Faktor in Gl. (2) richtig die zeitliche Abnahme von $r(t)$ beschreibt, so genügt schon ein linearer Ansatz

$$r_0 = r_1 - a/\eta, \quad (7)$$

wobei die Konstanten r_1 und a an die beobachteten Kurven angepaßt werden, um eine erhebliche Verbesserung der Beschreibung der Beobachtungsergebnisse zu erzielen. Die oben betrachtete Frage wird aber erst dann endgültig geklärt werden können, wenn weitere eingehende Polarisations- und Abklingzeitmessungen ausgeführt werden.

2. Abklinggesetze

Es folgt aus der Definition der Emissionsanisotropie⁴, daß

$$I^{\parallel} = \frac{I_0}{3} (1 + 2r), \quad I^{\perp} = \frac{I_0}{3} (1 - r), \quad (8), \quad (9)$$

wo I^{\parallel} die parallel und I^{\perp} die senkrecht zum elektrischen Vektor der erregenden Strahlung schwingenden Photolumineszenzkomponenten bedeuten und $I = I^{\parallel} + 2I^{\perp}$ ist.

Mit $r = r(t)$ bekommen wir aus den Gln. (1), (8) und (9):

$$I^{\parallel} = \frac{I_0}{3} [1 + 2r(t)] e^{-\gamma t}, \quad (10)$$

$$I^{\perp} = \frac{I_0}{3} [1 - r(t)] e^{-\gamma t}. \quad (11)$$

Ist $r(t)$ nicht konstant, so klingen diese Komponenten nicht einfach exponentiell ab. Es sei hier bemerkt, daß die Komponente, deren Schwingungs-

richtung mit der Richtung von I^{\parallel} einen Winkel $\arctg \sqrt{2}$ bildet, einfach exponentiell mit der Abklingkonstante der totalen Photolumineszenz abklingt.

Aus Gln. (3), (10) und (11) bekommen wir folgende Ausdrücke für die mittleren Abklingdauern τ^{\parallel} und τ^{\perp} der Komponenten I^{\parallel} und I^{\perp} :

$$\begin{aligned} \tau^{\parallel} &= \frac{\int_0^{\infty} t I^{\parallel} dt}{\int_0^{\infty} I^{\parallel} dt} = \frac{\int_0^{\infty} t e^{-\gamma t} (1+2r) dt}{\int_0^{\infty} e^{-\gamma t} (1+2r) dt} \\ &= -\frac{\frac{d}{dy} \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} (1+2r) dt}{\int_0^{\infty} e^{-\gamma t} (1+2r) dt} \\ &= \frac{1}{\gamma} \left(1 - \frac{2\gamma}{1+2\bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dy} \right) = \tau - \frac{2}{1+2\bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dy} \end{aligned} \quad (12)$$

und (auf ähnliche Weise)

$$\tau^{\perp} = \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{\gamma}{1-\bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dy} \right) = \tau + \frac{1}{1-\bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dy}. \quad (13)$$

Daraus ergeben sich die Beziehungen:

$$\frac{\tau - \tau^{\parallel}}{\tau^{\perp} - \tau} = 2 \frac{1 - \bar{r}}{1 + 2\bar{r}}, \quad (14)$$

$$\tau = \frac{1}{3} [\tau^{\parallel} (1 + 2\bar{r}) + 2\tau^{\perp} (1 - \bar{r})]. \quad (15)$$

Man kann also die Abklingdauer τ der totalen, in allen Richtungen ausgestrahlten Photolumineszenz (die Verweilzeit des L. M. im erregten Zustand) aus τ^{\parallel} - und τ^{\perp} -Messungen bestimmen. Gln. (14) und (15) können zur Prüfung der Korrektheit von Abklingzeitmessungen dienen.

Es sei betont, daß auch das gesamte senkrecht zur Richtung von I^{\parallel} ausgestrahlte Photolumineszenzlicht $I^{\parallel} + I^{\perp}$ nicht einfach exponentiell abklingt:

$$I^{\parallel} + I^{\perp} = \frac{I_0}{3} [2 + r(t)] e^{-\gamma t}. \quad (16)$$

Gln. (10) bis (16) hängen nicht von der besonderen Gestalt von $r(t)$ ab.

Nehmen wir jetzt (mit Vorbehalt!) an, daß $r(t) = r_0 e^{-\varphi t}$ ist, so bekommen wir aus Gln. (10) und (11)

$$I^{\parallel} = \frac{I_0}{3} (1 + 2r_0 e^{-\varphi t}) e^{-\gamma t}, \quad (17)$$

$$I^{\perp} = \frac{I_0}{3} (1 - r_0 e^{-\varphi t}) e^{-\gamma t}. \quad (18)$$

Gln. (4), (17) und (18) ergeben:

$$I^{\parallel} = \frac{I_0}{3} \left(e^{-\gamma t} + 2r_0 \exp \left\{ -\gamma \frac{r_0}{\bar{r}} t \right\} \right) \quad (19)$$

$$\text{und } I^\perp = \frac{I_0}{3} \left(e^{-\gamma t} - r_0 \exp \left\{ -\gamma \frac{r_0}{\bar{r}} t \right\} \right), \quad (20)$$

und Gln. (12), (13) und (4)

$$\frac{\tau^{\parallel}}{\tau} = \frac{\bar{r}_0 + 2\bar{r}^2}{\bar{r}_0 + 2\bar{r}_0\bar{r}}, \quad \frac{\tau^{\perp}}{\tau} = \frac{\bar{r}_0 - \bar{r}^2}{\bar{r}_0 - \bar{r}_0\bar{r}}. \quad (21), (22)$$

Wir erhalten aus Gln. (21) und (22) die folgende Beziehung:

$$r_0 = \frac{2\bar{r}^2\tau}{\tau^{\parallel}(1+2\bar{r}) - \tau} = \frac{\bar{r}^2\tau}{\tau - \tau^{\perp}(1-\bar{r})}. \quad (23)$$

Man kann also aus den Messungen von τ und τ^{\parallel} oder von τ und τ^{\perp} den Anfangswert der Emissionsanisotropie der Photolumineszenz r_0 unter Voraussetzung der Gültigkeit der Gl. (4) in Lösungen verschiedener Zusammensetzung ermitteln.

Gln. (19) bis (22) sind den in früheren Arbeiten abgeleiteten¹ vollkommen gleichbedeutend. Sie unterscheiden sich nur durch die äußere Gestalt, indem jetzt der Begriff der Emissionsanisotropie statt des Begriffes des Depolarisationsgrades benutzt wird. Es sei hier aber nochmals betont, daß früher r_0 , in Anlehnung an PERRIN, als eine von der Natur des Lösungsmittels unabhängige Molekularkonstante (Grundemissionsanisotropie) betrachtet wurde, was, wie oben erwähnt, nicht zutreffend erscheint.

3. Schlußbemerkungen

Die Abklingdauern einzelner Komponenten des Fluoreszenzlichtes wurden von SZYMANOWSKI⁹, KESSEL¹⁰ und GALANIN¹¹ mittels Fluorometern untersucht. Es seien hier einige Bemerkungen über Ergebnisse von KESSEL angeführt. Seine Messungen wurden mit dem Zweck vorgenommen, die Gln. (21) und (22) mit $r_0 = \text{const}$ (in ihrer ursprünglichen Gestalt) nachzuprüfen. Sie wurden an Uranin in Glycerin-Wassermischungen mit verschiedenem Wassergehalt ausgeführt, und τ^{\parallel}/τ und τ^{\perp}/τ als Funktionen des Depolarisationsgrades der Fluoreszenz ermittelt. Die Übereinstimmung der experimentellen

und theoretischen Kurven erwies sich jedoch nur qualitativ. Die Abweichungen sind vermutlich teilweise auf einen systematischen Fehler der τ -Messung zurückzuführen [die mittels Gl. (15) aus τ^{\parallel} und τ^{\perp} berechneten τ -Werte unterscheiden sich von den unmittelbar gemessenen viel mehr, als die Meßgenauigkeit zuläßt]. Korrigiert man die experimentellen Werte für τ^{\parallel}/τ und τ^{\perp}/τ dadurch, daß man die nach Gl. (15) berechneten τ -Werte statt der unmittelbar gemessenen einführt, so bekommt man eine viel bessere Annäherung der Meßpunkte an die berechneten Kurven. Es verbleibt aber auch dann ein Unterschied im Verlauf der Kurven, besonders im Gebiet kleiner \bar{r} (kleiner Viskositäten). Insbesondere haben die experimentellen Kurven für τ^{\parallel}/τ , τ^{\perp}/τ in diesem Gebiet Wendepunkte, die in den theoretischen Kurven, die nach Gl. (2) mit konstanten r_0 und φ abgeleitet wurden, nicht vorzukommen. Daraus ist zu schließen, daß die erwähnte Voraussetzung abgeändert sein muß. Vor allem muß man die Voraussetzung $r_0 = \text{const}$ (Grundemissionsanisotropie) fallen lassen, und, wie schon betont, r_0 als eine von der Natur (und Temperatur) des Lösungsmittels abhängige Größe betrachten (vgl. Abschn. 2).

Um eine volle Klärung der betrachteten Vorgänge zu erreichen, sind weitere Überlegungen über den zeitlichen Verlauf aller möglichen (auch hier nicht berücksichtigten) Depolarisationsprozesse, und weitere, möglichst genaue Messungen von τ , τ^{\parallel} , τ^{\perp} , \bar{r} und $r(t)$ notwendig. Am besten wäre es, wenn man den ganzen Verlauf der Fluoreszenzabklingkurven ermitteln könnte und nicht nur, wie bisher, die Abklingdauern.

Die hier für den Fall der Erregung der Photolumineszenz mit linear polarisiertem Licht mitgeteilten Überlegungen sind leicht auf den Fall der Erregung mit natürlichem Licht zu erweitern.

Es sei auch nochmals betont, daß die Gl. (1) nur bei unmittelbarer Erregung der L. M. zum Ausgangsniveau der Emission gültig ist.

⁹ W. SZYMANOWSKI, Z. Phys. **95**, 466 [1935].

¹⁰ W. KESSEL, Z. Phys. **103**, 125 [1936].

¹¹ M. D. GALANIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **57**, 883 [1947]. — TRUDY, Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR **5**, 341 [1950].