

# Untersuchungen zum zwischenmolekularen Energieübergang in fluoreszierenden Lösungen

Von A. KAWSKI

Aus dem Physikalischen Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen \*  
(Z. Naturforschg. 18 a, 961—966 [1963]; eingegangen am 13. April 1963)

Es werden für Fluorescein, Rhodamin B, Rhodamin 6 G und Trypaflavin in entwässerten Glycerinlösungen die Konzentrations-Polarisationsgrad-, die relativen Ausbeute-, Absorptions- und Fluoreszenz-Messungen durchgeführt. Die experimentellen Daten über die Konzentrations-Depolarisation werden mit den Theorien von JABŁOŃSKI und FÖRSTER—ORE verglichen. Die experimentellen Konstanten, welche die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung kennzeichnen, in der Theorie der Selbst-Depolarisation von JABŁOŃSKI, werden aus der Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionspektrum bestimmt. Die beobachteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie werden diskutiert.

Die Energieübertragung durch Resonanz zwischen in einer Lösung gelösten organischen Molekülen, welche auf Abständen, die wesentlich die Moleküldimensionen übertreffen, stattfindet, wurde in vielen Arbeiten behandelt. Eine Diskussion verschiedener Mechanismen des zwischenmolekularen Übergangs von Anregungsenergie ist unter anderen von HANLE<sup>1</sup> und LIVINGSTON<sup>2</sup> gegeben worden. Der Nachweis der zwischenmolekularen Energiewanderung in Fluoreszenzlösungen kann durch die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz sowie die Fluoreszenzlösung durch Fremdstoffe gegeben werden.

In dieser Arbeit werden experimentelle Untersuchungen der Konzentrations-Depolarisation für einige Farbstoffe in entwässertem Glycerin durchgeführt.

Die Konzentrations-Depolarisation wurde von GAVIOLA und PRINGSHEIM<sup>3</sup> entdeckt. Präzisere Messungen der Konzentrations-Depolarisation wurden von CHAUCHOIS<sup>4</sup>, PHEOFILOW und SWIESCHNIKOW<sup>5</sup>, PEKERMAN<sup>6</sup>, GALANIN<sup>7</sup> für einige Farbstoffe in Glycerin und von KAWSKI<sup>8, 9</sup> für manche Farbstoffe in festen Plexiglaslösungen durchgeführt. Die Theorie der Konzentrations-Depolarisation ist von PERRIN<sup>10</sup>, WAWILOW<sup>6</sup>, FÖRSTER<sup>11</sup> und JABŁOŃSKI<sup>12</sup> bearbeitet

worden. Die Konstanten, welche die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung kennzeichnen, die in den von JABŁOŃSKI und WAWILOW hergeleiteten Gleichungen der Konzentrations-Depolarisation der Photolumineszenzlösungen auftreten, wurden experimentell bestimmt. Die WAWILOWSCHEN Konstanten wurden auch später von GALANIN<sup>7</sup> theoretisch berechnet. Die Entwicklung von FÖRSTER<sup>11, 13</sup> und DEXTER<sup>14</sup> der Theorie der Energieübertragung durch quantenmechanische Resonanz erlaubte die Übergangswahrscheinlichkeit (pro Sekunde) der Anregungsenergie zwischen zwei Molekülen mit der Wahrscheinlichkeit der Elektronenübergänge in einem Molekül, und somit mit den optischen Eigenschaften der Moleküle zu verbinden.

In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Daten über die Konzentrations-Depolarisation mit der Theorie von JABŁOŃSKI<sup>12</sup> sowie von FÖRSTER<sup>11</sup> und ORE<sup>15</sup> verglichen. Es werden auch die experimentellen Konstanten in der Theorie von JABŁOŃSKI, aus der Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum bestimmt. Die bisherigen Meßergebnisse der Konzentrations-Depolarisation sind nicht ausreichend, da gleichzeitige Messungen des Polarisationsgrades und der Absorptions- und Fluoreszenzspektren fehlen \*\*\*.

\* Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Sobieskiego 18.

<sup>1</sup> W. HANLE, Phys. Blätter **10**, 565 [1954].

<sup>2</sup> R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. **61**, 860 [1957].

<sup>3</sup> E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, Z. Phys. **24**, 24 [1924].

<sup>4</sup> Y. CHAUCHOIS, J. Chim. Phys. **27**, 336 [1930].

<sup>5</sup> P. P. PHEOFILOW u. B. SWIESCHNIKOW, J. Exp. Theor. Phys., USSR **10**, 1372 [1940].

<sup>6</sup> S. I. WAWILOW, J. Phys., USSR **7**, 141 [1943]; Mikrostruktur des Lichtes, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

<sup>7</sup> M. D. GALANIN, J. Exp. Theor. Phys., USSR **28**, 485 [1955].

<sup>8</sup> A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astron. Phys. **6**, 533 [1958]; **6**, 671 [1958].

<sup>9</sup> A. KAWSKI, Postepy Fizyki **12**, 443 [1961] (dort weitere Literatur).

<sup>10</sup> F. PERRIN, Ann. Phys., Paris **17**, 283 [1932].

<sup>11</sup> TH. FÖRSTER, Ann. Phys., Lpz. **2**, 55 [1948].

<sup>12</sup> A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955]; **17**, 481 [1958].

<sup>13</sup> TH. FÖRSTER, Z. Naturforschg. **4 a**, 321 [1949].

<sup>14</sup> D. L. DEXTER, J. Chem. Phys. **21**, 836 [1953].

<sup>15</sup> A. ORE, J. Chem. Phys. **31**, 442 [1959].

\*\* Von den Messungen des Polarisationsgrades von GALANIN<sup>7</sup> können wir nicht Gebrauch machen, da in seiner Arbeit nur relative Polarisationsgrade gegeben sind (der Grundpolarisationsgrad  $P_0$  ist nicht bekannt).



## 1. Experimentelles

Für die Messungen wurden die Farbstoffe Fluorescein, Rhodamin B, Rhodamin 6 G und Trypaflavin in entwässerten Glycerinlösungen benutzt. Die Glycerinentwässerung erfolgte mit Hilfe der von KESSEL<sup>16</sup> beschriebenen Methode. Die Farbstoffe wurden in üblicher Weise durch Umkristallisieren gereinigt. Die Messung der Absorptions- und Fluoresenzspektren erfolgte mit Hilfe einer früher beschriebenen spektroskopischen Methode<sup>17</sup>.

Zum Messen der Fluoresenzspektren diente ein Spiegelmonochromator von Zeiss, ein Photoelektronenvervielfacher RCA 5819 und Gleichstromverstärker. Zur Erregung der Fluoreszenz benutzten wir das 3650 Å-Hg-Linienpaar einer Quecksilber-Hochstdrucklampe. Die Küvette mit einer Farbstofflösung wurde schräg von vorn bestrahlt, und das in der Küvette erzeugte Fluoreszenzlicht gelangte zum Photoelektronenvervielfacher. Die spraktrale Empfindlichkeitsverteilung der Anordnung wurde durch die bekannte Energieverteilung einer Wolframbandlampe geeicht. Um Fluoresenzspektren, die durch die Reabsorption nicht verzerrt sind, zu erreichen, wurde die von JABŁOŃSKI<sup>18, 19</sup> eingeführte Korrektur angewandt.

Die Messung der Fluoreszenzausbeute erfolgte mit Hilfe einer photoelektrischen Anordnung<sup>20</sup>. Das erregende Licht wurde durch ein Lichtfilter filtriert. Unter einem kleinen Winkel zur Beobachtungsrichtung einfallend, erregte es die Fluoreszenz einer dünnen Schicht der Farbstofflösung. Nach den Messungen der relativen Fluoreszenzintensitäten für alle Konzentrationen der Farbstofflösungen und nach der vorhergehenden Bestimmung des Extinktionsmoduls des erregenden Fluoreszenzlichtes wurden die relativen Fluoreszenzausbeuten auf Grund der in der Försterschen Monographie<sup>21</sup> gegebenen Formeln berechnet.

Bei der Berechnung der Fluoreszenzausbeute wurde auch die Korrektur für die Polarisationsgradänderung mit der Konzentration in Betracht genommen. Der Polarisationsgrad der Emission fluoreszierender Lösungen wurde mit Hilfe der photoelektrischen Meßeinrichtung nach TUMERMAN<sup>22</sup> und WILLE<sup>23</sup> gemessen. Bei dieser Methode wird zur Messung der Polarisationsgrade ein kompensierender Glasplattensatz angewandt<sup>24, 25</sup>. Die Entwicklung unserer Meßeinrichtung wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

<sup>16</sup> W. KESSEL, Z. Phys. **103**, 125 [1936].

<sup>17</sup> A. KAWSKI, B. POLACKA u. Z. POLACKI, Acta Phys. Polon. **20**, 903 [1961].

<sup>18</sup> A. JABŁOŃSKI, C. R. Sci. Soc. Polon. Phys. **7**, 1 [1926].

<sup>19</sup> A. BACZYŃSKI u. M. CZAJKOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, **8**, 651 [1960].

<sup>20</sup> A. KAWSKI, Acta Phys. Polon., im Druck.

<sup>21</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>22</sup> L. A. TUMERMAN, C. R. Acad. Sci., URSS **58**, 1945 [1947].

<sup>23</sup> H. WILLE, Optik **9**, 84 [1952].

## 2. Theoretische Überlegungen

Die Theorie der zwischenmolekularen Energiewanderung durch Resonanz wurde zuerst von J. PERRIN<sup>26</sup> skizziert und weiter durch F. PERRIN<sup>10</sup> in Anlehnung an die von KALLMANN und LONDON<sup>27</sup> gegebene Theorie entwickelt. Bei der Energieübertragung zwischen zwei gleichartigen Molekülen A und B muß die teilweise Überlappung der Absorptions- und Fluoresenzspektren berücksichtigt werden. Die STOKESSE Verschiebung der Spektren läßt sich am besten mit Hilfe des JABŁOŃSKISchen Energie-Konfigurationsdiagramms verdeutlichen<sup>28, 29</sup>.

Da F. PERRIN die Frequenzen der Absorption und Emission als gleich angenommen hat, erhielt er einen Energieübergang bei wesentlich größeren zwischenmolekularen Abständen, als er nach den Beobachtungen an der Konzentrations-Depolarisation tatsächlich stattfindet. Bei Berücksichtigung der Verschiedenheit von Absorptions- und Fluoresenzspektrum erhielt FÖRSTER<sup>11</sup> für den Energieübergang durch Wechselwirkung infolge der Dispersionskräfte, daß die Übergangshäufigkeit der sechsten Potenz des Molekülabstandes der beiden beteiligten Moleküle umgekehrt proportional ist. Dabei ergab sich für die Übergangshäufigkeit der Energie Austauschreaktion  $A^* + B \rightarrow A + B^*$  zwischen zwei gleichartigen Molekülen A und B:

$$n_{AB} = (1/\tau) (R_0/R_{AB})^6, \quad (1)$$

$$\text{wobei } R_0 = \left[ \frac{9 \alpha^2 (\ln 10)^2 c \tau I_{\nu}^-}{16 \pi^4 n^2 N'^2 \tilde{\nu}_0^2} \right]^{1/6}. \quad (2)$$

Dabei ist  $\alpha$  eine von der Orientierung der beiden Moleküle abhängige dimensionslose Konstante der Größenordnung 1,  $n$  der Brechungsindex des Mediums,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$  die Zahl der Moleküle im Millimol,  $\tau$  die mittlere Fluoreszenzabklingdauer,  $\tilde{\nu}_0$  die Wellenzahl des Elektronenübergangs im Spektrum (Mittelwert zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum in

<sup>24</sup> A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **7**, 361 [1959].

<sup>25</sup> A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Optik **18**, 234 [1961].

<sup>26</sup> J. PERRIN, 2<sup>me</sup> Conseil. de Chim., Solvay, Gauthier-Villars, Paris 1925.

<sup>27</sup> H. KALLMANN u. F. LONDON, Z. phys. Chem. B **2**, 207 [1929].

<sup>28</sup> A. JABŁOŃSKI, Z. Phys. **73**, 460 [1931]; Phys. Z. Sowjetunion **8**, 105 [1935].

<sup>29</sup> P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers Inc., New York 1949.

$\text{cm}^{-1}$ ) und

$$I_{\tilde{\nu}} = \int_0^{\infty} \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot \varepsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3)$$

das Produktintegral des Absorptionsspektrums mit seinem Spiegelbild auf der Wellenzahlsskala.  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient. Das Produktintegral ist ein Maß für die Überdeckung des Absorptionsspektrums mit dem zugehörigen Fluoreszenzspektrum. Nach FÖRSTER bedeutet  $R_0$  den „kritischen Molekülabstand“.

In einer Lösung mit statistisch verteilten Molekülen ist der zwischenmolekulare Energieübergang durch das Verhältnis der vorliegenden Konzentration  $C$  zu einer kritischen Konzentration

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N' R_0} \quad (4)$$

bestimmt ( $C_0$  in Mol/l). Für polarisierte Einstrahlung und Beobachtung in gleicher oder entgegengesetzter Richtung besteht folgender Zusammenhang zwischen der relativen Fluoreszenzpolarisation  $P/P_0$  und dem Anteil  $\eta_1/\eta$  des Primärmoleküls an der Fluoreszenz<sup>11, 21</sup>:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{6\eta_1/\eta}{5+\eta_1/\eta}. \quad (5)$$

Nach ORE<sup>15</sup> gilt

$$\frac{\eta_1}{\eta} = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\xi^2(\xi^2 + \gamma^2)}{(\xi^2 + \gamma^2)^2 - \gamma^4 \exp(-11\xi/16)} \right\} \exp(-\xi) d\xi. \quad (6)$$

Dabei bedeutet  $\gamma = (c/c_0)(\eta/\eta_0)^{1/2}$  das dimensionslose Konzentrationsmaß und  $\eta/\eta_0$  die relative Fluoreszenzausbeute. Für sehr kleine Werte  $\gamma$  geht die Gl. (6) in die von FÖRSTER<sup>11, 21</sup> angegebene über. Die JABŁOŃSKISCHE<sup>12</sup> Theorie der Selbstdepolarisation der Photolumineszenz von Lösungen, die für unendlich große Viskosität ausgearbeitet wurde, und Berücksichtigung der statistischen Schwankungen der Molekülabstände, liefert die Beziehung

$$P = \frac{6P_0}{(3-P_0)\nu^2/[\nu-1+\exp(-\nu)]+2P_0}. \quad (7)$$

Dabei ist  $P$  der Polarisationsgrad,  $\nu = v_J n$ ,  $v_J$  eine für die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung charakteristische, von  $n$  unabhängige Konstante (Wirkungssphäre),  $n$  die Zahl der Moleküle in  $1\text{ cm}^3$  und  $P \rightarrow P_0$  für  $\nu \rightarrow 0$ . Bei geringeren Kon-

zentrationen ( $\nu \ll 1$ ) nimmt Gl. (7) folgende Form an:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{1}{3} v_J n. \quad (8)$$

Dagegen hat WAWILOW auf Grund der die streng regelmäßige Verteilung der Moleküle voraussetzenden Theorie der Selbstdepolarisation der Photolumineszenz von Lösungen folgende Gleichung hergeleitet:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{\tau_0}{k_2} n, \quad (9)$$

wobei  $\tau_0/k_2$  eine für die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung charakteristische Konstante bedeutet. Die Beziehungen sind nur für kleine Konzentrationen gültig, bei denen noch keine Selbstlöschung auftritt.

Zwischen dem Radius  $R_J$  der JABŁOŃSKISCHEN Wirkungssphäre,  $v_J$  und dem FÖRSTERSCHEN kritischen Abstand  $R_0$  wurde die Relation

$$R_J = 3^{1/3} R_0 = 3^{1/3} R_W \quad (10)$$

gefunden<sup>20</sup>, wobei  $R_W$  den Radius der WAWILOWSCHEN Konstante  $\tau_0/k_2 = \frac{4}{3}\pi R_W^3$  bedeutet.

### 3. Meßergebnisse und Diskussion

In den Abb. 1 – 4 wurden die experimentellen Ergebnisse für Fluorescein, Rhodamin B, Rhodamin 6G und Trypaflavin in Glycerin mit der JABŁOŃSKISCHEN Selbst-Depolarisations-Theorie Gl. (7) verglichen \*\*\*.

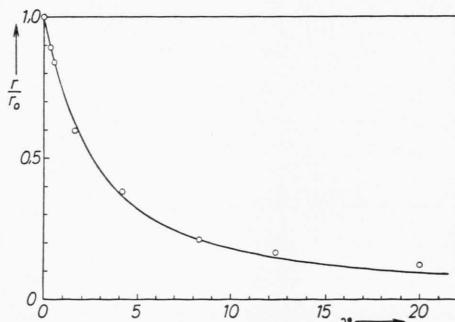


Abb. 1. Relative Emissionsanisotropie  $r/r_0$  der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\nu = v n$  für Fluorescein in Glycerin ( $r_0 = 0,307$ ). — Jabol'ski'sche theoretische Kurve [Gl. (7)], ○ gemessene Werte.

anisotropie  $r$ . Für den Fall der polarisierten Erregung der Fluoreszenz ist  $r = 2P/(3-P)$ .

<sup>31</sup> A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. **16**, 471 [1957].

<sup>32</sup> A. JABŁOŃSKI, Z. Naturforschg. **16 a**, 1 [1961].

<sup>20</sup> A. KAWSKI, Zesz. Nauk. WSP Gdańsk, Mat., Fiz., Chem. **1**, 17 [1961].

\*\*\* An Stelle des Polarisationsgrades  $P$  benutzt man in der Lumineszenz die von JABŁOŃSKI<sup>31, 32</sup> eingeführte Emissions-

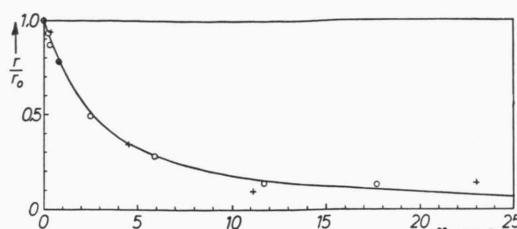


Abb. 2. Relative Emissionsanisotropie  $r/r_0$  der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\nu = v n$  für Rhodamin B in Glycerin ( $r_0 = 0,290$ ). — JABŁOŃSKI'sche theoretische Kurve [Gl. (7)], ○ gemessene Werte, + von PEKERMAN<sup>6</sup> gemessene Werte.

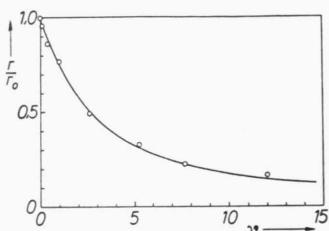


Abb. 3.

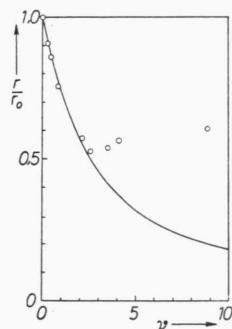


Abb. 4.

Abb. 3. Relative Emissionsanisotropie  $r/r_0$  der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\nu = v n$  für Rhodamin 6G in Glycerin ( $r_0 = 0,315$ ). — JABŁOŃSKI'sche theoretische Kurve [Gl. (7)], ○ gemessene Werte.

Abb. 4. Relative Emissionsanisotropie  $r/r_0$  der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\nu = v n$  für Trypaflavin in Glycerin ( $r_0 = 0,273$ ). — JABŁOŃSKI'sche theoretische Kurve [Gl. (7)], ○ gemessene Werte.

Auf Grund der JABŁOŃSKISchen Theorie Gl. (7) erhält man dieselbe Beziehung

$$\frac{r}{r_0} = f(\nu) = \frac{2[\nu - 1 + \exp(-\nu)]}{\nu^2}$$

(wobei  $r_0$  die Emissionsanisotropie bei  $\nu \rightarrow 0$  ist) für alle Farbstofflösungen, aber das Volumen der Wirkungssphäre ist für die entsprechenden Farbstoffe verschieden<sup>8</sup>. Das Volumen der Wirkungssphäre für die untersuchten Farbstoffe wurde aus dem Vergleich der gemessenen Werte  $r/r_0$  mit der JABŁOŃSKISchen theoretischen Kurve bestimmt. Wie schon früher für Anthracen in Plexiglas gezeigt wurde<sup>33</sup>, kann man nicht einen mittleren Radius der Wirkungssphäre für alle Konzentrationen annehmen, sondern man muß die Meßpunkte von kleinen Konzentrationen bevorzugen, bei welchen man noch keine Selbstlöschung beobachtet. Die in dieser Weise

bestimmten Wirkungsradien  $R_J$  (und Wirkungssphären) für Fluorescein, Rhodamin B, Rhodamin 6G und Trypaflavin in Glycerin sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Bei größeren Konzentrationen von Fluorescein (Abb. 1) beobachtet man eine kleine Abweichung der Versuchsergebnisse von der von JABŁOŃSKI hergeleiteten Formel (7). Die Abweichung der letzten zwei gemessenen Punkte von der theoretischen Kurve kann durch die Vernachlässigung

Farbstoff	$R_J$ in Å (exp.)	$R_0$ in Å nach Gl. (10) (exp.)	$C_0$ in Mol/l nach Gl. (4) (exp.)	$R_0$ in Å nach Gl. (2) (ber.)	$\tau \cdot 10^9$ sec nach GALANIN <sup>38</sup>
Fluorescein	79	55	$2,4 \cdot 10^{-3}$	49	5,3
Rhodamin B	95	66	$1,4 \cdot 10^{-3}$	61	4,3
Rhodamin 6G	73	51	$3 \cdot 10^{-3}$	47	3,6
Trypaflavin	40	28	$1,8 \cdot 10^{-2}$	37	4,9

Tab. 1.  $R_J$  JABŁOŃSKI'scher Radius der Wirkungssphäre,  $R_0$  FÖRSTERScher kritischer Molekülabstand,  $C_0$  kritische Konzentration.

gung der Selbstlöschung in Gl. (7) oder auch dadurch, daß sich in der Wirkungssphäre eine endliche Zahl der Moleküle unterbringen läßt, verursacht sein. Dagegen beobachtet man für Rhodamin B und 6G (Abb. 2 und 3) eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie. Zum Vergleich wurden auch die visuellen Meßergebnisse von PEKERMAN<sup>6</sup> für Rhodamin B in der Abb. 2 dargestellt. In allen diesen Fällen liegen die gemessenen Werte innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Jedoch zeigen für Trypaflavin in Glycerin einige experimentelle Punkte starke Abweichungen von der theoretischen Kurve und bedürfen einer besonderen Diskussion. Man beobachtet, in Übereinstimmung mit PHEOFILOW und SWIESCHNIKOW<sup>5</sup>, sogar ein Anwachsen des Polarisationsgrades mit der Vergrößerung der Konzentration von Trypaflavin. Für kleine Konzentrationen ist eine gute Übereinstimmung der Meßergebnisse von Trypaflavin mit der Theorie vorhanden.

Aus Gl. (10) wurden ferner mit den oben bestimmten JABŁOŃSKISchen Werten  $R_J$  die Werte der kritischen Molekülabstände  $R_0$  und die kritischen Konzentrationen  $C_0$  nach Gl. (4) für Fluorescein, Rhodamin B, Rhodamin 6G und Trypaflavin berechnet (Tab. 1). Für die in dieser Weise bestimmten experimentellen Konstanten  $C_0$  sind die von uns gemessenen Werte von  $P/P_0$  für die untersuchten Farbstoffe mit der von ORE<sup>15</sup> ergänzten FÖRSTERSchen Theorie [Gln. (5) und (6)] in den Abb. 5–8 verglichen. In diesem Fall beobachtet man ebenfalls,

<sup>33</sup> A. KAWSKI u. Z. POLACKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 8, 817 [1960].

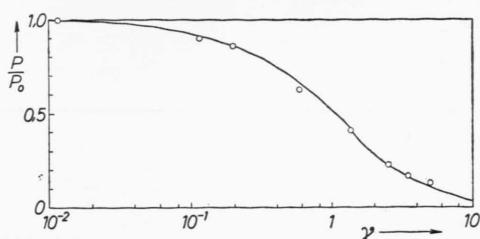


Abb. 5. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\gamma$  ( $P_0=0,40$ ). — nach Gln. (5) und (6), ○ aus Messungen an Fluorescein berechnete Werte für  $C_0=2,4 \cdot 10^{-3}$  Mol/l.

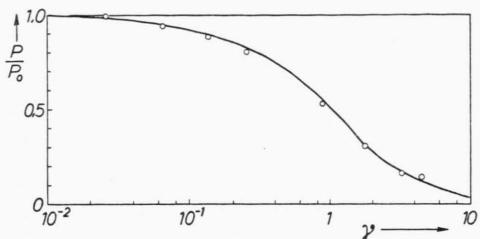


Abb. 6. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\gamma$  ( $P_0=0,38$ ). — nach Gln. (5) und (6), ○ aus Messungen an Rhodamin B berechnete Werte für  $C_0=1,4 \cdot 10^{-3}$  Mol/l.

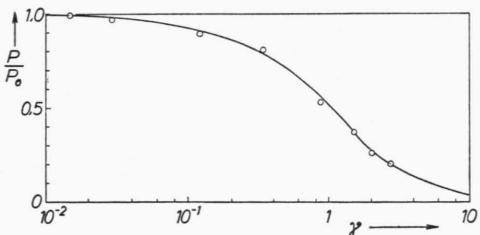


Abb. 7. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\gamma$  ( $P_0=0,405$ ). — nach Gln. (5) und (6), ○ aus Messungen an Rhodamin 6G berechnete Werte für  $C_0=3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l.

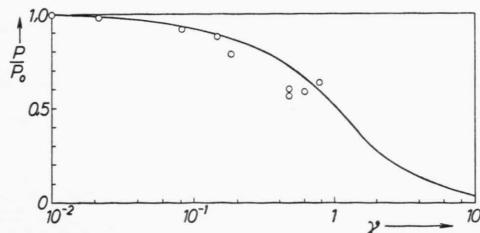


Abb. 8. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\gamma$  ( $P_0=0,36$ ). — nach Gln. (5) und (6), ○ aus Messungen an Trypaflavin berechnete Werte für  $C_0=1,8 \cdot 10^{-2}$  Mol/l.

<sup>34</sup> A. KAWSKI, Ann. Phys., Lpz. **8**, 116 [1961].

<sup>35</sup> TH. FÖRSTER, Naturwiss. **33**, 166 [1946].

mit Ausnahme des Trypaflavins, eine gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Theorie [Gln. (5) und (6)]. In der Nähe der kritischen Konzentration wird, ähnlich wie bei Anthracen<sup>34</sup> und Fluorescein<sup>34</sup>, eine gute Übereinstimmung für die von uns untersuchten Farbstoffe zwischen Experiment und Theorie erreicht. Dagegen beobachtet man für Trypaflavin nach Durchlaufen eines Minimums  $P/P_0 \approx 0,5$  eine Vergrößerung des Polarisationsgrades. Nach FÖRSTER<sup>35</sup> kann die Zunahme des Polarisationsgrades durch die starke Konzentrationslöschung von Trypaflavin gedeutet werden.

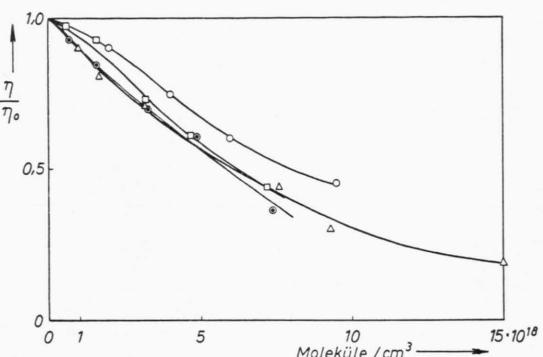


Abb. 9. Relative Fluoreszenzausbeute  $\eta/\eta_0$  von ○ Fluorescein, ⊙ Rhodamin B, □ Rhodamin 6G und △ Trypaflavin in Glycerin in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes.

Die Meßergebnisse der relativen Fluoreszenzausbeute  $\eta/\eta_0$  der Farbstoffe sind in der Abb. 9 dargestellt. Die Selbstlöschung der Fluoreszenz kann durch die Vernichtung der Anregungsenergie durch die in geringer Konzentration vorhandenen Doppelmoleküle gedeutet werden<sup>35, 36</sup>. Schon ein geringer Bruchteil von Doppelmolekülen kann bei rascher Energiewanderung die Anregungsenergie vollständig vernichten.

Es sollen noch die kritischen Molekülabstände  $R_0$  (somit der Wert  $R_J$ ) für die untersuchten Farbstoffe in Glycerin aus der Überlappung zwischen den gemessenen Absorptions- und Fluoresenzspektren bestimmt werden. Es ist bekannt, daß das Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die Lage der Spektren hat. Das absorbierende oder emittierende Molekül ist einer Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen unterworfen, so daß die beobachteten Absorptions- und Fluoresenzspektren

<sup>36</sup> TH. FÖRSTER, Angew. Chem. **60**, 24 [1948].

für die Eigenschaften des Systems Farbstoffmolekül-Lösungsmittel kennzeichnend sind. Die Frage der zwischenmolekularen Wechselwirkung wurde kürzlich unter anderen auch von uns<sup>37</sup> behandelt.

Der FÖRSTERSche kritische Abstand  $R_0$  wurde nach Gl. (2) berechnet. Das Produktintegral des Absorptionsspektrums mit seinem Spiegelbild auf der Wellenzahlsskala  $I_{\tilde{\nu}}$  wurde aus den gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der untersuchten Farbstoffe in Glycerin berechnet. Die zur Berechnung von  $I_{\tilde{\nu}}$  benutzten Spektren sind z. B. für Rhodamin 6G in der Abb. 10 wiedergegeben. In der Abb. 10 wurden die gemessene Absorptionskurve  $\varepsilon(\tilde{\nu})$ , Spiegelkurve  $\varepsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})$ , deren Produktkurve  $\varepsilon(\tilde{\nu})\varepsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})$  und die gemessene Fluoreszenz-

kurve dargestellt. Für Rhodamin 6G ist die Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Fluoreszenzbanden gut erfüllt. Dagegen beobachtet man für Rhodamin B gewisse Abweichung von der Symmetrie. Jedoch gibt im Gebiet teilweiser Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren die berechnete und die gemessene Fluoreszenzkurve eine recht befriedigende Übereinstimmung. Für die dimensionslose Konstante wurde der Mittelwert über alle Orientierungen  $\bar{\alpha}^2 = \frac{2}{3}$  benutzt. Zur Berechnung der FÖRSTERSchen kritischen Abstände  $R_0$  wurden die von GALANIN<sup>38</sup> flurometrisch gemessenen Abklingdauern benutzt (Tab. 1).

Der Vergleich der nach Gl. (2) berechneten kritischen Molekülabstände  $R_0$  mit den aus der gemessenen Konzentrations-Depolarisationskurve [Gln. (7) und (10)] bestimmten gibt, mit Ausnahme von Trypaflavin, eine befriedigende Übereinstimmung (siehe Tab. 1). Die Abweichungen können dadurch verursacht sein, daß die Größe  $\bar{\alpha}^2$  unter der Annahme einer gegenüber dem Energieübergang raschen Brownschen Molekülrotation berechnet wurde.

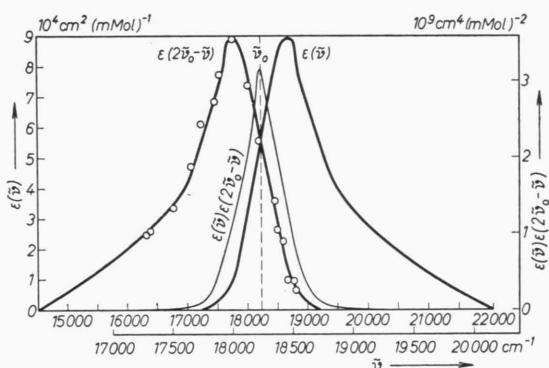


Abb. 10. Absorptionskurve  $\varepsilon(\tilde{\nu})$ , Spiegelkurve  $\varepsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})$  und deren Produktkurve für Rhodamin 6G in Glycerin,  $\circ$  gemessene Fluoreszenzkurve.

<sup>37</sup> L. BILOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforschg. **17 a**, 621 [1962]; **18 a**, 10 [1963]; dort weitere Literatur.

Für die Mitarbeit beim Aufbau der photoelektrischen Methode zur Messung der Polarisationsgrade ist Herrn Dipl.-Ing. P. CZYŻ besonders zu danken. Ferner danke ich Herrn Z. ROLKE für seine Mithilfe bei der numerischen Berechnungen von Spektren.

<sup>38</sup> W. L. LEWSCHIN, Photolumineszenz flüssiger und fester Substanzen (russisch), Moskau 1951, S. 273.