

Untersuchungen zum zwischenmolekularen Energieübergang in fluoreszierenden Lösungen

Von A. KAWSKI

Aus dem Physikalischen Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *
(Z. Naturforsch. 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 JABLOŃSKI und FÖRSTER-ORE verglichen. Die experimentellen Konstanten, welche die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung kennzeichnen, in der Theorie der Selbst-Depolarisation von JABLOŃSKI, werden aus der Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum 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 HANLE¹ und LIVINGSTON² gegeben worden. Der Nachweis der zwischenmolekularen Energiewanderung in Fluoreszenzlösungen kann durch die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz sowie die Fluoreszenzlöschung 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 PRINGSHEIM³ entdeckt. Präzisere Messungen der Konzentrations-Depolarisation wurden von CHAUCHOIS⁴, PHEOFILOW und SWIESCHNIKOW⁵, PEKERMANN⁶, GALANIN⁷ für einige Farbstoffe in Glycerin und von KAWSKI^{8,9} für manche Farbstoffe in festen Plexiglaslösungen durchgeführt. Die Theorie der Konzentrations-Depolarisation ist von PERRIN¹⁰, WAWILOW⁶, FÖRSTER¹¹ und JABLOŃSKI¹² bearbeitet

worden. Die Konstanten, welche die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung kennzeichnen, die in den von JABLOŃSKI und WAWILOW hergeleiteten Gleichungen der Konzentrations-Depolarisation der Photolumineszenzlösungen auftreten, wurden experimentell bestimmt. Die WAWILOWSCHEN Konstanten wurden auch später von GALANIN⁷ theoretisch berechnet. Die Entwicklung von FÖRSTER^{11,13} und DEXTER¹⁴ 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 JABLOŃSKI¹² sowie von FÖRSTER¹¹ und ORE¹⁵ verglichen. Es werden auch die experimentellen Konstanten in der Theorie von JABLOŃSKI, 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.

¹ W. HANLE, Phys. Blätter 10, 565 [1954].

² R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. 61, 860 [1957].

³ E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, Z. Phys. 24, 24 [1924].

⁴ Y. CHAUCHOIS, J. Chim. Phys. 27, 336 [1930].

⁵ P. P. PHEOFILOW u. B. SWIESCHNIKOW, J. Exp. Theor. Phys., USSR 10, 1372 [1940].

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

⁷ M. D. GALANIN, J. Exp. Theor. Phys., USSR 28, 485 [1955].

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

⁹ A. KAWSKI, Postepy Fizyki 12, 443 [1961] (dort weitere Literatur).

¹⁰ F. PERRIN, Ann. Phys., Paris 17, 283 [1932].

¹¹ Th. FÖRSTER, Ann. Phys., Lpz. 2, 55 [1948].

¹² A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. 14, 295 [1955]; 17, 481 [1958].

¹³ Th. FÖRSTER, Z. Naturforsch. 4 a, 321 [1949].

¹⁴ D. L. DEXTER, J. Chem. Phys. 21, 836 [1953].

¹⁵ A. ORE, J. Chem. Phys. 31, 442 [1959].

** Von den Messungen des Polarisationsgrades von GALANIN⁷ 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 KESSEL¹⁶ beschriebenen Methode. Die Farbstoffe wurden in üblicher Weise durch Umkristallisieren gereinigt. Die Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren erfolgte mit Hilfe einer früher beschriebenen spektroskopischen Methode¹⁷.

Zum Messen der Fluoreszenzspektren diente ein Spiegelmonochromator von Zeiss, ein Photoelektronenvervielfacher RCA 5819 und Gleichstromverstärker. Zur Erregung der Fluoreszenz benutzten wir das 3650 Å-Hg-Linienpaar einer Quecksilber-Höchstdrucklampe. Die Küvette mit einer Farbstofflösung wurde schräg von vorn bestrahlt, und das in der Küvette erzeugte Fluoreszenzlicht gelangte zum Photoelektronenvervielfacher. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Anordnung wurde durch die bekannte Energieverteilung einer Wolframblendlampe geeicht. Um Fluoreszenzspektren, die durch die Reabsorption nicht verzerrt sind, zu erreichen, wurde die von JABLOŃSKI^{18, 19} eingeführte Korrektur angewandt.

Die Messung der Fluoreszenzausbeute erfolgte mit Hilfe einer photoelektrischen Anordnung²⁰. 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 Monographie²¹ 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 TUMERMAN²² und WILLE²³ gemessen. Bei dieser Methode wird zur Messung der Polarisationsgrade ein kompensierender Glasplattensatz angewandt^{24, 25}. Die Entwicklung unserer Meßeinrichtung wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

2. Theoretische Überlegungen

Die Theorie der zwischenmolekularen Energiewanderung durch Resonanz wurde zuerst von J. PERRIN²⁶ skizziert und weiter durch F. PERRIN¹⁰ in Anlehnung an die von KALLMANN und LONDON²⁷ gegebene Theorie entwickelt. Bei der Energieübertragung zwischen zwei gleichartigen Molekülen A und B muß die teilweise Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren berücksichtigt werden. Die STOKESSCHE Verschiebung der Spektren läßt sich am besten mit Hilfe des JABLOŃSKISCHEN Energie-Konfigurationsdiagramms verdeutlichen^{28, 29}.

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 Fluoreszenzspektrum erhielt FÖRSTER¹¹ 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:

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

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

Dabei ist κ 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, τ die mittlere Fluoreszenzabklingdauer, $\tilde{\nu}_0$ die Wellenzahl des Elektronenübergangs im Spektrum (Mittelwert zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum in

¹⁶ W. KESSEL, Z. Phys. **103**, 125 [1936].

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

¹⁸ A. JABLOŃSKI, C. R. Sci. Soc. Polon. Phys. **7**, 1 [1926].

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

²⁰ A. KAWSKI, Acta Phys. Polon., im Druck.

²¹ Th. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.

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

²³ H. WILLE, Optik **9**, 84 [1952].

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

²⁵ A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Optik **18**, 234 [1961].

²⁶ J. PERRIN, 2^{me} Conseil. de Chim., Solvay, Gauthier-Villars, Paris 1925.

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

²⁸ A. JABLOŃSKI, Z. Phys. **73**, 460 [1931]; Phys. Z. Sowjetunion **8**, 105 [1935].

²⁹ P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers Inc., New York 1949.

cm⁻¹) und

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

das Produktintegral des Absorptionsspektrums mit seinem Spiegelbild auf der Wellenzahlskala. $\varepsilon(\tilde{\nu})$ 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 η_1/η des Primärmoleküls an der Fluoreszenz^{11, 21}:

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

Nach ORE¹⁵ 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 η/η_0 die relative Fluoreszenzausbeute. Für sehr kleine Werte γ geht die Gl. (6) in die von FÖRSTER^{11, 21} angegebene über. Die JABLOŃSKISCHE¹² 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 cm³ 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 τ_0/k_2 eine für die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung charakteristische Konstante bedeutet. Die Beziehungen sind nur für kleine Konzentrationen gültig, bei denen noch keine Selbstdepolarisation auftritt.

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

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

gefunden³⁰, 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 JABLOŃSKISCHEN Selbst-Depolarisations-Theorie Gl. (7) verglichen^{***}.

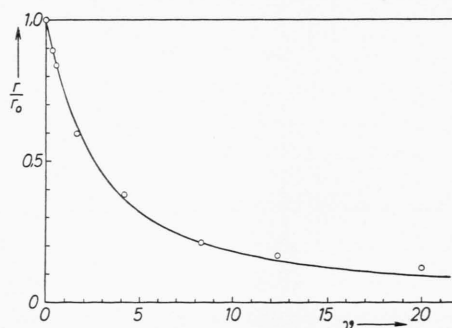


Abb. 1. Relative Emissionsanisotropie r/r_0 der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von $\nu = v_J n$ für Fluorescein in Glycerin ($r_0 = 0,307$). — JABLOŃSKISCHE theoretische Kurve [Gl. (7)], \circ gemessene Werte.

³⁰ A. KAWSKI, Zesz. Nauk. WSP Gdańsk, Mat., Fiz., Chem. 1, 17 [1961].

*** An Stelle des Polarisationsgrades P benutzt man in der Lumineszenz die von JABLOŃSKI^{31, 32} eingeführte Emissions-

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

³¹ A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. 16, 471 [1957].

³² A. JABLOŃSKI, Z. Naturforsch. 16a, 1 [1961].

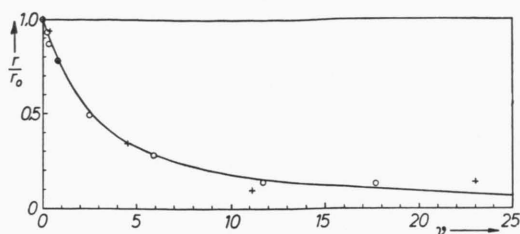


Abb. 2. Relative Emissionsanisotropie r/r_0 der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von $\nu = \nu n$ für Rhodamin B in Glycerin ($r_0 = 0,290$). — JABLOŃSKISCHE theoretische Kurve [Gl. (7)], \circ gemessene Werte, + von PEKERMANN⁶ gemessene Werte.

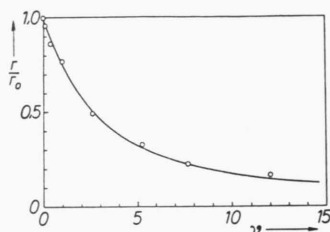


Abb. 3.

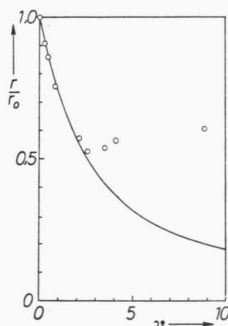


Abb. 4.

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

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

Auf Grund der JABLOŃSKISCHEN 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 verschieden⁸. Das Volumen der Wirkungssphäre für die untersuchten Farbstoffe wurde aus dem Vergleich der gemessenen Werte r/r_0 mit der JABLOŃSKISCHEN theoretischen Kurve bestimmt. Wie schon früher für Anthracen in Plexiglas gezeigt wurde³³, 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 JABLOŃSKI hergeleiteten Formel (7). Die Abweichung der letzten zwei gemessenen Punkte von der theoretischen Kurve kann durch die Vernachlässi-

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 GALANTIN ³⁸
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 JABLOŃSKISCHER Radius der Wirkungssphäre, R_0 FÖRSTERSCHER kritischer Molekülstand, 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 PEKERMANN⁶ 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 PHEOPILOW und SWIESCHNIKOW⁵, 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 JABLOŃSKISCHEN Werten R_J die Werte der kritischen Molekülstände 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 ORE¹⁵ ergänzten FÖRSTERSCHEN Theorie [Gln. (5) und (6)] in den Abb. 5–8 verglichen. In diesem Fall beobachtet man ebenfalls,

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

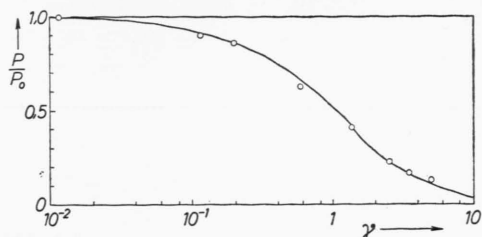


Abb. 5. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von γ ($P_0=0,40$). — nach Gln. (5) und (6), \circ aus Messungen an Fluorescein berechnete Werte für $C_0=2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

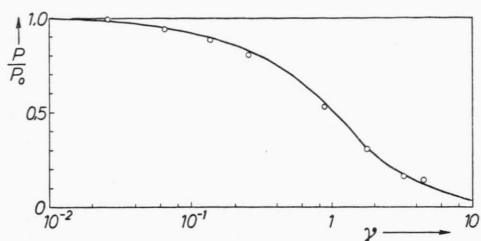


Abb. 6. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von γ ($P_0=0,38$). — nach Gln. (5) und (6), \circ aus Messungen an Rhodamin B berechnete Werte für $C_0=1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

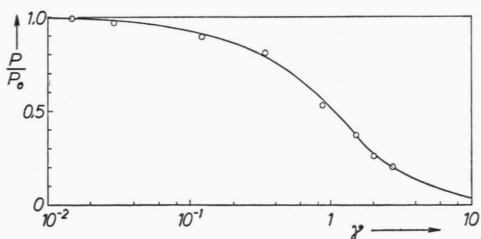


Abb. 7. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von γ ($P_0=0,405$). — nach Gln. (5) und (6), \circ aus Messungen an Rhodamin 6G berechnete Werte für $C_0=3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

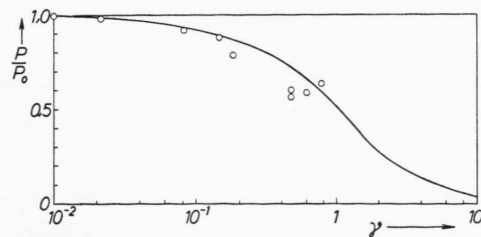


Abb. 8. Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von γ ($P_0=0,36$). — nach Gln. (5) und (6), \circ aus Messungen an Trypaflavin berechnete Werte für $C_0=1,8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

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 Anthracen³⁴ und Fluorescein³⁴, 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 FÖRSTER³⁵ kann die Zunahme des Polarisationsgrades durch die starke Konzentrationslöschung von Trypaflavin gedeutet werden.

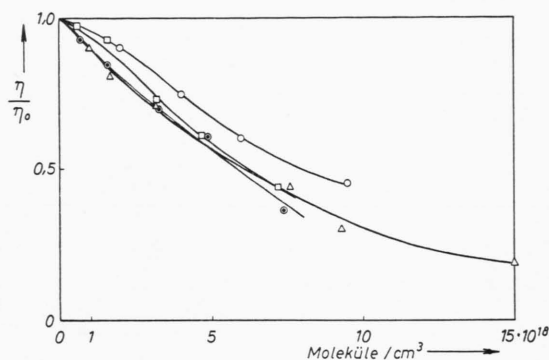


Abb. 9. Relative Fluoreszenzausbeute η/η_0 von \circ Fluorescein, \odot Rhodamin B, \square Rhodamin 6G und \triangle Trypaflavin in Glycerin in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes.

Die Meßergebnisse der relativen Fluoreszenzausbeute η/η_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^{35, 36}. 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_f) für die untersuchten Farbstoffe in Glycerin aus der Überlappung zwischen den gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren 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 Fluoreszenzspektren

³⁴ A. KAWSKI, Ann. Phys., Lpz. **8**, 116 [1961].

³⁵ TH. FÖRSTER, Naturwiss. **33**, 166 [1946].

³⁶ 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 uns³⁷ behandelt.

Der FÖRSTERSche kritische Abstand R_0 wurde nach Gl. (2) berechnet. Das Produktintegral des Absorptionsspektrums mit seinem Spiegelbild auf der Wellenzahlskala $I_{\tilde{\nu}}$ 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-

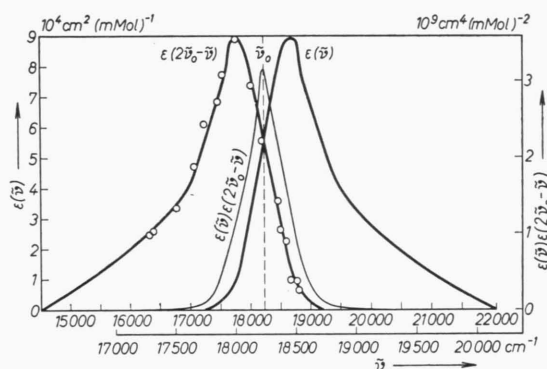


Abb. 10. Absorptionskurve $\varepsilon(\tilde{\nu})$, Spiegelkurve $\varepsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})$ und deren Produktkurve für Rhodamin 6G in Glycerin, \circ gemessene Fluoreszenzkurve.

zenzkurve 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 $\overline{\kappa^2} = \frac{2}{3}$ benutzt. Zur Berechnung der FÖRSTERSchen kritischen Abstände R_0 wurden die von GALANIN³⁸ fluorometrisch 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 $\overline{\kappa^2}$ unter der Annahme einer gegenüber dem Energieübergang raschen BROWNSchen Molekülrotation berechnet wurde.

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

³⁷ L. BIŁOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforschg. **17 a**, 621 [1962]; **18 a**, 10 [1963]; dort weitere Literatur.

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