

falls in einer engen Wechselbeziehung zu den Alkalionen stehen. Andererseits ist die Infrarotspektroskopie empfindlicher; man kann noch Konzentrationen von $0,1 \cdot 10^{18}$ Protonen pro cm^3 erkennen.

Die vorliegende Arbeit ist als ein erster Versuch zu werten, magnetische Kernresonanzmethoden in dieser Form zur Glasstrukturaufklärung einzusetzen. Die Ergebnisse, die hier nur zum Teil diskutiert werden konnten, ermutigen dazu, das Verfahren auszubauen, um weitere Klarheit über die Nahstrukturen zu erzielen. Zu diesem Zweck sind kombinierte Messungen der ^1H und ^{23}Na -Resonanz mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen halbstationären Nachweismethode sowie Doppelresonanzuntersuchungen in Vorbereitung. Auch die Benutzung der ^{27}Al -, ^{19}F - und ^{207}Pb -Resonanzen verspricht weitere Informationen über Gläser. Dabei sollten gleichzeitig alle verfügbaren physikalischen Untersuchungsmethoden eingesetzt werden, wie z. B. im vorliegenden Fall die Infrarotspektroskopie. Aber auch die Interpretation der Störungen der OH-Schwingungsspektren muß noch weiter vertieft werden.

nierte Messungen der ^1H und ^{23}Na -Resonanz mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen halbstationären Nachweismethode sowie Doppelresonanzuntersuchungen in Vorbereitung. Auch die Benutzung der ^{27}Al -, ^{19}F - und ^{207}Pb -Resonanzen verspricht weitere Informationen über Gläser. Dabei sollten gleichzeitig alle verfügbaren physikalischen Untersuchungsmethoden eingesetzt werden, wie z. B. im vorliegenden Fall die Infrarotspektroskopie. Aber auch die Interpretation der Störungen der OH-Schwingungsspektren muß noch weiter vertieft werden.

Über die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz von Fluorescein in Polymethylmethakrylat

A. KAWSKI und M. KROSNIKA

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforsch. 20 a, 917—920 [1965]; eingegangen am 24. April 1965)

Es werden für Fluorescein in Polymethylmethacrylat (0,001-n. HCl-Lösung mit 10% Äthanol) die Messungen des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes durchgeführt. Die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz wurde mittels eines von GÁTI und SZALAY vereinfachten Korrekturverfahrens berücksichtigt. In dem untersuchten Konzentrationsbereich (10^{-5} — 10^{-3} g/cm³) wurde eine geringe Depolarisation des Fluoreszenzlichtes beobachtet. Die Meßergebnisse wurden mit den Theorien von JABŁOŃSKI und WAWILOV verglichen und die Radien der Wirkungssphären zu $R_J = 39 \text{ \AA}$ und $R_W = 27,0 \text{ \AA}$ bestimmt. Das experimentell bestimmte Verhältnis $R_J/R_W = 1,445$ ist in guter Übereinstimmung mit der Relation $R_J = 3^{1/2} R_W$ bei Anwendung des vereinfachten JABŁOŃSKISCHEN Modells mit Wirkungssphäre. Der aus der Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren experimentell bestimmte FÖRSTERSCHE kritische Abstand R_0 ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Konzentrationsdepolarisation gefundenen WAWILOV'SCHEN Radius R_W .

In unseren früheren Arbeiten^{1,2} haben wir bei Fluorescein in Polymethylmethacrylat mit 10% Äthanol (PMAM) über einen großen Konzentrationsbereich keine Konzentrationsdepolarisation beobachtet. Auch die Messungen von BACZYŃSKI, CZAJKOWSKI und TRAWIŃSKI³ haben das Fehlen der Konzentrationsdepolarisation von Fluorescein in PMAM bestätigt. Unsere weiteren Untersuchungen haben ergeben⁴, daß die gegenseitige Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Fluorescein in PMAM sehr gering ist, und daher eine Resonanzübertragung der Anregungsenergie nach der FÖRSTERSCHEN Theorie⁵ nicht möglich ist.

In der unlängst von uns⁶ veröffentlichten Arbeit haben wir die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie das Fluoreszenz-Polarisationsspektrum in sauren PMAM-Lösungsmitteln⁷ gemessen und für zwei verschiedene Konzentrationen eine kleine Depolarisation gefunden.

In dieser Arbeit soll über die Messungen der Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenzen von Fluorescein in festen PMAM(HCl)-Lösungen berichtet werden.

Die Zubereitung der PMAM(HCl)-Lösungen von Fluorescein wurde schon früher von uns⁶ beschrieben. Der Polarisationsgrad des Lumineszenzlichtes wurde

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

¹ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **6**, 533 [1958].

² J. GRZYWACZ, A. KAWSKI u. Z. POLACKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **8**, 187 [1960].

³ A. BACZYŃSKI, A. CZAJKOWSKI u. M. TRAWIŃSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **9**, 47 [1961].

⁴ A. KAWSKI u. B. POLACKA, Acta Phys. Polon. **21**, 193 [1962].

⁵ Th. FÖRSTER, Ann. Phys., Lpz. **2**, 55 [1948].

⁶ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **12**, 173 [1964].

⁷ Der Abkürzung wegen wurde 0,001-n. HCl-Lösung des Polymethylmethacrylates mit 10% Äthanol als PMAM(HCl) bezeichnet.



mit einer photoelektrischen Meßeinrichtung und einem kompensierenden Glasplattensatz (Arago-Kompensator) gemessen. In Abb. 1 ist der Aufbau der Meßanordnung nach MEMMING⁸ schematisch dargestellt. Wenn das Photolumineszenzlicht polarisiert ist, dann erzeugt die Rotation der Polarisationsfolie (Analysator) einen Lichtwechselstrom, der die doppelte Frequenz der

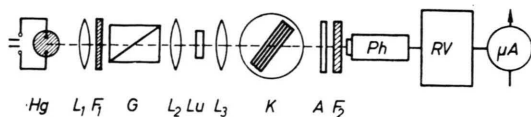


Abb. 1. Anordnung zur Messung des Polarisationsgrades. Hg: mit Gleichstrom gespeiste Quecksilberdampfampe HQE-40; L_1 , L_2 und L_3 : Linsen; F_1 und F_2 : gekreuzte Filter; G: GLAN-Prisma; Lu: Luminophor; K: ARAGO-Kompensator; A: Analysator (Polarisationsfolie); Ph: Photoelektronenvervielfacher; RV: Röhren-Voltmeter; A: Mikroamperemeter.

Rotation der Folie hat. Im Photoelektronenvervielfacher wird dadurch ein Wechselstrom erzeugt, der über ein Röhrenvoltmeter (Eingangswiderstand 1000 M Ω) von einem Mikroamperemeter angezeigt wird. Mit dem Arago-Kompensator wird solange abgeglichen, bis die Zeigerstellung des Mikroamperemeters von der Stellung des Analysators unabhängig ist. Aus dem Abgleichwinkel kann auf Grund der bekannten Formeln des Arago-Kompensators der Polarisationsgrad berechnet werden^{9, 10}.

Die Sekundärlumineszenz¹¹ wurde wegen der großen Polarisationsgrade (bis 42%) mittels eines von GÁTI und SZALAY¹² vereinfachten Korrekturverfahrens berücksichtigt. Das Korrekturverfahren besteht darin, daß man für drei verschiedene Schichtdicken l_1 , l_2 , l_3 die zugehörigen Polarisationsgrade P_1' , P_2' , P_3' mißt und den wahren Polarisationsgrad P nach¹²

$$P = \frac{P_1' l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + P_2' l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + P_3' l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}{l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}} \quad (1)$$

berechnet. Die so bestimmten Polarisationsgrade sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der maximale Po-

larisationsgrad (pseudoprincipal polarization)¹³ beträgt $P = 0,497$ und weicht nur sehr wenig von dem theoretischen Grundpolarisationsgrad 0,5 ab. Das Resultat ist in sehr guter Übereinstimmung mit den von GALANIN¹⁷ und von SZALAY, GÁTI und SÁRKÁNY¹⁸ bestimmten Werten in entwässertem Glycerin.

Die Abweichung des maximalen experimentellen Polarisationswertes von dem theoretischen Grundpolarisationsgrad kann nach JABLOŃSKI¹⁴⁻¹⁶ durch die Torsionsschwingungen der Lumineszenzmoleküle verursacht sein. Der Mittelwert des Winkels, um welchen sich die Richtung des Oszillators infolge der Torsionsschwingungen dreht, kann nach JABLOŃSKI^{15, 19} aus

$$u = \sin^2 \gamma = \frac{2}{3} \left(1 - \sqrt{\frac{P_p'(3-P_p)}{P_p(3-P_p')}} \right) \quad (2)$$

berechnet werden. Wenn u sehr klein ist, z. B. für einen linearen Oszillator ($P_p = 1/2$), erhält man aus (2):

$$P_p' = 1/2 - (5/4) \cdot u. \quad (3)$$

Mit Hilfe der Gl. (3) bekommt man bei $P_p' = 0,497$ für den Winkel γ einen Wert, der etwas kleiner als 3° ist. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, den SZALAY und Mitarbeiter¹⁸ aus der Viskositätsabhängigkeit des Polarisationsgrades bestimmt haben.

Konzentration C in g/cm ³	Zahl der Moleküle pro cm ³ n	Polarisationsgrad P	Emissionsanisotropie r
$1,36 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{17}$	0,425	0,330
$1,02 \cdot 10^{-3}$	$18,5 \cdot 10^{17}$	0,440	0,344
$6,8 \cdot 10^{-4}$	$12,3 \cdot 10^{17}$	0,459	0,361
$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{17}$	0,477	0,378
$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{17}$	0,494	0,394
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$0,615 \cdot 10^{17}$	0,495	0,395
10^{-5}	—	0,497	0,397

Tab. 1.

⁸ R. MEMMING, Dissertation, Stuttgart 1958.

⁹ A. KAWSKI, Optik **16**, 412 [1959].

¹⁰ A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Optik **18**, 234 [1961].

¹¹ A. BUDÓ, I. KETSKEŰTY, E. SALKOVITS u. L. GARGYA, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **7**, 181 [1957].

¹² L. GÁTI u. L. SZALAY, Acta Phys. Chem. Szeged **4**, 90 [1958].

¹³ Unter „Grundpolarisation“ versteht man nach JABLOŃSKI (l. c. ¹⁴⁻¹⁶) die Polarisation der Fluoreszenz fester Lösungen, wenn keine depolarisierenden Wirkungen vorliegen. Wenn Absorption und Emission zum Übergang zwischen gleichen Elektronenniveaus gehören, dann wird die Grundpolarisation als Hauptpolarisation (principal polarization) bezeichnet. Bei Berücksichtigung der depolarisierenden

Wirkung der Torsionsschwingungen wird die Hauptpolarisation als Pseudohauptpolarisation (pseudoprincipal polarization) bezeichnet.

¹⁴ A. JABLOŃSKI, Z. Phys. **96**, 236 [1935].

¹⁵ A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **10**, 193 [1950].

¹⁶ A. JABLOŃSKI, Nuovo Cimento **2**, 995 [1955].

¹⁷ M. D. GALANIN, Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR **5**, 339 [1950].

¹⁸ L. SZALAY, L. GÁTI u. B. SÁRKÁNY, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **14**, 217 [1962].

¹⁹ A. KAWSKI, Postepy Fiz. **12**, 443 [1961], dort weitere Literaturangaben.

Weiter ist aus Tab. 1 zu ersehen, daß in dem untersuchten Konzentrationsbereich das Fluoreszenzlicht von Fluorescein in PMAM(HCl) nur schwach depolarisiert wird, während man für den gleichen Farbstoff im entwässerten Glycerin im selben Konzentrationsbereich eine viel stärkere Depolarisation beobachtet²⁰⁻²⁴.

Die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz wird im wesentlichen durch die Theorie der zwischenmolekularen Wanderung von Anregungsenergie erklärt⁵. Im folgenden werden die Meßergebnisse mit der JABLOŃSKISCHEN²⁵ und WAWILOV-SCHEN²⁶ Theorie verglichen. Für das vereinfachte Modell des lumineszierenden Zentrums²⁷ liefert die JABLOŃSKISCHES Theorie der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz, in festen Lösungen bei Berücksichtigung von Fluktuationen der Farbstoffkonzentration und der Rückwanderung von Anregungsenergie, im Fall, daß keine Konzentrationslöschung auftritt, folgende Beziehung^{25, 19}

$$\frac{r_0}{r} = \frac{\nu^2}{2(\nu - 1 + e^{-\nu})}, \quad (4)$$

wobei r die Emissionsanisotropie²⁸, $\nu = V_J \cdot n$, V_J eine für die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung charakteristische von ν unabhängige Konstante und n die Zahl der Moleküle pro cm^3 ist.

Gl. (4) wird für sehr kleine Konzentrationen ($\nu = V_J \cdot n \ll 1$) zu

$$r_0/r = 1 + \frac{1}{3} V_J \cdot n. \quad (5)$$

Dagegen hat WAWILOV²⁶ auf Grund der Theorie der Selbstdepolarisation der Photolumineszenz von Lö-

sungen, welche die streng regelmäßige Verteilung der Moleküle voraussetzt, folgende Gleichung hergeleitet:

$$r_0/r = 1 + (\tau_0/k_2) n, \quad (6)$$

wobei $V_W = \tau_0/k_2$ die WAWILOV-SCHES Konstante ist, die die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung charakterisiert³². Gl. (6) ist nur für solche Konzentrationen gültig, bei denen noch keine Konzentrationslöschung auftritt.

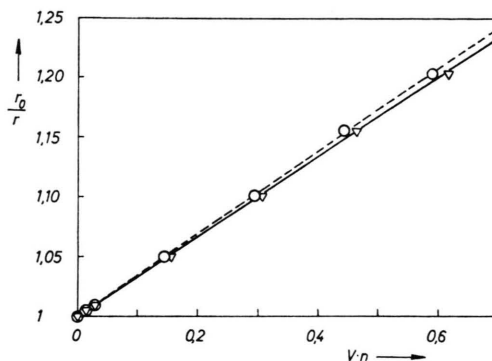


Abb. 2. Die Abhängigkeit r_0/r von Vn , wobei V die JABLOŃSKISCHES bzw. die WAWILOV-SCHES Konstante bedeutet, — — — theoretische Kurve [Gl. (4)]; — — — theoretische Kurve [Gln. (5) und (6)]. \circ experimentelle Punkte für $V_J = 2,4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$, Δ experimentelle Punkte für $V_J = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$ und $V_W = 0,833 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$.

In Abb. 2 sind die experimentellen Ergebnisse für Fluorescein (Molekulargewicht 332,32) in PMAM (HCl) mit der JABLOŃSKISCHEN [Gln. (4) und (5)] und der WAWILOV-SCHEN Theorie [Gl. (6)] vergli-

²⁰ P. P. PHEOFILOV u. B. SWIESCHNIKOV, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. USSR **10**, 1372 [1940].

²¹ M. D. GALANIN, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. USSR **28**, 485 [1955].

²² L. SZALAY u. B. SÁRKÁNY, Acta Phys. Chem. Szeged **8**, 25 [1962].

²³ A. KAWSKI, Z. Naturforschg. **18a**, 961 [1963].

²⁴ L. SZALAY, Ann. Phys., Lpz. **14**, 221 [1964].

²⁵ A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955], **17**, 481 [1958].

²⁶ S. I. WAWILOV, J. Phys. USSR **7**, 141 [1943]; Mikrostruktur des Lichtes, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

²⁷ A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **13**, 175 [1954].

²⁸ Die Emissionsanisotropie für den Fall der polarisierten Erregung der Fluoreszenz ist nach JABLOŃSKI^{25, 29, 30} $r = 2P/(3-P)$. Zwischen r und P und r_0 und P_0 (r_0 ist die Grundemissionsanisotropie und P_0 der Grundpolarisationsgrad) besteht folgender Zusammenhang³¹

$$r_0/r = (1/P - \frac{1}{3}) / (1/P_0 - \frac{1}{3}).$$

²⁹ A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **16**, 471 [1957].

³⁰ A. JABLOŃSKI, Z. Naturforschg. **16a**, 1 [1961].

³¹ A. KAWSKI u. Z. POLACKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **8**, 817 [1960].

³² Der Wert τ_0/k_2 ist gleich einem Kugelvolumen von Radius R_0 , wobei $R_0 = [(3/4\pi)(\tau_0/k_2)]^{1/3}$ den kritischen Abstand zwischen benachbarten Molekülen darstellt, für welchen die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit gleich der Übergangswahrscheinlichkeit von Anregungsenergie ist^{33, 34}. Es ist noch zu bemerken, daß KETSKEŃÉTY³⁵ eine Formel über den Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrad der Lumineszenz und der Konzentration der Farbstoffmoleküle ableitete. Durch Summierung der Richtungsverteilungsfunktionen der Oszillatoren der Moleküle, die infolge der einzelnen Energieübertragungen erregt werden, erhielt er einen bezüglich der Konzentration n linearen Ausdruck für $1/P$ mit einer etwas verschiedenen Konstanten. Die von KETSKEŃÉTY erhaltene Formel lautet

$$r_0/r = 1 + [(10 - r_0)/10] (\tau_0/k_2) n. \quad (I)$$

Wenn $r_0 = 0,4$ ($P_0 = \frac{1}{2}$) ist, dann folgt aus (I)

$$r_0/r = 1 + (24/25) (\tau_0/k_2) n = 1 + V_K n.$$

Die KETSKEŃÉTY-SCHES Konstante V_K ist von der WAWILOV-SCHEN nur sehr wenig verschieden.

³³ C. BOJARSKI, Ann. Phys., Lpz. **5**, 249 [1960].

³⁴ A. KAWSKI, Zeszyty Nauk. Mat. Fiz. Chem. Wyzsza Szkoła Pedagog. Gdańsk **1**, 17 [1961].

³⁵ I. KETSKEŃÉTY, Acta Phys. Chem. Szeged **1**, 29 [1955].

chen. Die Volumina der JABLONSKISCHEN (V_J) und der WAWILOVSKEN (V_W) Wirkungssphären wurden aus dem Vergleich der gemessenen Werte mit den Gln. (5) und (6) bestimmt, da in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine Konzentrationslöschung auftritt. Die in dieser Weise bestimmten Volumina der Wirkungssphären sind praktisch von der Konzentration, wie schon früher festgestellt wurde, unabhängig¹. Die gefundenen Werte sind:

$$V_J = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \quad \text{und} \quad V_W = 0,833 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$$

und somit ergeben sich für die Radien der Wirkungssphären $R_J = 39 \text{ Å}$ und $R_W = 27 \text{ Å}$. Dagegen liefert der Vergleich der Gl. (4) mit den Versuchsergebnissen für das JABLONSKISCHE Volumen der Wirkungssphären einen mittleren Wert von

$$V_J' = 2,4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \quad \text{und} \quad \text{entsprechend} \quad R_J' = 38,6 \text{ Å}.$$

Das experimentelle Verhältnis der Wirkungsradien ist

$$R_J/R_W = 1,445 \quad \text{und} \quad R_J'/R_W = 1,43.$$

Die experimentellen Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem von uns³⁴ für das Modell mit Wirkungssphäre gefundenen Zusammenhang zwischen dem Radius R_J der JABLONSKISCHEN Wirkungssphäre und dem WAWILOVSKEN Radius R_W

$$R_J = 3^{1/3} R_W = 3^{1/3} R_0. \quad (7)$$

Das experimentell erhaltene Verhältnis R_J/R_W ist in guter Übereinstimmung mit der Relation (7), obwohl diese unter sehr vereinfachenden Annahmen erhalten wurde³⁴. — Es ist noch zu bemerken, daß die von BOJARSKI³⁶ für das Modell mit Wirkungssphäre angegebene Relation

$$R_J/R_0 = 1,327 \quad (8)$$

gleich der von JABLONSKI³⁷ in der Theorie der Fluoreszenzlöschung durch absorbierende Fremdstoffe gefundenen Beziehung ist. Dagegen ist im Falle des JABLONSKISCHEN Schichtmodells das von BOJARSKI³⁸ erhaltene Verhältnis $R_J/R_0 = 1,279$.

Die von SZALAY und SÁRKÁNY²² unter Anwendung von Gl. (4) hergeleitete Beziehung

$$R_J = 1,367 R_0 \quad (9)$$

stimmt etwas besser als die Relation (8) mit dem Experiment überein. Auch die Meßergebnisse von SZALAY und SÁRKÁNY²² für Na-Fluoresceinlösungen in Wasser – Glycerin-Gemischen liefern einen Wert von $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ für das Volumen der aktiven Sphäre und damit $R_J = 75,46 \text{ Å}$ für den Radius der JABLONSKISCHEN Sphäre. Die Berechnung des FÖRSTERSCHEN kritischen Abstandes R_0 von SZALAY und SÁRKÁNY aus der gegenseitigen Überlappung des Absorptionsspektrums mit dem zugehörigen Fluoreszenzspektrum ergibt $R_0 = 51,66 \text{ Å}$. Das Verhältnis ist also $R_J/R_0 = 1,46$. Es stimmt mit Gl. (7) besser überein als mit Gl. (8).

Den FÖRSTERSCHEN kritischen Abstand R_0 haben wir für das untersuchte Fluorescein in PMAM(HCl) aus der Überlappung zwischen den gemessenen⁶ Absorptions- und Fluoreszenzspektren zu $R_0 = 26,5 \text{ Å}$ bestimmt. Dabei wurde für den Orientierungsfaktor angenommen, daß der Mittelwert für eine statistische Richtungsverteilung $\kappa^2 = 2/3$ beträgt³⁹. In festen oder sehr viskosen Lösungen ist aber die Annahme einer raschen BROWNSCHEN Rotation nicht mehr erlaubt⁴⁰, und deshalb ist der aus den Spektren bestimmte kritische Abstand R_0 nicht einwandfrei.

Herrn K. KIERUŃCZYK danken wir für die technische Hilfe bei der Durchführung der vorliegenden Versuche.

³⁶ C. BOJARSKI, Ann. Phys., Lpz. **12**, 253 [1963].

³⁷ A. JABLOŃSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **6**, 663 [1958].

³⁸ C. BOJARSKI, Acta Phys. Polon. **25**, 179 [1964].

³⁹ Th. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951, S. 85.

⁴⁰ Th. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].