

Über die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Lösungen

C. BOJARSKI und J. DUDKIEWICZ

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1028—1031 [1971]; eingegangen am 15. März 1971)

Die Emissionsanisotropie der Photolumineszenz von Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin wurde im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-6}$ bis $8 \cdot 10^{-2}$ M/l gemessen. Bei Konzentrationen $c > 10^{-2}$ M/l wurde ein Repolarisationseffekt festgestellt. Die Meßergebnisse wurden mit der Theorie der Konzentrationsdepolarisation, die die Lösung der Fluoreszenz durch nicht lumineszierende Dimere berücksichtigt, verglichen.

1. Einführung

Die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Lösungen war bisher Gegenstand zahlreicher Experimente und theoretischer Untersuchungen^{1—13}. Die Mehrzahl der durchgeführten Experimente betrifft verhältnismäßig kleine Konzentrationsbereiche der Farbstoffmoleküle. In diesen Bereichen stimmen die experimentellen Ergebnisse mit den bestehenden Theorien überein. Bei großen Konzentrationen wird dagegen eine geringere Depolarisation beobachtet als die Theorien voraussagen. Diese Tatsache ist als Folge der Vernachlässigung des Einflusses der Konzentrationsauslöschung auf die Photolumineszenzpolarisierung zu verstehen (s. Anm. 4, 8, 9, 14—16).

Es wird jedoch in manchen Fällen im Bereich großer Konzentrationen sogar ein Repolarisationseffekt beobachtet, z. B. im Fall der Wasser-Glycerin-Mischlösungen von Trypaflavin¹⁷, Na-Fluoreszein¹⁸ als auch im weiter unten angeführten Fall des Rhodamins 6 G (vgl. auch S. 173 in¹⁹). Dieser Repolarisationseffekt ist zweifellos mit der starken Konzen-

trationslöschung durch das Vorhandensein von nicht lumineszierenden Dimeren in der Lösung verbunden. In den oben zitierten Theorien ist der Einfluß der Selbstauslöschung auf die Konzentrationsdepolarisation entweder vollkommen vernachlässigt oder nur teilweise berücksichtigt^{18, 20} worden.

Im Rahmen der allgemeinen Theorie des Konzentrationseinfusses auf die Lumineszenz von Lösungen²¹ wurde für die Emissionsanisotropie²² die folgende Abhängigkeit erhalten:

$$\frac{r}{r_0} = 1 - \alpha_0 \frac{\gamma_D}{\gamma_D + \gamma_{D_{II}}} f(\gamma) \quad (1)$$

mit

$$f(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} [1 - \operatorname{erf}(\gamma)] \quad (2)$$

und

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\gamma} e^{-t^2} dt, \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D_{II}} = \frac{\sqrt{\pi} \eta_0}{2} \left(\frac{c'}{c'_0} + \frac{c''}{c''_0} \right). \quad (4)$$

Hierbei bedeuten: r_0 die Emissionsanisotropie, die dem Grundpolarisationsgrad P_0 entspricht, α_0 eine

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. C. BOJARSKI, Politechnika Gdańsk, Miedzywydziałowy Instytut Fizyki, ul. Majakowskiego 11/12, *P-Gdańsk-Wrzeszcz*, Polen.

¹ S. J. WAWILOW, J. Phys. USSR **7**, 141 [1943].

² TH. FÖRSTER, Ann. Phys. Leipzig **2**, 55 [1948].

³ G. WEBER, Trans. Faraday Soc. **50**, 552 [1954].

⁴ A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. **14**, 292 [1955]; **17**, 481 [1958].

⁵ I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Chem. Szeged **1**, 29 [1955].

⁶ P. P. FEOFILOW, Polarizowannaja Luminescencija Atomow, Molekul i Kristalow, Moskwa 1959.

⁷ M. D. GALANIN, Trudy Fis. Inst. AN SSSR **12**, 3 [1960].

⁸ C. BOJARSKI, Acta Phys. Polon. **22**, 211 [1962]; **34**, 853 [1968].

⁹ L. SZALAY, Ann. Phys. Leipzig **14**, 221 [1964].

¹⁰ E. L. ERIKSEN u. A. ORE, Phys. Norveg. **2**, 159 [1967].

¹¹ R. S. KNOX, Physica **39**, 361 [1968].

¹² A. KAWSKI u. J. KAMIŃSKI, Acta Phys. Polon. **A 37**, 591 [1970].

¹³ A. N. SEWTSCHENKO, W. I. POPETSCHITZ u. A. N. SARSHESKI, Dokl. Akad. Nauk SSSR **191**, 1025 [1970].

¹⁴ A. KAWSKI, Z. Naturforsch. **18 a**, 961 [1963].

¹⁵ C. BOJARSKI, Ann. Phys. Leipzig **8**, 402 [1961].

¹⁶ L. SZALAY, Acta Phys. Polon. **26**, 511 [1964].

¹⁷ P. P. FEOFILOW u. B. J. SWESCHNIKOW, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **10**, 1372 [1940].

¹⁸ L. SZALAY, B. SÁRKÁNY u. E. TOMBACZ, Acta Phys. Chem. Szeged **11**, 21 [1965].

¹⁹ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Rupprecht, Göttingen 1951.

²⁰ A. KAWSKI, Zur Frage der Selbstdepolarisation des Fluoreszenzlichtes von Lösungen, Preprints of the International Conference on Luminescence, Budapest 1966.

²¹ C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Acta Phys. Hung., im Druck.

²² Im Falle der Erregung mittels linear polarisiertem Licht besteht zwischen der Emissionsanisotropie r und dem Polarisationsgrad P die Beziehung²³: $r = 2P/(3-P)$.

²³ A. JABŁOŃSKI, Acta Phys. Polon. **16**, 471 [1957].



von der Konzentration unabhängige Konstante, die das Auslöschen der Energie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren charakterisiert, η_0 die absolute Photolumineszenzausbeute der monomeren Moleküle, c' , c'' die Konzentrationen von Monomeren und Dimeren, c'_0 , c''_0 kritische Konzentrationen für die Übertragung der Anregungsenergie von D^* nach D bzw. D_{\parallel} . Der Ausdruck (1) beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit von r/r_0 unter Be-

rücksichtigung der Selbstauslöschung, welche bei resonanzartiger Energieübertragung zu den Dimeren D_{\parallel} (Prozesse: $D^* + D \rightarrow D + D_{\parallel}^*$ und $D^* + D + \dots + D + D_{\parallel} \rightarrow D + D^* + \dots + D + D_{\parallel} \rightarrow D + D + \dots + D^* + D_{\parallel} \rightarrow D + D + \dots + D + D_{\parallel}^*$) als auch zu den Monomeren D (Prozeß: $D^* + D \rightarrow D + D^*$) vorkommt. Der Ausdruck (1) ergibt sich u. a. bei der Annahme, daß nur Moleküle $D^{(0)}$ der nullten Ordnung²⁴ (d. h. ursprünglich durch Lichtabsorption angeregte) zur beobachteten Photolumineszenz beitragen. In den Abb. 1 a und 1 b wurde die Abhängigkeit (1) für zwei verschiedene Werte der Gleichgewichtskonstanten²⁵ im Dimerenbildungsprozeß K_{γ} , mit α_0 als Parameter, dargestellt. Die theoretischen Kurven beschreiben den Repolarisationsprozeß der Photolumineszenz, wobei die Werte γ , bei denen ein Minimum beobachtet wird, ausschließlich von K_{γ} abhängen, während die Werte dieser Minima bei konstantem K_{γ} außerdem noch von α_0 abhängig sind. In der vorliegenden Arbeit wird die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin mit der theoretischen Abhängigkeit (1) verglichen.

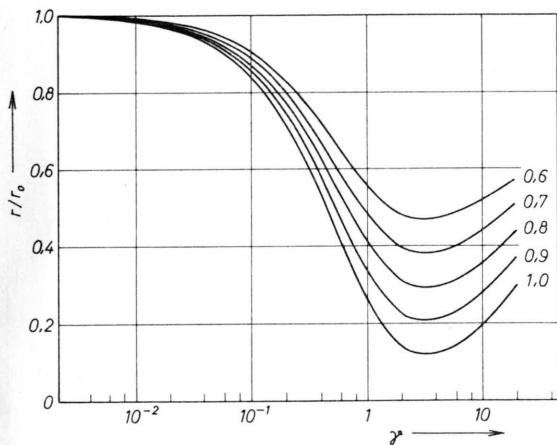


Abb. 1 a.

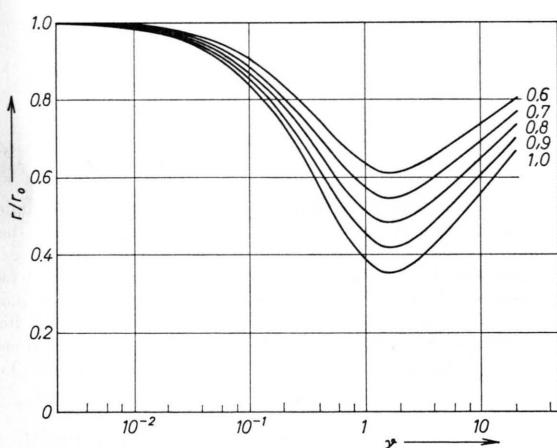


Abb. 1 b.

Abb. 1. Theoretische Abhängigkeit (1) der Emissionsanisotropie r/r_0 von γ für verschiedene α_0 bei a) $K_{\gamma}=0,03$ und b) $K_{\gamma}=0,3$.

2. Experimentelles

Die Untersuchungen der Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz wurden an den gleichen Wasser-Glycerin-Mischlösungen des Rhodamins 6 G durchgeführt, für die in der letzten Zeit Konzentrationsabhängigkeiten der Absorptionsspektren und die Quantenausbeute gemessen wurden²⁶. Die dort ermittelten c' , c'' , c'_0 - und c''_0 -Werte wurden hier zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie herangezogen. Die Emissionsanisotropien wurden mit der Methode von TUMERMAN²⁷ und WILLE²⁸ gemessen. Hierbei wurde im Registrierkanal ein Selektivnanovoltmeter (Unipam vom Typ 208) und ein Photovervielfacher (EMI Typ 9514 S) angewendet. Die Lumineszenz wurde mittels des Lichtes einer Quecksilberhochdrucklampe (Typ DRSz-250) über ein Interferenzfilter (Zeiss IF 550) angeregt. Den Polarisationsgrad hat man auf Grund des Ausdruckes für den Polarisationsgrad eines Glasplattenansatzes ermittelt^{29, 30}. Die hohe Empfindlichkeit der Meßanordnung (eingehende Beschreibung in³¹) ermöglichte es, in den meisten Fällen ausreichend dünne Luminophorschichten (bis $1,5 \mu\text{m}$) zu ver-

²⁴ Das Molekül $D^{(0)}$ ist von der Ordnung „j“, wenn es nach j strahlungslosen Energieübertragungen die Anregungsenergie erhalten hat.

²⁵ Zwischen den Gleichgewichtskonstanten $K_{\gamma}=\gamma_{D_{\parallel}}/\gamma_D$ und $K=c''/c'^2$ besteht die Beziehung $K_{\gamma}=2 K c_0'^2/\sqrt{\pi} \eta_0 \cdot c_0''$.

²⁶ C. BOJARSKI, J. KUŚBA u. G. OBERMÜLLER, Z. Naturforsch., 26a, 255 [1971].

²⁷ L. A. TUMERMAN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 58, 1945 [1947].

²⁸ H. WILLE, Optik 9, 84 [1952].

²⁹ M. P. LISICA, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 24, 1837 [1954].

³⁰ A. KAWSKI, Optik 16, 412 [1959].

³¹ J. DUDKIEWICZ, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, im Druck.

wenden; dadurch konnte der Einfluß sowohl der Reabsorption als auch der sekundären Fluoreszenz auf die gemessene Polarisation beseitigt werden. Im Falle $\alpha_{\max}(\lambda) c d > 0,1$ wurde der Einfluß der sekundären Fluoreszenz nach der in ³² angegebenen Methode berücksichtigt.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Abb. 2 a zeigt die Meßergebnisse für das Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin mit einer Zähigkeit von 5,3 poise bei der Temperatur $T = 293^{\circ}\text{K}$ (System II nach der Bezeichnung in ²⁶). Die ausgezogene dicke Linie entspricht der Kurve (1) für $K_y = 0,04$ und $\alpha_0 = 0,5$; die schwarzen Kreise sind die Meßwerte der Emissionsanisotropie r/r_0 . Im Bereich hoher Konzentrationen (große γ) ist die Zunahme von r/r_0 , verursacht durch die starke Konzentrationslöschung, offensichtlich. Das zeigen die experimentellen Meßpunkte (leere Kreise) der Quantenausbeute der Photolumineszenz η/η_0 dieses Systems, entnommen der Arbeit ²⁶. Die unterbrochene Linie gibt die theoretische Kurve η/η_0 für $K_y = 0,04$ und $\alpha_0 = 1$. Der Wert $K_y = 0,04$ entspricht ³³ der absoluten Quantenausbeute $\eta_0 = 1$. Früheren Überlegungen ²⁶ folgend sind in Abb. 2 b die gleichen experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Kurven r/r_0 und η/η_0 für $K_y = 0,05$, entsprechend $\eta_0 = 0,8$, dargestellt. Trotz der guten Übereinstimmung muß darauf hingewiesen werden, daß sie nur mit verschiedenen α_0 -Werten ($\alpha_0 = 0,65$ für die Kurve r/r_0 bei $\alpha_0 = 0,97$ für die Kurve η/η_0) erreicht wurde. Von seiten der Theorie wird jedoch Gleichheit der Werte α_0 für die Kurven r/r_0 und η/η_0 zum K_y -Wert verlangt. Berechnet man r/r_0 in Abb. 2 a, b mit $\alpha_0 = 1$ bzw. 0,97, so erhält man die wesentlich tiefer liegenden dünnen Kurven. Die Unstimmigkeit scheint eindeutig darauf hinzuweisen, daß die vereinfachende Annahme, daß lediglich Moleküle der nullten Ordnung $D^{(0)}$ zur beobachteten Fluoreszenzpolarisierung beitragen, nicht gerechtfertigt ist, insbesondere im Bereich großer Konzentrationen ³⁵. Bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von r/r_0 von Rhodamin 6 G in Wasser-

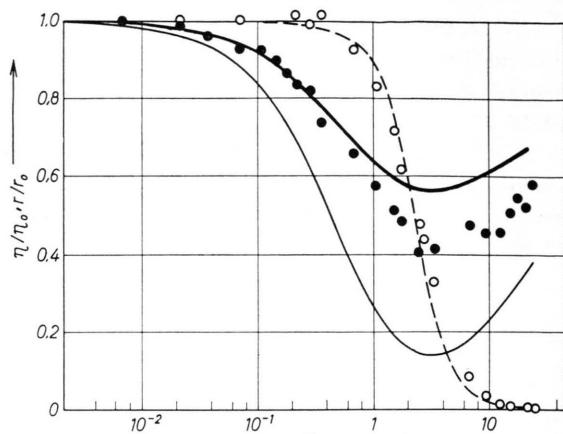


Abb. 2 a.

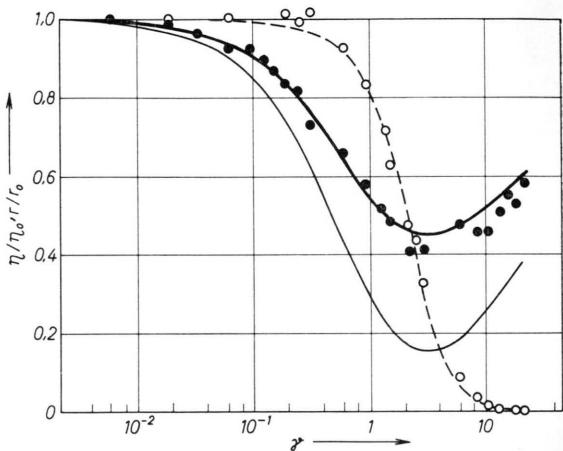


Abb. 2 b.

Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie r/r_0 und der Quantenausbeute η/η_0 der Photolumineszenz des Rhodamins 6 G in Wasser-Glycerin-Mischlösung: ● ○ – experimentelle Punkte, die entsprechend r/r_0 und η/η_0 betreffen; — theoretische Kurven (1) für a) $K_y = 0,04$, $\alpha_0 = 0,5$, b) $K_y = 0,05$, $\alpha_0 = 0,65$; — — theoretische Kurven (1) für a) $K_y = 0,04$, $\alpha_0 = 1,0$, b) $K_y = 0,05$, $\alpha_0 = 0,97$; - - - theoretische Kurven η/η_0 für a) $K_y = 0,04$, $\alpha_0 = 1,0$, b) $K_y = 0,05$, $\alpha_0 = 0,97$; $r_0 = 0,375$.

Glycerin bei einer Zähigkeit $\eta = 0,36$ poise und der Temperatur $T = 293^{\circ}\text{K}$ (System I in Arbeit ²⁶) wurden die gleichen Ergebnisse wie für das System II erhalten. Trotz des komplizierten Verlaufs der

³² I. KETSKEMÉTY, J. DOMBI, R. HORVÁT, J. HEVESI u. L. KOZMA, Acta Phys. Chem. Szeged **7**, 17 [1961].

³³ Es ist zu bemerken, daß die Größen K_y und γ von η_0 abhängig sind, und zwar $K_y \sim \eta_0^{-1}$, dagegen $\gamma \sim \eta_0$, was aus den Formeln ^{4, 5} wie auch daraus hervorgeht, daß $c_0 \sim \eta_0^{-1/2}$ (vgl. Formel für R_0 in der Arbeit ³⁴).

³⁴ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].

³⁵ Die allgemein angenommene Ungleichung $P_0 \gg P_1 \gg \dots \gg P_j$, wo P_j den Polarisationsgrad der Fluoreszenz des Moleküls $D^{(j)}$ bezeichnet, wurde von E. L. ERIKSEN u. A. ORE ¹⁰ in Frage gestellt. Nach ihnen ist P_2 nicht gleich $1/1042$ (vgl. ^{5, 36}), sondern $P_2 > 1/3$, was daraus hervorgeht, daß der zweite Akt der Energieübertragung hauptsächlich zu den Molekülen $D^{(0)}$ stattfindet.

³⁶ M. D. GALANIN, Trudy Fis. Inst. AN SSSR **5**, 339 [1950].

Photolumineszenzdepolarisation im Bereich großer Konzentrationen muß festgestellt werden, daß die Formel (1) den Charakter dieses Verlaufs richtig beschreibt. Wir sind auch der Ansicht, daß die Berücksichtigung der Fluoreszenzpolarisation, die durch Moleküle zweiter Ordnung herbeigeführt wird, eine richtige Beschreibung der Quantenausbeute wie auch der Emissionsanisotropie bei dem-

selben Wert des Parameters α_0 gestattet. Weitere sowohl experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen zwecks Verallgemeinerung der Formel (1) halten wir für notwendig.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. I. ADAMCZEWSKI für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn J. JELEN für seine technische Hilfe.

Aktivitätskoeffizienten bei Salzschemelzen mit drei Komponenten

JOACHIM RICHTER

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 26 a, 1031—1035 [1971]; eingegangen am 25. März 1971)

The activity coefficients of molten salts with three components will be defined, and the logarithms of these activity coefficients will be represented as power series in the mole fractions of the two other components with integral exponents. Power series with three empirical parameters have proved useful as first approach for low molecular nonelectrolyte solutions, and they also describe the activity coefficients of a ternary melt adequately. In the appendix a general formula will be given for the activity coefficients of a melt composed arbitrarily containing water as an additional component.

Wir betrachten eine Salzschemelze, die aus drei Komponenten besteht. Die Komponenten setzen sich aus je zwei ionischen Bestandteilen zusammen, z. B. $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{KBr}$. Wir bezeichnen die Komponenten mit $k = 1, 2, 3$ und entsprechend die ionischen Bestandteile mit $k \alpha = 1+, 1-, 2+, 2-, 3+, 3-$. In einer solchen Schmelze ist der Aktivitätskoeffizient f_k der Komponente k gegeben durch die Beziehung^{1, 2}

$$\ln f_k = \psi_k - \psi_k^{\text{id}}. \quad (1)$$

Die Funktion ψ_k ist definiert durch

$$\psi_k \equiv (\mu_k - \mu_k^{\text{id}})/RT. \quad (2)$$

μ_k ist das chemische Potential der Komponente k in der Mischung, μ_k^{id} das der reinen Komponente k , R die Gaskonstante und T die thermodynamische Temperatur. ψ_k^{id} ist der sinngemäße Ausdruck für die vollständig dissozierte ideale Salzschemelze.

Das zusätzliche chemische Potential μ_k^{E} ist die Differenz des chemischen Potentials μ_k der Mischung und des chemischen Potentials μ_k^{id} der idealen Schmelze³

$$\mu_k^{\text{E}} \equiv \mu_k - \mu_k^{\text{id}}. \quad (3)$$

Damit ergibt sich für die Aktivitätskoeffizienten aus Gl. (1) bis (3) der Zusammenhang

$$\mu_k^{\text{E}} = RT \ln f_k. \quad (4)$$

Reihenentwicklung

Wir gehen — wie bei binären Salzschemelzen — von den thermodynamischen Ansätzen aus, die sich bei niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen bewährt haben. Mit REDLICH und KISTER⁴ setzen wir für die zusätzliche molare Freie Enthalpie \bar{G}^{E} die folgende Potenzreihe in den Molenbrüchen x_1 , x_2 und x_3 der drei Komponenten an:

$$\begin{aligned} \bar{G}^{\text{E}} = & A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3 \\ & + B x_1 x_2 x_3 + B_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Die Koeffizienten in Gl. (5) hängen noch von der Temperatur T und vom Druck P ab. Bei konstanten Werten von T und P sind die Koeffizienten A_{ik} charakteristische Konstanten für die binäre Schmelze $i + k$. Aus Gl. (5) findet man zusammen mit Gl. (4) und der Beziehung^{4, 5}

$$\mu_n^{\text{E}} = \bar{G}^{\text{E}} - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial \bar{G}^{\text{E}}}{\partial x_k} x_k \quad (5 \text{ a})$$

¹ R. HAASE, Z. Physik. Chem. Frankfurt 63, 95 [1969].
² J. RICHTER, Z. Naturforsch. 24 a, 447 [1969].

³ J. RICHTER, Z. Naturforsch. 24 a, 835 [1969].

⁴ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. 40, 345 [1948].

⁵ R. HAASE, Z. Naturforsch. 3 a, 285 [1948].