

Die Zeitabhängigkeit der Emissionsanisotropie und die Resonanzübertragung

J. Kamiński, A. Schmillen und A. Kawski

Phys. Institut der Universität Gdańsk und I. Phys. Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. **33a**, 1001–1005 (1978); eingegangen am 30. Januar 1978

Herrn Prof. Dr. A. Jabłoński zum 80. Geburtstag gewidmet

The Time Dependent Emission Anisotropy and the Resonance Transmission

Fluorescing solutions excited by linearly polarised light have a time dependent emission anisotropy of the fluorescence due to exchange of excitation energy. By an approximation method we calculate numerically the decay of this anisotropy for a mean concentration of one molecule in a sphere with the critical transfer radius R_0 and for times $t \leq \tau$. The result differs from the decay of the anisotropy with $\exp(-a\sqrt{t}/\tau)$, given by the Förster Theory, by a factor 0.61 in the exponent only. A comparison with own measurements gives for anthracene in acetylcellulose a critical transfer radius of 28.5 Å.

1. Einleitung

Die zeitabhängige Emissionsanisotropie fluoreszierender homogener isotroper Lösungen bei Anregung mit linear polarisiertem Licht

$$r(t) = \frac{J_{\parallel}(t) - J_{\perp}(t)}{J_{\parallel}(t) + 2J_{\perp}(t)} \quad (1)$$

ist durch die Anisotropie des innermolekularen Übergangsmoments in Absorption und Emission, die sehr schnelle thermische Relaxation des Emissionszentrums mit seiner Umgebung und die thermische Drehbewegung der Moleküle bestimmt. Sie wird weiter reduziert durch die zwischenmolekulare Resonanzübertragung der Anregungsenergie. Betrachtet man die verschiedenen Störungen der Emissionsanisotropie als statistisch unabhängige Prozesse, so kann man $r(t)$ als Produkt verschiedener Zeitfunktionen [1, 2] ansetzen.

$$r(t, n, T) = r_0 W_r(t, T) W_1(t, n). \quad (2)$$

$W_r(t, T)$ drückt die Reduktion von r_0 durch thermisch bedingte Molekülrotation aus [$W_r(t, 0) = 1$]. $W_1(t, n)$ berücksichtigt die Reduktion durch Resonanzübertragung. n ist die Konzentration. Es gilt $W_1(t, 0) = 1$.

Das Verhalten der zeitunabhängigen Emissionsanisotropie bei stationärer Anregung $r(n, T)$ (Konzentrationsdepolarisation) ist experimentell und theoretisch vielfach behandelt [2–15]. Mit der zeit-

abhängigen Emissionsanisotropie haben sich u.a. Jabłoński [13] und in neuerer Zeit Hemenger [14] befaßt. Messungen von $r(t)$ wurden erst in jüngster Zeit durchgeführt [16, 17]. Im Zusammenhang mit kürzlich veröffentlichten eigenen Messungen [18] skizzieren wir im folgenden eine von uns durchgeführte theoretische Näherungsberechnung der zeitabhängigen Emissionsanisotropie unter Einschluß der Rückübertragung.

2. Die Ausgangsgleichungen

Für die Wahrscheinlichkeit des Angeregtseins $\varrho_j(t)$ eines Moleküls j wird in bekannter Weise [3] angesetzt

$$d\varrho_j(t) = -\gamma \varrho_j(t) dt + \sum_{i=1}^K (\mu_{ij} \varrho_i(t) - \mu_{ji} \varrho_j(t)) dt (1 - \delta_{ij}) \quad (3)$$

mit

$$\mu_{ij} = (1/\tau) \langle \sqrt{\chi^2} \rangle^2 (R_0/R_{ij})^6 \quad [6]. \quad (4)$$

Die Anfangsbedingung sei $\varrho_1(0) = 1$; $\varrho_{j+1}(0) = 0$.

μ_{ij} ist die Übertragungswahrscheinlichkeit zwischen zwei Partnern i und j , τ die Abklingzeit, χ^2 eine Orientierungskonstante und R_0 der spektroskopisch bestimmbarer kritischer Abstand.

Betrachtet man die Emission des Moleküls j und den Energieaustausch als statistisch voneinander unabhängige Prozesse, so kann man $\varrho_j(t)$ als Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten ansetzen

$$\varrho_j(t) = W_j(t) e^{-\gamma t}. \quad (5)$$

$W_j(t)$ ist von γ unabhängig und bedeutet die Wahrscheinlichkeit, die Energie zur Zeit t noch am Mole-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmillen, I. Physikal. Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

kül j zu finden. Der Ansatz führt auf das Gleichungssystem

$$dW_j(t) = \sum_{i=1}^K (\mu_{ij} W_i(t) - \mu_{ji} W_j(t)) dt (1 - \delta_{ij}). \quad (6)$$

Das System (6) gilt für ein angeregtes Zentrum $j = 1$ mit $K - 1$ gleichen nicht angeregten Partnern in seiner Umgebung, deren Konfiguration durch die R_{ij} festgelegt ist. $W_1(t)$ hat die Bedeutung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Anregungsenergie am primär angeregten Molekül $i = 1$. Der Mittelwert $\langle W_1(t, n) \rangle$, gemittelt über alle angeregten Zentren, ist die interessierende Größe, die nach (1) auf die Emissionsanisotropie führt. Die Ermittlung dieser konzentrationsabhängigen Funktion $\langle W_1(n, t) \rangle$ ist das eigentliche Problem.

3. Die Näherungslösung

In einer früheren Veröffentlichung [19] haben Kamiński und Kawski gezeigt, daß bei Vernachlässigung der Rückübertragung (d.h. $\mu_{ji} = 0$ für $j \neq 1$) die Funktion $\langle W_1(t) \rangle_K$ im Schalenmodell dargestellt werden kann durch

$$\begin{aligned} \langle W_1(t) \rangle_K & \quad (7) \\ & = \exp \left[- \int_0^\infty \int_0^t \mu(R) e^{-\mu(R)t} 4\pi R^2 dR dt \right]. \end{aligned}$$

Dann läßt sich $\langle W_1(t) \rangle_K$ in ein Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten zerlegen.

$$\langle W_1(t) \rangle_K = \langle W_1(t) \rangle|_0^{R_g} \cdot \langle W_1(t) \rangle|_{R_g}^{R_\infty}.$$

In Analogie dazu geben wir für den hier betrachteten Fall des Energieaustausches unter Einschluß der Rückübertragung zunächst eine Näherungslösung für die Übertragung innerhalb einer Kugel R_g an, dann eine zweite davon verschiedene Näherung für den Bereich $R > R_g$ und bilden als Gesamtnäherung für $\langle W_1(t) \rangle$ das Produkt aus diesen.

a) $\langle W_1(t) \rangle$ für $R < R_g$

Betrachtet man nur den Energieaustausch zwischen dem Primär molekül und höchstens zwei weiteren gleichen Partnern, so schrumpft das Gleichungssystem (6) auf 3 Gleichungen zusammen, deren Lösung in Abhängigkeit von den gegenseitigen Abständen R_{ij} sich geschlossen angeben läßt. Für

drei gleiche Partner lautet sie

$$\begin{aligned} W_1(t) = W_1(t, 3) & = \frac{1}{3} + \frac{a + 2b}{6b} e^{-(c+b)t} \\ & - \frac{a - 2b}{6b} e^{-(c-b)t}. \end{aligned} \quad (8)$$

Hierin sind die a, b, c einfache Funktionen der μ_{ij} und daher der Abstände R_{ij} . Die Mittelung über alle Abstandskombinationen ist durchführbar und liefert $\langle W_1(t, 3) \rangle_R$, entsprechend auch für Zentren mit nur zwei oder einem Molekül in R_g , d.h.

$$\langle W_1(t, 2) \rangle \quad \text{und} \quad \langle W_1(t, 1) \rangle.$$

In der Kugelumgebung R_g befindet sich im Mittel ein Molekül, wenn der Radius R_g mit der Konzentration durch die Beziehung

$$R_g = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad (9)$$

verknüpft ist. Angeregte Zentren mit nur dem Primär molekül oder einem, zwei oder mehreren gleichen Molekülen in der Umgebung R_g treten mit einer durch die Poisson Verteilung gegebenen Häufigkeit $P(i)$ auf. Für den Mittelwert \bar{I} in der Kugelumgebung R_g ergibt sich dann

$$\langle W_1(t, \bar{I}) \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \langle W_1(t, i) \rangle_R P(i). \quad (10)$$

Die $\langle W_1(t, i) \rangle_R$ für $i = 1, 2, 3$ sind angebbar, die weiteren nicht. Aufgrund des Poisson Faktors bedeutet das Weglassen der restlichen Glieder nur einen kleinen Fehler.

Dementsprechend setzen wir die Näherungslösung für $R < R_g$ an durch

$$\begin{aligned} \langle W_1(t, \bar{I}) \rangle_R & = (0,368 + 0,368 \langle W_1(t, 2) \rangle_R \\ & + 0,184 \langle W_1(t, 3) \rangle_R) \Big/ \sum_{i=1}^3 P(i). \end{aligned} \quad (11)$$

Die Integrale $\langle W_1(t, i) \rangle_R$ wurden numerisch ausgerechnet. Die Werte für $\langle W_1(t, \bar{I}) \rangle_R$ befinden sich in Tab. 1 Spalte 2 bzw. als Kurve 1 in Abbildung 1.

b) $\langle W_1(t) \rangle$ für den Bereich $R > R_g$

In der Annahme, daß ein Energieaustausch zwischen sekundär angeregten Molekülen den mittleren Energietransport vom Anregungszentrum weg nur wenig beeinflußt, kann man das Gleichungssystem (6) vereinfachen durch Weglassen aller Glieder μ_{ij} ,

Tab. 1. Die Funktion $\langle W_1(t) \rangle$ und ihre Faktorzerlegung.

t/τ	$\langle W_1(t, \bar{1}) \rangle$	$\langle R(t) \rangle$	$\langle W_{1F}(t) \rangle_{R_0}^{\infty}$	$\langle W_1(t) \rangle$
1 · 10 ⁻²	0,936	0,000011	0,990	0,927
2	0,913	0,000045	0,985	0,899
3	0,896	0,00010	0,981	0,882
5	0,872	0,00027	0,971	0,847
7	0,852	0,00052	0,962	0,820
1 · 10 ⁻¹	0,830	0,0010	0,948	0,788
2	0,785	0,0037	0,905	0,714
3	0,758	0,0076	0,865	0,662
5	0,726	0,018	0,790	0,587
7	0,708	0,029	0,730	0,538
1 · 10 ⁰	0,691	0,049	0,639	0,475
2	0,672		0,436	
3	0,668		0,311	
5	0,666		0,174	
7	0,666		0,127	
1 · 10 ¹	0,666		0,057	

bei denen sowohl i und j ungleich 1 sind. Da $\mu_{ij} = \mu_{ji}$, vereinfacht sich (6) zu

$$\begin{aligned} \frac{dW_1(t)}{dt} &= \sum_j \mu_{1j} (W_j(t) - W_1(t)), \\ \frac{dW_j(t)}{dt} &= \mu_{1j} (W_1 - W_j), \quad j = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Eine Näherungslösung für $W_1(t)$ setzen wir als Taylorreihe an:

$$W_1(t) = 1 + \sum_n W_1^{(n)}(0) \frac{t^n}{n!}. \quad (13)$$

Die Ableitungen $W_1^{(n)}(0)$ sind durch die Rekursionsformel

$$\begin{aligned} W_1^{(n)}(0) &= (-1)^n & (14) \\ &\cdot \left[\sum_p (-1)^{n-p} W_1^{(n-p)}(0) \sum_{j=2}^{\infty} (\mu_{1j})^p \right] \end{aligned}$$

gegeben.

$W_1^{(n)}(0)$ beginnt jeweils mit dem Summanden

$$(-1)^n \left(\sum_{j=1}^K \mu_{ij} \right)^n.$$

Daher lässt sich von der Gesamtreihe $W_1(t)$ ein Anteil

$$W_{1F}(t) = 1 - \sum \mu_{1j} \frac{t^j}{j!} + (\sum \mu_{1j})^2 \frac{t^2}{2!} + \dots \quad (15)$$

abspalten.

Diese Teilreihe entspricht dem Ausdruck für die Energieübertragung ohne Rückübertragung [18]. Die Restreihe

$$R(t) = W_1(t) - W_{1F}(t) \quad (16)$$

bringt die Wirkung der Rückübertragung zum Ausdruck.

Führt man für die Restreihe die Rekursion aus, ersetzt die auftretenden Faktoren $\sum (\mu_{1j})^p$ im Sinne des Schalenmodells (durch Zusammenfassen der k_l Moleküle in der gleichen Schale dR) durch $\sum (k_l \mu_l)^p$ und multipliziert man aus, so entstehen Summen oder Produkte von Summen, die bei der Mittelung über die verschiedenen Besetzungsconfigurationen $\{k_l\}$ der Schalen im Grenzübergang $dR \rightarrow 0$ in Integrale vom Typ

$$\int_{R_g}^{\infty} \mu^p(R) 4\pi n R^2 dR$$

übergehen.

Mit $\mu(R)$ nach Gl. (4) und mit $\nu_0 = (4\pi/3) R_0^3 n$ ergeben diese Integrale den Ausdruck

$$\nu_0 \frac{1}{2p-1} \left(\frac{R_0}{R_g} \right)^{3(2p-1)} \left(\frac{\langle \zeta^2 \rangle}{\tau} \right)^p. \quad (17)$$

Gibt man die Radien R_0, R_g vor, wird $\langle W_1^{(n)}(0) \rangle_K$ ein Polynom n -ter Ordnung in ν_0 .

In dieser Weise wurde der Wert der Restreihe $\langle R(t) \rangle$ unter Verwendung der ersten elf Reihenglieder numerisch berechnet für $R_g = R_0$ und $\nu_0 = 1$.

Die Werte der Restreihe $\langle R(t) \rangle$ für $R_g = R_0$ und $\nu_0 = 1$ stehen in der dritten Spalte der Tabelle. Sie enthält in der 4. Spalte die Werte von $\langle W_{1F}(t) \rangle$ nach der Försterschen Theorie ohne Rückübertragung, wobei von R_0 bis ∞ integriert wurde (Kurve 2', Abbildung 1). Die Addition der dritten und vierten Spalte ergibt die gesuchte Näherungslösung $\langle W_1(t) \rangle$ im Gebiet $R > R_g$ nach der Reihenentwicklung (Kurve 2, Abbildung 1).

Multipliziert man die Werte der zweiten Spalte mit der Summe der Werte der 3. und 4. Spalte, so erhält man die Werte für die Gesamtnäherung in der 5. Spalte der Tabelle (entsprechend der Kurve 3, Abbildung 1).

4. Vergleich mit dem Experiment

Die für die Energieausbreitung charakteristische Funktion $\langle W_1(t) \rangle$, berechnet nach der Theorie ohne Berücksichtigung der Rückübertragung und mit Berücksichtigung der Rückübertragung für den gleichen Parameterwert $\nu_0 = 1$, ist noch einmal in Abb. 2a, b dargestellt. Nach beiden Theorien ergibt sich ein linearer Verlauf von $\ln \langle W_1(t) \rangle$ über $\sqrt{t/\tau}$. Die um den Faktor $\beta = 0,61$ geänderte Nei-

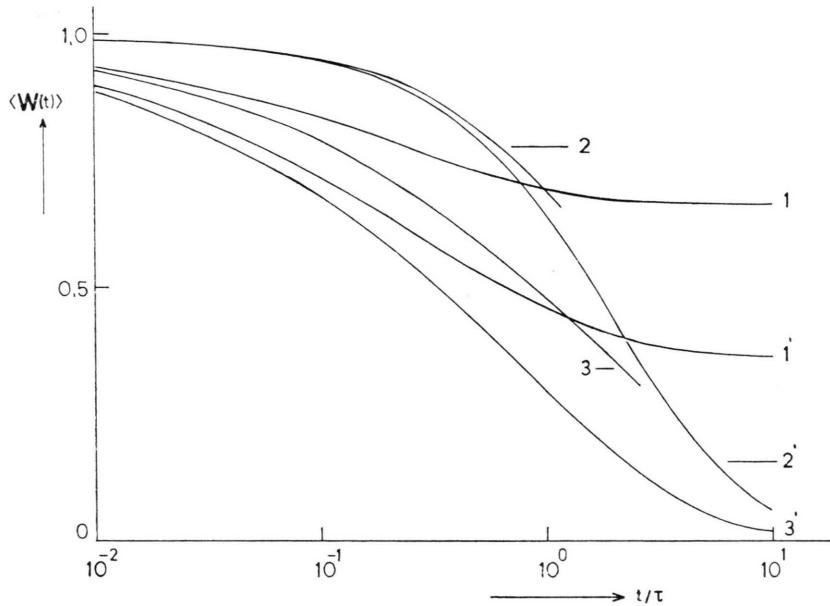


Abb. 1. Der Verlauf von $\langle W(t) \rangle$
 1. $\langle W_1(t, \bar{I}) \rangle$ berechnet für Übertragung zwischen den Molekülen innerhalb einer Kugel R_0 mit der mittleren Teilchenzahl $v_0 = 1$;
 1'. $\langle W_{1F}(t) \rangle|_{R_0}^{R_0}$ berechnet für Übertragung innerhalb der Kugel R_0 mit der mittleren Teilchenzahl v_0 ohne Rückübertragung;
 2'. $\langle W_{1F}(t) \rangle|_{R_0}^{\infty}$ berechnet für die Übertragung außerhalb der Kugel R_0 (ohne Rückübertragung);
 2. $\langle W_{1F}(t) \rangle|_{R_0}^{\infty} + \langle R(t) \rangle$ mit $\langle R(t) \rangle$ berechnet aus der Reihenentwicklung (mit Rückübertragung);
 3'. $\langle W_{1F}(t) \rangle = \langle W_{1F}(t) \rangle|_{R_0}^{R_0}$.
 $\langle W_{1F}(t) \rangle|_{R_0}^{\infty}$ (ohne Rückübertragung);
 3. $\langle W_1(t) \rangle = \langle W_1(t, \bar{I}) \rangle$.
 $(\langle W_{1F}(t) \rangle|_{R_0}^{\infty} + \langle R(t) \rangle)$ (mit Rückübertragung.)

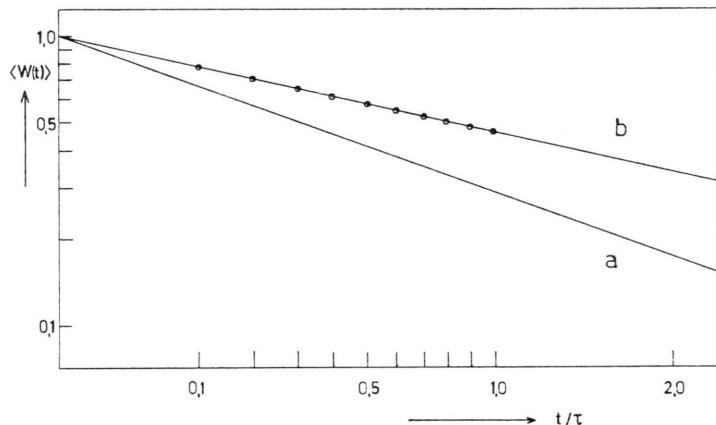


Abb. 2. $\ln \langle W(t) \rangle = -\alpha \sqrt{t/\tau}$
 a) ohne Rückübertragung $\alpha = v_0 \langle \sqrt{\kappa^2} \rangle \sqrt{\pi}$ (entsprechend Abb. 2, 3');
 b) mit Rückübertragung $\alpha' = \beta v_0 \langle \sqrt{\kappa^2} \rangle \sqrt{\pi}$ entsprechend Abb. 2, 3).
 Die Punkte in b) sind der Spalte 4 der Tabelle entnommen.

gung bringt die Verlangsamung des Energieabtransports durch die Rückübertragung zum Ausdruck.

In der früheren Arbeit [18] wurde $\langle W_1(t) \rangle$ experimentell für 9-Methylanthracen in Celluloseacetat aus der Zeitabhängigkeit der Emissionsanisotropie bestimmt. Die Messungen stimmen hinsichtlich der linearen Abhängigkeit von $\sqrt{t/\tau}$ innerhalb der Meßgenauigkeit mit den beiden theoretischen Aussagen überein, und ihre Neigung ist proportional der Konzentration. Das berechtigt zu der Annahme, daß der Faktor β konzentrationsunabhängig ist. In der Arbeit [18] war der Übertragungsradius R_0 gemäß

der Theorie ohne Rückübertragung aus der Neigung zu $R_0 = 24,2 \text{ \AA}$ bestimmt worden.

Zieht man die Rückübertragung in Rechnung, so führt das auf einen um den Faktor $\sqrt[3]{1/\beta} = 1,18$ größeren Wert $R_0 = 28,5 \text{ \AA}$.

Die Arbeit wurde anläßlich eines Gastaufenthaltes von Herrn Dr. Kamiński im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst sagen wir für die Finanzierung dieses Gastaufenthaltes unseren verbindlichsten Dank.

- [1] F. Perrin, *Anm. Phys.* **12**, 169 (1929).
- [2] A. Jabłoński, *Act. Phys. Polon.* **14**, 295 (1955).
- [3] Th. Förster, *Z. Naturforsch.* **4a**, 321 (1949).
- [4] A. Ore, *J. Chem. Phys.* **31**, 442 (1959).
- [5] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.* **17**, 481 (1958).
- [6] A. Kawski u. J. Kamiński, *Acta Phys. Polon.* **37**, 591 (1970); *Z. Naturforsch.* **30a**, 15 (1975).
- [7] C. Bojarski, *Acta Phys. Polon.* **19**, 631 (1960); **22**, 211 (1962); *J. Lumines.* **5**, 372 (1972).
- [8] G. Weber, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 552 (1954).
- [9] R. E. Dale u. R. K. Bauer, *Acta Phys. Polon. A* **40**, 853 (1971).
- [10] R. S. Knox, *Physica* **39**, 361 (1968).
- [11] F. W. Craver, *Molec. Phys.* **22**, 403, 385 (1971).
- [12] E. L. Erikson, *Physica Norwegica* **6**, 11 (1972).
- [13] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.* **16**, 471 (1957).
- [14] R. P. Hemenger u. R. M. Pearlstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 4064 (1973).
- [15] E. H. Wodunow, *Opt. i. Spect.* **41**, 990 (1976).
- [16] H. P. Tschanz u. Th. Binkert, *J. Phys. E: Sci. Instruments* **9**, 1131 (1976).
- [17] L. V. Volodko, M. I. Dernschuk, I. N. Kozlov, A. M. Sarzhevski.
- [18] J. Kamiński, A. Kawski u. A. Schmillen, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1335 (1977).
- [19] J. Kamiński u. A. Kawski, *Z. Naturforsch.* **32a**, 140 (1977).