

## ÜBERTRAGUNG VON ANREGUNGSENERGIE IN DREIKOMPONENTENLÖSUNGEN

Von

I. KETSKEMÉTY und J. KUŠBA\*

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 1. Juni 1974)

Es wurde eine allgemeine Abhängigkeit zwischen direkt gemessenen Fluoreszenzspektren von Dreikomponentenlösungen und den Spektren der einzelnen Komponenten angegeben. In den Erwägungen wurden strahlungsverbundene und strahlungslose Energieübertragungsprozesse in Betracht gezogen, wobei auch Energiemigration sowie die Möglichkeit inaktiver Übertragung beachtet wurden. Die erhaltene Abhängigkeit wurde am Beispiel zweier Lösungssysteme überprüft und in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen festgestellt.

### 1. Einleitung

In Zusammenhang mit der Entwicklung von Farbstofflasern hat die Anregungsenergieübertragung in Mehrkomponentenlösungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. In vielen Fällen wird durch die Anwendung solcher Systeme als Aktivstoff eine bedeutende Verstärkung der Akzeptorgeneration erreicht [1—5]. In Lösungen mit zureichend hoher Zähigkeit, bei denen der Einfluß der Diffusionsübertragung vernachlässigt werden kann, sind zweierlei Prozesse für die Anregungsenergieübertragung in Betracht zu nehmen: strahlungsverbundene und strahlungslose Prozesse.

Fig. 1 zeigt das Schema der grundlegenden Strahlungsprozesse in Dreikomponentensystemen. Die einfachen Pfeile entsprechen der Emission und der Absorption zweiter Ordnung, die doppelten Pfeile der Sekundäremission und der Absorption dritter Ordnung. Allgemein sind auch noch analoge Prozesse höherer Ordnung möglich, die aber aus Gründen der Übersichtlichkeit auf der Zeichnung nicht dargestellt sind.

Es ist hervorzuheben, daß mit jedem Emissionsakt beliebiger Zentren auch innere Löschung und strahlungslose Anregungsenergieübertragung zu anderen Molekülen verbunden sind. Mögliche Prozesse dieser Art

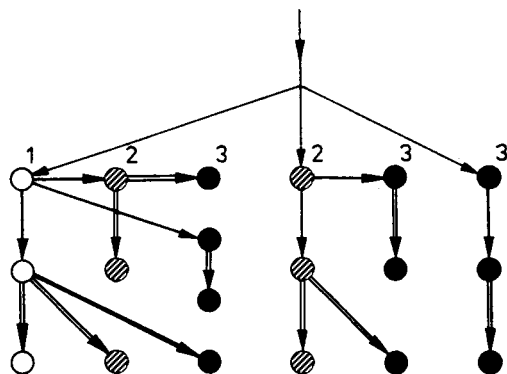


Fig. 1. Schema der elementaren Strahlungsprozesse in Dreikomponentenlösungen

\* Institut für Physik, Technische Universität, Gdańsk, Polen.

für ein Dreikomponentensystem sind in Fig. 2 dargestellt. Die Größen  $k_{Fi}$  kennzeichnen hier die Häufigkeiten spontaner Emissionen,  $k_{qi}$  die Häufigkeiten der inneren Löschung und  $k_{ik}$  diejenigen für strahlungslose Übertragungen vom der  $i$ -ten zur  $k$ -ten Komponente, wobei im Falle von Dipol—Dipol-Wechselwirkung nach Förster [6] gilt:

$$k_{ik} = (k_{Fi} + k_{qi}) \left( \frac{R_{0ik}}{r} \right)^6; \quad (1)$$

$r$  und  $R_{0ik}$  sind der Abstand bzw. der kritische Abstand für die Energieübertragung zwischen den einzelnen Komponenten.

In Wirklichkeit können die Strahlungsprozesse bzw. die strahlungslosen Prozesse in beliebiger Reihenfolge ablaufen, so daß allgemein die wirkliche Darstellung der Anregungswege nur durch entsprechende Kombination der Fig. 1 und 2 gefunden werden kann.

Unter der Voraussetzung, daß: 1. die Fluoreszenz der Lösung durch ein monochromatisches, senkrecht zu der Vorderfläche der Küvette von Schichtdicke  $l$  einfallendes paralleles Lichtbündel von kreisförmigem Querschnitt  $R^2\pi$  erregt wird

und ein durch die Mitte der Vorderfläche austretendes, zu den Einstrahlungsrichtung paralleles aber entgegengesetzt gerichtetes Bündel des Fluoreszenzlichtes zur Messung gelangt, 2. die Strahlungsprozesse höherer als zweiter Ordnung zu vernachlässigen sind, 3. die Emissionsspektren der Akzeptoren sich mit den Absorptionsspektren der Donoren nicht überlappen und daß 4. keine chemische Reaktion zwischen den Komponenten auftritt, erhielten

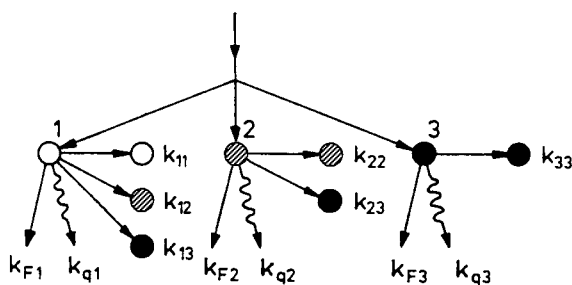


Fig. 2. Schema der elementaren strahlungslosen Prozesse in Dreikomponentenlösungen

KETSKEMÉTY und SCHIBISTYJ folgende Abhängigkeit zwischen dem direkt gemessenen Fluoreszenzspektrum  $B(\lambda')$  der Dreikomponentenlösung und dem wahren, auf 1 genormten Quantenfluoreszenzspektrern  $f_1(\lambda')$ ,  $f_2(\lambda')$  und  $f_3(\lambda')$  der einzelnen Komponenten [7, 8]:

$$B(\lambda') = C(\lambda, \lambda') \{ (1 + \kappa_{11}) \eta'_1(\lambda) f_1(\lambda') + [(1 + \kappa_{22}) \eta'_2(\lambda) + \kappa_{12} \eta'_1(\lambda)] f_2(\lambda') + [(1 + \kappa_{33}) \eta'_3(\lambda) + \kappa_{13} \eta'_1(\lambda) + \kappa_{23} \eta'_2(\lambda)] f_3(\lambda') \}, \quad (2)$$

worin

$$C(\lambda, \lambda') = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} (1 - e^{-(\alpha + \beta)}); \quad (3)$$

$\lambda$  und  $\lambda'$  bezeichnen die Wellenlänge des Anregungslichtes und der beobachteten Lumineszenz,  $\alpha = k(\lambda)l$  und  $\beta = k(\lambda')l$ , wobei  $k(\lambda)$  und  $k(\lambda')$  die Absorptionskoeffizienten der Lösung sind,  $\varrho$  ist der Reflexionskoeffizient,  $n$  der Brechungsindex und  $E_{\lambda 0}$  die Intensität des Erregungslichtes.

Die Parameter  $\kappa_{ik}$  beschreiben die mit Strahlung verbundene Energieübertragung, wobei nach [9]

$$\kappa_{ik} = \int_0^{\infty} \eta'_i(\lambda'') f_i(\lambda'') M(\lambda'') d\lambda'' \quad (4)$$

Die Größen  $\eta'_i(\lambda)$  bezeichnen hier die sogenannten effektiven Quantenausbeuten der einzelnen Komponenten

$$\eta'_i(\lambda) = \frac{N_{iem}}{N_{abs}}, \quad (5)$$

d. h. das Verhältnis der Anzahl der durch den  $i$ -ten Komponenten im Volumen  $dV$  ausgestrahlten Quanten zur Anzahl der durch die Lösung in demselben Volumen absorbierten Quanten.

Die Funktion  $M(\lambda'')$  ist durch folgende Gleichung angegeben:

$$M(\lambda'') = \frac{(\alpha + \beta)(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})}{2\alpha\beta[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} [\gamma Ei(-m\gamma) - \gamma Ei(-\gamma)] + \\ + \frac{1}{2[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} \cdot [\chi(\alpha, \gamma) + \chi(\beta, \gamma) + e^{-\beta}\psi(\alpha, \gamma) + e^{-\alpha}\psi(\beta, \gamma)],$$

wo  $\gamma = k(\lambda'')l$ ,  $m = \frac{R}{l}$ , und

$$Ei(x) = 0,5772 \dots + \ln|x| + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots,$$

$$\psi(x, \gamma) = \frac{\gamma e^{-x}}{x} [G(-\gamma) - G(-\gamma + x)].$$

und  $G(x) = Ei(x) - \ln|x|$ , sowie

$$\chi(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x} [G(-\gamma) - G(-\gamma - x)].$$

Wenn man die Wahrscheinlichkeit des Überganges in den angeregten Elektronenzustand der Moleküle des  $i$ -ten Komponenten beim Absorptionsvorgang mit  $\eta_i^*(\lambda)$  bezeichnet, erhält man aus (5):

$$\eta'_1(\lambda) = \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_1^*(\lambda) K_1 \\ \eta'_2(\lambda) = \frac{k_2(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_2^*(\lambda) K_2 + \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_1^*(\lambda) K_{12} K_2 \\ \eta'_3(\lambda) = \frac{k_3(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_3^*(\lambda) K_3 + \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_1^*(\lambda) K_{13} K_3 + \\ + \frac{k_2(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_2^*(\lambda) K_{23} K_3 + \frac{k_1(\lambda)}{k(\lambda)} \eta_1^*(\lambda) K_{12} K_{23} K_3, \quad (6)$$

wobei die Konstante  $K_i$  die Quantenausbeuten der einzelnen Komponenten und  $K_{ik}$  die Übertragungsausbeuten von der  $i$ -ten zur  $k$ -ten Komponente bezeichnen (in beiden Fällen werden nur die strahlungslosen Vorgänge betrachtet). Es folgt aus (4) und (6):

$$\begin{aligned} \kappa_{11} &= K_1 R_{11}, \\ \kappa_{12} &= K_2 R_{12} + K_{12} K_2 R_{11}, \\ \kappa_{13} &= K_3 R_{13} + K_{13} K_3 R_{11} + K_{12} K_{23} K_3 R_{11} + K_{23} K_3 R_{12}, \\ \kappa_{22} &= K_2 R_{22}, \\ \kappa_{23} &= K_3 R_{23} + K_{23} K_3 R_{22}, \\ \kappa_{33} &= K_3 R_{33}, \end{aligned} \quad (7)$$

wobei

$$R_{ik} = \int_0^\infty \frac{k_k(\lambda'')}{k(\lambda'')} \eta_k^*(\lambda'') f_i(\lambda'') M(\lambda'') d\lambda'' \quad (8)$$

Die Bestimmung der Parameter  $K_{ik}$  und  $K_i$  bildete das Ziel und bedeutet gleichzeitig die Hauptschwierigkeit der Arbeiten [7] und [8]. Es zeigt sich nun, daß, ähnlich wie bei den von BOJARSKI und DOMSTA durchgeführten Überlegungen für ein- und zweikomponentenlösungen [10, 11], im Falle der Dreikomponentenlösung, für die sich die Akzeptoremisionsspektren und Donorabsorptionsspektren nicht überlappen, folgende Gleichungen gültig sind:

$$K_i = \eta_{0i} \frac{1 - f(\Gamma_i)}{1 - \alpha_{0ii} \frac{\gamma_{ii}}{\Gamma_i} f(\Gamma_i)} \quad (9)$$

$$K_{ik} = \frac{\alpha_{0ik} \frac{\gamma_{ik}}{\Gamma_i} f(\Gamma_i)}{1 - \alpha_{0ii} \frac{\gamma_{ii}}{\Gamma_i} f(\Gamma_i)} \quad (10)$$

wo

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^{k=3} \gamma_{ik} \quad \text{und} \quad \gamma_{ik} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{C_k}{C_{0ik}}$$

ist.

In den oben angeführten Gleichungen bezeichnen  $\eta_{0i}$  und  $C_i$  die absolute Quantenausbeute bzw. die Konzentration der  $i$ -ten Komponente,  $C_{0ik}$  dagegen die kritische Konzentration für die Energieübertragung von der  $i$ -ten zur  $k$ -ten Komponente. Es gilt nach [6]

$$C_{0ik} = 5,18 \cdot 10^{-10} \frac{n^2}{\sqrt{\eta_{0i}}} \left[ \int_0^\infty f_i(\lambda) \varepsilon_k(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{M}{1} \right], \quad (11)$$

wobei  $\varepsilon_k(\lambda)$  der dekadische molare Absorptionskoeffizient ist. Die Funktion  $f(\Gamma)$  ist durch folgende Gleichung definiert:

$$f(\Gamma) = 2\Gamma \int_0^{\infty} e^{-x^2 - 2\Gamma x} dx.$$

Die in den Gleichungen (9) und (10) auftretenden Parameter  $\alpha_{0ik}$  drücken die Voraussetzung aus, daß nur ein Teil der strahlungslosen Energieübertragungsakte zum angeregten Zustand der Akzeptoren führt. In Übereinstimmung mit [12] kann man die Häufigkeit dieser Prozesse folgendermaßen durch Gleichung ausdrücken:

$$k'_{ik} = (k_{Fi} + k_{qi}) \left( \frac{R'_{0ik}}{r} \right)^6, \quad (12)$$

worin

$$R'_{0ik} = R_{0ik}^6 \frac{\int_0^{\infty} f_i(\lambda) \varepsilon_k(\lambda) \eta_k^*(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^{\infty} f_i(\lambda) \varepsilon_k(\lambda) \lambda^4 d\lambda} = R_{0ik}^6 \cdot \alpha_{0ik} \quad (13)$$

ist;  $\alpha_{0ik}$  bedeutet hier, ähnlich wie in [11], die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Energieübertragung keine Löschung auftritt, oder anders gesagt, daß die gegebene Energieübertragung aktiv ist. Es ist zu beachten, daß der übliche Mechanismus der mit dem Prozess der Energieübertragung verbundenen Löschung weniger allgemeine Bedeutung hat als [11]. Das erlaubt jedoch, den Parametern eine noch bestimmtere physikalische Interpretation zuzuschreiben und ihren Wert mit meßbaren Eigenschaften zu verbinden. Die hier angenommene Definition der Parameter  $\alpha_{0ik}$  im Sinne der Gleichung (13) ist äquivalent mit derjenigen des von GALANIN [13] angegebenen „maximalen Wertes der Ausbeute nach dem Übertragungsakt“. Die direkte Anwendung der Gleichung (2) ist wegen der Kompliziertheit der einzelnen Faktoren schwer. Deshalb wurde ein Programm für die automatische Rechenmaschine „Minsk 22“ vorbereitet, das die Berechnung der Größen  $K_i$ ,  $K_{ik}$ ,  $R_{ik}$ ,  $\varkappa_{ik}$  sowie der für die einzelnen Komponenten gemessenen Emissions- und Absorptionsspektren, der Konzentrationen und der kritischen Konzentrationen wie auch der Quantenausbeuten und der Werte  $\alpha_{0ik}$ , ermöglicht.

## 2. Versuche

### 2.1. Untersuchte Lösungen

Um die oben angeführten theoretischen Erwägungen experimentell zu überprüfen, wurden zwei Versuchsreihen mit Lösungen von folgenden Zusammensetzungen vorbereitet: System I: 7-Dimethylamino-4-methylkumarin (DMC), 3,6-Diamino-10-methylacridinium-chlorid-hydrochlorid (DMA), Rhodamin 6G (Rh6G); und System II: DMC, Rh6G und Kresylviolett (CV). DMA und CV waren Erzeugnisse der Fluka AG Buchs, DMA wurde durch Umkristallisierung aus Äthylalkohol, und CV mit der in [14] angeführten Methode gereinigt. DMC war ein Erzeugnis der Eastman Kodak Co und Rh6G der BDH, beide ohne vorherige Reinigung.



In beiden Systemen wurde als Lösungsmittel Äthylalkohol mit Zugabe von 6% Essigsäure verwendet. In Falle des Systems I war die Konzentration von DMC und Rh6G  $C_1 = C_3 = 5 \cdot 10^{-4}$  M/l, dagegen änderte sich die Konzentration  $C_2$  von DMA von  $10^{-5}$  M/l bis  $10^{-2}$  M/l. Ähnlicherweise war im System II die Konzentration von DMC und CV konstant,  $C_1 = C_3 = 5 \cdot 10^{-4}$  M/l und die Konzentration  $C_2$  von Rh6G änderte sich von  $10^{-5}$  M/l bis  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l.

## 2.2. Meßmethoden

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer Optica Milano Typ CF—4, und die Emissionsspektren mit dem in [15] beschriebenen Gerät gemessen. Die Lumineszenzanregung erfolgte mit einer Hochdruckquecksilberlampe durch einen Monochromator SPM—1 von Carl Zeiss Jena. Die absolute Quantenausbeute wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Erregungslichtes, mit der in [16] und [17] angegebenen Methode mit einer Standardlampe bestimmt. Für alle Messungen der Emissionseigenschaften der untersuchten Lösungen wurde eine zylindrische Quarzküvette der Schichtdicke  $l=0,1$  cm benutzt, wobei die Rückfläche der Küvette immer mit Tusche bedeckt war.

## 3. Ergebnisse und Auswertung

In Fig. 3 sind die mit F bezeichneten Fluoreszenzspektren, die mit  $\varepsilon$  bezeichneten Absorptionsspektren, sowie die  $\eta^*$ -Kurven dargestellt. Diese Kurven wurden unter der Voraussetzung erhalten, daß

$$\eta_i(\lambda) = \eta_{0i} \eta_i^*(\lambda) = \frac{k_{Fi}}{k_{Fi} + k_{qi}} \eta_i^*(\lambda),$$

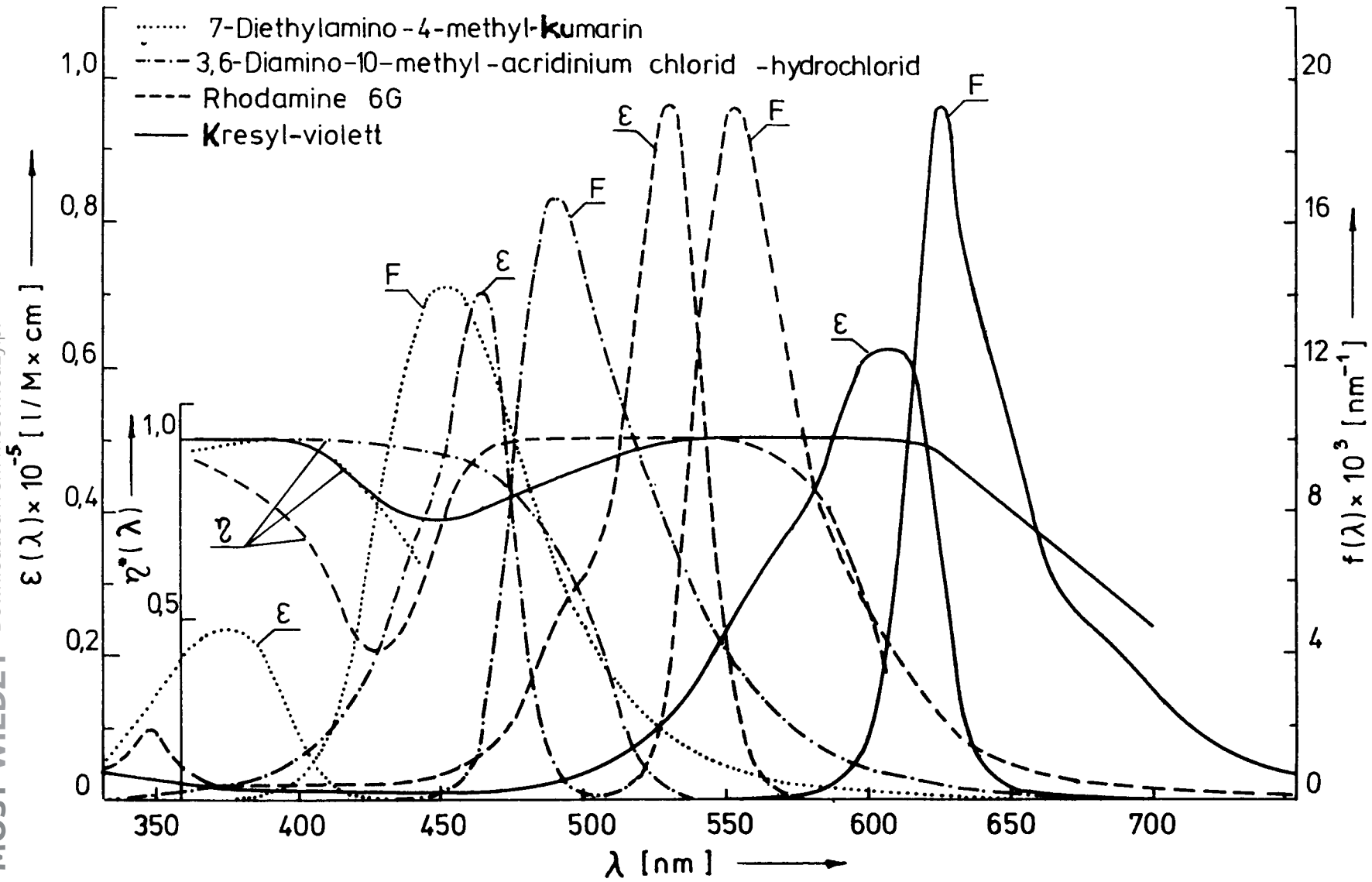
wobei  $\eta_i(\lambda)$  das direkt gemessene Quantenausbeutespektrum und  $\eta_{0i}$  den Maximalwert von  $\eta_i(\lambda)$  bezeichnen.\*

Es ist leicht zu erkennen, daß die Bedingung der Nichtüberdeckung der Akzeptoremissionsspektren mit den Donorabsorptionsspektren für alle Fälle erfüllt ist. Für jeden Farbstoff (mit Ausnahme von DMC, für den der  $\lambda > 415$  nm entsprechende Teil der  $\eta^*$ -Kurve nur abgeschätzt werden konnte) wurde ein Abfall der  $\eta^*$ -Werte im Antistokesbereich erhalten. Bei R6G und CV wurden bei 430 nm und 450 nm lokale Minima der  $\eta^*$ -Werte gefunden. Diese Minima sind durch die Anwesenheit geringer Mengen nichtlumineszierender Verunreinigungen mit den Minima entsprechenden Absorptionsbändern zu erklären. Im Falle von Rh6G wurden solche Verunreinigungen mit Dünnschichtchromatographie wirklich festgestellt.

Mit Hilfe der obigen Daten und der Gleichungen (11) und (13) wurden die Parameter  $C_{0ik}$  und  $\alpha_{0ik}$  berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. I zu sehen.

In Fig. 4 bezeichnen die Punkte die gemessenen Emissionsspektren des Systems I für die DMA Konzentrationen  $10^{-5}$  M/l bzw.  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l bei Anregung mit der Wellenlänge 365 nm. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den dem Aus-

\* Für die untersuchten Farbstoffe wurden folgende  $\eta_{0i}$ -Werte bestimmt: DMC 0,72; DMA 0,76; Rh6G 0,90; CV 0,61.



3. Absorptionsspektren  $\epsilon$ , Emissionsspektren F und relative Quantenausbeute  $\eta^*(\lambda)$  für die einzelnen Komponenten der untersuchten Systeme

druck (2) entsprechenden theoretischen Kurven zeigt, daß es in diesem Falle nicht genügt, nur die Sekundärprozesse in Betracht zu ziehen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß das Verhältnis der Emissionsintensität  $(n+1)$ -ter Ordnung zur Emissionsintensität  $n$ -ter Ordnung unabhängig von  $n$  und gleich dem Verhältnis der

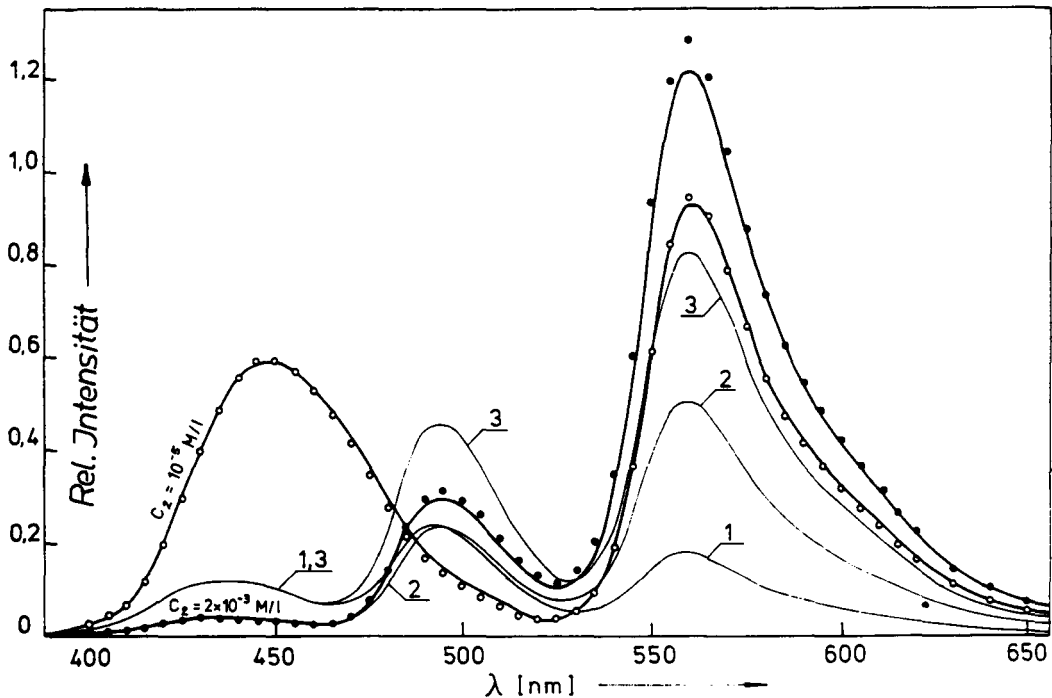


Fig. 4. Experimentell (Punkte) und theoretisch ermittelte Emissionsspektren (Kurven) für zwei Lösungen des System I mit den DMA-Konzentrationen  $C_2 = 10^{-5}$  M/l und  $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$  M/l

Sekundär- zur Primäremissionsintensität ist, läßt sich analog zu (2) unter Berücksichtigung der mit Strahlung verbundenen Übertragungen höherer Ordnungen folgende Gleichung erhalten [15]:

$$B(\lambda, \lambda') = C(\lambda, \lambda') \left\{ \frac{1}{1 - \kappa_{11}} \eta'_1(\lambda) f_1(\lambda') + \left[ \frac{1}{1 - \kappa_{22}} \eta'_2(\lambda) + \kappa_{12} (1 + \kappa_{22}) \eta'_1(\lambda) \right] f_2(\lambda') + \left[ \frac{1}{1 - \kappa_{33}} \eta'_3(\lambda) + \kappa_{23} (1 + \kappa_{22} + \kappa_{33}) \eta'_2(\lambda) + (\kappa_{13} + \kappa_{13} \kappa_{33} + \kappa_{12} \kappa_{23} + \kappa_{11} \kappa_{13}) \eta'_1(\lambda) \right] f_3(\lambda') \right\}. \quad (14)$$

Es ist ersichtlich, daß im Falle größerer Werte von  $\kappa_{ik}$  die Unterschiede zwischen den aus (2) und (14) erhaltenen Ergebnisse auch bedeutend sein können.\*

\* Im allgemeinen waren die Parameter  $\kappa_{ik}$  in geringem Maße von der Wellenlänge des beobachteten Lichtes abhängig. Für das System I waren die Maximalwerte von  $\kappa_{ik}$  wie folgt:

$$\kappa_{11} - 0,007, \quad \kappa_{12} - 0,320, \quad \kappa_{13} - 0,403, \quad \kappa_{22} - 0,088, \quad \kappa_{23} - 0,661, \quad \kappa_{33} - 0,360;$$

und für das System II:

$$\kappa_{11} - 0,009, \quad \kappa_{12} - 0,308, \quad \kappa_{13} - 0,184, \quad \kappa_{22} - 0,184, \quad \kappa_{23} - 0,468, \quad \kappa_{33} - 0,259.$$



Die in Fig. 4 dargestellten dicker ausgezogenen Kurven entsprechen den mit Hilfe der Gleichung (14) berechneten Emissionsspektren für zwei Lösungen des Systems I. Man erkennt in beiden Fällen eine befriedigende Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse. In derselben Abbildung sind, dünn ausgezogen, auch die aus der mit gewissen vereinfachenden Annahmen angewendeten Gleichung (14) gewonnenen Ergebnisse für die Konzentration  $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$  M/l dargestellt. Und zwar entspricht die Kurve 1 dem Falle, daß in Gleichung (14) keine Form von Energieübertragung in Betracht gezogen ist, die Kurve 2 dem, daß nur Resonanzenergieübertragungen und Kurve 3, daß nur strahlungsverbundene Übertragungen stattfinden. Es ist leicht zu sehen, daß im Gegensatz zu den dick ausgezogenen Kurven keine der drei Kurven 1, 2 oder 3 dem experimentellen Ergebnissen entspricht.

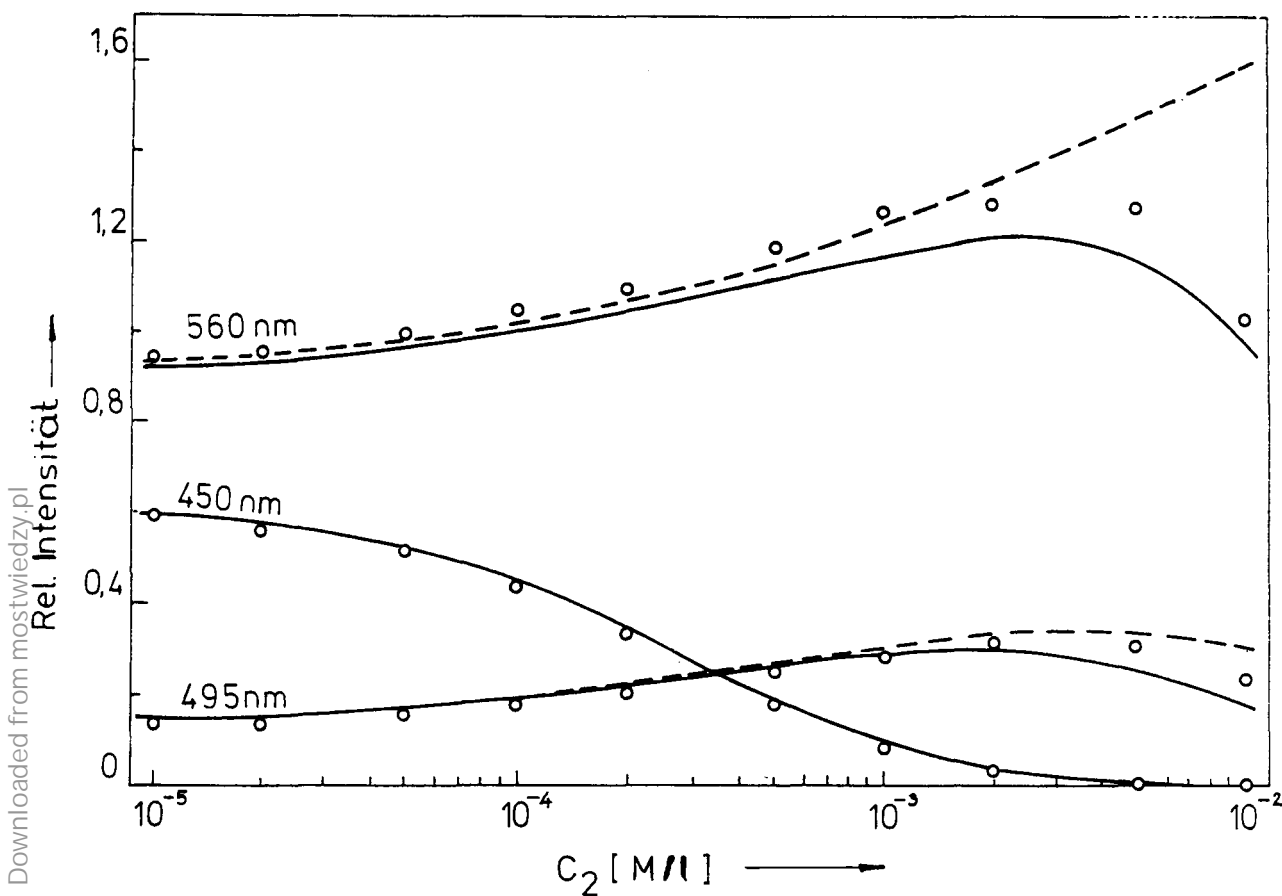


Fig. 5. Abhängigkeit von der DMA-Konzentration der für die einzelnen Emissionsmaxima des Systems I experimentell und theoretisch erhaltenen Intensitäten (ausgezogene und gestrichelte Kurven)

Die Punkte der Fig. 5 zeigen die Emissionsmaxima der einzelnen Komponenten des Systems I in Abhängigkeit von der DMA-Konzentration, und die ausgezogenen Linien die aus Gleichung (14) berechneten Kurvenverläufe. Die Gestrichelten Kurven wurden aus Gleichung (14) mit der Voraussetzung erhalten, daß alle  $\alpha_{0ik}$ -Parameter gleich eins sind, d. h. daß keine Löschung bei dem Übertragungsprozess auftritt. Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse ist im

gesamten DMA-Konzentrationsbereich gut. Es ist zu sehen, daß bei hohen Konzentrationen die mit dem Energieübertragungsprozess verbundene Löschung eine grosse Bedeutung hat.

Analog dazu sind die Ergebnisse für das System II in Fig. 6 und 7 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen

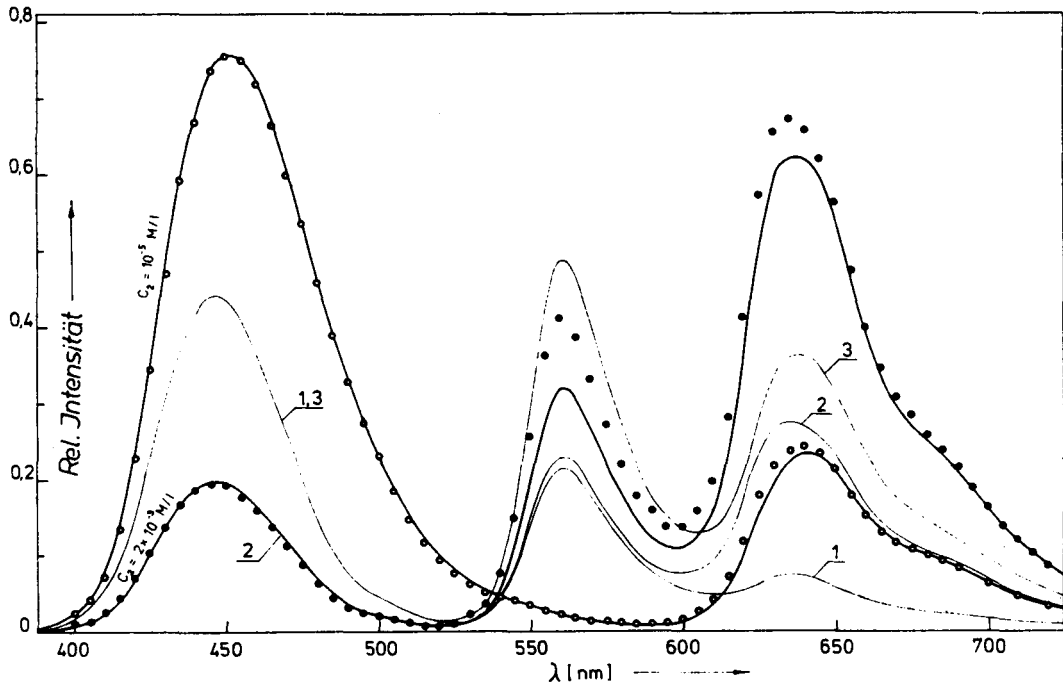


Fig. 6. Experimentell (Punkte) und theoretisch ermittelte Emissionsspektren (Kurven) für zwei Lösungen des Systems II mit den Rh6G-Konzentrationen  $C_2 = 10^{-5}$  M/l und  $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$  M/l

ist hier nicht so gut wie im Falle des Systems 1, dennoch entsprechen die mit Gleichung (14) berechneten Kurven viel besser den experimentellen Punkten als im Falle der Kurven 1, 2 oder 3 in Fig. 4. Der Einfluß der Parameter  $\alpha_{0ik}$  war im Falle des System II vernachlässigbar klein.

#### 4. Schlußfolgerungen

In den oben angegebenen Gleichungen sind gleichzeitig Energieübertragungsprozesse mit und ohne Strahlung bei der Interpretation der beobachteten Lumineszenzspektren von Dreikomponentenlösungen in Betracht genommen. Der Einfluß der einzelnen Übertragungsmechanismen wurde in Abhängigkeit von sämtlichen Parametern dargestellt, die die Geometrie des untersuchten Systems, wie auch die wahren Lumineszenzeigenschaften der einzelnen Komponenten der Lösung beschreiben. Alle diese Parameter haben eine genaue physikalische Bedeutung.

Der Vergleich der erhaltenen theoretischen Ausdrücke mit den experimentellen Ergebnissen für die untersuchten Dreikomponentensysteme führt zur Feststellung,

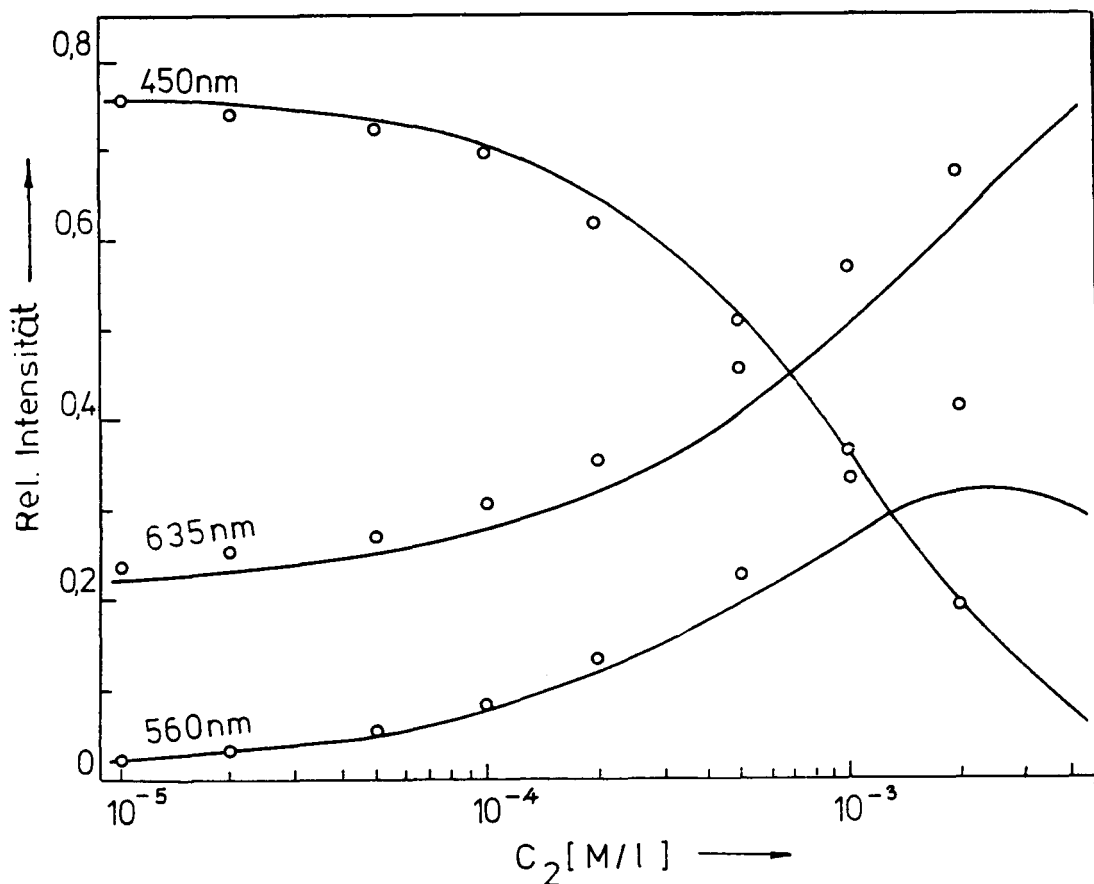


Fig. 7. Abhängigkeit von der Rh6G-Konzentration der für die einzelnen Emissionsmaxima des Systems II experimentell (Punkte) und theoretisch erhaltenen Intensitäten (Kurven)

daß die angegebenen Gleichungen die Energieübertragung in einem breiten Konzentrationsbereich und bei sehr verschiedener Dicke der Meßküvette in befriedigendem Maße beschreiben.

Die befriedigenden Resultate sind dem Umstand zu verdanken, daß bei den zu Grunde gelegten Überlegungen sowohl die Fluoreszenzen höherer Ordnung wie auch alle strahlungslosen Energieübertragungen nach [11] in Betracht gezogen wurden.

Auf Grund der erreichten Ergebnisse läßt sich sagen, daß in gewissen Fällen auch die Einbeziehung der inaktiven Resonanzenergieübertragung große Bedeutung haben kann. Es ist zu bemerken, daß die theoretisch ermittelten Spektren im Bereich größerer Wellenlängen ein wenig niedriger sind als die entsprechenden experimentell bestimmten Werte. Das kann sowohl durch Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Parameter aus Gleichung (14), wie auch durch die Nichtbeachtung der Diffusion der Donoren und Akzeptoren während der Zeit des Anregungszustandes bedingt sein. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse läßt sich jedoch feststellen, daß in den untersuchten Systemen der letzterwähnte Prozeß nur einen geringen Einfluß auf die Emissionsspektren hat.

\* \* \*

Die Verfasser möchten an dieser Stelle Herrn Dozent. Dr. C. BOJARSKI für seine wertvollen Ratschläge ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Tabelle I.

Die für die untersuchten Systeme aus Gleichungen (11) und (13) berechneten Parameter  $C_{0ik}$  und  $\alpha_{0ik}$

	$C_{011}$	$C_{012}$	$C_{013}$	$C_{022}$	$C_{023}$	$C_{033}$
	[ $10^{-4}$ M/l]					
System I	510	30,5	39,7	56,7	22,1	26,3
System II	510	39,7	77,0	26,3	17,6	23,9
	$\alpha_{011}$	$\alpha_{012}$	$\alpha_{013}$	$\alpha_{022}$	$\alpha_{023}$	$\alpha_{033}$
System I	0,96	0,931	0,974	0,833	1,0	0,995
System II	0,96	0,974	0,958	0,995	0,997	0,968

## Literatur

- [1] Rácz, B., I. Ketskeméty, L. Kozma: Zh. Prikl. Spektroskopii **16**, 914 (1972).
- [2] Maller, C. E., C. M. Verber, A. A. Adelman: Appl. Phys. Lett. **18**, 278 (1971).
- [3] Vu Thien Han: C. R. Acad. Sci. (Paris) **274B**, 266 (1972).
- [4] Schmidt, W., W. Appt, N. Wittekindt: Z. Naturforsch. **27a**, 37 (1972).
- [5] Ahmed, S. A., D. A. Infante, J. S. Gergely: J. Opt. Soc. Am. **63**, 1321 (1973).
- [6] Förster, Th.: Ann. Physik (Leipzig) **2**, 55 (1948).
- [7] Ketskeméty, I., A. N. Schibistj: Zh. Prikl. Spektroskopii **18**, 843 (1973).
- [8] Schibistj, A. N., I. Ketskeméty, L. Kozma, E. Hun: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. **37**, 763 (1973).
- [9] Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. **10**, 429 (1959).
- [10] Bojarski, C., J. Domsta: Z. Naturforsch. **25a**, 1760 (1970).
- [11] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung. **30**, 145 (1971).
- [12] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. **17a**, 666 (1962).
- [13] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst. Ak. Nauk USSR **12**, 3 (1960).
- [14] Gacoin, P., P. Flamant: Opt. Comm. **5**, 351 (1972).
- [15] Dombi, J.: Acta Phys. Hung. **25**, 287 (1968).
- [16] Budó, Á., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged **2**, 18 (1956).
- [17] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 17 (1961).

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

И. Кечкемети, Й. Кушба

Показана общая зависимость между прямо измеренными спектрами флуоресценции трёхкомпонентных растворов и спектрами отдельных компонентов. В рассуждениях принимаются во внимание излучательные и безызлучательные процессы передачи энергии, причём считывалась также миграция энергии и возможность неактивной передачи. Полученная зависимость проверялась на примере двух систем растворов и в обоих случаях было установлено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

