

Strahlungsloser Übergang von Elektronenanregungsenergie durch dünne Schichten

Von M. M. ZWICK und H. KUHN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforschg. 17 a, 411–414 [1962]; eingegangen am 20. März 1962)

Es wird eine monomolekulare Schicht eines Farbstoffs S (Sensibilisator) erzeugt. Darüber bringt man eine Bariumstearatschicht der Dicke d durch Aufeinanderlagern mehrerer monomolekularer Schichten. Auf dieser Schicht wird eine monomolekulare Schicht eines Farbstoffs A (Akzeptor), dessen Absorptionsmaximum im Bereich der Fluoreszenzbande von S liegt, erzeugt. Wird im Absorptionsbereich von S angeregt, so beobachtet man, falls $d \geq 250 \text{ \AA}$ ist, eine deutliche Fluoreszenz von S. Ist $d \leq 100 \text{ \AA}$, so ist die Fluoreszenz gelöscht. Es findet in diesem Fall ein strahlungsloser Energieübergang von S nach A statt. Bei dem hier gegebenen Verfahren hat man im Gegensatz zu bisherigen Verfahren zum Nachweis des strahlungslosen Energieübergangs nicht mit Störungen durch Trivialeffekte (Sekundärabsorption des Fluoreszenzlichts von S durch A, Energieübertragung durch Zusammenstoß von S und A, Vorhandensein von Assoziaten von S und A) zu rechnen.

Betrachten wir eine verdünnte Lösung eines Farbstoffs S (Sensibilisator) und eines Farbstoffs A (Akzeptor), dessen Hauptabsorptionsbande im Bereich der Fluoreszenzbande von S liegt. Wird in der Absorptionsbande von S eingestrahlt, so fluoresziert S, falls die Lösung genügend verdünnt ist; die Fluoreszenz von S wird jedoch bekanntlich gelöscht, wenn die Konzentrationen ansteigen. Die quantitativen Untersuchungen von FÖRSTER u. a.¹ haben gezeigt, daß der Effekt nur zum Teil auf die übliche Reabsorption des Fluoreszenzlichts von S-Molekülen durch A-Moleküle zurückzuführen ist, zum Teil dagegen auf einem von PERRIN² angenommenen strahlungslosen Übergang der Anregungsenergie von S-Molekülen nach A-Molekülen beruht. FÖRSTER konnte auf Grund der Viskositätsunabhängigkeit der Löschung der Fluoreszenz von S durch A die Möglichkeit ausschließen, daß der Effekt auf einer Energieübertragung durch Zusammenstoß von S-Molekülen mit A-Molekülen beruht. Nach LIVINGSTON, BOWEN und BROCKLEHURST¹ ist die Annahme, daß der Löschprozeß in den untersuchten Fällen durch das Vorhandensein von Assoziaten von A und S zu deuten sei, unwahrscheinlich, da sich das Absorptionsspektrum der Lösung von A und S additiv aus den Lösungsspektren der beiden Komponenten zusammensetzt und da der nähere Konzentrationsverlauf des Löschprozesses im Widerspruch zu jener Annahme

steht. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung konnte die kritische Reichweite berechnet werden, über die der strahlungslose Energieübergang von S nach A gerade noch erfolgt; in Übereinstimmung mit der Theorie von FÖRSTER³ erhielten die genannten Autoren¹ Werte zwischen 30 Å und 100 Å.

Um diese Reichweite auf direktem Wege zu ermitteln, haben wir auf einer Unterlage aus Bariumstearat eine monomolekulare Schicht von S-Molekülen erzeugt, darauf eine Schicht aus Bariumstearat der Dicke d gebracht und darüber eine monomolekulare Schicht von Farbstoff A erzeugt (Abb. 1). Bei

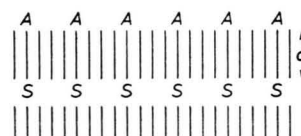


Abb. 1. Monomolekulare Schichten der Farbstoffe S (Sensibilisator) und A (Akzeptor) im Abstand d .

Einstrahlung im Absorptionsbereich von S wurde bei großer Dicke der Bariumstearatzwischenschicht ($d \geq 250 \text{ \AA}$) eine deutliche Fluoreszenz von S festgestellt; mit abnehmendem d nahm die Fluoreszenz ab und bei geringerer Schichtdicke ($d \leq 100 \text{ \AA}$) trat sie nicht mehr auf. Die Schichtdicke $d = d_0$, bei welcher die Fluoreszenzintensität halb so groß ist

¹ Th. FÖRSTER, Z. Elektrochem. 53, 93 [1949]; Z. Naturforschg. 4 a, 321 [1949]; Disc. Faraday Soc. 27, 8 [1959]; Z. Elektrochem. 64, 157 [1960]. — M. D. GALANIN u. L. W. LEWSCHIN, J. Exp. Theor. Phys. USSR 21, 121 [1951]. — W. F. WATSON u. R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. 18, 802 [1950]. — E. J. BOWEN u. B. BROCKLEHURST, Trans. Faraday

Soc. 49, 1131 [1953]; 51, 774 [1955]. — E. J. BOWEN u. R. LIVINGSTON, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6300 [1954].

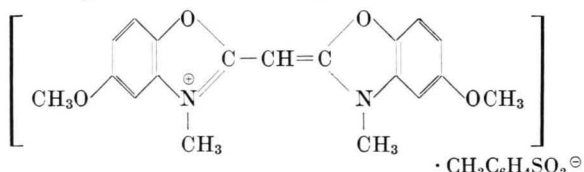
² J. PERRIN, C. R. Acad. Sci., Paris 184, 1097 [1927]. — F. PERRIN, Ann. Chim. Physique 17, 283 [1932].

³ Th. FÖRSTER, Naturwiss. 33, 166 [1946]; Ann. Phys., Lpz. (6) 2, 55 [1948].



wie bei großen Werten von d , betrug etwa 170 Å. Durch diese Anordnung wird eine direkte Energieübertragung von S nach A durch Molekülzusammenstoß oder infolge einer Komplexbildung vermieden, ebenso eine merkbare Störung des strahlungslosen Übergangs durch den trivialen Effekt der Reabsorption des von den S-Molekülen emittierten Fluoreszenzlichts durch die A-Moleküle.

Damit der Effekt stattfinden kann, muß ein Stoff S verfügbar sein, der in monomolekularer Schicht auf einer Stearatunterlage mit hoher Quantenausbeute fluoresziert. Das ist im allgemeinen nicht zu erreichen⁴, da in den bekannten Fällen bereits in Lösung durch Dimerisation Fluoreszenzabschwächung oder -löschung auftritt⁵. Im Fall der Verbindung⁶



(Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximum der monomolekularen Schicht bei 380 m μ bzw. 420 m μ)

wurde jedoch festgestellt⁷, daß in hochverdünnten (10^{-5} -mol.) wäßrigen Lösungen, wo nur Monomere vorliegen, die Quantenausbeute sehr klein (etwa 0,03) ist, bei höher konzentrierten (10^{-3} -mol.) Lösungen, wo vorwiegend Dimere vorhanden sind, die Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute von fast 1 erfolgt. Wie man auf Grund dieser Tatsache erwarten konnte, bildet die Substanz gut fluoreszierende monomolekulare Schichten. Da das Fluoreszenzmaximum dieses Stoffes in monomolekularer Schicht bei 420 m μ liegt, wurde als Stoff A Trypaflavin gewählt, das in monomolekularer Schicht bei 470 m μ maximal absorbiert. Um den Effekt deutlich nachweisen zu können, wurden alternierend monomolekulare Schichten der Stoffe S und A, durch Bariumstearatschichten der Dicke d getrennt, aufeinander geschichtet, so lange, bis 10 Schichten S und 10 Schichten A übereinander lagen. Die Erregung er-

folgte mit der 366 m μ -Quecksilberlinie (Absorptionsbande von S).

Im Fall einer so aufgebauten Schicht ist die Möglichkeit einer Abschwächung von primär gebildetem Fluoreszenzlicht durch Reabsorption zu vernachlässigen: Durchstrahlt man die Schicht mit Licht der Wellenlänge 450 m μ (Bereich der Fluoreszenzbande von S und der Absorptionsbande von A), so stellt man fest, daß nur 1% des Lichts in der Schicht absorbiert wird. Das heißt, bei Erregung der Fluoreszenz von S wird höchstens 1% des Fluoreszenzlichts in der Schicht wieder absorbiert. Das Auftreten einer Fluoreszenzlöschung ist also praktisch nur auf den strahlungslosen Übergang von Anregungsenergie von S nach A zurückzuführen. Dies wird durch die Feststellung bestätigt, daß bei großen Werten von d , wenn also ein strahlungsloser Übergang nicht stattfindet, die Fluoreszenzintensität von S sowohl bei Vorhandensein als auch bei Fehlen von A unter sonst gleichen Bedingungen gleich groß ist.

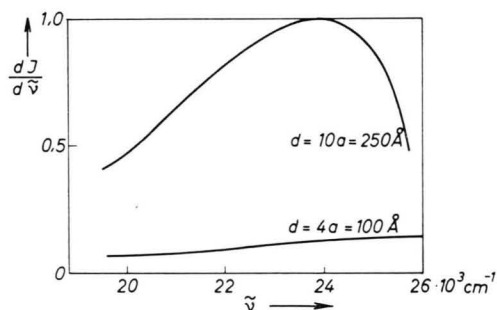


Abb. 2. Fluoreszenzspektren von Präparaten mit $d = 4a = 100$ Å und $d = 10a = 250$ Å.

$dJ/d\tilde{\nu}$ gegen $\tilde{\nu}$ (dJ ist die im Wellenzahlintervall $\tilde{\nu}$ bis $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ emittierte Fluoreszenzenergie in willkürlichen Einheiten). Beide Kurven beziehen sich auf dieselbe Intensität des Erregerlichts und dieselbe Geometrie der Meßanordnung.

Abb. 2 zeigt die Fluoreszenzspektren von Präparaten mit $d = 4a$ und $d = 10a$ ($a = 24,5$ Å ist die Dicke einer monomolekularen Bariumstearatschicht⁸). Im ersten Fall ist die Fluoreszenz gelöscht, im zweiten nicht.

⁴ Wie KAUTSKY und Mitarbeiter fanden, ist auch im Fall von Chinin nach Adsorption auf der Oberfläche von lepidoider Kieselsäure bei vollständiger Belegung eine starke Fluoreszenz zu beobachten (vgl. C. NIEDERSTEBRUCH, Diss., Marburg 1961). In anderen Fällen ist nur bei unvollständiger Belegung eine deutliche Fluoreszenz feststellbar (siehe H. KAUTSKY u. H. MERKEL, Naturwiss. 27, 195 [1939]).

⁵ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.

⁶ Wir danken der J. R. Geigy AG in Basel für die Überlassung dieses Stoffes und weiterer Körper, die sich vom betrachteten hinsichtlich der Substituenten in den Benzolkernen unterscheiden und ein ähnliches Verhalten aufweisen.

⁷ W. HUBER, D. MOLZAHN u. H. KUHN, unveröffentlicht.

⁸ K. L. BLODGETT, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007 [1935].

Nach FÖRSTER³ ist theoretisch zu erwarten, daß die Geschwindigkeit des strahlungslosen Übergangs von einem Molekül S zu einem Molekül A, das sich im Abstand r von S befindet, proportional $(1/r)^6$ ist. Somit wird die Intensität der Fluoreszenz der betrachteten Präparate unter sonst gleichen Bedingungen etwa proportional $[1 + (d_0/d)^6]^{-1}$ sein. Nach dieser Beziehung nimmt die Fluoreszenzintensität mit ansteigendem d bei $d \simeq d_0$ sprunghaft zu in solcher Weise, daß sie bei $d = 0,7 d_0$ bzw. $d = 1,4 d_0$ 10% bzw. 90% des Wertes bei $d = \infty$ erreicht. Diese Erwartung wird durch die beobachtete sprunghafte Zunahme der Fluoreszenz bei $d \simeq 170 \text{ \AA}$ bestätigt (Abb. 2). Dieser Wert ist etwas größer als die in den erwähnten Arbeiten¹ für die kritische Reichweite des strahlungslosen Energieübergangs erhaltenen Werte, die zwischen 30 \AA und 100 \AA liegen. Dies kann zum Teil darauf beruhen, daß die Farbstoffmoleküle in der Schicht orientiert sind, während in der Lösung eine statistische Richtungsverteilung herrscht, ist aber insbesondere darauf zurückzuführen, daß in dem hier betrachteten Fall der Übergang von einem S-Molekül zu einer größeren Zahl nächstbenachbarter A-Moleküle erfolgen kann, wodurch die Löschung verstärkt wird, so daß sie auch bei etwas größeren Werten von d wirksam ist. Es ergibt sich auf Grund einer Abschätzung, daß d_0 infolge dieses letzteren Effekts etwa 2,2-mal so groß ist wie die kritische Reichweite des Übergangs zwischen zwei Einzelmolekülen, die nach der FÖRSTERSchen Theorie etwa 100 \AA beträgt. Somit müßte $d_0 \simeq 200 \text{ \AA}$ sein. Der Wert stimmt mit dem experimentellen Betrag $d_0 = 170 \text{ \AA}$ gut überein.

Im Fall einer verdünnten Lösung zweier geeigneter Farbstoffe S und A kann bei Erregung im Absorptionsbereich von S unter Bedingungen, unter denen die Fluoreszenz von S durch A gelöscht wird, eine sensibilisierte Fluoreszenz von A beobachtet werden¹. Der Effekt läßt sich in dem hier betrachteten System nicht nachweisen, da Trypaflavin, auf Seifenoberflächen adsorbiert, unter den angewandten Bedingungen nicht fluoreszenzfähig ist.

Zur Erzeugung der betrachteten Schichten benutzen wir die von LANGMUIR und Mitarbeitern⁸⁻¹⁰ entwickelte Methode der Übertragung einer auf Wasser gespreiteten monomolekularen Bariumstearatschicht

auf eine Glasplatte. Bei der Wahl geeigneter Versuchsbedingungen lassen sich dabei durch Wiederholung des Vorgangs praktisch beliebig viele monomolekulare Seifenschichten übereinander stapeln. Nach dem Aufeinanderlagern von beispielsweise 11 monomolekularen Schichten von Bariumstearat wurde durch Behandlung mit einer Aluminiumchloridlösung⁹ eine hydrophile Oberfläche erzeugt. Nach Waschen mit bidestilliertem Wasser und anschließendem Eintauchen in eine 10^{-4} -mol. wäßrige Lösung von Farbstoff S erhielt man nach Abspülen mit bidestilliertem Wasser eine monomolekulare Schicht von S. Darauf lagerte man durch wiederholte Eintauchen in den LANGMUIR-Trog die gewünschte Anzahl weiterer monomolekularer Bariumstearatschichten und ließ nach einer weiteren Aluminiumchloridbehandlung der Oberfläche den Farbstoff A adsorbieren. Der Vorgang wurde in entsprechender Weise fortgesetzt und so konnten glasklare Schichten der beschriebenen Art erhalten werden.

Taucht man die Platte nach der Farbstoffadsorption und dem Abspülen in noch feuchtem Zustand in den LANGMUIR-Trog ein, so erhält man nach dem beschriebenen Vorgehen eine ungerade Zahl von monomolekularen Stearatzwischenschichten: Beim ersten Wiedereintauchen zieht keine Seifenschicht auf, während sich beim Herausziehen sowie bei jedem weiteren Eintauchen und ebenfalls bei jedem weiteren Herausziehen je eine monomolekulare Schicht anlagert. Läßt man jedoch die Platte nach der Farbstoffadsorption trocknen, so wird die Oberfläche hydrophob, so daß auch beim ersten Wiedereintauchen eine Stearatschicht auf die Platte übertragen wird und somit eine gerade Zahl Schichten resultiert.

Nach Untersuchungen von SINGER¹¹ im Anschluß an Arbeiten von ROTHEN¹² enthalten Bariumstearatschichten Löcher, durch die zwei Komponenten teilweise in direkten Kontakt kommen können. Solche Löcher haben auf die hier betrachteten Effekte keinen Einfluß, solange sie nur einen geringen Anteil der Oberfläche bilden. Wäre die Oberfläche merklich durchlöchert, so würde sich ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Farbstoffmoleküle in Abständen befinden, die kleiner als d sind, und die Fluoreszenzlöschung müßte somit bei größeren Wer-

⁹ I. LANGMUIR u. V. J. SCHAEFER, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1406 [1937].

¹⁰ H. J. TRURNIT, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **4**, 347 [1945].

¹¹ S. J. SINGER, J. Biol. Chem. **182**, 189 [1950].

¹² A. ROTHEN (J. Biol. Chem. **168**, 75 [1947]) versuchte zu beweisen, daß Enzyme durch Trennschichten von 100 \AA und mehr ihre Wirkung ausübten.

ten von d einsetzen als bei nicht durchlöchernten Schichten; mit abnehmendem d wäre ein allmählicher Fluoreszenzabfall zu erwarten, im Gegensatz zu der beobachteten Löschung in dem recht engen Intervall von 250 Å bis 100 Å.

Nach Untersuchungen von SOBODKA¹³ können Ionen relativ leicht durch Stearatschichten diffundieren. Nach GREGOR¹⁴ jedoch sind Bariumstearatschichten nur für Bariumionen leicht durchlässig.

Die Möglichkeit, daß auch die Farbstoffmoleküle durch die Stearatzwischenschichten diffundieren und daß hierdurch die betrachteten Effekte beeinflusst werden, ist auszuschließen, da wir keine Veränderung der Schichten durch längeres Lagern feststellen konnten. Wäre eine solche Diffusion maßgebend, so müßte die im Fall $d \geq 7a$ beobachtete Fluoreszenz von A in dem Maße verschwinden, wie die Moleküle der Komponenten S und A ineinanderdiffundieren.

¹³ H. SOBODKA, J. Coll. Sci. **11**, 435 [1956]; J. Phys. Chem. **62**, 527 [1958].

¹⁴ H. P. GREGOR u. H. SCHONHORN, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3911 [1959]. — H. SCHONHORN u. H. P. GREGOR, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3576 [1961].

Absolute Schwärzungskurven massenspektrographischer Photomaterialien für positive Ionen

Von W. RUDLOFF

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforschg. **17 a**, 414—421 [1962]; eingegangen am 10. März 1962)

Herrn Prof. Dr. HANS LASSEN zum 65. Geburtstag gewidmet

Für Ionen der Energie 9 keV wurden für 5 verschiedene handelsübliche gelatinearme Emulsionen vollständige absolute Schwärzungskurven für verschiedene Ionenmassen im Massenbereich 2...40 gemessen. Die Schwärzungskurven sowie die Ionenladungsdichten zur Erzeugung der Schwärzung $S-S_0=0,1$ und $S-S_0=0,5$ in Abhängigkeit von der Masse werden angegeben. Die beobachtete Abnahme der Sättigungsschwärzung mit der Ionenmasse wird auf eine teilweise Abschirmung der AgBr-Körner an der Schichtoberfläche durch eine Gelatinehaut zurückgeführt. Die Massenabhängigkeit der Empfindlichkeit wurde für eine Emulsion näher untersucht. Die Streuung der Meßergebnisse wurde dabei durch Anwendung eines Relativverfahrens verringert. Eine Nachprüfung des Schwärzungsgesetzes bei kleinen Ladungsdichten zeigte, daß sich alle untersuchten Emulsionen bei Exposition mit Ionen der Energie 9 keV wie Einkornschichten verhalten. Innerhalb der Streuung der Meßpunkte konnte eine Abweichung vom Reziprozitätsgesetz nicht festgestellt werden.

Durch Sensibilisierung von RÖNTGEN-Film mit ZnS(Ag) konnte für die Masse 2 und Schwärzung $S-S_0 > 0,1$ eine gegenüber den gelatinearmen Emulsionen stark vergrößerte Absolutempfindlichkeit erreicht werden. Bei dieser Sensibilisierung ist jedoch die Massenabhängigkeit der Empfindlichkeit sehr groß. Die Sensibilisierungsmethode lieferte ein neues Verfahren zur photographischen Bestimmung der relativen Lichtausbeuten von Zinksulfid in Abhängigkeit von der Ionenmasse.

Die in einer photographischen Schicht nach Exposition mit Ionen entwickelbare Schwärzung ist außer von der verwendeten Emulsion und den Entwicklungsbedingungen abhängig von der Ionenmasse und der Ionenenergie.

Im folgenden wird über die Messung absoluter Schwärzungskurven verschiedener handelsüblicher gelatinearmer Photoschichten für einige Ionenarten im Massenbereich 2...40 berichtet*. Ferner wurde versucht, die photographische Nachweisempfindlich-

keit für Ionen durch geeignete Sensibilisierung zu erhöhen. Die Ionenenergie war bei allen Versuchen konstant 9 keV.

Meßanordnung

1. Massenspektroskop

Für die Messungen stand ein stigmatisch fokussierendes Massenspektroskop mit einer gegenüber der ersten Ausführung² verbesserten Ionenoptik³ zur Verfügung. Die Ionen wurden durch Elektronenstoß er-

* Über die im Rahmen einer Diplomarbeit¹ durchgeführten Versuche wurde bereits kurz auf der gemeinsamen Tagung der ÖPG und des VDPG vom 15. bis 21. 10. 1961 in Wien referiert. Ein Teil der Ergebnisse ist schon in der Z. Na-

turforschg. **16 a**, 1263—1264 [1961] (im folgenden mit I bezeichnet) wiedergegeben.

¹ W. RUDLOFF, Diplom-Arbeit, Freie Universität Berlin 1962.

² E. SCHÖNHEIT, Z. angew. Phys. **9**, 171 [1957].

³ F. OESER, Diplom-Arbeit, Freie Universität Berlin 1961.