

Zwischenmolekulare Energieübergabe in fluoreszierenden Lösungen II

I. KETSKEMÉTY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged, Ungarn

(Z. Naturforsch. 20 a, 82–84 [1965]; eingegangen am 22. September 1964)

Ein anschauliches Modell ermöglicht eine einfache Deutung der die Löschung der Fluoreszenz hervorrufenden, strahlungslosen Energieübergabe in fluoreszierenden Lösungen. Die erhaltenen Formeln für die Löschung durch absorbierende Fremdstoffe und die Konzentrationslöschung stehen mit den Versuchsergebnissen in Einklang.

Wie in I (s. Anm. ¹) gezeigt wurde, kann die Häufigkeit der Energieübergabe innerhalb eines Molekülpaares in Lösungen auf Grund der anschaulichen klassischen Quantentheorie gedeutet werden. Im folgenden werden diese Überlegungen im Hinblick auf die Herleitung der Wahrscheinlichkeit S des Nichtauftretens der Resonanzlöschung fortgesetzt; die Größe S läßt sich mit den Versuchsergebnissen in unmittelbaren Zusammenhang bringen ^{2, 3}. Im Falle der Löschung durch absorbierende Fremdstoffe ist nämlich die relative Quantenausbeute $\eta/\eta_0 = S$, wo η bzw. η_0 die Ausbeute der Lösung mit bzw. ohne Löschstoff ist.

§ 1. Deutung der Fluoreszenzlöschung durch adsorbierende Fremdstoffe

Bei der Deutung der Resonanzlöschung der Fluoreszenz eines gelösten Stoffes (z. B. des Trypaflavins) durch einen anderen, der Lösung zugegebenen *absorbierenden* Stoff (z. B. Rhodamin B) wird jedes Molekül A des fluoreszierenden Stoffes (A) so betrachtet, als ob in einer Umgebung vom Radius a kein einziges anderes absorbierendes Molekül vorhanden wäre (d. h. die um A angenommene Kugel K vom Radius a wird mit reinem Lösungsmittel ausgefüllt gedacht). Der Radius a sei ein Integralmittelwert $\int_0^\infty W(r) r dr$ des Abstandes r von A, wobei $W(r) dr$ die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß es in einer Kugelschale vom Radius r und der Dicke dr um das Molekül A ein Molekül des Löschstoffes (B) gibt, innerhalb der Kugel K vom Radius r dagegen kein solches vorhanden ist. (An-

schaulich gesprochen ist a der mittlere Abstand eines Moleküls A vom nächstliegenden Molekül B.) Außerhalb der Kugel K wird die Lösung als optisches Medium ohne molekulare Struktur und mit dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten der Lösung angesehen. Der Absorptionskoeffizient von (A) kann innerhalb des Gebietes des Emissionsspektrums von (A) gegen den Absorptionskoeffizienten von (B), d. h. gegen $k(\lambda)$, vernachlässigt werden. Im Falle der Löschung durch absorbierende Fremdstoffe bringt diese Vereinfachung keinen merklichen Fehler mit sich.

Bezüglich der Funktion $W(r)$ wird auf SWESCHNIKOWS Arbeit ⁴ verwiesen:

$$W(r) = 4 \pi r^2 n_B \exp(-\frac{4}{3} r^3 n_B).$$

Eine einfache Rechnung ergibt

$$a = [1/(2 \pi n_B)]^{1/3}, \quad (1)$$

wo n_B die Teilchen-Konzentration von (B) ist. Die oben erwähnte Größe S kann folgendermaßen berechnet werden. Es sei $q_\lambda(r) dr$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die emittierte Fluoreszenzstrahlung im Falle eines spontanen, mit Emission eines Photons der Wellenlänge λ verbundenen Quantensprunges von A in der Kugelschale der Dicke dr absorbiert wird. Es ist leicht einzusehen, daß

$$q_\lambda(r) dr = k(\lambda) \left(1 + \frac{1}{k^2 r^2} + \frac{3}{k^4 r^4}\right) dr \approx k(\lambda) \frac{3}{k^4 r^4} dr \quad (k = 2 \pi n/\lambda), \quad (2)$$

wo n den Brechungsindex bezeichnet. Würde nämlich nur das der Größe r^{-2} proportionale Glied $(\mathfrak{E}^2)_{r\lambda}^*$ des nach der Zeit und der Richtung gemit-

¹ Erster Teil dieser Mitteilung, im folgenden mit I bezeichnet: Z. Naturforsch. 17 a, 666 [1962].

² I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Hung. 10, 429 [1959].

³ A. BUDÓ u. I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Hung. 14, 167 [1962].

⁴ B. JA. SWESCHNIKOW, Doklady Akad. Nauk, SSSR 115, 274 [1957].



telten Quadrates $(\mathfrak{E}^2)_{\lambda r}$ der elektrischen Feldstärke des Strahlungsraumes um A berücksichtigt, so wäre $q_{\lambda}(r) dr = k(\lambda) dr$. In der Nahzone von A als eines strahlenden Dipoloszillators sind aber im Ausdruck von $(\mathfrak{E}^2)_{\lambda r}$ noch zwei weitere, r^{-4} bzw. r^{-6} enthaltende Glieder zu berücksichtigen. Somit ist auf der rechten Seite von (2) — den Überlegungen von I entsprechend — $k(\lambda) dr$ mit dem Quotienten $(\mathfrak{E}^2)_{\lambda r}/(\mathfrak{E}^2)_{\lambda r}^*$ zu multiplizieren. Es werde nun die Strecke von $r=a$ bis $r=\lambda$ in Teile Δr_i aufgeteilt und das Produkt S' der Wahrscheinlichkeiten dafür gebildet, daß das emittierte Licht der Wellenlänge λ in den einzelnen Kugelschalen der Dicke Δr_i nicht absorbiert wird:

$$S' = \prod_i (1 - q_{\lambda}(r_i) \Delta r_i) \approx \exp \left(- \int_a^{\lambda} q_{\lambda}(r) dr \right) \approx \exp \left\{ - k(\lambda) / k^4 a^3 \right\}. \quad (3)$$

Hier wurde berücksichtigt, daß die Energieübergabe nur dann eine merkliche Wirkung ausübt, wenn $a \ll \lambda$ ist. Ferner wurde — wie auch in I — angenommen, daß die Lösung schwach absorbierend, d. h. $k(\lambda) \lambda \ll 1$ ist.

Da die Anzahl der im Intervall $d\lambda$ emittierenden Moleküle von (A) proportional $f(\lambda) d\lambda$ ist — wo $f(\lambda)$ das normierte Fluoreszenz-Quantenspektrum von (A) bedeutet —, gibt

$$\bar{S}' = \int_0^{\infty} f(\lambda) S' d\lambda$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Fluoreszenzlicht von (A) in der Nahzone der A-Moleküle im klassischen Sinne nicht absorbiert wird. Endlich wird, den Überlegungen in I (s. § 2 b) entsprechend, postuliert, daß S' mit der oben definierten Größe S identisch ist. Somit erhält man wegen $S = \eta/\eta_0$ für die relative Quantenausbeute des Stoffes (A) die Löschformel

$$S = \frac{\eta}{\eta_0} = \int_0^{\infty} f(\lambda) \exp \left(- \frac{\varepsilon(\lambda) \lambda^4 L \cdot 10^{-3} \ln 10}{8 \pi^3 n^4} c_M^2 \right) d\lambda. \quad (4)$$

Hier wurde statt $k(\lambda)$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ eingeführt und a mittels der Molkonzentration c_M des Stoffes (B) und der LOSCHMIDTSchen Zahl L ausgedrückt.

Die obige Formel gibt die bisherigen Versuchsergebnisse gut wieder. Im oberen Teil der Abb. 1 sind die aus den Versuchsdaten erhaltenen³ und die auf Grund der Formel (4) berechneten Werte S für

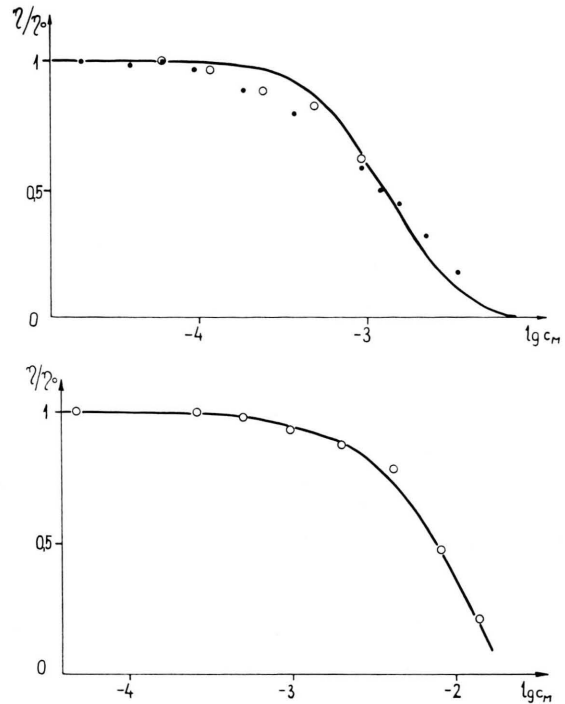


Abb. 1. Oben: Relative Quantenausbeute der Fluoreszenz von Trypaflavin und Rhodamin B in Äthylalkohol. \circ Meßwerte³, — berechnet nach Gl. (4), \bullet Werte nach FÖRSTER⁵ (in Methylalkohol). Unten: Relative Quantenausbeute der Fluoreszenz von Fluorescein in Wasser. \circ Meßwerte⁶, — berechnet mit Gl. (5).

äquimolare Mischlösungen von Trypaflavin und Rhodamin B in Äthylalkohol als Funktion des Logarithmus der Molkonzentration c_M dargestellt. Unsere Versuchswerte sind mit Kreisen bezeichnet, die berechnete Funktion S ist durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben. Die Abbildung enthält auch, mit \bullet bezeichnet, die Versuchswerte von FÖRSTER⁵ für äquimolare Lösungen des erwähnten Stoffpaares in Methylalkohol. Wie ersichtlich, wird die Konzentrationsabhängigkeit von S durch die berechnete Kurve befriedigend beschrieben.

§ 2. Deutung der Konzentrationslöschung

Es sei angenommen, daß die Konzentrationslöschung in einem gegebenen Falle nur in geringem Maße von chemischen Einflüssen beeinträchtigt werde, daß die Abnahme der Ausbeute der nur einen fluoreszierenden Stoff (C) enthaltenden Lösung bei zunehmender Konzentration also völlig auf Reso-

⁵ TH. FÖRSTER, Z. Naturforschg. **4 a**, 321 [1949].

nanzwechselwirkungen zurückzuführen sei. In diesem Falle ist ein elementarer Löschungsakt als ein Prozeß aufzufassen, bei dem ein angeregtes Molekül C_1 der Lösung einem in seiner Nahzone befindlichen unangeregten Molekül C_2 durch „Strahlung“ derart Energie übergibt, daß dadurch nur die Schwingungsenergie von C_2 , nicht aber dessen Elektronenenergie zunimmt. Andererseits folgt aus der konsequenten Anwendung des Modells, daß eine die Erregung von C_2 hervorrufoende Absorption des von C_1 emittierten Photons als ein Vorgang zu betrachten ist, der an dem Zustand des Gesamtsystems nichts ändert.

So kann die nur einen fluoreszierenden (und gleichzeitig absorbierenden) Stoff enthaltende Lösung als eine äquimolare Mischlösung eines Stoffes (A) und eines Stoffes (B) angesehen werden, welche folgende Eigenschaften besitzt: Das Absorptionsspektrum des Stoffes (A) ist das Produkt $\eta(\lambda) \varepsilon(\lambda)$ aus der absoluten Quantenausbeute-Funktion $\eta(\lambda)$ des Stoffes (C) für kleine Konzentrationen und dessen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ [$\eta(\lambda) \varepsilon(\lambda)$ ist das sog. aktive Absorptionsspektrum]; weiter ist das Fluoreszenzspektrum $f(\lambda)$ von (A) mit demjenigen des Stoffes (C) identisch, während der als Löschstoff wirkende Stoff (B) durch das inaktive Absorptionsspektrum $(1 - \eta(\lambda)) \varepsilon(\lambda)$ von (C) und die Ausbeute Null zu charakterisieren ist. Dementsprechend kann die relative Ausbeute η/η_0 [der Quotient aus dem zur gegebenen Molkonzentration c_M von (C) gehörigen η und dem zu kleinen Konzentrationen gehörigen η_0] gleich S angesehen werden, wenn in Gl. (4) statt $\varepsilon(\lambda)$ die Funktion $(1 - \eta(\lambda)) \varepsilon(\lambda)$ gesetzt wird. So ergibt sich für die *Konzentrationslöschung* die Formel

$$S = \eta/\eta_0 \quad (5)$$

$$= \int_0^\infty f(\lambda) \exp\left(-\frac{(1-\eta(\lambda)) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 L \cdot 10^{-3} \ln 10}{8 \pi^3 n^4} c_M^2\right) d\lambda.$$

Der untere Teil der Abb. 1 enthält, mit Kreisen bezeichnet, die von BUDÓ, DOMBI und SZÖLLÖSY⁶ für wäßrige Fluoresceinlösungen gemessenen Werte der relativen Ausbeute; die ausgezogene Kurve, die nach

dem vorhergesagten mit Hilfe der Gl. (5) berechnet wurde, stimmt mit den Versuchswerten, wie ersichtlich, gut überein.

§ 3. Vergleich mit den Ergebnissen früherer theoretischer Erwägungen

Von den Erwägungen zur Deutung der Löschung durch absorbierende Fremdstoffe ist vor allem auf diejenigen von FÖRSTER, GALANIN und JABLONSKI zu verweisen. Die Löschformeln der genannten Verfasser zeigen zwar eine von der hier in (4) gegebenen wesentlich abweichende Form, doch wird die experimentell erhaltene Konzentrationsabhängigkeit von S nach den bisherigen Versuchsdaten durch dieselben ebenfalls gut beschrieben.

Bezüglich der Prüfung bzw. Unterstützung der JABLONSKISCHEN Formel sei auf unsere Arbeit³ verwiesen. Zu der in der Form

$$S = 1 - 2 q e^{q^2} \int_0^\infty e^{-x^2} dx, \quad (6)$$

$$q = 1,55 (2 \pi n)^{-2} \left(\frac{\tau \bar{\lambda}^4}{\tau_e L} \right)^{1/2} n_B,$$

$$\bar{\lambda}^4 = \int_0^\infty \varepsilon(\lambda) f(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

angewendeten FÖRSTER-GALANINSCHEN Formel⁷ ist zu bemerken, daß dieselbe nach ROSMAN⁸ nur dann mit den Versuchsergebnissen in Einklang zu bringen ist, wenn statt b dessen 1,8-facher Wert eingesetzt wird. Zur Deutung dieser Abweichung wurde das Auftreten gewisser, durch Lösungsmittelmoleküle vermittelter Energieübergabevorgänge angenommen. Es ist aber leicht einzusehen, daß die letzterwähnten Annahmen überflüssig sind. Mit Benützung der in I gegebenen korrigierten Häufigkeitsformel der Energieübergabe und der Überlegungen in FÖRSTERS Monographie⁹ kann nämlich die Formel (6) mit dem Unterschiede abgeleitet werden, daß in der richtigen Formel statt b dessen $\sqrt{\pi}$ -facher (1,77-facher) Wert auftritt.

Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ spricht der Verfasser für die wertvollen Diskussionen auch hier seinen aufrichtigen Dank aus.

⁶ A. BUDÓ, J. DOMBI u. L. SZÖLLÖSY, Acta Phys. et Chem. Szeged **2**, 18 [1956].

⁷ Hierin ist τ bzw. τ_e die wahre bzw. „natürliche“ Abklingzeit von (A).

⁸ I. M. ROSMAN, Opt. i Spektroskopiya **10**, 354 [1961].

⁹ Th. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951, S. 218 u. 227.