

Abstandsgesetz des Energieübergangs aus Messung der sensibilisierten Fluoreszenz

D. MÖBIUS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. **24 a**, 251—253 [1969]; eingegangen am 5. November 1968)

Durch Energieübertragung von einer angeregten monomolekularen Schicht eines Sensibilisators S zu einer monomolekularen Schicht eines Akzeptors A wird die Fluoreszenz von S gelöscht und die Fluoreszenz von A sensibilisiert. Aus der Messung der Fluoreszenzlöschung von S wird der kritische Abstand d_0 des Systems bestimmt. Aus der Messung der sensibilisierten Fluoreszenz von A ergibt sich ein Abstandsgesetz, das dem der Fluoreszenzlöschung entspricht, und man findet einen Abstand d_0 , der gut mit dem aus der Fluoreszenzlöschung von S bestimmten Wert übereinstimmt.

In vorausgegangenen Arbeiten¹⁻⁷ wurde die Herstellung von Systemen monomolekularer Schichten von langkettigen Fettsäuren und oberflächenaktiven Farbstoffen beschrieben. Eine Veränderung der Struktur solcher Systeme konnte durch Untersuchung des Übergangs von Anregungsenergie von einer Schicht angeregter Sensibilisatorchromophore zu einer in definiertem Abstand fixierten Schicht von Akzeptorchromophoren ausgeschlossen werden.

Die Fluoreszenz der Sensibilisatorschicht wird durch Energieübergang zur Akzeptorschicht gelöscht. Für die Fluoreszenzintensität der Sensibilisatorschicht gilt^{6, 8, 9}:

$$I_d^{(S)}/I_\infty^{(S)} = [1 + (d_0/d)^4]^{-1}, \quad (1)$$

wobei $I_d^{(S)}$ die Fluoreszenzintensität der Sensibilisatorschicht S in Gegenwart einer Akzeptorschicht im Abstand d und $I_\infty^{(S)}$ die unter gleichen Meßbedingungen ermittelte Fluoreszenzintensität von S ohne Akzeptorschicht ist; d_0 ist der kritische Abstand, bei dem der Energieübergang zur Schicht des Akzeptors gleich wahrscheinlich ist wie die Desaktivierung von S auf andere Weise.

Für diese Untersuchung wurde als Sensibilisatorschicht eine Mischschicht von N,N'-Distearylthiacyanin (S)¹⁰ und Arachinsäure im molaren Verhältnis 1 : 20 verwendet. In Abb. 1 sind das Absorptions-

spektrum (Kurve 1) und das Fluoreszenzspektrum (Anregung bei 404 nm, Kurve 2) aufgetragen. Die

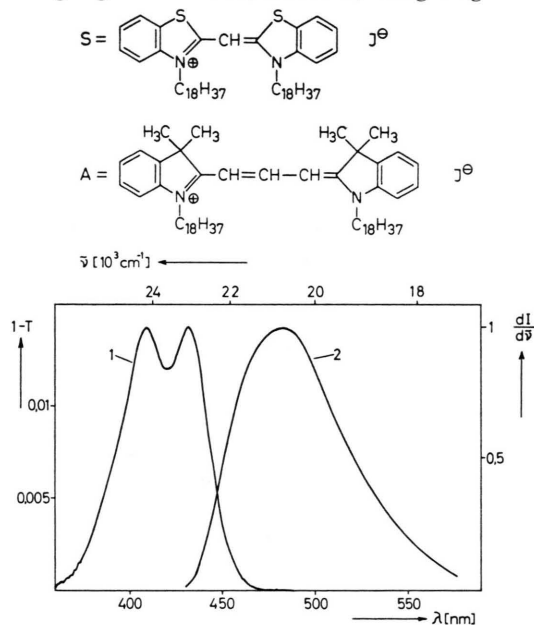


Abb. 1. Absorptionsspektrum (Kurve 1) und Fluoreszenzspektrum (Anregung bei 404 nm, Kurve 2) einer monomolekularen gemischten Schicht von Farbstoff S und Arachinsäure (Molverhältnis 1 : 20), die beidseitig auf einer hydrophobierten Glasplatte aufgebracht ist. T ist die Transmission der Platte, dI ist die im Wellenzahlintervall $\tilde{\nu}$ bis $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ emittierte Fluoreszenzleistung in willkürlichen Einheiten.

¹ H. BÜCHER, K. H. DREXHAGE, M. FLECK, H. KUHN, D. MÖBIUS, F. P. SCHÄFER, J. SONDERMANN, W. SPERLING, P. TILLMANN u. J. WIEGAND, *Molec. Cryst.* **2**, 199 [1967].

² K. H. DREXHAGE, H. KUHN, D. MÖBIUS u. P. TILLMANN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 1179 [1966].

³ K. H. DREXHAGE, M. FLECK, H. KUHN, F. P. SCHÄFER u. W. SPERLING, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 1179 [1966].

⁴ H. KUHN, *Pure Appl. Chem.* **11**, 345 [1965].

⁵ K. H. DREXHAGE, H. KUHN in: R. NIEDERMAYER, H. MAYER, ed., *Grundprobleme der Physik dünner Schichten*, Göttingen 1966.

⁶ H. BÜCHER, H. KUHN, B. MANN, D. MÖBIUS, L. V. SZENT-PALY u. P. TILLMANN, *Phot. Sci. Eng.* **11**, 233 [1967].

⁷ H. KUHN, *Naturwiss.* **54**, 429 [1967].

⁸ K. H. DREXHAGE, M. M. ZWICK u. H. KUHN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 62 [1963].

⁹ H. KUHN in: A. RICH, N. DAVIDSON, ed., *Structural Chemistry and Molecular Biology*, W.H. Freeman, San Francisco, London 1968.

¹⁰ Dieser Farbstoff wurde von J. SONDERMANN im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg hergestellt.



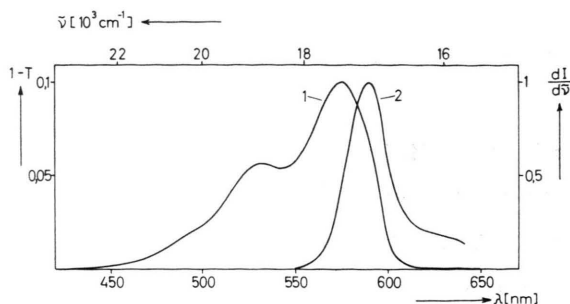


Abb. 2. Absorptionsspektrum (Kurve 1) und Fluoreszenzspektrum (Anregung bei 490 nm, Kurve 2) einer monomolekularen gemischten Schicht von Farbstoff A und Arachinsäure (Molverhältnis 1 : 1), die beidseitig auf einer hydrophobierten Glasplatte aufgebracht ist. T ist die Transmission der Platte, dI ist die im Wellenzahlintervall $\tilde{\nu}$ bis $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ emittierte Fluoreszenzleistung in willkürlichen Einheiten.

Akzeptorschicht war eine Mischschicht von N,N'-Di-stearylindocarbocyanin (A) ¹⁰ und Arachinsäure im molaren Verhältnis 1 : 1, dessen Absorptionsspektrum (Kurve 1) und Fluoreszenzspektrum (Anregung bei 490 nm, Kurve 2) in Abb. 2 dargestellt sind.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von S durch A wurde in gleicher Weise wie in vorausgegangenen Arbeiten bestimmt ¹. Die Sensibilisatorschicht wurde mit Licht

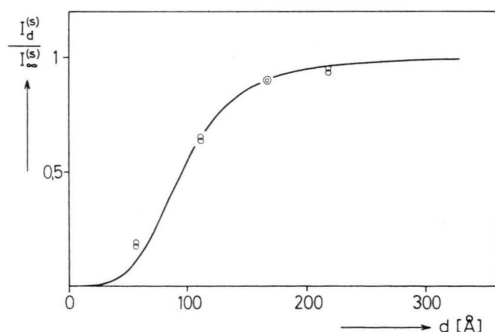


Abb. 3. Löscherung der Fluoreszenz von S durch A (angeregt bei 404 nm, gemessen bei 480 nm). $I_d^{(S)} / I_{\infty}^{(S)}$ aufgetragen gegen den Abstand d der Ebenen der Chromophore von S und A. Kreise: Experimentelle Ergebnisse. Die durchgezogene Linie folgt aus Gl. (1) mit $d_0 = 95 \text{ \AA}$.

der Wellenlänge 404 nm angeregt und die Fluoreszenz von S bei 480 nm gemessen. Das Verhältnis der Intensitäten $I_d^{(S)} / I_{\infty}^{(S)}$ ist in Abb. 3 gegen den Abstand d aufgetragen (Kreise). Die durchgezogene Linie folgt aus Gl. (1) mit $d_0 = 95 \text{ \AA}$.

Erfolgt die Sensibilisierung der Fluoreszenz des Akzeptors nach dem gleichen Mechanismus wie die Löscherung der Fluoreszenz des Sensibilisators, dann erwartet man für die Intensität der sensibilisierten Fluoreszenz

$$I_d^{(A)} / I_0^{(A)} = 1 - [1 + (d_0/d)^4]^{-1}. \quad (2)$$

Aus dem Verhältnis zweier Werte $I_1^{(A)}$ und $I_2^{(A)}$ läßt sich nach (2) der Abstand d_0 berechnen. Man erhält

$$d_0 = d_2 \sqrt[4]{\frac{1 - (d_1/d_2)^4 \cdot (I_1^{(A)} / I_2^{(A)})}{(I_1^{(A)} / I_2^{(A)}) - 1}}. \quad (3)$$

Für die Messung der sensibilisierten Fluoreszenz wurden auf Glasplatten Schichtsysteme hergestellt, die den in Abb. 4 a schematisch gezeigten Aufbau hatten. Der Abstand d wurde durch Verändern der Anzahl von Arachinsäureschichten zwischen S und A

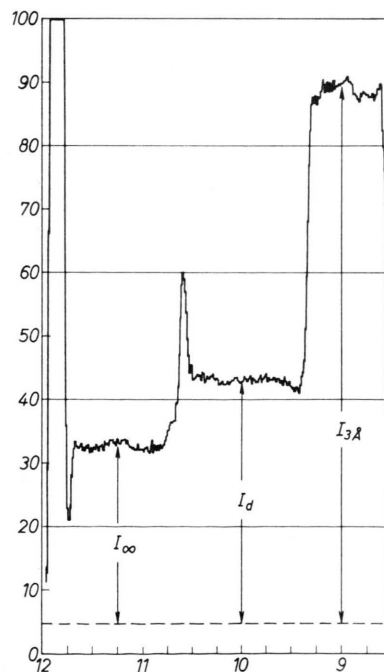
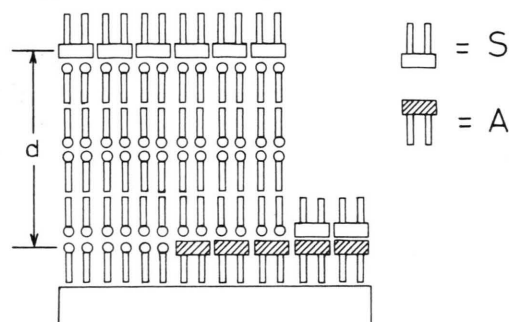


Abb. 4. a) Schematischer Aufbau der Meßproben. Der Abstand d wird durch Verändern der Anzahl von Arachinsäureschichten zwischen S und A variiert. — b) Fluoreszenzintensität einer Probe mit dem unter a) gezeigten Schichtenaufbau (angeregt bei 404 nm, gemessen bei 585 nm). Ein schmaler Strahl von Anregungslicht läuft von links nach rechts über die Probe. Aufzeichnung des Signals des Photomultipliers der Fluoreszenzmeßapparatur.

variiert. Die Fluoreszenz wurde durch einen schmalen Strahl von Licht der Wellenlänge 404 nm angeregt, der die gesamte Glasplatte von links nach rechts überlief. Das der bei 585 nm emittierten Fluoreszenzintensität proportionale Signal des Photomultipliers der Fluoreszenzmeßapparatur ist in Abb. 4 b dargestellt. Das Signal links entspricht der Fluoreszenz des Sensibilisators (I_∞), das Signal in der Mitte I_d entspricht der sensibilisierten Fluoreszenz von A und Restfluoreszenz von S, und das Signal rechts entspricht der sensibilisierten Fluoreszenz von A für den Schichtenabstand $d = 3 \text{ \AA}$.

Die Intensität I_d setzt sich aus dem gesuchten Anteil $I_d^{(A)}$ des Akzeptors und dem Anteil $I_\infty \cdot I_d^{(S)}/I_\infty^{(S)}$ zusammen. Es ist also

$$I_d^{(A)} = I_d - I_\infty \cdot I_d^{(S)}/I_\infty^{(S)}$$

und somit

$$I_d^{(A)}/I_\infty = (I_d/I_\infty) - (I_d^{(S)}/I_\infty^{(S)}).$$

Die Werte $I_d^{(S)}/I_\infty^{(S)}$ können für die verschiedenen Abstände d der Abb. 3 entnommen werden.

In Tab. 1 stehen hinter den Abständen d die auf diese Weise bestimmten Werte von $I_d^{(A)}/I_\infty$. Aus dem Verhältnis der Mittelwerte $I_{57 \text{ \AA}}^{(A)}/I_{111 \text{ \AA}}^{(A)}$ berechnet sich nach Gl. (3) der Wert $d_0 = 99,1 \text{ \AA}$, mit $I_{111 \text{ \AA}}^{(A)}/I_{166 \text{ \AA}}^{(A)}$ findet man $d_0 = 94,5 \text{ \AA}$. Der Mittelwert dieser bei-

$d \text{ (\AA)}$	$I_d^{(A)}/I_\infty$	Mittel $I_d^{(A)}/I_\infty$	$d \text{ (\AA)}$	$I_d^{(A)}/I_\infty$	Mittel $I_d^{(A)}/I_\infty$
3	2,79	2,719	57	1,66	1,583
	3,02			1,59	
	2,41			1,50	
	2,77		111	0,59	0,683
	2,86			0,72	
	3,03			0,74	
	2,73		165	0,21	0,193
	2,40			0,17	
	2,84			0,20	
	2,59				
	2,76				
	2,43				

Tab. 1.

den d_0 -Werte ist $d_0 = 96,8 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus der Fluoreszenzlöschung bestimmten Wert von $d_0 = 95 \text{ \AA}$.

Mit dem Mittelwert $I_{57 \text{ \AA}}^{(A)} = 1,583 \cdot I_\infty$ (s. Tab. 1) und $d_0 = 96,8 \text{ \AA}$ ergibt sich aus Gl. (2) der Wert $I_0^{(A)} = 1,772 \cdot I_\infty$. In Abb. 5 sind die Werte $I_d^{(A)}/I_0^{(A)}$ gegen den Abstand d aufgetragen (Punkte). Die durchgezogene Linie folgt aus Gl. (2) mit $d_0 = 96,8 \text{ \AA}$. Die experimentellen Ergebnisse erfüllen die Bezie-

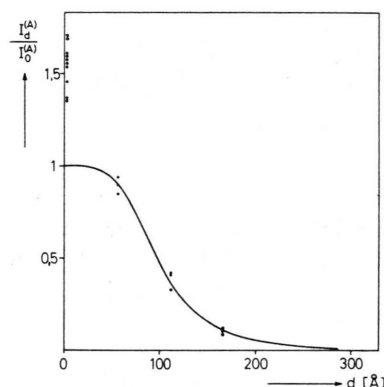


Abb. 5. Sensibilisierte Fluoreszenz von A. $I_d^{(A)}/I_0^{(A)}$ aufgetragen gegen den Abstand d . Punkte: Experimentelle Werte. Die durchgezogene Linie folgt aus Gl. (2) mit $d_0 = 96,8 \text{ \AA}$.

hung (2) befriedigend, mit Ausnahme der Werte für $d = 3 \text{ \AA}$, die sämtlich zu groß sind. Das ist auch zu erwarten, da bei diesem geringen Abstand die Voraussetzungen, unter denen Gl. (2) gilt (reine Dipolwechselwirkung zwischen S und A), nicht mehr erfüllt sein können. Man muß vielmehr aus dem gegenüber den Systemen mit größerem Abstand d veränderten Absorptionsspektrum schließen, daß S und A einen gemeinsamen Chromophor mit veränderten Eigenschaften bilden.

Für Systeme mit fluoreszierendem Sensibilisator und fluoreszierendem Akzeptor ist eine Bestimmung des Abstandsgesetzes des Energieübergangs durch Messung der Fluoreszenzlöschung des Sensibilisators einfacher als die hier beschriebene Methode. Dagegen kann sie in Systemen mit nicht fluoreszierenden Sensibilisatoren nützlich sein.

Diese Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.