

Strahlungslose Übertragung von Elektronenanregungsenergie bei zweidimensionalen lumineszierenden Systemen*

C. Bojarski und J. Kuśba

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. 30 a, 594–600 [1975] ; eingegangen am 30. Dezember 1974)

Non-radiative Electronic Excitation Energy Transfer in Two-dimensional Luminescent Systems

An expression for the photoluminescence (PhL) quantum yield of donors in two-dimensional systems as depending on the concentration ratio n_D'/n_A' of donors and acceptors has been obtained. In the particular case $n_D' \ll n_A'$ the expression reduces to the form given by other authors. The obtained formula can also be applied to the description of the concentrational quenching of PhL when dimers act as acceptors. The theory has been compared with the experimental results on fluorescence quenching of chlorophyll *a* by Cu-pheophytin *a* in monolayers of oleyl alcohol.

1. Einleitung

Der Einfluß der Konzentration auf die Eigenschaften der Photolumineszenz (PhL) in zweidimensionalen Systemen war Gegenstand einer Reihe von experimentellen und theoretischen Untersuchungen^{1–8}. Das Problem steht in engem Zusammenhang u. a. mit der Frage der Wanderung der Elektronenanregungsenergie in photosynthetisierenden Systemen^{3, 9, 10}. Wichtige Angaben über die Energiewanderung in solchen Systemen erhält man u. a., wenn man die Konzentrationslöschung der Photolumineszenz untersucht. Tweet, Bellamy und Gaines¹ haben für die PhL-Quantenausbeute des Donors in Abhängigkeit von der Konzentration des Akzeptors durch Angleichen der dreidimensionalen Försterschen Theorie¹¹ an den zweidimensionalen Fall folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \int_0^\infty \exp[-(x + p x^{1/2})] dx, \quad (1)$$

mit

$$p = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) Q_A^2 = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) (R_{0A}/\bar{R}_A)^2; \quad (2)$$

R_{0A} ist der kritische Abstand für die strahlungslose Energieübertragung vom angeregten Molekül des Donors zum unangeregten Molekül des Akzeptors ($D^* \rightarrow A$), $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$ ist eine Gamma-Funktion und η_0 die PhL-Ausbeute des Donors für $n_A' \rightarrow 0$, \bar{R}_A ist der Radius in der Beziehung $n_A' \pi \bar{R}_A^2 = 1$, worin n_A' die Zahl der Akzeptormoleküle pro Flächenein-

heit ist. Die Gl. (1) gilt nur, wenn

$$n_D' \ll n_A'. \quad (3)$$

Dabei ist n_D' die Zahl der Donormoleküle pro Flächeneinheit. Jedoch ist es für manche lumineszierende biologische Systeme wichtig, den Fall^{1, 12, 13}

$$n_D' \gg n_A' \quad (4)$$

zu betrachten und auch die Assoziation aktiver Moleküle^{1, 10, 14} zu berücksichtigen. In der Arbeit¹⁵ ist die Theorie der PhL-Konzentrationslöschung in dreidimensionalen Lösungen entwickelt worden. Diese Theorie berücksichtigt die Assoziation und ist für Fälle von Bedeutung, in denen die Konzentration des Donors die Konzentration des Akzeptors übersteigt [vgl. Gleichung (4)].

Im folgenden soll die Frage der PhL-Löschung des Donors durch den Akzeptor in zweidimensionalen Systemen betrachtet werden, wobei ähnliche Voraussetzungen angenommen und analoge Verfahren angewendet werden wie in¹⁵.

2. Theoretische Überlegungen

Das Fluoreszenzsystem enthalte zwei Arten von Molekülen D und A (Donor und Akzeptor der Anregungsenergie), die statistisch in einem zweidimensionalen unaktiven Medium mit endlicher Fläche S mit den Konzentrationen N_D , N_A verteilt sind. Das Absorptionsspektrum des Akzeptors und das Fluoreszenzspektrum des Donors sollen einander teilweise überdecken. Außerdem finde eine teilweise

* Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 3.2.07.

Sonderdruckanforderungen an Dr. C. Bojarski, Institute of Physics, Gdańsk Technical University, Gdańsk/Polen.



Überdeckung der Absorptions- und Emissionsspektren des Donors statt. Diese Spektrenüberdeckung bedingt die unmittelbare Energieübertragung vom angeregten Molekül D^* zum unangeregten Molekül D oder A. Der Desaktivierungsprozeß ist von der Verteilungskonfiguration der Moleküle D und A in der Umgebung von D^* abhängig. Diese Konfiguration wird durch die Abstände aller Moleküle D und A vom gewählten Molekül D^* bestimmt, das heißt durch Angaben der Abstände r_j und r_l .

$$x_j < r_j \leq x_j + dx_j, \quad j = 1, 2, \dots, N_D - 1, \\ y_l < r_l \leq y_l + dy_l, \quad l = 1, 2, \dots, N_A.$$

Die durch $\{x_j, dx_j\}$ sowie $\{y_l, dy_l\}$ charakterisierte Konfiguration wird mit den Indizes (r) und (s) gekennzeichnet. Sämtliche Lumineszenzzentren sind gemäß der Verteilungskonfiguration der Moleküle D und A in der Umgebung von D^* in Gruppen [mit den Indizes (r) und (s)] zu unterteilen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das beliebig gewählte Molekül D zur Zentrengruppe (r) (s) gehört, beträgt:

$$P(D \in \{D_{(r)(s)}\}) \equiv P_{(r)(s)} = \prod_{j=1}^{N_D-1} \frac{2\pi x_j dx_j}{S} \prod_{l=1}^{N_A} \frac{2\pi y_l dy_l}{S}. \quad (5)$$

Außerdem sind alle angeregten Moleküle D^* auf folgende Weise nach Anordnungsordnungen einzuteilen: das Molekül $D^{(m)}$ wird zu Molekülen der m -ten Ordnung gezählt, falls es die Anregungsenergie nach „ m “ strahlungslosen Übertragungen erhalten hat; $D^{(0)}$ ist ein durch Lichtabsorption direkt angeregtes Molekül. Mit dem Formelzeichen $D_{(r)(s)}^{(m)}$ sind angeregte Moleküle der m -ten Ordnung bezeichnet, für die sich das j -te Molekül vom Typ D im Abstand r_j und das l -te Molekül vom Typ A im Abstand r_l befinden. Die Moleküle $D_{(r)(s)}^{(m)}$ können die Anregungsenergie durch PhL-Emission (mit der Häufigkeit k_F), innere Auslöschung (k_q) oder strahlungslose Energieübertragung zu einem Molekül vom Typ D ($k_{DD(r)(s)}$) oder vom Typ A ($k_{DA(r)(s)}$) verlieren. Die

Häufigkeiten $k_{DD(r)(s)}$ und $k_{DA(r)(s)}$ sind von der Verteilungskonfiguration der Moleküle D und A abhängig und können folgendermaßen dargestellt werden:

$$k_{DD(r)(s)} = \sum_{j=1}^{N_D-1} k_{DD}(x_j), \quad k_{DA(r)(s)} = \sum_{l=1}^{N_A} k_{DA}(y_l). \quad (6)$$

Darin gilt bei Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach Förster¹⁶:

$$k_{DD}(x_j) = (k_F + k_q) (R_{0D}/x_j)^6 \quad (7)$$

R_{0D} ist der kritische Abstand für die strahlungslose Energieübertragung von D^* nach D. Die Mittelwerte für die Wahrscheinlichkeiten der PhL-Emission durch $D_{(r)(s)}^{(m)}$ Moleküle bzw. der strahlungslosen Übertragung der Anregungsenergie zu den Molekülen D betragen entsprechend:

$$P_F = \sum_{(r)(s)} \frac{k_F P_{(r)(s)}}{k_{(r)(s)}} \quad (8)$$

und

$$P_{DD} = \sum_{(r)(s)} \frac{k_{DD(r)(s)}}{k_{(r)(s)}} P_{(r)(s)} \quad (9)$$

mit

$$k_{(r)(s)} = k_F + k_q + k_{DD(r)(s)} + k_{DA(r)(s)}. \quad (10)$$

Die PhL-Quantenausbeute der Lösung kann als Summe der Ausbeuten $\eta^{(m)}$ der von Molekülen sämtlicher Ordnungen ausgestrahlten Photolumineszenz errechnet werden, das heißt

$$\eta = \sum_{m=0}^{\infty} \eta^{(m)}. \quad (11)$$

Wie schon früher bewiesen¹⁵, ergibt sich:

$$\eta^{(m)} = P_F P_{DD}^m, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Die Größen P_F und P_{DD} sind als Grenzwerte von $P_F(S)$ und $P_{DD}(S)$ für $S \rightarrow \infty$ und konstante Flächendichte N_D/S bzw. N_A/S zu finden. Somit erhält man für den Mittelwert der Wahrscheinlichkeit P_F unter Berücksichtigung von (5) bis (8) und (10):

$$P_F = \lim_{S \rightarrow \infty} P_F(S) = \lim_{S \rightarrow \infty} \sum_{(r)(s)} \frac{k_F}{k_{(r)(s)}} P_{(r)(s)} = \lim_{S \rightarrow \infty} \underbrace{\int_0^S \dots \int_0^S}_{N_D-1+N_A} \frac{k_F \frac{dX_1}{S} \dots \frac{dX_{N_D-1}}{S} \frac{dY_1}{S} \dots \frac{dY_{N_A}}{S}}{k_F + k_q + (k_F + k_q) (S_{0D}^3 \sum_{j=1}^{N_D-1} X_j^{-3} + S_{0A}^3 \sum_{l=1}^{N_A} Y_l^{-3})} \quad (13)$$

mit

$$X_j = \pi x_j^2 \quad \text{für } j = 1, 2, \dots, N_D - 1; \quad Y_l = \pi y_l^2 \quad \text{für } l = 1, 2, \dots, N_A \quad (14)$$

$$S = \pi R^2, \quad S_{0D} = \pi R_{0D}^2, \quad S_{0A} = \pi R_{0A}^2. \quad (15)$$

Die Auswertung von (13) (vgl. Anhang 1) ergibt

$$P_F = \eta_0 [1 - F(g)] \quad (16)$$

mit

$$\eta_0 = k_F / (k_F + k_q), \quad (17)$$

$$F(g) = g \int_0^\infty \exp[-(z^3 + gz)] dz, \quad (18)$$

$$g = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) (n_D' S_{0D} + n_A' S_{0A}) = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) (Q_D^2 + Q_A^2) = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \left[\left(\frac{R_{0D}}{R_D}\right)^2 + \left(\frac{R_{0A}}{R_A}\right)^2 \right]; \quad (19)$$

Q_D , Q_A , \bar{R}_D und \bar{R}_A haben die gleiche Bedeutung wie im Ausdruck (2).

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (5), (6), (7), (9) und (10) erhält man

$$P_{DD} = \lim_{S \rightarrow \infty} P_{DD}(S) = \lim_{S \rightarrow \infty} \sum_{(r)(s)} \frac{k_{DD(r)(s)}}{k_{(r)(s)}} P_{(r)(s)} \\ = \lim_{S \rightarrow \infty} \underbrace{\int_0^S \dots \int_0^S}_{N_D - 1 + N_A} \frac{k_F S_{0D}^3 \sum_{j=1}^{N_D-1} X_j^{-3} \frac{dX_1}{S} \dots \frac{dX_{N_D-1}}{S} \frac{dY_1}{S} \dots \frac{dY_{N_A}}{S}}{k_F + k_q + (k_F + k_q) (S_{0D}^3 \sum_{j=1}^{N_D-1} X_j^{-3} + S_{0A}^3 \sum_{l=1}^{N_A} Y_l^{-3})}. \quad (20)$$

Die Integration (vgl. Anhang 2) ergibt

$$P_{DD} = \frac{g_D}{g} F(g) \quad (21)$$

mit

$$g_D = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) n_D' S_{0D} = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) Q_D^2. \quad (22)$$

g und $F(g)$ sind durch Gl. (19) und (18) dargestellt. Berücksichtigt man die Konzentrationsabhängigkeiten der Größen P_F und P_{DD} in (16) und (21) sowie die Beziehungen (11) und (12), so gilt für die PhL-Quantenausbeute der Lösung:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - F(g)}{1 - \beta F(g)} \quad (23)$$

mit

$$\beta = Q_D^2 / (Q_D^2 + Q_A^2). \quad (24)$$

Für

$$Y = \frac{Q_D^2}{Q_A^2} = \frac{n_D' R_{0D}^2}{n_A' R_{0A}^2} \ll 1. \quad (25)$$

[die Ungleichheit (3) ist dann erfüllt], erfolgt $g \rightarrow p$, [vgl. Ausdruck (19) und (2)], $\beta \rightarrow 0$, und der Ausdruck (23) geht über in

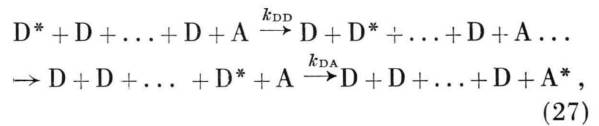
$$\eta/\eta_0 = 1 - F(p), \quad (26)$$

der identisch ist mit dem Ausdruck (1).

3. Diskussion und Schlußbetrachtungen

Der Ausdruck (23) wurde unter Berücksichtigung der mehrstufigen strahlungslosen Energieübertragung von einem angeregten Molekül des Donors D^*

zu einem Molekül des Akzeptors A abgeleitet. Dieser Übergang vollzieht sich nach dem Schema:



wo k_{DD} und k_{DA} durch Formel (6) dargestellte Häufigkeiten für den Übergang der Anregungsenergie sind.

Der Ausdruck (1) dagegen entspricht dem strahlungslosen Übergang der Anregungsenergie von D^* nach A in einem Schritt.

Abbildung 1 zeigt die nach (23) berechnete relative PhL-Quantenausbeute des Donors als Funktion des Arguments $Q_A = R_{0A}/\bar{R}_A$ für mehrere verschiedene Werte des Parameters Y . Die Berechnungen wurden mittels einer Rechenmaschine „Odra 1204“ durchgeführt.

Für die Funktion $F(g)$ wurden folgende Näherungen eingeführt:

a) $g \leq 10^{-5}$:

$$F(g) \cong g \int_0^\infty \exp\{-z^3\} dz = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) g.$$

b) $g \geq 20$:

$$F(g) \cong 1 - \int_0^\infty \exp\{-gz^{1/3}\} dz = 1 - 6/g^3.$$

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Quantenausbeute des Donors bei festgelegtem Wert der Akzeptorkon-

zentration n_A' (bei festgelegtem Wert Q_A) stark vom Wert des Parameters Y abhängig ist. Für hohe Werte von Y ($n_D' \gg n_A'$) sind die nach der neuen Theorie errechneten Werte η/η_0 bedeutend niedriger als nach (1).

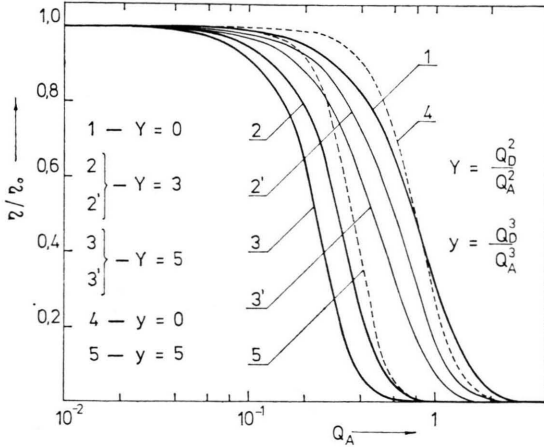


Abb. 1. Relative Quantenausbeute der Photolumineszenz in Abhängigkeit von $Q_A = R_{0A}/\bar{R}_A$. Die ausgezogenen dicken Kurven (Gl. (23)) gelten für die Photolumineszenzlösung in zweidimensionalen Systemen. Dabei ist \bar{R}_A durch die Formel $n_A' \pi \bar{R}_A^2 = 1$ definiert, wo n_A' die Molekülnzahl des Akzeptors pro Flächeneinheit ist. Die gestrichelten Kurven (Gl. (28)) sind dreidimensionale Analoga der ausgezogenen Kurven, wo R_A durch $n_A (4/3) \pi \bar{R}_A^3 = 1$ definiert ist und n_A die Zahl der Akzeptormoleküle pro Volumeneinheit bedeutet. Die ausgezogenen dünnen Kurven (Ausdruck (36)) gelten ebenfalls für die Photolumineszenzlösung in zweidimensionalen Systemen.

In Abb. 1 ist auch der nach ^{15, 17} bestimmte analoge Verlauf der Quantenausbeute für einen dreidimensionalen Fall (gestrichelte Kurven) dargestellt:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - f(\gamma)}{1 - \alpha f(\gamma)} \quad (28)$$

mit

$$f(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma)], \quad \alpha = \gamma_D/\gamma, \quad (29), (30)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{n_D}{n_{0D}} + \frac{n_A}{n_{0A}} \right) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} (Q_D^3 + Q_A^3) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\left(\frac{R_{0D}}{\bar{R}_D} \right)^3 + \left(\frac{R_{0A}}{\bar{R}_A} \right)^3 \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

Dabei ist $\operatorname{erf}(\gamma)$ das Fehlerintegral, n_{0D} und n_{0A} die kritische Konzentration ¹⁸ für die strahlungslose Übertragung der Anregungsenergie von D^* nach D bzw. von D^* nach A . Der Ausdruck (28) ergibt sich u. a. bei der Annahme, daß die strahlungslose Ener-

gieübertragung in vielen Schritten nach Schema (27) abläuft. Die gestrichelten Kurven in Abb. 1 entsprechen verschiedenen Donor/Akzeptor-Konzentrationen

$$y = \gamma_D/\gamma_A = Q_D^3/Q_A^3. \quad (32)$$

Die gestrichelte Kurve 4 (für $y \rightarrow 0$) entspricht dem Verlauf nach Förster ¹¹ (gültig für $Q_D^3 \ll Q_A^3$) und stellt ein dreidimensionales Analogon der ausgezogenen Kurve 1 dar.

Mit dem Ausdruck (23) kann auch die PhL-Konzentrationslöschung beschrieben werden, wenn für die Erscheinung nichtlumineszierende Dimere verantwortlich sind. Konzentrationsänderungen der „richtigen“ Quantenausbeute, das heißt der hinsichtlich der unaktiven Absorption korrigierten Ausbeute, lassen sich nach Formel (23) beschreiben, wenn die Dimeren als Akzeptoren zu betrachten sind. Um das zu erreichen, sind die im Ausdruck (18) gegebenen Größen n_A' , S_{0A} , R_{0A} und Q_A entsprechend durch n_D'' , $S_{0D''}$, $R_{0D''}$ und Q_D'' zu ersetzen. Ferner ist anzunehmen, daß ein Teil der Vorgänge bei der strahlungslosen Übertragung der Anregungsenergie zur Zerstreuung der übertragenen Energie führen kann. Für die PhL-Ausbeute im zweidimensionalen System ergibt sich dann:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - F(g)}{1 - \alpha_0 \beta F(g)} \quad (33)$$

mit

$$g = \Gamma(\frac{3}{2}) (n_D' S_{0D} + n_D'' S_{0D''}) = \Gamma(\frac{3}{2}) (Q_D^2 + Q_D''^2). \quad (34)$$

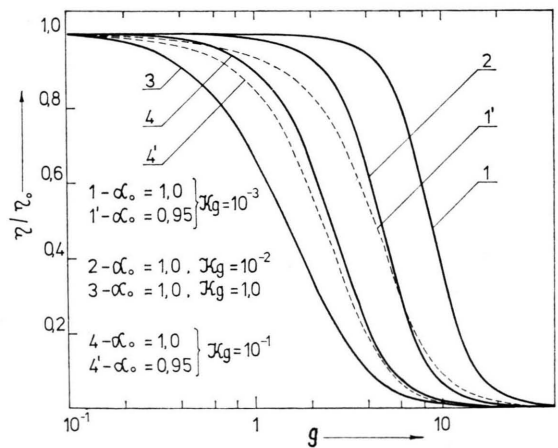


Abb. 2. Relative Quantenausbeute der Photolumineszenz als Funktion des Arguments $g = \Gamma(\frac{3}{2}) (Q_D^2 + Q_D''^2)$ für ein zweidimensionales System. Die ausgezogenen und gestrichelten Kurven sind nach (29) für $\alpha_0 = 1$ bzw. $d_0 = 0,95$ berechnet worden.

Dem Parameter α_0 kann die Bedeutung der Wahrscheinlichkeit dafür zugeschrieben werden, daß keine Zerstreuung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren vorliegt.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit (33) für einige Werte der Dimerisationskonstante¹⁹ K_g sowie des Parameters α_0 dargestellt. Man sieht, daß der Einfluß des Parameters α_0 auf den Kurvenverlauf η/η_0 bei hohem Wert der Konstanten K_g nur gering ist im Vergleich zu niedrigen Werten von K_g . Das bedeutet, daß die Monomerenlöschung im Fall hoher Werte der Konstanten K_g (und auch hoher Konzentrationen) eine geringere Rolle spielt.

Die Autoren der Arbeit¹ haben auch den Fall (4) betrachtet. Sie geben für die Quantenausbeute den Ausdruck

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \int_0^\infty \exp \{ - (x + p' x^{1/3}) \} dx \quad (36)$$

an mit

$$p' = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) Q_A^2 \left(\frac{n_D' d_0}{n_A' a_0} \right)^{2/3}. \quad (37)$$

Dabei sind d_0 und a_0 die Flächen pro Molekül für den Donor bzw. Akzeptor.

Der Ausdruck (36) unterscheidet sich von (1) nur durch den in Gl. (37) auftretenden Faktor $(n_D' d_0 / n_A' a_0)^{2/3}$. In Abb. 1 sind mit ausgezogenen dünnen Linien die Abhängigkeiten nach (36) für die gleichen²⁰ Werte von Y wie in (23) dargestellt. Es ist ersichtlich, daß der Einfluß des Faktors $(n_D' d_0 / n_A' a_0)^{2/3}$ auf den Kurvenverlauf verhältnismäßig klein ist (vgl. Kurven 2 und 2' sowie 3 und 3' für die gleichen Werte von Y). Bemerkenswert ist, daß der Ausdruck (36) im Unterschied zu (23) für $n_D' \ll n_A'$ nicht in (1) übergeht. Um die erhaltenen theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment zu vergleichen, müssen Parameter wie die kritischen Abstände R_{0D} , R_{0A} bekannt sein. In Abb. 3 sind die experimentellen Ergebnisse aus der Arbeit¹ über die PhL-Löschung von Chlorophyll *a* durch Cu-Pheophytin *a* in Monoschichten von Oleylalkohol mit (23) verglichen worden.

Den relativen Oberflächenkonzentrationen²¹ K_D und K_A wurden die absoluten molaren Konzentrationen C_D und C_A nach den Formeln $C_D = K_D / N d_0$ und $C_A = K_A / N a_0$, wo N = Avogadro'sche Zahl, zugrunde gelegt. Nach Daten aus Tafel 1 in² wurde $d_0 = a_0 = 105 \text{ \AA}^2$ gesetzt.

Hieraus ergibt sich

$$C_\alpha = 1,58 \cdot 10^{-6} K_\alpha [\text{M/m}^2], \quad \alpha = D, A. \quad (38)$$

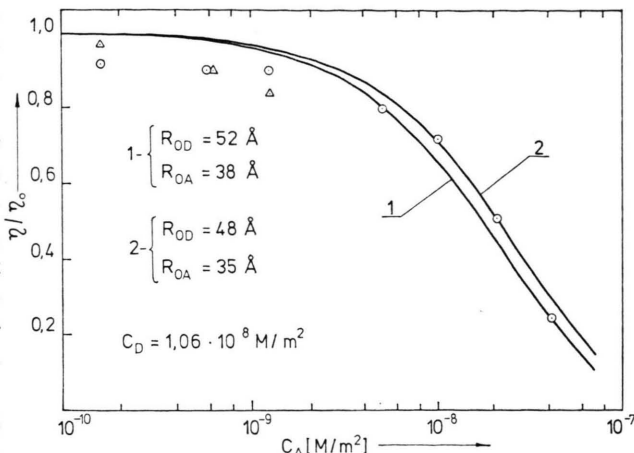


Abb. 3²². Relative Photolumineszenzquantenausbeute für Chlorophyll *a* in Monoschichten von Oleylalkohol in Abhängigkeit von der Konzentration des Cu-Pheophytins *a*. Ausgezogene Linien nach (23) berechnet. ○, △ experimentelle Punkte aus¹.

Die entsprechenden kritischen Konzentrationen C_{0D} und C_{0A} sind nach den Formeln

$$C_{0\alpha} = 1/\pi R_{0\alpha}^2 N [\text{M/m}^2], \quad \alpha = D, A$$

berechnet worden. Für $R_{0D} = 52 \text{ \AA}$ und $R_{0A} = 38 \text{ \AA}$ (aus Tab. 1 in¹) erhielt man $C_{0D}^I = 1,965 \cdot 10^{-8} \text{ M/m}^2$ und $C_{0A}^I = 3,66 \cdot 10^{-8} \text{ M/m}^2$; für die Werte $R_{0D} = 48 \text{ \AA}$ sowie $R_{0A} = 35 \text{ \AA}$ entsprechend $C_{0D}^{II} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ M/m}^2$ und $C_{0A}^{II} = 4,31 \cdot 10^{-8} \text{ M/m}^2$.

Die Kurven 1 und 2 wurden nach (23) für die aus Spektrenuntersuchungen erhaltenen Werte R_{0D} und R_{0A} (Kurve 1) sowie für etwas niedriger angenommene Werte R_{0D} und R_{0A} (Kurve 2) gezeichnet. Beide Kurven stimmen näherungsweise mit dem Experiment überein. Nur im Bereich der niedrigsten Konzentrationen liegen stärkere Abweichungen vor. Jedoch kann in diesem Konzentrationsbereich die PhL-Löschung des Donors durch die strahlungslose Energieübertragung zum Akzeptor nur ungenau ermittelt werden, weil hier die Konzentrationen fast um zwei Größenordnungen niedriger sind als die kritischen Konzentrationen C_{0A} . Berücksichtigt man die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der absoluten Ausbeute η_0 , des Brechungsindex sowie der Überdeckungsintegrale, die zur Bestimmung von R_{0D} und R_{0A} mit einer Genauigkeit von 12% (nach Autoren der Arbeit¹) führen, so ist die Übereinstimmung der Formel (23) mit dem Experiment als zufriedenstellend zu betrachten. Formel (23) beschreibt die Konzentrationsänderungen η/η_0 bei beliebigen Konzentrationen n_D' und n_A' im Unter-

schied zu den Formeln (1) und (36), die nicht für den Fall $n_D' \approx n_A'$ gelten.

Die erhaltenen theoretischen Ergebnisse [Ausdruck (33)] könnte man zur Beschreibung der durch nicht lumineszierende Dimere bedingten PhL-Konzentrationslöschung anwenden. Für diesen Zweck wäre es notwendig, auf Grund des Experiments nicht nur die kritischen Abstände R_{0D} und

$R_{0D''}$, sondern auch die Dimerisationskonstante K_g zu erkennen. Bisher aber fehlen die experimentellen Ergebnisse, die die obigen Parameter für zweidimensionale Systeme liefern könnten.

Für die Hilfe bei der deutschen Textgestaltung möchten wir Herrn Prof. A. Schmillen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Anhang 1

Der Ausdruck (13) läßt sich auf ähnliche Weise berechnen wie in Arbeit¹⁵. Mit der Formel

$$a/b = a \int_0^\infty \exp(-bt) dt \quad (\text{A } 1)$$

kann der Ausdruck (13) folgendermaßen dargestellt werden:

$$P_F = \lim_{S \rightarrow \infty} \int_0^S \dots \int_0^S \frac{k_F}{k_F + k_q} \int_0^S \exp[-(1 + S_{0D}^3 \sum_{j=1}^{N_D-1} X_j^{-3} + S_{0A}^3 \sum_{l=1}^{N_A} Y_l^{-3})t] dt \frac{dX_1}{S} \dots \frac{dX_{N_D-1}}{S} \frac{dY_1}{S} \dots \frac{dY_{N_A}}{S}$$

$$= \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{k_F}{k_F + k_q} \int_0^\infty \exp(-t) \prod_{j=1}^{N_D-1} \left[\frac{1}{S} \int_0^S \exp(-S_{0D}^3 X_j^{-3} t) dX_j \right] \prod_{l=1}^{N_A} \left[\frac{1}{S} \int_0^S \exp(-S_{0A}^3 Y_l^{-3} t) dY_l \right] dt. \quad (\text{A } 2)$$

Da alle Integrale nach X_j wie auch sämtliche Integrale nach Y_l identisch sind, erhält man:

$$P_F = \frac{k_F}{k_F + k_q} \int_0^S \exp(-t) \cdot \lim_{S \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{S} \int_0^S \exp\left(-\frac{\sigma_D}{u^3}\right) du \right]^{N_D-1} \cdot \lim_{S \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{S} \int_0^S \exp\left(-\frac{\sigma_A}{w^3}\right) dw \right]^{N_A} dt \quad (\text{A } 3)$$

mit

$$X_j = u, \quad Y_l = w, \quad S_{0D}^3 t = \sigma_D, \quad S_{0A}^3 t = \sigma_A. \quad (\text{A } 4)$$

Da

$$\lim_{S \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{S} \int_0^S \exp\left(-\frac{\sigma_D}{u^3}\right) du \right]^{N_D-1} = \lim_{S \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{\Gamma(\frac{2}{3}) \sigma_D^{1/3}}{S} \right]^{N_D-1} = \exp[-\Gamma(\frac{2}{3}) \sigma_D^{1/3} n_D'] \quad (\text{A } 5)$$

und da die analoge Formel auch für die zweite Grenze in (A 3) gilt, ergibt sich:

$$P_F = \frac{k_F}{k_F + k_q} \int_0^\infty \exp(-t) \exp[-\Gamma(\frac{2}{3}) t^{1/3} (S_{0D} n_D' + S_{0A} n_A')] dt, \quad (\text{A } 6)$$

wo n_D' und n_A' die Konzentrationen der Moleküle D und A pro Flächeneinheit darstellen. (A 5) enthält folgende Grenzübergänge

$$\lim_{S \rightarrow \infty} (N_D/S) = n_D', \quad \lim_{S \rightarrow \infty} (N_A/S) = n_A'.$$

Die Berechnung der Integrale (A 6) führt zu (16).

Anhang 2

Mit der Formel

$$\frac{a}{1+a+b} = - \int_0^\infty \left[\frac{d}{dt} \exp(-at) \right] \cdot \exp(-t) \cdot \exp(-bt) dt \quad (\text{A } 7)$$

läßt sich der Ausdruck (20) schreiben in der Form:

$$P_{DD} = - \lim_{S \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} \left[\frac{d}{dt} \prod_{j=1}^{N_D-1} \left(\frac{1}{S} \int_0^S \exp(-S_{0D}^3 X_j^{-3} t) dX_j \right) \right] \cdot \exp(-t) \prod_{l=1}^{N_A} \left(\frac{1}{S} \int_0^S \exp(-S_{0A}^3 Y_l^{-3} t) dY_l \right) dt. \quad (A 8)$$

Durch Einsetzen von (A 4) und den Grenzübergang wie in Anhang 1 [vgl. Ausdruck (A 5)] erhält man:

$$\begin{aligned} P_{DD} &= - \int_0^{\infty} \left\{ \frac{d}{dt} \exp[-\sigma_D^{1/3} \Gamma(\frac{2}{3}) n_D'] \exp(-t) \cdot \exp[-\sigma_A^{1/3} \Gamma(\frac{2}{3}) n_A'] \right\} dt \\ &= - \int_0^{\infty} \left\{ \frac{d}{dt} \exp[-t^{1/3} S_{0D} \Gamma(\frac{2}{3}) n_D'] \right\} \cdot \exp(-t) \cdot \exp[-t^{1/3} S_{0A} \Gamma(\frac{2}{3}) n_A'] dt. \quad (A 9) \end{aligned}$$

Nach Integrierung von (A 9) ergibt sich (21).

- ¹ A. G. Tweet, W. D. Bellamy, and C. L. Gaines, J. Chem. Phys. **41**, 2068 [1964].
- ² A. G. Tweet, C. L. Gaines, and W. D. Bellamy, J. Chem. Phys. **40**, 2596 [1964].
- ³ C. W. Robinson, Brookhaven Natl. Lab. Symp. **19**, 16 [1967].
- ⁴ R. S. Knox, J. Theor. Biol. **21**, 244 [1968].
- ⁵ R. M. Pearlstein, Photochem. Photobiol. **8**, 341 [1968].
- ⁶ E. W. Montroll, J. Math. Phys. **10**, 753 [1969].
- ⁷ H. Kuhn, Pure and Applied Chem. **27**, 421 [1971].
- ⁸ F. W. Craver, Molec. Phys. **22**, 403 [1971].
- ⁹ R. M. Pearlstein, Brookhaven Natl. Symp. **19**, 8 [1967].
- ¹⁰ K. Colbow, Biochim. Biophys. Acta **314**, 320 [1973].
- ¹¹ Th. Förster, Z. Naturforsch. **4a**, 321 [1949].
- ¹² Th. Förster, Radiation Research Supplement **2**, 326 [1960].
- ¹³ L. N. M. Duysens, Progr. Biophys. Mol. Biol. **14**, 1 [1964].
- ¹⁴ J. J. Katz, Adv. Food. Res. Suppl. **3**, 103 [1972].
- ¹⁵ C. Bojarski and J. Domsta, Acta Phys. Hung. **30**, 145 [1971].
- ¹⁶ Th. Förster, Ann. Phys. **2**, 55 [1948].
- ¹⁷ C. Bojarski and J. Domsta, Z. Naturforsch. **25a**, 1760 [1970].
- ¹⁸ Für γ in Gl. (31) nach ¹⁵, ¹⁷ wurde statt des Faktors $\sqrt{\pi}$ der Faktor $\sqrt{\pi \eta_0}$ gesetzt. Der Faktor $\sqrt{\eta_0}$ ist jetzt in n_{0D} und n_{0A} enthalten.
- ¹⁹ Die dimensionslose Konstante $K_g = g''/g'^2$ ist mit der Gleichgewichtskonstanten $K = C''/C'^2$ verknüpft durch die Beziehung:

$$K_g = (K S_{0D}'') / (\Gamma(\frac{2}{3}) S_{0D}^2) = (K C_{0D}'') / (\Gamma(\frac{2}{3}) C_{0D}''). \quad (35)$$
- ²⁰ Um (36) für bestimmte Werte von Y nach der Formel $Y = Q_D^2 / Q_A^2 = (R_{0D} / R_{0A})^2 (n'_D / n'_A)$ auszuwerten, wurde und R_{0A} -Werte wurden experimentell ermittelt und in Tafel I der Arbeit ¹ zusammengestellt.
- ²¹ Die Größen $K_D = n'_D d_0$ und $K_A = n'_A a_0$ entsprechen den Beziehungen K_{chl} und K_Q in ¹.
- ²² Irrtümlicherweise wurde in Abb. 3 $C_D = 1,06 \cdot 10^8 \text{ M/m}^2$ angegeben; der richtige Wert beträgt $1,06 \cdot 10^{-8} \text{ M/m}^2$.