

Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung

III. Experimente über Fluoreszenzlöschung durch absorbierende Fremdstoffe *

A. Kowski und M. Stoń

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1611–1614 [1975]; eingegangen am 5. August 1975)

Energy Transfer Among Like and Unlike Molecules in Solution
III. Study of Fluorescence Quenching by Foreign Absorbing Substances

Radiationless energy transfer between unlike molecules (heterotransfer) in fluid solutions was studied by the quenching of fluorescence by foreign absorbing substances. The quenching of electronic excitation energy of 2-aminopurine and 2-aminopyrimidine, acting as sensitizers, and by acridine or 9-methylantracene, acting as acceptors, was investigated in ethanol and compared with the theory of "multi-shell model" of a luminescent centre. In fluid solutions the critical distance for energy transfer is little depended on the diffusion. Good agreement was found with the equation taking into account only the excitation energy migration.

1. Einleitung

Der Nachweis der strahlungslosen zwischenmolekularen Energieübertragung zwischen ungleichartigen Molekülen in Lösungen kann durch die Fluores-

zenzlöschung geführt werden. Im Rahmen der Theorie¹ des Schalenmodells ergibt sich für die relative Fluoreszenzausbeute $\langle \eta_{lk} / \eta_k \rangle$ der primär angeregten Donor-Moleküle, wenn nur die Hinwanderung der Anregungsenergie berücksichtigt wird:

$$\langle \frac{\eta_{lk}^H}{\eta_k} \rangle = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \frac{\exp[\sum_{l=1}^z \{k_l \ln(A_l \nu_1) - \ln k_l!\} - \sum_{l=1}^z A_l \nu_1]}{1 + \langle \kappa^2 \rangle \sum_{l=1}^z k_l \{1 + (l-1)\delta\}^{-6}} \quad (1)$$

Hierin wird das relative Schalenvolumen durch

$$A_l = [1 + (l-1)\delta]^3 - [1 + (l-2)\delta]^3, \quad (l=2, 3, \dots)$$

gegeben. δ ist die Schalendicke relativ zum Radius R_1 der innersten Kugel $A_1=1$; $l=1$. Bei der mittleren Konzentration n ist $\nu_1 = (4/3)\pi R_1^3 n$ die mittlere Zahl der Moleküle im Volumen der zentralen Kugel mit dem Radius R_1 . k_l ist die Anzahl der Akzeptor-Moleküle in der l -ten Schale ($k_l=0, 1, 2, \dots, \infty$), z die Zahl der angenommenen Schalen.

Für $z=1$ geht Gl. (1) über in

$$\langle \frac{\eta_{lk}^H}{\eta_k} \rangle = e^{-\nu_1} \sum_{k_1=0}^{\infty} \frac{\nu_1^{k_1}}{k_1!} \frac{1}{1 + \langle \kappa^2 \rangle k_1}. \quad (2)$$

Das Radienverhältnis in den beiden Modellrechnungen ist²

$$\frac{R_{1(z=1)}}{R_{1(z=10)}} = 1,34. \quad (3)$$

Im folgenden wird ein Vergleich experimenteller Messungen der relativen Quantenausbeuten der primär angeregten Donor-Moleküle in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration mit den theoretischen Kurven nach Gln. (1) und (2) vorgenommen.

2. Messungen

Die Untersuchungen der Fluoreszenzlöschung des Donors wurden an folgenden Systemen:

* Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 09.3.1.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. habil. Alfons Kowski, Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdański, 80-952 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 57, Polen.



- I. 2-Aminopurin (2APu) und Akridin (Ak),
- II. 2-Aminopurin (2APu) und 9-Methylantracen (9MA),
- III. 2-Aminopyrimidin (2AP) und Akridin (Ak),
- IV. 2-Aminopyrimidin (2AP) und 9-Methylantracen (9MA)

in Äthanol 99,8%, durchgeführt.

Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten sowie Fluoreszenzspektren wurden mit der früher beschriebenen Methode³ gemessen. Der Einfluß der Reabsorption sowie der Sekundärfluoreszenz auf die Spektren und Quantenausbeuten wurde nach Jablonski⁴ und Budó und Ketskeméty⁵ berücksichtigt. Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe des Beckman Modell 25-Spektrophotometers gemessen. Die Erregungswellenlänge betrug bei 2APu 290 nm und bei 2AP 295 nm. Die Beobachtungswellenlänge war in allen Fällen 350 nm.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Die gemessenen relativen Donor-Ausbeuten η_D/η_D^0 für 2APu und 2AP sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration über der Skala

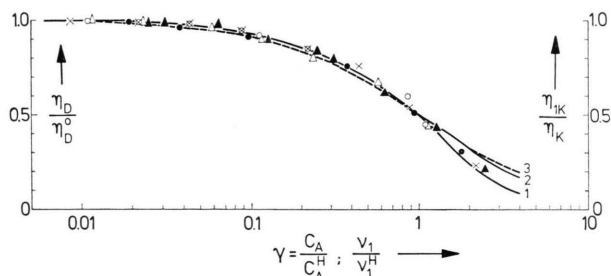


Abb. 1. Löschung der Donorfluoreszenz η_D/η_D^0 für folgende Systeme in Äthanol: \blacktriangle 2 APu+Ak, \bullet 2 APu+9 MA, \triangle 2 AP+Ak, \circ 2 AP+9 MA, \times DAA+R6G. Kurve 1 nach Gl. (1) für $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$, $z=10$ und $\delta=0,1$. Kurve 2 nach Gl. (2) für $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$ und $z=1$. Kurve 3 nach der Stern-Volmer-Formel.

C_A/C_A^H , wobei C_A^H die Halbwertskonzentration ist, dargestellt. Damit haben wir eine normierte Darstellung aller Meßpunkte. In Abb. 1 wurden auch unsere⁶ früheren η_D/η_D^0 -Werte für 3,6-Diaminoakridin (DAA) + Rhodamin 6G (R6G) in Äthanol in derselben Skala wiedergegeben. Man beobachtet, daß alle diese Punkte für die verschiedenen untersuchten Präparate im Rahmen der statistischen Streuungen zusammen fallen, und es gibt keine signifikanten Abweichungen in der so normierten Darstellung. Zum

Vergleich mit der Theorie¹ wurden durch die gesamte Punktschar die theoretischen Kurven nach (1) und (2) in der Weise dargestellt, daß die η_{1k}/η_k -Werte über v_1/v_1^H für jede der beiden Beziehungen (1) und (2) aufgetragen sind. Natürlich sind die beiden Skalen $v_1/v_1^H = c_A/c_A^H$ identisch, da nach unseren Modellvorstellungen $v_1 \sim c_A$ bei beiden Theorien gilt. In derselben Abb. 1 wurde auch die Kurve nach der Stern-Volmer-Formel

$$\left(\frac{\eta_D}{\eta_D^0} = \frac{1}{1 + c_A/c_A^H} \right)$$

dargestellt.

Diese normierte Darstellung läßt erkennen, daß

1. die beiden theoretischen Kurven (1) und (2) oberhalb der Halbwertskonzentration nicht identisch sind,
2. die Halbwertskonzentrationen v_1^H für die Zahlen $Z=10$ und $Z=1$ der angenommenen Schalen $v_{1(z=10)}^H = 0,95 \approx 1$ und $v_{1(z=1)}^H = 2,05$ betragen, und die theoretische Kurve nach (1) für $Z=10$ und $\delta=0,1$ mit guter Approximation die normierte Kurve (1) (Abb. 1) darstellt,
3. die Messungen besser der theoretischen Kurve nach (1) für $Z=10$ und $\delta=0,1$ folgen.

Aus dem Vergleich der Meßergebnisse mit der Kurve nach (1) für $Z=10$, $\delta=0,1$ und $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$ wurden die kritischen Abstände $R_{1(z=10)}$ für die Energiewanderung bestimmt und in Tab. 1 zusammengestellt.

Zwischen dem „effektiven Radius“ $R_{1(z)}$ und dem Försterschen kritischen Abstand R_0' besteht der Zusammenhang⁶

$$R_0' = R_{1(z)}/\beta \quad (4)$$

mit $\beta = 1,181$ für $z=10$, $\delta=0,1$ und $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$. Der Förstersche kritische Abstand R_0 kann unabhängig aus der Spektrenüberlappung nach Formel⁷

$$R_0^6 = \frac{9000 (\ln 10) \eta_D^0 \langle \chi^2 \rangle}{128 \pi^5 n^4 N} J \tilde{\nu} \quad (5)$$

mit

$$J \tilde{\nu} = \int_0^\infty \frac{f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (6)$$

berechnet werden. Dabei ist $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl, η_D^0 die Quantenausbeute der Donorfluoreszenz (ohne Energieübertragung), $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, $f_D(\tilde{\nu})$ die spektrale Verteilung der Fluoreszenzquanten, N die Avogadro-Zahl, n der

Brechungsindex des Lösungsmittels und z ein Orientierungsfaktor.

Die Quantenausbeuten der untersuchten Donoren sind: $\eta_D^0 = 0,548$ für 2APu⁸ und $\eta_D^0 = 0,017$ für 2AP⁹. Die Überlappungsintegrale für die vier untersuchten Systeme wurden aus der Spektrenüberlappung (Abb. 2–5) berechnet. Die erhaltenen J_r -

Werte sowie die kritischen Abstände R_0 [nach Gl. (5)] sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Man beobachtet, daß in allen Fällen $R_0' > R_0$ ist (siehe Tabelle 1). Die kleine Differenz (bis 4 Å) ist wahrscheinlich durch den Diffusionseffekt in wenig viskosen Lösungen verursacht. Die Gl. (1) wurde u. a. bei folgenden Voraussetzungen abgeleitet:

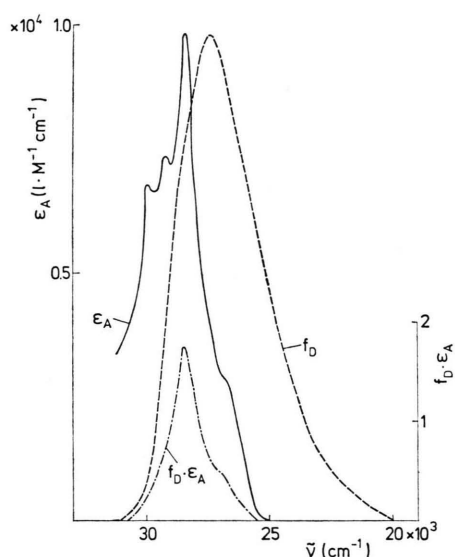


Abb. 2.

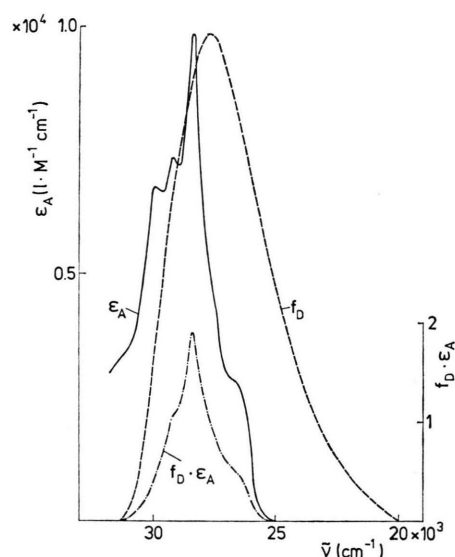


Abb. 4.

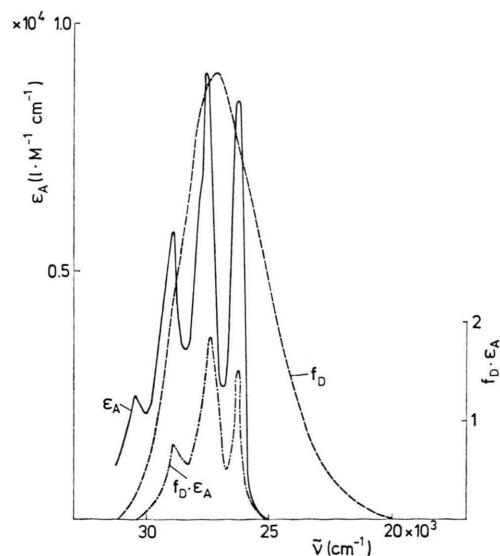


Abb. 3.

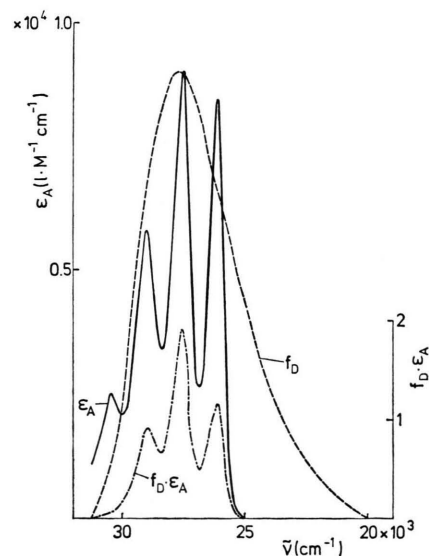


Abb. 5.

Abb. 2–5. Absorptionsspektren $\epsilon_A(\tilde{\nu})$, normierte Fluoreszenzspektren $f_D(\tilde{\nu})$ und deren Produkte $f_D(\tilde{\nu})\epsilon_A(\tilde{\nu})$ für folgende Systeme in Äthanol: 2APu+Ak (Abb. 2), 2APu+9 MA (Abb. 3), 2AP+Ak (Abb. 4), 2AP+9 MA (Abb. 5).

Tab. 1. Kritische Abstände.

System	$R_1(z=10)$ [Å]	R_0' [Å]	$I\bar{r}$ $\left[10^{13} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right]$	R_0 [Å]
	Gl. (1)	Gl. (4)	Gl. (6)	Gl. (5)
2 APu+Ak in Äthanol	40,0	34,0	0,0806	30,0
2 APu+9 MA in Äthanol	39,0	33,0	0,072	29,5
2 AP+Ak in Äthanol	23,0	19,5	0,0715	17,0
2 AP+9 MA in Äthanol	22,5	19,0	0,0678	16,5

a) der Energieübergang von Donor- zu Akzeptormolekülen erfolgt nur in einer Richtung, b) die Brownsche Translationsbewegung aller Moleküle ist

so langsam, daß jeder einzelne Übergangsprozeß bei konstantem Abstand stattfindet.

Abgesehen von der geringen Abweichung zwischen den kritischen Abständen R_0' und R_0 kann man feststellen, daß der Anregungsübergang zwischen ungleichartigen Molekülen in Lösung durch die Gl. (1), in welcher die Rückwanderung der Anregungsenergie vernachlässigt wurde, gut beschrieben wird.

Herrn Professor A. Schmitten sind wir für anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet. Die Arbeit^{1, 2} wurde von A. K. im Physikalisch-chemischen Kolloquium des Institutes für physikalische Chemie der Universität Mainz am 23. September 1975 vorgetragen. Für die Einladung und für wertvolle Diskussionen sage ich Herrn Prof. W. Liptay herzlichen Dank.

¹ A. Kawski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29 a**, 452 [1974].

² A. Kawski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **30 a**, 15 [1975].

³ A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 [1971].

⁴ A. Jabłoński, Comt. Rendu. Soc. Polon. Physique **7**, 1 [1926].

⁵ A. Budó u. I. Ketskeméty, J. Chem. Phys. **25**, 595 [1956]; Acta Phys. Hung. **7**, 207 [1957].

⁶ A. Kawski, E. Kuteń u. J. Kamiński, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **6**, 1907 [1973].

⁷ Th. Förster, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].

⁸ J. Smagowicz u. K. L. Wierzchowski, J. Luminescence **8**, 210 [1974].

⁹ K. Berens, Dissertation, PAN Warszawa [1971].