

# Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung

## III. Experimente über Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe \*

A. Kawski 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-methylanthracene, 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 strahlunglosen zwischenmolekularen Energieübertragung zwischen ungleichartigen Molekülen in Lösungen kann durch die Fluores-

zenzlösung geführt werden. Im Rahmen der Theorie<sup>1</sup> des Schalenmodells ergibt sich für die relative Fluoreszenzausbeute ( $\eta_{1k}/\eta_k$ ) der primär angeregten Donor-Moleküle, wenn nur die Hinwanderung der Anregungsenergie berücksichtigt wird:

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

Hierin wird das relative Schalenvolumen durch

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

gegeben.  $\delta$  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

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

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

Das Radienverhältnis in den beiden Modellrechnungen ist<sup>2</sup>

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

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 Fluoreszenzlösung des Donors wurden an folgenden Systemen:

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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

in Äthanol 99,8%, durchgeführt.

Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten sowie Fluoresenzspektren wurden mit der früher beschriebenen Methode<sup>3</sup> gemessen. Der Einfluß der Reabsorption sowie der Sekundärfluoreszenz auf die Spektren und Quantenausbeuten wurde nach Jabłonki<sup>4</sup> und Budó und Ketskeméty<sup>5</sup> berücksichtigt. Die Absorptionspektren 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  $\eta_D/\eta_{D^0}$  für 2APu und 2AP sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration über der Skala

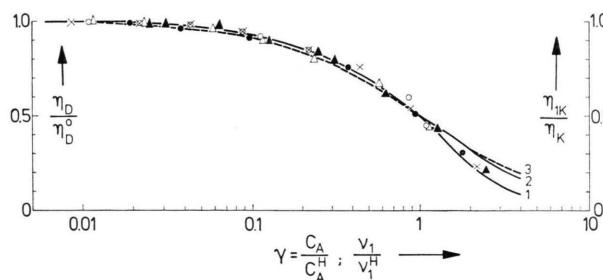


Abb. 1. Lösung der Donorfluoreszenz  $\eta_D/\eta_{D^0}$  für folgende Systeme in Äthanol: ▲ 2APu+Ak, ● 2APu+9MA, △ 2AP+Ak, ○ 2AP+9MA, × DAA+R6G. Kurve 1 nach Gl. (1) für  $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$ ,  $z=10$  und  $\delta=0,1$ . Kurve 2 nach Gl. (2) für  $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$  und  $z=1$ . Kurve 3 nach der Stern-Volmer-Formel.

$C_A/C_A^0$ , wobei  $C_A^0$  die Halbwertskonzentration ist, dargestellt. Damit haben wir eine normierte Darstellung aller Meßpunkte. In Abb. 1 wurden auch unsere<sup>6</sup> früheren  $\eta_D/\eta_{D^0}$ -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 Theorie<sup>1</sup> wurden durch die gesamte Punktschar die theoretischen Kurven nach (1) und (2) in der Weise dargestellt, daß die  $\eta_{1k}/\eta_k$ -Werte über  $\nu_1/\nu_1^H$  für jede der beiden Beziehungen (1) und (2) aufgetragen sind. Natürlich sind die beiden Skalen  $\nu_1/\nu_1^H = c_A/c_A^H$  identisch, da nach unseren Modellvorstellungen  $\nu_1 \sim c_A$  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  $\nu_1^H$  für die Zahlen  $Z=10$  und  $Z=1$  der angenommenen Schalen  $\nu_{1(z=10)}^H = 0,95 \approx 1$  und  $\nu_{1(z=1)}^H = 2,05$  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 Zusammenhang<sup>6</sup>

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

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 Formel<sup>7</sup>

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

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,  $\eta_{D^0}$  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  $\approx$  ein Orientierungsfaktor.

Die Quantenausbeuten der untersuchten Donoren sind:  $\eta_D^0 = 0,548$  für 2APu<sup>8</sup> und  $\eta_D^0 = 0,017$  für 2AP<sup>9</sup>. Die Überlappungsintegrale für die vier untersuchten Systeme wurden aus der Spektrenüberlappung (Abb. 2–5) berechnet. Die erhaltenen  $J_{\tilde{\nu}}$ -

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:

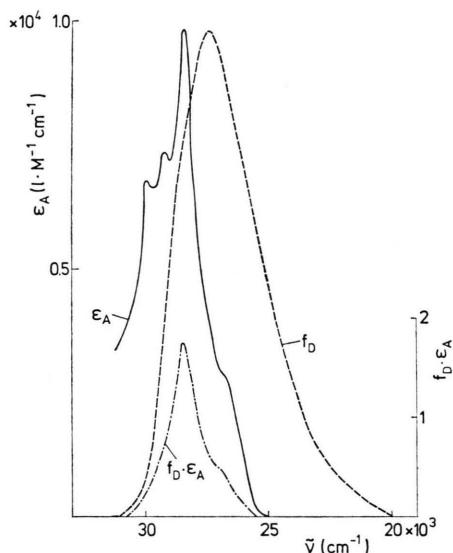


Abb. 2.

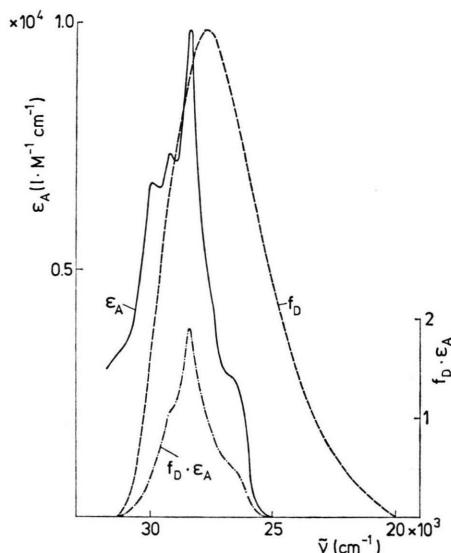


Abb. 4.

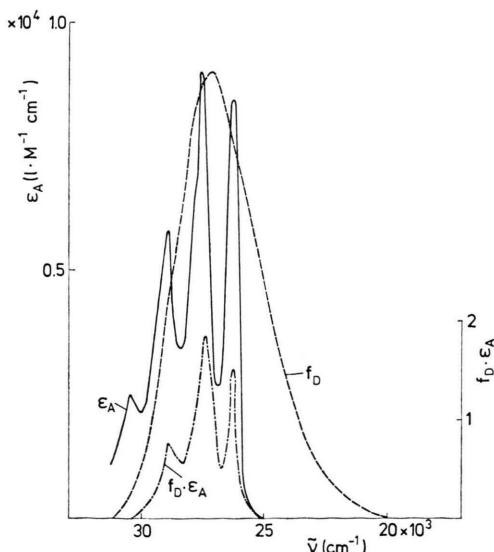


Abb. 3.

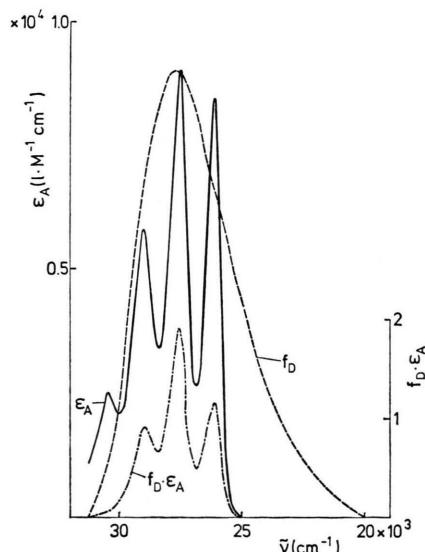


Abb. 5.

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: 2 APu+Ak (Abb. 2), 2 APu+9 MA (Abb. 3), 2 AP+Ak (Abb. 4), 2 AP+9 MA (Abb. 5).

Tab. 1. Kritische Abstände.

| System                   | $R_1(z=10)$<br>[Å]<br>Gl. (1) | $R_0'$<br>[Å]<br>Gl. (4) | $I_7$<br>$\left[10^{13} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right]$<br>Gl. (6) | $R_0$<br>[Å]<br>Gl. (5) |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|-------------------------|
| 2 APu+Ak<br>in Äthanol   | 40,0                          | 34,0                     | 0,0806  | 30,0                    |
| 2 APu+9 MA<br>in Äthanol | 39,0                          | 33,0                     | 0,072   | 29,5                    |
| 2 AP+Ak<br>in Äthanol    | 23,0                          | 19,5                     | 0,0715  | 17,0                    |
| 2 AP+9 MA<br>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. Schmillen sind wir für angenehme Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet. Die Arbeit<sup>1, 2</sup> 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.

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

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

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

<sup>4</sup> A. Jabłoński, Compt. Rendu. Soc. Polon. Physique **7**, 1 [1926].

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

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

<sup>7</sup> Th. Förster, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].

<sup>8</sup> J. Smagowicz u. K. L. Wierchowski, J. Luminescence **8**, 210 [1974].

<sup>9</sup> K. Berens, Dissertation, PAN Warszawa [1971].