

Elektronenanregungsenergieübergang zwischen ungleichartigen Molekülen in Lösung

J. Kamiński * und A. Kowski

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

(Z. Naturforsch. **32a**, 140–143 [1977]; eingegangen am 25. November 1976)

Electronic Excitation Energy Transition among unlike Molecules in Solution

In studying the radiationless energy transfer between unlike molecules (heterotransfer) in fluid and rigid solutions the fluctuations of the concentration of the acceptor molecules, as well as the dependence of the probability of resonance excitation energy transfer on the mutual orientation of the transition moments of the interacting donor and acceptor molecules have been taken into account. With these and the assumptions of the shell model of a luminescent centre (A. Kowski and J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29a**, 452 [1974]) one obtains the Förster expression for the quantum yield of the donor fluorescence quenched by foreign absorbing substances.

Die Löschung der Donorfluoreszenz von Lösungen durch Energieübergang zu Akzeptoren ist schon oft experimentell und theoretisch untersucht worden^{1–24}. Nach Förster^{1,9} erfolgt der Energieübergang nur vom Donor- zum Akzeptormolekül, und die Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung ($\mu_{D \rightarrow A}^*$) nimmt bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der sechsten Potenz des reziproken Molekülradius ab. Die Brownsche Translationsbewegung aller Moleküle wird als so langsam angenommen, daß die Übergangsprozesse bei unverändertem Molekülabstand erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit, in der Entfernungszone R , dR um einen angeregten Donor einen Akzeptor zu finden, ergibt sich aus der mittleren Dichteverteilung. Die scheinbar verschiedenen Methoden zur Begründung der Försterschen Gleichung [s. Gl. (25)] waren Grund einer Polemik^{5, 24–26}.

Zwecks besserer physikalischer Beschreibung des Energieübertragungsprozesses in einer Lösung ist es empfehlenswert, die Konzentrationsschwankungen der Akzeptor-Moleküle in der Umgebung des angeregten Donor-Moleküls zu berücksichtigen.

In unserem Schalenmodell^{20, 22, 27} wurde die durch die verallgemeinerte Smoluchowski-Verteilung gegebene statistische Verteilung der Moleküle angenommen. Die folgende Abhandlung zeigt, daß das Schalenmodell im Grenzfall $AR \rightarrow 0$, $Z \rightarrow \infty$ (AR = Schalendicke, Z = Zahl der Schalen) auf die bekannt-

te Förstersche Löschformel¹ für die Ausbeute der Donorfluoreszenz führt. Wir betrachten zunächst noch einmal das Kugelmodell, dann das Schalenmodell a (direkt gemittelter Orientierungsfaktor, dynamisches Mittel) und schließlich das Schalenmodell b (statistische Mittelung des Orientierungsfaktors für den Fall fester Lösungen).

I. Allgemeine Betrachtungen

Sowohl beim Kugelmodell als auch beim Schalenmodell werden die angeregten Moleküle (Donatoren) je nach der Zahl benachbarter Akzeptoren in Gruppen eingeteilt. Jedes Mitglied einer Gruppe befindet sich beim Kugelmodell im Zentrum einer Kugel vom Radius R , in der sich k -Akzeptoren befinden, und beim Schalenmodell im Zentrum einer bestimmten Verteilung $\{k\}$ von k -Molekülen über die Schalen. Die Wahrscheinlichkeit der Zugehörigkeit eines Donators zu Gruppe k bzw. $\{k\}$ bezeichnen wir mit P_k bzw. $P_{\{k\}}$. Es gilt

$$\sum_k P_k = 1 \quad \text{bzw.} \quad \sum_{\{k\}} P_{\{k\}} = 1. \quad (1)$$

Die gesamte Quantenausbeute der Lösung ist beim Kugelmodell

$$\eta = \langle \eta_k \rangle_k = \sum_k \eta_k P_k. \quad (2)$$

Das Abklingen eines Donators der Gruppe k wird durch die Funktion

$$Q_k(t) = e^{-\gamma_k t} \quad (3)$$

mit $\gamma_k = \gamma_n + \omega_n + \omega_k$ beschrieben. γ_n , ω_n und ω_k sind die Geschwindigkeitskonstanten für spontane Donoremision, für innermolekulare Donorlöschung und für Energieübertragung an Akzeptoren.

* Zur Zeit im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmillen, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.



Aus

$$\eta_k = \int_0^\infty \gamma_n \varrho_k(t) dt \quad (4)$$

folgt mit

$$W_k(t) = e^{-\omega_k t}, \quad (5)$$

$$I_k = \int_0^\infty (\gamma_n + \omega_n) e^{-(\gamma_n + \omega_n)t} \cdot W_k(t) dt \quad (6)$$

und

$$\eta_{ki} = \frac{\gamma_n}{\gamma_n + \omega_n} \quad (7)$$

$$\eta_k = \eta_{ki} I_k.$$

Die Beziehungen gelten unverändert auch im Schalenmodell, nur ist der Index k überall durch $\{k\}$ zu ersetzen.

II. Das Kugelmodell

Wenn man die Rückwanderung der Anregungsenergie vernachlässigt und die Übertragungswahrscheinlichkeit zu jedem der k -Akzeptoren in der Kugel als gleich groß ansetzt, d. h. $\omega_k = k \cdot \mu$ setzt, so hat man gemäß (5)

$$W_k(t) = e^{-k\mu t} \quad (8)$$

und

$$dW_k(t)/dt = -k\mu W_k(t). \quad (9)$$

Die relative Häufigkeit von gleichgroßen Kugeln mit k -Akzeptoren wird durch die Poisson-Verteilung gegeben:

$$P_{vk} = (\nu^k/k!) e^{-\nu} \quad (10)$$

ν ist dabei die mittlere Zahl von Akzeptoren pro Kugel.

Die mittlere Anregungsdichte $\varrho(t) = \langle \varrho_k(t) \rangle_k$ ergibt sich gemäß (3) und (5) zu

$$\varrho(t) = \langle W_k(t) \rangle_k e^{-(\gamma_n + \omega_n)t} \quad (11)$$

mit

$$\langle W_k(t) \rangle_k = \sum_{k=0}^\infty W_k(t) P_{kv}.$$

Einsetzen von (8) und (10) ergibt

$$\langle W_k(t) \rangle_k = \exp[-\nu(1 - e^{-\mu t})]. \quad (12)$$

Der Vergleich von (12) mit (8) zeigt, daß die Gesamtemission aller Donatoren durch die Emission eines Ersatz-Donators beschrieben werden kann, der nicht mehr einfach exponentiell abklingt.

Die mittlere Abnahme der Anregungsdichte durch Energieübertragung beträgt nach (12)

$$d\langle W_k(t) \rangle_k/dt = -\nu\mu e^{-\mu t} \langle W_k(t) \rangle_k. \quad (13)$$

Ein Vergleich mit (9) zeigt, daß sich das Verhalten des Ersatz-Donators ergibt, wenn man in (9) k durch ν und μ durch $\mu \exp(-\mu t)$ ersetzt.

III. Das Schalenmodell a

Im Schalenmodell tritt an die Stelle der Gleichung (9) die Beziehung

$$dW_{\{k\}}(t)/dt = -\left(\sum_{l=1}^Z k_l \mu_l\right) W_{\{k\}}(t) \quad (14)$$

mit der Anfangsbedingung $W_{\{k\}}(0) = 1$. Diese gilt für jede Verteilung der k -Akzeptoren auf die Z -Schalen um einen angeregten Donator.

Aus (14) folgt

$$W_{\{k\}}(t) = \prod_{l=1}^Z [e^{-(\mu_l t)}]^{k_l}. \quad (15)$$

Die relative Häufigkeit der unendlich vielen verschiedenen Besetzungskonfigurationen $\{k\}$ in den Z -Schalen ist durch die verallgemeinerte Smoluchowski-Verteilung²⁸

$$P_{\{k\}} \nu = \prod_{l=1}^Z \frac{\nu_l^{k_l}}{k_l!} e^{-\nu_l} \quad (16)$$

gegeben. ν_l ist hier die mittlere Akzeptorzahl in der Schale R_l , ΔR .

Der Gleichung (12) entsprechend bilden wir wieder den Mittelwert von $W_{\{k\}}(t)$, gemittelt über alle Konfigurationen $\{k\}$:

$$\langle W_{\{k\}}(t) \rangle_{\{k\}} = \exp\left(-\sum_{l=1}^Z \nu_l (1 - e^{-\mu_l t})\right). \quad (17)$$

Die Funktion (17) genügt der Differentialgleichung

$$d\langle W_{\{k\}}(t) \rangle_{\{k\}}/dt = -\left(\sum_{l=1}^Z \nu_l \mu_l e^{-\mu_l t}\right) \langle W_{\{k\}}(t) \rangle_{\{k\}}. \quad (18)$$

Auch hier können die verschiedenen Donatoren-Gruppen durch einen Ersatzdonator ersetzt werden, indem man statt der Übertragungskonstanten $k_l \mu_l$ zur l -ten Schale die zeitveränderliche Größe

$$\nu_l \mu_l e^{-\mu_l t} \quad (19)$$

eingführt.

Nun kann man den Grenzübergang $\Delta R \rightarrow 0$, $Z \rightarrow \infty$ unter der Nebenbedingung $R_g \approx Z \cdot \Delta R = \text{constant}$ vornehmen. Die mittlere Zahl ν_l von Akzeptoren in der Schale l ist

$$\nu_l = 4\pi R_l^2 n \Delta R. \quad (20)$$

mit $\langle \kappa^2 \rangle = \frac{2}{3}$ als mittlerem Orientierungsfaktor der Partner gegeneinander ist

$$\mu_l(R_l) = \gamma_0 \langle \kappa^2 \rangle \left(\frac{R_0}{R_l}\right)^6 \quad (21)$$

(20) und (21) in (17) eingesetzt ergibt

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \langle W_{\{k\}}(t) \rangle_{\{k\}} = \exp \left[- \int_0^{R_g} \int_0^t \mu(R) \cdot e^{-\mu(R)t} 4 \pi n R^2 dR dt \right] \quad (22)$$

Die Integration des sehr rasch verschwindenden Integranden kann bis $R_g \rightarrow \infty$ ausgedehnt werden.

Damit erhält man

$$\langle W_{\{k\}}(t) \rangle_{\{k\}, R} = e^{-\nu_0 \sqrt{\pi} \sqrt{\gamma_0 t} \sqrt{\langle \kappa^2 \rangle}} \quad (23)$$

mit

$$\nu_0 = \frac{4 \pi}{3} R_0^3 \cdot n.$$

Die Integration gemäß (7) (2) liefert die Quantenausbeute

$$\eta = \frac{\gamma_n}{\gamma_n + \omega_n} \int_0^\infty (\gamma_n + \omega_n) \cdot e^{-(\gamma_n + \omega_n)t} e^{-\nu_0 \sqrt{\pi} \sqrt{\langle \kappa^2 \rangle} \gamma_0 t} dt \quad (24)$$

mit $\gamma_0 = \gamma_n + \omega_n$ und $\gamma_n/\gamma_0 = \eta_0$ ergibt sich die bekannte Förstersche Gleichung^{1, 3, 5}

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \sqrt{\pi} \times e^{-x^2} [1 - \Phi(x)], \quad (25)$$

wo

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (26)$$

und

$$x = \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{\langle \kappa^2 \rangle}}{2} \nu_0.$$

η_0 ist die maximale Quantenausbeute der Donorfluoreszenz bei fehlender Löschung durch Energieübertragung.

IV. Das Schalenmodell b

Im Falle fester isotroper Lösungen ändert sich die gegenseitige Orientierung der Molekülübergangsmomente nicht mit der Zeit. Die Mittelung des Orientierungsfaktors κ^2 in Gl. (21) vor der Energieübertragung ist dann unkorrekt. In diesem Falle hängt die Übertragungskonstante μ nicht nur vom Abstand R sondern auch von der gegenseitigen Orientierung der Dipolachsen ab. Bezeichnet Θ den Winkel des Verbindungsvektors Donator-Akzeptor gegen die Dipolachse des Donators, ψ den Neigungswinkel der Akzeptordipolachse gegen die Feldrichtung am Akzeptorort, so ist der Orientierungsfaktor κ^2 gegeben durch

$$\kappa^2 = (3 \cos^2 \Theta + 1) \cos^2 \psi \quad (27)$$

und Gl. (14) lautet dann

$$dW_{\{k\} \kappa^2}(t)/dt = - \sum_{l=1}^Z \sum_{m=1}^{k_l} \mu_{lm}(\kappa^2) W_{\{k\} \kappa^2}(t). \quad (28)$$

Hierin ist

$$\mu_{lm}(\kappa^2) = \mu_l(R_l) \cdot \kappa_{lm}^2(\Theta, \Psi) \quad (29)$$

m durchläuft die Nummern aller Akzeptoren in der Schale, von denen jeder einen eigenen Orientierungsfaktor κ^2 hat.

Aus (28) folgt

$$W_{\{k\} \kappa^2} = \prod_{l=1}^Z \prod_{m=1}^{k_l} \exp[-\mu_l(R_l) \kappa_{lm}^2] t \quad (30)$$

für eine bestimmte Molekülkonfiguration $\{k\}$ in den Schalen.

Nun ist für Zentren gleicher Konfiguration $\{k\}$ über alle Orientierungsrichtungen zu mitteln. Wegen der Unabhängigkeit der Orientierungsrichtung von der Schalennummer l und der Molekülnummer m in der Schale ist der Mittelwert

$$\langle \exp[-\mu_l(R_l) \kappa_{lm}^2 \cdot t] \rangle_{\Theta \Psi} = L_l \quad (31)$$

von m unabhängig, und man erhält

$$\langle W_{\{k\}} \rangle_{\kappa^2} = \prod_{l=1}^Z (L_l)^{k_l}. \quad (32)$$

Die Mittelung über alle Konfigurationen $\{k\}$ ergibt schließlich nach Gl. (16) und (17)

$$\langle W \rangle_{\kappa^2 \{k\}} = \exp \left[- \sum_{l=1}^Z \nu_l (1 - L_l) \right] \quad (33)$$

und beim Grenzübergang zu beliebig dünnen Schalen $R \rightarrow R_g$, $\Delta R \rightarrow 0$ wie in Gl. (22)

$$\langle W \rangle = \exp \left[\int_0^{R_g} 4 \pi R^2 n dR (1 - L_R) \right] \quad (34)$$

mit

$$L_R = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp[-\mu(R) (3 \cos^2 \Theta + 1) \cos^2 \psi] t \cdot dP(\psi, \Theta), \quad dP(\psi, \Theta) = \cos \psi \cos \Theta d\psi d\Theta$$

oder

$$L_R = 1 + \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^t \mu(R) (3 \cos^2 \Theta + 1) \cos^2 \psi \cdot \exp[-\mu(R) (3 \cos^2 \Theta + 1) \cos^2 \psi] dP(\psi, \Theta) \cdot dt$$

Mit den Abkürzungen $\cos \psi = y$, $\cos \Theta = x$, $\mu(R) = \gamma_0 (R_0/R)^6$ ergibt das

$$\langle W \rangle = \exp \left\{ - \int_0^{R_g} 4 \pi R^2 n dR \int_{110}^{000} \int_0^t \gamma_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \cdot (3x^2 + 1) y^2 \exp \cdot \left[- \gamma_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 (3x^2 + 1) y^2 t \right] dx dy dR dt \right\}. \quad (35)$$

Ersetzt man

$$\gamma_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 (3x^2 + 1)y^2 \text{ durch } \frac{\alpha}{R^6}$$

so erkennt man, daß die Integration nach R und t unmittelbar durchgeführt werden kann mit dem Ergebnis

$$\langle W \rangle = \exp \left(- \frac{4\pi n}{3} R_0^3 \sqrt{\pi} \sqrt{\gamma_0} t \langle \sqrt{\varkappa^2} \rangle \right) \quad (36)$$

$$= \exp \left(- \frac{c}{c_0} \sqrt{\pi} \gamma_0 t \langle \sqrt{\varkappa^2} \rangle \right)$$

dabei ist

$$\langle \sqrt{\varkappa^2} \rangle = \int_0^1 \int_0^1 \sqrt{(3x^2 + 1)y^2} dx dy = 0,69.$$

Alle Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts (die Gl. (23) u. ff.) behalten ihre Gültigkeit, wenn

man $\sqrt{\langle \varkappa^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}}$ durch $\langle \sqrt{\varkappa^2} \rangle = 0,69$ ersetzt. Für die Quantenausbeute als Funktion der Konzentration bedeutet dies eine Verschiebung der Halbwertskonzentration um den Faktor

$$\frac{\langle \sqrt{\varkappa^2} \rangle}{\sqrt{\varkappa^2}} = \frac{0,69}{\sqrt{\frac{2}{3}}} = 0,845$$

gegenüber dem Wert für das Schalenmodell a.

Die vorliegende Darstellung zeigt, daß die von Förster angegebene Formel für die Konzentrationslöschung durch Akzeptoreinfang ausschließlich auf der Statistik in der Verteilung von Donor und Akzeptormolekülen beruht.

Herrn Prof. A. Schmillen danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

¹ Th. Förster, Z. Naturforsch. **4 a**, 321 [1949].

² A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **13**, 175 [1954].

³ M. D. Galanin, Z. Expt. Theor. Fiz. USSR **28**, 485 [1955].

⁴ A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. math. astr. et phys. **5**, 513 [1957].

⁵ W. W. Antonov-Romanowski u. M. D. Galanin, Opt. Spekt. **3**, 389 [1957].

⁶ A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. math. astr. et phys. **6**, 663 [1958].

⁷ J. M. Rozman, Opt. Spekt. **4**, 536 [1958].

⁸ A. Ore, J. Chem. Phys. **33**, 31 [1960].

⁹ Th. Förster, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].

¹⁰ C. Bojarski, Acta Phys. Polon. **19**, 631 [1960]; **30**, 169 [1966]; Proc. Internat. Conference on Luminescence 1966, p. 446.

¹¹ M. Z. Maksimov u. I. M. Rozman, Opt. Spectrosc. **12**, 606 [1962].

¹² I. Ketskemeti, Z. Naturforsch. **17 a**, 666 [1962]; **20 a**, 82 [1965].

¹³ M. Inokuti u. F. Hirayama, J. Chem. Phys. **43**, 6 [1965].

¹⁴ Th. Förster, Comprehensive Biochemistry, eds. M. Florkin, E. H. Stolz, Vol. 22, Bioenergetics, Elsevier, Amsterdam 1967.

¹⁵ A. Kowski u. E. Kuteń, Acta Phys. Polon. **33**, 331 [1968].

¹⁶ J. Z. Steinberg u. E. Katichalski, J. Chem. Phys. **48**, 2404 [1968].

¹⁷ J. Z. Steinberg, J. Chem. Phys. **48**, 2411 [1968].

¹⁸ C. Bojarski u. J. Domsta, Z. Naturforsch. **25 a**, 1760 [1970].

¹⁹ C. Bojarski u. J. Domsta, Acta Phys. Hung. **30**, 145 [1971].

²⁰ A. Kowski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 [1971].

²¹ A. Kowski, E. Kuteń u. J. Kamiński, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **6**, 1907 [1973].

²² A. Kowski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29 a**, 452 [1974].

²³ A. Kowski u. M. Stoń, Z. Naturforsch. **30 a**, 1611 [1975].

²⁴ U. Gösele, M. Hauser u. U. K. A. Klein, Zs. Physik. Chemie N. F. **99**, 81 [1976].

²⁵ B. J. Swieschnikov, Dokl. Akad. Nauk, USSR **115**, 274 [1957] u. **111**, 78 [1956].

²⁶ M. Leibowitz, J. Phys. Chem. **69**, 1061 [1965].

²⁷ A. Kowski u. J. Kamiński, Acta Phys. Polon. **A 31**, 591 [1970]; **A 41**, 775 [1972].

²⁸ M. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, 1904, p. 626; Bull. int. Acad. Polon. Sci. **1907**, p. 1057.