

Die Zeitabhängigkeit der Emissionsanisotropie, gemessen
an 9-Methylantracen in Azetylzellulosefolie

J. Kamiński, A. Kowski und A. Schmillen

Physikalisches Institut der Universität Gdańsk. I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 32 a, 1335–1338 [1977]; eingegangen am 1. September 1977)

The Time Dependent Emission Anisotropy of 9-methylantracene

The time dependence of the emission anisotropy $r(t)$ after linearly polarised impulse excitation gives information about the intermolecular energy transfer. According to the usual theory of the energy transfer between donors and acceptors — neglecting remigration — $\ln r/r_0$ should depend linearly on $1/t\tau$. The measurements on 9-methylantracene in foiles of acetylcellulose are in agreement with this prediction if one takes a second thermally conditioned depolarisation component into consideration. From the slope of the experimental plot a critical transfer distance of 24.2 Å is obtained.

Die Emissionsanisotropie der Fluoreszenz homogener isotroper Lösungen bei Anregung mit polarisiertem Licht,

$$r(t) = \frac{J_{\parallel}(t) - J_{\perp}(t)}{J_{\parallel}(t) + 2J_{\perp}(t)},$$

hervorgerufen durch die Anisotropie des innermolekularen Übergangsmomentes in Absorption und Emission, wird durch die thermische Relaxation des Emissionszentrums mit seiner Umgebung und die thermische Drehbewegung der Moleküle reduziert¹. Eine zusätzliche Reduktion erfolgt durch die Resonanzübertragung zwischen den gleichen Fluoreszenzmolekülen. Bei stationären Messungen der polarisierten Fluoreszenz erhält man den zeitlichen Mittelwert $\langle r(t, c, T) \rangle_t$, der durch die Resonanzübertragung konzentrationsabhängig ist und zum Phänomen der Konzentrationsdepolarisation führt. Messungen der Zeitabhängigkeit der Emissionsanisotropie wurden erst neuerdings vorgenommen^{2, 3}.

Im folgenden berichten wir über eigene Messungen der Zeitabhängigkeit der Emissionsanisotropie an festen Zelluloseazetatfolien mit 9-Methylantracen in verschiedenen Konzentrationen. Ein Vergleich mit theoretischen Überlegungen und Rechnungen erfolgt an anderer Stelle.

Die Meßmethode

Mit einer Einzelphotonzählapparatur wurde die Abklingdauer der 9-Methylantracenfluoreszenz in Zelluloseazetat gemessen. Abbildung 1 zeigt die wesentlichen Teile der Versuchsanordnung. Die Anregung erfolgte mit einer kleinen H₂-Blitzlampe (Halbwertsbreite ~2 nsec) durch ein Interferenzfilter F₁

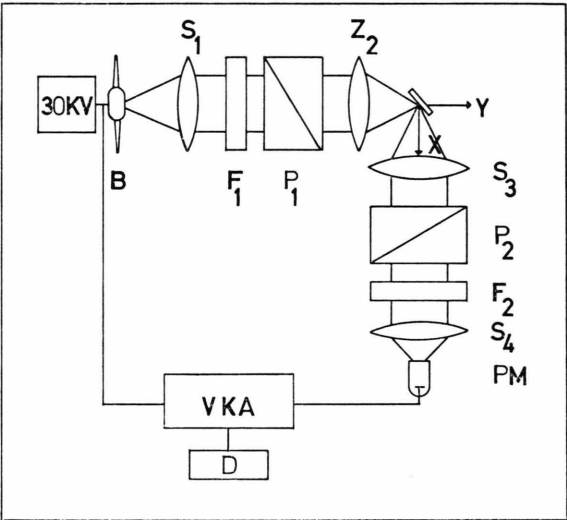


Abb. 1. Schema zur Versuchsanordnung. B Blitzlampe, F₁, F₂ Filter, P₁, P₂ Glan Polarisatoren, S₁, S₂, S₄ sphärische Linsen, Z₂ Zylinderlinse, PM Photomultiplier, VKA Vielkanalanalysator einschließlich der weiteren Elektronik, D Datenausgabe. Die Polarisationsrichtungen sind relativ zum x, y, z-System mit der Parallelachse in z-Richtung angegeben.

($\lambda = 349 \text{ nm}$) und einen Polarisator P₁, die Beobachtung der Fluoreszenz unter einem Winkel von 90° durch einen zweiten Polarisator P₂ und ein Kantenfilter F₂ als Gegenfilter. Elektronisch wird das jeweils nach dem Blitzstartimpuls registrierte erste Photon in einen durch einen Zeit-Impulshöhenkonverter bestimmten Kanal eines Vielkanalanalysators eingefüllt. Der am Ende der Meßdauer vorhandene gesamte Kanalinhalt repräsentiert den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität, der ausgedruckt und rechnerisch weiterverarbeitet wird. Mit dieser Anordnung wurde für verschiedene Anregungspolarisa-



tionen (A_{\parallel} , A_{\perp} zur vertikalen z -Richtung) die Fluoreszenzintensität $J_{\parallel}(t)$ und $J_{\perp}(t)$ gemessen. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt Abbildung 2.

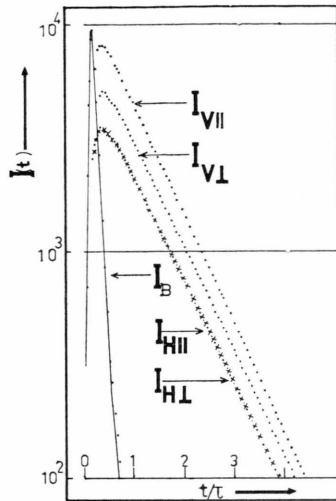


Abb. 2. Typische Meßkurve der Fluoreszenz $J(t)$ für verschiedene Polarisationsrichtungen. $I_{V\parallel}$, $I_{V\perp}$ Anregungspolarisation vertikal (z -Richtung), Fluoreszenzpolarisierung parallel und senkrecht. $I_{H\parallel}$, $I_{H\perp}$ Anregungspolarisation horizontal (x -Richtung) Fluoreszenzpolarisierung parallel und senkrecht. I_B Blitzintensität.

Auswertung der Meßergebnisse

Die Anregungsdichte bei linear in z -Richtung polarisierter Anregung mit dem Anregungszeitverlauf $A_{\parallel}(t) = A_{\parallel}(0) e^{-\gamma_A t} \left(\frac{1}{\gamma_A} \sim 2 \text{ nsec} \right)$ ist abhängig von der Winkellage ω bzw. ω' des Absorptions- und Emissionsoszillators relativ zur Polarisationsrichtung (z), und es gilt für die Besetzungsdichte der Molekülgesamtheit unter dem Winkel ω , $\omega + d\omega$ im angeregten Zustand

$$dn(t, \omega) = \frac{2 \pi (\cos^2 \omega) n(0) (e^{-\gamma_F t} - e^{-\gamma_A t}) \sin \omega d\omega}{\gamma_A - \gamma_F} \quad (1)$$

Die Fluoreszenzintensität dieser Molekülgesamtheit klingt nach Erreichen des Maximums exponentiell ab gemäß der Beziehung

$$dJ(t, \omega) = C (\cos^2 \omega) n(0) \exp \{ -\gamma_F t \} \sin \omega d\omega ; \\ C = \text{Konstante.} \quad (2)$$

Zerlegen wir in bekannter Weise diese Intensität $dJ(t, \omega)$ in drei Komponenten:

$$dJ(\omega, t) = dJ_x + dJ_y + dJ_z \\ = dJ(\omega, t) (\sin^2 \omega' \sin^2 \alpha + \sin^2 \omega' \cos^2 \alpha + \cos^2 \omega') , \quad (3)$$

so erhalten wir nach Integration über alle Raumrichtungen

$$J(t) = C n_0 e^{-\gamma_F t} \langle \cos^2 \omega \rangle (\langle 2 \sin^2 \omega' \rangle + \langle \cos^2 \omega' \rangle) \\ = J(t) [f(t)_{\parallel} + 2 f(t)_{\perp}] = J_{\parallel}(t) + 2 J_{\perp}(t) . \quad (4)$$

$J(t)$ kann gemessen werden über die bekannte Relation für die Intensität, beobachtet unter dem Polarisationswinkel α gegen die z -Richtung

$$J_{\alpha} = J_{\parallel} \cos^2 \alpha + J_{\perp} \sin^2 \alpha , \quad (5)$$

die für $\sin^2 \alpha = 2 \cos^2 \alpha$, d. h. für $\alpha \approx 54,7^\circ$ auf

$$J_{\alpha} = (J_{\parallel} + 2 J_{\perp}) \cdot \cos^2 (54,7^\circ) = J(t)/3$$

führt. Mit (4) kann die Emissionsanisotropie ausgedrückt werden durch $J_{\parallel}(t)$ und $J_{\perp}(t)$

$$r(t) = \frac{3 J_{\parallel}(t)}{2 J(t)} - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} f_{\parallel}(t) - \frac{1}{2} \quad (6)$$

$J_{\parallel}(t)$ und $J(t)$ ergeben sich aus den Kanalinhalt $N_{\parallel}(t_i)$, $N(t_i)$ im Vielkanalanalysator.

Um störende Schwankungen der Blitzlampe bei den Langzeitmessungen weitgehend auszuschalten, wird die relative Besetzungsdichte der Kanäle

$$\frac{N_{\parallel}(t_i)}{\sum_i N_{\parallel}(t_i)} , \quad \frac{N(t_i)}{\sum_i N(t_i)}$$

für jeweils eine Meßreihe gebildet.

Dann gilt

$$f_{\parallel}(t) = \frac{J_{\parallel}(t)}{J(t)} = \frac{N_{\parallel}(t_i)/\sum N(t_i)}{N(t_i)/\sum N(t_i)} \\ = \frac{N_{\parallel}(t_i)}{\sum N_{\parallel}(t_i)} \cdot \frac{\sum N(t_i)}{N(t_i)/\sum N(t_i)} . \quad (7)$$

Der Quotient $\sum N_{\parallel}(t_i)/\sum N(t_i)$ kann in einer zusätzlichen kurzdauernden Messung relativ genau ermittelt werden.

Die auf diesem Wege experimentell ermittelte Emissionsanisotropie $r(t, c, T)$ hängt von mehreren statistisch unabhängigen Faktoren ab und läßt sich als Produkt ansetzen

$$r(t, c, T) = r_0 \cdot W_1(t, c) \cdot W_r(t, T) . \quad (8)$$

In diesem Ansatz ist r_0 die Grundanisotropie der fluoreszierenden Moleküle unter Einschluß sehr schneller depolarisierender Relaxationsprozesse (mit $\tau_T \ll \tau_F$). $W_r(t, T)$ berücksichtigt eventuell vorhandene Depolarisation durch relativ langsame, temperaturabhängige Rotation und $W_1(t, c)$ ist der Bei-

trag der Resonanzübertragung zur Depolarisation. Dabei gilt $W_1(0, c) = 1$ und $W_r(0, T) = 1$ und $\lim_{c \rightarrow 0} W_1(t, c) = 1$, $\lim_{T \rightarrow 0} W_r(t, T) = 1$, $\lim_{c \rightarrow 0} r(t, c, T) = r_0$.

Die experimentellen Ergebnisse

Die Messungen wurden an 7 verschiedenen Folien im Konzentrationsbereich $3,2 \cdot 10^{-4} < c < 5,3 \cdot 10^{-2}$ M/l durchgeführt. Die Dicke der Folien war nicht einheitlich und schwankte zwischen $0,1 < d < 0,2$ mm. Ihre Konzentration wurde spektrophotometrisch aus der Absorption bestimmt.

Die isotope Abklingdauer der 9-Methylantracenfluoreszenz in diesen Folien erwies sich als fast unabhängig von der Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen. Mit sinkender Temperatur nimmt τ leicht zu. Die erhaltenen Werte betragen bei Zimmertemperatur

$$\tau = 13,6 \pm 0,8 \text{ ns} \quad \text{und} \quad \tau = 16,4 \pm 0,8 \text{ ns} \quad \text{bei } 77 \text{ K.}$$

Der Abfall ist über mehr als zwei Dekaden exponentiell. Das Emissionsspektrum wurde im Temperaturbereich $273 > T > 77 \text{ K}$ geprüft. Es wurden keine Anzeichen für eine Dimerenemission gefunden.

Geht man von der Annahme aus, daß die Depolarisation ausschließlich auf zwischenmolekularer Energieübertragung beruht ($W_1(t, T) = 1$) und behandelt man die Depolarisation mit den theoretischen Ansätzen für die Übertragung zwischen Donor-Akzeptor-Paaren (Vernachlässigung der Rückübertragung), dann erwartet man für $W_1(t, c)$ einen Ausdruck

$$W_1(t, c) = \exp \{ -\nu_0 \sqrt{\pi \gamma_0 t} \langle \sqrt{K^2} \rangle \}$$

(siehe ⁴). Nach einer Transformation auf den in der Literatur üblichen Förster-Radius nimmt er die Gestalt an

$$W_1(t, c) = \exp \{ -\nu_{0F} \sqrt{\pi \gamma_0 t} \langle \sqrt{K^2} \rangle / \sqrt{\langle K^2 \rangle} \}.$$

Dieser Ausdruck beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Anregungsenergie bei den primärangeregten Molekülen. Die mittlere Emission der Energieakzeptoren wird als isotrop behandelt.

Unter diesen Annahmen sollte $\ln r(t)/r_0$ eine lineare Funktion von $\sqrt{\gamma_0 t}$ sein. Deshalb wurde die in Abb. 3 benutzte Darstellung gewählt.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit entsprechen die Meßwerte dem linearen Verlauf nach obigem Ansatz. Dabei sind aber die noch im Bereich des Fluoreszenzanstiegs liegenden ersten Meßpunkte außer acht zu lassen. Sie zeigen aus meßtechnischen Grün-

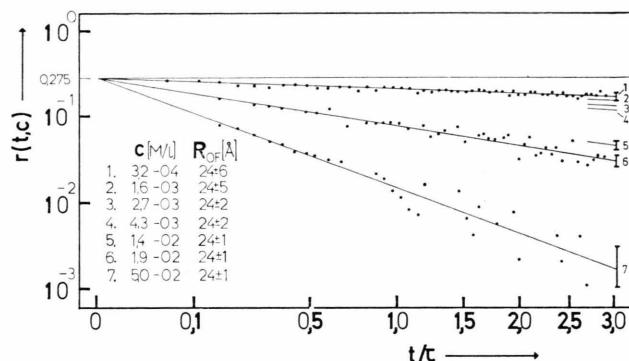


Abb. 3. Emissionsanisotropie $r(t, c)$ als Funktion von \sqrt{t}/τ für verschiedene Konzentrationen.

den außergewöhnliche Abweichungen. Ferner schneiden sich alle Geraden im gleichen Ursprung $r_0 = 0,275$.

Aus der Neigung der Emissionsanisotropiekurve

$$\ln [r(t)/r_0] = -\nu_{0F} \sqrt{\pi \gamma_0 t} \langle \sqrt{K^2} \rangle / \sqrt{\langle K^2 \rangle}$$

ergibt sich mit $\langle \sqrt{K^2} \rangle = 0,69$ und $\sqrt{\langle K^2 \rangle} = \sqrt{2/3}$ (siehe ⁴) und mit der Beziehung

$$\nu_{0F} = \frac{4\pi}{3} R_{0F}^3 \cdot n$$

der Förster-Radius (n ist die Molekülnzahl pro 1 cm^3).

Die so aufgetragenen Kurven ergeben jedoch einen wachsenden Förster-Radius mit steigender Konzentration entgegen den theoretischen Vorstellungen. Außerdem geht die Neigung mit abnehmender Konzentration nicht gegen Null. Das veranlaßte uns zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Depolarisation. Das Ergebnis dieser Messung für eine Folie mit der Konzentration $c = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ zeigt die Abbildung 4. Sie läßt erkennen, daß die Annahme $W_r(t, T) = 1$ nicht zutrifft, sondern

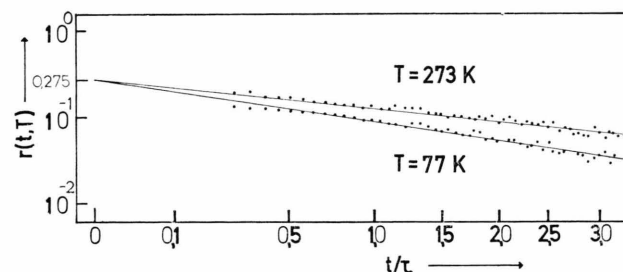


Abb. 4. Zur Temperaturabhängigkeit der Depolarisation ($c = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$). (Die Temperatur-Bezeichnung soll man umgekehrt verstehen.)

eine temperaturinduzierte Depolarisation vorliegt, wahrscheinlich hervorgerufen durch eine relativ langsame Drehbewegung der Fluoreszenzmoleküle. Die Neigung der Kurve für die kleinste Konzentration in der Abb. 3 ist damit mit der Funktion $W_r(t, T)$ zu identifizieren. Dividieren wir alle Meßwerte für $r(t)$ durch $r_0 \cdot W_r(t, T)$, so erhalten wir $W_1(c, t)$.

Mit

$$W_1(t, c) = \exp \{ \nu_{0F} \sqrt{\pi} \sqrt{\gamma_0} t \langle \sqrt{K^2} \rangle / \sqrt{\langle K^2 \rangle} \}$$

ergeben sich dann für alle gemessenen Konzentrationen innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Förster-Radien mit dem Wert

$$R_{0F} = 24,2 \text{ Å}.$$

Die Genauigkeit in der Angabe des Förster-Radius ist konzentrationsabhängig und sinkt, wie der Abb. 3 zu entnehmen ist, mit abnehmender Konzentration ab. Die \sqrt{t} -Abhängigkeit von $\ln(r/r_0)$ konnte noch bis zu Zeiten $t/\tau = 6$ verfolgt werden.

Zum Vergleich sei auf Messungen des Förster-Radius für 9-Methylantracen aus der Absorption und Emission im Überdeckungsgebiet hingewiesen⁵.

Aus dem Überdeckungsintegral

$$J(\lambda) = \epsilon(\lambda_m) \frac{\int_0^\infty F(\lambda) F(\lambda_m) \cdot \epsilon(\lambda) / \epsilon(\lambda_m) \cdot \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F(\lambda) |F(\lambda_m)| d\lambda}$$

in dem $F(\lambda)$ das Emissionsspektrum mit dem Maximum bei (λ_m) , entsprechend $\epsilon(\lambda)$ das Absorptions-

spektrum bedeutet, errechnet sich der Radius R_{0F} über die bekannte Relation

$$R_{0F}^6 = \frac{9(\ln 10) K^2 \eta_0}{128 \pi^5 n^4 N'} \cdot J(\lambda)$$

mit den Werten $J(\lambda) = 9,42 \cdot 10^{32} \text{ Å/mM}$,

$$K^2 = 2/3, \quad \epsilon(\lambda_m) = 5,71 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mM}^{-1}, \quad \eta_0 = 1$$

$$\text{und } n = 1,1479$$

erhält man $R_{0F} = 22 \pm 0,5 \text{ Å}$.

Aus den jetzigen Abklingdauermessungen bei 77 und 293 K, die zu Werten $\tau = 16,4$ bzw. 13,6 ns führen, ergibt sich für die Quantenausbeute ein Wert von $\eta_0 = 13,6/16,4 = 0,83$. Damit verringert sich der spektroskopische Förster-Radius auf $21,3 \pm 0,5 \text{ Å}$. Die Diskrepanz zwischen den beiden Werten für den Förster-Radius beruht wahrscheinlich auf der relativ kurzwelligen Anregung ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) bei unserer jetzigen Messung. Diese führt zu einer Energieübertragung in einen heißen unrelaxierten Anregungszustand⁶. Damit ist eine Vergrößerung des Förster-Radius verbunden.

Die Arbeit wurde im Rahmen eines vom DAAD finanzierten einjährigen Gastaufenthaltes von J. K. im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt. J. K. möchte allen Mitarbeitern in der Gießener Abteilung für die freundlichen Ratschläge und allseitige Hilfsbereitschaft bei der experimentellen Durchführung seinen verbindlichsten Dank aussprechen.

¹ A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **16**, 471 [1957].

² L. V. Volodko, M. I. Demchuk, I. N. Kozlov, A. M. Sarzhevskii, and A. F. Chernyavski, Opt. Spectrosc. **37** (4), 691 [1974].

³ H. P. Tschanz u. Th. Binkert, J. Physics E: Sci. Instrum. **9**, 1131 [1976].

⁴ J. Kamiński u. A. Kowski, Z. Naturforsch. **32a**, 140 [1977].

⁵ J. Kamiński, Dissertation Gdańsk 1974.

⁶ I. Yu. Tekhver u. V. V. Khizhnyakov, Sov. Phys.-JETP **42** (2), 305 [1975]; Zh. Eksp. Teor. Fiz. **69**, 599 [1975].