

Elektronenanregungsenergieübergang zwischen gleichartigen Molekülen in Lösung

J. Kamiński und A. Kowski

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

(Z. Naturforsch. **32 a**, 1339–1343 [1977]; eingegangen am 15. Juli 1977)

Electronic Excitation Energy Transfer among like Molecules in Solution

A theory of the excitation energy transfer among like (homotransfer) molecules in solution, based on a shell model of the luminescent centre and on the assumptions given in our previous paper* is elaborated. Expressions for the time-dependent concentration depolarisation of the photoluminescence (for emission anisotropy) in the sphere- and the shell-model are obtained. The expression for the concentration-dependent depolarisation is compared with the experimental results for five luminescent compounds in rigid cellulose acetate films. Good agreement was found with the equation which takes into account the excitation energy remigration.

I. Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde die Energiewanderung zwischen ungleichartigen Molekülen in Lösung mit Hilfe eines Kugel- und Schalenmodells betrachtet. Die zwischenmolekulare Energiewanderung zwischen gleichartigen Molekülen in Lösung führt zur Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz. In diesem Fall muß sowohl die Hin- wie Rückwanderung der Anregungsenergie berücksichtigt werden. Auch hier gelten die allgemeinen Betrachtungen, die in der früheren Arbeit¹ dargestellt wurden.

Die angeregten Moleküle (Donatoren) werden je nach der Zahl benachbarter Akzeptoren in Gruppen eingeteilt. Die Wahrscheinlichkeit der Zugehörigkeit eines Donators zur Gruppe k bzw. $\{k\}$ wird durch den Poisson-Faktor P_k bzw. $P_{\{k\}}$ angegeben².

Berücksichtigt man nur die Hinwanderung (H) der Anregungsenergie, so ergibt sich für die mittlere Anregungsdichte¹

$$\varrho(t) = \langle \varrho_k(t) \rangle_k = \langle W_k(t) \rangle_k e^{-\gamma_0 t}. \quad (1)$$

γ_0 ist die Geschwindigkeitskonstante für spontane Donoremission und innermolekulare Donorlöschung. Für das Kugelmodell (a) gilt

$$\langle W_k^H(t) \rangle_k = \exp \{ -\nu (1 - e^{-\mu t}) \}, \quad (2)$$

und für das Schalenmodell (b)

$$\langle W_k^H(t) \rangle_{\{k\}} = \exp \left[-\sum_{l=1}^z \nu_l (1 - e^{-\mu_l t}) \right]. \quad (3)$$

ν bzw. ν_l ist die mittlere Zahl von Akzeptoren in der Kugel bzw. Schale R_l , ΔR , μ und μ_l die Übertra-

gungskonstanten zu jedem der k -Akzeptoren im Kugel- bzw. Schalenmodell. Desweiteren gelten die folgenden einander entsprechenden Beziehungen, wenn

$$\mu = \gamma_0 \langle \kappa^2 \rangle (R_0/R)^6 = \gamma_0 (R_{0F}/R)^6$$

die Übertragungswahrscheinlichkeit vom Donor zu einem Akzeptor in der Entfernung R bedeutet:

Die Übertragungswahrscheinlichkeit μ_1 vom Donor

a) zu $(k-1)$ Akzeptoren in einer Kugel:

$$\mu_1 = (k-1)\mu, \quad (4)$$

b) zu k_l Akzeptoren in der l -ten Schale:

$$\mu_1 = k_l \mu_l.$$

Mittelt man unter Berücksichtigung der Poisson-Verteilung bei einer mittleren Besetzungszahl ν bzw. ν_l , so ergibt sich

$$a) \langle \mu_1 \rangle = \nu \mu e^{-\mu t}; \quad b) \langle \mu_1 \rangle = \sum_1^z \nu_l \mu_l e^{-\mu_l t}. \quad (5)$$

II. Das Kugelmodell

Nach diesen bekannten Vorüberlegungen können wir die Anregungsdichte am Primärmolekül $W^{\text{HR}}(t)$ in einer Kugel mit $k-1$ weiteren Molekülen bei Hin- und Rückübertragung (HR) mit der Differentialgleichung

$$\frac{dW^{\text{HR}}(t)}{dt} = -(\mu_1 - \mu_2) \left(W^{\text{HR}}(t) - \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \right) \quad (6)$$

beschreiben. Mit $\mu_2 = \mu$ und (4) geht das über in

$$\frac{dW^{\text{HR}}(t)}{dt} = -k\mu \left(W^{\text{HR}}(t) - \frac{1}{k} \right) \quad (7)$$

mit der Lösung

$$W^{\text{HR}}(t) = \frac{1}{k} + \frac{k-1}{k} e^{-\mu k t}. \quad (8)$$

* (J. Kamiński und A. Kowski, Z. Naturforsch. **32 a**, 140 [1977].)

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



(8) wurde bereits von Jabłoński³ auf anderem Wege gefunden.

Mittelt man diese Lösung mit der Poisson-Verteilung

$$P_{\nu k} = \frac{\nu^k - 1}{(k-1)!} e^{-\nu}$$

bei einer mittleren Teilchenzahl ν in den Kugeln, so erhält man

$$\langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_k = \sum_1^\infty W_k^{\text{HR}}(t) P_{\nu k} = \frac{1}{\nu} + \left(e^{-\mu t} - \frac{1}{\nu} \right) \cdot \exp \{ -\nu(1 - e^{-\mu t}) \}. \quad (9)$$

Die Funktion $\langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_k$ genügt der Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d \langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_k}{dt} = & - \left[\langle \mu_1 \rangle - \frac{\langle \mu_1 \rangle}{\nu} [1 - \langle W(t) \rangle_k] \right] \cdot \langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_k \\ & + \left[\frac{\langle \mu_1 \rangle}{\nu} [1 - \langle W(t) \rangle_k] \right] \cdot [1 - \langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_k], \end{aligned} \quad (10)$$

mit $\langle W(t) \rangle_k$ und $\langle \mu_1 \rangle$ aus Gl. (2) bzw. (5). In Analogie zu (6) haben die Ausdrücke in den eckigen Klammern die Bedeutung der Hin- und Rückübertragungswahrscheinlichkeit nach Mittelung der Funktion $W^{\text{HR}}(t)$

$$\begin{aligned} \mu^{\text{H}} &= \langle \mu_1 \rangle - \frac{\langle \mu_1 \rangle}{\nu} [1 - \langle W(t) \rangle_k], \\ \mu^{\text{R}} &= \frac{\langle \mu_1 \rangle}{\nu} [1 - \langle W(t) \rangle_k]. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_{\{k\}} = \exp \{ -\sum \nu_l (1 - e^{-\mu_l t}) \} + \frac{1 - \{1 + \sum \nu_l (1 - e^{-\mu_l t})\} \exp \{ -\sum \nu_l (1 - e^{-\mu_l t}) \}}{\sum \nu_l}. \quad (15)$$

Das erste Glied entspricht dem Verlauf von $\langle W^{\text{H}}(t) \rangle_{\{k\}}$ im Schalenmodell ohne Rückübertragung, das zweite enthält die Änderung gegenüber dem Fall ohne Rückübertragung. Für sehr kurze Zeiten verschwindet das zweite Glied von höherer Ordnung. In erster Näherung ist dann

$$\langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_{\{k\}} \approx \exp \{ -\sum \nu_l (1 - e^{-\mu_l t}) \} = \langle W^{\text{H}}(t) \rangle_{\{k\}}. \quad (16)$$

Für große t wird

$$\langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_{\{k\}} / \langle W^{\text{H}}(t) \rangle_{\{k\}} = (e^{\nu_s} - 1) / \nu_s, \quad (17)$$

wo ν_s die mittlere Gesamtzahl der Moleküle in den Schalen innerhalb einer Kugel mit dem Radius R_s ist.

Für $\nu_s = 1$ ist das Verhältnis etwa 1,72; es wächst für $\nu_s = 10$ auf den Wert 2200.

Mit $\langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_k$ schreibt sich die zeitabhängige Emissionsanisotropie $r(t)$ (siehe⁴)

$$r(t) = r_0 \cdot \langle W_k^{\text{HR}}(t) \rangle_k. \quad (12)$$

r_0 ist die Grundanisotropie der verdünnten festen Lösung. Die zeitliche Mittelbildung über (12) unter der Voraussetzung $\mu = \gamma_0$ (d. h. $R = R_{0F}$) führt zu der bekannten Jabłoński³-Gleichung

$$r/r_0 = 2(\nu - 1 + e^{-\nu})/\nu^2. \quad (13)$$

III. Das Schalenmodell

Die Differentialgleichung (10) läßt sich in analoger Weise für das Schalenmodell hinschreiben. Die Größen $\langle W(t) \rangle_k$, $\langle \mu_1 \rangle$ und $\langle \mu_1 \rangle/\nu$ sind durch die entsprechenden Ausdrücke für das Schalenmodell zu ersetzen. Die Mittelung über k ist über alle Konfigurationen $\{k\} = k_1 \dots k_z$ auszuführen. An die Stelle von $\langle \mu_1 \rangle = \nu \mu e^{-\mu t}$ tritt $\langle \mu_1 \rangle = \sum \nu_l \mu_l e^{-\mu_l t}$ und entsprechend

$$\frac{\langle \mu_1 \rangle}{\nu} = \frac{\sum \nu_l \mu_l e^{-\mu_l t}}{\sum \nu_l}.$$

Damit erhält die Differentialgleichung die Gestalt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_{\{k\}} = & - \sum \nu_l \mu_l e^{-\mu_l t} \left\{ \langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_{\{k\}} \right. \\ & \left. - \frac{1 - \exp \{ -\sum \nu_l (1 - e^{-\mu_l t}) \}}{\sum \nu_l} \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Mit der Anfangsbedingung $\langle W^{\text{HR}}(0) \rangle_{\{k\}} = 1$ lautet die Lösung

Machen wir den Grenzübergang $Z \rightarrow \infty$, $\Delta R \rightarrow 0$ unter der Nebenbedingung $Z \Delta R = R_s = \text{konst.}$, so ergibt sich mit

$$\nu_l = 4 \pi R^2 n \Delta R, \quad \mu_l = \gamma_0 \langle \kappa^2 \rangle \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

und den Substitutionen $e^{-\gamma_0 t} = x$, $(R/R_0)^3 = y$ für die Emissionsanisotropie

$$\begin{aligned} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\text{HR}} &= \lim_{\Delta R \rightarrow 0} \langle W^{\text{HR}}(t) \rangle_{\{k\}} R, t \\ &= \frac{1}{\nu_s} \left\{ 1 - e^{-\nu_s} \int_0^1 \exp \left(\frac{\nu_s}{\beta^3} \cdot u \right) dx \right\} \\ &\quad + \frac{1}{\beta^3} e^{-\nu_s} \int_0^1 u \exp \left(\frac{\nu_s}{\beta^3} \cdot u \right) dx \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{mit } u = \int_0^{\beta^3} (x)^{1/y^2} dy \quad \text{und } \beta = R_s/R_0.$$

$(r/r)^{\text{HR}}$ erscheint hier als Funktion der mittleren Molekülzahl ν_s in der Kugel R_s . Mit der Skalentransformation $\nu_{0F} = 1,184 \nu_s / \beta^3$ erhält man den Verlauf in Abhängigkeit von der Molekülzahl in der Förster-Kugel.

Setzt man in der zu (10) analogen Gleichung im Schalenmodell $\mu_2^{\text{HR}} = 0$, d. h. vernachlässigt man die Rückübertragung, dann führt die Integration auf den Ausdruck

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^{\text{H}} = e^{-\nu_s} \int_0^1 \exp\left(\frac{\nu_s}{\beta^3} u\right) du. \quad (19)$$

IV. Darstellung und Diskussion der theoretischen Kurven

Mit Hilfe eines Rechenautomaten (ODRA 1204) wurde die Größe r/r_0 für eine diskrete Folge von ν_s/β^3 -Werten und β -Werten nach Gl. (18) und nach Gl. (19) berechnet, d. h. mit und ohne Berücksichtigung der Rückwanderung der Anregungsenergie (Tab. 1 und 2 und Abb. 1). Die Kurven zeigen, daß bei festem ν_s , β die Berücksichtigung der Rück-

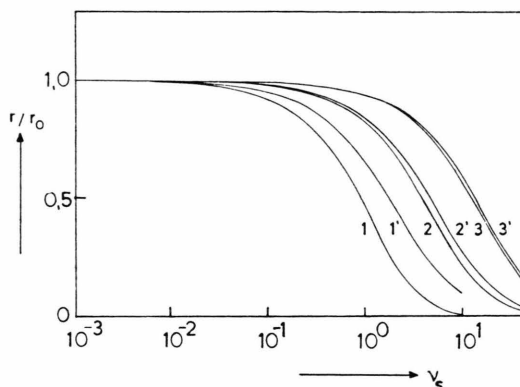


Abb. 1. Vergleich der theoretischen Kurven $(r/r_0)^{\text{HR}}$ ($\beta = 1', 2', 3'$) (HR-Modell) und $(r/r_0)^{\text{H}}$ ($\beta = 1, 2, 3$) (H-Modell).

wanderung zu einer verminderten Depolarisation führt. Ein Vergleich der theoretischen Kurven (Abb. 1) zeigt für $\beta = 1, 2, 3$ (nur Hin-) und $\beta = 1', 2', 3'$ (Hin- und Rückwanderung), daß für festgelegtes ν_s die Differenz zwischen $(r/r_0)^{\text{HR}}$ und $(r/r_0)^{\text{H}}$ mit wachsendem β kleiner wird.

Tab. 1. Berechnete Werte $(r/r_0)^{\text{H}}$ aus Gl. (19) als Funktion ν_s/β^3 für verschiedene Parameter β .

ν_s/β^3	β							
	1,0	1,5	1,7	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
0,01	0,991	0,984	0,983	0,983	0,983	0,982	0,982	0,982
0,05	0,955	0,927	0,921	0,921	0,921	0,918	0,918	0,917
0,10	0,912	0,861	0,853	0,845	0,848	0,844	0,843	0,842
0,20	0,832	0,744	0,732	0,723	0,720	0,717	0,716	0,714
0,50	0,634	0,494	0,476	0,466	0,462	0,458	0,460	0,454
0,80	0,485	0,339	0,324	0,315	0,312	0,308	0,308	0,306
1,00	0,408	0,270	0,256	0,248	0,246	0,243	0,243	0,241
2,00	0,180	0,104	0,098	0,095	0,095	0,093	0,093	0,093
5,00	0,028	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
8,00	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
10,00	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

Tab. 2. Berechnete Werte $(r/r_0)^{\text{HR}}$ aus Gl. (18) als Funktion von ν_s/β^3 für verschiedene Parameter β .

ν_s/β^3	β							
	1,0	1,5	1,7	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
0,01	0,999	0,998	0,996	0,990	0,988	0,988	0,988	0,988
0,05	0,968	0,944	0,943	0,933	0,924	0,926	0,924	0,924
0,10	0,942	0,891	0,876	0,865	0,860	0,858	0,855	0,853
0,20	0,898	0,798	0,772	0,755	0,748	0,742	0,738	0,733
0,50	0,772	0,586	0,545	0,518	0,508	0,498	0,495	0,485
0,80	0,669	0,445	0,401	0,373	0,362	0,352	0,346	0,339
1,00	0,611	0,377	0,334	0,306	0,296	0,286	0,281	0,275
2,00	0,408	0,194	0,162	0,142	0,135	0,128	0,125	0,120
5,00	0,181	0,067	0,051	0,042	0,039	0,036	0,034	0,032
8,00	0,112	0,038	0,029	0,023	0,021	0,019	0,017	0,016
10,00	0,089	0,030	0,022	0,017	0,016	0,014	0,013	0,012

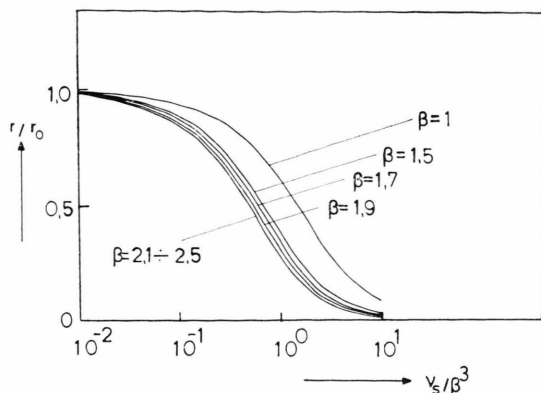


Abb. 2. Verlauf der relativen Emissionsanisotropie r/r_0 im HR-Modell als Funktion von v_s/β^3 für verschiedene β -Werte.

Trägt man (r/r_0) als Funktion von v_{0F} auf (Molekülzahl in der Förster-Kugel) — β hat dann die Bedeutung des Integrationsradius in Vielfachen des Förster-Radius —, so drängen sich die Kurven mit wachsendem Integrationsradius sehr rasch gegen eine gemeinsame Grenzkurve zusammen. Diese Konvergenz ist praktisch schon bei $R_s = 2.5 R_{0F}$ erreicht (Abbildung 2).

V. Messungen

Messungen der Konzentrationspolarisation wurden an 9-Methylantrazen (9-MA), Rhodamin B (RB), Anthrazen (A), 2-Methylantrazen (2-MA) und 5-Methyl-2-Phenylindol (MFI) in Zelluloseazetatfilmen (CAF) durchgeführt. Die Emissionsanisotropien wurden mit der Bauer-Rozwadowski⁵-Methode, die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, wie früher beschrieben, gemessen⁶. Die Zelluloseazetatfilme mit verschiedenen Luminophor-Konzentrationen und verschiedenen Dicken (10^{-3} cm bis $2 \cdot 10^{-2}$ cm) wurden nach Bennett und Kellogg⁷ hergestellt.

VI. Meßergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Emissionsanisotropien r für 9-MA, RB, A, 2-MA und MFI in CAF bei verschiedenen Erregungswellenlängen sind in Abb. 3–6 wiedergegeben. Die durchgezogene Kurve entspricht der theoretischen Rechnung gemäß Gleichung (18). Die Abweichung bei höheren Konzentrationen kann auf Selbstlöschung zurückgeführt werden. Der Vergleich liefert die kritischen Abstände R_{0F} für die Energiewanderung. Sie sind in Tab. 3, Spalte 1, zusammengestellt. Die kritischen Abstände R_{0F} wurden weiter nach der Försterschen Formel⁸ spektroskopisch ermittelt (s. Tab. 3, Spalte 2).

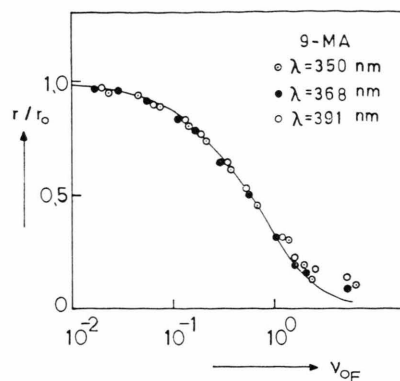


Abb. 3. Vergleich der relativen Emissionsanisotropien r/r_0 (v_{0F}) von 9-Methylantrazen in Zelluloseazetafilm mit der theoretischen Kurve nach Gl. (18) bei verschiedenen Erregungswellenlängen.

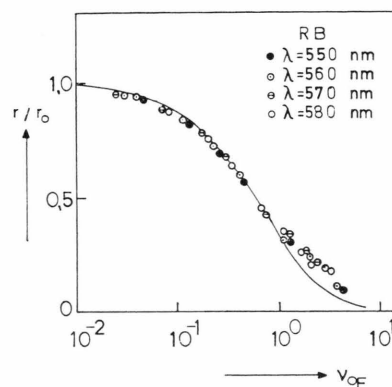


Abb. 4. Vergleich der relativen Emissionsanisotropie r/r_0 (v_{0F}) von Rhodamin B in Zelluloseazetatfilm mit der theoretischen Kurve nach Gl. (18) bei verschiedenen Erregungswellenlängen.

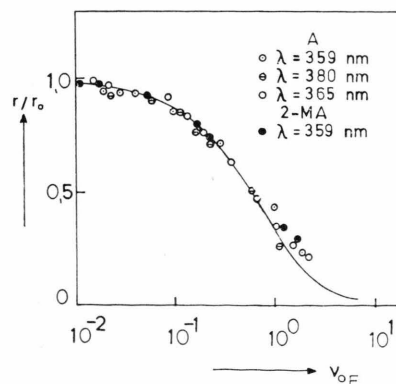


Abb. 5. Vergleich der relativen Emissionsanisotropien r/r_0 (v_{0F}) von Anthrazen und von 2-Methylantrazen in Zelluloseazetatfilm mit der theoretischen Kurve nach Gl. (18) bei verschiedenen Erregungswellenlängen.

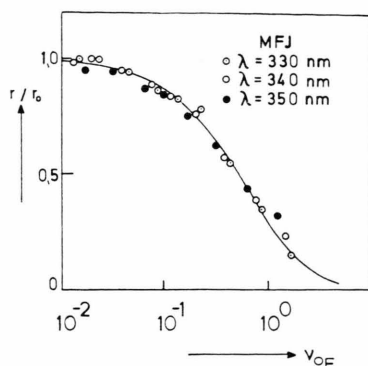


Abb. 6. Vergleich der relativen Emissionsanisotropien r/r_0 (ν_{0F}) von 5-Methyl-2-Phenylindol in Zelluloseazetatfilm mit der theoretischen Kurve nach Gl. (18) bei verschiedenen Erregungswellenlängen.

Der Vergleich mit den berechneten Werten nach der Ore-Theorie⁹ ergab etwas höhere Werte für R_{0F} bei allen untersuchten Substanzen (Spalte 3). Im Ore-Modell (Tab. 3, Spalte 3) wird der Übergang vom primär angeregten nur zum nächsten Nachbarn

Tab. 3.

Substanz	R_{0F} (Å) HR-Modell (Gl. 18)	R_{0F} (Å) (aus Spek- tren) berechnet mit $\eta_0 = 1$	R_{0F} (Å) Ore- Modell
9-Methylantracen	$19,9 \pm 0,5$	$22,0 \pm 0,5$	$24,3 \pm 0,5$
Rhodamin B	$52,6 \pm 1,0$	$51,7 \pm 1,0$	$64,7 \pm 1,0$
Anthracen	$19,9 \pm 0,5$	$21,0 \pm 0,5$	$24,3 \pm 0,5$
2-Methylantracen	$19,7 \pm 0,5$	$20,8 \pm 0,5$	$24,0 \pm 0,5$
5-Methyl-2-Phenylindol	$17,5 \pm 0,5$	$18,0 \pm 0,5$	$21,0 \pm 0,5$

berücksichtigt. Das bedeutet eine im Vergleich zu unserer Rechnung geringere Depolarisation oder größeren kritischen Radius.

Weiter wurde festgestellt, daß der kritische Abstand R_{0F} mit Annäherung der anregenden Wellenlänge an die langwellige Absorptionskante abnimmt¹⁰. Die R_{0F} -Werte in Tab. 3 wurden bei Anregung an der Absorptionskante ermittelt.

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

¹ J. Kamiński u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **32 a**, 140 [1977] (hier frühere Literatur). In dieser Arbeit ist ein Druckfehler unterlaufen: Die Gl. (25) heißt

$$\eta/\eta_0 = 1 - \sqrt{\pi} \cdot x \cdot e^{x^2} \cdot [1 - \Phi(x)].$$

² Im Schalenmodell ist der Index k überall durch $\{k\}$ zu ersetzen.

³ A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955]; **17**, 481 [1958].

⁴ $r = (J_{||} - J_{\perp}) / (J_{||} + 2J_{\perp})$, worin $J_{||}$ die Intensität der parallel und J_{\perp} diejenige der senkrecht zur Schwingungs-

richtung des erregenden Lichtes schwingende Komponente der Lumineszenz bedeutet.

⁵ R. Bauer u. M. Rozwadowski, Optik **18**, 37 [1956].

⁶ A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 [1971].

⁷ R. G. Bennett u. R. E. Kellogg, Photoch. und Photobiol. **7**, 571 [1968].

⁸ Th. Förster, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].

⁹ A. Ore, J. Chem. Phys. **31**, 442 [1959].

¹⁰ A. Kawski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **30 a**, 15 [1975].