

Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung

V. Untersuchungen der Emissionsanisotropie und der Resonanzübertragung zwischen ungleichartigen Molekülen in viskosen Lösungen*

A. Kawski und H. Szmaciński

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen und Lehranstalt für Physik der Pädagogischen Hochschule, Słupsk, Polen

Z. Naturforsch. 35a, 697–700 (1979); eingegangen am 20. Dezember 1979

Energy Transfer among Like and Unlike Molecules in Solution. V. Investigations of Emission Anisotropy and Resonance Transfer among Unlike Molecules in Viscous Solutions

The fluorescence quenching of 2-aminopurine and 2-phenylindole, acting as sensitizers, by 2-aminobenzophenon, acting as acceptor, in viscous solvents (Glycerol + 5% methanol) and its influence on the emission anisotropy (EA) of the sensitizer were investigated. It was found that the relation $\eta/\eta_0 = \tau/\tau_0$ (η/η_0 the relative quantum yield and τ/τ_0 the relative mean lifetime of the excited sensitizer) in this case is good fulfilled. The behaviour of the EA in the investigated acceptor concentration range is discussed.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie (EA)

$$r = \frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + 2J_{\perp}} = \frac{2P}{3 - P} \quad (1)$$

(J_{\parallel} und J_{\perp} die Fluoreszenzintensitäten und P der Polarisationsgrad bei polarisierter Anregung) wurde in einer Arbeit von Jablonski [1] für den Fall zweier (oder mehrerer) Komponenten in einer Lösung behandelt. Erfahrungsgemäß nimmt die EA mit steigender Konzentration gleichartiger Moleküle infolge der zwischenmolekularen Energieübertragung [2 bis 4] ab. Bei höheren Konzentrationen tritt Selbstlöschung auf durch die Anwesenheit von Doppel-molekülen [2, 5, 6], die nach Förster [7] als Energieakzeptoren und Löschzentren wirken. Das führt außerdem zu einer Repolarisation [2, 6], die von Bojarski mehrfach diskutiert wurde [8–12].

Für eine Lösung mit zwei fluoreszierende Komponenten (hier als Donator und Akzeptor bezeichnet) ist nach Jablonski [1] die relative EA der Donatorfluoreszenz durch Ausdruck

$$\frac{\langle r_D \rangle}{\langle r_D^0 \rangle} = \frac{\langle F_D^0 \rangle}{\langle F_D^0 \rangle + \langle F_D^D \rangle + \langle F_D^A \rangle} \quad (2)$$

gegeben. Dabei ist $\langle r_D^0 \rangle$ die Grenz-EA der Donatorfluoreszenz für $C_D \rightarrow 0$ und $\langle F_D^0 \rangle$, $\langle F_D^D \rangle$ und $\langle F_D^A \rangle$

sind die mittleren Anteile der Donatoremission durch direkt angeregte Moleküle $\langle F_D^0 \rangle$, bzw. durch Donatormoleküle, die ihre Energie durch Übertragung von anderen Donatormolekülen $\langle F_D^D \rangle$ bzw. von Akzeptormolekülen $\langle F_D^A \rangle$ erhalten haben. In der Regel kann man die Rückübertragung vom Akzeptor zum Donator ausschließen, d.h. $\langle F_D^A \rangle = 0$ setzen. (2) reduziert sich dann auf den Ausdruck

$$\frac{\langle r_D \rangle}{\langle r_D^0 \rangle} = 1 / \left(1 + \frac{\langle F_D^D \rangle}{\langle F_D^0 \rangle} \right). \quad (3)$$

(2) beruht auf der Vorstellung, daß eine Lösung mit zwei fluoreszierenden Komponenten drei unterschiedliche Fluoreszenzanteile aufweist:

- 1) Die Primärfluoreszenz direkt angeregter Donatormoleküle $\langle F_D^0 \rangle$, die wir als polarisiert annehmen.
- 2) Die Fluoreszenz von Donatormolekülen nach Anregung durch Energieübertragung $\langle F_D^D \rangle$, die als unpolarisiert zu betrachten ist.
- 3) Die unpolarisierte Akzeptorfluoreszenz $\langle F_D^A \rangle$.

Die entsprechenden Übergänge und deren Kopp- lung beschreibt Abbildung 1. Ihr entspricht das

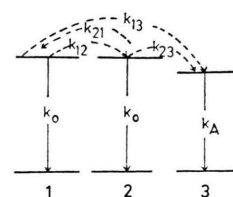


Abb. 1. Term- und Übergangsschema für die drei charakteristischen Fluoreszenzanteile eines Donor-Akzeptor-systems.

* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojekts MR.I.5.2.01 durchgeführt worden.

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

0340-4811 / 80 / 0700-0697 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized 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.

folgende Gleichungssystem für die drei Anregungswahrscheinlichkeiten $\langle W_1 \rangle$, $\langle W_2 \rangle$ und $\langle W_3 \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{dW_1}{dt} &= -(k_0 + k_{12} + k_{13})\langle W_1 \rangle \\ &\quad + k_{21}\langle W_2 \rangle + J, \\ \frac{dW_2}{dt} &= -(k_0 + k_{23} + k_{21})\langle W_2 \rangle \\ &\quad + k_{12}\langle W_1 \rangle, \\ \frac{dW_3}{dt} &= -k_A\langle W_3 \rangle + k_{23}\langle W_2 \rangle + k_{13}\langle W_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Für stationäre Anregung folgt daraus

$$\frac{\langle F_D^D \rangle}{\langle F_D^0 \rangle} = \frac{\langle W_2 \rangle}{\langle W_1 \rangle} = \frac{k_{12}}{k_0 + k_{23} + k_{21}}, \quad (5)$$

wobei k_{12} und k_{21} von der Donatorkonzentration C_D , k_{23} von der Akzeptorkonzentration C_A abhängt.

Für eine einfache Lösung (ohne Akzeptorspezies) ist $k_{23} = 0$. Vernachlässigt man auch noch die Rückübertragung, setzt also $k_{21} = 0$, dann ergibt sich wegen des monotonen Anstiegs von k_{12} mit C_D ein entsprechender Anstieg von $\langle F_D^D \rangle / \langle F_D^0 \rangle$ bzw. der bekannte monotone Abfall der Emissionsanisotropie.

Die Mitberücksichtigung der Rückübertragung zwischen Donatormolekülen, ein bis heute nicht befriedigend gelöstes Problem, soll hier außer acht bleiben.

Wird bei konstanter Donatorkonzentration C_D bzw. -konstanten k_{12} , k_{21} eine Akzeptorsubstanz zugefügt und deren Konzentration C_A geändert, so erscheint (3) als Funktion von k_{23} , das monoton mit C_A ansteigt. Kombination von (5) mit (3) ergibt mit wachsendem C_A einen Wiederanstieg der relativen EA der Donatorfluoreszenz auf den Ausgangswert 1 (Repolarisation).

Das dreidimensionale Diagramm (Abb. 2) gibt ein qualitatives Bild vom Verhalten der EA der Donatorfluoreszenz in Abhängigkeit von Donator- (C_D) und Akzeptorkonzentration (C_A).

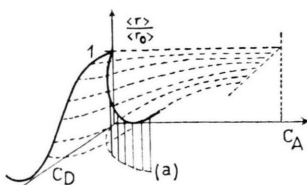


Abb. 2. Die relative Emissionsanisotropie $\langle r \rangle / \langle r_0 \rangle$ eines Donor-Akzeptorsystems in Abhängigkeit von Donator- und Akzeptorkonzentration C_D , C_A . Die Kurve (a) entspricht dem Verlauf einer reinen Donatorlösung, bei der die Dimeren als Akzeptor fungieren mit $C_A \equiv C_D \sim C_{\text{mon}}^2$.

Das Bild enthält auch die mehrfach [2, 6] beschriebene Repolarisation einer einkomponentigen Lösung in Verbindung mit der Konzentrationslöschung durch Dimere. Die Dimere sind in diesem Fall als (nichtfluoreszierende, löschende) Akzeptorspezies zu betrachten, und es gilt $C_{\text{Dim}} \sim C_{\text{Monom}}^2$. Entlang den Achsen ist $C_D = C_{\text{mon}}$, $C_A = C_{\text{Dim}}$ aufzutragen, und die EA verläuft entsprechend der parabelförmigen Konzentrationskurve der Lösung (Abb. 2, Kurve a) mit einem Wiederanstieg bei hohen Konzentrationen.

Die vorliegende Arbeit untersucht die EA und die Fluoreszenzlöschung der Donatorfluoreszenz von viskosen Lösungen mit einer Donator- und Akzeptorkomponente:

- I. 2-Aminopurin (2APu) (Donator mit 2-Aminobenzophenon (2ABP) als Akzeptor,
- II. 2-Phenylindol (2PI) (Donator) mit 2ABP als Akzeptor,

beide in Glyzerin mit 5% Methanol.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, die Quantenausbeuten η und die mittleren Abklingzeiten τ wurden in der früher beschriebenen Weise gemessen [13–15]. Die EA wurde aus den gemessenen Intensitäten J_{\parallel} und J_{\perp} bestimmt. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen in normierter Darstellung

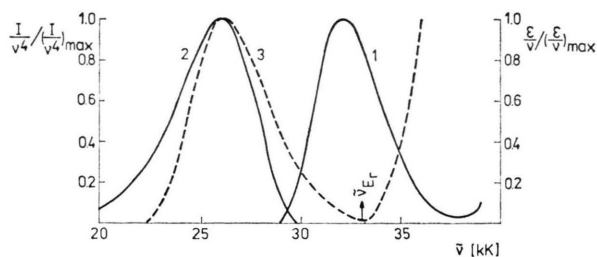


Abb. 3. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 2APu (1 und 2) und das Absorptionsspektrum (3) von 2ABP in Glyzerin + 5 Vol.-% Methanol.

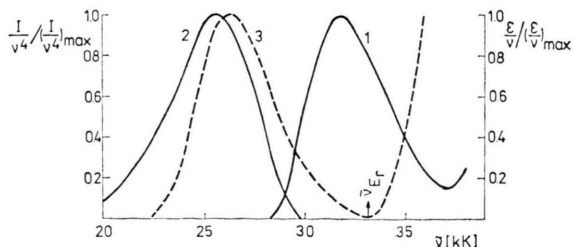


Abb. 4. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 2PI (1 und 2) und das Absorptionsspektrum (3) von 2ABP in Glyzerin + 5 Vol.-% Methanol.

die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Donatorsubstanz und das Absorptionsspektrum der Akzeptorsubstanz beider Systeme. Man erkennt, daß die Überdeckung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Donatorsubstanzen klein ist und das Absorptionsspektrum der Donatorsubstanz sich mit dem Emissionsspektrum des Akzeptors nicht überdeckt, so daß der Rücktransport von Akzeptor zum Donator entfällt.

Die Konzentration der Donatorsubstanz wurde konstant gehalten ($2 \cdot 10^{-4}$ M), die Konzentration des Akzeptors variiert (10^{-4} M $< C_A < 2 \cdot 10^{-2}$ M). Die gemessenen relativen Werte von $\langle r_D \rangle / \langle r_D^0 \rangle$, η / η_0 und τ / τ_0 sind für die beiden Systeme in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt. Die Konstanz der gemessenen EA in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration C_A entspricht der Gl. (3), da bei der niederen Donatorkonzentration $\langle F_D^D \rangle / \langle F_D^0 \rangle$ noch sehr klein ist bzw. $\langle r_D \rangle / \langle r_D^0 \rangle \approx 1$ gilt, unabhängig von C_A .

Die Gültigkeit der Beziehung $\eta / \eta_0 = \tau / \tau_0$ entspricht der dynamischen Löschung durch Übertragung zum Akzeptor. Die relative Quantenausbeute η / η_0 kann mit dem theoretischen Ausdruck [16] für das Schalenmodell beschrieben werden:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} \left\{ k_l \ln(A_l v_1) - \ln k_l! \right\} - \sum_{l=1}^{\infty} A_l v_1}{1 + \langle x^2 \rangle \sum_{l=1}^{\infty} k_l \{1 + (l-1)\delta\}^{-6}} \quad (6)$$

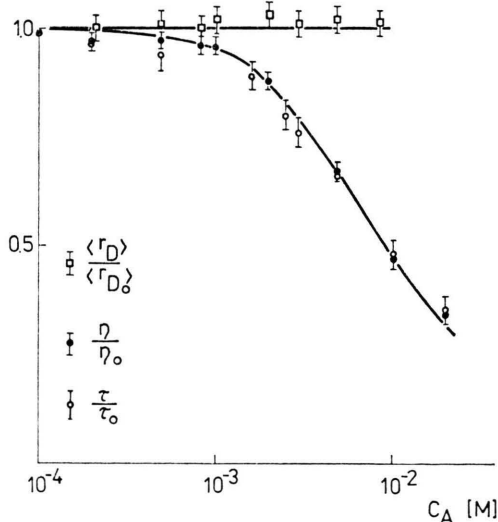


Abb. 5. Experimentelle relative Wert von $\langle r \rangle / r_0$, η / η_0 und τ / τ_0 für 2APu in Abhängigkeit von der Konzentration (C_A) des 2ABP in Glyzerin + 5 Vol.-% Methanol.

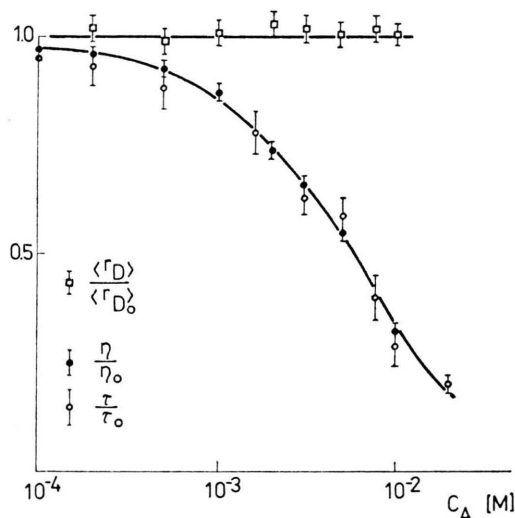


Abb. 6. Experimentelle relative Werte von $\langle r \rangle / r_0$, η / η_0 und τ / τ_0 für 2Pl in Abhängigkeit von der Konzentration (C_A) des 2ABP in Glyzerin + 5 Vol.-% Methanol.

Hierin wird das relative Schalenvolumen durch

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

wiedergegeben. δ ist die Schalendicke relativ zum Radius der innersten Kugel R_1 . Für $l=1$ ist $A_1=1$. Bei der mittleren Konzentration ist $v_1 = (4\pi/3) R_1^3 n$

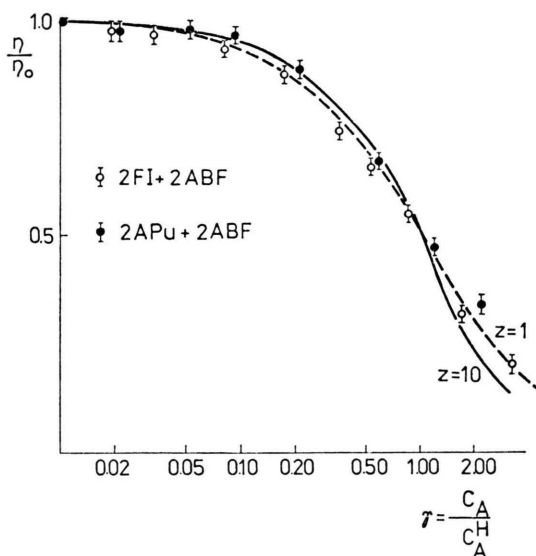


Abb. 7. Löschung der Donorfluoreszenz η / η_0 für die Systeme I (2APu + 2ABP) und II (2PI + 2ABP) und Vergleich mit den theoretischen Kurven für $Z=1$ und $Z=10$ nach Gleichung (6).

Tab. 1. Kritische Konzentrationen und Abstände.

System	C^H (M)	C_0 (M) Gl. (9)	R_0^F (Å) Gl. (8)	$\langle x^2 \rangle = 0,476$; $\nu_1^H = 1,1$ $Z = 10$; $\delta = 0,1$		R_0 (Å) Aus Spektren- überlappung
				R_1 (Å) Gl. (6)	R_0' (Å) Gl. (7)	
2APu + 2ABP	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	29	36,5	28,9	30,6
2PI + 2ABP	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	33,2	41,7	33,1	29,4

die mittlere Zahl der Moleküle im Volumen der zentralen Kugel mit dem Radius R_1 . k_l ist die Anzahl der Akzeptormoleküle in der l -ten Schale ($l=0, 1, \dots, \infty$) und Z die Zahl der angenommenen Schalen. Die gemessenen relativen Donorausbeuten η/η_0 sind in Abb. 7 in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration relativ zur Halbwertskonzentration ($\gamma = C_A/C_A^H$) dargestellt und mit dem theoretischen Ausdruck (6) für $Z=1$ und $Z=10$ verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist gut. Zwischen dem „effektiven Radius“ R_1 und dem Försterschen kritischen Abstand R_0' besteht für $Z=10$, $\delta=0,1$, $\langle x^2 \rangle = 0,476$ und $\nu_1^H = 1,1$ der Zusammenhang

$$R_0' = R_1/1,258. \quad (7)$$

Zwischen der kritischen Konzentration

$$C_0 = \frac{3}{2\pi^{3/2}} \frac{1}{N'(R_0^F)^3} \quad (8)$$

(N' die Zahl der Moleküle im Millimol), die im Förstermodell [17] auftritt, und der Halbwertskonzentration C_A^H besteht der Zusammenhang

$$C_0 = C_A^H/0,49. \quad (9)$$

Die experimentell bestimmten Halbwertskonzentrationen C_A^H und die daraus erhaltenen Försterschen kritischen Abstände R_0^F aus den Formeln (8) und (9) sowie die kritischen Abstände R_0' (Formel (7)) und R_0 (aus Spektrenüberlappung) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Zum Schluß danken wir Herrn Prof. Dr. R. K. Bauer (Physik. Institut der Universität in Toruń), der uns die Durchführung der Abklingzeitmessungen ermöglichte. Herrn Prof. Dr. A. Schmillen sind wir für die Ratschläge und Hinweise bei der Textgestaltung dieser Arbeit zum besten Dank verpflichtet.

- [1] A. Jabłoński, Acta Phys. Chem. Szeged **20**, 223 (1974).
- [2] P. Pheofilov u. B. Sveshnikov, J. Phys. USSR **3**, 493 (1940).
- [3] A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **14**, 295 (1955); **17**, 481 (1958); **A41**, 85 (1972).
- [4] A. Kawski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **6**, 533 (1958).
- [5] A. Kawski u. Z. Polacki, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys., **8**, 817 (1960).
- [6] A. Kawski, Z. Naturforsch. **18a**, 961 (1963).
- [7] Th. Förster, Angew. Chem. **60**, 24 (1948).
- [8] C. Bojarski, Z. Naturforsch. **26a**, 1856 (1971).
- [9] C. Bojarski u. J. Dudkiewicz, Z. Naturforsch. **27a**, 1751 (1972).
- [10] C. Bojarski u. J. Dudkiewicz, Acta Phys. Chem. Szeged **19**, 15 (1973).
- [11] C. Bojarski, A. Bujko, J. Dudkiewicz, J. Kusba u. G. Obermüller, Acta Phys. Polon. **A45**, 71 (1974).
- [12] C. Bojarski, Acta Phys. Polon. **A45**, 85 (1974).
- [13] A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 (1971).
- [14] A. Kawski u. M. Stoń, Z. Naturforsch. **34a**, 702 (1979).
- [15] A. Kawski, J. Kamiński u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **34a**, 702 (1979).
- [16] A. Kawski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29a**, 452 (1974).
- [17] Th. Förster, Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).