

# Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung

## V. Untersuchungen der Emmissionsanisotropie 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 Viscouse 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  $\eta/\eta_0 = \tau/\tau_0$  ( $\eta/\eta_0$  the relative quantum yield and  $\tau/\tau_0$  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 Doppelmolekülen [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  $\langle F_D^A \rangle$

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Kawski, Uniwersytet Gdańsk, 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.

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

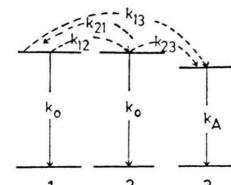


Abb. 1. Term- und Übergangsschema für die drei charakteristischen Fluoreszenzanteile eines Donor-Akzeptorsystems.



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 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.

folgende Gleichungssystem für die drei Anregungs-wahrscheinlichkeiten  $\langle W_1 \rangle$ ,  $\langle W_2 \rangle$  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 ( $C_A$ ).

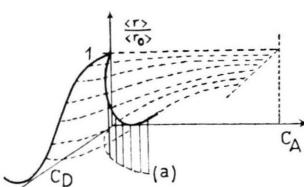


Abb. 2. Die relative Emissionsanisotropie  $\langle r \rangle / \langle r_0 \rangle$  eines Donor-Akzeptorsystems in Abhängigkeit von Donator- und Akzeptorkonzentration  $C_D$ ,  $C_A$ . Die Kurve (a) entspricht dem Verlauf einer reinen Donorlösung, bei der die Dimeren als Akzeptor fungieren mit  $C_A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

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  $C_{\text{Dim}} \sim C_{\text{mon}}^2$ . 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 Fluoreszenzlösung 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  $\eta$  und die mittleren Abklingzeiten  $\tau$  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

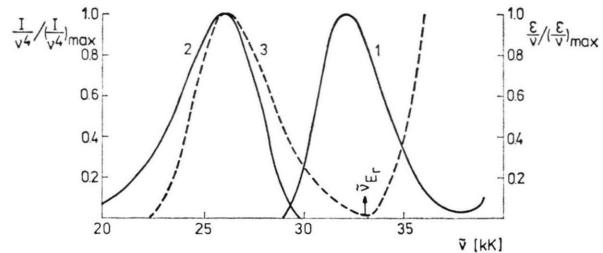


Abb. 3. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 2 APu (1 und 2) und das Absorptionsspektrum (3) von 2 ABP in Glyzerin + 5 Vol-% Methanol.

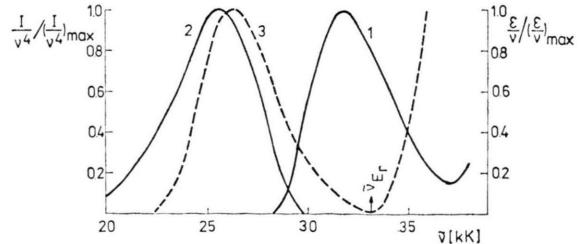


Abb. 4. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 2 PI (1 und 2) und das Absorptionsspektrum (3) von 2ABP in Glyzerin + 5 Vol-% Methanol.

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 ( $10^{-4} \text{ M} < C_A < 2 \cdot 10^{-2}$  M). Die gemessenen relativen Werte von  $\langle r_D \rangle / \langle r_D^0 \rangle$ ,  $\eta / \eta_0$  und  $\tau / \tau_0$  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 Lösung durch Übertragung zum Akzeptor. Die relative Quantenausbeute  $\eta / \eta_0$  kann mit dem theoretischen Ausdruck [16] für das Schalenmodell beschrieben werden:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \sum \frac{\exp \left[ \sum_{l=1}^z \{ k_l \ln (A_l \nu_1) - \ln k_l ! \} - \sum_{l=1}^z A_l \nu_1 \right]}{1 + \langle x^2 \rangle \sum_{l=1}^z k_l \{ 1 + (l-1) \delta \}^{-6}} \quad (6)$$

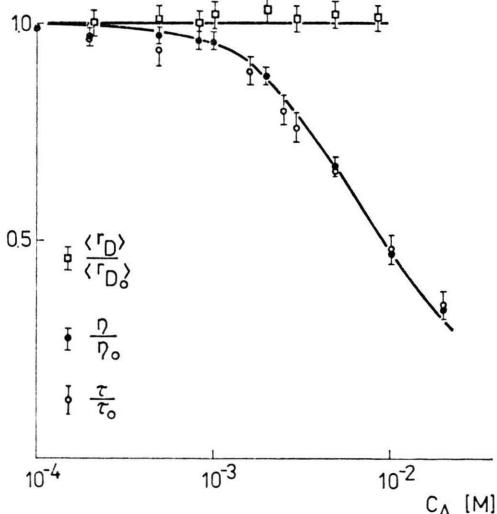


Abb. 5. Experimentelle relative Wert von  $\langle r \rangle / r_0$ ,  $\eta / \eta_0$  und  $\tau / \tau_0$  für 2APu in Abhängigkeit von der Konzentration ( $C_A$ ) des 2ABP in Glyzerin + 5 Vol-% Methanol.

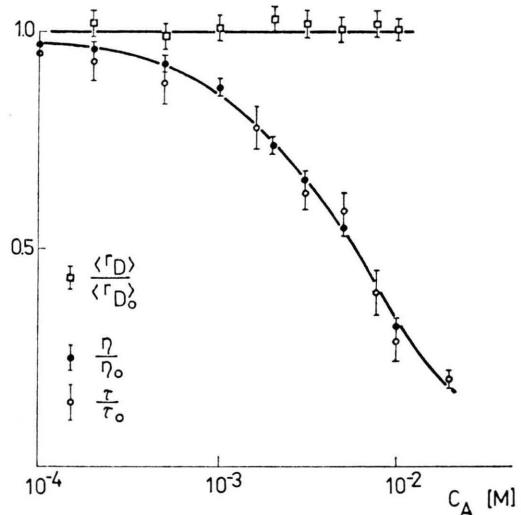


Abb. 6. Experimentelle relative Werte von  $\langle r \rangle / r_0$ ,  $\eta / \eta_0$  und  $\tau / \tau_0$  für 2PI in Abhängigkeit von der Konzentration ( $C_A$ ) des 2ABP in Glyzerin + 5 Vol-% Methanol.

Hierin wird das relative Schalenvolumen durch

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

wiedergegeben.  $\delta$  ist die Schalendicke relativ zum Radius der innersten Kugel  $R_1$ . Für  $l=1$  ist  $A_1=1$ . Bei der mittleren Konzentration ist  $\nu_1 = (4\pi/3) R_1^3 n$

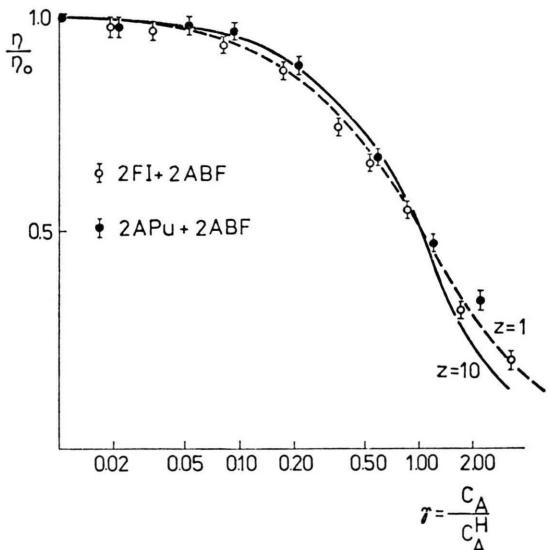


Abb. 7. Löschung der Donorfluoreszenz  $\eta / \eta_0$  für die Systeme I (2APu + 2ABP) und II (2PI + 2ABP) und Vergleich mit den theoretischen Kurven für  $Z=1$  und  $Z=10$  nach Gleichung (6).

Tab. 1. Kritische Konzentrationen und Abstände.

System	$C_A^H$ (M)	$C_0$ (M) Gl. (9)	$R_0^F$ (Å) Gl. (8)	$\langle x^2 \rangle = 0,476; \nu_1^H = 1,1$		$R_0$ (Å)
				$Z = 10; \delta = 0,1$	$R_1$ (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  $\eta/\eta_0$  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).