

## Konzentrationslöschung durch Energieübertragung bei der Lumineszenz von Lösungen

C. BOJARSKI, J. KUŚBA und G. OBERMÜLLER

Physikalisches Institut der Technischen Universität, Gdańsk

(Z. Naturforsch. **26 a**, 255–259 [1971]; eingegangen am 6. Oktober 1970)

Die Absorptionsspektren und Quantenausbeuten der Fluoreszenz von Rhodamin 6 G werden in zwei verschiedenen Wasser-Glycerinmischungen in Abhängigkeit von der Rhodaminkonzentration untersucht. Die beobachtete Konzentrationslöschung wird auf die Bildung von Rhodamindimeren zurückgeführt und die Abnahme der Quantenausbeute mit theoretischen Vorstellungen über die Konzentrationslöschung durch Energieübertragung zu den Dimeren verglichen.

### 1. Einleitung

Die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz ist ein bekanntes und viel untersuchtes Phänomen<sup>1–6</sup>. Auf die Rolle der Dimeren für die Löschung ist vielfach hingewiesen worden<sup>1, 7, 8</sup>. Eine Theorie der Konzentrationslöschung, die die Übertragung der Energie von angeregten monomeren Molekülen  $D^*$  zu nicht fluoreszierenden Dimeren  $D''$  zur Grundlage hat, wurde von FÖRSTER<sup>1, 9</sup> entwickelt und von BOJARSKI und DOMSTA<sup>10, 11</sup> unter Einschluß der Übertragung über die monomeren Moleküle hinweg erweitert. Für die Reaktionskonstanten  $k_{D^* \rightarrow D}$  bzw.  $k_{D^* \rightarrow D''}$  gilt nach FÖRSTER<sup>9</sup>

$$k_{D^* \rightarrow D} = k_F \left( \frac{R_0'}{r} \right)^6 \quad (1)$$

und entsprechend auch für  $k_{D^* \rightarrow D''}$ .  $k_F = 1/\tau_0$  ist die Reaktionskonstante für die Fluoreszenzemission der Monomeren  $D^*$  in Abwesenheit von Dimeren ( $C'' \rightarrow 0$ );  $r$  ist der Molekülabstand  $D^* - D$ ,  $R_0'$  der kritische Abstand für strahlungslose Übertragung von  $D^*$  nach  $D$  (entspr.  $R_0''$  für  $D^* \rightarrow D''$ ). Die Moleküldiffusion innerhalb der Lebensdauer  $\tau_0$  ist dabei vernachlässigt. Für die Quantenausbeute  $\eta/\eta_0$  ergibt sich dann<sup>10</sup>:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} [1 - \operatorname{erf}(\gamma)]}{1 - \alpha_0 \sqrt{\pi} \gamma_D e^{\gamma^2} [1 - \operatorname{erf}(\gamma)]} \quad (2)$$

mit

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D''} = \frac{\sqrt{\pi} \eta_0}{2} \left( \frac{C'}{C_0'} + \frac{C''}{C_0''} \right) \quad (3)$$

Sonderdruckanforderungen an Doc. Dr. C. BOJARSKI, Physikalisches Institut der Technischen Universität, Gdańsk-Wrzeszcz, Polen.

<sup>1</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>2</sup> S. I. VAVILOV, J. Physics USSR **7**, 141 [1943].

<sup>3</sup> M. D. GALANIN, Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk USSR **12**, 3 [1960].

<sup>4</sup> V. L. LEVSHIN, Acta Phys. Polon. **26**, 455 [1964].

und

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma e^{-t^2} dt. \quad (4)$$

$C_0'$  und  $C_0''$  sind die den kritischen Radien  $R_0'$  und  $R_0''$  entsprechenden Konzentrationen,  $\eta_0$  die Quantenausbeute für verschwindende Konzentrationen  $C'$ ,  $C'' \rightarrow 0$ ;  $\alpha_0$  ist eine konzentrationsunabhängige Konstante ( $0 < \alpha_0 \leq 1$ ), die mit der Löschung bei der Energieübertragung zwischen den Monomeren zusammenhängt. Vernachlässigt man letztere (d. h.  $\alpha_0 = 1$ ), dann sind allein die Dimeren für die Abnahme von  $\eta$  verantwortlich. Die Abb. 1 a, 1 b zeigen den Verlauf von  $\eta/\eta_0$  in Abhängigkeit von  $\gamma$  nach Gl. (2). Abbildung 1 a für  $\alpha_0 = 1$  und verschiedene Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_\gamma$  [siehe Gl. (9)], Abb. 1 b für festes  $K_\gamma$  und  $\alpha_0$  als Parameter. Man beachte die Änderung der Steilheit mit Variation der Parameter. Bei hohen Konzentrationen ist die Dimerenlöschung der ausschlaggebende Prozeß und die Kurven hängen dort nur noch wenig von  $\alpha_0$  ab (Abb. 1 b).

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, die theoretische Gl. (2) experimentell zu verifizieren.

### 2. Experimente

Der fluoreszierende Farbstoff Rhodamin 6 G dimerisiert in Wasser sehr viel stärker als in Glycerin oder

<sup>5</sup> I. KETSKE MÉTY, Z. Naturforsch. **20 a**, 82 [1965].

<sup>6</sup> J. VIEROSANU, Proceedings of the International Conference on Luminescence, Budapest 1966, S. 462.

<sup>7</sup> TH. FÖRSTER u. E. KÖNIG, Z. Elektrochem. **61**, 344 [1957].

<sup>8</sup> V. L. LEVSHIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **27**, 540 [1963].

<sup>9</sup> TH. FÖRSTER, Ann. Physik Leipzig **2**, 55 [1948].

<sup>10</sup> C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Acta Phys. Hung., im Druck.

<sup>11</sup> C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Z. Naturforsch. **25 a**, 1760 [1970].

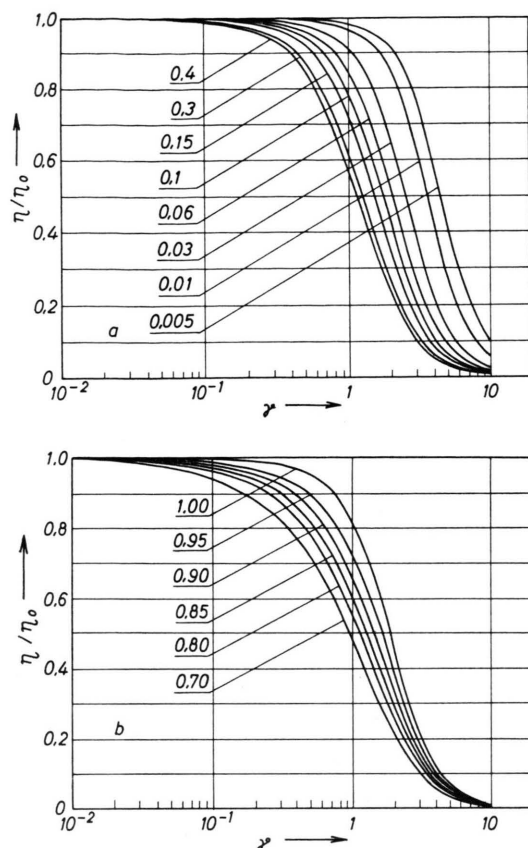


Abb. 1. Die relative Quantenausbeute als Funktion der Konzentration nach Gl. (2). a) für  $\alpha_0 = 1$  und  $K_\gamma$  als Parameter, b) für  $K_\gamma = 0,08$  und  $\alpha_0$  als Parameter.

Äthylalkohol<sup>12</sup>. Wir wählten daher zwei Wasser-Glycerin Mischlösungen mit den Zähigkeiten  $\eta_I = 0,36$  poise und  $\eta_{II} = 5,3$  poise und untersuchten die spektrale Verteilung der Absorption und Emission und die relative Quantenausbeute  $\eta/\eta_0$  von Rhodamin 6 G in diesen beiden Mischungen (System I und II) bei verschiedenen Konzentrationen des Farbstoffs. Bei der kleineren Zähigkeit des Systems I beträgt die mittlere Diffusionslänge angeregter monomerer Moleküle  $D^*$  während ihrer Lebensdauer  $\tau_0$  nach der Beziehung<sup>13</sup>

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{k T \tau_0 / \pi \eta \sigma}$$

etwa  $2,2 \text{ \AA}$ ; sie ist also klein gegen den kritischen Übertragungsradius  $R_0 \approx 50 \text{ \AA}$ . Um bei starken Verdünnungen eine Änderung im Dissoziationsgrad des Farbstoffsalzes zu vermeiden, wurde den Lösungen  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M/l HCl}$  zugegeben. Die relative Quantenausbeute wurde bei der Wellenlänge  $570 \pm 5 \text{ nm}$  nach der

von FÖRSTER<sup>14</sup> angegebenen Methode gemessen. Die Anregung erfolgte frontal mit dem Wellenlängenbereich  $525 \text{ nm}$  (Interferenzfilter) einer Glühlampe. Die Fluoreszenzspektren sind hinsichtlich der Selbstabsorption nach bekannter Methode<sup>15</sup> korrigiert. Für Konzentrationen  $C > 10^{-2} \text{ M/l}$  wurden die Absorptionsspektren auf den Wert am isosbestischen Punkt normiert.

### 3. Resultate und Diskussion

Charakteristisch für die Absorptionsspektren (Abbildungen 2 a, 2 b) ist der isosbestische Punkt, an dem die Abnahme der Monomeren- und die Zunahme der Dimerenabsorption sich kompensieren. Das Areal unter den Absorptionskurven differiert im System I und II im Konzentrationsbereich

$$C < 10^{-2} \text{ M/l} \quad \text{bzw.} \quad C < 4 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$$

um weniger als 7%. Zu höheren Konzentrationen stellt man einen systematischen Anstieg fest, der aber im Mittel unter 8% bleibt.

Es wird angenommen, daß unterhalb der oben genannten Konzentrationen nur monomere und dimere Rhodaminmoleküle in der Lösung auftreten. Der Absorptionskoeffizient der Dimeren  $\alpha_D''(\lambda)$  und die Dimerisationskonstante  $K$  können nach FÖRSTER<sup>7</sup> und LEVSHIN<sup>12</sup> mit folgenden Beziehungen aus den Absorptionsspektren  $\alpha(\lambda)$  und der Monomerenabsorption  $\alpha_D(\lambda)$  ermittelt werden:

$$\alpha(\lambda) = x \alpha_D(\lambda) + \frac{1-x}{2} \alpha_D''(\lambda), \quad (5)$$

$$K = \frac{C''}{C^2} = \frac{1-x}{2 x^2 C}; \quad (6)$$

hierin ist  $x$  der Monomerenanteil in den Lösungen. Abbildung 3 zeigt das Dimerenabsorptionsspektrum und das (bezüglich der Sekundärfluoreszenz korrigierte) Fluoreszenzquantenspektrum. Die kritischen Konzentrationen für die Energieübertragung zu Monomeren bzw. Dimeren  $C_0'$ ,  $C_0''$  wurden nach der Gleichung

$$C_0' = 5,18 \cdot 10^{-10} n^2 \langle \tilde{\nu}' \rangle^2 [\eta_0 I']^{-1/2} \text{ M/l} \quad (7)$$

(FÖRSTER<sup>9</sup>)

ermittelt;  $n$  ist der Brechungsindex der Lösung,  $\langle \tilde{\nu}' \rangle$  die mittlere Wellenzahl des Überdeckungsbereichs

<sup>12</sup> V. L. LEVSHIN u. J. G. BARANOVA, Optika i Spekr. **6**, 55 [1959].

<sup>13</sup> In Übereinstimmung mit LEVSHIN<sup>8</sup> wurden die mittlere Lebensdauer  $\tau = 3 \text{ ns}$  und der effektive Halbmesser des Moleküls  $\sigma = 22 \text{ \AA}$  angenommen.

<sup>14</sup> TH. FÖRSTER, Z. Naturforsch. **4a**, 321 [1949].

<sup>15</sup> A. JABŁOŃSKI, C. R. Seans. Soc. Polon. Phys. **7**, 1 [1926].

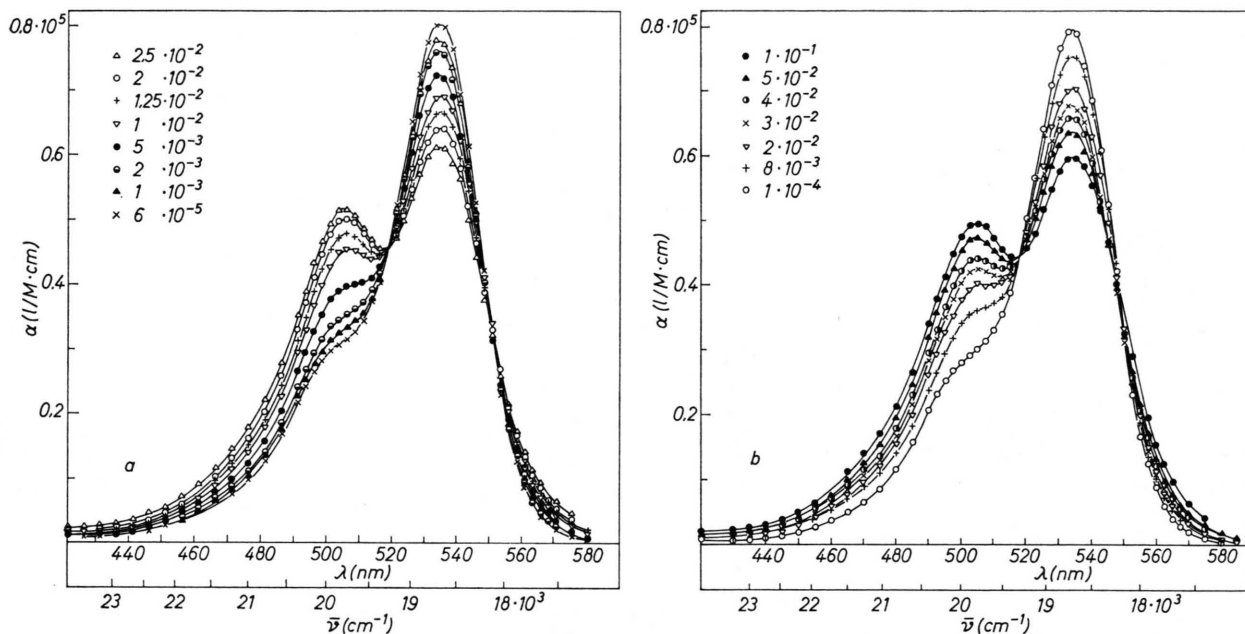


Abb. 2. Absorptionsspektren von Rhodamin 6 G in Wasser-Glyceringemischen.  $T = 293$  °K, a) Zähigkeit 0,36 poise, b) Zähigkeit 5,3 poise, Konzentration in Mol/l.

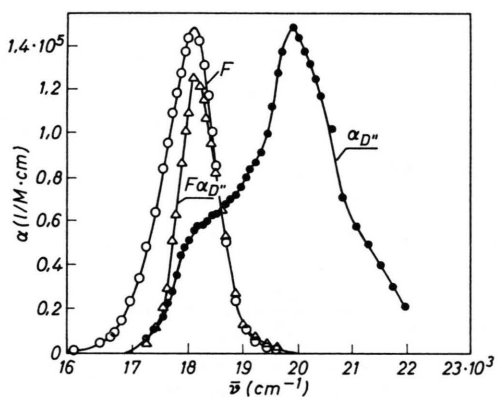


Abb. 3. Fluoreszenzquantenspektren (F), Absorptionsspektren  $\alpha_{D''}$  der Dimeren und das Produkt  $F\alpha_{D''}$  für Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin.

von Absorption und Emission und

$$I' = \int_0^{\infty} f(\tilde{\nu}) \alpha_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (8)$$

das Überdeckungsintegral. Für  $C_0''$  sind die entsprechenden Größen einzusetzen.

Tabelle 1 enthält die charakteristischen Größen der beiden Mischlösungen I, II. In Spalte 9 steht die dimensionslose Konstante  $K_\gamma = \gamma_{D''}/\gamma_D^2$ , die mit  $K$  verbunden ist

$$K_\gamma = 2 K C_0'^2 / \sqrt{\pi} \eta_0 C_0''. \quad (9)$$

Die Tabellenwerte für  $C_0$ ,  $R_0$  und  $K_\gamma$  wurden mit der Annahme  $\eta_0 = 0,5$  errechnet.

Tabelle 2 gibt die die Assoziation des Rhodamin kennzeichnenden Daten.

Tab. 1. Charakteristische Größen der Rhodamin 6 G-Mischlösungen, die unentbehrlich für den Vergleich der Theorie mit experimentellen Werten sind.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	$I'$	$I''$	$C_0'$	$C_0''$	$R_0'$	$R_0''$	$K$	$K_\gamma$	$\langle \tilde{\nu}' \rangle$	$\langle \tilde{\nu}'' \rangle$	$n$	$\eta$
	$10^5$ l/M cm		$10^{-3}$ M/l			Å	l/M		$10^3$ cm $^{-1}$			poise
System I	0,27	0,21	3,27	2,46	49,5	54,4	27,8	0,193	19	18,44	1,43	0,36
System II	0,27	0,21	3,35	2,60	48,6	53,4	11,1	0,081	19	18,44	1,47	5,30

Tab. 2. Zusammenstellung der Daten über die Assoziation der Rhodamine 6 G in Wasser-Glycerinmischungen.

	1	2	3	4	5	6	7	8
		$C$ M/l	$x$	$C'$ M/l	$C''$ M/l	$\gamma$	$(\eta/\eta_0)'$	$\eta/\eta_0$
System I	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,019	1,005	1,005
	2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,038	1,025	1,025
	3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,97	$5,82 \cdot 10^{-4}$	$0,09 \cdot 10^{-4}$	0,114	0,983	0,990
	4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,95	$7,60 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	0,150	0,970	0,990
	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,94	$9,37 \cdot 10^{-4}$	$0,31 \cdot 10^{-4}$	0,188	0,950	0,982
	6	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,90	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^{-3}$	0,364	0,785	0,841
	7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,85	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$	0,545	0,643	0,721
	8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,84	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	0,725	0,505	0,563
	9	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,82	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	0,900	0,402	0,454
	10	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,77	$5,40 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	1,240	0,249	0,295
	11	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,76	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,198	0,236
	12	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,74	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	1,570	0,167	0,199
	13	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,73	$7,32 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1,750	0,137	0,166
	14	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,67	$8,42 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,130	0,085	0,108
	15	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,65	$9,75 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	2,530	0,080	0,105
	16	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,62	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	3,340	0,018	0,025
System II	1	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,0	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,0	0,011	1,004	1,004
	2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,036	1,008	1,008
	3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,110	1,018	1,018
	4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,146	0,992	0,992
	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,183	1,020	1,020
	6	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,360	0,930	0,930
	7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,550	0,835	0,835
	8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,736	0,720	0,720
	9	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,977	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$	0,902	0,621	0,621
	10	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,930	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	1,240	0,463	0,478
	11	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,880	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$	1,390	0,405	0,439
	12	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,820	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	1,710	0,290	0,329
	13	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,755	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	3,340	0,074	0,089
	14	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,695	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$	4,880	0,029	0,037
	15	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,645	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$0,71 \cdot 10^{-2}$	6,400	0,013	0,018
	16	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,593	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	7,850	0,007	0,010
	17	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,563	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	10,900	0,003	0,004
	18	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,512	$4,09 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	12,200	0,002	0,003

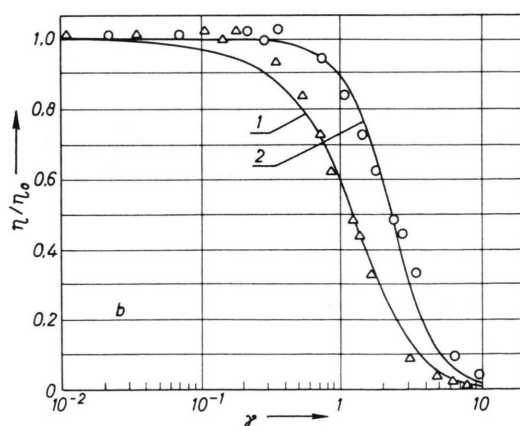
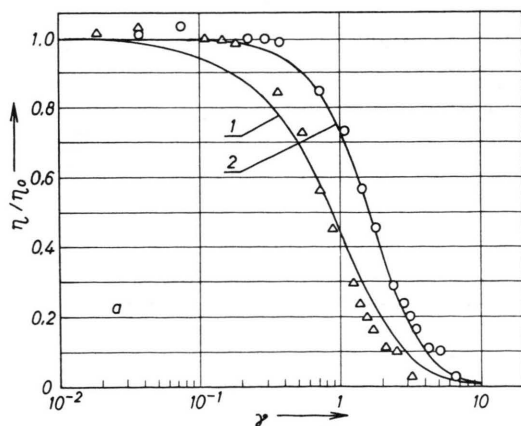


Abb. 4. Relative Fluoreszenzquantenausbeute von Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin als Funktion von  $\gamma$ ; a) System I, ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (2),  $\triangle$   $\circ$  experimentelle Punkte. Die Kurven 1 und 2 entsprechen den Werten  $\eta_0 = 0,5$  bzw. 1.; b) entsprechend bei System 2.

In Spalte 6 stehen die nach Gl. (3) errechneten  $\gamma$ -Werte, in Spalte 7 die direkt gemessenen Werte  $(\eta/\eta_0)'$ , in Spalte 8 die unter Berücksichtigung der nicht fluoreszenzaktiven Dimerenabsorption korrigierten wahren relativen Quantenausbeuten  $\eta/\eta_0$ .

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)' \frac{\alpha(\lambda)}{x \alpha_D(\lambda)}. \quad (10)$$

Die Abb. 4 a, 4 b zeigen die so experimentell ermittelte  $\eta/\eta_0$ -Abhängigkeit von  $\gamma$  verglichen mit den (ausgezogenen) theoretischen Kurven nach Gl. (2). Den Rechnungen wurden dabei die beiden Werte  $\eta_0 = 0,5$  (Kurve 1) bzw.  $\eta_0 = 1$  (Kurve 2) zugrunde gelegt.

Den ausgezogenen Kurven 1, 2 entsprechen die Werte  $K_\gamma = 0,193$ ,  $\alpha_0 = 0,70$  bzw.  $K = 0,096$ ,  $\alpha_0 = 0,97$  für das System I, und  $K_\gamma = 0,08$ ,  $\alpha_0 = 0,85$  bzw.  $K_\gamma = 0,04$ ,  $\alpha_0 = 1$  für das System II.

Die Theorie gibt sowohl für  $\eta_0 = 0,5$  als auch für  $\eta_0 = 1$  eine befriedigende Übereinstimmung. Leider

liegen keine genauen Werte für  $\eta_0$  vor. Diese würden die Bestimmung des Parameters  $\alpha_0$  gestatten und zur Lösung der Frage beitragen, ob und in welchem Umfang eine Löschung bei der Energieübertragung über die Monomeren in die Konzentrationslöschung eingeht. Die in Abb. 4 zusammengefaßten Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine solche Löschung bei Systemen mit  $\eta_0 < 1$  zu erwarten ist. Es sei noch darauf hingewiesen, daß der Parameter  $\alpha_0$  auch in die Emissionsanisotropie  $r/r_0$  (oder den Polarisationsgrad) eingeht. Er kann also auf diesem weiteren Wege ermittelt werden in Fällen, in denen  $\eta_0$  unbekannt ist. Eine Erweiterung der Untersuchungen in dieser Richtung ist in Angriff genommen.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. I. ADAMCZEWSKI für sein Interesse an dieser Arbeit und Frl. A. SODOLSKA sowie Herrn J. NAGAWIECKI für ihre technische Hilfe.