

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^{1–6}. Auf die Rolle der Dimeren für die Löschung ist vielfach hingewiesen worden^{1, 7, 8}. 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^{1, 9} entwickelt und von BOJARSKI und DOMSTA^{10, 11} unter Einschluß der Übertragung über die monomeren Moleküle hinweg erweitert. Für die Reaktionskonstanten $k_{D^* \rightarrow D}$ bzw. $k_{D^* \rightarrow D''}$ gilt nach FÖRSTER⁹

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

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 τ_0 ist dabei vernachlässigt. Für die Quantenausbeute η/η_0 ergibt sich dann¹⁰:

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

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.

¹ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

² S. I. VAVILOV, J. Physics USSR **7**, 141 [1943].

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

⁴ 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, η_0 die Quantenausbeute für verschwindende Konzentrationen $C' \rightarrow 0$; α_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 η verantwortlich. Die Abb. 1 a, 1 b zeigen den Verlauf von η/η_0 in Abhängigkeit von γ nach Gl. (2). Abbildung 1 a für $\alpha_0 = 1$ und verschiedene Werte der Gleichgewichtskonstanten K_y [siehe Gl. (9)], Abb. 1 b für festes K_y und α_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 α_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

⁵ I. KETSKEMÉT, Z. Naturforsch. **20 a**, 82 [1965].

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

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

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

⁹ TH. FÖRSTER, Ann. Physik Leipzig **2**, 55 [1948].

¹⁰ C. BOJARSKI u. J. DOMSTA, Acta Phys. Hung., im Druck.

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

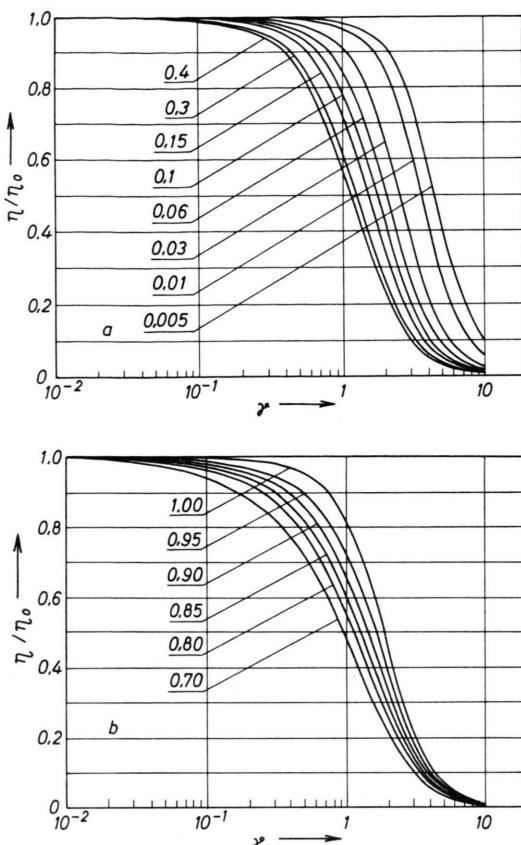


Abb. 1. Die relative Quantenausbeute als Funktion der Konzentration nach Gl. (2). a) für $\alpha_0=1$ und K_y als Parameter, b) für $K_y=0,08$ und α_0 als Parameter.

Äthylalkohol¹². 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 η/η_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 τ_0 nach der Beziehung¹³

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

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

¹² V. L. LEVSHIN u. J. G. BARANOVA, Optika i Spektr. **6**, 55 [1959].

¹³ In Übereinstimmung mit LEVSHIN⁸ wurden die mittlere Lebensdauer $\tau=3$ ns und der effektive Halbmesser des Moleküls $\sigma=22$ Å angenommen.

von FÖRSTER¹⁴ angegebenen Methode gemessen. Die Anregung erfolgte frontal mit dem Wellenlängenbereich 525 nm (Interferenzfilter) einer Glühlampe. Die Fluoreszenzspektren sind hinsichtlich der Selbstabsorption nach bekannter Methode¹⁵ korrigiert. Für Konzentrationen $C > 10^{-2}$ M/l wurden die Absorptionspektren 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 dimer Rhodaminmoleküle in der Lösung auftreten. Der Absorptionskoeffizient der Dimeren $\alpha_{D''}(\lambda)$ und die Dimerisationskonstante K können nach FÖRSTER⁷ und LEVSHIN¹² 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

$$C'_0 = 5,18 \cdot 10^{-10} n^2 \langle \tilde{v}' \rangle^2 [\eta_0 I']^{-1/2} \text{ M/l} \quad (7)$$

(FÖRSTER⁹)

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

¹⁴ TH. FÖRSTER, Z. Naturforsch. **4a**, 321 [1949].

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

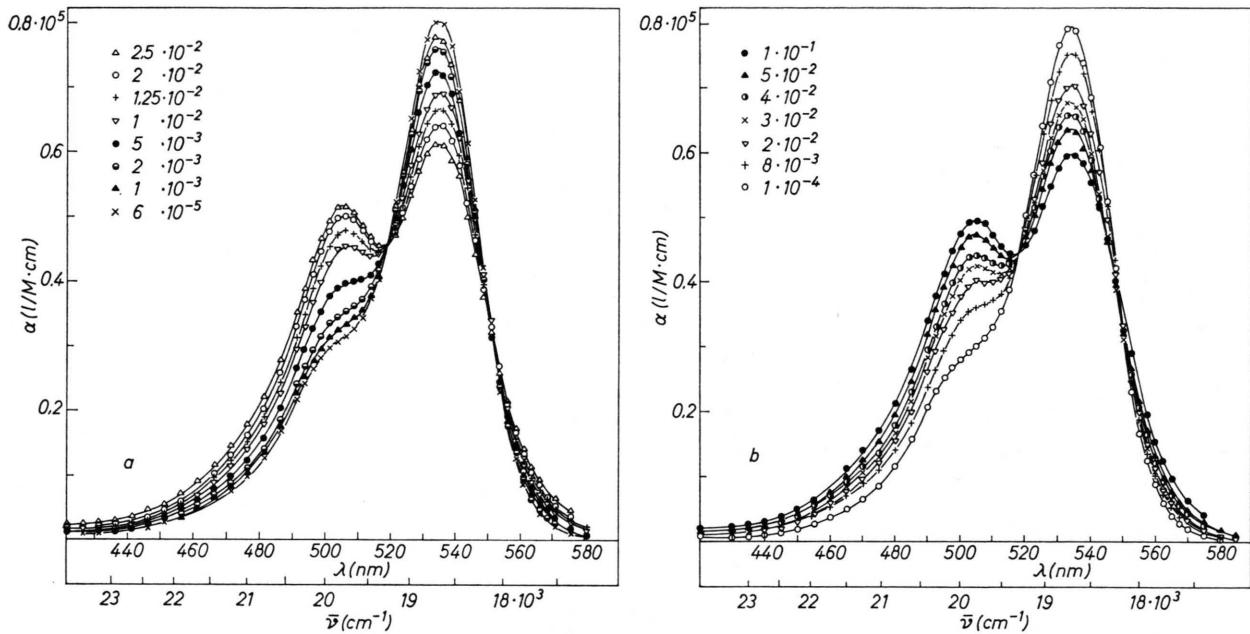


Abb. 2. Absorptionsspektren von Rhodamin 6 G in Wasser-Glyceringemischen. $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$, a) Zähigkeit 0,36 poise, b) Zähigkeit 5,3 poise, Konzentration in Mol/l.

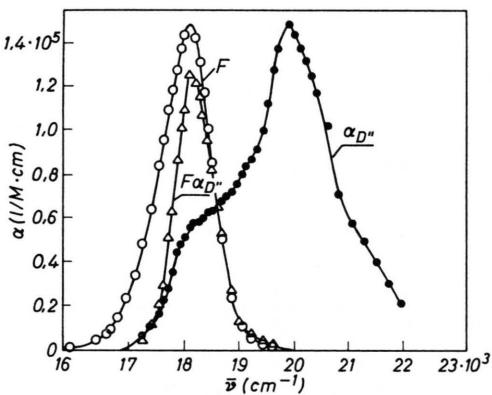


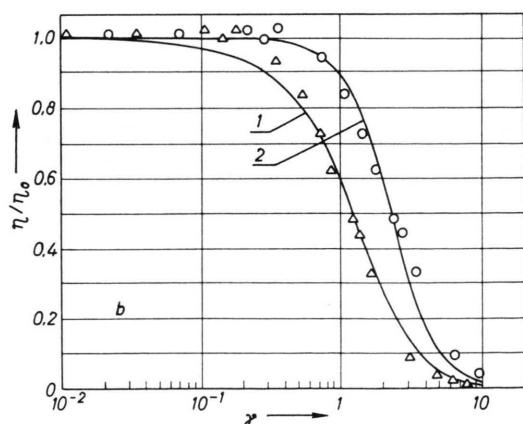
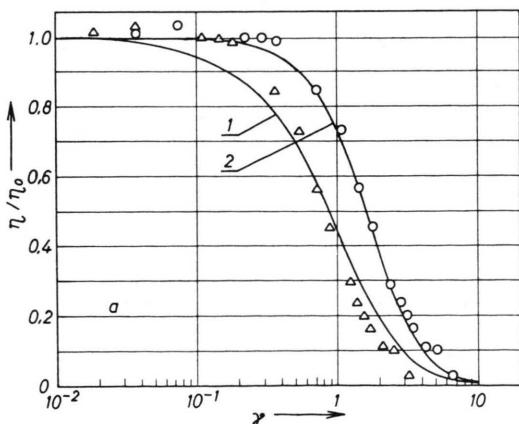
Abb. 3. Fluoreszenzquantenspektren (F), Absorptionsspektren $\alpha_{D''}$ der Dimeren und das Produkt $F \alpha_{D''}$ für Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin.

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' 10^5 l/M cm	I'' 10^5 l/M cm	C_0' 10^{-3} M/l	C_0'' 10^{-3} M/l	R_0' \AA	R_0'' \AA	K $1/\text{M}$	K_γ $1/\text{M}$	$\langle \tilde{\nu}' \rangle$ 10^3 cm^{-1}	$\langle \tilde{\nu}'' \rangle$ 10^3 cm^{-1}	n	η 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	γ	$(\eta/\eta_0)'$	η/η_0
System I	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,019	1,005
	2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,038	1,025
	3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,97	$5,82 \cdot 10^{-4}$	$0,09 \cdot 10^{-4}$	0,114	0,983
	4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,95	$7,60 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	0,150	0,970
	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,94	$9,37 \cdot 10^{-4}$	$0,31 \cdot 10^{-4}$	0,188	0,950
	6	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,90	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^{-3}$	0,364	0,785
	7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,85	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$	0,545	0,643
	8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,84	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	0,725	0,505
	9	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,82	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	0,900	0,402
	10	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,77	$5,40 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	1,240	0,249
	11	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,76	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,198
	12	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,74	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	1,570	0,167
	13	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,73	$7,32 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1,750	0,137
	14	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,67	$8,42 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,130	0,085
	15	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,65	$9,75 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	2,530	0,080
	16	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,62	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	3,340	0,018
System II	1	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,0	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,0	0,011	1,004
	2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,036	1,008
	3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,110	1,018
	4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,0	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,146	0,992
	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,183	1,020
	6	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,360	0,930
	7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,550	0,835
	8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,736	0,720
	9	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,977	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$	0,902	0,621
	10	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,930	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	1,240	0,463
	11	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,880	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$	1,390	0,405
	12	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,820	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	1,710	0,290
	13	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,755	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	3,340	0,074
	14	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,695	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$	4,880	0,029
	15	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,645	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$0,71 \cdot 10^{-2}$	6,400	0,013
	16	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,593	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	7,850	0,007
	17	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,563	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	10,900	0,003
	18	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,512	$4,09 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	12,200	0,002

Abb. 4. Relative Fluoreszenzquantenausbeute von Rhodamin 6 G in Wasser-Glycerin als Funktion von γ ; 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 γ -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 η/η_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 η/η_0 -Abhängigkeit von γ 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 η_0 vor. Diese würden die Bestimmung des Parameters α_0 gestatten und zur Lösung der Frage beitragen, ob und in welchem Umfang eine Lösung bei der Energieübertragung über die Monomeren in die Konzentrationslösung eingeht. Die in Abb. 4 zusammengefaßten Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine solche Lösung bei Systemen mit $\eta_0 < 1$ zu erwarten ist. Es sei noch darauf hingewiesen, daß der Parameter α_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 η_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 Fr. A. SODOLSKA sowie Herrn J. NAGAWIECKI für ihre technische Hilfe.