

ZUR FRAGE DER WIRKUNGSSPHÄRE IN DEN AUF DIE KONZENTRATIONSDEPOLARISATION DES FLUORESZENZLICHTES BEZÜGLICHEN THEORIEN

Von L. SZALAY und B. SÁRKÁNY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. Februar 1962)

Es wurde im Falle der Konzentrationsdepolarisation zwischen dem Radius R der JABŁOŃSKI'schen aktiven Sphäre und dem FÖRSTER'schen kritischen Abstand R_0 die Relation $R = 1,367 R_0$ gefunden und durch experimentelle Untersuchungen unmittelbar bestätigt. Der Radius R erwies sich beinahe gleich dem in der JABŁOŃSKI'schen Theorie der Konzentrationslöschung eingeführten Radius R' .

§ 1. *Einleitung.* In den verschiedenen Theorien der Konzentrationsdepolarisation lumineszierender Lösungen wurden verschiedene Konstanten eingeführt, die für die Konzentrationsdepolarisation maßgebende Energiewanderung zwischen den gelösten lumineszenzfähigen Molekeln charakteristisch sind. Nach der Theorie von FÖRSTER [1] spielt bei der Konzentrationsdepolarisation ein *kritischer Abstand* R_0 eine wichtige Rolle. R_0 ist der (mittlere) Abstand zweier Molekeln A und B, für welchen der Energieübergang von dem angeregten A zu dem unangeregten Molekül B die gleiche Häufigkeit hat, wie die Ausstrahlung vom primär angeregten Molekül. In der Theorie von JABŁOŃSKI [2] haben die angeregten Molekeln eine sogenannte *aktive Sphäre*, deren Radius R folgendermaßen definiert wird: die Häufigkeit des Energieüberganges zwischen zwei Molekeln, die sich im Innern einer Kugel vom Radius R befinden, hat unabhängig von dem gegenseitigen Abstand dieser Molekeln denselben Wert, und zwar ist sie gleich der Häufigkeit der Emission (d. h. dem reziproken Wert der Abklingdauer), während dieselbe Häufigkeit zwischen zwei Molekeln, von denen eine sich außer der erwähnten Kugel befindet, gleich Null ist. Diese auf verschiedene Weise definierten Abstände R_0 und R gehen nicht nur in die Theorien der Konzentrationsdepolarisation, sondern auch in diejenigen der Konzentrationslöschung und der durch die Energiewanderung bedingten Fremdlöschung ein (siehe [1] S. 214 und [3]). In [3] wurde von JABŁOŃSKI für die durch die Energiewanderung bedingte Auslöschung die Relation

$$R' = 1,327 \cdot R_0 \quad (1)$$

gegeben. R' bedeutet den *Radius der aktiven Sphäre bei der Löschung*, der anders als der oben erwähnte Radius R definiert wurde. Nach [3] ist nämlich R' der Radius einer Kugel um ein angeregtes Molekül, in der die Verweilung eines einzigen unan-

geregten Moleküls eine mittlere relative Ausbeute von 0,5 des primär angeregten Moleküls bewirkt; die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Energieüberganges zwischen zwei Molekeln ist auch dann verschieden von Null, wenn die zwei Molekeln einen größeren Abstand als R haben. Es schien von Interesse zu sein, eine ähnliche Relation wie (1) zwischen dem (im Falle der Konzentrationsdepolarisation mit R bezeichneten) Radius der aktiven Sphäre und R_0 von der Seite der Konzentrationsdepolarisation zu suchen.

§ 2. *Beziehung zwischen dem Radius der aktiven Sphäre R und dem kritischen Abstand R_0 bei der Konzentrationsdepolarisation.* Nach der Jabłoński'schen Theorie der Konzentrationsdepolarisation [4] beträgt der Polarisationsgrad der Fluoreszenz einer Lösung

$$p = \frac{6p_0}{(3-p_0) \frac{v^2}{v-1+e^{-v}} + 2p_0}, \quad (2)$$

wobei v die mittlere Anzahl der lumineszenzfähigen Molekeln in der aktiven Sphäre vom Radius R und p_0 den Wert von p für $v=0$ bedeuten. (Es gibt $v=n \cdot v$; n ist die Anzahl der lumineszenzfähigen Molekeln in einem Kubikzentimeter und v ist das Volumen der aktiven Sphäre.)

BOJARSKI und KAWSKI [5] haben für die experimentelle Ermittlung des Wertes von R_0 durch die Anwendung der gemessenen Konzentrationsdepolarisationskurve ein Verfahren angegeben. Bei Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung der fluoreszierenden Molekeln (im Sinne von [5]) in einer isotropen und zähen Lösung und unter der Annahme vollständiger Depolarisation beim ersten Schritt des Energieüberganges, wurde für den Polarisationsgrad der Fluoreszenz, welcher einem kritischen Abstand R_0 der im Energiewanderungsprozeß beteiligten Molekeln entspricht, die Formel

$$p = \frac{3p_0}{6-p_0} \quad (3)$$

abgeleitet, wobei p_0 dieselbe Bedeutung wie in (2) besitzt. Schreibt man (3) in der Form

$$p = \frac{6p_0}{(3-p_0)4 + 2p_0}, \quad (3a)$$

dann erhält man eine unmittelbare Möglichkeit für den Vergleich der Formeln (2) und (4). Im Falle, wenn v in (2) eine Größe hat, die dem in (3) bzw. (3a) auftretenden Wert von p entspricht, gilt

$$\frac{v^2}{v-1+e^{-v}} = 4. \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich der Wert $v=2,556$. Mit der Benützung dieses Wertes und unter Berücksichtigung der Definitionen $v=n \cdot v$ und $v=4\pi R^3/3$, erhält man die Anzahl der lumineszenzfähigen Molekeln in einem Kubikzentimeter:

$$n = \frac{3 \cdot 2,556}{4\pi R^3}. \quad (5)$$

Diese Anzahl der Molekeln entspricht aber dem Falle, in dem — nach der FÖRSTER'schen Theorie — der Energieübergang die gleiche Häufigkeit wie die Ausstrahlung vom primär angeregten Molekül besitzt. Aus der unter (5) gegebenen Anzahl der Molekeln erhält man den kritischen Molekülabstand nach der Formel (37,1) von [1] (vgl. auch [5]) zu

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad (6)$$

Mit Einführung von (5) in (6) erhält man

$$R_0 = 0,7313 R \quad \text{bzw.} \quad R = 1,367 R_0, \quad (7)$$

eine Relation zwischen den zwei Konstanten. Ein Vergleich von (1) und (7) zeigt, daß der Wert von R' (der Radius der aktiven Sphäre bei der durch die Energiewanderung bedingten Fremdlöschung) sich vom Wert von R (dem Radius der aktiven Sphäre bei der Konzentrationsdepolarisation) unterscheidet.

Unter Berücksichtigung des JABŁOŃSKI'schen Wertes von R' , gegeben in (1), wurde ein Vergleich zwischen R' und R_0 in [3] ausgeführt. Bei der Löschung der Fluoreszenz von Trypaflavin in Methanol mit Rhodamin B, ergaben sich 70,6 Å für R' und 53,4 Å für R_0 , in einem guten Einklang mit (1).

Eine ähnliche Prüfung der Gültigkeit der Formel (7) unter Benützung der bisherigen experimentellen Resultate war nicht möglich, weil die zu diesem Zweck nötigen Angaben noch fehlen. BAUER und seine Mitarbeiter [6] geben einen Wert für R im Falle von Acridingelb, aber es gibt für R_0 in diesem Falle in der Literatur keinen Wert. Ähnlich ist die Sachlage bei den übrigen spärlichen Literaturdaten: es wurde entweder R , oder R_0 gegeben, und in jedem Falle bei verschiedenen Stoffen

Tabelle 1.

c (in Mol/l)	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
p	0,479	0,466	0,462	0,419	0,374	0,191	0,123
p_{ber}	0,478	0,473	0,466	0,414	0,362	0,161	0,091

(siehe z. B. [1] S. 172 und [5]). Wir haben deshalb die Konzentrationsdepolarisation sowie die Absorptions- und Emissionsspektren bei derselben Lösung untersucht, um eine unmittelbare Prüfung von (7) zu ermöglichen.

§ 3. *Experimentelle Untersuchungen.* Die Konzentrationsdepolarisation im Falle von wäßrig-glycerinischen Na-Fluoreszeinlösungen wurde nach der in [7] angegebenen Methode gemessen. Die prinzipiell nicht wesentlichen Veränderungen an der Apparatur, die aber eine Erhöhung der Meßgenauigkeit erzielten, sind in [8] gegeben. Die Lösungen enthielten 96 Prozent wasser- und fluoreszenzfreies, sorgfältig gereinigtes Glycerin und 1 Prozent NaOH. Die Meßtemperatur von $30,0 \pm 0,1^\circ$ C wurde durch einen Höppler'schen Ultrathermostaten konstant gehalten. Wir haben auch die depolarisierende Wirkung des Sekundärfluoreszenz in Betracht gezogen und den wahren Polarisationsgrad nach [9] bestimmt. Tabelle 1 enthält

die wahren Polarisationsgrade (p) und die nach (2) berechneten Polarisationsgrade (p_{ber}) bei verschiedenen Na-Fluoreszeinkonzentrationen (c). Der relative Fehler $\Delta p/p$ der Polarisationsmessungen betrug etwa 1–2 Prozent. Die beste Anpassung der experimentellen p -Werte zur Gl. (2) liefert einen Wert von $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ für v , mit $p_0 = 0,480$. Dementsprechend ist der Radius der JABLOŃSKI'schen aktiven Sphäre $R = 70,8 \text{ \AA}$.

Zur Berechnung des FÖRSTER'schen kritischen Abstandes wurden die Absorptions- und Emissionsspektren mit einem photoelektrischen Spektralphotometer (Optica Milano CF 4) aufgenommen. Die Werte des Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\bar{\nu})$ sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Der kritische Abstand R_0 wurde nach der in [1], S. 176 gegebenen Formel

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{9\kappa^2(1n10)^2 c \tau I_{\bar{\nu}}}{16\pi^4 n^2 N'^2 \bar{\nu}_0^2}} \quad (8)$$

berechnet. Dabei wurde für die Größe κ^2 der Mittelwert über alle Orientierungen $\kappa^2 = 2/3$ benutzt. Ferner sind: $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ die Lichtgeschwindigkeit, $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$ die Anzahl der Molekeln in Millimol, $\tau = 5,05 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ die Abklingdauer (flu-

Tabelle 2.

$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(\bar{\nu})$	$\eta(\bar{\nu})$	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(\bar{\nu})$	$\eta(\bar{\nu})$
18400	869	0,783	19800	67315	0,844
18600	955	0,815	20000	80343	0,792
18800	1954	0,841	20200	75523	0,687
19000	5212	0,880	20400	63450	0,579
19200	10857	0,895	20600	49205	0,475
19400	23017	0,898	20800	40302	0,389
19600	44297	0,880	21000	34439	0,302

orometrisch von J. HEVESI gemessen), $n = 1,4662$ der Brechungsindex (genommen aus [10]), $\bar{\nu}_0 = 19677 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_0 = 508,2 \text{ m}\mu$) die Spiegelwellenzahl (die Spiegelwellenlänge) und

$$I_{\bar{\nu}} = \int_0^{\infty} \varepsilon(\bar{\nu}) \eta(\bar{\nu}) \varepsilon(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}) d\bar{\nu}. \quad (9)$$

In der Formel für $I_{\bar{\nu}}$ in [1] wurde die absolute Quantenausbeute $\eta(\bar{\nu})$ nicht in Betracht gezogen. Die Begründung der Einführung dieser Größe in (9) wurde in [11] gegeben, ihr Wert aus [12] genommen.

Die Berechnung nach (8) liefert für den FÖRSTER'schen kritischen Abstand den Wert $R_0 = 51,66 \text{ \AA}$, der in einem sehr guten Einklang mit der Beziehung (7) ist, da die nach [2] gefundene Größe $R = 70,8 \text{ \AA}$ mit der nach (7) berechneten Größe $R_{\text{ber}} = 70,62 \text{ \AA}$ eine recht befriedigende Übereinstimmung aufweist.

Mit $R_0 = 51,66 \text{ \AA}$ ergibt die Berechnung nach (1) den Wert $R'_{\text{ber}} = 68,55 \text{ \AA}$, während die Formel (7) den Wert $R_{\text{ber}} = 70,62 \text{ \AA}$ liefert. Die Abweichung dieser zwei verschiedenen Werte von R_{ber} und R'_{ber} beträgt mehr als 3 Prozent. Diese Abweichung liegt bestimmt außerhalb des Meßfehlers, und deshalb erlaubt sie,

die Folgerung zu ziehen, daß die aktive Sphäre bezüglich der Konzentrationsdepolarisation und der Konzentrationslöschung (bzw. der durch die Energiewandlung bedingte Fremdlöschung) in Wirklichkeit verschiedene Abmessungen haben sollen. Trotz der erwähnten Verschiedenheit ist die Differenz der beiden Radien sehr gering, was besonders mit Rücksicht auf das beträchtlich verschiedene Abläufen der Konzentrationsdepolarisations- und Konzentrationslöschungskurven auffallend ist.

* * *

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Institutes, und Herrn Kollegen I. KETSKEMÉTY für die wertvollen Ratschläge ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoëck und Ruprecht, Göttingen, 1951) S. 172.
- [2] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955).
- [3] Jabłoński, A.: Bull. Acad. Polon. 6, 663 (1958).
- [4] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 17, 481 (1958).
- [5] Bojarski, C., A. Kawski: Ann. Phys. 5, 31 (1959).
- [6] Bauer, R., A. Bączinski, M. Czajkowski: Bull. Acad. Polon. 6, 653 (1958).
- [7] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged, 3, 16 (1957).
- [8] Szalay, L., L. Gáti, B. Sárkány: Acta Phys. Hung. (im Erscheinen) 1962.
- [9] Budó, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat, 9, 269 (1961).
- [10] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged, 5, 87 (1959).
- [11] Ketskeméty, I.: Dissertation, 1962 (in Vorbereitung).
- [12] Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 88 (1961).

К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНЫХ СФЕР, ВЕДЕННЫХ В ТЕОРИИ ДЛЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛАРИЗАЦИИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ

Л. Салаи, Б. Шаркань

Между радиусом R активной сферы Яблоньского и критическим расстоянием R_0 в теории Форстера нашлось соотношение $R = 1,367 R_0$ и экспериментально подтверждалось.