



Universität Potsdam

Wolfgang Regenstein

Statistische Beschreibung des Resonanz- energie transfers in Lösungen

2. Version

Universität Potsdam 2022

Soweit nicht anders gekennzeichnet ist dieses Werk unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:

Namensnennung 4.0 International. Dies gilt nicht für zitierte Inhalte anderer Autoren.

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

<https://doi.org/10.25932/publishup-56597>

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-565977>

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
1. Resonanzenergietransfer nach FÖRSTER	2
2. Überblick über die statistische Beschreibung des Resonanzenergie- Transfer in Lösungen	5
2.1 Das Modell der aktiven Kugeln	5
2.2 Das Schalenmodell	5
2.3 Andere abstandsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilungen	7
2.4 Modell der Treffertheorie	12
2.5 Analyse von Fluoreszenzlöschkurven	14
2.5.1 Grafische Analyse	14
2.5.2 Iterative Anpassung	15
2.5.3 Demonstration eines Beispiels	16
Literatur	18
Anhang	22
1. Darstellen der Meßwerte: plot.m	22
2. Programm zur Berechnung der unvollständigen Gamma- Funktion: calc_gammainc.m	22
3. Berechnung des Integrals der Löschkurve: integral_gammainc.m	22
4. Darstellen mehrerer Kurven in einem Plot:multi_plot.m	23
5. Berechnung des Wechselwirkungs(FOERSTER)radius: calc_radius.m	23

Vorwort

Beim Resonanzenergietransfer nach FÖRSTER /1/ wird strahlungslos Energie von einem angeregten Molekül (Donator) zu einem im Abstand bis zu etwa 10 nm entfernten Molekül (Akzeptor) übertragen. Dieser Wechselwirkungsabstand wird nach der Theorie von FÖRSTER /1/ mit Hilfe des Überlappungsintegrals des Fluoreszenz- und Absorptionsspektrums berechnet. Da Absorption und Fluoreszenz mit verschiedenen Methoden und damit auch verschiedenen physikalischen Größen gemessen werden, wird nach FÖRSTER das in willkürlichen Einheiten gemessene Fluoreszenzspektrum auf das Maximum der Absorptionskurve normiert. Dieser komplizierte Weg zur Bestimmung des Wechselwirkungsabstandes wurde, einem Vorschlag von MELCHER /2/ bezüglich seiner Anwendung auf Photonen, von uns geprüft und die Berechnung des Abstandes über die Löschkurve demonstriert.

Nach einer Zusammenstellung der verschiedenen statistischen Methoden zur Beschreibung des Energietransfers wird ein eigener Weg ausführlich mit einem Beispiel demonstriert. Der Vorteil gegenüber früheren Arbeiten besteht darin, dass mit dem frei zugänglichen Programm Octave /3/ eine einfache Berechnung von vollständiger und unvollständiger Gamma-Funktion möglich ist.

Die vorliegende Schrift ist ein überarbeiteter Auszug aus der Habilitationsschrift des Verfassers /4/.

Für die Hilfe bei den Rechnungen und Abbildungen danke ich meinem Sohn Dirk recht herzlich.

1. Resonanzenergietransfer nach FÖRSTER

Die Bezeichnung Resonanzenergietransfer für die im Folgenden dargestellte strahlungslose Desaktivierung ist in der Literatur nicht einheitlich. So findet man die Begriffe long-range-Energietransfer, FÖRSTER-Transfer, Dipol-Dipol-Wechselwirkungstransfer oder auch Resonanzenergietransfer.

Auf die Möglichkeit Energie vom angeregten Fluorophor zum Löscher durch elektromagnetische Multipolwechselwirkung zu übertragen, wurde zuerst von J. PERRIN 1924 /5/ hingewiesen. Durch F. PERRIN erfolgte 1932 /6/ dann eine quantenmechanische Beschreibung, die von FÖRSTER /1/, GALANIN /7/ und DEXTER /8/ weiterentwickelt wurde. Von einigen Autoren /9, 10, 11, 12, 13/ wurden zusätzlich auch Energieübertragungen zwischen Molekülen der gleichen Art (Energimigration) berücksichtigt. Trotz vieler Erweiterungen und Modifikationen ist die Theorie von FÖRSTER nach wie vor die am meisten verwendete Theorie für die Energieübertragung in Lösungen geringer Konzentrationen.

FÖRSTER /14/ berechnete die Löschwahrscheinlichkeit für die Übertragung der Anregungsenergie des Fluorophors zu homogen verteilten Löschern im Abstand r zu

$$p = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \quad (1)$$

wobei der Fluorophor im kritischen Abstand r^* mit der natürlichen Lebensdauer τ_0 desaktiviert. Für die zeitabhängige Teilchenzahldichte der angeregten Fluorophore erhält man

$$n_M = n_M(0) \exp \left(\frac{-t}{\tau_0} - 2x \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right) \quad (2)$$

mit dem Verhältnis der Löscherkonzentrationen $x = c_Q/c_Q^*$. Für das Verhältnis der Quantenausbeuten ergibt sich

$$\frac{q}{q_0} = 1 - \sqrt{\pi} x \exp(x^2) (1 - \operatorname{erfc}(x)). \quad (3)$$

Die kritische Konzentration c_Q^* hängt vom kritischen Radius entsprechend der Beziehung

$$c_Q^* = \frac{3}{4\pi N_A r^{*3}} \quad (4)$$

ab. Mit Hilfe des mittleren Orientierungsfaktors $\langle \chi^2 \rangle$ der willkürlich verteilten Übergangsmomente, der für isotrope Verteilung den Wert $2/3$ hat, der Brechzahl n , der Fluoreszenzquantenausbeute q_0 der ungelöschten Fluorophore und des Überlappungsintegrals $I(\bar{\nu})$ berechnet sich der kritische Radius nach der Zahlenwertgleichung

$$r^* = (q \ln 10 \langle \chi^2 \rangle q_0 I(\bar{\nu})) (128\pi^5 n^4 N_A)^{-1} \quad (5)$$

der in der Größenordnung von 10 nm liegt. Der Zusammenhang zwischen der quantenmechanischen Rechnung und experimentellen Größen wird über das Überlappungsintegral von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum

$$I(\bar{\nu}) = \int_0^\infty \varepsilon_Q(\bar{\nu}) f(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-4} d\bar{\nu} \quad (6)$$

hergestellt. Dabei ist $f(\bar{\nu})$ das über die Bedingung

$$f(\bar{\nu})d\bar{\nu} = \frac{F(\bar{\nu})d\bar{\nu}}{\int_0^\infty F(\bar{\nu})d\bar{\nu}} \quad (7)$$

normierte Fluoreszenzspektrum des Fluorophors und $\epsilon_Q(\bar{\nu})$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Lösers, der in der Einheit cm^2/mol gemessen werden muss. Diese so definierte Zahlenwertgleichung ist ein Schwachpunkt der FÖRSTERschen Theorie. FÖRSTER betrachtete absorbierte und emittierte Quanten und ging in der ersten Ableitung von der Spiegelsymmetrie des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums aus. Zwar lässt sich der Extinktionskoeffizient experimentell relativ leicht bestimmen, das Fluoreszenzspektrum wird jedoch meist in relativen willkürlichen Einheiten angegeben, so dass nicht vergleichbare Größen vorliegen. Außerdem ist die Bestimmung des Überlappungsintegrals ziemlich aufwendig.

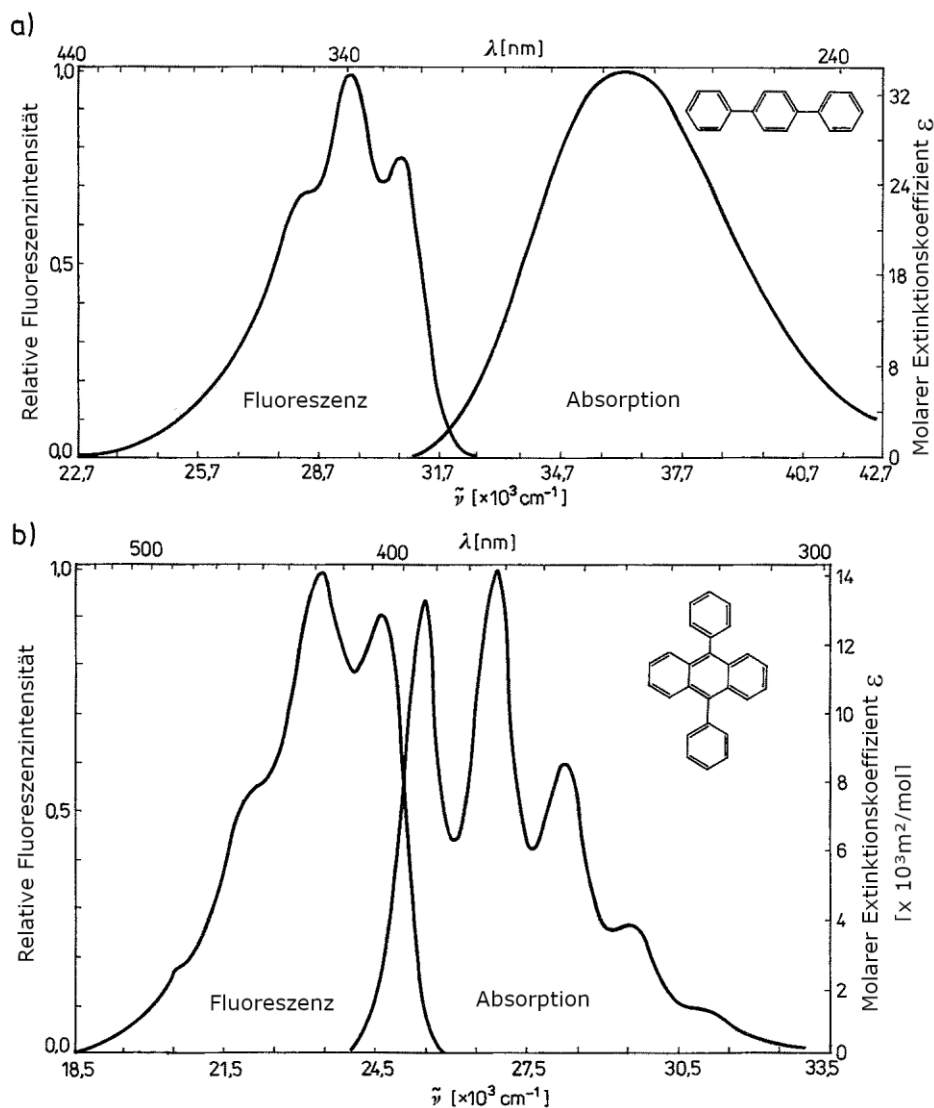


Abb.1: Absorptions- und Fluoreszenzspektren a) p- Terphenyl und b) 9,10- Diphenyl-Anthrazen in Zyklohexan bei Zimmertemperatur / 15, S.14, Abb. 1.1/ (aus dem Polnischen übersetzt vom Autor.)

In einigen Arbeiten / 16, 17, 18, 19, 20, 21 / in denen zeitabhängige Messungen vorliegen, wird die Bestimmung des Überlappungsintegrals durch Anpassung des Parameters x in Gl. (3) umgangen. Eine andere Ableitung der FÖRSTERschen Gleichung wurde von EISENTHAL und SIEGEL /22/ vorgenommen.

Der Vorteil von statistischen Beschreibungen des Resonanzenergietransfers besteht darin, dass sie ohne die Verwendung des Überlappungsintegrals auskommen. Deshalb soll im Folgenden ein Überblick über die statistischen Methoden für den Resonanzenergietransfer in Lösungen und der Versuch einer Systematisierung gegeben werden. Am Ende wird eine neue Variante hinzugefügt.

2. Überblick über die statistische Beschreibung des Resonanzenergietransfers in Lösungen

2.1 Das Modell der "aktiven Kugeln"

JABŁOŃSKI unternahm 1958 /23/ den Versuch mit einer statistischen Theorie die Fluoreszenzlöschung zu beschreiben, ohne zunächst einen bestimmten Löschemechanismus zu betrachten. Jedes fluoreszierende Molekül bildet ein Lumineszenzzentrum, das mit einer "aktiven Kugel" umgeben ist, in der sich die Löscher befinden, die alle die gleiche Löschwahrscheinlichkeit haben. Die Diffusion der Löscher sowie eine Abhängigkeit der Löschwahrscheinlichkeit von Abstand und Orientierung wird vernachlässigt. Jedes Lumineszenzzentrum kann eine unterschiedliche Anzahl von Löschern enthalten. Insgesamt verteilen sich die Löscher auf die einzelnen Zentren nach einer POISSON-Verteilung. Jedes Lumineszenzzentrum mit k Löschern hat eine Teilfluoreszenzquantenausbeute q_k mit

$$\frac{q_k}{q_0} = \frac{1}{1+k}, \quad (8)$$

so dass die mittlere Quantenausbeute q sich aus der Summe der Produkte der Löschwahrscheinlichkeiten p_k und der Teilquantenausbeuten entsprechend

$$q = \sum_{k=0}^{\infty} p_k q_k \quad (9)$$

ergibt. Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt die einfache Formel

$$\frac{q}{q_0} = \exp(-\nu) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu^k}{(1+k)!} = \frac{1 - \exp(-\nu)}{\nu}, \quad (10)$$

in der die mittlere Löscherzahl $\nu = n_Q v$ mit n_Q Teilchen pro Volumeneinheit und v Volumen der aktiven Kugel, die einzige Variable ist. Durch Anpassung des Parameters ν konnten Messergebnisse zum Resonanzenergietransfer sehr gut wiedergespiegelt werden /24/.

Noch besser war die Übereinstimmung im Schalenmodell, das ebenfalls von JABŁOŃSKI /25/ zuerst entwickelt und wenige Jahre später besonders von BOJARSKI /26/ und KAWSKI /27/ in verschiedenen Varianten weiterentwickelt wurde.

2.2 Das Schalenmodell

Nach JABŁOŃSKI /23/ ist jedes fluoreszierende Molekül in z verschiedene monomolekulare Lösungsmittelmolekülschalen eingebettet. Das Volumen v_1 der 1-ten Schale beinhaltet k_1 Löscher. Die Löscher verteilen sich über die einzelnen Schalen der verschiedenen Fluorophore nach der SMOLUCHOWSKI-Verteilung (Produkte von POISSON-Funktionen)

$$P(k_1 \dots k_z) = \prod_{l=1}^z \exp(-v_l) \frac{v_l^{k_l}}{k_l!} \quad (11)$$

mit $v_1 =$ mittlere Zahl der Löscher im Volumen v_1 .

BOJARSKI /26/ erweiterte dieses Modell durch Annahme einer abstandsabhängigen Löschwahrscheinlichkeit, wie sie in der FÖRSTERschen Theorie vorkommt (Gl. (1)). Außerdem haben bei ihm die konzentrischen Schalen alle gleiches Volumen, so dass sich die Schalendicke bei jeder weiter außen liegenden Schale verringert. Alle Löscher der gleichen Schale haben also gleiche Löschwahrscheinlichkeit. Das Volumen der ersten Schale wird so

gewählt, dass es dem Volumen einer aktiven Kugel entspricht. Damit ergibt sich für das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten

$$\frac{q}{q_o} = \exp(-zv) \sum_{k_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{k_z=0}^{\infty} \prod_{l=1}^z \frac{v^{k_l}}{k_l!} \frac{1}{1 + \sum_{l=1}^z \frac{k_l}{l^2}} \quad (12)$$

mit $l = 1 \dots z$ und $k_l = 0 \dots \infty$. In der Praxis hat sich dabei $z \leq 3$ als ausreichend erwiesen. Dieses Modell hat BOJARSKI /28/ durch Einbeziehung des Orientierungsfaktors und eines kleineren Löschervolumens weiterentwickelt

$$\frac{q}{q_o} = \sum_{k_1 \dots k_z} \frac{\exp\{\sum_{l=1}^z (k_l \ln v - \ln k_l!) - vz\}}{1 + 10\langle \chi^2 \rangle \sum_{l=1}^z \frac{k_l}{l^2}}. \quad (13)$$

Unter der Voraussetzung, dass das Verhältnis δ des Radius der aktiven Kugel zur Dicke der einzelnen Schichten konstant ist, berechnete KAWSKI / 29, 30,31 / das Volumen der einzelnen Schalen nach der Gleichung

$$A_l = (1 + (l - 1)\delta)^3 - (1 + (l - 2)\delta)^3 \quad (14)$$

und erhielt

$$\frac{q}{q_o} = \sum_{k_1 \dots k_z} \frac{\exp\{\sum_{l=1}^z (k_l \ln(A_l v_l) - \ln k_l!) - \sum_{l=1}^z A_l v_l\}}{1 + \langle \chi^2 \rangle \sum_{l=1}^z k_l (1 + (l-1)\delta)^{-6}}. \quad (15)$$

Anpassungsparameter sind z , δ und v_l . Zwischen dem FÖRSTER-Radius und dem aus der Teilchenzahl v_l berechneten Radius r wurde für einige Fluorophor-Löscher-Systeme mit $z = 10$ und $\delta = 0,1$ gute Übereinstimmung gefunden. Gleichung (15) wurde dahingehend erweitert, dass nicht nur die Übertragung der Energie vom Fluorophor zum Löscher sondern auch umgekehrt berücksichtigt wurde.

ORE /32/ behandelte das Schalenmodell in anderer Version. Er betrachtete die Wechselwirkung zwischen angeregtem Fluorophor und nächstem, zweitnächstem usw. bis i -befindlichen Löscher, für die er je nach Entfernung Teilquantenausbeuten $q_i(n)$ in n -ter Näherung definierte, die sich zur Gesamtquantenausbeute aufaddieren

$$q(n) = \sum_{i=1}^n q_i(n). \quad (16)$$

Die FÖRSTERSche Löschwahrscheinlichkeit setzte er in der Form

$$p_i = \tau_o^{-1} \left(\frac{v_o}{v_i} \right)^2 \quad (17)$$

mit $v_1 = 4\pi r_1^3/3$ und $v_o = 4\pi r^3/3$ an. Für die Berechnung der Quantenausbeute schlug er eine Mittelung über alle Löschwahrscheinlichkeiten nach der Vorschrift

$$q(n) = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{\tau_o^{-1} + \sum_{i=1}^n p_i} \right\rangle = x^2 \left\langle \frac{\sum_{i=1}^n x_i^{-2}}{1 + x^2 \sum_{i=1}^n x_i^{-2}} \right\rangle \quad (18)$$

vor, mit den Konzentrationsverhältnissen $x = c_Q / c_Q^* = c_Q v_0$ und $x_i = c_Q v_i$. Für die Verteilung der Löscher, die sich in Kugelschalen mit den Radien $r_1 \dots r_n$ und mit den Dicken $dr_1 \dots dr_n$ um den angeregten Fluorophor befinden, wurde die POISSON-Statistik angenommen.

Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Anordnung ist dann

$$\exp(-x_1) dx_1 \exp(-(x_2-x_1)) dx_2 \dots \exp(-(x_n-x_{n-1})) dx_n = \exp(-x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (19)$$

Diesen Ausdruck in Gl. (18) eingesetzt ergibt für die Fluoreszenzquantenausbeute in n-ter Näherung

$$q(n) = x^2 \int \frac{\sum_{i=1}^n x_i^{-2}}{1+x^2 \sum_{i=1}^n x_i^{-2}} \exp(-x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (20)$$

mit $0 \leq x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n < \infty$.

Entsprechend erhält man $q_i(n)$, wenn man die Summation im Zähler des Integranden ausführt.

2.3 Andere abstandsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Von SAMSON /33/ wurde der Versuch unternommen eine allgemeine statistische Theorie der Fluoreszenzlöschung aufzustellen. Dazu setzte er für die Zeitabhängigkeit der angeregten Fluorophore den Ausdruck

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \prod_{i=1}^{n_Q} \exp\left\{-\int_{V-v} f(\hat{r}_i) d\hat{V}_i \int_0^t w(r_i, \hat{r}_i, \hat{t}) d\hat{t}\right\}. \quad (21)$$

Dabei ist $f(\hat{r}_i)$ die Löschwahrscheinlichkeit für ein Löschermolekül, das sich im Abstand \hat{r} vom Fluorophor befindet, $w(r_i, \hat{r}_i, \hat{t})$ ist die Wahrscheinlichkeit das Löschermolekül bei \hat{r} anzutreffen, wenn es sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Abstand r befand, n_0 ist die Zahl der Löschermoleküle im Volumen $V-v$, wobei v das Volumen der angeregten Moleküle ist. Als Radius wird dazu die Summe der kinetischen Radien der stoßenden Moleküle genommen.

Nimmt man für die Wahrscheinlichkeit des Findens des ersten Löschermoleküls im Volumenelement dV_1 beim Abstand r_1 , des zweiten Moleküls in dV_2 bei r_2 usw. an, so ergibt sich

$$\phi(r_1 \dots r_{n_Q}) = \frac{dV_1 dV_2 \dots dV_{n_Q}}{(V-v)^{n_Q}}. \quad (22)$$

Einsetzen in Gl. (21) und Integration über alle dV_i ergibt unter Beachtung, dass w nicht von der Nummer der Teilchen abhängt und $V \rightarrow \infty$, für die mittlere Zahl der angeregten Fluorophore

$$\langle n_M(t) \rangle = n_M(0) \exp\left\{\frac{-t}{\tau_0} - c_Q H(t)\right\}. \quad (23)$$

$$H(t) = \int_{\infty-v} \left[1 - \exp\left\{-\int_{\infty-v} f(\hat{r}) d\hat{V} \int_0^t w(r, \hat{r}, \hat{t}) d\hat{t}\right\} \right] dV \quad (24)$$

und der Löscherkonzentration $c_Q = n_Q / (V-v)$. Wenn $H(t)$ bekannt ist, lässt sich $\langle n_M(t) \rangle$ und damit q/q_0 und τ/τ_0 nach

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\int_0^\infty \exp\left\{\frac{-t}{\tau^0} - c_Q H(t)\right\} dt}{\int_0^\infty \exp\left\{\frac{-t}{\tau^0}\right\} dt} \quad \text{und} \quad (25)$$

$$\frac{\tau}{\tau^0} = \frac{\int_0^\infty \exp\left\{\frac{-t}{\tau^0} - c_Q H(t)\right\} t dt}{\int_0^\infty \exp\left\{\frac{-t}{\tau^0} - c_Q H(t)\right\} dt} \quad (26)$$

berechnen.

In der Funktion $H(t)$ wird die Wahrscheinlichkeit $w(r, \hat{r}, \hat{t})$ durch die Diffusion bestimmt, während $f(\hat{r})$ die Art der Löschung beschreibt.

Bei vernachlässigbarer Diffusion wird

$$H(t) = \int_{\infty-v}^\infty (1 - \exp(-f(r)t)) dV \quad (27)$$

und mit $f(r) = (1/\tau^0) (r^*/r)^6$ und $v = 4\pi r^3/3$

$$H(t) = \frac{4\pi r^{*3}}{3} \sqrt{\frac{t}{\tau^0}} \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erfc} \left\{ \left(\frac{r^{*3}}{r} \right)^3 \sqrt{\frac{t}{\tau^0}} \right\} - \left(\frac{r}{r^{*3}} \right)^3 \sqrt{\frac{\tau^0}{t}} \left(1 - \exp \left\{ - \left(\frac{r^{*3}}{r} \right)^6 \frac{t}{\tau^0} \right\} \right) \right]. \quad (28)$$

Für $(r^*/r)^6 = \infty$ wird

$$H(t) = 4\pi r^{*3} \sqrt{\frac{\pi t}{\tau^0}} \quad (29)$$

in Gl. (25) eingesetzt und liefert die entsprechende Gleichung von FÖRSTER.

STEINBERG und KATCHALSKI /34/ behandelten in einer viel zitierten Arbeit die Kinetik diffusionskontrollierter chemischer Reaktionen und berechneten die Fluoreszenzlöschung als Spezialfall. Sie betrachteten ein System aus m homogen verteilten Fluorophoren M , die jeweils von n Löschern $Q_1 \dots Q_n$ umgeben sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen einem angeregten Fluorophor und einem seiner Löschermoleküle Q_i im Zeitabschnitt 0 bis t keine Wechselwirkung stattfindet, sei

$$O(r_1 \dots r_n, t) = \prod_{i=1}^n o(r_i, t), \quad (30)$$

bzw. dass eine Wechselwirkung eintritt, entsprechend $P = 1 - O$. Jedes Molekül wechselwirkt nur einmal. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül M bei $t = 0$ mit einer bestimmten Löschermolekülumgebung im Gesamtvolumen V anzutreffen, z.B. Q_1 im Abstand r_1 bis $r_1 + dr_1$ usw. ist

$$\varphi(r_1 \dots r_n) dr_1 \dots dr_n = \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V} dr_i. \quad (31)$$

Wenn die Wahrscheinlichkeit, dass jedes der m Moleküle M im Zeitintervall 0 bis t nicht mit einem der Q_i wechselwirkt $O(r_1 \dots r_n, t)$ ist, dann reagieren von der Gesamtzahl $m \phi dr_1 \dots dr_n$ der Moleküle M gerade

$$m\phi O dr_1 \dots dr_n = m \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V} dr_i \prod_{i=1}^n o(r_i, t) = m \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V} o(r_i, t) dr_i. \quad (32)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ können die einzelnen Moleküle M in Untergruppen, je nach der Anzahl der sie umgebenden Löscher, eingeteilt werden. Die Gesamtzahl $m(t)$ der zum Zeitpunkt t angeregten Fluorophore ist durch n Integrationen

$$m(t) = m \int_a^{r_g} \dots \int_a^{r_g} \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V_i} o(r_i, t) dr_i \quad (33)$$

zu berechnen. Die Integrationsgrenzen sind durch den Molekülradius a von M und das Volumen mit $V = 4\pi r_g^3/3$ gegeben. Da der Integrand ein Produkt von Termen darstellt, von denen jeder eine Funktion einer Variablen ist, ergibt sich nach Umformung

$$m(t) = m \prod_{i=1}^n \int_a^{r_g} \frac{4\pi r_i^2}{V_i} o(r_i, t) dr_i = m \left[\int_a^{r_g} \frac{4\pi r^2}{V} o(r, t) dr \right]^n = m[J(t)]^n. \quad (34)$$

Für $t = 0$ ist $J(t) = 1$ und $m(t) = m$. Setzt man $1 - J(t) = \varepsilon$ und betrachtet Gl. (34) für $\varepsilon \ll 1$, so erhält man

$$m(t) = m(1 - \varepsilon)^n \approx m \exp(-\varepsilon n). \quad (35)$$

Die Gleichung von FÖRSTER ergibt sich, wenn man für die Wahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$o(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{r}{r^0} \right)^6 \frac{t}{\tau^0} \right\} \quad (36)$$

annimmt.

WRIGHT /35/ beschrieb die Energieübertragung vom angeregten Fluorophor zum Löscher, die durch den Abstand r voneinander getrennt sind, durch die abstandsabhängige Geschwindigkeitskonstante

$$k(r) = \frac{1}{\tau^0} + \frac{c}{f(r)}. \quad (37)$$

Der Term $c/f(r)$ drückt dabei die radiale Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit aus, ohne eine Winkelabhängigkeit zu berücksichtigen. Sind n_Q Löscher im Volumen V um den Fluorophor verteilt, so ist eine vielfach exponentielle Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz durch die unterschiedlichen Beiträge der bei verschiedenen Abständen miteinander wechselwirkenden Paare zu beobachten. Beschreibt man die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Abstände mit der Funktion $w(r)$, so ergibt sich für die mittlere Zeitabhängigkeit der Fluorophore

$$n_M(t) = n_M(0) \exp \left(\frac{-t}{\tau^0} \right) \lim_{\substack{n_Q \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} \left[\int_V \exp \left(\frac{-tc}{f(r)} \right) w(r) dV \right]^n \quad (38)$$

mit den Grenzen $n_Q/V = c_Q$.

Diese Gleichung kann für verschiedene Löscherverteilungen ausgewertet werden. Unter der Annahme elektrischer Multipolwechselwirkung der Ordnung s ergibt sich mit cr^{-s} die Gleichung von INOKUTI und HIRAYAMA /20/

$$n_M(t) = n_M(0) \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} - 4\pi c_Q \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{(ct)^{3/s}}{3} \right\} \quad (39)$$

mit der vollständigen Gammafunktion $\Gamma(x)$.

Grenzfälle sind das PERRIN-Modell mit der Bedingung, dass kein Energieaustausch erfolgt, wenn der Abstand größer als der Wechselwirkungsabstand r^* ist und das STERN-VOLMER-Modell, dass keine radiale Abhängigkeit berücksichtigt. Damit ergeben sich die Gleichungen von PERRIN

$$n_M(t) = n_M(0) \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} - \frac{4\pi r^{*3} c_Q}{3} \right\} \quad \text{und} \quad (40)$$

STERN-VOLMER

$$n_M(t) = n_M(0) \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} - \frac{c_Q t}{c_Q^* \tau^0} \right\}. \quad (41)$$

Die Halbwertskonzentration c_Q^* ist mit der STERN-VOLMER-Konstanten durch die Beziehung

$$c_Q^* = \frac{1}{K_{SV}} \quad (42)$$

miteinander verknüpft.

ALLINGER und BLUMEN /36/ berechneten das Abklinggesetz angeregter Fluorophore, die von sich bewegenden Löschern und gegenüber der Löschung inerten Molekülen umgeben sind. Mit der orts- und zeitabhängigen Löschwahrscheinlichkeit $p(\vec{r}(t))$ eines Löschers bei der Position \vec{r} zur Zeit t ergibt sich für den mit der Wahrscheinlichkeit 1 zur Zeit $t = 0$ angeregten Fluorophor eine Zeitabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit

$$\rho(t) = \exp \left\{ - \int_0^t p(\vec{r}(t')) dt' \right\}. \quad (43)$$

Das Zeitintegral hängt vom Weg $\vec{r}(0,t)$ des Löschers während der Zeit 0 bis t ab. Deshalb kann man auch $\rho(t) \equiv \rho(\vec{r}(0,t))$ schreiben.

Von den insgesamt N Molekülen, die den Fluorophor umgeben, sind eine Teilmenge K Löscher, die mit $p(\vec{r})$ mit den Fluorophoren wechselwirken.

Damit erhält man das Abklinggesetz für die angeregten Fluorophore in der Form

$$\frac{dF_K(t)}{dt} = - \left\{ \sum_{j \in K} p(\vec{r}_j(t)) \right\} F_K(t) \quad (44)$$

bzw. die Lösung

$$F_k(t) = \exp \left\{ - \int_0^t \sum_{j \in K} p(\vec{r}_j(t')) dt' \right\} = \prod_{j \in K} \rho(\vec{r}_j(0,t)), \quad (45)$$

ein Produkt der Abklingfunktion der einzelnen Löscher. Eine Mittelung ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Verteilungen der N Moleküle in der Umgebung der Fluorophore, von denen Teilmengen K Löscher sind, durch die Binomialverteilung $w(K)$. Damit lautet das Abklinggesetz

$$\sum_K(w(K)F_K(t) = \sum_K(w(K) \prod_{j \in k} \rho(\vec{r}_i(0, t))) = \prod_{j=1}^N((1-w) + w\rho(\vec{r}_i(0, t))) = F(w, t), \quad (46)$$

bzw. unter Verwendung von Gl.(43) und Umformen

$$F(w, t) = \prod_{i=1}^N \left(1 - w \left(1 - \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{r}_i(t')) dt' \right\} \right) \right). \quad (47)$$

Dieser Ausdruck ist Ausgangspunkt für die Berechnung der verschiedenen Wechselwirkungen.

Für den Spezialfall, dass der Löscher im Festkörper eingebettet, \vec{r}_i also nicht zeitabhängig ist, ergibt sich

$$F_{fest}(w, t) = \prod_{i=1}^N [1 - w(1 - \exp(-tp(\vec{r}_i)))] \quad (48)$$

Durch Einsetzen von

$$p(\vec{r}) = \left(\frac{r^*}{r} \right)^s \frac{1}{\tau^0} \quad (49)$$

mit $s = 6$ erhält man nach mehrmaligem Umformen die Gleichung von FÖRSTER, bzw. für $s = 8$ und 10 die DEXTER-Gleichung.

KASCHKE und VOGLER /37,38 / haben bei Messungen im Pikosekundenbereich bis zu 60 ps, je nach Fluorophor-Löscher-Kombination, Abweichungen von der FÖRSTER-Theorie festgestellt. Für kleine Löscherkonzentrationen wurde ein unerwartet schneller und effektiver Energietransfer gefunden, während für hohe Konzentrationen die Ergebnisse mit denen von FÖRSTER übereinstimmen. Sie erklärten diese Abweichungen, indem sie statt der homogenen eine Rechteckverteilung der Löscher um die Fluorophore annahmen und erhielten die komplizierte Abklingfunktion für die angeregten Fluorophore

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left(\frac{t}{\tau^0}\right) \exp\left\{ -4\pi^{\frac{3}{2}} r^{*3} \frac{b\sqrt{\frac{t}{\tau^0}}}{3} \left(1 + \frac{(a-b)Q(x_2(t))}{b} - \frac{aQ(x_1(t))}{b} \right) \right\} \quad (50)$$

mit
$$Q(x_i(t)) = 1 - \operatorname{erfc}\{x_i(t)\} + \left(1 - \frac{\exp(x_i^2(t))}{\sqrt{\pi}x_i(t)} \right),$$

und
$$x_i(t) = \left(\frac{r^*}{r_i} \right)^3 \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau^0}} \quad \text{für } i = 1, 2.$$

Im Bereich der Radien r_1 und r_2 hat die Löscherkonzentration den Wert a , während sie sonst der Volumenkonzentration b für homogene Verteilung entspricht. Für $r_1 \rightarrow 0$ und $a \rightarrow b$ erhält man die Gleichung von FÖRSTER. Die Q -Funktionen beschreiben bei δ -förmiger Anregung das schnelle Anwachsen der Zahl der angeregten Fluorophore bei Gültigkeit der Ungleichung $x_i(t) \ll 1$.

Wenn die Zeit im Bereich der Fluoreszenzlebensdauer liegt, kann die Zeitabhängigkeit der Funktion $Q(x_i(t))$ vernachlässigt werden. Somit ergibt sich für $x_i(t) \geq 5$ $Q(x_2) \approx 0,1$ und für $r_1 < r_2$ ist $Q(x_1) = 0$. Das Zeitverhalten im Pikosekundenbereich lässt sich durch Anpassung

der Parameter r_1 , r_2 und a richtig widerspiegeln, wobei die Abhängigkeit vom Radius r_1 für $r_1 < 1$ nm vernachlässigbar ist.

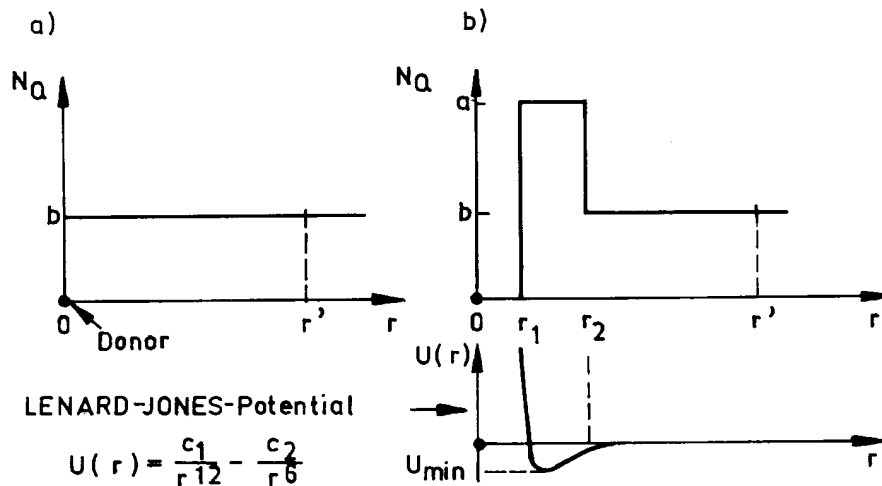


Abb. 2: Räumliche Verteilung der Löscher um einen angeregten Fluorophor
 a) homogene Verteilung (FÖRSTER-Modell)
 b) inhomogene Verteilung und dazu angenommenes Wechselwirkungspotential /38/

2.4 Modell aus der Treffertheorie

Ein in der Kernphysik verwendetes statistisches Modell, das die Wechselwirkung von Kernstrahlung mit belebter Materie beschreibt und zuerst von BLAU und ALTENBURGER /39/ als Treffertheorie in die Dosimetrie eingeführt wurde, eignet sich auch zur Beschreibung der Fluoreszenzlöschung durch Resonanzenergietransfer.

Die Treffertheorie ist die älteste und anschaulichste Theorie zur Erklärung von Dosis-Effekt-Kurven, die oft auch als Überlebenskurven bezeichnet werden. Dabei wurden zum ersten Mal quantenphysikalische Überlegungen auf biologische Probleme angewendet und von folgenden Voraussetzungen ausgegangen /40/:

- Ionisierende Strahlung überträgt ihre Energie in diskreten Quanten an das biologische Material.
- Die Treffer erfolgen nach einer POISSON-Verteilung.
- Der Testeffekt tritt ein, wenn mindestens k Treffer innerhalb eines formalen Trefferbereichs erfolgt sind.

Der Trefferbereich v charakterisiert die Abmessungen einer empfindlichen Struktur des bestrahlten Objektes. Die mittlere Trefferzahl $\langle z \rangle$ berechnet sich mit der treffertheoretischen Dosis D (Trefferanzahl pro Volumeneinheit) nach der Beziehung

$$\langle z \rangle = vD \tag{51}$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von k Treffern ergibt sich nach der POISSON-Verteilung in der Form

$$P[k] = \langle z \rangle^k \frac{\exp(-\langle z \rangle)}{k!} \tag{52}$$

Das Grundproblem der Trefferbereichstheorie besteht darin, aus experimentellen Untersuchungen das Volumen des Trefferbereichs zu ermitteln /41/.

Eine Erweiterung der Treffertheorie auf Transmissionsprobleme ionisierender Strahlung wurde von MELCHER /2/ vorgenommen und dabei die Vermutung geäußert, dass auch die Fluoreszenzlöschung durch Resonanzenergietransfer mit dieser Theorie beschrieben werden kann.

Deshalb wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, ähnlich wie bei JABŁOŃSKI /23/ zu verfahren und Löschzentren mit einer der Konzentration entsprechenden mittleren Löscherzahl ν zu betrachten, über die aber anders summiert wird.

Die Wahrscheinlichkeit $P_i(k)$ für das Vorhandensein eines Löschzentrums mit k Löschern bei einer mittleren Löscherzahl ν beträgt

$$P_i(k) = \nu^k \frac{\exp(-\nu)}{k!}. \quad (53)$$

Eine Beschreibung der Löschung des Fluorophor-Löscher-Systems erhält man durch Summation über alle k Klassen von Löschzentren mit $k = 0, 1, 2, 3 \dots$ Löschern:

$$P(k) = \frac{q}{q_0} = \exp(-\nu) \frac{\sum_{k=0}^{n-1} \nu^k}{k!} \quad (54)$$

Der Wechselwirkungsparameter n gibt die höchste Zahl der Löscher der verschiedenen Löschzentren an.

Eine Erweiterung dieser Gleichung auf nichtganzzahlige n wurde von DESSAUER /42/ angegeben und führt mit Hilfe der vollständigen Gammafunktion

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty \exp(-\nu) \nu^{n-1} d\nu \quad (55)$$

und der unvollständigen Gammafunktion

$$\Gamma(\nu; n) = \int_0^\nu \exp(-t) t^{n-1} dt \quad (56)$$

auf die leichter zu handhabende Beziehung

$$P(n) = \frac{q}{q_0} = 1 - \frac{\Gamma(\nu; n)}{\Gamma(n)}, \quad (57)$$

die in der Literatur oft als I^* bezeichnet wird. Das wird aber nicht überall einheitlich so bezeichnet.

Während bei JABŁOŃSKI über alle Löschzentren summiert wird, erfolgt in dieser Arbeit eine Summation über alle Klassen von Löschzentren.

Zur Beschreibung der experimentellen Löschkurven $q/q_0 = f(c_0)$ mit Gl. (26) rechnet man die Löscherkonzentrationen c_Q in die Löscherzahl pro Volumeneinheit n_Q um und bestimmt danach die unbekanntes Größen maximale Löscherzahl n der Löschzentren und Löschvolumen ν . Das ist nach zwei verschiedenen Verfahren möglich:

- Grafische Methode,
- iterative Anpassung mit Rechner.

2.5 Analyse von Fluoreszenzlöschkurven

2.5.1 Grafische Analyse

Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen grafischen Methoden ist in der Monografie von MELCHER /2/ zu finden. Dabei wurde festgestellt, auch durch eigene Messungen, dass bei der Wechselwirkung von Photonen kleine Werte für den Wechselwirkungs- Parameter n mit $n < 1$ zu beobachten sind.

Damit ergibt sich nach MELCHER folgendes Verfahren:

1. Bestimmung des Abszissenwertes c_e , d.h. der Konzentration, bei der die Löschkurve auf den e -ten Teil gefallen ist: $q/q_0 \approx 0,368$.
2. An diesen Punkt der Kurve wird die Tangente angelegt und bis zur Abszisse verlängert. Dieser Schnittpunkt ergibt die Konzentration c_T .
3. Damit kann der Wechselwirkungsparameter /2, S.41/ mit

$$n = 0,835 \left(\frac{c_e}{c_T - c_e} \right)^2 \quad (58)$$

berechnet werden.

4. Zur Bestimmung von μ benötigt man die Fläche F_∞ unter der Kurve. Die kann zweckmäßig mit der Trapezregel /43/ bestimmt werden. Somit ist die Berechnung mit Hilfe von Gl. (59) möglich /2, S.42/

$$\mu = \frac{n}{F_\infty} \quad (59)$$

Die mittlere Löscherkonzentration wird mit

$$\bar{c} = \frac{n}{\mu} \quad (60)$$

berechnet /2, S.176/. Der reziproke Wert des (molaren) Wechselwirkungskoeffizienten μ kann auch als Volumen zwischen zwei Wechselwirkungen mit der " mittleren freien Weglänge λ " /2, S. 166/ aufgefasst werden.

Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$\bar{c} = \frac{3}{2\sqrt{\pi^3}} \frac{1}{N_A r^3} \quad (61)$$

ergibt sich mit der Zahlenwertgleichung zur Berechnung eines mittleren Radius r^* , der mit dem FÖRSTERschen kritischen Radius R_0 vergleichbar ist:

$$r^* = 0,766 \sqrt[3]{\frac{\text{moll}^{-1}}{\bar{c}}} \text{ nm.} \quad (62)$$

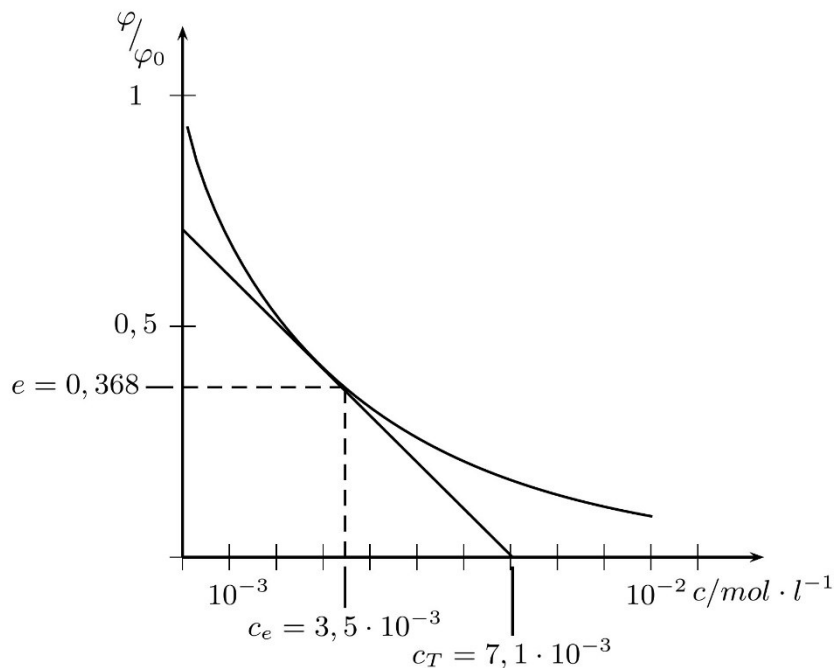


Abb.3 Grafische Bestimmung von c_e und c_T bei der Löschung von Trypaflavin durch Rhodamin 6G in Methanol /44/

Beim Vergleich mit den Ergebnissen von FÖRSTER ist zu beachten, dass er mit der Begründung einer statistischen Verteilung der Moleküle in der Klammer noch den Faktor $2/\pi^{1/2}$ hinzugefügt hat. Die so berechneten Radien sind dadurch um den Faktor 1,04 größer als die nach Gl. (62) berechneten.

2.5.2 Iterative Anpassung

Durch das grafische Verfahren kann der Parameter n nicht hinreichend genau festgestellt werden. Deshalb ist es vorteilhafter das grafische Verfahren nur zur Bestimmung von Richtwerten für den Wechselwirkungsparameter n und das Löschvolumen v zu benutzen. Mit diesen Startwerten kann, unter Verwendung des im Internet frei zugänglichen Programms **Octave** /3/, das sowohl vollständige als auch unvollständige Gammafunktion enthält, eine erste Berechnung erfolgen. Das dazu notwendige Programm ist im Anhang aufgelistet. Durch Variation der Werte von μ und n lässt sich eine optimale Anpassung erreichen. Dabei ist zu beachten, dass μ den Anstieg beeinflusst und n eine vertikale Verschiebung der Kurve ergibt (siehe Beispiel in 2.5.3, Abb. 4).

Tabelle 2: Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten Radien

Literatur	n	v/nm^3	r^*/nm	r/nm
FÖRSTER /45/ Gl. (3)	0,783	723	5,6	6,5
JABLONSKI /23/ Gl. (11)	0,736	357	4,4	5,6 $r_j = 7,4$
KAWSKI /30/ Gl. (15)	0,994	441	4,7	5,6 $r_k = 5,6$
BOJARSKI /46/ Gl. (64)	0,79	589	5,2	6,0
INOKUTI /21/ Gl. (65)	0,975	1,6	0,72	1,3

Dabei wurden folgende Fluorophor-Löschersysteme untersucht:

- FÖRSTER /45/: M: Na-Fluorescein; Q: Phloxin in Wasser-Glycerol
- JABŁOŃSKI /23/: M: Trypaflavin; Q: Rhodamin B in Methanol
- KAWSKI /30/: M: Fluorescein; Q: Rhodamin B in Glycerol
- BOJARSKI /46/: M: Acriflavin; Q: Rhodamin B in Methanol
- INOKUTI /21/: Phosphoreszenzlöschung von Benzophenon durch 1-Bromnaphthalen in Ethanol-Ether bei 77 K

Die Anpassung der I*-Funktion an die in der Tabelle 2 zusammengestellten Beispiele liefert im allgemeinen erst Abweichungen in der 3. Stelle nach dem Komma, die bei einer grafischen Darstellung nicht von Bedeutung sind. Bei der Diskussion der Größe der verschiedenen Radien ist zu beachten, dass die angeführten Arbeiten sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die eine Gruppe (JABŁOŃSKI, KAWSKI) definiert einen neuen Wechselwirkungsradius r_J , der in Bezug zum FÖRSTERradius r^* gesetzt wird. JABŁOŃSKI gibt sogar eine feste Beziehung zwischen seinem Radius r_J und dem FÖRSTERradius r^* in der Form $r_J = 1,327 r^*$ an.

Bei der anderen Gruppe wird die FÖRSTERsche Theorie unter Beibehaltung des Radius r^* erweitert. So berücksichtigt BOJARSKI /46/ in einem Mehrstufenprozess eine Wanderung der Anregungsenergie über mehrere Fluorophore bis zum Löscher für verschiedene Konzentrationsverhältnisse y von Fluorophor und Löscher mit der Gleichung

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1 - \sqrt{\pi} x \exp(x^2) [1 - \operatorname{erfc}(x)]}{1 - \frac{y}{y+1} \sqrt{\pi} x \exp(x^2) [1 - \operatorname{erfc}(x)]} \quad (63)$$

Für das in der Tabelle 2 angeführte Beispiel erhält er eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment für $y = 0,16$. Komplizierter ist das Anpassen des Parameters in der zeitabhängigen Gleichung von INOKUTI /21/

$$n_M(t) = n_M(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau^0} - \gamma^{-3} \cdot \frac{c}{c_0} \cdot g \left(\exp(\gamma) \cdot \frac{t}{\tau^0} \right) \right\} \quad (64)$$

mit $g(z) = 6z \sum_{m=0}^{\infty} (-z)^m (m+1)^{-4} / m!$, und $z = \exp(\gamma) \frac{t}{\tau^0}$,

der Messungen von ERMOLAEV /47/ damit beschrieben hat.

Der von uns berechnete Radius r^* ist etwas kleiner als der FÖRSTERradius.

2.5.3 Demonstration eines Beispiels

Aus der Löschkurve Abb. 3 entnimmt man den Abszissenwert c_e bei $\varphi/\varphi_0 = 1/e \approx 0,368$ $c_e = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und die Konzentration am Tangentenschnittpunkt c_T mit $c_T = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Mit Gl. (58) berechnet man den Wechselwirkungsparameter

$$n = 0,853 \left[\frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{(7,1 - 3,5) 10^{-3}} \right]^2 = 0,829.$$

Die Integration mit der Trapezregel /48/ (siehe Anhang) ergibt sich $F_{\infty} = 15,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Mit Gl. (59) erhält man

$$\mu = \frac{0,829}{16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}} = 518 \text{ l mol}^{-1} .$$

Mit den so bestimmten Werten μ und n kann die Berechnung der unvollständigen Gammafunktion mit dem im Anhang angegebenen Programm **calc_gammainc.m** durchgeführt werden.

Die Parameter μ und n werden solange variiert bis eine optimale Anpassung an die Messkurve erreicht ist (siehe Abb. 4). Diese Werte werden in Gl. (61) eingesetzt und die mittlere Löscherkonzentration bestimmt

$$\bar{c} = \frac{0,829}{348 \text{ mol}^{-1}} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

und mit Gl.(62) ein mittlerer Radius von $r^* = 5,73 \text{ nm}$ berechnet.

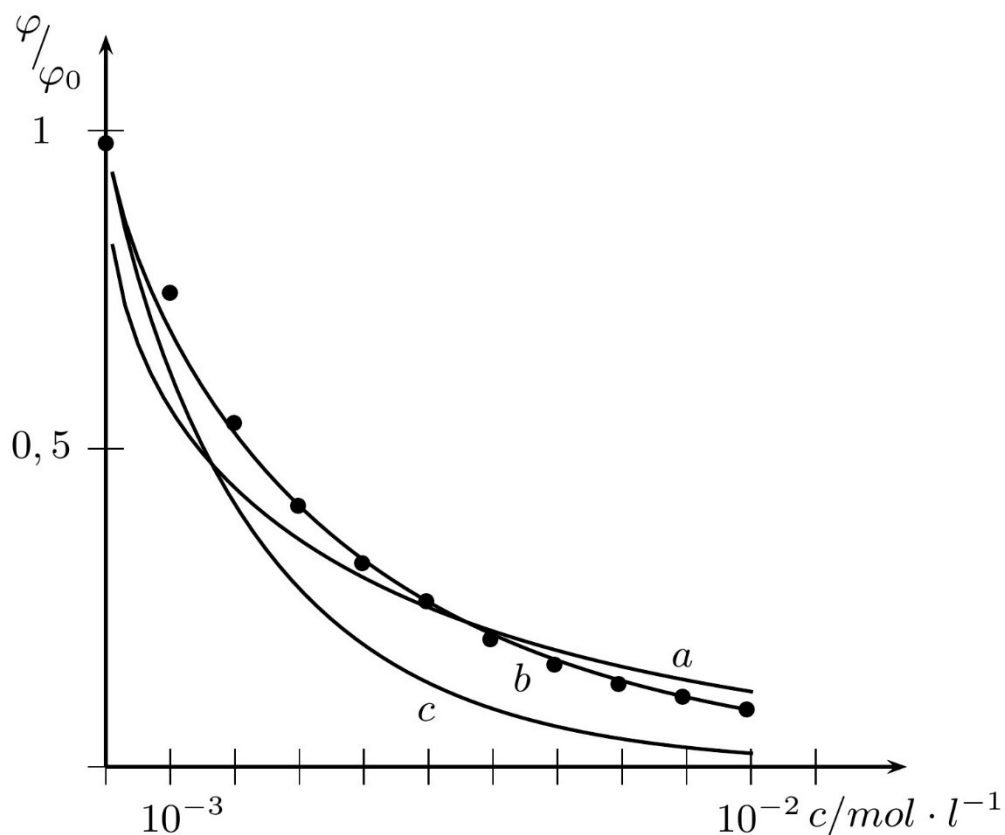


Abb. 4: Demonstration der Anpassung der Parameter μ und n an die Löschkurve

- a) Kurve mit $\mu=100 \text{ l mol}^{-1}$ und $n=0,4$
- b) Kurve von FÖRSTER /45/ aus Abb. 3, Anpassung mit $\mu= 185 \text{ l mol}^{-1}$ und $n=0,7$
- c) Kurve mit den grafisch bestimmten Ausgangswerten $\mu=348 \text{ l mol}^{-1}$ und $n=0,828$

Literatur

- /1/ Förster, F.: Ann. Phys. (Leipzig) 2 (1948), 55
- /2/ Melcher, H.: Transmission und Absorption
VEB Dt. Verlag der Wissenschaften,
Berlin, 1970
- /3/ Programm Octave: www.octave.org
- /4/ Regenstein, W.: Fluoreszenzlöschung durch Elektronen- und
Resonanzenergietransfer in Lösungen
Diss. (B) Päd. Hochschule „Karl Liebknecht“
Potsdam, 1989
- /5/ Perrin, J.: 2me Conseil de Chimie Solvay 1924
Gauthier-Villars, Paris 1925, S. 322
- 6/ Perrin, F.: Ann. Phys. (Paris) 17 (1932), 283
- 7/ Galanin, M. D.: Z. Eksp. Teoret. Fiz. 28 (1955), 485
- /8/ Dexter, D. L.: J. Chem. Phys. 21 (1953), 836
- /9/ Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14 (1955), 295
- /10/ Bojarski, C. u.
J. Domsta: Acta Phys. Hung. 30 (1971), 145
- /11/ Kuśba, J.: J. Luminescence 27 (1982), 191
- /12/ Wagner, J., Bendig, J. u.
D. Kreysig: Z. Phys. Chemie (Leipzig) 265 (1984), 81
- /13/ Bendig, J., Wagner, J.,
Kreysig, D. u. M. von Löwis of Menar: Z. Phys. Chemie (Leipzig) 264 (1983), 1213
- /14/ Förster, T.: Z. Naturf. 4a (1949), 321
- /15 / Kawski, A.: Fotoluminescencja roztworow
Wydawnictwo Naukowe PWN,
Warszawa 1992
- /16/ Kaschke, M.: Chem. Phys. 102 (1986), 229

- /17/ Schubert, M. u.
B. Wilhelmi: Festkörperprobleme 25 (1985), 309
- /18/ Schubert, M. u.
K. Vogler: Ann. Phys. (Leipzig) 37 (1980), 312
- /19/ Wilhelmi, B.: Chem. Phys. 66 (1982), 351
- /20/ Bauer, R. K.
u. R. Twardowski: Z. Naturf. 37a (1982), 351
- /21/ Inokuti, M.
u. F. Hirayama: J. Chem. Phys. 43 (1965), 1978
- /22/ Eisenthal, K. B.
u. A. S. Siegel: J. Chem. Phys. 41 (1964), 652
- /23/ Jabłoński, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci.
Math. Astr. Phys. 6 (1958), 663
- /24/ Bowen, E. J.
u. B. Brocklehurst: Trans. Faraday Soc. 49 (1953), 1131
- /25/ Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 13 (1954), 175
- /26/ Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 19 (1960), 631
- /27/ Kawski, A.: Photochem. & Photobiol. 38 (1983), 487
- /28/ Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 30 (1966), 169
- /29/ Kawski, A.
u. E. Kuteń: Acta Phys. Polon. 33 (1968), 331
- /30/ Kawski, A.,
Kamiński, J.
u. E. Kuteń: J. Phys. B: Atom Mol. Phys. 4 (1971), 609
- /31/ Kawski, A.
u. J. Kamiński: Z. Naturf. 29a (1974), 452
- /32/ Ore, A.: J. Chem. Phys. 33 (1960), 31
- /33/ Samson, A. M.: Opt. & Spekt. 13 (1962), 511
- /34/ Steinberg, I. Z.
u. E. Katchalski: J. Chem. Phys. 48 (1968), 2404

- /35/ Wrigth, J. C.:
in Fong, F. K. (ed.):
Topics in Applied Physics Vol. 15
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York, 1976
Radiationless Processes in Molecules
and Condensed Phases, S. 239
- /37/ Allinger, K.
u. A. Blumen:
J. Chem. Phys. 72 (1980), 4608
- /38/ Kaschke, M.,
Schubert, M.
u. K. Vogler:
in: Teubner
Texte zur Physik, Bd. 10
BSB B. G. Teubner Verlagsgesell-
schaft Leipzig, 1986, S. 251
Proc. IV. Int. Symp. Ultrafast Phen. Spectr.
Reinhardsbrunn, 23. - 26. 10. 1985
- /39/ Kaschke, M.
u. K. Vogler:
in: Teubner
Texte zur Physik, Bd. 10
BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft
Leipzig, 1986, S. 256
Proc. IV. Int. Symp. Ultrafast Phen. Spectr.
Reinhardsbrunn, 23. - 26. 10. 1985
- /40/ Blau, M.
u. K. Altenburger:
Z. Physik 12 (1923), 315
- /41/ Dertinger, H.
u. H. Jung:
Molekulare Strahlenbiologie
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York, 1969
- /42/ Thümmel, H.-W.:
Durchgang von Elektronen- und Beta-
strahlung durch Materieschichten
Akademie Verlag, Berlin, 1974
- /43/ Dessauer, F.:
Quantenbiologie
Springer Verlag, Berlin, 1954
- /44/ Regenstein, W.:
in: Mitteilungsblatt
Chem. Ges. DDR, Beiheft 67, S. 249
Proc. 2. Symp. Opt. Spekt. Potsdam,
20. - 22. 5. 1982
- /45/ Förster, T.:
Z. Elektrochemie 53 (1949), 93
- /46/ Bojarski, C., Burak, F.,
Grabowska, E.
u. L. Kaczynska:
Z. Naturf. 28a (1973), 1697
- /47/ Ermolaev, V. L.:
Opt. & Spekt. 6 (1959), 642

/48/ Schwetlick H. u. H. Kretschmar:

Numerische Verfahren für Naturwissen-
schaftler und Ingenieure
Fachbuchverlag, Leipzig, 1991

Anhang

Da das Programm Octave nur Zahlen verarbeiten kann, sind die Größenangaben als Kommentar vermerkt.

1. Darstellen der Meßwerte:

plot.m

```
1 # Die einzelnen Meßwerte werden im Programm als Zeilenvektoren gespeichert.
2 # Konzentration der x-Werte in mol-1
3 x=[ ];
4 y=[ ];
5 plot(x,y,'*');
6 # Der Stern bedeutet die Art der Punktdarstellung. Zusätzlich kann auch eine
   andere Farbe gewählt werden, z.B. Grün (g).
```

2. Programm zur Berechnung der unvollständigen Gammafunktion:

calc_gammainc.m

```
1 # Berechnung der unvollständigen Gammafunktion mit
2 # den Startwerten mue und n
3 mue=      ;
4 # mue in mol-1
5 # Konzentration in mol-1
6 c_start=      ; # Startwert von c
7 c_delta=      ; # Schrittweite
8 c_end=      ; # Endwert von c
9 c=c_start:c_delta:c_end;
10 n=      ;
11 x=c;
12 x1=mue*c;
13 y=1-gammainc(x1,n);
14 plot(x,y);
15 print f('%d %d\n', x,y);
```

Durch Aktivieren des Icons **Datei speichern und Ausführen** erfolgt die Kurvenberechnung.

Befehlsfenster aufrufen ergibt eine Ausgabe der Kurve in Tabellenform.

3. Berechnung des Integrals der Löschkurve:

integral_gammainc.m

```
1 # Integration der Löschkurve
2 mue=      ;
3 # mue in mol-1
4 # Konzentration in mol-1
5 c_start=      ; # Startwert von c
6 c_delta=      , # Schrittweite
7 c_end=      ; # Endwert von c
8 c=c_start:c_delta:c_end;
9 n=      ;
10 x=c;
11 x1=mue*c;
```

```

12 y=1-gammainc(x1,n);
13 plot(x,y);
14 I=trapz(x,y);
15 print f('Integral I=%d,\n',I),

```

Befehlsfenster aufrufen, Wert des Integrals wird angezeigt.

4. Darstellen mehrerer Kurven in einem Plot:

```

multi_plot.m
1 #Eingabe der Messwerte
2 x1=[ ];
3 y1=[ ];
4 # Beschreibung der Messwerte mit der unvollständigen Gammafunktion.
5 # Einsetzen Startwerte mue und n und erste Rechnung,x1 Werte werden immer
6 # wieder verwendet.
7 # Konzentration der x-Werte in mol-1
8 mue1= ;
9 # mue in mol-1
10 x1=[ ];
11 n1= ;
12 z1=mue1*x1;
13 y2=1-gammainc(z1,n1);
14 mue2= ;
15 n2= ;
16 z2=mue2*x1;
17 y3=1-gammainc(z2,n2);
18 plot(x1,y1,'*',x1,y2);
19 #Vergleich der Messwertkurve mit berechneter Kurve
20 #Änderung von mue und n bis optimale Anpassung erreicht ist.
21 #Löschen der unzureichend passenden Kurve,um Speicher nicht zu überlasten.

```

5. Berechnung des Wechselwirkungs(FOERSTER)radius:

```

calc_radius.m
1 mue = ;
2 # mue in l mol-1
3 n = ;
4 # mittlere Löscherkonzentration mid_c
5 #Löscherkonzentration in mol-1
6 mid_c = n/mue ;
7 print f('c = %d\n', c);
8 # Berechnung des Radius
9 r = 0.766 * (1/c) (1/3);
10 # Radius in nm
11 print f(' r = %d\n ');

```