

Strahlungslose Übertragung der Anregungsenergie in lumineszierenden Lösungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse von Donor zu Akzeptor*

C. Bojarski, F. Burak, E. Grabowska und L. Kaczynska

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Gdansk, Polen

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1697–1702 [1973]; eingegangen am 25. Juni 1973)*Non-Radiative Excitation Energy Transfer in Luminescent Solutions at Different Ratios of Donor to Acceptor Concentration*

Photoluminescence (PL) quantum yields (η/η_0) of Na-fluoresceine (donor) in dependence on phloxin (acceptor) concentration in glycerin-water solutions at ratios of donor to acceptor concentration C_D/C_A equal to 48.2, 14.5 and 2.4 have been measured.

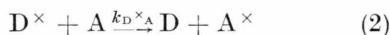
Similar measurements have been made on acriflavine (donor) and rhodamine B (acceptor) in methanol for $C_D/C_A = 10$ and 0.4. In all systems investigated it was found that the PL-yield η/η_0 of the donor at a fixed value of C_A is the smaller the bigger is the value of C_D/C_A . The experimental results have been compared with a theory (Z. Naturforsch. **25 a**, 1760 [1970], Acta Phys. Hung. **30**, 145 [1971]) describing concentrational changes of the PL-quantum yield. Full agreement of theory with experiment is found and the possibility of multi-step non-radiative excitation energy transfer from donor to acceptor has been proved.

1. Einleitung

Die Theorie der Konzentrationslöschung der Photolumineszenz (PL) durch absorbierende Fremdstoffe in festen Lösungen war Gegenstand vieler Arbeiten^{1–15}. Man kann diese Erscheinung durch eine strahlungslose Energieübertragung von den angeregten Donor-Molekülen D^* zu den Akzeptor-Molekülen A erklären. Im Falle einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beträgt nach Förster¹⁶ die Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses

$$k_{D^*A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_{0A}}{R} \right)^6. \quad (1)$$

Dabei ist τ_D die tatsächliche mittlere Fluoreszenzabklingdauer der angeregten Donor-Moleküle bei einer Akzeptorkonzentration von $C_A = 0$, R ist der Abstand zwischen den D^* - und A-Molekülen und R_{0A} stellt den kritischen Abstand dar. Förster erhielt für den Fall einer statistischen Verteilung der D^* - und A-Moleküle in der Lösung und bei der Voraussetzung, daß die Energieübertragung von D^* nach A in einem einzelnen Schritt erfolgt,



folgenden Ausdruck für die PL-Quantenausbeute des Donors¹⁷:

$$\eta/\eta_0 = 1 - \sqrt{\pi} \gamma_A \exp(\gamma_A^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma_K)], \quad (3)$$

* Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 3.2.08.

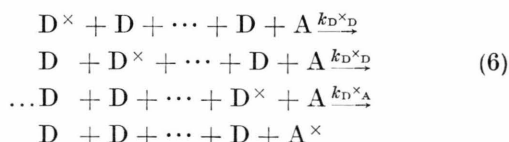
wobei

$$\gamma_K = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{C_A}{C_{0A}}, \quad \operatorname{erf}(\gamma_A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\gamma_A} \exp\{-t^2\} dt, \quad (4)$$

C_{0A} ist die kritische Konzentration für die Energieübertragung von D^* nach A. Die Anregungsübertragung erfolgt nach Schema (2) falls

$$y = \frac{\gamma_D}{\gamma_A} = \frac{C_D}{C_A} \frac{C_{0A}}{C_{0D}} \ll 1, \quad (5)$$

wobei C_D und C_{0D} die Konzentration und die kritische Konzentration des Donors darstellen. Ist Ungleichung (5) nicht erfüllt, dann kann ein nach dem Schema



verlaufender Mehrstufen-Mechanismus am Prozeß der Anregungsübertragung von D^* nach A einen merklichen Anteil haben.

In letzter Zeit erhielt man im Rahmen einer allgemeinen Theorie des Konzentrationseinflusses auf die Lumineszenz von Lösungen, die auch die strahlungslose Energieübertragung nach Schema (6) berücksichtigt, folgenden Ausdruck für die PL-Quantenausbeute von Donoren^{14,15}

$$\eta/\eta_0 = \frac{1 - \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma)]}{1 - y/(y+1) \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma)]}, \quad (7)$$



wobei

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_A = \frac{\sqrt{\pi} \eta_0}{2} \left(\frac{C_D}{C_{0D}} + \frac{C_A}{C_{0A}} \right), \quad (8)$$

η_{0D} bezeichnet die absolute Photolumineszenzausbeute des Donors.

Wenn die Ungleichung (5) erfüllt ist, dann gilt $y \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow \gamma_A$ und Gl. (7) geht in Gl. (3) über.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, die Gl. (7) experimentell zu verifizieren.

2. Experimentelles

Hierzu wurden Glycerin-Wasser-Lösungen von Na-Fluorescein (Donor) und Phloxin (Akzeptor) (System I) und Lösungen von Acriflavin (Donor) und Rhodamin B (Akzeptor) in Methanol (System II) vorbereitet. Für System I wurden drei Lösungsreihen mit folgenden Konzentrationsverhältnissen C_D/C_A hergestellt: 48,2, 14,5 und 2,4; für System II dagegen zwei Serien von $C_D/C_A = 10$ und 0,4. Die erwähnten Farbstoffe wurden auf gewöhnlichem Wege durch Rekristallisation gereinigt. Glycerin („Strem“, Polen) und Methanol (p. a. „Oswiecim“, Polen) wurden ohne weitere Reinigung benutzt.

Für Fluorescein wurde die relative Photolumineszenz-Ausbeute im Spektralbereich 510 ± 5 nm bei Anregung durch Glühlampenlicht (gefiltert mit Zeiss IF 475) gemessen, entsprechend für Acriflavin im Spektralbereich 510 ± 1 nm bei Anregung durch Glühlampenlicht (gefiltert mit Zeiss IF 450). Als Strahlungsdetektor wurde ein Photovervielfacher vom Typ P 12 FQS 52 A benutzt. Die relative PL-Ausbeute des Donors bei verschiedenen Akzeptorkonzentrationen wurde auf der Grundlage der Methode von Förster¹ unter Berücksichtigung der Korrekturen für sekundäre Fluoreszenz¹⁸ ermittelt.

Da die Viskosität der Lösungen im System I relativ hoch war ($\eta_{293K} = 1$ poise), wurde auch der Einfluß der Emissionsanisotropie der beobachteten Lumineszenz auf die Quantenausbeute berücksichtigt. Die Messungen der Quantenausbeute und des Fluoreszenzspektrums wurde mit einer früher¹⁹ beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Lumineszenzspektren wurden bezüglich der Spektralempfindlichkeit des Photovervielfachers und bezüglich der Reabsorption korrigiert²⁰. Beim Vergleich der Versuchsergebnisse mit Gl. (7) müssen die Energieübertragung durch Photonenemission und -reabsorption sowie auch die Anregungsübertragung infolge materieller Diffusion berücksichtigt oder auch eliminiert werden. Der erste

dieser Energieübertragungsmechanismen wurde durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt; der zweite dagegen wurde im System I praktisch durch die Wahl eines Mediums mit entsprechend großer Viskosität eliminiert.

Die mittlere Verschiebung $(\bar{r}^2)^{1/2}$ aktiver Moleküle in der Brownschen Translationsbewegung erfüllte die Ungleichung

$$(\bar{r}^2)^{1/2} = \left(\frac{kT \tau_D}{\pi \eta \sigma} \right)^{1/2} \ll R_0.$$

Dabei bedeutet σ den effektiven Molekylradius.

Wichtig war die Auswahl solcher Donor-Akzeptor-Systeme, die keine Assoziante oder Komplexe bilden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Glycerin-Wasser-Lösungen von Na-Fluorescein und Phloxin (System I)

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der einzelnen Farbstoffe mit den Absorptionsspektren des ersten Systems zeigte völlige Additivität der Spektren. Chemische Veränderungen in den untersuchten Lösungen des D- und A-Molekülgemisches treten also nicht auf. Die Unabhängigkeit der Absorptionsspektren der untersuchten Farbstoffe von der Konzentration erlaubt die Annahme, daß die Konzentration der Assoziante in den Lösungen gering ist.

In Abb. 1 sind mittels gestrichelter Linien die langwelligen Absorptionsspektren von Na-Fluores-

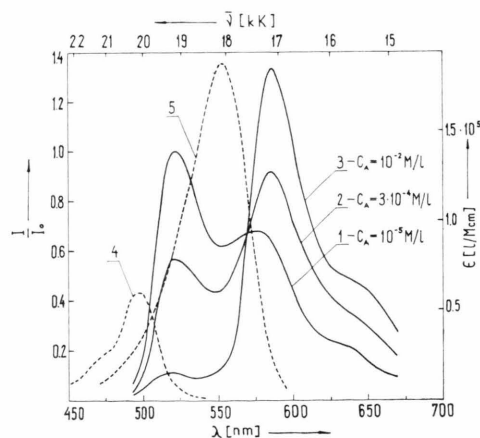


Abb. 1. Fluoreszenzspektren von Na-Fluorescein und Phloxin in Glycerin-Wasser-Lösungen für verschiedene Phloxin-Konzentrationen bei konstantem Verhältnis $C_D/C_A = 0.5$ (ausgezogene Linien); gestrichelte Linien — Absorptionsspektren; 4 — Na-Fluorescein [$C = 10^{-5}$ M/l]; 5 — Phloxin [$C = 2 \cdot 10^{-5}$ M/l].

cein (Donor) und Phloxin (Akzeptor) dargestellt. Die ausgezogenen Linien zeigen die relativen Quantenströme der in bezug auf Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren des ersten Systems. Die Kurven 1, 2, 3 entsprechen drei verschiedenen Akzeptorkonzentrationen bei gleichem Verhältnis $C_D/C_A = 0.5$ (normiert auf den Iso-Emissionspunkt bei $\lambda = 569$ nm). Mit der Erhöhung der Lösungskonzentration wächst das Verhältnis der relativen Intensität

$$V = (I/I_0)_{\lambda=585 \text{ nm}} / (I/I_0)_{\lambda=522 \text{ nm}}$$

der Fluoreszenzmaxima von Phloxin und Na-Fluorescein von 0.64 bei $C_A = 10^{-5}$ M/l bis 12,18 bei $C_A = 10^{-2}$ M/l.

Es sei bemerkt, daß schon bei $C_A = 10^{-5}$ M/l die Fluoreszenzintensität von Phloxin mit der von Acriflavin vergleichbar ist. Jedoch ist die Phloxin-Fluoreszenz in diesem Fall fast ausschließlich das Ergebnis einer unmittelbaren Anregung, da bei λ_{er} gleich 475 nm die Absorption durch Phloxin mit der durch Acriflavin vergleichbar ist.

Der prozentuale Anteil von Acriflavin und Phloxin an der gesamten Absorption des anregenden Lichtes ist auf Grund des konstanten C_D/C_A -Verhältnisses unverändert. Deshalb beweist der beobachtete Anstieg des V -Verhältnisses bei Erhöhung der Lösungskonzentration eine strahlungslose Energieübertragung von D^\times nach A.

Um die Versuchsergebnisse über die Konzentrationsabhängigkeiten der Quantenausbeute mit Gl. (7) zu vergleichen, benötigt man die Werte C_{0D} , C_{0A} und η_{0D} . Die kritischen Konzentrationen wurden nach folgender Gleichung ermittelt¹⁶:

$$C_{0A} = 4.23 \cdot 10^{-10} \frac{n^2 v^2}{[\eta_{0D} \bar{\kappa}^2 I_p(D, A)]^{1/2}} \text{ M/L,} \quad (10)$$

wobei

n Brechungsindex des Lösungsmittels,

\bar{v} Mittelwert der Wellenzahl im Überdeckungsbereich des Akzeptor-Absorptionsspektrums $\epsilon_A(v)$ und des Fluoreszenzspektrums $F(v)$ des Donors,

$$I_p(D, A) = \int_0^\infty \epsilon_A(v) F(v) dv \quad (11)$$

Produktintegral [$F(v)$ auf eins normiert],

$\bar{\kappa}^2$ dimensionslose Konstante, deren Wert von der gegenseitigen Orientierung beider Moleküle abhängt^{7, 21}.

In Tab. 1 sind die Zahlenwerte der kritischen Konzentrationen C_{0D} , C_{0A} und die ihnen entsprechenden kritischen Abstände R_{0D} , R_{0A} sowie auch andere für die untersuchten Lösungen charakteristische Größen zusammengestellt.

Abbildung 2 zeigt die Versuchsergebnisse der PL-Quantenausbeute von System I verglichen mit Gleichung (7).

Tab. 1. Charakterisierende Parameter der Photolumineszenz.

System	1 C_D/C_A	2 $y = \gamma_D/\gamma_A$	3 C_h 10 ⁻³ M/l	4 η_{293K} poise	5 \bar{v} kK	6 n	7 I_p 10 ⁴ l/Mcm	8 C_0^* 10 ⁻³ M/l	9 R_0^* Å
Na-Fluorescein + Phloxin in Wasser-Glyzerinmischungen	48,2 14,5 2,4	14,5 4,35 0,72	0,32 0,49 0,70	1,00	18,5	1,46	8,55	1,47	64,6
Acriflavin + Rhodamin B in Methanol	10,0 0,4	3,89 0,16	0,70 1,00	0,006	19,0	1,33	2,60	1,83	55,6
	1' σ [Å]	2' τ [ns]	3' $(\bar{v}^2)^{1/2}$ [Å]						
Na-Fluorescein in Wasser- Glyzerinmischungen	7,7	2,2	1,9		19,7		9,67	4,53	44,4
C ₂₀ H ₁₀ O ₅ Na ₂ ; MW = 376,29				1,0		1,46			
Phloxin in Wasser- Glyzerinmischungen	10		1,7						
C ₂₀ H ₂ Cl ₄ Br ₄ O ₅ Na ₂ ; M.W. = 829,71									
Acryflavin in Methanol	9	3,1	27,2		21,1		6,0	4,73	43,8
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ Cl; M.W. = 259,75				0,006		1,33			
Rhodamin B in Methanol	22		17,2						
C ₂₈ H ₃₁ O ₃ N ₂ Cl; M.W. = 479,03									

* Für $\eta_{0D} = 0,86$ im Fall von Na-Fluorescein sowie $\eta_{0D} = 0,73$ für Acriflavin wurden die Werte C_0 und R_0 bestimmt.

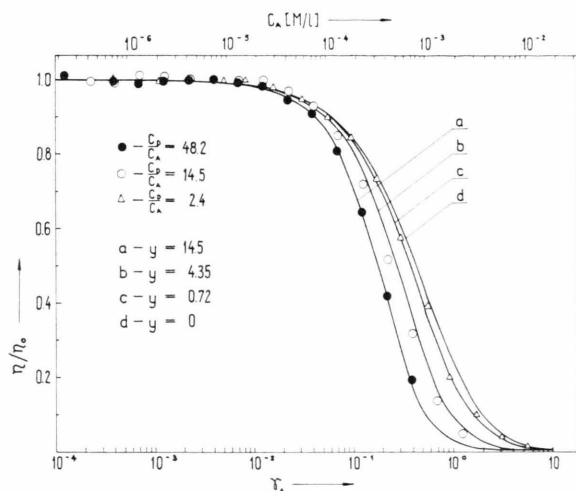


Abb. 2. Quantenausbeute der Photolumineszenz von Na-Fluorescein (Donor) in Abhängigkeit von der Phloxin-Konzentration (Akzeptor) in Glycerin-Wasser-Lösungen bei verschiedenen C_D/C_A -Verhältnissen; — theoretische Kurven (7), ●, ○, △ experimentelle Punkte.

Die theoretischen Kurven a, b und c entsprechen den experimentell ermittelten y -Werten 14,5, 4,35 und 0,72. Der theoretische Kurvenverlauf d gilt für Gl. (7) für $y = 0$, die in diesem Fall mit der von Förster angegebenen Gl. (3) identisch ist.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist die Übereinstimmung von Theorie und Versuch voll zufriedenstellend, um so mehr, als die in Gl. (7) auftretenden Konstanten experimentell bestimmt worden sind. Es muß hier hervorgehoben werden, daß sich die reduzierte Konzentration γ_A proportional zur absoluten Donor-Lumineszenzausbeute η_{0D} verhält [vgl. Gl. (8) und (10)]. In unserem Fall entspricht γ_A der Wert η_{0A} gleich 0,86, welcher gut mit den von anderen Autoren erhaltenen Werten 0,85²² und 0,88²³ übereinstimmt (vgl. auch S. 121 in ²⁴ und ²⁵). Außerdem ist in der Abbildung ersichtlich, daß bei gleichem C_A die entsprechenden η/η_0 -Werte deutlich mit steigendem C_D/C_A absinken, wobei die Halbwertslöschkonzentration C_h auf weniger als die Hälfte abfällt (vgl. Spalten 1 und 3 in Tab. 1). Es ist zu bemerken, daß die η/η_0 -Werte in bezug auf die Konzentrationslöschung im Donor korrigiert worden sind²⁶. Diese Korrekturen waren wesentlich bei den Lösungen von $C_D/C_A = 48,2$, 14,5 und 2,4 für C_A größer als $7 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ M/l.

Es wird noch darauf hingewiesen, daß die diffusionsbestimmte Löschung im vorliegendem Fall auf-

grund der guten Erfüllung von Ungleichung (9) praktisch vernachlässigt werden kann (vgl. Spalten 3' und 9 in Tabelle 1).

Acriflavin und Rhodamin B in Methanol (System II)

Der Vergleich der Absorptionsspektren von Acriflavin (Donor) und Rhodamin B (Akzeptor) mit den Spektren des D- und A-Molekülgemisches bei gleichen Konzentrationen C_D und C_A ergab ebenfalls völlige Additivität der Spektren. Es zeigte sich allerdings, daß die Absorptionsspektren von Rhodamin B in Methanol im Unterschied zu den Acriflavin-Spektren große konzentrationsabhängige Änderungen aufweisen (vgl. Abbildung 3). Der

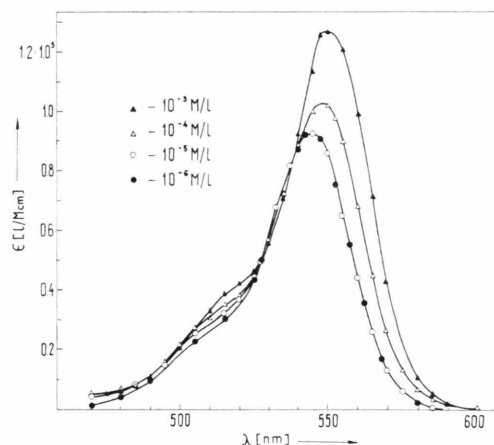


Abb. 3. Absorptionsspektren von Rhodamin B in Methanol.

Charakter dieser Änderungen beweist eine starke Neigung von Rhodamin B zur Dimerisation in Methanol²⁸. Das ist ein unerwünschter Begleitumstand in unserem Experiment. Und das um so mehr, als durch die geringe Viskosität von Methanol ($\eta_{293\text{ K}} = 0,006$ poise) auch die Bedingung (9) nicht erfüllt war (vgl. Spalten 3' und 9 in Tabelle 1). Abgesehen davon, hielten wir jedoch die Untersuchung dieses Systems für interessant, da das System von Trypaflavin und Rhodamin B schon mehrfach untersucht worden ist^{1,13,30-37}. Förster untersuchte speziell Trypaflavin und Rhodamin B in Methanol für verschiedene C_D/C_A -Konzentrationsverhältnisse³⁰.

In Abb. 4 sind die relative Quantenausbeute η/η_0 der Photolumineszenz von Acriflavin in Abhängigkeit von der reduzierten Konzentration γ_A des Rhodamin B für $C_D/C_A = 10$ und 0,4 sowie die

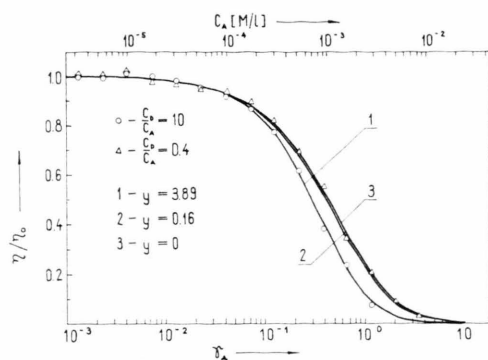


Abb. 4. Abhängigkeit der Quantenausbeute von Acridin von der reduzierten Rhodamin B-Konzentration in Methanol für zwei C_D/C_A -Verhältnisse; — theoretische Kurven (7), \triangle , \circ experimentelle Punkte.

durch Gl. (7) bestimmten theoretischen Kurven für $y = 3,89$ und $0,16$ dargestellt.

Die Werte von γ_A entsprechen einem $\eta_{0D} = 0,73$. Für η_{0D} in Wasser wird der Wert $0,54$ angegeben³⁸. Die absolute Ausbeute von Acridin in Methanol wurde durch Vergleich des Leuchtens von Acridin in Methanol und Wasser unter gleichen Versuchsbedingungen ermittelt.

Ähnlich wie beim System I kann man auch im vorliegenden Fall die Übereinstimmung von Theorie und Experiment als gut im gesamten Konzentrationsbereich betrachten. Die Halbwertslöschkonzentration $C_h = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M/l stimmt für Lösungen von $C_D/C_A = 0,4$ mit dem von Förster gefundenen Wert 10^{-3} überein³⁰. Jedoch ist in Lösungen mit größerem C_D/C_A -Wert ein deutlicher Abfall zu beobachten ($C_h = 0,7 \cdot 10^{-3}$ M/l). Es ist zu bemerken, daß auf Grund der starken Dimerisation von Rhodamin B in Methanol die bei der Bestimmung von γ_A durch die Anwesenheit von zwei Molekülarten des Akzeptors in Form von Monomeren und Dimeren entstehenden Korrekturen berücksichtigt worden sind. Der Einfluß der Selbstlöschung im Donor auf die Versuchsergebnisse im System II wurde ebenfalls berücksichtigt. Wegen der Diffusion der D- und A-Moleküle während der Lebensdauer τ_D (schwache Erfüllung von Bedingung (9)) könnte man etwas niedrigere η/η_0 -Werte im Vergleich mit den durch die Theorie in Form von Gl. (7) für feste Lösungen vorausgesehenen erwarten. Man muß auch mit der Möglichkeit eines gewissen verdeckten Diffusionseinflusses im Fall einer Erhöhung des η_{0D} -Wertes rechnen.

4. Schlußbemerkungen

Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen die neue Theorie, die eine Übertragung der Anregungsenergie vom Donor zum Akzeptor in mehreren Schritten nach Schema (6) berücksichtigt. Günstige Bedingungen für diesen Energieübertragungsmechanismus treten in Systemen mit hohen γ_D/γ_A -Werten und im Bereich großer Konzentrationen C_D auf.

Bei großem C_D (d.h. kleinen mittleren Abständen der D-Moleküle untereinander) wächst die Geschwindigkeitskonstante k_{DD} stark an [vgl. Gl. (1)], und die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung zu den A-Molekülen, die eine Energiesenke darstellen, steigt.

Im Zusammenhang damit müßten die ermittelten Werte der Quantenausbeute des Donors, die der gleichen Konzentration γ_A entsprechen, mit steigendem Verhältnis fallen. Die in Abb. 2 und 4 gezeigten Versuchsergebnisse bestätigen voll diese Schlußfolgerung.

Wird Bedingung (5) nicht erfüllt, sind die η/η_0 -Werte beträchtlich niedriger im Vergleich zu den nach Gl. (3) errechneten, und das um so mehr, je größer der γ_D -Wert ist.

Die theoretischen Kurven (7), die Werten von $y < 1$ entsprechen, unterscheiden sich nur relativ gering voneinander (vgl. Kurven d und e in Abb. 2), und deshalb können die diesen y -Werten entsprechenden Versuchsergebnisse annähernd durch Gl. (3) beschrieben werden. Im System II, das schon früher von Förster³⁰ untersucht wurde, änderten sich die C_D/C_A -Werte von $0,4$ bis $2,5$ und die ihnen entsprechenden y -Werte von $0,16$ bis $1,0$. Trotz des niedrigen Maximalwertes von $C_D/C_A = 2,5$ kann beobachtet werden, daß die Werte, die einem $C_D/C_A = 2,5$ entsprechen, im ganzen C_A -Konzentrationsbereich kleiner als die niedrigeren C_D/C_A -Werten entsprechenden η/η_0 -Werte sind (vgl. Abb. 6 in³⁰ oder Abb. 35, S. 325 in²⁴).

In einigen experimentellen^{36,39-41} und theoretischen⁴²⁻⁴⁴ Arbeiten wurde in letzter Zeit⁴⁵ über den Einfluß der Mittlerrolle der Donormoleküle bei der strahlungslosen Energieübertragung von D^* nach A berichtet. Diese vermittelnde Rolle der Donormoleküle ist besonders bei der Konzentrationslöschung der Photolumineszenz von Bedeutung, da die Energie-Akzeptoren Dimere sind⁴⁶. In diesem Fall ändert sich das Konzentrationsverhältnis von Monomeren zu Dimeren C'/C'' in sehr weiten Grenzen.

- ¹ Th. Förster, Z. Naturforsch. **4a**, 321 [1949].
- ² A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. III **6**, 663 [1958].
- ³ M. D. Galanin, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **28**, 485 [1955].
- ⁴ W. W. Antonov-Romanovskij u. M. D. Galanin, Optika i Spekt. **3**, 389 [1957].
- ⁵ A. Ore, J. Chem. Phys. **33**, 31 [1960].
- ⁶ A. M. Samson, Optika i Spekt. **13**, 511 [1962].
- ⁷ M. Z. Maksimow u. I. M. Rozman, Optika i Spekt. **12**, 606 [1962].
- ⁸ C. Bojarski, Acta Phys. Polon. **19**, 631 [1960]; **30**, 169 [1966].
- ⁹ I. Ketskeméty, Z. Naturforsch. **17a**, 666 [1962]; **20a**, 82 [1965].
- ¹⁰ A. G. Tweet, W. D. Bellamy u. G. L. Gaines, Jr., J. Chem. Phys. **41**, 2068 [1964].
- ¹¹ N. S. Bagdasarian u. A. L. Muler, Optika i Spekt. **18**, 990 [1965].
- ¹² M. M. Agrest, S. F. Kilin, M. M. Rikenglaz u. I. M. Rozman, Optika i Spekt. **27**, 946 [1969].
- ¹³ A. Kowski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B. Atom. Molec. Phys. **4**, 609 [1971].
- ¹⁴ C. Bojarski u. J. Domsta, Z. Naturforsch. **25a**, 1760 [1970].
- ¹⁵ C. Bojarski u. J. Domsta, Acta Phys. Hung. **30**, 145 [1971].
- ¹⁶ Th. Förster, Ann. Physik **2**, 55 [1948].
- ¹⁷ Ein identisches Ergebnis für η/η_0 ermittelten später auch andere Autoren^{3, 6, 11, 12}.
- ¹⁸ A. M. Samson u. B. J. Stepanow, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **24**, 502 [1960].
- ¹⁹ C. Bojarski, G. Obermüller u. J. Kusba, Z. Nauk. Politechn. Gdańsk. **181**, 3 [1971].
- ²⁰ A. Baczynski u. M. Czajkowski, Bull. Acad. Polon. III **8**, 691 [1960].
- ²¹ Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.
- ²² J. W. Bridges u. R. T. Williams, Nature (London) **196**, 59 [1962].
- ²³ L. Gáti, Acta Phys. Chem. Szeged **15**, 5 [1969].
- ²⁴ A. Schmillen u. R. Legler, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie, Gruppe II, Bd. 3, Lumineszenz organischer Substanzen, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- ²⁵ J. N. Demas u. G. A. Grosby, J. Phys. Chem. **75**, 991 [1971].
- ²⁶ Obwohl das Absorptionsspektrum von Na-Fluoreszein im untersuchten Konzentrationsbereich keine Veränderungen aufweist, kann man doch bei $C > 3 \cdot 10^{-3}$ M/l einen Abfall der Ausbeute η/η_0 beobachten (vgl. Tab. 1 in ²⁷).
- ²⁷ C. Bojarski und J. Dudkiewicz, Z. Naturforsch. **27a**, 1751 [1972].
- ²⁸ Unlängst wurden ähnliche Änderungen des Absorptionsspektrums von Rhodamin B in Äthanol bekannt²⁹.
- ²⁹ J. E. Selwyn u. J. I. Steinfeld, J. Phys. Chem. **76**, 762 [1972].
- ³⁰ Th. Förster, Z. Elektrochem. **53**, 93 [1949].
- ³¹ M. D. Galanin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **15**, 543 [1951].
- ³² B. Ya. Sveshnikov, P. I. Kudryashov u. L. A. Limareva, Optika i Spekt. **9**, 203 [1960].
- ³³ A. Budo u. I. Ketskeméty, Acta Phys. Hung. **14**, 167 [1962].
- ³⁴ A. Kowski, Acta Phys. Polon. **24**, 641 [1963].
- ³⁵ C. Bojarski, Proceedings of the International Conference on Luminescence, 1966; Akadémiai Kiadó, Budapest 1968; Vol. 1, p. 446.
- ³⁶ C. Bojarski, Acta Phys. Polon. **33**, 573 [1968].
- ³⁷ J. Dombi, Acta Phys. Hung. **25**, 287 [1968].
- ³⁸ G. Weber u. F. W. Teale, Trans. Faraday Soc. **53**, 646 [1957].
- ³⁹ V. L. Levshin u. I. I. Grineva, Acta Phys. Polon. **34**, 791 [1968].
- ⁴⁰ N. D. Shevandrov, V. A. Gorshkov u. V. A. Yashin, Sh. Prikl. Spekt. **15**, 107 [1971].
- ⁴¹ C. Bojarski, F. Burak, E. Grabowska u. L. Kaczyńska, Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna, Toruń, 1972, II. Luminescencja substancji organicznych, Preprint Nr. 206, S. 23.
- ⁴² I. M. Rozman, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **37**, 502 [1973].
- ⁴³ S. I. Golubov u. Yu. W. Konobejev, Fiz. Tverdovo Tiela, **13**, 3185 [1971].
- ⁴⁴ A. I. Burstein, Sh. Exp. Teor. Fis. **62**, 1695 [1972].
- ⁴⁵ Rozman⁴² machte gewisse Vorbehalte in bezug auf die von uns angenommenen¹⁵ Voraussetzungen zur Herleitung von Gl. (7). Seiner Meinung nach sollte der durch Gl. (7) bestimmte Ausdruck für η/η_0 nicht von C_D abhängen. Diese Schlußfolgerung von Rozman ist nicht richtig (vgl. die verschiedenen y -Werten entsprechenden Kurven in Abb. 2 und 4). Diese Angelegenheit wird noch genauer an anderer Stelle erörtert werden.
- ⁴⁶ C. Bojarski, Z. Phys. Chem. Frankfurt **75**, 242 [1971].