

Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung. I. Theorie*

A. Kawski und J. Kamiński

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk,
Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 452–456 [1974]; eingegangen am 29. Oktober 1973)

Energy Transfer Among Like and Unlike Molecules in Solution

A theory presenting uniform description of the excitation energy transfer among like (concentration depolarization of photoluminescence) and unlike (quenching by foreign absorbing substances) molecules in solutions is given. Based on the shell model of a luminescent centre, expressions for the emission anisotropy as well as the quantum yield of photoluminescence have been obtained. The dependence of the probability of resonance excitation energy transfer on the mutual orientation of the transition moments of the interacting sensitizer and acceptor molecules, as well as the fluctuations of the concentration of the acceptor molecules have been taken into account.

Der Nachweis der zwischenmolekularen Energiewanderung in Fluoreszenzlösungen kann zwischen gleichartigen Molekülen durch die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz, zwischen ungleichartigen durch die Fluoreszenzlösung und sensibilisierte Fluoreszenz geführt werden. Der Mechanismus des strahlungslosen Energieübergangs über größere Molekülabstände in Lösungen wurde von vielen Autoren behandelt^{1–4}. Nach diesen Theorien kann die Elektronenanregungsenergie auch ohne Emissions- und Absorptionsprozesse von einem Molekül zum anderen über Entfernung bis etwa 100 Å gelangen, wenn sich die Fluoreszenzbande und eine intensive langwellige Absorptionsbande der beteiligten Moleküle hinreichend stark überlappen. Die Wahrscheinlichkeit (pro sec) oder Geschwindigkeitskonstante des Energieübergangsprozesses ist nach Förster³:

$$\mu_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (1)$$

Hier ist τ_D die tatsächliche mittlere Lebensdauer des angeregten Donormoleküls in Abwesenheit eines Akzeptors. Sie hängt mit τ_{D^0} (natürliche Lebensdauer des angeregten Donors) und der Quantenausbeute η_{D^0} der Donorfluoreszenz (ohne Energieübertragung) in folgender Weise zusammen:

$$\tau_D = \eta_{D^0} \cdot \tau_{D^0}. \quad (2)$$

R_0 ist der kritische Molekülabstand, bei welchem Energieübergang und spontane Desaktivierung des

* Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 09.3.1.

Donors von gleicher Wahrscheinlichkeit sind, und beträgt

$$R_0^6 = \langle z^2 \rangle \alpha, \quad (3)$$

wobei

$$\alpha = \frac{9000 (\ln 10) \eta_{D^0}}{128 \pi^5 n^4 N} \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}. \quad (4)$$

$\tilde{\nu}$ ist die Wellenzahl, $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, $f_D(\tilde{\nu})$ die spektrale Verteilung der Fluoreszenzquanten, N die Avogadro Zahl, n der Brechungsindex des Lösungsmittels und z ein Orientierungsfaktor. Der Mittelwert dieses Faktors ergibt sich zu $(2/3)^{1/2} = 0,816$ für flüssige und $0,845 (2/3)^{1/2} = 0,690$ für feste Lösungen⁵.

Die obigen Formeln gelten dann, wenn der Energieübergang nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts in den Schwingungstermen des angeregten Donormoleküls stattfindet⁶.

Der Förstersche kritische Abstand R_0 kann unabhängig aus den Messungen der Konzentrationsdepolarisation (Polarisationslösung der Fluoreszenz oder Selbstdepolarisation) sowie der Fluoreszenzlösung durch absorbierende fremde Substanzen bestimmt werden. Bisher sind verschiedene Modellvorstellungen der Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung ausgearbeitet. Eine kritische Übersicht über verschiedene Modelle der Konzentrationsdepolarisation findet man in den Arbeiten von Ore und Eriksen^{7, 8}. Die Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe wurde auch in verschiedener Weise von vielen Autoren betrachtet^{9, 10}. Bis jetzt gibt es keine gute Über-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

einstimmung zwischen den kritischen Abständen R_0 , die aus der Spektrenüberlappung und aus der Konzentrationsdepolarisation bestimmt wurden.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Konzentrationsdepolarisation sowie Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe, mit Hilfe einer einheitlichen Theorie (eines Modells) beschrieben werden kann. Es wird auch gezeigt, daß im Sonderfall, daß die Rückwanderung der Anregungsenergie vernachlässigt werden kann, die Gleichung für die Fluoreszenzlösung folgt.

I. Allgemeine Betrachtungen

Zur Deutung der Konzentrationsdepolarisation und der Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe wird das von Jabłoński vorgeschlagene Schalenmodell angewandt^{11, 12}. In diesem Modell setzt sich das Lumineszenzzentrum in einer Lösung aus einem angeregten Donor-Molekül, umgeben von konzentrischen Kugelschichten gleicher Dicke, innerhalb welcher sich gleich- bzw. ungleichartige (Akzeptor) Moleküle befinden können, zusammen. Verschiedene Zentren in der Lösung unterscheiden sich durch die Dichte der Besetzung mit Akzeptoren in den einzelnen Schalen. Ähnlich wie in der Jabłońskischen Theorie^{11, 13}, werden alle Lumineszenzzentren hinsichtlich der Konfiguration der Akzeptor-Moleküle in der Umgebung des primär angeregten Donor-Moleküls in Gruppen eingeteilt. So haben wir Zentrenguppen ohne Akzeptoren, Gruppen mit einem Akzeptor in der ersten Schale, usw. D. h. die Konfigurationen werden durch die Anzahl der Akzeptor-Moleküle k_1, k_2, \dots, k_z in den einzelnen Kugelschalen, die das primär angeregte Donor-Molekül umgeben, charakterisiert. Ein Zentrum gehört zur k -ten Gruppe, wenn es ein primär angeregtes Donor-Molekül und $k-1$ unangeregte Akzeptor-Moleküle in den einzelnen Kugelschalen enthält. Die statistische Verteilung der Moleküle, die durch die verallgemeinerte Smoluchowski-Verteilung gegeben ist¹⁴, wird in diesem Falle¹⁵:

$$P(k_1, k_2, \dots, k_z) = \prod_{l=1}^z e^{-\nu_l} \frac{\nu_l^{k_l}}{k_l!} \quad (l=1, 2, \dots, z). \quad (5)$$

$\nu_l = V_l n = A_l \nu_1$ ist die mittlere Anzahl der Moleküle im Volumen V_l der l -ten Schale, n die mittlere Zahl der Moleküle in 1 cm^3 , $\nu_1 = \frac{4}{3} \pi R_1^3 n$ die mittlere Zahl der Moleküle im Volumen der zentralen Kugel,

z die Zahl der angenommenen Schalen. Für das relative Schalenvolumen A_l gilt

$$A_l = [1 + (l-1)\delta]^3 - [1 + (l-2)\delta]^3 \quad (l=2, 3, \dots), \quad (6)$$

wobei δ die relative Schalendicke ist. Für $l=1$ wird sinngemäß $A_1 = 1$ gesetzt.

Die Smoluchowski-Verteilung berücksichtigt die Schwankungen der Konzentration der unangeregten Akzeptor-Moleküle in der Umgebung des primär angeregten Donor-Moleküls. Wenn in einer Fluoreszenzlösung die Verteilung der absorbierten Energie unter die verschiedenen Gruppen von Zentren durch $P(k_1, k_2, \dots, k_z)$ gegeben ist mit der Nebenbedingung

$$\sum_{k_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{k_z=0}^{\infty} P(k_1, k_2, \dots, k_z) = 1 \quad (7)$$

und $\eta_{1k}(k_1, k_2, \dots, k_z)$ die Quantenausbeuten der einzelnen Gruppen bedeuten, dann kann man die mittlere gesamte Quantenausbeute der Donor-Fluoreszenz einer Lösung folgendermaßen ausdrücken¹⁶:

$$\langle \eta_{1k} \rangle = \sum_{k_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{k_z=0}^{\infty} P(k_1, k_2, \dots, k_z) \cdot \eta_{1k}(k_1, k_2, \dots, k_z) \quad (8)$$

In Übereinstimmung mit der Definition der Quantenausbeute ist

$$\eta_{1k}(k_1, k_2, \dots, k_z) = \varrho_{1k} \tau_D / \tau_D^0, \quad (9)$$

wobei

$$\varrho_{1k} = \tau_D^{-1} \int_0^\infty W_{1k}(t) dt, \quad (10)$$

die Wahrscheinlichkeit für die Ausstrahlung der Fluoreszenz durch das primär angeregte Donor-Molekül ist. $W_{1k}(t)$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, die Anregungsenergie im Moment t nach der Anregung beim Donor-Molekül zu finden. Es wird angenommen, daß die Lebensdauer für alle Zentrengruppen dieselbe ist $\tau_k = \tau_D$. Da der mittlere Wert der gesamten Quantenausbeute der Lösung $\langle \eta_k \rangle = \tau_D / \tau_D^0$ beträgt, wird die relative Ausbeute der Fluoreszenz nach Gln. (8) und (9)

$$\langle \eta_{1k} / \eta_k \rangle = \sum_{k_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{k_z=0}^{\infty} P(k_1, k_2, \dots, k_z) \cdot \varrho_{1k}. \quad (11)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die relative Ausbeute der Fluoreszenzlösung durch absorbierende Substanzen, sowie die relative Emissionsaniso-

tropie der Polarisationslösung (Konzentrationsdepolarisation) der Fluoreszenz berechnen, wenn vorher die Funktion ϱ_{1k} bekannt ist.

Bei der Beschreibung der Polarisationslösung wird angenommen¹⁷, daß nur die primär angeregten Donor-Moleküle zur Emissionsanisotropie¹⁸ (Polarisation) wesentlich beitragen. In diesem Falle ist die relative Emissionsanisotropie r/r_0 gleich dem Anteil $\langle \eta_{1k}/\eta_k \rangle$ der primär angeregten Donor-Moleküle an der Fluoreszenz⁷:

$$r/r_0 = \langle \eta_{1k}/\eta_k \rangle, \quad (12)$$

wo r_0 die Grund-Emissionsanisotropie der verdünnten festen Lösung bedeutet.

Einen korrekten Ausdruck für die Funktion ϱ_{1k} bekamen wir²⁰ auf Grund der Försterschen „master equation“³, welche die Wanderung der Anregungsenergie zwischen den Molekülen in einer Lösung beschreibt. Die Försterschen Differential-Gleichungen berücksichtigen die Wanderung sowie die Rückwanderung der Anregungsenergie. Da uns nur die Wahrscheinlichkeit der Emission primär angeregter Donor-Moleküle interessierte, haben wir vorausgesetzt, daß die Emissions-Wahrscheinlichkeit des ganzen Systems von $(k-1)$ primär nichtangeregten Molekülen durch die Summe der Emissions-Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Akzeptor-Moleküle gegeben ist. In dieser Weise führt die Lösung der „master equations“ zu²⁰:

$$\varrho_{1k} = \frac{1 + \langle r_{j1} \rangle}{1 + \langle r_{j1} \rangle + \sum_{j=2}^k r_{1j}}, \quad (13)$$

wobei $\langle r_{j1} \rangle = \tau_D \langle \mu_{j1} \rangle$ die Rückwanderung und

$$\sum_{j=2}^k r_{1j} = \tau_D \sum_{j=2}^k \mu_{1j}$$

die Wanderung der Anregungsenergie beschreibt [μ_{ij} ist durch die Gl. (1) gegeben].

$$\frac{r}{r_0} = e^{-\sum_{l=1}^z A_l r_1} \left[\sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \left(\frac{\nu_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \prod_{l=2}^z \frac{(A_l r_1)^{k_l}}{k_l!} \frac{\langle \chi^2 \rangle \left(\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1+(l-1)\delta]^6} - 1 \right) + \sum_{l=1}^z k_l - 1}{\langle \chi^2 \rangle \left(\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1+(l-1)\delta]^6} - 1 \right) \sum_{l=1}^z k_l + \sum_{l=1}^z k_l - 1} \right) + 1 \right] \quad (20)$$

Unter den allgemeinen Kombinationen:

$k_1 = 1, 2, \dots, \infty, k_l = 0, 1, \dots, \infty$ für $l = 2, 3, \dots, z$

ist die Kombination $k_1 = 1, k_l = 0$ für $l = 2, 3, \dots, z$ wegen der Unbestimmtheit [die Gl. (15) ist nur bei

II. Polarisationslösung der Fluoreszenz

Die Energiewanderung im Schalenmodell wird folgendermaßen beschrieben:

$$\sum_{j=2}^k r_{1j} = \tau_D \left(\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1 \right), \quad (14)$$

wobei der Ausdruck $\sum_{l=1}^z k_l \mu_l$ um μ_1 verkleinert ist, weil in der ersten Schale sich nur $k_1 - 1$ unangeregte Moleküle, zu den die Energie übertragen wird, befinden. Die mittlere Wahrscheinlichkeit der Rückwanderung der Anregungsenergie ist

$$\langle r_{j1} \rangle = \frac{\tau_D \left(\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1 \right)}{\sum_{l=1}^z k_l - 1}. \quad (15)$$

In Übereinstimmung mit Gln. (1) und (3) ist

$$\mu_l = \frac{\langle \chi^2 \rangle}{\tau_D} \left(\frac{R_1}{R_l} \right)^6 \quad (16)$$

($\alpha \equiv R_1^6$), wobei R_l der Radius der l -ten Sphärenoberfläche ist, der mit R_1 in folgender Weise zusammenhängt:

$$R_l = R_1 [1 + (l-1)\delta], \quad l = 1, 2, \dots, z. \quad (17)$$

Der Zusammenhang zwischen den Wahrscheinlichkeiten der Energieübertragung μ_l (zur l -ten Schicht) und μ_1 (in der ersten Schicht, d. h. im Volumen der aktiven Sphäre) ist [Gln. (16) und (17)]:

$$\mu_l = \frac{\mu_1}{[1 + (l-1)\delta]^6}, \quad (18)$$

mit

$$\mu_1 + \langle \chi^2 \rangle / \tau_D. \quad (19)$$

Mit Rücksicht auf die Gln. (5), (13) bis (15), (18) und (19) ergeben die Gln. (11) und (12) schließlich

$$\frac{r}{r_0} = e^{-\sum_{l=1}^z A_l r_1} \left[\sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \left(\frac{\nu_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \prod_{l=2}^z \frac{(A_l r_1)^{k_l}}{k_l!} \frac{\langle \chi^2 \rangle \left(\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1+(l-1)\delta]^6} - 1 \right) + \sum_{l=1}^z k_l - 1}{\langle \chi^2 \rangle \left(\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1+(l-1)\delta]^6} - 1 \right) \sum_{l=1}^z k_l + \sum_{l=1}^z k_l - 1} \right) + 1 \right]$$

$\sum_{l=1}^z k_l \neq 1$ korrekt definiert] ausgeschlossen. Zu ihrer Berücksichtigung wurde in der Gl. (20) hinter dem Bruchteil die Zahl 1 eingeführt (siehe unsere Bemerkungen²¹).

Für das vereinfachte Jabłoński'sche Modell, bei dem $z = 1$ ist, geht die Gl. (20) über in

$$\frac{r}{r_0} = e^{-\nu_1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \frac{\nu_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \frac{1 + \langle z^2 \rangle}{1 + \langle z^2 \rangle k_1}, \quad (21)$$

und mit $\langle z^2 \rangle = 1$ vereinfacht diese sich zur bekannten Jabłoński'schen Gleichung

$$\frac{r}{r_0} = \frac{2(\nu_1 - 1 + e^{-\nu_1})}{\nu_1^2}. \quad (22)$$

III. Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe

Im Falle der Fluoreszenzlösung kann die Rückwanderung der Anregungsenergie vernachlässigt werden, und die Gl. (13) geht über in

$$\varrho_{1k} = 1 / (1 + \sum_{j=2}^k r_{1j}). \quad (23)$$

Die Energiewanderung wird dann beschrieben durch

$$\sum_{j=2}^k r_{1j} = \tau_D \sum_{l=1}^z k_l \mu_l, \quad (24)$$

wo k_l die Anzahl der Akzeptor-Moleküle in der selben Schale ($k_l = 0, 1, 2, \dots, \infty$) ist.

Mit Rücksicht auf die Gln. (5), (23), (24), (18) und (19) bekommt man

$$\left\langle \frac{\eta_D}{\eta_D^0} \right\rangle = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \frac{\exp \left[\sum_{l=1}^z \{k_l \ln(A_l \nu_1) - \ln k_l!\} - \sum_{l=1}^z A_l \nu_1 \right]}{1 + \langle z^2 \rangle \sum_{l=1}^z k_l \{1 + (l-1)\delta\}^{-6}}. \quad (25)$$

Für das vereinfachte Jabłoński'sche Modell, wenn $z = 1$ ist, geht die Gl. (25) über in

$$\left\langle \frac{\eta_D}{\eta_D^0} \right\rangle = e^{-\nu_1} \sum_{k_1=0}^{\infty} \frac{\nu_1^{k_1}}{k_1!} \frac{1}{1 + \langle z^2 \rangle k_1}, \quad (26)$$

und mit $\langle z^2 \rangle = 1$ folgt die bekannte Jabłoński'sche Gleichung

$$\left\langle \frac{\eta_D}{\eta_D^0} \right\rangle = \frac{1 - e^{-\nu_1}}{\nu_1}. \quad (27)$$

IV. Diskussion

Die Gl. (11) beschreibt sowohl die Lösung der Polarisierung der Fluoreszenz (Selbstdepolarisation) als auch die Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe. Auf Grund der bisherigen Erfahrun-

gen muß zur Beschreibung der Polarisationslösung infolge der Konzentrationszunahme auch die Rückwanderung der Anregungsenergie in Betracht gezogen werden. Die erhaltene Gl. (20) unterscheidet sich von derjenigen, die schon früher auf anderem Wege abgeleitet wurde¹⁵, durch die Berücksichtigung des Orientierungsfaktors z , welcher sich zu

$$z = \cos \varphi_{DA} - 3 \cos \varphi_D \cdot \cos \varphi_A \quad (28)$$

ergibt, wobei φ_{DA} der Winkel zwischen den Richtungen der Übergangsmomente in beiden Molekülen ist. φ_D und φ_A sind die Winkel zwischen diesen Vektoren und dem Richtungsvektor $D \rightarrow A$.

In vielen Fällen ergaben die experimentellen Untersuchungen der Selbstdepolarisation, daß aus diesen Messungen bestimmte kritische Abstände R'_0 sich wesentlich von den Werten R_0 nach Gln. (3) und (4) unterscheiden^{22, 15}. Die Werte R_0 , die aus der Überlappung der Absorptions- und Fluoresenzspektren bestimmt wurden, sind meistens kleiner als R'_0 . Die Ursache kann darin liegen, daß die bisherigen Gleichungen der Selbstdepolarisation den Orientierungsfaktor nicht berücksichtigen. Die Gl. (20) wurde nur bei $\langle z^2 \rangle = 1$ geprüft¹⁵.

Es ist interessant, daß die jetzige allgemeine Auffassung des Problems im Falle der Fluoreszenzlösung durch absorbierende Fremdstoffe zu der

selben Gl. (25) führt wie vorher^{9, 23}. Die Gl. (25) wurde für verschiedene Werte von $\langle z^2 \rangle$ (flüssige und viskose Lösungen) geprüft^{9, 10} und es zeigte sich, daß die Übereinstimmung zwischen den Werten der kritischen Abstände R_0 (aus Spektren) und R'_0 (aus Lösung) nur im Falle der viskosen Lösungen gut ist. In flüssigen Medien (z. B. Äthan, Cyclohexan) vergrößert die molekulare Diffusion etwas den effektiven kritischen Abstand R'_0 , der aus der Lösung bestimmt wird. In diesen Fällen beobachtet man eine wesentliche Abweichung des Wertes R'_0 von R_0 (ungefähr 3 bis 4 Å).

In einem kommenden experimentellen Teil soll die allgemeine Gl. (20) geprüft werden.

Die Arbeit wurde von A. K. im Seminar des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Mainz, III. Ordinariat am 14. Juni 1973 vorgetra-

gen. Ich danke an dieser Stelle Herrn Professor Wolfgang Liptay für die Einladung und dem Deut-

schen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums.

- ¹ J. Perrin, 2^{me} Conseil de Chim. Solvay, Gauthier-Villars, Paris 1925.
- ² F. Perrin, Ann. Physique **17**, 283 [1932].
- ³ Th. Förster, Naturwiss. **33**, 166 [1946]; Ann. Phys. Leipzig **2**, 55 [1948].
- ⁴ D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 [1953].
- ⁵ M. Z. Maksimov u. I. M. Rozman, Opt. Spektr. **12**, 606 [1962].
- ⁶ Th. Förster, Modern Quantum Chemistry, Part III, Acad. Press, New York 1965.
- ⁷ E. L. Erikson u. A. Ore, Phys. Norveg. **2**, 159 [1967].
- ⁸ A. Ore u. E. L. Erikson, Phys. Norveg. **5**, 57 [1971].
- ⁹ A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. molec. Phys. **4**, 609 [1971], hier weitere Literaturangaben.
- ¹⁰ A. Kawski, E. Kuteń u. J. Kamiński, J. Phys. B: Atom. molec. Phys. **6**, 1907 [1973].
- ¹¹ A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **13**, 175 [1954].
- ¹² A. Jabłoński, Postępy Fizyki (in polnisch) **13**, 14 [1968].
- ¹³ A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955]; **17**, 481 [1958].
- ¹⁴ M. Smoluchowski, Festschrift — L. Boltzmann, Herausgeber: S. Meyer, Leipzig, 626 [1904]; Bull. Internat. Acad. Polon. Sci. 1057 [1907].
- ¹⁵ A. Kawski u. J. Kamiński, Acta Phys. Polon. **A 37**, 591 [1970].
- ¹⁶ A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. et Phys. **6**, 663 [1958].
- ¹⁷ A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **A 41**, 85 [1972].
- ¹⁸ Die Emissionsanisotropie (EA) bei Anregung mit linear polarisiertem Licht ist definiert als¹⁹:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2P}{3-P},$$

wobei I_{\parallel} bzw. I_{\perp} die Intensität des Fluoreszenzlichtes parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Vektor des Erregerlichtes und P der Polarisationsgrad ist.

- ¹⁹ A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. et Phys. **8**, 259 [1960].
- ²⁰ A. Kawski u. J. Kamiński, Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, Ed. F. Williams, Plenum Publ. Corp. New York 1973. Isv. Akad. Nauk UdSSR, Ser. Fiz. **37**, 761 [1973].
- ²¹ A. Kawski u. J. Kamiński, Acta Phys. Polon. **A 41**, 775 [1972].
- ²² A. Kawski, Z. Naturforsch. **18 a**, 961 [1963].
- ²³ A. Kawski u. E. Kuteń, Acta Phys. Polon. **33**, 331 [1968].