

Acknowledgements

E. N. H. Kuperus skilfully assembled the present extensive glass apparatus. The ^{14}C measurements were performed by H. J. Streurman. The useful discussions with D. J. Groeneveld and C. M. van der Straaten are gratefully acknowledged.

The enrichment apparatus has been developed in Amsterdam as part of the research program of the "Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (F.O.M.)" with financial support of the "Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.)". The transfer of the apparatus to Groningen was also financially supported by Z.W.O.

- ¹ D. J. McDougall, (Ed.), Thermoluminescence of Geological Materials, Academic Press, London 1968.
- ² I. I. Friedman and R. L. Smith, Am. Antiq. **25**, 476 [1960].
- ³ G. Dalrymple and M. A. Lanphere, "Potassium-Argon dating", W. H. Freeman & Co., San Francisco 1960.
- ⁴ H. Godwin, Nature London **195**, 984 [1962].
- ⁵ W. F. Libby, Radiocarbon Dating, 2nd Ed., University of Chicago Press, Chicago 1965.
- ⁶ M. A. Geyh, Proceedings of the Sixth International Conference Radiocarbon and Tritiumdating, Pullman, Washington (29) 1965.
- ⁷ A. Haring, A. E. de Vries, and H. de Vries, Science **128**, 472 [1958].
- ⁸ A. E. de Vries, A. Haring, and W. Slots, Physica **22**, 247 [1956].
- ⁹ G. Dickel and R. Kretner, Submitted in Z. Naturforschung.
- ¹⁰ H. Erlenkeuser, Z. Naturforsch. **26a**, 1365 [1971].
- ¹¹ M. Stuiver, Personal communication 1974.
- ¹² D. Enskog, Physik. Z. **56**, 533 [1911].
- ¹³ S. Chapman, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **217**, 115 [1927].
- ¹⁴ K. Clusius and G. Dickel, Naturwiss. **26**, 546 [1938].
- ¹⁵ R. C. Jones and W. H. Furry, Rev. Mod. Physics **18**, 151 [1946].
- ¹⁶ K. E. Grew and T. L. Ibbs, Thermodiffusion in Gasen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.
- ¹⁷ G. Vasaru, G. Müller, G. Reinhold, and T. Fodor, The Thermal Diffusion Column, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
- ¹⁸ H. de Vries and G. W. Barendsen, Physica **19**, 987 [1953].
- ¹⁹ G. W. Barendsen, Thesis Groningen 1955.
- ²⁰ J. C. Vogel and H. T. Waterbolk, Groningen Radiocarbon Dates VII Radiocarbon **9**, 107 [1967].
- ²¹ W. G. Mook and P. M. Grootes, Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys. **12**, 273 [1973].
- ²² A. E. de Vries, Thesis Amsterdam 1956.
- ²³ C. M. Stevens and L. Krout, Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys. **8**, 265 [1972].
- ²⁴ H. de Vries, G. W. Barendsen, and H. T. Waterbolk, Groningen Radiocarbon Dates II. Science **127**, 129 [1958].
- ²⁵ J. C. Vogel and H. T. Waterbolk, Groningen Radiocarbon Dates IV. Radiocarbon **5**, 163 [1963].
- ²⁶ J. C. Vogel, S. African Archeol. Bull. **24**, 83 [1969].
- ²⁷ J. C. Vogel and W. H. Zagwijn, Groningen Radiocarbon Dates VI. Radiocarbon **9**, 89 [1967].



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.

Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung

II. Experimente über Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz*

A. Kawski und J. Kamiński

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

(Z. Naturforsch. **30 a**, 15–20 [1975]; eingegangen am 9. Oktober 1974)

*Energy Transfer Among Like and Unlike Molecules in Solution.
II. Study of Concentration Depolarization of Fluorescence*

Radiationless energy transfer between like molecules (homotransfer) in thin rigid cellulose acetate films was studied by the concentration depolarization of the photoluminescence. The investigated substances are rhodamine B, 9-methylanthracene and 5-methyl-2-phenylindole. The experimental results have been compared with the “multi-shell model” of a luminescent centre. Good agreement was found with the equation which takes into account the excitation energy remigration. Concentration—depolarization measurements show that the critical distances R_1 , at which the probability of transfer of the excitation equals that of emission, are dependend on the excited wavelength. This is due to the failure of thermal relaxation of the exciting molecules with their environment.

1. Einleitung

Im ersten Teil unserer Arbeit¹ wurde die Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung mit Hilfe einer einheitlichen Theorie (eines Schalenmodells) betrachtet. Der Nachweis der zwischenmolekularen Energieübertragung zwischen gleichartigen Molekülen mit statistischer Orientierung kann durch die Konzentrations-

depolarisation der Fluoreszenz (Selbstdepolarisation bzw. Polarisationslöschung der Fluoreszenz) geführt werden. Im Rahmen der Theorie ergeben sich zwei verschiedene Abhängigkeiten für die relative Fluoreszenzausbeute $\langle \eta_{1k} / \eta_k \rangle$ der primär angeregten Donor-Moleküle, je nachdem, ob man a) nur die Hinwanderung der Anregungsenergie berücksichtigt (Modell H) :

$$\left\langle \frac{\eta_{1k}^H}{\eta_k} \right\rangle = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \frac{\exp \left[\sum_{l=1}^z \{ k_l \ln (A_l \nu_1) - \ln k_l \} - \sum_{l=1}^z A_l \nu_1 \right]}{1 + \langle \chi^2 \rangle \sum_{l=1}^z k_l \{ 1 + (l-1) \delta \}^{-6}}, \quad (1)$$

b) oder Hin- und Rückwanderung der Anregungsenergie (Modell HR) :

$$\begin{aligned} & \langle \eta_{1k}^{HR} / \eta_k \rangle \\ &= \exp \left\{ \sum_{l=1}^z A_l \nu_1 \right\} \left[\sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \left(\frac{\nu_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \prod_{l=2}^z \frac{(A_l \nu_1)^{k_l}}{k_l!} \right) \frac{\langle \chi^2 \rangle \left(\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1 + (l-1) \delta]^6} - 1 \right) + \sum_{l=1}^z k_l - 1}{\langle \chi^2 \rangle \left(\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1 + (l-1) \delta]^6} - 1 \right) \sum_{l=1}^z k_l + \sum_{l=1}^z k_l - 1} + 1 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Das Volumen der im Modell angenommenen Kugelschalen wird durch

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

* Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 09.3.1. und auf der XII. Versammlung der Polnischen Biochemischen Gesellschaft am 4. 9. 1974 in Warszawa vorgetragen.

angegeben. δ ist die Schalendicke relativ zum Radius der innersten Kugel $A = 1$; $l = 1$. $\nu_1 = (4/3) \pi R_1^3 \cdot n$ ist die mittlere Zahl der Moleküle im Volumen der zentralen Kugel mit dem Radius R_1 , n die mittlere Zahl der Moleküle in 1 cm^3 , k_l die Anzahl der Akzeptor-Moleküle in der l ten Schale ($k_l = 0, 1, 2, \dots, \infty$), z die Zahl der angenommenen Schalen.

Für $z = 1$ geht Gl. (1) über in

$$\left\langle \frac{\eta_{1k}^H}{\eta_k} \right\rangle = e^{-r_1} \sum_{k_1=0}^{\infty} \frac{r_1^{k_1}}{k_1!} \frac{1}{1 + \langle z^2 \rangle k_1} \quad (3)$$

und Gl. (2) in

$$\left\langle \frac{\eta_{1k}^{HR}}{\eta_k} \right\rangle = e^{-r_1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \frac{r_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \frac{1 + \langle z^2 \rangle}{1 + \langle z^2 \rangle k_1}. \quad (4)$$

Mit $\langle z^2 \rangle = 1$ vereinfachen sich die Gln. (3) und (4) zu den bekannten Jabłoński'schen²⁻⁴ Gleichungen:

$$\left\langle \frac{\eta_{1k}^H}{\eta_k} \right\rangle = \frac{1 - e^{-r_1}}{r_1}, \quad (5)$$

$$\left\langle \frac{\eta_{1k}^{HR}}{\eta_k} \right\rangle = \frac{2(r_1 - 1 + e^{-r_1})}{r_1^2}. \quad (6)$$

Mit der Annahme, daß nur die primär angeregten Donor-Moleküle zur Emissionsanisotropie (Polarisation) beitragen, läßt sich die relative Emissionsanisotropie aus der Relation⁵ berechnen:

$$\frac{r}{r_0} = \left\langle \frac{\eta_{1k}^{H,HR}}{\eta_k} \right\rangle, \quad (7)$$

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

In festen Lösungen oder in Fällen eines sehr raschen Anregungsübergangs ist die Annahme einer raschen Brownschen Rotation, wie bei niederer Viskosität, nicht gültig⁶. In diesen Fällen wird der Übergang für die individuellen Orientierungen berechnet und nachträglich gemittelt. Eine Rechnung führt zu folgenden Mittelwerten⁷ des Orientierungsfaktors $\langle z^2 \rangle$: $2/3$ für flüssige und 0,472 für feste Lösungen. Die Abnahme der Fluoreszenzpolarisation mit zunehmender Konzentration kann nur in Lösungen höherer Viskosität (oder festen) beobachtet werden. Deswegen ist es wichtig, die Gl. (7) mit (2) der Selbstdepolarisation bei $\langle z^2 \rangle = 0,472$ zu prüfen. Bisher wurden die Gleichungen der Selbstdepolarisation nur bei $\langle z^2 \rangle = 1$ geprüft.

2. Darstellung und Diskussion der theoretischen Kurven

Mit Hilfe eines Computers (ODRA 1204) wurde die Größe $\langle \eta_{1k}/\eta_k \rangle$ – bzw. nach Gl. (7) r/r_0 – für

eine diskrete Folge von r_1 -Werten mit den Parametern $z = 10$, $\delta = 0,1$, $\langle z^2 \rangle = 0,472$ einmal nach Gl. (1) und einmal nach Gl. (2) berechnet, d. h. ohne und mit Berücksichtigung der Rückwanderung der Anregungsenergie. Die errechneten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1, Kurven 1 und 2, graphisch wiedergegeben. Die Kurven zeigen, daß die Berücksichtigung der Rückwanderung im Schalenmodell zu einer verminderten Depolarisation im Bereich höherer Konzentrationen führt. Die Kurve 1 gilt auch für die Fluoreszenzlösung, bei der die Rückwanderung entfällt.

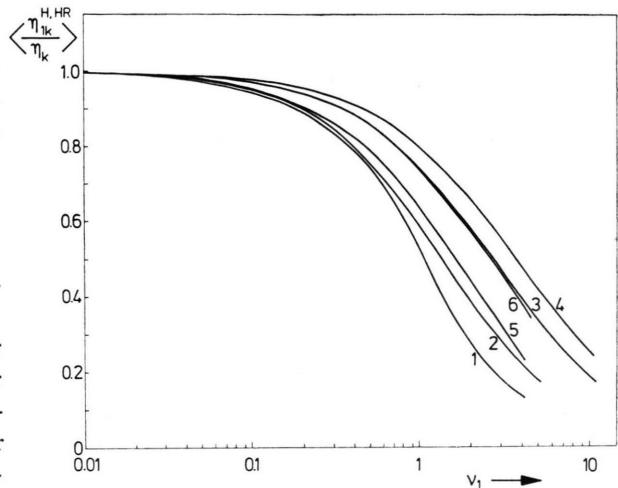


Abb. 1. Verlauf der relativen Ausbeuten $\langle \eta_{1k}^H / \eta_k \rangle$ bzw. $\langle \eta_{1k}^{HR} / \eta_k \rangle$ in Abhängigkeit von der mittleren Zahl der Moleküle r_1 im Volumen der zentralen Kugel.

- Kurve 1 nach Gl. (1) für $\langle z^2 \rangle = 0,472$, $z = 10$, $\delta = 0,1$,
- Kurve 2 nach Gl. (2) für $\langle z^2 \rangle = 0,472$, $z = 10$, $\delta = 0,1$,
- Kurve 3 nach Gl. (3) für $\langle z^2 \rangle = 0,472$, $z = 1$,
- Kurve 4 nach Gl. (4) für $\langle z^2 \rangle = 0,472$, $z = 1$,
- Kurve 5 nach Gl. (5) für $\langle z^2 \rangle = 1$, $z = 1$,
- Kurve 6 nach Gl. (6) für $\langle z^2 \rangle = 1$, $z = 1$.

Entsprechende Rechnungen wurden unter Verwendung der einfacheren Gln. (3) und (4) für das Kugelmodell ($z = 1$) mit zwei Parameterwerten $\langle z^2 \rangle$ ($z^2 = 0,472$ und $z^2 = 2/3$) durchgeführt; Tabelle 2. Die Kurven 3 und 4 in Abb. 1 geben den Verlauf für $\langle z^2 \rangle = 0,472$ wieder; die Kurven 5 und 6 sind nach den Jabłoński'schen Gln. (5) und (6) mit $\langle z^2 \rangle = 1$ berechnet. Die Kurve 3 koinzidiert praktisch mit der Kurve 1.

Tab. 1. Berechnete Werte $\langle \eta_{1k}/\eta_k \rangle$ aus Gln. (1) und (2) für $z = 10$, $\delta = 0,1$ und $\langle z^2 \rangle = 0,472$.

r_1	0,01	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4	5
Gl. (1)	0,9940	0,9426	0,8887	0,7471	0,5330	0,2666	0,1732	0,1262	–
Gl. (2)	0,9960	0,9514	0,9016	0,7549	0,5850	0,3817	0,2703	0,2113	0,1711

Tab. 2. Berechnete Werte $\langle \eta_{1k}/\eta_k \rangle$ aus Gln. (3) und (4) für $z=1$, $\langle z^2 \rangle = 0,472$ und $\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3}$.

v_1		0,0001	0,001	0,01	0,1	0,2	0,5	0,8	1	2	3
Gl. (3)	$\langle z^2 \rangle = 0,472$	0,9999	0,9997	0,9968	0,9687	0,9389	0,8574	0,7864	0,7442	0,5793	0,4680
	$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3}$	0,9999	0,9996	0,9960	0,9611	0,9244	0,8257	0,7418	0,6929	0,5100	0,3949
Gl. (4)	$\langle z^2 \rangle = 0,472$	0,9999	0,9998	0,9976	0,9762	0,9533	0,8896	0,8326	0,7979	0,6560	0,5530
	$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3}$	0,9999	0,9997	0,9971	0,9721	0,9453	0,8717	0,8068	0,7678	0,6125	0,5043

v_1	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	
Gl. (3)	$\langle z^2 \rangle = 0,472$	0,3896	0,3323	0,2890	0,2553	0,2284	0,2066	0,1885	0,0992	0,0419	0,0044
	$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3}$	0,3185	0,2653	0,2266	0,1975	0,1748	0,1568	0,1420	0,0725	0,0304	0,0032
Gl. (4)	$\langle z^2 \rangle = 0,472$	0,4759	0,4164	0,3696	0,3318	0,3008	0,2749	0,2531	0,1384	0,0526	0,0045
	$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3}$	0,4260	0,3674	0,3222	0,2866	0,2579	0,2342	0,2145	0,1143	0,0432	0,0037

tisch mit der Kurve 6⁹. Der Kurvenvergleich in Abb. 1 bringt den Einfluß der veränderten Statistik im Schalenmodell gegenüber dem Kugelmodell auf die berechnete Emissionsanisotropie zum Ausdruck. Die Abszissenwerte v_1 der Kurven 1 und 3, Abb. 1, bei denen die Ordinatenwerte auf die Hälfte des Maximalwertes abgesunken sind, verhalten sich wie $v_1(1)/v_1(3) = 1/2,4$. Daraus berechnen sich die entsprechenden Volumina der Wirkungssphären (d. h. der inneren Kugel mit dem Radius R_1 in beiden Modellen) bei gleicher Konzentration n zu

$$V(1)n = 1; \quad V(3)n = 2,4 \\ \text{bzw. } R_1(3)/R_1(1) = (2,4)^{1/3} \approx 1,34.$$

Die kritischen Radien unterscheiden sich in den beiden Modellrechnungen also um den Faktor 1,34.

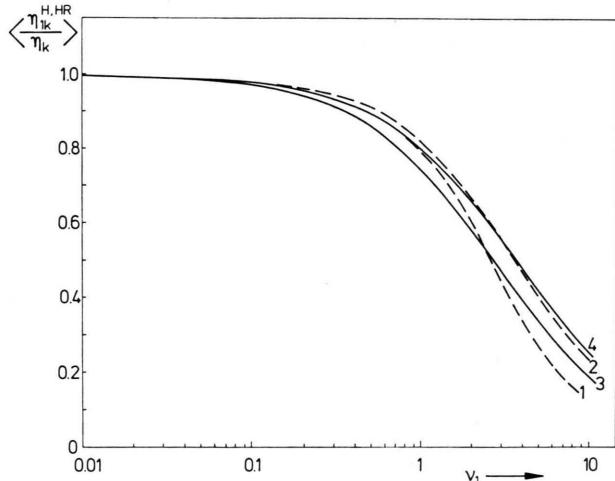


Abb. 2. Vergleich der theoretischen Kurven für $z=1$, $z=10$ und $\langle z^2 \rangle = 0,472$:

- 1 verschobene Kurve 1 nach Gl. (1),
- 2 verschobene Kurve 2 nach Gl. (2),
- 3 Kurve 3 nach Gl. (3),
- 4 Kurve 4 nach Gl. (4).

Bei den Halbwertskonzentrationen ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom Donator zum Akzeptor $\mu_{D \rightarrow A}$ im Mittel gleich der Übergangswahrscheinlichkeit durch Ausstrahlung im primär angeregten Molekül, d. h. $\mu_{D \rightarrow A} = 1/\tau_D$. Die Rechnung nach dem Schalenmodell unter Verwendung der verallgemeinerten Smoluchowski-Verteilung ergibt einen kleineren kritischen Radius, da die Energieübertragung über die Kugel hinaus bis zur 10-ten Sphäre mitberücksichtigt wird.

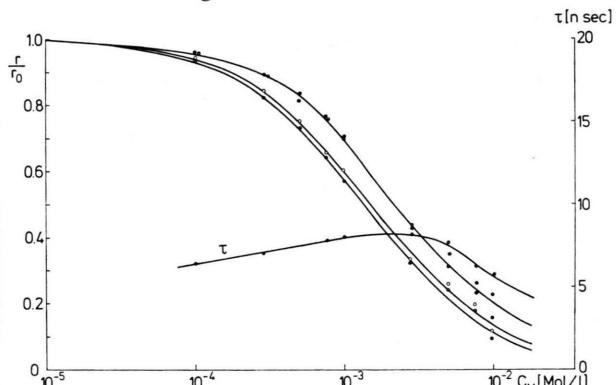


Abb. 3. Verlauf der relativen Emissionsanisotropie r/r_0 von Rhodamin B in Celluloseacetatfilm für verschiedene Erregungswellenlängen:

550 nm — ●, 560 nm — ○,
570 nm — ●, 580 nm — ○,
○ — Abklingzeit τ von der Konzentration C_M .

Vergleicht man die Neigungen der Kurven 1 und 3, so erkennt man, daß auch nach Normierung auf gleiche Halbwertskonzentrationen Unterschiede in der Konzentrationsabhängigkeit bei beiden Modellen bestehen bleiben. Entsprechende Überlegungen gelten auch für die Kurven 2 und 4, die die Hin- und Rückwanderung der Anregungsenergie berücksichtigen.

Das Radienverhältnis ist in diesem Falle

$$R(z=1)/R(z=10) = 1,39,$$

ein Wert, der sich nur wenig vom entsprechenden Wert in den Modellen ohne Rückwanderung unterscheidet. Der Unterschied in den Neigungen beider Kurven ist relativ klein. Bei den Kurven 3 und 4 für das Kugelmodell ($z=1$) ohne und mit Rückwanderung ist das Radienverhältnis $R^{\text{HR}}/R^{\text{H}} = 1,1$; die normierte Konzentrationsabhängigkeit ist fast gleich.

Im folgenden wird ein Vergleich experimenteller Messungen der Konzentrationsdepolarisation mit den theoretischen Kurven 1 und 2, Abb. 1, vorgenommen.

3. Messungen

Die Untersuchungen der Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz wurden an Rhodamin B, 9-Methylanthracen und 5-Methyl-2-Phenylindol in Celluloseacetatfilmen durchgeführt. Die Emissionsanisotropien wurden mit der Bauer-Rozwadowski¹⁰-Methode gemessen. Die hohe Empfindlichkeit der Meßanordnung erlaubte die Untersuchung dünner Luminophorfilme. Zur Messung der Fluoreszenzabklingzeiten diente das Phasenfluorometer von Bauer und Rozwadowski¹¹. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden, wie früher beschrieben, gemessen¹². Die Celluloseacetatfilme mit verschiedenen Luminophor-Konzentrationen und verschiedenen Dicken (10^{-3} cm – $2 \cdot 10^{-2}$ cm) wurden nach Bennett und Kellogg¹³ hergestellt.

4. Meßergebnisse

Die gemessenen Emissionsanisotropien r für Rhodamin B, 9-Methylanthracen und 5-Methyl-2-Phenylindol in Celluloseacetatfilmen (CAF) sind in Abb. 3, 4 und 7 wiedergegeben. Die Grundemissionsanisotropie r_0 wurde durch Extrapolation von $r(C_M)$ zu sehr kleinen Konzentrationen erhalten.

Man beobachtet, daß der Verlauf von r/r_0 als Funktion der Konzentration C_M deutlich von der Erregungswellenlänge abhängig ist. Bei größeren Konzentrationen wird eine Selbstlöschung der Fluoreszenz beobachtet, die sich in den Abklingzeitwerten widerspiegelt.

5. Vergleich der Theorie mit den Versuchsergebnissen

Der Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Kurven (Abb. 1) zeigt eine gute Über-

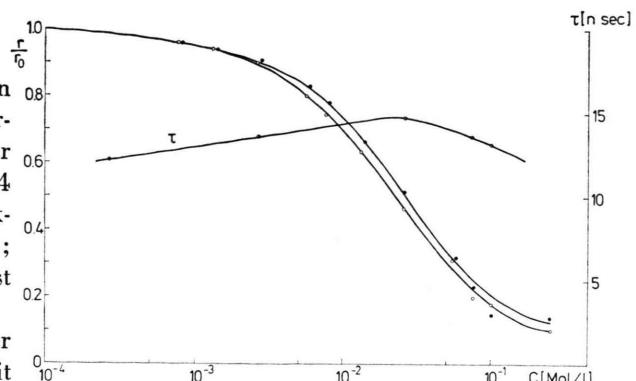


Abb. 4. Verlauf der relativen Emissionsanisotropie r/r_0 von 9-Methylanthracen in Celluloseacetatfilm für verschiedene Erregungswellenlängen:

350 nm — ●, 391 nm — ○,
○ — Abklingzeit τ von der Konzentration C_M .

einstimmung mit der Kurve 2, die die Hin- und Rückwanderung der Anregungsenergie berücksichtigt. Aus dem Vergleich kann das Volumen der Wirkungssphäre und daraus der kritische Abstand R_1 für die Energiewanderung bestimmt werden. Bei höheren Konzentrationen des Farbstoffes, besonders bei Rhodamin B, beobachtet man eine Abweichung der gemessenen Punkte von der theoretischen Kurve (Abb. 5), was durch die Selbstlöschung gedeutet werden kann. Die Selbstlöschung der Fluoreszenz wird durch die Existenz von Doppelmolekülen verursacht^{14, 15}. Das Problem des Einflusses von Dimeren auf die Polarisation des Fluoreszenzlichtes wurde letztens von Bojarski oft diskutiert^{16–20}.

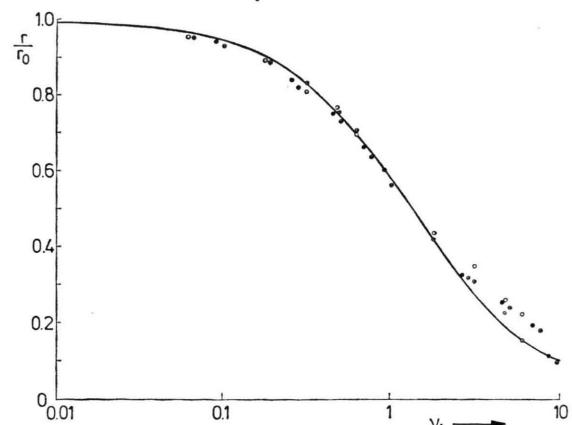


Abb. 5. Vergleich der relativen Emissionsanisotropien $r/r_0(\nu_1)$ von Rhodamin B in Celluloseacetatfilm mit der theoretischen Kurve nach Gln. (7) und (2) für $z=10$, $\delta=0,1$ und $\langle z^2 \rangle = 0,472$. Gemessene Werte:

○ — bei $\lambda_{\text{Er}} = 550$ nm,
● — bei $\lambda_{\text{Er}} = 560$ nm,
○ — bei $\lambda_{\text{Er}} = 570$ nm,
○ — bei $\lambda_{\text{Er}} = 580$ nm.

In den Abb. 5 – 7 sind die Meßpunkte in einer normierten Skala gemäß der Formel

$$\nu_1 = (4\pi/3) R_1^3 \cdot n$$

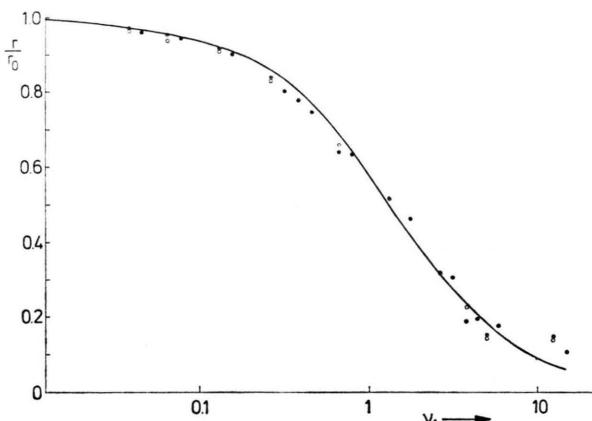


Abb. 6. Vergleich der relativen Emissionsanisotropien $r/r_0(\nu_1)$ von 9-Methylanthracen in Celluloseacetatfilm mit der theoretischen Kurve nach Gln. (7) und (2) für $z=10$, $\delta=0,1$ und $\langle\kappa^2\rangle=0,472$.

Gemessene Werte:

- — bei $\lambda_{E\gamma} = 350$ nm,
- — bei $\lambda_{E\gamma} = 368$ nm,
- — bei $\lambda_{E\gamma} = 391$ nm.

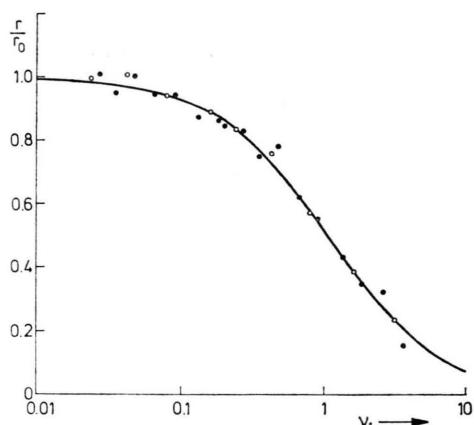


Abb. 7. Vergleich der relativen Emissionsanisotropien $r/r_0(\nu_1)$ von 5-Methyl-2-Phenylindol in Celluloseacetatfilm mit der theoretischen Kurve nach Gln. (7) und (2) für $z=10$, $\delta=0,1$ und $\langle\kappa^2\rangle=0,472$.

Gemessene Werte:

- — bei $\lambda_E = 330$ nm,
- — bei $\lambda_E = 340$ nm,
- — bei $\lambda_E = 350$ nm.

in der Weise aufgetragen, daß die gemessene Halbwertskonzentration n_H auf den theoretischen Wert $\nu_{1H} \approx 1$ für den Verlauf nach Gl. (2) führt. Dazu muß für jede Kurve der Wert R_1 für die Wirkungssphäre angepaßt werden. Die so erhaltenen Werte

Tab. 3. Kritische Abstände R_1 nach Gl. (7) mit (2) für $z=10$, $\delta=0,1$ und $\langle\kappa^2\rangle=0,472$.

Fluoreszierender Stoff	Erregungs-wellenlänge in nm	Kritischer Abstand R_1 in Å
Rhodamin B	550	72,3
	560	70,0
	570	61,9
	580	61,9
9-Methyl-anthracen	350	28,2
	368	26,6
	391	26,6
5-Methyl-2-Phenylindol	330	25,6
	340	25,0
	350	23,1

R_1 für die 3 Substanzen und ihre Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die ausgezogenen Kurven in Abb. 5 – 7 entsprechen dem theoretisch berechneten Verlauf nach Gleichung (2). Die Abnahme des Wirkungsradius mit Annäherung der anregenden Wellenlänge an die langwellige Absorptionskante ist als eine Störung in der thermischen Relaxation zu deuten, in Übereinstimmung mit dem bekannten „red-edge“-Effekt von Weber^{21, 22}. Die Förstersche Formel²³ für die Übertragungskonstante $\mu_{D \rightarrow A}$ gilt nur dann, wenn der Übergang nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im Donatormolekül erfolgt. In diesem Falle ist $\mu_{D \rightarrow A}$ unabhängig von der anregenden Wellenlänge. Tritt während der Lebensdauer im angeregten Zustand keine vollständige thermische Relaxation ein, so besteht bei kurzwelliger Anregung eine stärkere Besetzung höherer Schwingungsniveaus im angeregten Zustand mit veränderter Übertragungswahrscheinlichkeit. Schon Eisinger und Mitarbeiter²⁴ sowie Bauer^{25, 26} haben über einen solchen Effekt berichtet. Kürzlich wurde von Jabłoński²⁷ der Anteil des „Vorrelaxations-Energieübergangs“ in seiner Theorie der Konzentrationsdepolarisation berücksichtigt.

Der erste¹ und zweite Teil dieser Arbeit wurde von A. Kawski in einem Seminar des I. Physik. Institutes der Justus-Liebig-Universität Gießen im Juni 1974 vorgetragen. Für die Einladung und für wertvolle Diskussionen sage ich Herrn Prof. Albert Schmillen herzlichen Dank. Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu diesem Gastaufenthalt in Gießen. Ferner danke ich Herrn Dozent R. K. Bauer (Physik. Institut der Universität Toruń), der die Durchführung der Polarisations- und Abklingzeitmessungen ermöglichte.

- ¹ A. Kawski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29a**, 452 [1974].
 - ² A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math., Astron. Phys. **5**, 513 [1957]; **6**, 663 [1958].
 - ³ A. Jabłoński, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955]; **17**, 481 [1958].
 - ⁴ C. Bojarski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **6**, 719 [1958].
 - ⁵ E. L. Eriksen u. A. Ore, Phys. Norveg. **2**, 159 [1967].
 - ⁶ Th. Förster, Z. Elektrochem. **64**, 157 [1960].
 - ⁷ M. Z. Maksimov u. I. M. Rozman, Opt. Spektr. **12**, 606 [1962].
 - ⁸ A. Kawski u. J. Kamiński, Acta Phys. Polon. **A 37**, 591 [1970]; **A 41**, 775 [1972].
 - ⁹ Die Gl. (3) kann, wenn $\langle \chi^2 \rangle = 0,472$ durch $\langle \chi^2 \rangle = \frac{1}{2}$ ersetzt wird, folgendermaßen dargestellt werden:
$$\left\langle \frac{\eta_{ik}^H}{\eta_k} \right\rangle = e^{-\nu_1} \sum_{k_1=0}^{\infty} \frac{\nu_1^{k_1}}{k_1!} \frac{2}{2+k} = e^{-\nu_1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \frac{\nu_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \frac{2}{1+k}$$

$$= \frac{2(\nu_1 - 1 + e^{-\nu_1})}{\nu_1^2},$$
- ¹⁰ R. Bauer u. Rozwadowski, Optik **18**, 37 [1956].
 - ¹¹ R. Bauer u. M. Rozwadowski, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III **7**, 365 [1959].
 - ¹² A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 [1971].
 - ¹³ R. G. Bennett u. R. E. Kellogg, Photochem. u. Photobiol. **7**, 571 [1968].
 - ¹⁴ Th. Förster, Angew. Chem. **60**, 24 [1948].
 - ¹⁵ A. Kawski, Z. Naturforsch. **18a**, 961 [1963].
 - ¹⁶ C. Bojarski, Z. Naturforsch. **26a**, 1856 [1971].
 - ¹⁷ C. Bojarski u. J. Dudkiewicz, Z. Naturforsch. **27a**, 1751 [1972].
 - ¹⁸ C. Bojarski u. J. Dudkiewicz, Acta Phys. Chem. Szeged, **19**, 15 [1973].
 - ¹⁹ C. Bojarski, A. Bujko, J. Dudkiewicz, J. Kuśba u. G. Obermüller, Acta Phys. Polon. **A 45**, 71 [1974].
 - ²⁰ C. Bojarski, Acta Phys. Polon. **A 45**, 85 [1974].
 - ²¹ G. Weber, Biochem. J. **75**, 335 [1960].
 - ²² J. Eisinger, A. A. Lamola, J. W. Longworth u. W. B. Gratzer, Nature London **226**, 113 [1970].
 - ²³ Th. Förster, Modern Quantum Chemistry, Part III, Acad. Press, New York 1965.
 - ²⁴ M. Guéron, J. Eisinger u. R. G. Schulman, J. Chem. Phys. **47**, 4077 [1967].
 - ²⁵ R. K. Bauer, Acta Phys. Polon. **35**, 975 [1969].
 - ²⁶ D. E. Dale u. R. K. Bauer, Acta Phys. Polon. **A 40**, 853 [1971].
 - ²⁷ A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **20**, 243 [1972].