

ZUR SELBSTDEPOLARISATIONS-THEORIE DER PHOTOLUMINES-  
ZENZ VON LÖSUNGEN

On the Self-Depolarization Theory of Photoluminescence of Solutions

VON A. KAWSKI UND J. KAMIŃSKI

Institut für Experimentelle Physik der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk\*

(Eingegangen am 14. Mai 1969)

In order to get a better interpretation of the excitation transfer processes occurring in solid fluorescent solutions, a modification of the layered model of a luminescent centre has been achieved in the theory of concentration depolarization of fluorescent light. In this model, the luminescent centre consists of one excited luminescent molecule surrounded by monomolecular layers of the solvent with equal thickness in which non-excited luminescent molecules can be present. The new parameter characterising the thickness of the layer is assumed arbitrarily. In the present model, into the equation, describing the emission anisotropy (or the degree of polarization) as a function of the concentration of the dye molecules, there enters also only one empirical constant, namely the volume of the first active layer corresponding to the active sphere in the simplified version of the Jabłoński's theory. The obtained theoretical expression for the emission anisotropy has been compared with the experimental results of Kowski for six ( $z = 6$ ) layers and  $\delta = 0.15$ . Also the quantitative relation between the critical distance  $R_0$  appearing in the theory of Förster-Ore and the constant  $R_z$  introduced into the present self-depolarization theory has been established.

## 1. Einleitung

Die Frage der Selbstdepolarisation der Fluoreszenz von Lösungen als Energiewandlungsprozess wurde theoretisch von vielen Autoren behandelt [1–13]. Die Jabłońskische Theorie [8–9] der Selbstdepolarisation (die s.g. Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz) im Gegensatz zu den anderen Theorien, berücksichtigt sowohl die Konzentrationsfluktuationen der lumineszierenden Moleküle als auch die Rückwanderung der Anregungsenergie, aber lässt das Förstersche Gesetz der gegenseitigen Wechselwirkung ausser acht. In der Jabłońskischen Theorie wurde als erste Annäherung ein vereinfachtes Modell des lumineszierenden Zentrums eingeführt. Das Zentrum besteht aus einem primär angeregten lumineszierenden Molekül und umgeben ist von der so genannten Wirkungssphäre, in welcher sich nicht angeregte gleichartige Moleküle befinden können. Schon Jabłoński [14–15] hat bemerkt, dass das Schichtmodell (welches aus einem angeregten lumineszierenden

---

\* Adresse: Katedra Fizyki Doświadczalnej, WSP, Gdańsk-Wrzeszcz, Sobieskiego 18, Polska.

Molekül besteht und von konzentrischen Kugelschichten umgeben ist, innerhalb deren sich nicht angeregte gleichartige Moleküle befinden), viel besser den Energiewanderungsprozess beschreibt. Bojarski [11] hat die Jabłońskische Theorie verallgemeinert, indem er die nicht angeregten Moleküle die sich in den einzelnen Kugelschichten befinden, mit Hilfe des Försterschen Gesetzes [3] berücksichtigte. Dabei hat Bojarski [11] vorausgesetzt, dass die Kugelschichten gleichen Volumens seien. Solche Voraussetzung kann man selbstverständlich nur als eine Annäherung betrachten. Letztes wurde von uns<sup>1</sup> das Schichtmodell modifiziert, wobei angenommen wurde, dass das angeregte Molekül von konzentrischen Kugelschichten gleicher Dicke umgeben ist. Dabei haben wir auch die Anmerkung von Eriksen und Ore [12], welche die Rückwanderung der Anregungsenergie von den Molekülen aus den einzelnen Kugelschichten betrifft, berücksichtigt. Es wird also eine Gleichung für das modifizierte Schichtmodell abgeleitet und mit den Versuchsergebnissen verglichen.

## 2. Theoretische Überlegungen

Die Emissionsanisotropie (EA) bei Anregung mit linear polarisiertem Licht wird nach Jabłoński [17] definiert als

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2P}{3 - P} \quad (1)$$

wobei  $I_{\parallel}$  bzw.  $I_{\perp}$  die Intensität des Fluoreszenzlichtes parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Vektor des Erregerlichtes und  $P$  der Polarisationsgrad ist. Nach Eriksen und Ore [12] gilt folgender Zusammenhang zwischen der relativen Emissionsanisotropie  $\frac{r}{r_0}$  und dem

Anteil  $\frac{\eta_a}{\eta}$  des primär angeregten Moleküls an der Fluoreszenz:

$$\frac{r}{r_0} = \frac{\eta_a}{\eta} \quad (2)$$

wo  $r_0$  die Grund EA der verdünnten fester Lösung bedeutet. Nach Ore [5] gilt

$$\frac{\eta_a}{\eta} = \int_0^{\infty} \xi^2 (\xi^2 + \gamma^2) \left[ (\xi^2 + \gamma^2)^2 - \gamma^4 \exp\left(-\frac{11\xi}{16}\right) \right]^{-1} \exp(-\xi) d\xi \quad (3)$$

und  $\xi$  ist die mittlere Anzahl der fluoreszenzfähigen Moleküle in einer Sphäre vom Radius  $R$ ,  $\gamma = \frac{C}{C_0}$ ;  $C$  bzw.  $C_0$  bedeutet die Konzentration bzw. die kritische Konzentration.

$$c_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N'R_0^3} \quad (4)$$

und  $N' = 6.02 \times 10^{20}$  die Anzahl der Moleküle im Millimol. Der kritische Molekülabstand  $R_0$  kann nach Förster [3] aus der Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bestimmt werden.

<sup>1</sup> Ein Bericht eingereicht anlässlich der XX Versammlung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft in Lublin 1967 [16].

Die Beziehung (2) gestattet einen Vergleich den in den einzelnen Modellen erhaltenen Abhängigkeiten und gibt gleichzeitig eine allgemeine Methode zur Ableitung des Zusammenhanges zwischen der EA und der Konzentration der Fluoreszenzlösung.

Es wird hier, ähnlich wie in der Jablónskischen Theorie, vorausgesetzt, dass alle Lumineszenzzentra auf Gruppen eingeteilt sind. Man sagt, dass das Zentrum zur  $k$ -ten Gruppe gehört, wenn es ein angeregtes und  $k-1$  unangeregte Moleküle enthält. Die entsprechenden Quantenausbeuten bezeichnen wir als:

$\eta_{1k}$  — die Quantenausbeute des primär angeregten Moleküls,

$\eta_k$  — die Quantenausbeute des lumineszierenden Zentrums.

Die in der Gl. (2) auftretende Quantenausbeuten  $\eta_a$  und  $\eta$  bedeuten die Mittelwerte für die ganze Lumineszenzlösung. Es ist also

$$\eta_a = \bar{\eta}_{1k} \quad \text{und} \quad \eta = \bar{\eta}_k.$$

Die Quantenausbeuten  $\eta_k$  und  $\eta_{1k}$  kann man in folgender Weise berechnen:

$$\eta_k = \frac{1}{\tau_n} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_0}} dt = \frac{\tau_0}{\tau_n} \quad (5)$$

$$\eta_{1k} = \frac{1}{\tau_n} \int_0^{\infty} W_{1k}(t) e^{-\frac{t}{\tau_0}} dt \quad (6)$$

wobei

$$\frac{1}{\tau_n} = \gamma', \quad \frac{1}{\tau_0} = \gamma' + \omega_f + \omega_k.$$

Dabei bedeuten:  $\tau_n$  — die natürliche Abklingdauer,  $\tau_0$  — die mittlere Fluoreszenzabklingdauer,  $\gamma'$  — die Übergangshäufigkeit für Lichtemission,  $\omega_f$  — die Gesamtübergangshäufigkeit der inneren Auslöschung plus der Auslöschung durch Fremdmoleküle und  $\omega_k$  — die Auslöschungsübergangshäufigkeit durch unangeregte lumineszierende Moleküle (Konzentrationslöschung). Die Form der Funktion  $W_{1k}(t) = W_1(k_1, k_2, \dots, k_z, t)$  ist charakteristisch für die einzelnen Modelle der Konzentrationsdepolarisation. In unserem Falle,  $k_1, k_2, \dots, k_z$  bedeuten die unangeregte Molekülzahlen welche sich in den einzelnen Kugelschichten, die das primär angeregte Molekül 1 umgeben, befinden. Also die Funktion  $W_{1k}(t)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit um die Anregungsenergie bei dem primär angeregten Molekül 1, nach der Zeit  $t$  vom Moment der Anregung, zu finden. Es muss betont werden, dass es nicht wichtig ist wie viele Wanderungsakte vor der Emission vorkommen, sondern bei welchem Molekül sich die Anregungsenergie im Moment der Strahlungsemission befindet. In dem verallgemeinertem Schichtmodell des lumineszierenden Zentrums wird vorausgesetzt, dass

$$dW_{1k} = -\alpha \left( W_{1k} - \frac{1}{\sum_{l=1}^z k_l} \right) dt \quad (7)$$

wobei  $\frac{1}{\sum_{l=1}^z k_l}$  ist die Wahrscheinlichkeit um die Anregungsenergie bei dem primär angeregtem Molekül, wenn  $t \rightarrow \infty$ , zu finden. Wir bedinen uns, ähnlich wie Bojarski, mit dem Förster'schen Gesetz der gegenseitigen Wechselwirkung des primär angeregten Moleküls mit den in den einzelnen Schichten unangeregten Molekülen. Die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung in der Zeiteinheit ist gegeben durch [3]:

$$\mu_l = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_1}{R_l} \right)^6 \quad (8)$$

Es wird vorausgesetzt, dass das Verhältnis der Dicke der Schichten zu dem Radius der aktiven Sphäre konstant ist, d.h.

$$\frac{R_l - R_{l-1}}{R_1} = \delta \quad (9)$$

wobei  $R_l$  ist der Radius der  $l$ -ten Oberfläche der Sphäre und  $z$  ist die Zahl der angenommenen Schichten. Bei Anwendung der Induktionsmethode aus (9) folgt

$$R_l^3 = R_1^3 [1 + (l-1)\delta], \quad l = 1, 2, \dots, z. \quad (10)$$

Das Volumen der einzelnen Kugelschichten ist

$$V_l = A_l V_1^3 \quad (11)$$

wobei

$$A_l = [1 + (l-1)\delta]^3 - [1 + (l-2)\delta]^3 \quad (12)$$

$V_1^3 = \frac{4}{3} \pi R_1^3$  ist das Volumen der aktiven Sphäre in dem vereinfachten Jabłońskischen Modell.

Es wird vorausgesetzt, dass für  $l = 1$ ,  $A_1 = 1$  und für  $\delta = 0$ ,  $A_1 = 1$  ist. Wenn in dem Volumen der ersten Schicht (d.h. in Volumen der aktiven Sphäre  $V_1^3$ ) die mittlere Anzahl der Moleküle  $\nu_1$  ist, dann in dem Volumen der  $l$ -ten Schicht, in Übereinstimmung mit (11), ist

$$\nu_l = V_l \cdot n = A_l \cdot \nu_1 \quad (13)$$

wo  $n$  ist die mittlere Zahl der Lumineszenzmoleküle in  $1 \text{ cm}^3$ . Auf Grund der Gl. (8) und (10) finden wir die Beziehung zwischen  $\mu_l$  und  $\mu_1$ :

$$\mu_l = \frac{\mu_1}{[1 + (l-1)\delta]^6} \quad (14)$$

Die Annahme solcher Auffassung des Schichtmodells ermöglicht auf eine beliebige Regulierung der Schichtdicke, was bei Voraussetzung, dass die Wanderungswahrscheinlichkeit der Anregungsenergie zu allen lumineszierenden Molekülen, die zur gegebenen Schicht gehören, unabhängig von ihrer Lage in der Schicht stets dieselbe sei, sehr wesentlich ist. In dem betrachteten Modell kann also der Fehler, welcher bei den ersten Dicken Schichten in dem Bojarskischen Modell entsteht, eliminiert werden. Das Förster'sche Gesetz (Gl. (8)) gibt eine kontinuierliche Veränderung der Wanderungswahrscheinlichkeit der Anregungsenergie

von dem Abstand. Die Anwendung dieses Gesetzes zu dem Schichtmodell führt einen Fehler ein. Durch einführen des Schichtmodells mit gleicher Dicke, kann man den Fehler maximal vermindern.

Die Konstante  $\alpha$  in der Gl. (7) kann aus dem Vergleich der Gleichungen (wenn bei  $t = 0$ ,  $W_{1k} = 1$  ist)

$$dW_{1k} = -\left(\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1\right) W_{1k} dt \quad (15)$$

und (7) bestimmt werden. Man erhält

$$\alpha = \sum_{l=1}^z k_l \frac{\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1}{\sum_{l=1}^z k_l - 1} \quad (16)$$

wobei muss  $\sum_{l=1}^z k_l \neq 1$  sein, was vorkommt, wenn aus der allgemeinen Kombination:  $k_1 = 1, 2, \dots, \infty$ ,  $k_l = 0, 1, \dots, \infty$  für  $l = 2, 3, \dots, Z$ , solche wie  $k_1 = 1$ ,  $k_l = 0$  für  $l = 2, 3, \dots, Z$  ausgeschlossen ist. Durch einsetzen der Konstante  $\alpha$  (Gl. (16)) in die Differentialgleichung (7) bekommt man

$$\frac{dW_{1k}}{dt} = -\sum_{l=1}^z k_l \frac{\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1}{\sum_{l=1}^z k_l - 1} W_{1k} + \frac{\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1}{\sum_{l=1}^z k_l - 1}. \quad (17)$$

Die Lösung dieser Gleichung führt zu

$$W_{1k}(t) = \frac{1}{\sum_{l=1}^z k_l} + \left(1 - \frac{1}{\sum_{l=1}^z k_l}\right) \exp \left[ -\sum_{l=1}^z k_l \frac{\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1}{\sum_{l=1}^z k_l - 1} t \right]. \quad (18)$$

Diese Funktion erfüllt folgende Gleichung

$$\frac{dW_{1k}}{dt} = (1 - W_{1k}) \frac{\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1}{\sum_{l=1}^z k_l - 1} - W_{1k} \left( \sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1 \right), \quad (19)$$

in welcher der Ausdruck  $\frac{\sum_{l=1}^z k_l \mu_l - \mu_1}{\sum_{l=1}^z k_l - 1}$  die mittlere Wahrscheinlichkeit der Rückwanderung

der Anregungsenergie bedeutet. Solcher Ausdruck für die mittlere Wahrscheinlichkeit der Reemigration ist eine Folge der Voraussetzung, dass  $W_{1k}(\infty) = \frac{1}{\sum_{l=1}^z k_l}$ . Solche Vorausset-

tzung ist recht und übereinstimmend mit der Bemerkung von Eriksen und Ore [12]. Diese wurde auch von auch Bojarski [18] in seiner letzten Arbeit eingeführt. Bei solcher Voraussetzung, für zwei Moleküle, z.B.  $k_1 = 1$  und  $k_2 = 1$  wird nach der Gl. (18):  $W_1 \rightarrow \frac{1}{2}$  für  $t \rightarrow \infty$ .

Die mittleren Quantenausbeuten für alle Zentrengruppen sind

$$\bar{\eta}_{1k} = \sum_{k_1=1}^{\infty} \dots \sum_{k_z=0}^{\infty} P(k_1, k_2, \dots, k_z) \eta_{1k} \quad (20)$$

und

$$\bar{\eta}_k = \frac{\tau_0}{\tau_n} \quad (21)$$

wobei

$$P(k_1, k_2, \dots, k_z) = \prod_{l=1}^z e^{-v_l} \frac{v_l^{k_l}}{k_l!} \quad (22)$$

ist die verallgemeinerte Smoluchowski — Verteilung.

Nach (22) und (13) wird

$$P(k_1, k_2, \dots, k_z) = \prod_{l=1}^z e^{-A_l v_l} \frac{(A_l v_l)^{k_l}}{k_l!} \quad (23)$$

Die relative EA in Übereinstimmung mit (2), (20), (21) und (23) wird

$$\frac{r}{r_0} = \frac{\bar{\eta}_{1k}}{\bar{\eta}_k} = \frac{\tau_n}{\tau_0} \sum_{k_1=1}^{\infty} \dots \sum_{k_z=0}^{\infty} \prod_{l=1}^z e^{-A_l v_l} \frac{(A_l v_l)^{k_l}}{k_l!} \eta_{1k} \quad (24)$$

Nach Berechnung  $\eta_{1k}$  mit Hilfe der Gl. (6) und Berücksichtigung der Gl. (18), erhält man aus (24) folgenden Ausdruck

$$\frac{r}{r_0} = e^{-\sum_{l=1}^z A_l v_l} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_z} \left[ \frac{v_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \prod_{l=2}^z \frac{(A_l v_l)^{k_l}}{k_l!} \frac{\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1+(l-1)\delta]^6} + \sum_{l=1}^z k_{l-2}}{\sum_{l=1}^z \frac{k_l}{[1+(l-1)\delta]^6} \sum_{l=1}^z k_{l-1}} + 1 \right] \quad (25)$$

wenn  $\mu_1 = \gamma'$  und  $\omega_f = \omega_k = 0$  ist. (Die Kombination  $k_1 = l, k_l = 0$  für  $l = 2, 3, \dots, z$  ist ausgeschlossen.) Für das vereinfachte Jabłoński'sche Modell, wenn  $z = 1$  ist, geht die Gl. (25) über in

$$\frac{r}{r_0} = e^{-v_1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \frac{v_1^{k_1-1}}{(k_1-1)!} \frac{2}{k_1+1} = \frac{2(v_1-1+e^{-v_1})}{v_1^2} \quad (26)$$

Die Gl. (25) und (26) sind nur für solche Konzentrationen gültig, bei denen noch keine Konzentrationslöschung auftritt.

In Abb. 1 sind die Kurven auf Grund der Gl. (25) für verschiedene Parameter  $\delta$  und  $z$  berechnet und mit der Kurve für das vereinfachte Modell (Gl. (26)) verglichen. Die Abb. 2

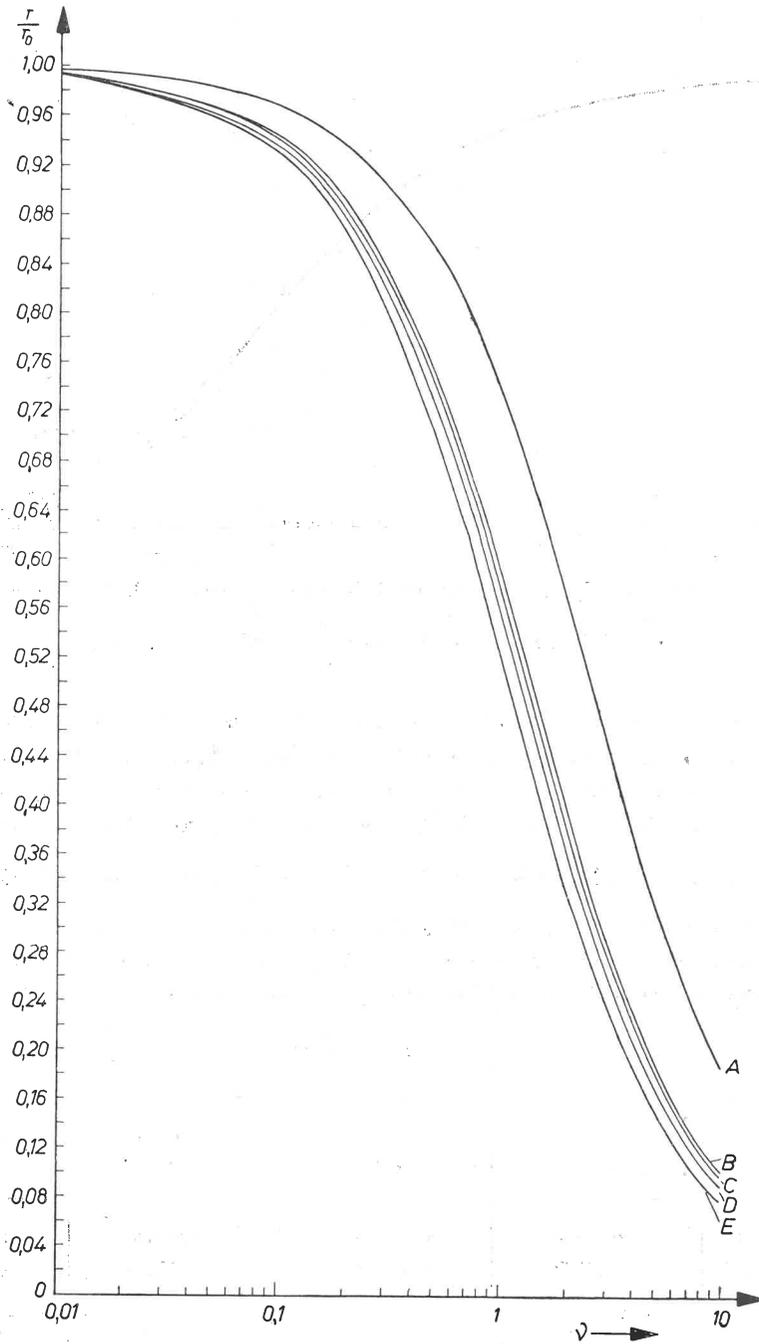


Abb. 1. Verlauf der theoretischen Kurven der relativen Emissionsanisotropie  $\frac{r}{r_0}$  in Abhängigkeit von  $\nu$ . Kurve A: das vereinfachte Jabłoński'sche Modell (Gl. (26)). Kurve B:  $z = 3$ ,  $\delta = 0,22$ . Kurve C:  $z = 4$ ,  $\delta = 0,15$ . Kurve D:  $z = 6$ ,  $\delta = 0,1$ . Kurve E:  $z = 6$ ,  $\delta = 0,15$

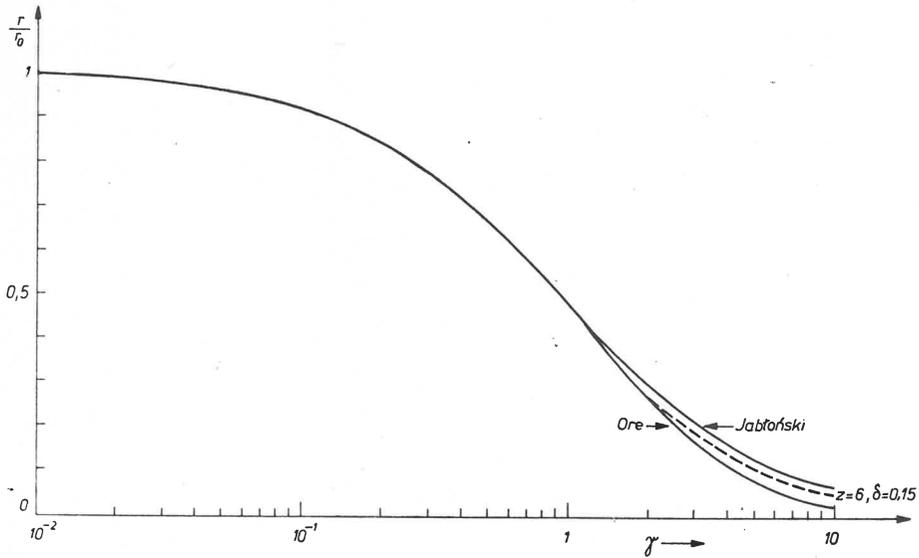


Abb. 2. Vergleich der theoretischen Kurven (Jabłońskische, Ore, und für das Schichtmodell  $z = 6, \delta = 0,15$ ) der relativen Emissionsanisotropie  $\frac{r}{r_0}$  in Abhängigkeit von  $\gamma$

zeigt einen Vergleich der Kurven, die aus verschiedenen Theorien (Gl. (2) mit (3), Gl. (26) und (25) für den Fall  $z = 6$  und  $\delta = 0,15$ ) hervorgehen. Man sieht, dass bis  $\gamma = 1$  (zur kritischen Konzentration) die verschiedenen Kurven sich überdecken. Bei Berücksichtigung mehrerer Schichten, liegt die Kurve (Gl. (25)) zwischen der Jabłońskischen — und Förster-Ore Kurve. In der Tab. I sind die berechneten Werte  $\frac{r}{r_0}$  auf Grund der Gl. (25) für sechs Schichten ( $z = 6$ ) und zwei verschiedene Parameter  $\delta$  zusammengestellt.

Es sei bemerkt, dass der Wirkungsradius  $R_z$  den man auf Grund der Gl. (25) erhält, von dem Försterschen kritischen Abstand  $R_0$  verschieden ist:

$$R_z = \beta \cdot R_0. \quad (27)$$

TABELLE I

$\nu$	0,01	0,1	0,2	0,5
$z = 6, \delta = 0,1$	0,9932881	0,9353390	0,8759950	0,7266800
$z = 6, \delta = 0,15$	0,9927652	0,9296619	0,8644275	0,7014440

$\nu$	1	2	3	4	5	6
$z = 6, \delta = 0,1$	0,5520484	0,3601557	0,2634219	0,2067922	0,1699569	0,142
$z = 6, \delta = 0,15$	0,5182494	0,3287003	0,2373925	0,185072	0,15144	0,125

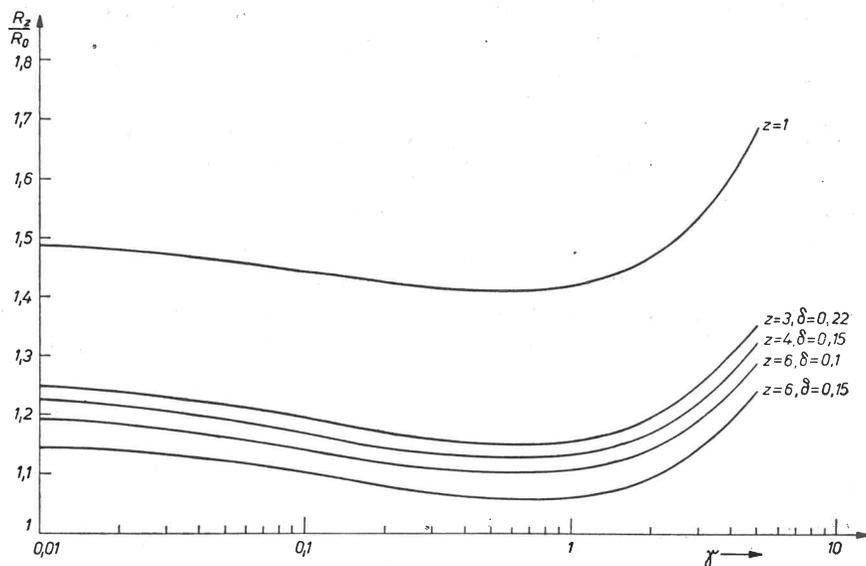


Abb. 3. Abhängigkeit des Verhältnisses  $\frac{R_z}{R_0}$  von  $\gamma$

Man kann mit Hilfe der Methode von Eriksen [19] das Verhältnis  $\frac{R_z}{R_0}$  in Abhängigkeit von  $\gamma$  (oder  $\nu$ ) bestimmen. In der Abb. 3 ist das Verhältnis  $\frac{R_z}{R_0}$  in Abhängigkeit von  $\gamma$  für verschiedene Werte  $z$  und  $\delta$  dargestellt. In der Tab. II sind die Werte von  $\beta = \frac{R_z}{R_0}$  für die kritische Konzentration  $\left(\gamma = \frac{C}{C_0} = 1\right)$  zusammengestellt.

Aus der Tab. II ist zu sehen, dass bei Berücksichtigung mehrerer Schichten,  $\beta \rightarrow 1$ , und  $R_z$  nähert sich zu  $R_0$ . Bei  $z = 3$  wurde  $\delta = 0,22$  so gewählt, damit die Radien der Sphären, die die dritten Schichten beschränken, in unserem und in dem von Bojarski Modell gleich seien:  $l^{1/3} = 1 + (l-1)\delta$ . Also es werden bessere Resultate erhalten, wenn in der Gl. (25) mehr Schichten berücksichtigt werden, deren Dicken gleich den linearen Dimensionen der Moleküle sind. Somit wird die Voraussetzung bei der Ableitung der Gl. (25), dass die Wanderungswahrscheinlichkeit der Anregungsenergie zu allen lumineszierenden

TABELLE II

$z$	1	3	4	6	6
$\delta$	—	0,22	0,15	0,1	0,15
$\beta$	1,42	1,16	1,13	1,11	1,06

Molekülen die zur gegebenen Schicht gehören stets dieselbe ist, erfüllt. Der Wert von  $\beta$  in der Gl. (27) bei verschiedenen  $z$  und  $\delta$  nimmt verschiedene Werte an, so dass die erhaltenen  $R_0$ -Werte immer konstant sind.

### 3. Vergleich der Theorie mit den Versuchsergebnissen

Die von uns [20], [21], [22] früher erhaltenen Messergebnisse über die Konzentrationsdepolarisation für Fluorescein, Rhodamin B, und Rhodamin 6G in Glycerin werden auf der Abb. 4 mit der theoretischen Kurve (Gl. (25)) für  $z = 6$  und  $\delta = 0.15$  verglichen. Aus dem Vergleich kann man das Volumen der Wirkungssphäre, die für die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung charakteristische Konstante bedeutet, und daraus den Radius  $R_z$  bestimmen. Tabelle III enthält die experimentell bestimmten  $R_{z=6}$ -Werte für die Konzentrationsdepolarisation der oben erwähnten Fluoreszenz-

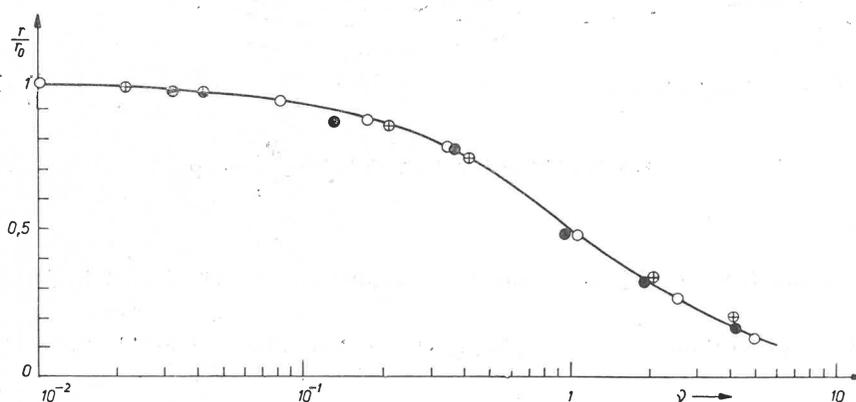


Abb. 4. Relative Emissionsanisotropie  $\frac{r}{r_0}$  der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\nu = v \cdot n$  für Fluorescein —  $\oplus$ , Rhodamin B —  $\circ$ , Rhodamin 6G —  $\bullet$  in Glycerin. Die theoretische Kurve:  $z = 6$ ,  $\delta = 0,15$

TABELLE III

Fluoreszierender Stoff	$R_1$	$R_6$	$R_0$	$R_0$
	aus der Arbeit [20]		Gl. (27)	
	in Å			
Fluorescein in Glycerin	79	55	52	49 51, 66
Rhodamin B in Glycerin	95	72	68	61
Rhodamin 6G in Glycerin	73	52	49	47
Anthracen in Polymethylmethakrylat	44	35	33	32

verbindungen und für Anthracen in Plexiglas. In derselben Tabelle befinden sich auch die  $R_1$ -Werte für das vereinfachte Jabłońskische Modell, und die kritische Abstände  $R_0$ , die mit Hilfe der Relation (27) bestimmt wurden. Zum Vergleich sind auch die Förstersche kritischen Abstände  $R_0$ , die aus der Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bestimmt wurden, angegeben [20], [23]. Während für das vereinfachte Jabłońskische Modell man grosse  $R_1$ -Werte erhält, so für das Schichtmodell bekommt man  $R_{z=6}$ -Werte die sich wenig von dem kritischen Abstand unterscheiden.

Die Berechnungen der dargestellten Kurven wurden mit Hilfe der Elektronenrechenmaschine ODRA 1013 ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Perrin, *2<sup>me</sup> Conseil de Chim. Solway*, Gauthier-Villars, Paris 1925.
- [2] F. Perrin, *Ann. Phys.*, **17**, 283 (1932).
- [3] Th. Förster, *Ann. Phys.*, **2**, 55 (1948).
- [4] S. I. Wawilov, *Sobranije Trudov*, B. II, Moscow 1952.
- [5] A. Ore, *J. Chem. Phys.*, **31**, 442 (1959).
- [6] G. Weber, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 552 (1954).
- [7] I. Ketskemèty, *Acta Phys. Chem. Szeged.*, **1**, 29 (1955).
- [8] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.*, **14**, 295 (1955).
- [9] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.*, **17**, 581 (1958).
- [10] C. Bojarski, A. Kawski, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **5**, 31 (1959).
- [11] C. Bojarski, *Acta Phys. Polon.*, **22**, 211 (1962).
- [12] E. L. Eriksen, A. Ore, *Phys. Norveg.*, **2**, 159 (1967).
- [13] R. S. Knox, *Physica*, **39**, 361 (1968).
- [14] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.*, **13**, 175 (1954).
- [15] A. Jabłoński, *Postępy Fizyki* (in Polish), **13**, 14 (1968).
- [16] A. Kawski, E. Kuteń, J. Kamiński, *Materiały XX Zjazdu Fizyków Polskich*, (in Polish) Lublin, 1967.
- [17] A. Jabłoński, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys.*, **8**, 259 (1960).
- [18] C. Bojarski, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 853 (1968).
- [19] E. L. Eriksen, *Phys. Norveg.*, **2**, 189 (1967).
- [20] A. Kawski, *Z. Naturforsch.*, **18a**, 961 (1963).
- [21] A. Kawski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys.*, **6**, 533 (1958).
- [22] A. Kawski, *Ann. Phys.*, **8**, 116 (1961).
- [23] L. Szalay, B. Sárkány, *Acta Phys. Chem. Szeged.*, **8**, 25 (1962).