

## Forschung Wissenschaft

## Die Solvathülle und ihr Einfluß auf die Fluoreszenz\*

Von A. Kawski\*\*

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

## Summary

This review paper gives information about the nature of the micro-environment of luminescent molecules in non-polar/polar solvent mixtures. The following problems are discussed: 1. the influence of the environment on the absorption and fluorescence spectra of solute molecules, 2. determination of the effective dielectric constant of the solvent shell and the average degree of filling up the solvent shell with polar molecules, 3. the statistical model of Mazurenko, 4. determination of the average coordination number and the average interaction energy of the solute with the solvent molecules in the ground and excited state, 5. determination of the volume of the solvent shell from the depolarization of photoluminescence in liquid solutions, 6. the influence of the environment of solute on the energy transfer efficiency by gamma-ray excitation.

## I Einleitung

Zwischen der Situation der organischen Fluoreszenzmoleküle in einer Lösung und in Gasphase, besonders bei niederem Druck, besteht ein wesentlicher Unterschied. In einer Lösung ist das absorbierende oder emittierende Molekül niemals ganz frei; es unterliegt zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen. Diese gegenseitigen Wechselwirkungen führen zur Änderung der elektrischen und optischen Eigenschaften des gelösten Moleküls (GM). Sie äußert sich u. a. in Änderungen der Lage und Intensität von Absorptions- und Emissionsbanden je nach Art des Lösungsmittels (nach Häntzsch<sup>1</sup> «Solvatochromie» genannt; siehe Reichardt<sup>2</sup>).

Die gelösten Moleküle mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment erzeugen ein Dipolfeld, in dem sich die Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung orientieren.

Das so entstehende Onsagersche Reaktionsfeld ist von der Art (unpolare bzw. polare) und jeweiligen Anordnung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle abhängig. Unter Normalbedingungen befindet sich das GM im schwingungslosen Niveau des Grundzustandes ( $S_0$ ). Der Absorptionsprozeß geht außerordentlich schnell vor sich. Die Dauer eines Elektronenübergangs im nahen UV ist ungefähr  $10^{-15}$  s. Er erfolgt daher unter Erhaltung der Umgebungsanordnung bei der Absorption. Für das GM sind in Verbindung mit den Änderungen in der Umgebung zwei Arten von Elektronenenergieniveaus zu unterscheiden: das Gleichgewichts- und das Franck-Condon-

Niveau. Der Absorptionsübergang führt vom Gleichgewichtsniveau des Grundzustandes in das Franck-Condon-Niveau des angeregten Zustands. Letzterer geht in einer Relaxationszeit  $\tau_R$  in den tieferen angeregten Gleichgewichtszustand über (s. Abb. 1).

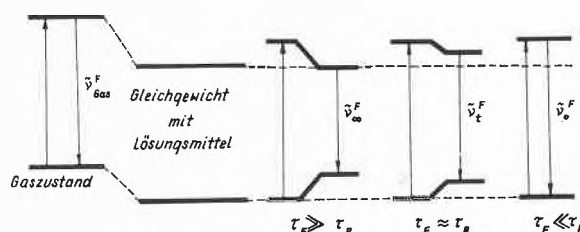


Abb. 1. Energieniveaudiagramm zur Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzwellenzahl eines Moleküls in einer Lösung für die verschiedenen Beziehungen zwischen  $\tau_F$  und  $\tau_R$

Entsprechendes gilt für die Emission. Die dielektrischen Relaxationszeiten für die Dipolorientierung im Lösungsmittel liegen im allgemeinen in der Größenordnung  $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$  s, so daß in der Regel die Lebensdauer der Fluoreszenz  $\tau_f$  sehr groß gegen  $\tau_R$  ist. Die Folge ist eine anomale Stokesche Rotverschiebung der Emission gegen die Absorption. Dabei wird ein entsprechender Anteil der Anregungsenergie in Wärme umgewandelt, der bis zu 50% betragen kann<sup>3</sup>.

Die Quantenausbeute bleibt dabei im allgemeinen unverändert. Der Betrag dieser anomalen Stokeschen Verschiebung hängt von der Differenz zwischen Dipolmomenten ( $\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g$ ) im Anregungs- und Grundzustand ab und ist eine Funktion von Dielektrizitätskonstante ( $DK$ ) und Brechungsindizes des Lösungsmittels.

Die quantitative Behandlung<sup>4-9</sup> ermöglicht eine Bestimmung des Dipolmoments im angeregten Zustand ( $S_1$ ) für das Fluoreszenzmolekül. Für einkomponentige polare und unpolare Lösungsmittel findet man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment<sup>10-13</sup>.

Für Gemische von polaren und unpolaren Lösungsmitteln treten jedoch erhebliche Abweichungen auf<sup>13-20</sup>. Der nach der Theorie<sup>7,8</sup> zu erwartende lineare Zusammenhang zwischen ( $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ ) und

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

ist für Lösungsmittelgemische nicht erfüllt (Abb. 2)<sup>19</sup>. Das Verhalten bei verschiedenen gelösten Molekülen

\* Eingegangen am 12. August 1974.

\*\* Prof. Dr. habil. Alfons Kawski  
Instytut Fizyki, Uniwersytetu Gdańskiego  
Gdańsk 6, Poland, Ul. Sobieskiego 18

deutet auf eine Entmischung durch Bildung von Solvathüllen hin. Ein Beispiel zeigt Abb. 3 für N-Phenyl- $\alpha$ -Naphthylamin in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen<sup>20</sup>.

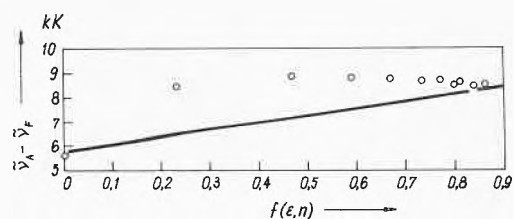


Abb. 2. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 4-Aminophthalimid in Benzol/Methanol-Gemischen als Funktion von  $f(\epsilon, n)$ . Ausgezogene Kurve berechnet mit  $m_1 = 3000 \text{ cm}^{-1}$  (nach<sup>19</sup>)

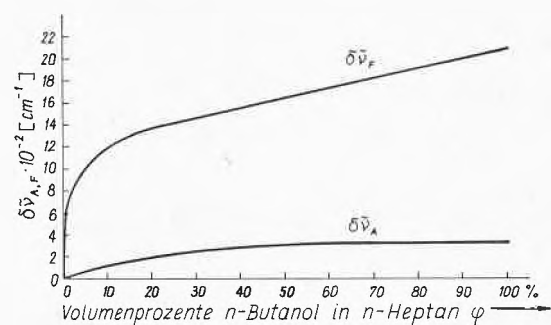


Abb. 3. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums  $\delta\bar{\nu}_F$  und des Absorptionsmaximums  $\delta\bar{\nu}_A$  von N-Phenyl- $\alpha$ -Naphthylamin in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen (nach<sup>20</sup>)

Einen ähnlichen Verlauf der Bandenverschiebungen erhält man in allen den Fällen, in denen das Dipolmoment im angeregten Zustand größer als im Grundzustand ist. Die Hauptverschiebung wird bereits bei geringem Zusatz der polaren Lösungsmittelkomponente beobachtet. Das ist darauf zurückzuführen, daß an der Bildung einer Solvathülle bevorzugt die Moleküle der polaren Lösungsmittelkomponente beteiligt sind.

## II Modellvorstellungen für Lösungsmittelgemische

Ein Vergleich der Meßdaten mit Modellvorstellungen für Lösungsmittelgemische liefert eine Information über die Nahordnung in der Nachbarschaft des GM. Insbesondere erhält man Aussagen über folgende Eigenschaften der Solvathülle der GM:

- die effektive lokale *DK* der Solvathülle  $\langle \epsilon_l \rangle$ ,
- die Zusammensetzung der Solvathülle (der mittlere Ausfüllungsgrad  $\langle \Theta \rangle$  der Solvathülle mit polaren Lösungsmittelmolekülen),
- die mittleren Solvationszahlen  $N_m$  der untersuchten Substanzen,
- die mittleren Wechselwirkungsenergien des GM mit den Lösungsmittelmolekülen im Grund- und Anregungszustand.

### A. Die effektive lokale *DK* und die Zusammensetzung der Solvathülle

Die effektive lokale *DK* kann aufgrund der Theorie über den Lösungsmiteleinfluß auf die Elektronenübergänge bestimmt werden, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind<sup>18</sup>:

- Die Brechungsindizes der beiden Lösungsmittel unpolares (I) und polares (II) sind ungefähr gleich ( $n_I = n_{II} = n$ ).
- Ein Austausch eines unpolaren Lösungsmittels in der ersten Koordinationssphäre der Solvathülle gegen ein polares erfolgt unter Erhaltung der Solvationszahl (das setzt annähernd gleiche Radien voraus) unter Aufwendung eines bestimmten Energiebetrags pro Molekül.

Die Theorie<sup>8,11</sup> ergibt in diesem Falle für die Verschiebung  $\delta\bar{\nu}_{A,F}$  der Absorptions- und Fluoreszenzbanden

$$\delta\bar{\nu}_{A,F} = (\Delta\bar{\nu}_{A,F}^I - \Delta\bar{\nu}_{A,F}^{I,II}) = C_{A,F} \left( \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{\langle \epsilon_l \rangle - 1}{\langle \epsilon_l \rangle + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (1)$$

$$\text{mit } C_A = 1/2 (m_2 - m_1), \quad (2)$$

$$C_F = 1/2 (m_1 + m_2), \quad (3)$$

wobei die unabhängigen Parameter

$$m_1 = \frac{2(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)^2}{hc a^3} \quad \text{und} \quad m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hc a^3}$$

aus einem Vergleich der Meßdaten mit den theoretischen Überlegungen bestimmt werden ( $a$  ist der Onsager-Wechselwirkungsradius des GM).

Gl. (1) läßt sich umformen in die Gestalt

$$\langle \epsilon_l \rangle = \frac{n^2 + 2\Delta\bar{\nu}_{A,F}}{1 - \Delta\bar{\nu}_{A,F}}, \quad (4)$$

$$\Delta\bar{\nu}_{A,F} = \frac{\delta\bar{\nu}_{A,F}}{C_{A,F}} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{(2n^2 + 1)}. \quad (5)$$

Die effektive lokale *DK*  $\langle \epsilon_l \rangle$  der Solvathülle kann unabhängig dargestellt werden durch<sup>18</sup>:

$$\langle \epsilon_l \rangle = \langle \Theta_I \rangle \epsilon_I + \langle \Theta_{II} \rangle \epsilon_{II}, \quad (6)$$

wobei  $\epsilon_I$  und  $\epsilon_{II}$  die *DK* von unpolaren und polaren Lösungsmitteln,  $\langle \Theta_I \rangle$  und  $\langle \Theta_{II} \rangle$  die mittleren Ausfüllungsgrade der ersten Koordinationssphäre mit unpolaren (I) und polaren (II) Lösungsmittelmolekülen bedeuten.

Der mittlere Ausfüllungsgrad ( $\langle \Theta \rangle \equiv \langle \Theta_{II} \rangle$ ) wird durch die Beziehung definiert

$$\langle \Theta \rangle = 1 - \langle \Theta_I \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\langle N' \rangle + \langle N \rangle}, \quad (7)$$

wobei  $\langle N' \rangle$  und  $\langle N \rangle$  die mittleren Anzahlen der Lösungsmittelmoleküle I und II in der Solvathülle sind. Aus (6) und (7) mit  $\langle \epsilon_l \rangle$  aus (4) und (5) ergibt sich<sup>21</sup>:

$$\langle \Theta_{A,F} \rangle = \frac{\langle \varepsilon_l \rangle - \varepsilon_I}{\varepsilon_{II} - \varepsilon_I} = \frac{(n^2 + 2)^3 \delta \bar{\nu}_{A,F}}{(\varepsilon_{II} - \varepsilon_I) [3(2n^2 + 1) C_{A,F} - (n^2 + 2)^2 \delta \bar{\nu}_{A,F}]} \quad (8)$$

Aus dem experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen  $\delta \bar{\nu}_{A,F}$  und dem Molenbruch der polaren Lösungsmittelmoleküle kann mit Hilfe der Gl. (8) der mittlere Ausfüllungsgrad der Solvathülle für den Grund- und Anregungszustand des GM bestimmt werden. In den Tabellen 1 und 2 sind als Beispiel<sup>22, 23</sup> die Fluoreszenz-

verschiebungen  $\delta \bar{\nu}_F$  bzw. Absorptionsverschiebungen  $\delta \bar{\nu}_A$  für 1,2-Dimethylindol und 2-Phenylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen und die aus den Gleichungen (4) und (8) berechneten Werte von  $\langle \varepsilon_l \rangle$  und  $\langle \Theta_{A,F} \rangle$  bei verschiedenem Molenbruch *X* (bzw. Volumanteil  $\varphi$ ) dargestellt. In der Tabelle 2 sind auch zum Vergleich die Meßwerte<sup>20</sup> der makroskopischen *DK* ( $\varepsilon$ ) bei verschiedenen Werten von *X* zusammengestellt. Wegen der Anreicherung der polaren *n*-Butanol-Moleküle in der Solvathülle ist die lokale *DK*  $\langle \varepsilon_l \rangle$  bei nicht zu großen Molenbrüchen *X* des *n*-Butanols in *n*-Heptan viel größer

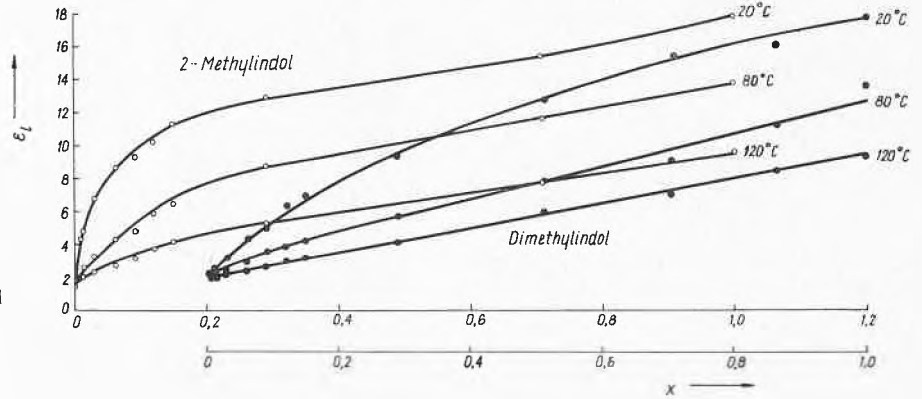
Tabelle 1. Rotverschiebung der Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Fluoreszenzmaximums  $\delta \bar{\nu}_F$  von 1,2-Dimethylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen, die *DK*  $\langle \varepsilon_l \rangle$  und der mittlere Ausfüllungsgrad  $\langle \Theta_F \rangle$  bei verschiedenen Volumprozenten  $\varphi$  (Molenbrüche *X*) des *n*-Butanols in *n*-Heptan und 3 verschiedenen Temperaturen

$\varphi$ [%]	<i>X</i>	20 °C $\delta \bar{\nu}_F$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\langle \varepsilon_l \rangle$	$\langle \Theta_F \rangle$ [%]	80 °C $\delta \bar{\nu}_F$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\langle \varepsilon_l \rangle$	$\langle \Theta_F \rangle$ [%]	120 °C $\delta \bar{\nu}_F$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\langle \varepsilon_l \rangle$	$\langle \Theta_F \rangle$ [%]
0,0	0,0000	0	1,918	0	0	1,841	0	0	1,783	0
0,1	0,0016	210	2,232	1,98	50	1,952	0,94	30	1,881	1,28
0,2	0,0032	220	2,241	2,04	100	2,013	1,46	80	1,941	2,07
0,4	0,0064	270	2,315	2,51	180	2,068	1,92	150	2,023	3,13
0,6	0,0095	330	2,397	3,03	200	2,142	2,55	180	2,057	3,58
0,8	0,0127	440	2,517	3,78	220	2,167	2,76	200	2,087	3,98
1,0	0,0158	510	2,700	4,94	260	2,227	3,27	250	2,149	4,79
2,0	0,0316	820	3,290	8,67	400	2,429	4,99	300	2,212	5,61
4,0	0,0624	1270	4,455	16,02	700	3,019	9,99	480	2,466	8,93
6,0	0,0925	1440	5,091	20,04	1000	3,600	14,92	650	2,736	12,46
8,0	0,1220	1720	6,400	28,31	1110	3,863	17,15	810	3,020	16,18
10,0	0,1500	1820	6,950	31,78	1250	4,259	23,90	910	3,217	18,79
20,0	0,2895	2120	9,371	47,08	1650	5,770	33,32	1300	4,160	31,08
40,0	0,5133	2380	12,765	74,82	2000	7,856	51,00	1500	6,004	55,20
60,0	0,7073	2510	15,355	84,87	2180	9,185	62,27	2000	7,102	69,56
80,0	0,8646	2540	16,099	89,57	2320	11,286	80,09	2200	8,519	88,09
100,0	1,0000	2600	17,750	100,00	2480	13,634	100,00	2300	9,430	100,00

Tabelle 2. Rotverschiebung der Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Fluoreszenzmaximums  $\delta \bar{\nu}_F$  und des Absorptionsmaximums  $\delta \bar{\nu}_A$  von 2-Phenylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen, die *DK*  $\langle \varepsilon_l \rangle$  und  $\varepsilon$  und der mittlere Ausfüllungsgrad  $\Theta_{A,F}$ , bei verschiedenen Volumprozenten  $\varphi$  des *n*-Butanols in *n*-Heptan und bei 20 °C

$\varphi$ [%]	Anregungszustand			Grundzustand			$\varepsilon$ gemessen
	$\delta \bar{\nu}_F$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\langle \varepsilon_l \rangle$	$\langle \Theta_F \rangle$ [%]	$\delta \bar{\nu}_A$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\langle \varepsilon_l \rangle$	$\langle \Theta_{A,F} \rangle$ [%]	
0,0	0	1,918	0	0	1,918	0	1,918
0,1	0	1,918	0	0	1,918	0	1,935
0,2	0	1,918	0	0	1,918	0	
0,3	50	2,131	1,33	30	2,096	1,11	1,940
0,4	100	2,341	2,66	50	2,213	1,85	
0,5	220	2,961	6,58	100	2,538	3,90	1,950
0,6	300	3,489	9,79	125	2,720	5,05	
0,8	400	4,312	15,10	150	2,916	6,29	1,956
1,0	450	4,829	18,37	200	3,365	9,13	1,962
2,0	500	5,430	22,17	250	3,786	11,79	1,970
4,0	550	6,165	26,81	300	4,560	16,68	2,008
6,0	600	7,050	32,40	350	5,380	21,86	2,063
8,0	650	8,150	39,35	400	6,438	28,56	2,128
10,0	700	9,558	48,19	450	7,848	36,82	2,198
20,0	750	11,416	59,98	500	9,522	48,02	2,698
40,0	800	13,984	76,21	550	12,800	68,73	5,170
60,0	830	16,062	89,38	580	15,422	85,28	8,980
80,0	845	17,371	97,6	595	17,116	96,0	13,550
100,0	850	17,750	100,0	600	17,750	100,0	17,750

Abb. 4. Effektive lokale DK  $\langle \epsilon_l \rangle$  von *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen in Anwesenheit von 1,2-Dimethylindol und 2-Methylindol im Anregungszustand bei verschiedenen Temperaturen (20, 80 und 120°C) (nach<sup>23,37</sup>)



als die gemessene mittlere DK für das betrachtete System. Bei höheren Temperaturen (z.B. 120°C) beobachtet man jedoch eine zunehmende Linearität von  $\langle \epsilon_l \rangle$  mit der Konzentration der polaren Komponente (Abb. 4), verursacht durch eine thermische Zerstörung der Solvathüllen.

Das nichtlineare Verhalten der Fluoreszenzverschiebung  $\delta \tilde{\nu}_F$  bei Zimmertemperatur und bei kleinen Konzentrationen des polaren Lösungsmittels ist also eine Auswirkung der Anreicherung der polaren Komponente in der Solvathülle. Mit der Annahme, daß  $\frac{\mu^2}{a^3}$  (das Verhältnis des Dipolmoments zum Quadrat zu Onsager-Radius hoch drei) für das GM viel größer als für die Lösungsmittelmoleküle ist, erhielten Gorodyskii und Bakshiev<sup>24</sup> mit den anfangs erwähnten Annahmen für die relative Fluoreszenzverschiebung folgenden Ausdruck:

$$\Delta \tilde{\nu}_F^{\text{rel}} = \frac{\tilde{\nu}_F^{\text{I}} - \tilde{\nu}_F}{\tilde{\nu}_F^{\text{I}} - \tilde{\nu}_F^{\text{II}}} = \frac{X}{X' e^{-A} + X} \quad (9)$$

wobei

$$A = \frac{\mu_e^2}{a^3} \frac{C_{\text{II}} - C_{\text{I}}}{kT} - l \frac{\langle \mu_{\text{L}}^{\text{II}} \rangle^2}{a_{\text{L}}^3} \frac{C_{\text{II}}}{kT} + l \frac{\langle \mu_{\text{L}}^{\text{I}} \rangle^2}{a_{\text{L}}^3} \frac{C_{\text{I}}}{kT} \quad (10)$$

$$\text{und } C_{\text{I,II}} = \frac{\epsilon_{\text{I,II}} - 1}{\epsilon_{\text{I,II}} + 2};$$

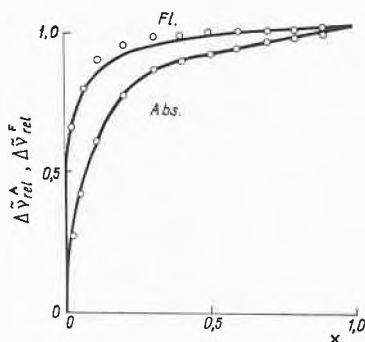


Abb. 5. Vergleich der experimentellen (Kurve) und berechneten (Punkte) relativen Absorptions- ( $\Delta \tilde{\nu}_A^{\text{rel}}$ ) und Fluoreszenzverschiebungen ( $\Delta \tilde{\nu}_F^{\text{rel}}$ ) von 3-Aminophthalimid in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen als Funktion von  $X$  (nach<sup>24</sup>)

$\langle \mu_{\text{L}}^{\text{I}} \rangle$  und  $\langle \mu_{\text{L}}^{\text{II}} \rangle$  sind die gemittelten Werte von Dipolmomenten der Lösungsmittelmoleküle I und II in den Solvathüllen,  $a_{\text{L}}$  ist der Onsager-Radius der Lösungsmittelmoleküle,  $l$  ein empirischer Parameter, der mit der Bildung eines Hohlraumes verbunden ist;  $X$  und  $X'$  sind die Molenbrüche der polaren und unpolaren Lösungsmittelmoleküle.

Einen ähnlichen Ausdruck bekommt man auch für die Absorptionsverschiebung  $\Delta \tilde{\nu}_A^{\text{rel}}$ .

Wenn man die Gl. (9) in einer logarithmischen Form darstellt, kann man leicht aus den experimentellen Daten die Größe  $A$ , welche mit dem Dipolmoment des GM im Anregungszustand verbunden ist, bestimmen. Auf Abb. 5 sind die gemessenen und berechneten<sup>24</sup> [nach Gl. (9)] relativen Absorptions- ( $\Delta \tilde{\nu}_A^{\text{rel}}$ ) und Fluoreszenzverschiebungen ( $\Delta \tilde{\nu}_F^{\text{rel}}$ ) von 3-Aminophthalimid in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Molenbruch  $X$  des *n*-Butanols darge-

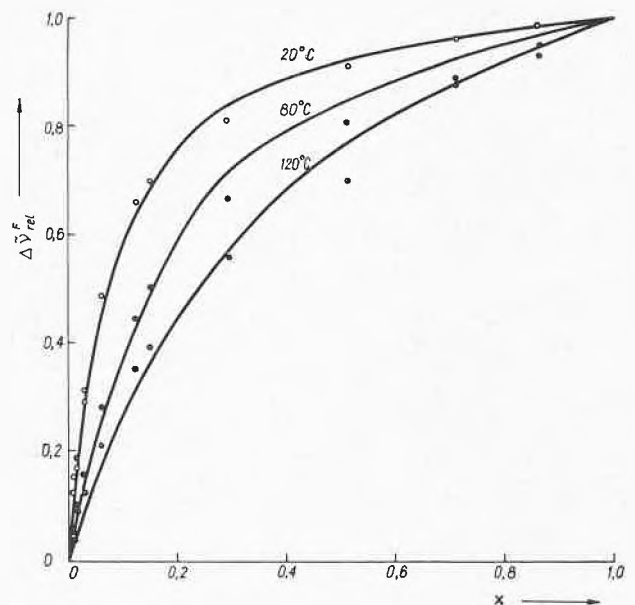


Abb. 6. Vergleich der experimentellen (Punkte) und berechneten [Gl. (9)] relativen Fluoreszenzverschiebungen  $\Delta \tilde{\nu}_F^{\text{rel}}$  von 1,2-Dimethylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei 20, 80 und 120°C als Funktion von  $X$  (nach<sup>23</sup>)

stellt. Die Abb.6 stellt die relativen Fluoreszenzverschiebungen ( $\Delta \bar{\nu}_F^{rel}$ ) von 1,2-Dimethylindol in denselben Lösungsmittelgemischen bei drei verschiedenen Temperaturen dar. Die in dieser Weise bestimmten Dipolmomente im Anregungszustand [nach Gl. (10)] sind in genügender Übereinstimmung mit denjenigen, die mit Hilfe anderer Methoden<sup>11, 13, 25-27</sup> erhalten waren.

**B. Die mittlere Wechselwirkungsenergie und die Solvationszahl**

Das oben überlegte Problem wurde kürzlich von Masurenko<sup>28</sup> aufgrund der statistischen Mechanik betrachtet. Das Masurenko-Modell enthält folgende Voraussetzungen:

- a) Das Lösungsmittel wird als einfaches Käfigmodell einer Zweikomponentenflüssigkeit betrachtet.
- b) Die Solvathülle des GM wird als ein Volumen mit  $N_m$  Zellen betrachtet, die mit  $N$  polaren und  $N'$  unpolaren Lösungsmittelmolekülen besetzt sind ( $N_m = N + N'$ ).
- c) Der Austausch eines unpolaren durch ein polares Lösungsmittelmolekül in jeder beliebigen der  $N_m$  Zellen führt annähernd zum gleichen Energiegewinn; im Extremfall des reinen polaren Lösungsmittels wird die Orientierungsenergie durch die  $N_m$  polaren Moleküle bestimmt (die Dispersions- und Induktions-Wechselwirkungsenergie kann annähernd als unabhängig von der Art der Lösungsmittel betrachtet werden).

Nach Masurenko<sup>28</sup> ist die Ausfüllungswahrscheinlichkeit  $\Theta_{A,F}$  der Zellen mit polaren bzw. unpolaren Molekülen ( $1 - \Theta_{A,F}$ ) im Gleichgewichtszustand durch den Ausdruck:

$$\Phi^{eq}(N) = \frac{N_m!}{N!(N_m - N)!} \Theta_{A,F}^N (1 - \Theta_{A,F})^{N_m - N} \quad (11)$$

gegeben, wobei

$$\frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}} = \frac{X}{1 - X} \exp\left(-\frac{F_m(g,e)}{N_m \cdot kT}\right); \quad (12)$$

$X$  und  $X'$  sind die Molenbrüche der polaren und unpolaren Lösungsmittelmoleküle.  $F_m$  ist der Minimalwert der freien Energie der Orientierungswechselwirkung, der der vollen Ausfüllung der  $N_m$  Zellen mit polaren Lösungsmittelmolekülen entspricht.

Die Größe  $\Theta_{A,F} = \frac{\langle N \rangle}{N_m}$  wurde bei einer vereinfachten Rechnung<sup>28</sup> zu

$$\Theta_{A,F} = \frac{\bar{\nu}_{A,F}^I - \bar{\nu}_{A,F}}{\bar{\nu}_{A,F}^I - \bar{\nu}_{A,F}^{II}} \quad (13)$$

bestimmt. Dabei bedeuten  $\bar{\nu}_{A,F}^I, \bar{\nu}_{A,F}^{II}$  und  $\bar{\nu}_{A,F}$  die Wellenzahlen der Maxima des GM in unpolaren, polaren bzw. gemischten Lösungsmitteln. Eine genauere Rechnung<sup>21</sup> ergibt, bei der Annahme, daß die Brechungsindizes der unpolaren und polaren Lösungsmittel gleich sind, die Gl. (8). Die Gl. (12) kann in folgender logarithmischer Form dargestellt werden:

$$\ln \frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}} = \ln \frac{X}{1 - X} + \gamma_{A,F} \quad (14)$$

mit

$$\gamma_{A,F} = -\frac{F_m(g,e)}{N_m} \cdot \frac{1}{kT} = -\frac{\Delta F_m(g,e)}{kT} \quad (15)$$

Es sind dies je eine Gleichung für die aus Absorptions- bzw. Fluoreszenzdaten gewonnenen und mit den Indizes  $A, g$  bzw.  $F, e$  bezeichneten Größen. Die Solvationszahl  $N_m$  kann man nach Masurenko<sup>28</sup> aus folgender Beziehung abschätzen:

$$N_m = \frac{hc(\bar{\nu}_F^I - \bar{\nu}_F^{II} + \bar{\nu}_A^I - \bar{\nu}_A^{II})}{2kT(\gamma_F - \gamma_A)} \quad (16)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (14) und (16) erhält man die mittlere freie Energie der Orientierungswechselwirkung pro Molekül in der Solvathülle ( $\Delta F_m$ ) und die Solvationszahl ( $N_m$ ), d.h. die Zahl von Lösungsmittelmolekülen, die mit dem gelösten Molekül in merklicher Wechselwirkung stehen.

Experimentelle Meßpunkte für 2-Phenylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei 20°C sind in Abb. 7 gemäß der Masurenko-Beziehung (14) wiedergegeben unter Benutzung von Gl. (13) bzw. (8). Man erhält<sup>21</sup> bei Anwendung von Gl. (13) bzw. (8) zwei verschiedene Werte von  $\Delta F_m(g,e)$ , die Differenz  $\Delta F_m(e) - \Delta F_m(g)$  bleibt jedoch konstant (siehe Tabelle 3).

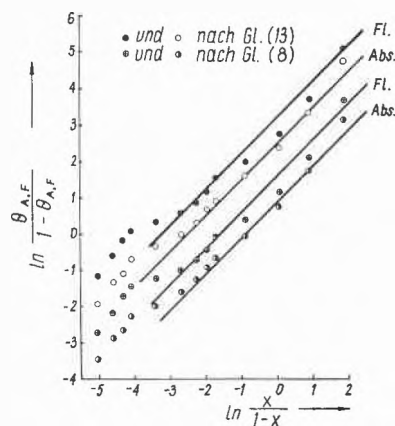


Abb. 7. Vergleich der experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzdaten von 2-Phenylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei 20°C mit dem Verlauf der Funktion  $\frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}}$  der Masurenko-Beziehung Gl. (14) (nach<sup>21</sup>)

Die unterschiedlichen Werte von  $\gamma_{A,F}$ , welche sich auf die Absorption und Fluoreszenz derselben Lösungsmittelmischung beziehen, weisen darauf hin, daß beim Übergang vom Grund- zum Anregungszustand ein Umbau der Solvathülle stattfindet. Die Änderung des elektrischen Dipolmoments während des Elektronenüberganges verursacht eine Änderung der gegenseitigen Orientierungswechselwirkung und somit der Verteilungsfunktion  $\Phi^{eq}(N)$ .

Unmittelbar nach der Anregung des GM findet ein Umbau der unmittelbaren Nachbarschaft des GM in Rich-

Tabelle 3

Verbindung	Lösungsmittel- mischung	Spektren	$\Theta_{A,F}$ nach Gl. (13)			$\Theta_{A,F}$ nach Gl. (8)		
			$\gamma_{A,F}$	$-\Delta F_m(g,e)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta F_m(e) - \Delta F_m(g)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\gamma_{A,F}$	$-\Delta F_m(g,e)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta F_m(e) - \Delta F_m(g)$ [cm <sup>-1</sup> ]
2-Phenylindol	n-Heptan + n-Butanol	Absorption	2,5	509	14,3	0,9	186	140
		Fluoreszenz	3,2	652		1,6	326	
	n-Hexan + n-Butanol	Absorption	2,5	509	14,3	0,9	186	140
		Fluoreszenz	3,2	652		1,6	326	

tung einer neuen Gleichgewichtsverteilung  $\Phi^{eq}(N)$  statt. Die Auswechslung der Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle des GM bedarf einer gewissen Relaxationszeit  $\tau_i$ , die von der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle abhängt. Aus den Untersuchungen<sup>28, 23</sup> folgt, daß die Zeit  $\tau_i$  für den Umbau viel kürzer als die mittlere Lebensdauer des GM  $\tau_F$  ist ( $\tau_i \ll \tau_F$ ).

Beim 1,2-Dimethylindol und 2-Methylindol beobachtet man mit der Temperaturerhöhung eine wesentliche Verkleinerung von  $\gamma_F$ , und somit der freien Energie der Orientierungswechselwirkung pro Molekül ( $\Delta F_m$ ) (Tabelle 4). Bei den Temperaturen über 80°C werden die Solvathüllen durch die Wärmebewegung stark gestört (siehe die Abbildungen 4 und 8).

### III Rotationsdepolarisation der Fluoreszenz und das Solvatvolumen

Die Größe der Solvathülle des GM läßt sich aus experimentellen Untersuchungen der Depolarisation der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels abschätzen. Das Fluoreszenzlicht einer isotropen Lösung ist stets mehr oder weniger stark polarisiert. Besonders bei schwach viskosen Lösungen führen die GM eine schnelle Brownsche Rotationsbewegung aus, bei der sie während der Abklingdauer  $\tau$  ihre Oszillationsvorzugsrichtung verlieren können.

Die Emissionsanisotropie  $r$  des Fluoreszenzlichtes einer Lösung bei polarisierter Anregung ist definiert durch<sup>29</sup>:

$$r = \frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + 2J_{\perp}} = \frac{2P}{3 - P} \quad (17)$$

Dabei bedeutet  $P$  den Polarisationsgrad,  $J_{\parallel}$  die Intensität der parallel und  $J_{\perp}$  diejenige der senkrecht zur Schwingungsrichtung des anregenden Lichtes schwingende Komponente der Lumineszenz, und  $J = J_{\parallel} + 2J_{\perp}$  ist die gesamte Intensität. Wenn die Gesamtintensität  $J$  nach einer einfachen Exponentialfunktion

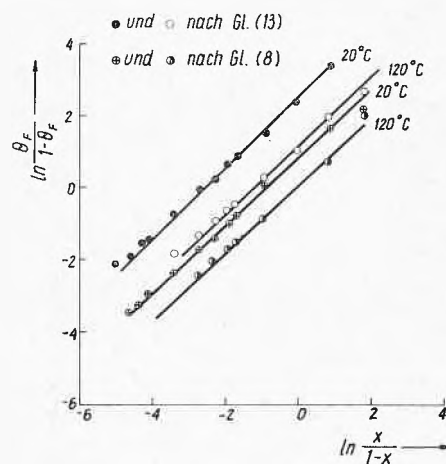


Abb. 8. Vergleich der experimentellen Fluoreszenzdaten von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan/n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Verlauf der Funktion  $\ln \frac{\Theta_F}{1 - \Theta_F}$  der Masurenko-Beziehung (14) (nach<sup>23</sup>)

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (18)$$

abklingt und die Emissionsanisotropie eine Zeitfunktion  $r(t)$  ist, so unterliegt das Abklingen der einzelnen Komponenten  $J_{\parallel}$  und  $J_{\perp}$  nicht dem Exponentialgesetz<sup>30, 31</sup>. Für die Emissionsanisotropie  $r$  der Fluoreszenz durch thermische Rotationsbewegungen der GM machte Jabłoński den Ansatz

$$r(t) = r_0 \exp(-\varphi t), \quad (19)$$

$$\text{wobei } \varphi = \frac{kT}{V\eta}. \quad (20)$$

Darin ist  $r_0$  der Grenzwert von  $r(t)$  bei  $t = 0$ ,  $\eta$  die dynamische Zähigkeit,  $V$  das Volumen des GM mit der Solvathülle. Unter den Voraussetzungen (18) und (19) erhält man für den zeitlichen Mittelwert von  $r$  die bekannte Perrinsche<sup>32</sup> Beziehung:

Tabelle 4

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel- mischung	T [°K]	Spektren	$\Theta_F$ nach Gl. (13)			$\Theta_F$ nach Gl. (8)	
					$\gamma_F$	$-\Delta F_m$ [cm <sup>-1</sup> ]	$N_m$	$\gamma_F$	$-\Delta F_m$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	1,2-Dimethylindol	n-Heptan/n-Butanol	293	Fluoreszenz	2,5	508	2,6	0,8	162
			393	Fluoreszenz	1,2	329	3,6	0,1	27
2	2-Methylindol	n-Heptan/n-Butanol	293	Fluoreszenz	3,8	773	2,3	1,6	326
			393	Fluoreszenz	1,8	491	3,3	0,6	164

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^\infty J(t) r(t) dt}{\int_0^\infty J(t) dt} = \frac{r_0}{1 + \varphi \tau} \quad (21)$$

Aus (17), (18) und (19) ergeben sich folgende Gleichungen für das Abklingen der Komponenten  $J^{\parallel}$  und  $J^{\perp}$ :

$$J^{\parallel}(t) = \frac{J_0}{3} [1 + 2 r_0 \exp(-\varphi t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (22)$$

$$J^{\perp}(t) = \frac{J_0}{3} [1 - r_0 \exp(-\varphi t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (23)$$

Die mittleren Abklingdauern  $\tau^{\parallel}$  und  $\tau^{\perp}$ , definiert durch

$$\tau^{\parallel, \perp} = \frac{\int_0^\infty J^{\parallel, \perp}(t) t dt}{\int_0^\infty J^{\parallel, \perp}(t) dt}$$

mit Berücksichtigung der Gl. (21), ergeben sich aus Gleichungen (22) und (23) zu

$$\tau^{\parallel} = \tau \frac{r_0 + 2 \langle r \rangle^2}{r_0 + 2 r_0 \langle r \rangle}, \quad (24)$$

$$\tau^{\perp} = \tau \frac{r_0 - \langle r \rangle^2}{r_0 - r_0 \langle r \rangle}; \quad (25)$$

daraus folgt der Grenzwert  $r_0$ :

$$r_0 = \frac{2 \langle r \rangle^2 \tau}{\tau^{\parallel} (1 + 2 \langle r \rangle) - \tau} = \frac{\langle r \rangle^2 \tau}{\tau - \tau^{\perp} (1 - \langle r \rangle)}. \quad (26)$$

Aus den meßbaren Größen  $\tau$ ,  $\tau^{\parallel}$ ,  $\tau^{\perp}$  und  $\langle r \rangle$  kann man  $r_0$  bestimmen und damit aus Gleichungen (21) und (20) das Volumen der Solvathülle erhalten. Die Messungen von Bauer<sup>33, 34</sup>, durchgeführt an Fluoreszein in Glycerol/Wasser-, Glycerol/Äthanol- und Glycerol/Methanol-Mischungen, ergaben, daß  $r_0$  nur in der letzteren Mischung von der zweiten Komponente Methanolgehalt unabhängig ist, nicht dagegen in den übrigen Lösungen. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen an Fluoreszein in Glycerol/Methanol und Glycerol/Äthanol sind nach Bauer durch den Wassergehalt (8%) im Äthanol verursacht.

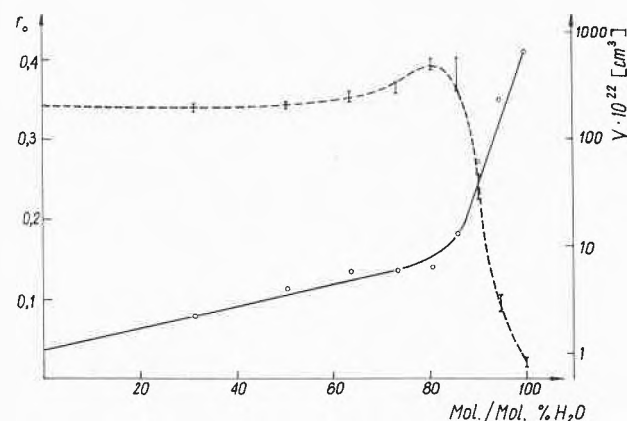


Abb.9. Verlauf der Grenz-Emissionsanisotropie  $r_0$  und des Solvatvolumens  $V$  von Fluoreszein in Glycerol/Wasser-Mischungen in Abhängigkeit vom Volumprozent  $\varphi$  des Wassers (nach<sup>33</sup>)

Berechnung des Volumens der Solvathülle nach Gl. (20) unter Verwendung der makroskopischen Zähigkeit  $\eta$ , wie sie von Bauer u. a.<sup>33-36</sup> vorgenommen wurde, ist mit Vorbehalt zu betrachten.

Da die  $DK$  von Glycerol ( $\epsilon = 44$ ) und Methanol ( $\epsilon = 31,2$ ) sich viel weniger unterscheiden als die von Glycerol und Wasser ( $\epsilon = 80$ ), werden die Wassermoleküle durch das Onsagersche Reaktionsfeld viel stärker in die Solvathülle hineingezogen.

#### IV Energieübertragung in Lösungsmittelgemischen

Untersuchungen der Lumineszenz organischer Lösungen bei Anregung mit relativ kurzer Strahlung ( $\gamma$ -Strahlung) oder mit energiereichen Teilchen haben gezeigt, daß eine Übertragung der Anregungsenergie vom fluoreszierenden Lösungsmittel zum GM erfolgt<sup>26, 38, 39</sup>. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität  $J$  von der Konzentration  $c$  des GM läßt sich mit der von Kallmann und Furst<sup>40</sup> angegebenen Formel, die drei Parameter  $P, Q, R$  enthält, beschreiben

$$J = \frac{P \cdot c}{(Q + c) \cdot (R + c)}. \quad (27)$$

Dabei ist  $Q$  ein für die Energieübertragung von den Lösungsmittelmolekülen zu den GM charakteristischer Parameter.  $P$  und  $R$  sind durch die Eigenschaften des GM bestimmt. Großes  $Q$  bedeutet geringe Energieübertragung. Die Energieübertragung vom angeregten Lösungsmittel auf die GM erfolgt entweder nach Förster<sup>41, 42</sup> durch unmittelbare quantenmechanische Resonanz oder nach Kallmann und Furst<sup>40, 43</sup> durch zwischenmolekulare Stöße.

Die Untersuchungen der Szintillationsintensität von GM in Lösungsmittelmischungen, die aus einer unpolaren (z. B. Xylol oder Benzol) und einer polaren (z. B. *n*-Butanol oder Methanol) Komponente bestehen, ergaben, daß die Anreicherung der polaren Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft der GM (z. B. Isoeugenol [Abb.10] und 2-Phenylindol [Abb.11]) den Energieübertragungsprozeß von den durch  $\gamma$ -Strahlung angeregten unpolaren Lösungsmittelmolekülen bedeutend behindert.

Fluoreszenz-inaktive Lösungsmittel, wie Alkohole, übertragen die Anregungsenergie entweder schlecht oder gar nicht. Die Kurven für Mischlösungen auf der Abb.10

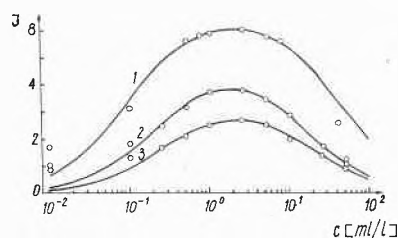


Abb.10. Szintillationsintensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration von Isoeugenol in Xylol (Kurve 1), Xylol + 1 Vol-% Methanol (Kurve 2) und Xylol + 10 Vol-% Methanol (Kurve 3), (nach<sup>44</sup>)

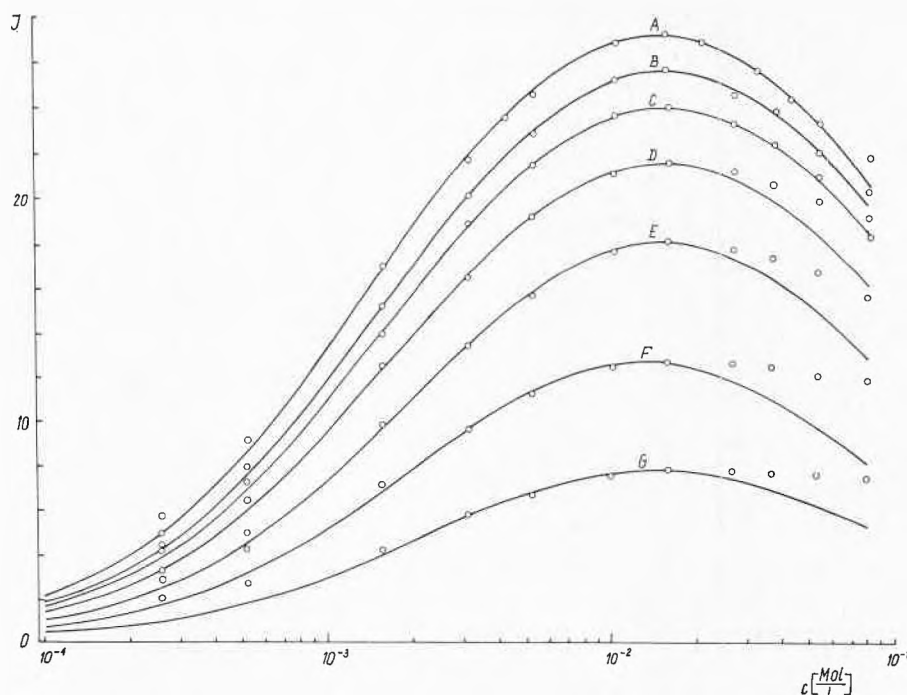


Abb. 11. Szintillationsintensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration von 2-Phenylindol in Xylol (Kurve A), Xylol + 1 Vol.-% *n*-Butanol (Kurve B), Xylol + 4 Vol.-% *n*-Butanol (Kurve C), Xylol + 10 Vol.-% *n*-Butanol (Kurve D), Xylol + 20 Vol.-% *n*-Butanol (Kurve E), Xylol + 40 Vol.-% *n*-Butanol (Kurve F), Xylol + 60 Vol.-% *n*-Butanol (Kurve G) (Punkte bedeuten experimentelle Daten; die ununterbrochene Kurve wurde nach Kallmann-Furst-Formel (27) berechnet (nach<sup>45</sup>))

zeigen einen ähnlichen Verlauf wie im Fall des einkomponentigen Systems Xylol–Isoeugenol. Die Lage des Maximums bleibt durch den Zusatz des Methanols unverändert, dagegen fällt seine Höhe schon bei kleinen Methanolvolumen ( $\varphi = 1\%$ ) stark ab. Entsprechend stark wächst die Größe  $Q$  mit dem Methanolzusatz (in Xylol  $Q = 0,090$ , in Xylol + 1 Vol.-% Methanol  $Q = 0,210$  und Xylol + 10 Vol.-% Methanol  $Q = 0,260$ <sup>44</sup>). Das bedeutet eine Abnahme der Energieübertragung vom Xylol zum Isoeugenol. Im Falle des 2-Phenylindols in Xylol/*n*-Butanol-Mischungen beobachtet man von  $\varphi = 10\%$  ab eine Abnahme der Konzentrationslöschung. Die berechneten Kallmann-Furst-Kurven stimmen mit den gemessenen Punkten bei größeren Konzentrationen des GM nicht überein. Die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz kann nach Förster<sup>46</sup> durch die Vernichtung der Anregungsenergie durch die in geringer Konzentration vorhandenen Doppelmoleküle im Grundzustand gedeutet werden, wenn in der Lösung eine rasche Energiewanderung stattfindet. Die Solvathüllen vermindern die Assoziation, in dem sie die Annäherung der GM verhindern.

## V Schlußbemerkungen

In Lösungsmittelgemischen können, besonders bei kleinen Konzentrationen der polaren Komponente, Solvathüllen des GM mit verschiedenen Anzahlen  $N$  der polaren Lösungsmittelmoleküle auftreten und somit verschiedene Lumineszenzzentren bilden<sup>28, 47</sup>. Die verschiedenen Lumineszenzzentren verursachen eine unsymmetrische Verbreiterung der gesamten Fluoreszenzbande, als Folge davon auch eine Verschiebung des Maximums.

Zahlreiche Untersuchungen<sup>48–51</sup> verschiedener Fluoreszenzverbindungen in flüssigen unpolaren bzw. polaren Lösungsmitteln ergaben, daß die Stepanovsche Beziehung zwischen der relativen spektralen Fluoreszenzverteilung und der Absorption gut erfüllt ist und die daraus bestimmte «effektive Temperatur» des Lumineszenzzentrums  $T^*$  gleich der Lösungsmitteltemperatur  $T$  ist. Eine große Differenz von  $\Delta T = T^* - T$  wurde an 3-Aminophthalimid in *n*-Heptan/Propanol<sup>52</sup> und an 4-Aminophthalimid in Benzol/Methanol-Gemischen<sup>53, 19</sup> bei Zimmertemperatur festgestellt. In Lösungsmittelgemischen treten verschiedene Lumineszenzzentren auf, die verschiedenen Anteil zur Bandenverschiebung liefern, und in diesem Fall kann die Stepanovsche Beziehung nicht angewandt werden. Sie wurde nur unter der Voraussetzung, daß nur eine Sorte von GM (Zentren) in der Lösung vorhanden ist, abgeleitet.

Das vorliegende Thema war (1974) anlässlich eines Gastaufenthaltes am I. Physikalischen Institut der Universität Gießen Diskussionsstoff eines mehrwöchigen Kolloquiums.

Herrn Professor A. Schmillen danke ich verbindlichst für die Einladung und Mitarbeit bei diesem Kolloquium.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diesen Gastaufenthalt in großzügiger Weise unterstützte.

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

## Literatur

1. A. Häntzsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55 (1922) 953.
2. Chr. Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*, Chemische Taschenbücher 4, Verlag Chemie, Weinheim 1973 (Angaben über ältere Arbeiten).
3. W. Foerst, *Optische Anregung organischer Systeme*, 2. Internationales Farbensymposium, April 1964 im Schloß Elmau, Verlag Chemie, Weinheim 1966; E. Lippert, *Die Medienabhängigkeit der Fluoreszenzfarbe*, S. 342.

- 4 E. Lippert, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.
- 5 N. Mataga, Y. Kaifu und M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 465.
- 6 E. G. Mac Rae, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 562.
- 7 N. G. Bakhshiev, *Optika i Spektroskopya* 10 (1961) 717, 16 (1964) 821.
- 8 L. Bilot und A. Kowski, *Acta Physica Polon.* 22 (1962) 289; *Z. Naturforsch.* 17 a (1962) 621, 18 a (1963) 10, 256.
- 9 W. Liptay, *Z. Naturforsch.* 20 a (1965) 1441.
- 10 A. Kowski, *Acta Physica Polon.* 29 (1966) 507.
- 11 N. G. Bakhshiev, M. J. Knjassanskii, W. J. Minkin, O. A. Osipov und G. W. Sajdov (russisch), *Uspechi Himii* 38 (1969) 1644.
- 12 H. Labhart, *Experientia* 22 (1966) 65.
- 13 N. G. Bakhshiev, *Spektroskopie der zwischenmolekularen Wechselwirkungen*, Jzd. Nauka, Leningrad 1972 (russisch).
- 14 A. Kowski, B. Polacka und P. Czyż, *Acta Physica Polon.* 23 (1963) 705.
- 15 A. Kowski, *Acta Physica Polon.* 28 (1965) 647.
- 16 A. Kowski und U. Stefanowska, *Acta Physica Polon.* 28 (1965) 805.
- 17 A. Kowski, *Acta Physica Polon.* A 38 (1970) 749.
- 18 N. G. Bakhshiev, W. P. Wolkov und A. W. Altajskaja, *Optika i Spektroskopya* 28 (1970) 51.
- 19 A. Kowski und J. Kukielski, *Z. Naturforsch.* 25 a (1970) 1380.
- 20 A. Kowski und C. Strzalkowska, *Z. Naturforsch.* 27 a (1972) 916.
- 21 A. Kowski, J. Czajko und M. Ahrens, *Acta Physica Polon.* A 45 (1974) 625.
- 22 A. Kowski, J. Janić und J. Czajko, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. et Phys.* 21 (1973) 589.
- 23 A. Kowski und J. Czajko, *Z. Naturforsch.* 29 a (1974) 84.
- 24 Gorodyskii und N. G. Bakhshiev, *Optika i Spektroskopya* 31 (1971) 218.
- 25 W. Liptay, *Angew. Chem.* 81 (1969) 195.
- 26 A. Schmillen und R. Legler, *Landolt-Boernstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, Band 3: Lumineszenz organischer Substanzen*, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- 27 A. Kowski, *Postepy Fizyki* 16 (1965) 579 (polnisch).
- 28 Ju. T. Masurenko, *Optika i Spektroskopya* 33 (1972) 1060.
- 29 A. Jablonski, *Acta Physica Polon.* 16 (1957) 471.
- 30 A. Jablonski, *Z. Naturforsch.* 16 a (1961) 1.
- 31 A. Jablonski, *Luminescence of Organic and Inorganic Materials* (Ed. H. P. Kallmann und M. Spruch), John Wiley, New York 1962, S. 110.
- 32 F. Perrin, *Ann. Physique (Paris)* 12 (1929) 169.
- 33 R. K. Bauer, *Z. Naturforsch.* 18 a (1963) 718.
- 34 R. K. Bauer, *Acta Physica Polon.* 33 (1968) 441.
- 35 L. Gati, *Acta Phys. et Chem. Szeged* 15 (1969) 5.
- 36 A. M. Sarshevskii und A. N. Sevtshenko, *Anizotropiya Pogloshcheniya i Ispuskaniya Sveta Molekulami*, Minsk 1971.
- 37 J. Czajko, Thesis, Gdańsk 1974.
- 38 J. B. Birks, *Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford 1964.
- 39 D. L. Horrocks, *Liquid Scintillation Counting* (Ed. E. D. Bransome), Grune and Stratton, New York 1970.
- 40 H. Kallmann und M. Furst, *Physic. Rev.* 79 (1950) 857, 81 (1951) 853.
- 41 Th. Förster, *Ann. Physik (Leipzig)* 2 (1948) 55.
- 42 Th. Förster, *Internationales Lumineszenz-Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren*, Herausgeber N. Riehl und H. Kallmann, Verlag Thieme, München 1966.
- 43 M. Furst und H. Kallmann, *Physic. Rev.* 85 (1952) 816.
- 44 A. Kowski und T. Waśniewski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Math., Astr. et Phys.* 21 (1973) 189.
- 45 A. Kowski und T. Waśniewski, in Vorbereitung.
- 46 Th. Förster, *Naturwiss.* 33 (1946) 166.
- 47 W. Rapp, H.-H. Klingenberg und H. E. Lessing, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 75 (1971) 883.
- 48 J. Ketskeméty, L. Kozma und J. Hevesi, *Acta Phys. et Chem. Szeged* 12 (1966) 83 (dort frühere Literatur).
- 49 J. Hevesi und G. S. Singhal, *Spectrochim. Acta* 25 A (1969) 1751.
- 50 A. Kowski und J. Kukielski, *Z. Naturforsch.* 25 a (1970) 653.
- 51 A. Kowski, B. Bartoszewicz und J. Kukielski, *Acta Physica Polon.* A 38 (1970) 127.
- 52 A. W. Altajskaja, N. G. Bakhshiev und J. W. Piperskaja, *Optika i Spektroskopya* 27 (1969) 1013.
- 53 A. Kowski, *Acta Physica Polon.* A 37 (1970) 651.