

Lehrstuhl für theoretische Chemie

"Direkte Energieübertragung auf diffundierende
Akzeptoren"

Kurt Allinger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Mathematik
und Informatik der Technischen Universität München zur Er-
langung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. K.W. Gaede

1. Prüfer: Prof. Dr. E. Thoma

2. Prüfer: Prof. Dr. K. Buchner

3. Prüfer: Prof. Dr. G.L. Hofacker

Diese Dissertation wurde am 12. 10. 1981 bei der Tech-
nischen Universität München eingereicht und durch die
Fakultät für Mathematik und Informatik am 16. 3. 1982
angenommen.

Herrn Prof.Dr.E.Thoma danke ich für die
Unterstützung der Arbeit.

Herrn Prof.Dr.G.L.Hofacker danke ich für
die Möglichkeit, diese Arbeit am Lehrstuhl
für theoretische Chemie durchzuführen.

Herrn Dr.A.Blumen danke ich für sehr wert-
volle Diskussionen.

Herrn Dr.H.Hornburger, Herrn Dipl.-Chem.
H.W.Krüger, Herrn Prof.Dr.N.Rösch und den
anderen Herren am Lehrstuhl für theore-
tische Chemie sei für die vielen Gespräche
gedankt.

Herrn Prof.Dr.U.Oppel danke ich für das
Überlassen von Vorlesungsmanuskripten.

Direkte Energieübertragung auf diffundierende Akzeptoren

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung	3
<u>0.</u> Einleitung	4
<u>1.</u> Allgemeine Modellvorstellungen und Begriffsbildungen	8
1.1. Direkte Energieübertragung	8
1.2. Pfade	9
1.3. Konfiguration und Homogenität	9
1.4. Wechselwirkungen	10
1.4.1. Multipolare Wechselwirkung	12
1.4.2. Austauschwechselwirkung	14
<u>2.</u> Form der Energieabfallfunktion im allgemeinen Fall	15
2.1. Abseparation intramolekularer Zerfallsprozesse	15
2.2. Allgemeine Konfigurationsmittelung	17
2.3. Zur Bewegungsmittelung	19
<u>3.</u> Moleküle in schneller Bewegung	21
3.1. Allgemeines Modell, Ergodenannahme	21
3.2. Multipolwechselwirkung	23
3.3. Austauschwechselwirkung	23
<u>4.</u> Moleküle bei langsamer Bewegung	25
4.1. Reduktion des Problems auf ein Donor-Akzeptor-Paar	25
4.2. ORNSTEIN-UHLENBECK-Geschwindigkeitsprozess	27
4.2.1. Definition in einer Dimension	27
4.2.2. Definition in beliebiger Dimension	28
4.2.3. Physikalische Interpretation	29
4.2.4. Integrierte Geschwindigkeitskorrelation	30
4.3. BROWNSche Bewegung	31
4.4. Die Relativbewegung der Akzeptoren um den Donor	33
4.5. Das FEYNMAN-KAC-Theorem	34
4.6. Beweis zum FEYNMAN-KAC-Theorem	36
4.7. GREENfunktion zur Paarzerfallsfunktion	39
4.8. Der Abschneideparameter in der Kontinuumsnäherung	40
<u>5.</u> Allgemeine Behandlung der FEYNMAN-KAC-Gleichung	42
5.1. Zeitgeordnete Exponentialfunktion	42

5.2. Allgemeine Rekursionsformeln	43
5.3. Entwicklung der Paarzerfallsfunktion in der Diffusionskonstanten	45
5.4. Diskussion	46
6. Multipolfall für sehr viskose Flüssigkeiten	48
6.1. Algebraische Rekursionen	48
6.2. Zerfallsfunktion für kleine Akzeptorkonzentrationen	49
6.3. Eine PADE-Approximationstechnik	51
6.4. Wurzelziehen aus einer formalen Potenzreihe	54
6.5. PADE-Tafel	54
6.6. Graphische Darstellung	56
7. Austauschfall für sehr viskose Flüssigkeiten	62
7.1. Algebraische Rekursionen	62
7.2. Vereinfachung der Rekursionen im 1- und 3-dimensio- nalen Fall	63
7.3. Zerfallsfunktion für kleine Akzeptorkonzentrationen im 3-dimensionalen Fall	68
7.4. Eine Summierungstechnik	70
7.5. Graphische Darstellung	73
7.6. Anhang: G-Funktionen	76
Literaturverzeichnis	84

Z u s a m m e n f a s s u n g

Ein mikroskopisches Modell zur direkten inkohärenten Energieübertragung von einem angeregten Donor auf bewegte Akzeptoren wird mathematisch behandelt. Wir geben die Abhängigkeit der Energieabfallfunktion eines Donors von der Akzeptorkonzentration und der Zeit an. Die Bewegung der Moleküle wird mit Methoden der statistischen Mechanik beschrieben. Der Bewegung ist ein Energieübertragungsmechanismus überlagert. Die simultane Behandlung beider Mechanismen - Bewegung und Energieübertragung - verknüpft im Fall langsamer Bewegung die (makroskopische) Energieabfallfunktion des Donors mit der Lösung einer partiellen Differentialgleichung, nämlich einer verallgemeinerten Diffusionsgleichung mit Verlustterm. Es ist ein Anliegen der Arbeit, diese Differentialgleichung abzuleiten und zu interpretieren und auch ein Lösungsverfahren vorzustellen. Im Fall schneller molekularer Bewegung erhalten wir aus der Ergodenannahme ein geschlossenes Resultat.

0. Einleitung

0.1.

Seit den grundlegenden Arbeiten von FÖRSTER [24-27], DEXTER [21], sowie INOKUTI und HIRAYAMA [37] wurde Energieübertragungsprozessen in Festkörpern und in Flüssigkeiten viel Aufmerksamkeit gewidmet; das betrachtete physikalische Modell hat einen breiten Anwendungsbereich in Gebieten, in denen Energieübertragung oder Materieübertragung eine Rolle spielen, von der Exzitonenbewegung über die Elektronenübertragung bis hin zur Photosynthese. FÖRSTER [24] betrachtete die Situation, daß in einem Festkörper oder in einer sehr zähflüssigen Lösung ein angeregtes Donormolekül von stochastisch verteilten Akzeptoren umgeben ist. Seine Überlegungen zeigen, daß im Grenzfall geringer Akzeptorkonzentrationen das Ensemble-gemittelte Zerfallsgesetz nicht mehr die einfache exponentielle Form hat, die man für eine bestimmte Akzeptorverteilung erwarten würde.

Für den Dipol-Dipol-Übertragungsmechanismus wurde die FÖRSTERsche Behandlung für Festkörper von YOKOTA und TANIMOTO [74] verallgemeinert auf bewegte Moleküle in Flüssigkeiten. Diese Ableitung beinhaltet die FÖRSTERNäherung und stellt somit wiederum den Grenzfall kleiner Akzeptorkonzentrationen dar.

0.2.

BLUMEN und MANZ [12] gaben für das Ensemble-gemittelte Zerfallsgesetz der Donoranregung im Festkörperfall eine exakte Formel an; es dürfen verschiedene Arten von Akzeptoren gleichzeitig vorhanden sein und die Akzeptorkonzentrationen sind beliebig. Im Fall einer einzigen Sorte von Akzeptoren geht die Formel über in den exakten Ausdruck, der von GOLUBCV, KONOBEV und SAKUN [29,55] abgeleitet wurde.

In dieser Arbeit gehen wir von allgemeinen Voraussetzungen aus und betrachten die Situation, daß die Akzeptoren nicht an feste Orte gebunden sind. Wenn die Pfade der Moleküle vollstän-

dig bekannt sind, kann man das exakte Ensemble-gemittelte Zerfallsgesetz der Donoranregung in geschlossener Form schreiben; die Ensemblemittelung ist dabei ausgeführt über alle möglichen Verteilungen der Akzeptoren und inerten Moleküle auf die bekannten Pfade. Die Formel gilt für alle Arten mikroskopischer Paarwechselwirkungen zwischen dem Donor und den Akzeptoren und für beliebige Akzeptorkonzentrationen und ist nicht beschränkt auf ein spezielles diffusives Bewegungsverhalten der Moleküle. Für räumlich feste Moleküle, d. h. wenn die Pfade nur aus Punkten bestehen, geht unsere Formel über in das exakte Resultat aus Ref. 12. Im Grenzfall geringer Akzeptorkonzentration und unter der Annahme der diffusiven Bewegung erhalten wir speziell für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in 3 Dimensionen das Resultat von YOKOTA und TANIMOTO^[74].

Wir behandeln hier das Problem in beliebigen endlich-dimensionalen Räumen. Damit ist auch die Diffusion auf Oberflächen oder entlang fester Trajektorien eingeschlossen; es lassen sich dann spezielle anisotrope Fälle durch isotrope Darstellung in Räumen kleinerer Dimension simulieren.

Die hier für den Fall langsamer diffusiver Bewegung gegebene Formel für das Zerfallsgesetz, das über alle mit der physikalischen Realität kompatiblen Realisierungen von Pfaden gemittelt wurde, reduziert das Problem auf ein Donor-Akzeptor-Paar: Kennt man die Zerfallsfunktion für ein Donor-Akzeptor-Paar, dann ist das allgemeine Zerfallsgesetz unmittelbar auswertbar. Die Zerfallsfunktion für ein Donor-Akzeptor-Paar seinerseits ergibt sich als Lösung einer Diffusionsgleichung mit Verlustterm. Für die Bestimmung der Lösung dieser Differentialgleichung wurde ein Zeitentwicklungsoperator eingeführt; für die Terme der entsprechenden Störungsreihe wurden Rekursionsformeln angegeben. Dies erlaubt für Multipol- und Austauschwechselwirkungen eine bequeme Berechnung der Terme dieser Entwicklung am Rechner. Durch spezielle Summierungsverfahren gelingt es schließlich, den Gültigkeitsbereich dieser Kurzzeitentwicklung auf längere Zeiten auszudehnen und die Zerfallsfunktionen graphisch darzustellen.

0.3. Aufbau der Arbeit

In Kapitel 1 wird das physikalische Modell der Energieübertragung, das behandelt werden soll, vorgestellt und es werden die zugehörigen Begriffe definiert und erläutert. Insbesondere wird diskutiert, welche Wechselwirkungen in das Modell eingehen und wie sie eingehen. Es wird der Ausgangspunkt, also die Voraussetzungen der Arbeit, klargemacht.

In Kapitel 2 wird die exakte Formel für den Abfall der Donoranregung infolge von Energieübertragung auf Akzeptoren, die sich auf gegebenen Pfaden bewegen, abgeleitet und es wird das Ziel der Arbeit umrissen, für geeignete Beschreibungen der Molekülbewegung die Mittelungen des Energieabfallgesetzes für den Donor über alle realisierbaren Pfade durchzuführen.

In Kapitel 3 nehmen wir an, daß die molekulare Bewegung schnell ist auf der Zeitskala der Energieübertragung. In diesem Fall hängt die Zerfallsfunktion nicht von den Details der Molekülbewegung ab und auch nicht von Diffusionskoeffizienten (wir haben den Grenzfall großer Diffusionskoeffizienten). Ein geschlossener Ausdruck für die Zerfallsfunktion wird angegeben.

In den Kapiteln 4 bis 7 beschäftigen wir uns mit der Situation, daß die molekulare Bewegung langsam erfolgt auf der Zeitskala der Energieübertragung. In Kapitel 4 wird die allgemeine Theorie entwickelt und zwar so, daß das Problem auf die Bestimmung der Zerfallsfunktion für ein Donor-Akzeptor-Paar reduziert wird und dann für diese Paarzerfallsfunktion im mikroskopischen Bild, d. h. unter den Annahmen der LANGEVINschen Bewegungsgleichungen, das FEYNMAN-KAC-Theorem abgeleitet wird: Die Paarzerfallsfunktion ergibt sich als Lösung einer Diffusionsgleichung mit Verlustterm. Die Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor ist dabei beliebig. Weiter wird die GREENfunktion der erhaltenen Differentialgleichung physikalisch interpretiert.

In Kapitel 5 wird eine asymptotische Lösung der Differentialgleichung mit Hilfe einer Störungsreihe konstruiert. Die

Terme dieser Entwicklung sind bestimmbar aus einer Differentialrekursion, die sich in den gebräuchlichen Spezialformen auf gut auswertbare, rein algebraische Rekursionen zurückführen läßt:

In Kapitel 6 behandeln wir das Zerfallsgesetz für multipolare Wechselwirkungen. Die in Kapitel 5 behandelte Störungsreihe wird für multipolare Wechselwirkungen mit Hilfe algebraischer Rekursionen bestimmt und ihr Gültigkeitsbereich mittels einer speziellen Form von Zwei-Punkt-PADE-Approximation auf längere Zeiten ausgedehnt. Wir geben einen Auszug der berechneten PADE-Tafeln an und stellen das Zerfallsgesetz graphisch dar.

In Kapitel 7 ist das Zerfallsgesetz der Donoranregung für die Austauschwechselwirkung behandelt. Es werden algebraische Rekursionen angegeben zur Berechnung der Störungsentwicklung und diese Entwicklung wird im dreidimensionalen Fall durch einen analytischen Ausdruck approximiert. In einem Anhang sind Eigenschaften gewisser durch Integrale definierter Funktionen, die in der Störungsentwicklung auftreten, zusammengestellt. Die Zerfallsfunktion wird wiederum graphisch dargestellt und diskutiert.

1. Allgemeine Modellvorstellungen und Begriffsbildungen

1.1. Direkte Energieübertragung

Wir betrachten Moleküle in einer Flüssigkeit. Ein Ensemble besteht aus mehreren Konfigurationen mit *e i n e m* Donor und mehreren Akzeptoren eingebettet in viele andere (inerte) Moleküle. Der Donor wird zu einer Zeit $t = 0$ elektronisch angeregt und kann seine Anregungsenergie auf einen der Akzeptoren abgeben. Nur wenige Störstellen (eben der Donor und die Akzeptoren) sind an dem Übertragungsprozess beteiligt; die meisten Moleküle sind inert. Von Interesse ist die Wahrscheinlichkeit $\Phi(t)$, daß der anfangs angeregte Donor zur Zeit t noch angeregt ist. Man mißt zeitverzögert die Intensität der Strahlung aus allen strahlenden Molekülen.

Wir betrachten die *d i r e k t e* Energieübertragung, d. h. die Energieübertragung in *e i n e m* Schritt vom Donor zu einem Akzeptor. Die indirekte Energieübertragung, d. h. die Energiewanderung über ein System von Donoren, wird hier *n i c h t* behandelt. Wir interessieren uns somit für den ersten Schritt der Energieübertragung, eben vom Donor zu einem Akzeptor. Insbesondere verstehen wir unter "Diffusion" immer Teilchendiffusion und nicht Energiewanderung. Ist im Fall der Energiewanderung die Donor-Donor-Wechselwirkung *v i e l s c h w ä c h e r* als die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, dann lassen sich jedoch einige Resultate für die Energiewanderung auch im Diffusionsbild ableiten, dann entspricht nämlich die Energiewanderung einer Diffusion der Donoren^[17].

Weiter wird hier die inkohärente Energieübertragung beschrieben. Die Energieübertragung ist inkohärent im Fall schwacher Kopplung, d. h. wenn die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen schwach sind und wenn nur wenige Störstellen vorhanden sind. In der Photosynthese besteht allgemein die Meinung, daß die Prozesse inkohärent ablaufen [Ref. 42].

Wir werden neben 3-dimensionalen auch 2- und 1-dimensionale Systeme ansehen. Dies hat seinen Grund darin, daß man mit

niederdimensionalen Systemen, deren Übertragungsmechanismus orientierungsunabhängig ist, höherdimensionale Systeme simulieren kann, deren Übertragungsmechanismus orientierungsabhängig ist (vgl. dazu die Anmerkung zu 4.1.).

1.2. Pfade

Die Moleküle der Flüssigkeit führen eine diffusive Bewegung aus. Ihre Orte \vec{R}_i (i indiziert die Moleküle) hängen von der Zeit t ab:

$$\vec{R}_i : \mathbb{R}_+ \ni t \longmapsto \vec{R}_i(t) \in \mathbb{R}^\Delta \quad (1.1)$$

($\Delta = 1, 2, 3$ Dimension des Raumes)

Man nennt die Abbildungen \vec{R}_i Pfade.

Die Wahrscheinlichkeit $\Phi(t)$, daß der anfangs angeregte Donor zur Zeit t noch angeregt ist, hängt ab von den Orten der Moleküle und somit von den Pfaden \vec{R}_i . Im allgemeinen sind jedoch die Pfade nicht explizit angebar, vielmehr ist zur Bestimmung der Funktion Φ über mögliche Pfade \vec{R}_i zu mitteln. Modelle zur Bewegung der Moleküle und die darauf aufbauenden Mittelungen über Pfade werden in dieser Arbeit einen breiten Raum einnehmen.

1.3. Konfiguration und Homogenität

Ein Ensemble besteht aus Konfigurationen, die einen Donor, einige Akzeptoren und viele inerte Moleküle enthalten. Man kann jedoch nicht die Moleküle einzeln ansehen und sagen, ob es sich um einen Akzeptor oder um ein inertes Molekül handelt. Vielmehr ist die Aussage sinnvoll, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül ein Akzeptor ist. Es sei p die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül ein Akzeptor ist und somit $1 - p$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül inert ist.

Man hat nun alle Möglichkeiten der Besetzung der Molekülorte mit Störstellen (Akzeptoren) zu betrachten, genauer: wir nehmen an, daß N Moleküle den Donor umgeben. Die Moleküle

seien mit $1, 2, \dots, N$ numeriert. Von diesen Molekülen seien n ($\leq N$) Akzeptoren, und zwar die Moleküle mit Nummern i_1, \dots, i_n . Dann nennt man

$$\mathbb{K} := \{i_1, \dots, i_n\} \text{ eine "Akzeptor-Konfiguration" } \quad (1.2)$$

oder kurz Konfiguration. Es gibt $\binom{N}{n}$ Konfigurationen \mathbb{K} mit genau n Akzeptoren und insgesamt gibt es 2^N Konfigurationen \mathbb{K} .

Da die Besetzung der Molekülorte mit Akzeptoren rein zufällig erfolgt, ist die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbb{K})$, daß eine spezielle Konfiguration \mathbb{K} mit $\text{Card } \mathbb{K} = n$ auftritt, gegeben durch die Binomialverteilung

$$p(\mathbb{K}) = p^n (1-p)^{N-n} \quad (1.3)$$

Man nennt eine Substanz *h o m o g e n* (bzgl. der Konfigurationen), wenn *a l l e* Konfigurationen auftreten. Im Laufe der Zeit werden beim Energieübertragungsprozess die Konfigurationen seltener, welche die Akzeptororte näher beim Donor haben, weil auf nähergelegene Akzeptoren die Energie vorzugsweise übertragen wird. Somit wird die Substanz nach einiger Zeit inhomogener.

1.4. Wechselwirkungen

Wir betrachten hier nur ein Donor-Akzeptor-*P a a r*. Zwischen Donor und Akzeptor besteht eine Wechselwirkung, z. B. elektrostatischer Natur, welche die Energieübertragung bedingt.

Sei w_{if} die Wahrscheinlichkeit, daß das Donor-Akzeptor-System vom Zustand i (= initial; Donor angeregt, Akzeptor nicht) in den Zustand f (= final; Akzeptor angeregt, Donor nicht) übergeht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit $E(t)$, daß der zur Zeit 0 angeregte Donor zur Zeit t noch angeregt ist, gegeben durch die Ratengleichung

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} E(t) = -w_{if} E(t) \\ \text{mit Anfangsbedingung } E(0) = 1 \end{cases} \quad (1.4)$$

Ist V das Potential der betrachteten Wechselwirkung, so berechnet man w_{if} aus FERMI's golden rule:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \varrho(E_f) \quad (1.5)$$

$\varrho(E_f)$ ist die Dichte der Endzustände; dieser Faktor hängt kaum vom Donor-Akzeptor-Abstand ab. Wir bezeichnen mit $0_{A,D}$ den Grundzustand, mit $1_{A,D}$ den angeregten Zustand des Akzeptors bzw. Donors. $0,1$ sei jeweils der Ortsanteil der Wellenfunktionen, χ der Spinanteil:

$$\begin{aligned} 0(\vec{r}, \sigma) &= 0(\vec{r}) \chi^0(\sigma) \\ 1(\vec{r}, \sigma) &= 1(\vec{r}) \chi^1(\sigma) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Die antisymmetrisierten Wellenfunktionen des Donor-Akzeptor-Paars lauten dann

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1_D 0_A\rangle - |0_A 1_D\rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1_D(\vec{r}_1) \chi_D^1(\sigma_1) 0_A(\vec{r}_2) \chi_A^0(\sigma_2)\rangle - \\ &\quad - |0_A(\vec{r}_1) \chi_A^0(\sigma_1) 1_D(\vec{r}_2) \chi_D^1(\sigma_2)\rangle \} \\ |f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0_D 1_A\rangle - |1_A 0_D\rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0_D(\vec{r}_1) \chi_D^0(\sigma_1) 1_A(\vec{r}_2) \chi_A^1(\sigma_2)\rangle - \\ &\quad - |1_A(\vec{r}_1) \chi_A^1(\sigma_1) 0_D(\vec{r}_2) \chi_D^0(\sigma_2)\rangle \} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Somit ist, da V nicht auf die Spinfunktionen wirkt,

$$\begin{aligned} \langle f | V | i \rangle &= \frac{1}{2} \langle 1_D 0_A | V | 0_D 1_A \rangle \cdot \langle \chi_D^1 \chi_A^0 | \chi_D^0 \chi_A^1 \rangle - \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle 1_D 0_A | V | 1_A 0_D \rangle \cdot \langle \chi_D^1 \chi_A^0 | \chi_A^1 \chi_D^0 \rangle \end{aligned} \quad (1.8)$$

Der erste Term, das COULOMB-Integral, trägt nur bei für $X_D^1 = X_D^0$ und $X_A^1 = X_A^0$. Der zweite Term, das Austausch-Integral, trägt nur bei für $X_D^1 = X_A^1$ und $X_D^0 = X_A^0$. Wir betrachten getrennt zum einen multipolare Übertragungsmechanismen und andererseits Übertragungsmechanismen durch Austausch.

Uns interessiert insbesondere die Abstands- und Richtungsabhängigkeit von $w_{if} = w(\vec{R})$ (\vec{R} = Vektor vom Donor zum Akzeptor). Die allgemeine Theorie ist dargestellt in Ref. 21; hier seien nur die Resultate erläutert:

1.4.1. Multipolare Wechselwirkungen

Wir betrachten zunächst als Beispiel Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In diesem Fall ist [vgl. Gl. (1.5) und Gl. (1.8)]:

$$w(\vec{R}) = w_{if} = \text{const} \cdot |\langle 1_D 0_A | V | 0_D 1_A \rangle|^2 \quad (1.9)$$

In Formel (1.9) wird das Potential V klassisch behandelt. Das elektrostatische Potential für Punktdipole hat die Form

$$V = \frac{e^2}{\epsilon R^3} \{ \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3(\vec{r}_1 \cdot \vec{R})(\vec{r}_2 \cdot \vec{R})/R^2 \} \quad (R = |\vec{R}|) \quad (1.10)$$

wobei mit ϵ die Dielektrizitätskonstante des Mediums bezeichnet ist.

Eingesetzt in Gl. (1.9) ergibt sich für das Ratengesetz w

$$w(\vec{R}) = \text{const} \cdot |\langle 1_D | e\vec{r}_1 | 0_D \rangle \frac{1 - 3\vec{e}_R \cdot \vec{e}_R}{\epsilon R^3} \langle 0_A | e\vec{r}_2 | 1_A \rangle|^2 \quad (1.11)$$

Setzt man hier die Übergangsdipolmomente

$$\vec{\mu}_D := \mu_D \vec{e}_D := \langle 1_D | e\vec{r}_1 | 0_D \rangle \quad (1.12)$$

$$\vec{\mu}_A := \mu_A \vec{e}_A := \langle 0_A | e\vec{r}_2 | 1_A \rangle$$

mit Einheitsvektoren \vec{e}_D und \vec{e}_A , so ergibt sich

$$w(R) = \text{const} \cdot \frac{|\vec{\mu}_D \cdot \frac{1 - 3\vec{e}_R \cdot \vec{e}_R}{2R^3} \vec{\mu}_A|^2}{R^{-6}} \quad (1.13)$$

mit der Abkürzung

$$\kappa := \vec{e}_D \cdot \vec{e}_A - 3(\vec{e}_R \cdot \vec{e}_D)(\vec{e}_R \cdot \vec{e}_A) \quad (1.14)$$

In dieser Arbeit betrachten wir in Spezialfällen nur isotrope, d. h. winkelnunabhängige Wechselwirkungen; speziell mitteln wir $w(\vec{R})$ über alle Winkelanteile:

$$w(R) := \langle w(\vec{R}) \rangle_{\text{Winkel}} = A \cdot \langle \kappa^2 \rangle \cdot R^{-6} \quad (1.15)$$

Die Konstante $A \cdot \langle \kappa^2 \rangle$ bezeichnen wir mit α . Somit erhalten wir für isotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkungen das Raten-gesetz

$$w(R) = \alpha R^{-6} \quad (1.16)$$

Allgemein gilt für multipolare Wechselwirkungen das Raten-gesetz

$$w(R) = \alpha R^{-s}, \quad (1.17)$$

wobei $s = 6$ für Dipol-Dipol-Wechselwirkung
 $s = 8$ für Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung
 $s = 10$ für Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung.

Für kürzerreichweitige Wechselwirkungen ist der Parameter s größer. Da $w(R)$ die Dimension 1/Zeit hat, hat α die Dimension Länge^s / Zeit. Bezeichnet d den Abstand zum nächsten Nachbarn und τ die mittlere Übertragungszeit zum nächsten Nachbarn, dann ist

$$\alpha = d^s / \tau \quad (1.18)$$

Die Konstante α gibt die Stärke der Energieübertragungsrate wieder.

1.4.2. Austauschwechselwirkungen

Im Fall von Austauschwechselwirkungen ist

$$w(\vec{R}) = w_{if} = \text{const} \cdot |\langle 1_{D_A}^0 | V | 1_{A_D}^0 \rangle|^2 \quad (1.19)$$

Setzt man für V das COULOMB-Potential ein und berechnet das Überlappungsintegral in (1.17) unter der Annahme, daß die auftretenden Wellenfunktionen exponentielle Form haben, dann ergibt sich für w folgende angenäherte R -Abhängigkeit [Ref. 21]:

$$w(R) = \alpha e^{-\gamma R} \quad (1.20)$$

Für kürzerreichweitige Wechselwirkungen ist der Parameter γ größer. Die Konstante α gibt wiederum die Stärke der Energieübertragungsrate wieder. Mit dem Abstand d zweier nächst benachbarter Moleküle und der mittleren Übertragungszeit τ zum nächsten Nachbarn ist

$$\alpha = e^{\gamma d / \tau} \quad (1.21)$$

Charakteristische Werte von γd liegen im Bereich von 3 bis 10.

2. Form der Energieabfallfunktion im allgemeinen Fall

2.1. Abseparation intramolekularer Zerfallsprozesse

2.1.1.

Man betrachte ein Donormolekül (im Koordinatensprung) und N weitere Moleküle, die sich auf gewissen Pfaden $\vec{R}_i : \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}^d (i = 1, \dots, N)$ bewegen.

$w(\vec{R})$ bezeichne wie in 1.4. die (abstands- und orientierungsabhängige) Energieübertragungsrate vom Donor zu einem Akzeptor; \vec{R} ist dabei der Vektor vom Donor zum Akzeptor.

τ_0^{-1} sei die Desaktivierungsrate des Donors infolge intramolekularer Zerfallsprozesse. Die intramolekularen strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsprozesse des Donors sind in guter Näherung unabhängig vom Energieübertragungsprozess. Daher wird das zeitliche Abfallen der Anregungswahrscheinlichkeit $\tilde{F}_{\mathbf{K}}(t)$ des Donors unter dem Einfluß der inkohärenten Energieübertragung auf Akzeptoren in der Konfiguration \mathbf{K} einerseits und infolge von intramolekularem Zerfall andererseits gegeben durch die Gleichung

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \tilde{F}_{\mathbf{K}}(t) = - \sum_{i \in \mathbf{K}} w(\vec{R}_i(t)) \tilde{F}_{\mathbf{K}}(t) - \tau_0^{-1} \tilde{F}_{\mathbf{K}}(t) \\ \tilde{F}_{\mathbf{K}}(0) = 1 \end{cases} \quad (2.1)$$

Wir vernachlässigen dabei die Rückübertragung auf den Donor.

Das Zerfallsgesetz $\tilde{F}_{\mathbf{K}}(t)$ beschreibt eine Situation, die nicht ohne weiteres im Experiment realisiert werden kann: Es wird vorausgesetzt, daß sowohl die Konfiguration \mathbf{K} fest ist, als auch die Pfade $\vec{R}_i(t)$ vollständig bekannt sind. Im allgemeinen erlaubt die Materialbeschreibung jedoch nur Aussagen darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{K})$ eine Konfiguration \mathbf{K} auftritt und mit welcher Wahrscheinlichkeit $P(\vec{R} \in \Omega)$ sich ein Molekül in einem Volumen $\Omega \subseteq \mathbb{R}^d$ befindet.

Wir nehmen noch an, daß sich Akzeptoren und inerte Moleküle in der Bewegung nicht wesentlich unterscheiden, so daß

$$P(\mathbf{K}, \vec{R} \in \Omega) = p(\mathbf{K}) \cdot P(\vec{R} \in \Omega) \quad (2.2)$$

Jetzt können wir die zeitliche Entwicklung der Donoranregung - die Zerfallsfunktion $\tilde{\Phi}$ - definieren: um eine meßbare Zerfallsfunktion $\tilde{\Phi}$ zu erhalten, muß man $\tilde{F}_{\mathbf{K}}$ über die Konfigurationen \mathbf{K} und Bewegungen M mitteln:

$$\tilde{\Phi}(t) = \langle \tilde{F}_{\mathbf{K}}(t) \rangle_{\mathbf{K}, M} = \langle \langle \tilde{F}_{\mathbf{K}}(t) \rangle_{\mathbf{K}} \rangle_M \quad (2.3)$$

2.1.2.

Durch die Transformation

$$\tilde{F}_{\mathbf{K}}(t) = e^{-t/\tau_0} F_{\mathbf{K}}(t) \quad (2.4)$$

lassen sich die intramolekularen Zerfallsprozesse sofort abseparieren:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} F_{\mathbf{K}}(t) = - \sum_{i \in \mathbf{K}} w(\vec{R}_i(t)) F_{\mathbf{K}}(t) \\ F_{\mathbf{K}}(0) = 1 \end{array} \right. \quad (2.5)$$

Gleichung (2.5) beschreibt das zeitliche Abfallen der Anregungswahrscheinlichkeit $F_{\mathbf{K}}(t)$ des Donors allein unter dem Einfluß der inkohärenten Energieübertragung auf Akzeptoren in der Konfiguration \mathbf{K} .

Mit der Bezeichnung

$$\tilde{\Phi}(t) = e^{-t/\tau_0} \Phi(t) \quad (2.6)$$

überträgt sich diese Separation unmittelbar auf $\tilde{\Phi}$:

$$\tilde{\Phi}(t) = \langle F_{\mathbf{K}}(t) \rangle_{\mathbf{K}, M} \quad (2.7)$$

Es genügt daher, im folgenden nur das Zerfallsgesetz $\Phi(t)$ für die Anregungsübertragung zu betrachten; die Effekte der intramolekularen Zerfallsprozesse lassen sich im Endresultat durch Hinzufügen eines Faktors e^{-t/τ_0} leicht berücksichtigen.

2.1.3.

Die Ratengleichung (2.5) für $F_{\mathbf{K}}$ hat die Lösung

$$F_{\mathbf{K}}(t) = \prod_{i \in \mathbf{K}} \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{R}_i(t')) dt' \right\} = \prod_{i \in \mathbf{K}} E_i(t) \quad (2.8)$$

mit der Abkürzung

$$E_i(t) = \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{R}_i(t')) dt' \right\} \quad (2.9)$$

$E_i(t)$ ist die Zerfallsfunktion für einen festen Pfad für ein Donor-Akzeptor- P a a r .

Das Zerfallsgesetz $F_{\mathbf{K}}$ für eine feste Konfiguration \mathbf{K} ist das Produkt der Zerfallsfunktionen E_i aller Donor-Akzeptor-Paare. Diese Produktschreibweise erlaubt eine direkte Mittelung über alle möglichen Konfigurationen:

2.2. Allgemeine Konfigurationsmittelung

Nimmt man an, daß sich die Bewegung eines Akzeptors nicht wesentlich von der eines inerten Moleküls unterscheidet, dann kann man zunächst über die Verteilung der Akzeptoren auf die Pfade mitteln.

Man betrachte wieder N Moleküle, die den Donor umgeben. Ein Molekül sei mit Wahrscheinlichkeit p ein Akzeptor. Die Besetzung eines Pfades mit einem Donor oder einem inerten Molekül erfolgt rein zufällig. Dann ist die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{K})$, daß eine spezielle Konfiguration \mathbf{K} auftritt, bei der gewisse n Moleküle Akzeptoren sind ($\text{Card } \mathbf{K} = n$), gegeben durch

$$p(\mathbf{K}) = p^n (1-p)^{N-n} \quad (2.10)$$

Daher ist die Zerfallsfunktion für feste Pfade gemittelt über alle Konfigurationen:

$$\begin{aligned}
 F(t) &:= \langle F_{\mathbf{K}}(t) \rangle_{\mathbf{K}} \\
 &= \sum_{\mathbf{K}} p(\mathbf{K}) F_{\mathbf{K}}(t) \\
 &= \sum_{\mathbf{K}} p^n (1-p)^{N-n} \prod_{i \in \mathbf{K}} E_i(t) \\
 &= \sum_{\mathbf{K}} \left[\prod_{i \notin \mathbf{K}} (1-p) \right] \left[\prod_{i \in \mathbf{K}} p E_i(t) \right] \\
 &= \prod_{i=1}^N [1-p + p E_i(t)] \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

und man erhält

$$\Phi(t) = \langle F(p) \rangle_{\mathbf{M}} = \langle \prod_i [1-p + p E_i(t)] \rangle_{\mathbf{M}} \quad (2.12)$$

wobei sich das Produkt über alle molekularen Pfade zu erstrecken hat.

Wir diskutieren kurz die Zerfallsfunktion $F(t)$ für feste Pfade. $F(t)$ hängt nur von der Besetzungswahrscheinlichkeit p ab, nicht mehr von einer speziellen Konfiguration \mathbf{K} .

Für Ratengesetze $w(\vec{R})$, die mit zunehmenden Donor-Akzeptor-Abstand sehr schnell abfallen (vgl. Abschnitt 1.4.), kann man für sehr große N das endliche Produkt durch ein unendliches ersetzen. Das unendliche Produkt ist absolut konvergent, so daß die Anordnung keine Rolle spielt:

$$F(t) = \prod_i [1-p + p E_i(t)] \quad (2.13)$$

Diese (exakte) Formel führt die Bestimmung der Zerfallsfunktion F für feste Pfade zurück auf die Berechnung der Paar-Zerfallsfunktion Z_i .

Für räumlich feste Moleküle, d. h. in Festkörpern, ergibt sich (durch Einfrieren der Bewegung)

$$\Phi_{\text{solid}}(t) = F_{\text{solid}}(t) = \prod_i [1 - p + p \cdot \exp(-t w(\bar{R}_i))] \quad (2.14)$$

Diese Beziehung wurde abgeleitet von GOLUBOV und KONOBEV, SAKUN und mit einer analogen Rechnung wie oben von BLUMEN und MANZ.

2.3. Zur Bewegungsmittelung

Um ein meßbares Zerfallsgesetz $\tilde{\Phi}(t)$ zu erhalten, ist noch die Mittelung von $F(t)$ über alle möglichen Bewegungen der Moleküle durchzuführen:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(t) &= e^{-t/\tau_0} \Phi(t) \\ &= e^{-t/\tau_0} \langle F(t) \rangle_M \\ &= e^{-t/\tau_0} \langle \prod_{i=1}^N [1 - p + p E_i(t)] \rangle_M \quad (2.15) \\ E_i(t) &\equiv \exp\left\{-\int_0^t w(\bar{R}_i(t')) dt'\right\} \end{aligned}$$

Bewegungsmittelung heißt, daß über die Menge aller Pfade zu mitteln ist, welche mit den makroskopischen Eigenschaften der Substanz und den äußeren Bedingungen vereinbar sind. In einer Flüssigkeit ist die molekulare Bewegung außerordentlich verwickelt und hängt von Besonderheiten des intermolekularen Potentials wesentlich ab; es ist daher nicht möglich, die Mittelung in voller Allgemeinheit explizit durchzuführen. Geeignete Annahmen zur Vereinfachung erlauben jedoch eine vollständige Mittelung. Es ist das Ziel der Arbeit, mit Hilfe solcher Annahmen aus obigen allgemeinen Resultat bekannte Spezialfälle zu reproduzieren und zu verstehen und auch neue Resultate abzuleiten. Dabei werden insbesondere einmal der (ergodische) Grenzfall sehr schneller Bewegung (d. h. Diffusionskonstante D

groß bezüglich der charakteristischen Energieübertragungszeit τ) und zum anderen der Fall langsamer Bewegung betrachtet werden, und zwar jeweils zunächst für allgemeine mikroskopische Wechselwirkungen und dann für isotrope Multipol- und Austauschwechselwirkungen.

3. Moleküle in schneller Bewegung

3.1. Allgemeines Modell, Ergodenannahme

In diesem Abschnitt soll die molekulare Bewegung s c h n e l l erfolgen auf der Zeitskala der Energieübertragung.

Wir gehen aus von einer festen Anzahl N von Molekülen, welche in ein gegebenes Volumen Ω eingeschlossen sind. $w(\vec{R})$ sei wieder eine Energieübertragungsrate vom Donor zu einem Akzeptor, in allgemeiner Form. Wenn die Energieübertragung sehr langsam erfolgt, d. h. wenn der Akzeptor entlang seinem Pfad bis zur Übertragungszeit τ zum nächsten Nachbarn das Gesetz $w(\vec{R})$ im Volumen Ω gut genug austestet, dann kann man für Zeiten t größer als τ den Zeitmittelwert über w durch den Raummittelwert ersetzen:

$$\begin{aligned} E_i(t) &= \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{R}_i(t')) dt' \right\} \\ &= \exp \left\{ -t \frac{1}{t} \int_0^t w(\vec{R}_i(t')) dt' \right\} \\ &= \exp \left\{ -t \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} \right\} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von den Details der Molekülbewegung. Daher ist die Bewegungsmittelung bei der Bestimmung der Zerfallsfunktion Φ bereits erfolgt:

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \left\langle \prod_{i=1}^N [1 - p(1 - E_i(t))] \right\rangle_M \\ &= \# \left[1 - p \left(1 - \exp \left\{ -t \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} \right\} \right) \right]^N \# \end{aligned} \quad (3.2)$$

Beachtet man, daß $\frac{N}{\Omega} = \rho$ die Teilchendichte ist, so erhält man schließlich

$$\Phi(t) = \left[1 - p \left(1 - \exp \left\{ -t \frac{1}{N} \rho \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} \right\} \right) \right]^N \quad (3.3)$$

Diese Formel ist diffusionsunabhängig; sie entspricht dem Grenzfall unendlich großer Diffusionskonstante $D : D \rightarrow \infty$.

Entwickelt man für kurze und mittlere Zeiten, d. h. für Zeiten t mit

$$1/t > \frac{1}{N} \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} \quad (= \text{mittlere Zerfallswahrscheinlichkeit}) \quad (3.4)$$

die Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Phi(t) &\approx \left[1 - pt \frac{1}{N} \rho \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} \right]^N \\ &\approx \exp \left\{ -tp \rho \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} \right\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$-\ln \Phi$ hängt somit linear von t und p ab.

Dieses Zerfallsgesetz ist identisch mit dem Zerfallsgesetz in Festkörpern für kurze Zeiten. Das liegt daran, daß sowohl Festkörper als auch Flüssigkeiten mit schneller Diffusion ein bzgl. der Akzeptorkonfigurationen quasihomogenes Medium simulieren; für homogene Medien sind die Zerfallsfunktionen Φ freilich rein exponentiell.

Wir wenden uns nun speziell dem Multipol- und Austauschfall zu. Da diese Funktionen $w(R)$ mit R sehr schnell abfallen, ist die Ergodenannahme bereits nach kurzer Zeit erfüllt. Der Einfachheit halber wählen wir das Volumen Ω als Kugel. Es sei d der Abstand des Donors zum nächsten Nachbarmolekül und P der Radius der Kugel.

3.2. Multipolwechselwirkung

Für Multipolwechselwirkungen $w(R) = \alpha R^{-s}$ ist

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} &= \Delta V_{\Delta} \alpha \int_d^P R^{-s} R^{\Delta-1} dR \\ &\approx \Delta V_{\Delta} \alpha \int_d^{\infty} R^{\Delta-s-1} dR \\ &= \frac{1}{\epsilon} \Delta V_{\Delta} d^{\Delta} \frac{1}{s-\Delta} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Hier haben wir die obere Grenze P gleich ∞ gesetzt, was für makroskopische Systeme sicher gerechtfertigt ist.

Für die Zerfallsfunktion Φ erhält man dann

$$\Phi(t) \approx \exp \left[-\frac{1}{\epsilon} \Delta V_{\Delta} \rho g d^{\Delta} \frac{1}{s-\Delta} t \right] \quad (3.7)$$

Φ hängt stark von d ab. Es sei darauf hingewiesen, daß der Multipolfall keinen Sinn hat für $d \rightarrow 0$, d. h. wenn sich die Moleküle beliebig nahe kommen: $\lim_{d \rightarrow 0} \Phi(t) = 0$ für $t \neq 0$; dies

liegt daran, daß αR^{-s} im Nullpunkt eine Singularität hat. Besser verhält sich in dieser Hinsicht der Austauschfall (siehe 3.3.).

3.3. Austauschwechselwirkung

Für Austauschwechselwirkungen $w(R) = \alpha e^{-\gamma R}$ ist

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} w(\vec{R}) d\vec{R} &= \Delta V_{\Delta} \alpha \int_d^P e^{-\gamma R} R^{\Delta-1} dR \\ &\approx \Delta V_{\Delta} \alpha \int_d^{\infty} e^{-\gamma R} R^{\Delta-1} dR \\ &= \Delta V_{\Delta} \alpha \gamma^{-\Delta} \Gamma(\Delta, \gamma d) \\ &= \frac{1}{\epsilon} \Delta V_{\Delta} d^{\Delta} \sum_{i=1}^{\Delta} \frac{(\Delta-1)!}{(\Delta-i)!} \frac{1}{(\gamma d)^i} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$\Gamma(\Delta, yd)$ bezeichnet dabei die unvollständige Gammafunktion [Ref. 1, Gl. (6.5.3)]:

$$\Gamma(a, x) = \Gamma(a) - \gamma(a, x) = \int_x^{\infty} e^{-t} t^{a-1} dt \quad (3.9)$$

Damit ist das Zerfallsgesetz für Austauschwechselwirkungen im Fall schnell bewegter Moleküle gegeben durch

$$\Phi(t) \approx \exp \left[-\frac{1}{\epsilon} \Delta V_{\Delta} \rho g d^{\Delta} \sum_{i=1}^{\Delta} \frac{(\Delta-1)!}{(\Delta-i)!} \frac{1}{(yd)^i} t \right] \quad (3.10)$$

Auch hier hängt Φ stark vom nächsten Nachbarnabstand d ab; aber im Gegensatz zum Multipolfall ist der Grenzwert für $d \rightarrow 0$ sinnvoll:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \Phi(t) = \exp \left[-\frac{1}{\epsilon} \Delta! V_{\Delta} \rho g y^{-\Delta} t \right] \quad (3.11)$$

Die Austauschwechselwirkung zeigt eben vernünftiges physikalisches Verhalten auch für sehr kleine Abstände.

4. Moleküle bei langsamer Bewegung

Im weiteren betrachten wir nur noch Akzeptoren in einer Flüssigkeit. Speziell in diesem Abschnitt soll die molekulare Bewegung langsam erfolgen auf der Zeitskala der Energieübertragung.

4.1

Die Pfade $\vec{R}_i(t)$ der Moleküle sind gegeben durch

$$\vec{R}_i(t) = \vec{R}_i(0) + [\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0)] = \vec{R}_i(0) + \int_0^t \vec{v}(t') dt' \quad (4.1)$$

Insbesondere bedeutet Mittelung über Pfade gerade Mittelung über Anfangsorte und über Geschwindigkeiten. In sehr viskosen Flüssigkeiten, d. h. wenn die molekulare Bewegung "langsam" ist, gilt nun:

- (a) Verschiedene Geschwindigkeiten $\vec{v}_i(t)$ sind unkorreliert und hängen nicht ab von den Anfangspunkten $\vec{R}_i(0)$.
- (b) Die Anfangsorte $\vec{R}_i(0)$ sind stark korreliert (insbesondere ist dafür die Kontinuumsapproximation erlaubt).

Wegen (a) erhält man hier für die Zerfallsfunktion Φ gemäß Gl. (2.12)

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \left\langle \prod_{i=1}^N [1 - p(1 - E_i(t))] \right\rangle_M \\ &= \left\langle \left\langle \prod_{i=1}^N [1 - p(1 - E_i(t))] \right\rangle_{\{\vec{v}_i\}} \right\rangle_{\{\vec{R}_i(0)\}} \\ &= \left\langle \prod_{i=1}^N [1 - p(1 - \bar{E}(t, \vec{R}_i(0)))] \right\rangle_{\{\vec{R}_i(0)\}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

mit der Bezeichnung

$$\bar{E}(t, \bar{R}_i(0)) = \langle E_i(t) \rangle_{v_i} \quad (4.3)$$

Schreibt man $\prod_{i=1}^N$ in der Form $\exp \sum_{i=1}^N \ln$, so erhält Φ durch

Entwickeln von \ln die Gestalt

$$\Phi(t) = \langle \exp \left\{ - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{P_k}{k} S_k(t) \right\} \rangle_{\{\bar{R}_i(0)\}} \quad (4.4)$$

mit der Abkürzung

$$S_k(t) := \sum_{i=1}^N (1 - \bar{E}(t, \bar{R}_i(0)))^k \quad (4.5)$$

Weil die Teilchen einer Flüssigkeit dicht gepackt sind (Annahme (b)), können wir die Kontinuumsnäherung machen, d. h. wir ersetzen

$$\sum_{i=1}^N \text{ durch } \varrho \int_{R(0) \geq b} d\bar{R}(0) \quad (\varrho = \text{Teilchendichte}),$$

und erhalten

$$S_k(t) \approx \varrho \int_{R(0) \geq b} (1 - \bar{E}(t, \bar{R}(0)))^k d\bar{R}(0) \quad (4.6)$$

b ist dabei ein Abschneideparameter in der Größenordnung d des Nächsten-Nachbarn-Abstandes; wir werden in 4.8 noch eine Diskussion dazu anschließen. Man bemerkt, daß dieser Ausdruck für $S_k(t)$ nicht mehr von der Menge $\{\bar{R}_i(0)\}$ der Anfangsbedingungen abhängt. Insbesondere macht die Kontinuumsnäherung die Mittelung über die Anfangsbedingungen in (4.4) überflüssig:

$$\Phi(t) = \exp \left\{ - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^k}{k} \int (1 - \bar{E}(t, \vec{R}(0)))^k d\vec{R}(0) \right\} \quad (4.7)$$

Schließlich erhalten wir für kleine Akzeptorkonzentrationen p (also $p \ll 1$):

$$\Phi(t) = \exp \left\{ -p \int (1 - \bar{E}(t, \vec{R}(0))) d\vec{R}(0) \right\} \quad (4.8)$$

Damit haben wir die Bestimmung der Zerfallsfunktion Φ zurückgeführt auf die Zerfallsfunktion \bar{E} für ein Donor-Akzeptor-Paar. Es ist also die Geschwindigkeitsmittelung in \bar{E} durchzuführen:

$$\bar{E} = \left\langle \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{R}(t')) dt' \right\} \right\rangle \quad (4.9)$$

Zu diesem Zweck werden im folgenden zunächst zwei stochastische Prozesse vorgestellt.

Anmerkung:

Allgemein sind die Wechselwirkungen w anisotrop, d. h. orientierungsabhängig. Wir haben eben die Bestimmung der Zerfallsfunktion Φ zurückgeführt auf die Zerfallsfunktion für ein Donor-Akzeptor-Paar. Das hat folgende Konsequenz: Wechselwirken der Donor und die Akzeptoren im wesentlichen nur in einer Ebene oder entlang einer Linie miteinander (d. h. ist $w(\vec{R}) \approx 0$ für Akzeptoren außerhalb einer bestimmten Ebene oder Linie), dann muß man nur die Moleküle in der Ebene oder auf der Linie betrachten. Daher kann man einige stark orientierungsabhängige Wechselwirkungen simulieren durch isotrope Wechselwirkungen in einem Raum kleinerer Dimension.

4.2. Der ORNSTEIN-UHLENBECK-Geschwindigkeitsprozess

4.2.1.

Definition:

Der "ORNSTEIN-UHLENBECK-Geschwindigkeitsprozess" ist

eine Familie $(v(t))_{t \geq 0}$ zentrierter GAUSScher Zufallsvariabler
 mit Kovarianz $\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \lambda D \exp(-\lambda|t_1 - t_2|)$ (4.10)
 $(\lambda, D > 0)$

Bemerkungen:

1) Die Abbildung $\mathbb{R}_0^+ \ni t \mapsto \lambda D \exp(-\lambda|t|) \in \mathbb{C}$ ist positiv semidefinit. Insbesondere existiert genau eine Wahrscheinlichkeit auf $\mathbb{R}^{\mathbb{R}_0^+}$ so, daß die auf $(v(t_1), \dots, v(t_n))$ induzierte Verteilung eine zentrierte GAUSSverteilung ist mit der Kovarianzmatrix $(\langle v(t_i)v(t_j) \rangle)_{1 \leq i, j \leq n}$
 [vgl. Ref. 59 S. 35 Lemma 4.4]

2) Die höheren Momente von v ergeben sich durch Paarzerlegung:

$$\langle \prod_{i=0}^n v(t_i) \rangle = \sum_{i=1}^n \langle v(t_0)v(t_i) \rangle \langle \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n v(t_j) \rangle \quad (4.11)$$

3) Der ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozess ist der einzige zeitinvariante GAUSSsche MARKOV-Prozess [vgl. Ref. 59]

4.2.2.

Definition:

Der " Δ -dimensionale ORNSTEIN-UHLENBECK-Geschwindigkeitsprozess" ist eine Familie $(\vec{v}(t))_{t \geq 0}$ \mathbb{R}^Δ -wertiger Zufallsvariabler, deren Δ Komponenten gerade Δ unabhängige ORNSTEIN-UHLENBECK-Geschwindigkeitsprozesse sind, d. h.

$(v_i(t))_{t \geq 0, 1 \leq i \leq \Delta}$ sind GAUSSsche Zufallsvariablen mit

Kovarianz

$$\langle v_i(t_1)v_j(t_2) \rangle = \lambda D \delta_{ij} \exp(-\lambda|t_1 - t_2|) \quad (4.12)$$

4.2.3. Physikalische Interpretation

Es bewegen sich Teilchen einer Flüssigkeit.

- (i) Die Geschwindigkeiten \vec{v} der Teilchen sollen im festen Laborkoordinatensystem den LANGEVIN-Gleichungen der Bewegung gehorchen:

$$\frac{d}{dt} \vec{v}(t) + \lambda \vec{v}(t) = \vec{A}(t) \quad (4.13)$$

Dabei ist λ proportional zur Viskosität der Flüssigkeit und

$$D = \frac{k_B T}{\lambda m} \quad \text{die Diffusionskonstante (} k_B = \text{BOLTZMANNkonstante,}$$

$T = \text{absolute Temperatur, } m = \text{Teilchenmasse).}$

$\vec{A}(t)$ ist eine Δ -dimensionale fluktuierende Kraft, eine Zufallsvariable.

Die Lösung der LANGEVIN-Gleichung ist gegeben durch

$$\vec{v}(t) = \exp(-\lambda|t-t_0|) \vec{v}(t_0) + \exp(-\lambda t) \int_{t_0}^t \exp(\lambda t') \vec{A}(t') dt' \quad (4.14)$$

Nimmt man an, daß das Teilchen im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit ist, d. h. $t_0 \rightarrow -\infty$, so erhält man

$$\vec{v}(t) = \exp(-\lambda t) \int_{-\infty}^t \exp(\lambda t') \vec{A}(t') dt' \quad (4.15)$$

- (ii) Die "fluktuierenden Kräfte" $\vec{A}(t)$ seien unabhängig voneinander GAUßverteilt mit

$$\langle \vec{A}(t) \rangle = 0 \quad (4.16a)$$

$$\langle A_\mu(t_1) A_\nu(t_2) \rangle = 2 \frac{k_B T}{m} \lambda \delta_{\mu\nu} \delta(t_1 - t_2) \quad (\text{"}\delta\text{-Korrelation"}) \quad (4.16b)$$

- (iii) Dann ist

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = -e^{-\lambda t} \int_{-\infty}^t e^{\lambda t'} \langle \vec{A}(t') \rangle dt' = 0 \quad (4.17a)$$

$$\begin{aligned} \langle v_1(t_1) v_1(t_2) \rangle &= e^{-\lambda(t_1+t_2)} \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int_{-\infty}^{t_2} dt'' e^{\lambda(t'+t'')} \langle A_1(t') A_1(t'') \rangle \\ &= \lambda D e^{-\lambda|t_1-t_2|} \end{aligned} \quad (4.17b)$$

Die höheren Momente von \vec{v} lassen sich genauso paarweise zerlegen wie die höheren Momente von \vec{A} ; insbesondere ist \vec{v} mit \vec{A} normalverteilt.

Man erkennt also, daß durch (i) und (ii) ein ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozess beschrieben wird.

4.2.4. Integrierte Geschwindigkeitskorrelation

Wir benötigen später die Geschwindigkeitskorrelation in einer integrierten Form und berechnen daher

$$\begin{aligned} \langle v_x(t_0) \int_0^{t_1} v_x(t') dt' \rangle &= \int_0^{t_1} \lambda D e^{-\lambda(t_0-t')} dt' \\ &= \begin{cases} D e^{-\lambda(t_0-t_1)} - D e^{-\lambda t_0} & \text{für } t_1 \leq t_0 \\ 2D - D e^{-\lambda(t_0-t_1)} - D e^{-\lambda t_0} & \text{für } t_1 \geq t_0 \end{cases} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Daraus ergeben sich die wesentlichen Beziehungen:

$$\langle v_x(t_0) \int_0^{t_0} v_x(t') dt' \rangle = D - D e^{-\lambda t_0} \quad (4.19a)$$

$$\langle v_x(t_0) \int_0^{t_1} v_x(t') dt' \rangle + \langle v_x(t_1) \int_0^{t_0} v_x(t') dt' \rangle = 2D - D(e^{-\lambda t_0} + e^{-\lambda t_1}) \quad (4.19b)$$

Für sehr viskose Flüssigkeiten, d. h. für große λ , erhält man

$$\langle v_x(t_0) \int_0^{t_0} v_x(t') dt' \rangle = D \quad (4.20a)$$

$$\langle v_x(t_0) \int_0^{t_1} v_x(t') dt' \rangle + \langle v_x(t_1) \int_0^{t_0} v_x(t') dt' \rangle = 2D \quad (4.20b)$$

In Gleichung (4.20) wurde die Annahme benutzt, daß die Relaxationszeit λ^{-1} viel kleiner ist als die charakteristische Transferzeit τ und daß $t_0, t_1 \geq \tau$ sind. Der Übergang von Gl. (4.19) zu Gl. (4.20) entspricht gerade dem Übergang vom ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozess zum BROWNSchen Prozess; das ist sofort ersichtlich durch Integration von Gl. (4.20):

$$\begin{aligned} & \langle [R_x(t_0) - R_x(0)] \cdot [R_x(t_1) - R_x(0)] \rangle \\ &= \int_0^{t_0} \langle v_x(t') \cdot \int_0^{t_1} v_x(t'') dt'' \rangle dt' \\ &= 2 D t_0 \quad \text{für } t_1 \geq t_0 (\geq t') \end{aligned} \quad (4.21)$$

Für $t_0 \leq t_1$ vertausche man t_0 und t_1 und es ergibt sich daher allgemein

$$\langle [R_x(t_0) - R_x(0)] \cdot [R_x(t_1) - R_x(0)] \rangle = 2 D \min\{t_0, t_1\} \quad (4.22)$$

Diese Formel für die Korrelation der Pfade definiert gerade den Prozess der BROWNSchen Bewegung:

4.3. BROWNSche Bewegung

Definition:

Die (1-dimensionale) "BROWNSche Bewegung" ist eine Familie $(x(t))_{t \geq 0}$ zentrierter GAUßscher Zufallsvariabler

$$\text{mit Kovarianz } \langle x(t_1) x(t_2) \rangle = 2 D \cdot \min\{t_1, t_2\} \quad (4.23)$$

($D > 0$)

Bemerkung:

Die Abbildung $\mathbb{R}_0^+ \times \mathbb{R}_0^+ \ni (t_1, t_2) \mapsto 2 D \cdot \min\{t_1, t_2\} \in \mathbb{R}_0^+$ ist ein symmetrischer, positiv semidefiniter Kern auf $\mathbb{R}_0^+ \times \mathbb{R}_0^+$. Insbesondere ist der Prozess der BROWNSchen Bewegung wohldefiniert.

[vgl. wieder Ref. 59 S. 35 Lemma 4.4]

Physikalische Interpretation

Aus dem letzten Abschnitt wissen wir, daß die Pfade

$$\mathfrak{X}(t) := R_1(t) - R_1(0)$$

für sehr viskose Flüssigkeiten eine BROWNSche Bewegung definieren.

Man beachte, daß durch den ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozess in unserem Modell die G e s c h w i n d i g k e i t e n der Moleküle beschrieben werden, durch die BROWNSche Bewegung jedoch die O r t e der Moleküle.

Anmerkung:

Für die BROWNSche Bewegung ist

$$\frac{\partial}{\partial t_0} \langle \mathfrak{X}(t_0) \mathfrak{X}(t_1) \rangle = \begin{cases} 2D & \text{für } t_0 < t_1 \\ 0 & \text{für } t_0 > t_1 \end{cases}$$

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \langle \mathfrak{X}(t_0) \mathfrak{X}(t_1) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } t_0 < t_1 \\ 2D & \text{für } t_0 > t_1 \end{cases}$$

also

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_0} + \frac{\partial}{\partial t_1} \right) \langle \mathfrak{X}(t_0) \mathfrak{X}(t_1) \rangle = 2D \quad \text{für } t_0 \neq t_1 \quad (4.24a)$$

Für $t_0 = t_1$ gilt

$$\frac{\partial}{\partial t_0} \langle \mathfrak{X}(t_0)^2 \rangle = 2D \quad (4.24b)$$

Man beachte jedoch, daß die Zufallsvariable $\mathfrak{X}(t)$ selbst f a s t n i r g e n d s nach t differenzierbar ist [vgl. Ref. 9]. Mithin werden wir Geschwindigkeiten von Teil-

chen immer mit dem ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozess beschreiben und dann erst zum Grenzfall der BROWNSchen Bewegung übergehen.

4.4. Die Relativbewegung der Akzeptoren um den Donor

Es bezeichne \vec{v}^A und \vec{v}^D die Geschwindigkeiten von Akzeptor bzw. Donor im festen Laborkoordinatensystem.

$(\vec{v}^{A,D}(t))_t \geq 0$ seien ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozesse mit Parametern $D^{A,D}$ und $\lambda^{A,D}$. Betrachtet man die Bewegung der Akzeptoren im Donorkoordinatensystem:

$$\vec{v}(t) := \vec{v}^A(t) - \vec{v}^D(t) \quad , \quad (4.25)$$

dann gilt

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = 0 \quad (4.26a)$$

$$\langle \vec{v}_i(t_1) \vec{v}_j(t_2) \rangle = \langle \vec{v}_i^A(t_1) \vec{v}_j^A(t_2) \rangle + \langle \vec{v}_i^D(t_1) \vec{v}_j^D(t_2) \rangle \quad (4.26b)$$

wenn man bedenkt, daß Donor- und Akzeptorbewegung unkorreliert sind.

Nun lassen sich die Paarzerlegungsformel für die höheren Momente und die integrierte Korrelationsformel leicht auf die Relativbewegung übertragen:

$$\langle \prod_{i=0}^n v_i(t_i) \rangle = \sum_{i=1}^n \langle v_i(t_0) v_i(t_i) \rangle \langle \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n v_j(t_j) \rangle \quad (4.27a)$$

$$\langle v_i(t_0) \int_0^{t_1} v_i(t') dt' \rangle = D := D^A + D^D \quad (4.27b)$$

$$\langle v_2(t_0) \int_0^{t_1} v_2(t') dt' \rangle + \langle v_2(t_1) \int_0^{t_0} v_2(t') dt' \rangle = 2D \quad (4.27c)$$

Somit ist der Übergang vom Laborkoordinatensystem zum Donorkoordinatensystem vollzogen, wenn man nur statt mit Diffu-

sionskonstanten D^A und D^D mit einer neuen Diffusionskonstante

$$D = D^A + D^D$$

arbeitet. Die anderen für uns wesentlichen Formeln bleiben der Struktur nach gleich.

Mit den drei Beziehungen (4.27) wird nun ein formaler Beweis für das FEYNMAN-KAC-Theorem durchgeführt. Die obigen Überlegungen erlauben dann ein mikroskopisches Verständnis für die verallgemeinerte Diffusionsgleichung für das durch \bar{E} beschriebene Donor-Akzeptor-Paar-Problem.

4.5

Behauptung:

Unter den Annahmen der BROWNSchen Bewegung erfüllt

$$\bar{E}(t, \vec{R}(0)) \equiv \left\langle \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{R}(t')) dt' \right\} \right\rangle_{\vec{r}}$$

das FEYNMAN-KAC-Theorem (eine verallgemeinerte FOKKER-PLANCK-Gleichung):

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) = \left\{ D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 - w(\vec{R}(0)) \right\} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \quad (4.28)$$

mit Anfangsbedingung $\bar{E}(0, \vec{R}(0)) = 1$.

Wir werden in 4.5./4.6. einen formalen Beweis dieser Behauptung durchführen unter Verwendung der obigen Beziehungen (4.27). Zunächst nehmen wir eine Normierung auf die Zeit $t = 0$ vor:

$$\begin{aligned} E(t) &= E(0) + [E(t) - E(0)] \\ &= E(0) + \int_0^t \frac{\partial}{\partial t'} E(t') dt' \\ &= 1 - \int_0^t w(\vec{R}(t')) E(t') dt' \end{aligned}$$

$$= 1 - \int_0^t [w(\vec{R}(t')) - w(\vec{R}(0))] E(t') dt' - w(\vec{R}(0)) \int_0^t E(t') dt'$$

Daraus folgt durch Mittelung

$$\begin{aligned} & \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \\ &= 1 - \int_0^t \langle [w(\vec{R}(t')) - w(\vec{R}(0))] E(t') \rangle dt' - w(\vec{R}(0)) \int_0^t \bar{E}(t, \vec{R}(0)) dt' \end{aligned}$$

und somit für die zeitliche Änderung von \bar{E} :

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) = - \langle [w(\vec{R}(t)) - w(\vec{R}(0))] E(t) \rangle - w(\vec{R}(0)) \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \quad (4.29)$$

mit Anfangsbedingung $\bar{E}(0, \vec{R}(0)) = 1$

Nun entwickeln wir E unter der Mittelungsklammer:

$$\begin{aligned} & \langle [w(\vec{R}(t)) - w(\vec{R}(0))] E(t) \rangle \\ &= \langle [w(\vec{R}(t)) - w(\vec{R}(0))] \exp\left\{-\int_0^t w(\vec{R}(t')) dt'\right\} \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \langle [w(\vec{R}(t)) - w(\vec{R}(0))] \cdot \left[\int_0^t w(\vec{R}(t')) dt'\right]^n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n \langle [w(\vec{R}(t)) - w(\vec{R}(0))] \prod_{j=1}^n w(\vec{R}(t_j)) \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n \int_0^t dt_{n+1} \frac{\partial}{\partial t_{n+1}} \langle w(\vec{R}(t_{n+1})) \prod_{j=1}^n w(\vec{R}(t_j)) \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{\partial}{\partial t_i} \langle \prod_{j=1}^{n+1} w(\vec{R}(t_j)) \rangle, \quad (4.30) \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt die (triviale) Summe $\frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1}$ eingefügt wurde, um den Ausdruck symmetrisch zu schreiben.

Wir werden nun in 4.6. unter Verwendung von (4.27) zeigen,

$$\text{da\ss} \quad \sum_{i=1}^{n+1} \frac{\partial}{\partial t_i} \langle \prod_{j=1}^{n+1} w(\vec{R}(t_j)) \rangle = D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 \langle \prod_{i=1}^{n+1} w(\vec{R}(t_i)) \rangle \quad (4.31)$$

für ORNSTEIN-UHLENBECK-Prozesse für k l e i n e Diffusionskonstanten D gilt. Nehmen wir dieses Resultat hier als gegeben an, so erhalten wir oben weiter

$$\begin{aligned} & \langle [v(\vec{R}(t)) - w(\vec{R}(0))] E(t) \rangle \\ &= D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)!} \langle \left[\int_0^t w(\vec{R}(t')) dt' \right]^{n+1} \rangle \\ &= -D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 \langle \exp\left(-\int_0^t w(\vec{R}(t')) dt'\right) \rangle \\ &= -D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Damit bleibt (4.31) zu beweisen:

4.6.

Behauptung:

Für analytische Funktionen w gilt unter den Annahmen der BROWNschen Bewegung

$$\sum_{i=0}^n \frac{\partial}{\partial t_i} \langle \prod_{j=0}^n w(\vec{R}(t_j)) \rangle = D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 \langle \prod_{i=0}^n w(\vec{R}(t_i)) \rangle \quad (4.33)$$

Um das zu zeigen, entwickeln wir w in eine mehrdimensionale TAYLOR-Reihe:

$$\begin{aligned} & w(\vec{R}(t_j)) \\ &= \sum_{M_j=0}^{\infty} \sum_{\substack{M_{j1}, \dots, M_{jd} \\ M_{j1} + \dots + M_{jd} = M_j}} \frac{\Delta}{\prod_{k=1}^d} \frac{[R_{jk}(t_j) - R_{jk}(0)]^{M_{jk}}}{M_{jk}!} \frac{\partial^{M_j} w(\vec{R}(0))}{\partial R_{10}^{M_{j1}} \dots \partial R_{d0}^{M_{jd}}} \end{aligned} \quad (4.34)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 & \langle \prod_{j=0}^n w(\vec{R}(t_j)) \rangle \\
 &= \sum_{\mu_0, \dots, \mu_n} \sum_{\substack{\mu_{0\Delta}, \dots, \mu_{n\Delta} \\ \vdots \\ \mu_{n1}, \dots, \mu_{n\Delta}}} \langle \prod_{j=0}^n \prod_{k=1}^{\Delta} \frac{[R_{\mu}(t_j) - R_{\mu}(0)]^{\mu_{jk}}}{\mu_{jk}!} \rangle \prod_{j=0}^n \frac{\partial^{\mu_j} w(\vec{R}(0))}{\partial R_{10}^{\mu_{j1}} \dots \partial R_{\Delta 0}^{\mu_{j\Delta}}} \\
 & \hspace{20em} (4.35)
 \end{aligned}$$

Man bemerkt, daß t-Differentiation nur auf den ersten, einfach unterstrichenen Teil des Ausdrucks wirkt, während $\vec{R}(0)$ -Differentiation nur auf den zweiten, doppelt unterstrichenen Teil des Ausdrucks wirkt. Somit bedeutet der Beweis der behaupteten Beziehung (4.33) gerade einen Vergleich dieser beiden Teile der Formel; wir führen diesen Vergleich durch:
Die Produktregel der Differentiation liefert

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=0}^n \frac{\partial}{\partial t_i} \langle \prod_{j=0}^n w(\vec{R}(t_j)) \rangle \\
 &= \sum_{\mu} \sum_{\mu_{..}} \langle \sum_{i=0}^n \frac{\partial}{\partial t_i} \prod_{j=0}^n \prod_{k=1}^{\Delta} \left[\int_0^{t_j} v_{\mu}(t') dt' \right]^{\mu_{jk}} \rangle \frac{\prod_{j=0}^n \partial w(\vec{R}(0))}{\prod_{j=0}^n \prod_{k=1}^{\Delta} \mu_{jk}!} \\
 &= \sum_{\mu} \sum_{\mu_{..}} \sum_{l=1}^{\Delta} \sum_{i=0}^n \mu_{i,l} \langle v_{\mu}(t_i) \left[\int_0^{t_i} v_{\mu}(t') dt' \right]^{\mu_{i,l}-1} \prod_{(j,k) \neq (i,l)} [v_{\mu}(t')]^{\mu_{jk}} \rangle \frac{\prod_{j=0}^n \partial w(\vec{R}(0))}{\prod_{j=0}^n \prod_{k=1}^{\Delta} \mu_{jk}!} \quad (4.36)
 \end{aligned}$$

Wir bezeichnen den zu mittelnden Ausdruck mit A.
Die Paarzerlegungsformel (4.27 a) liefert

$$\begin{aligned}
 A &:= \sum_{i=0}^n \mu_{i,l} \langle v_{\mu}(t_i) \left[\int_0^{t_i} v_{\mu}(t') dt' \right]^{\mu_{i,l}-1} \prod_{(j,k) \neq (i,l)} \left[\int_0^{t_j} v_{\mu}(t') dt' \right]^{\mu_{jk}} \rangle \\
 &= \sum_{i=0}^n \mu_{i,l} (\mu_{i,l}-1) \langle v_{\mu}(t_i) \int_0^{t_i} v_{\mu}(t') dt' \rangle \langle \left[\int_0^{t_i} v_{\mu}(t') dt' \right]^{\mu_{i,l}-2} \rangle \times \\
 & \quad \times \prod_{(j,k) \neq (i,l)} \left[\int_0^{t_j} v_{\mu}(t') dt' \right]^{\mu_{jk}} \rangle +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{i=0}^n \mu_{i\ell} \sum_{(j,k) \neq (i,\ell)} \mu_{ik} \langle v_\ell(t_i) \int_0^{t_j} v_k(t') dt' \rangle < \left[\int_0^{t_i} v_\ell(t') dt' \right]^{\mu_{i\ell}-1} \times \\
 & \times \left[\int_0^{t_j} v_k(t') dt' \right]^{\mu_{ik}-1} \prod_{\substack{(p,q) \neq (i,\ell) \\ (i,k)}} \left[\int_0^{t_p} v_q(t') dt' \right]^{\mu_{pq}} >
 \end{aligned}$$

(4.37)

Beachtet man, daß

$$\langle v_\ell(t_i) \int_0^{t_j} v_k(t') dt' \rangle = 0 \quad \ell \neq k$$

und daß (für $k = \ell$)

$$\left\langle \left[\int_0^{t_i} v_\ell(t') dt' \right]^{\mu_{i\ell}-1} \left[\int_0^{t_j} v_\ell(t') dt' \right]^{\mu_{j\ell}-1} \prod_{\substack{(p,q) \neq (i,\ell) \\ (i,\ell)}} \left[\int_0^{t_p} v_q(t') dt' \right]^{\mu_{pq}} \right\rangle$$

symmetrisch ist in i und j ,
so erhält man für den Ausdruck A

$$\begin{aligned}
 A & = \sum_{i=0}^n \mu_{i\ell} (\mu_{i\ell} - 1) \langle v_\ell(t_i) \int_0^{t_i} v_\ell(t') dt' \rangle < \left[\int_0^{t_i} v_\ell(t') dt' \right]^{\mu_{i\ell}-2} \prod_{(i,k) \neq (i,\ell)} \left[\int_0^{t_i} v_k(t') dt' \right]^{\mu_{ik}} > + \\
 & + \sum_{j>i} \mu_{i\ell} \mu_{j\ell} \left(\langle v_\ell(t_i) \int_0^{t_j} v_\ell(t') dt' \rangle + \langle v_\ell(t_j) \int_0^{t_i} v_\ell(t') dt' \rangle \right) \times \\
 & \times < \left[\int_0^{t_i} v_\ell(t') dt' \right]^{\mu_{i\ell}-1} \left[\int_0^{t_j} v_\ell(t') dt' \right]^{\mu_{j\ell}-1} \prod_{\substack{(p,q) \neq (i,\ell) \\ (i,\ell)}} \left[\int_0^{t_p} v_q(t') dt' \right]^{\mu_{pq}} >
 \end{aligned}$$

(4.38)

Hier lassen sich die integrierten Korrelationsformeln (4.27 b/c) unmittelbar anwenden und es folgt für A die Form

$$\begin{aligned}
 A = D \left\{ \sum_{i=0}^n \mu_{i2} (\mu_{i2} - 1) \left\langle \left[\int_0^{t_i} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{i2}-2} \prod_{(i_j, k) \neq (i, l)} \left[\int_0^{t_j} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{jk}} \right\rangle + \right. \\
 \left. + \sum_{j=0}^n \mu_{j2} \mu_{j1} \left\langle \left[\int_0^{t_j} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{j2}-1} \left[\int_0^{t_j} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{j1}-1} \prod_{(p, q) \neq (i, l)} \prod_{(j, k)} \left[\int_0^{t_p} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{pq}} \right\rangle \right\} \quad (4.39)
 \end{aligned}$$

Diese Form für A oben in (4.36) liefert nach einer Indextransformation

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=0}^n \frac{\partial}{\partial t_i} \left\langle \prod_{j=0}^n w(\vec{R}(t_j)) \right\rangle \\
 &= D \left\{ \sum_{\mu..} \sum_{\mu..} \sum_{l=1}^{\Delta} \left\langle \prod_i \prod_k \left[\int_0^{t_i} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{ik}} \frac{1}{\prod \mu_{jk}!} \right\rangle \times \right. \\
 & \quad \times \frac{\partial^{\mu_{i+2}} w(\vec{R}(0))}{\partial R_{j1}(0)^{\mu_{i+2}} \dots} \prod_{j=0}^n \frac{\partial^{\mu_j} w(\vec{R}(0))}{\partial R_{j1}(0)^{\mu_{j1}} \dots \partial R_{j2}(0)^{\mu_{j2}}} \\
 & \quad + \sum_{\mu..} \sum_{\mu..} \sum_{l=1}^{\Delta} \left\langle \prod_i \prod_k \left[\int_0^{t_i} v_x(t') dt' \right]^{\mu_{ik}} \right\rangle \frac{1}{\prod \mu_{jk}!} \times \\
 & \quad \times \sum_{j=0}^n \frac{\partial^{\mu_{j+1}} w(\vec{R}(0))}{\partial R_{j1}(0)^{\mu_{j+1}} \dots} \frac{\partial^{\mu_{j+2}} w(\vec{R}(0))}{\partial R_{j1}(0)^{\mu_{j+2}} \dots} \prod_{p \neq j, l} \frac{\partial^{\mu_p} w(\vec{R}(0))}{\dots} \left. \right\} \quad (4.40)
 \end{aligned}$$

Direkte Anwendung von $\vec{\nabla}_{\vec{R}(0)}^2 = \sum_{l=1}^{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial R_{l1}(0)^2}$ zeigt nun sofort, daß die Behauptung (4.33) richtig ist.

Bevor wir ein Lösungsverfahren für die FEYNMAN-KAC-Differentialgleichung (4.28) diskutieren, gehen wir noch kurz auf die GREENfunktion zu \vec{E} und ihre physikalische Bedeutung ein:

4.7. GREENfunktion zu \vec{E} und intuitives Verständnis für das FEYNMAN-KAC-Theorem

Es sei $\varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R})$ die GREENfunktion zu $\vec{E}(t, \vec{R}(0))$, d.h.

$$\varepsilon(0, \vec{R}(0), \vec{R}) = \delta(\vec{R} - \vec{R}(0)) \quad \text{und} \quad (4.41 \text{ a})$$

$$\bar{\varepsilon}(t, \vec{R}(0)) = \int \varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R}) d\vec{R} \quad (4.41 \text{ b})$$

ε läßt sich physikalisch interpretieren als Dichte der nicht angeregten Akzeptoren, die in der Zeit t von $\vec{R}(0)$ nach \vec{R} gewandert sind, denn für so eine Dichte ε gilt intuitiv

$$\varepsilon(0, \vec{R}(0), \vec{R}) = \delta(\vec{R} - \vec{R}(0)) \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R}) = D \nabla_{\vec{R}}^2 \varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R}) - w(\vec{R}) \cdot \varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R}) \quad (4.42)$$

(verallgemeinerte FOKKER-PLANK-Gleichung)

und

$$\bar{\varepsilon} := \int \varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R}) d\vec{R} \quad \text{erfüllt die "richtige" Differentialgleichung:}$$

Mit dem Zeitverschiebungsoperator $U(t) := \exp\{t[D\nabla_{\vec{R}}^2 - w(\vec{R})]\}$ ist

$$\varepsilon(t, \vec{R}(0), \vec{R}) = U(t) \varepsilon(0, \vec{R}(0), \vec{R}) \quad (4.43)$$

und somit (formal), da $U(t)$ symmetrisch ist:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}(t, \vec{R}(0)) &= \int d\vec{R} \exp\{t[D\nabla_{\vec{R}}^2 - w(\vec{R})]\} \varepsilon(0, \vec{R}(0), \vec{R}) \\ &= \langle 1 | U(t) | \varepsilon(0, \vec{R}(0), \vec{R}) \rangle \\ &= \langle \varepsilon(0, \vec{R}(0), \vec{R}) | U(t) | 1 \rangle \\ &= \int d\vec{R} \delta(\vec{R} - \vec{R}(0)) U(t) 1 \\ &= \exp\{t[D\nabla_{\vec{R}(0)}^2 - w(\vec{R}(0))]\} 1 \end{aligned} \quad (4.44)$$

Für eine Ausführung dieser Idee vgl. Ref. 59.

4.3. Der Abschneideparameter in der Kontinuumsnäherung

Der Abschneideparameter b in Integral (4.6) kann so gewählt werden, daß man für sehr kurze Zeiten t ($t \ll \tau$) übereinstim-

mung mit dem exakten Resultat des stationären Falles erhält.
 V o r der Mittelung über die Anfangspositionen ist gemäß
 Gl. (4.2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{\text{feste } \bar{R}_i(0)}(t) &= \frac{\partial}{\partial t} \prod_{i=1}^N [1 - p(1 - \bar{E}(t, \bar{R}_i(0)))] \\ &= \Phi_{\text{feste } \bar{R}_i(0)}(t) \cdot \sum_{i=1}^N \frac{p \frac{\partial}{\partial t} \bar{E}(t, \bar{R}_i(0))}{1 - p[1 - \bar{E}(t, \bar{R}_i(0))]} \\ &= p \Phi_{\text{feste } \bar{R}_i(0)}(t) \sum_{i=1}^N \frac{[D \bar{R}_i^2 - w(\bar{R}_i(0))] \bar{E}(t, \bar{R}_i(0))}{1 - p[1 - \bar{E}(t, \bar{R}_i(0))]} \quad (4.45) \end{aligned}$$

wobei in der letzten Gleichung das FEYNMAN-KAC-Theorem angewandt wurde. Es folgt für die Ableitung an der Stelle $t = 0$ wegen $\bar{E}(0, \bar{R}(0)) = 1$ und $\Phi_{\text{feste } \bar{R}_i(0)}(0) = 1$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_{\text{feste } \bar{R}_i(0)}(t) \Big|_{t=0} = p \sum_{i=1}^N w(\bar{R}_i(0)) \quad (4.46)$$

Insbesondere ist dieser Ausdruck diffusionsunabhängig.
 Mit der Kontinuumsnäherung folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) \Big|_{t=0} = p \int_{R>b} w(\bar{R}) d\bar{R} \quad (4.47)$$

Man wird nun b so wählen, daß das Verhalten von Φ für $t \rightarrow 0$ dasselbe ist wie das von $\Phi_{\text{feste } \bar{R}_i(0)}$, d. h.

$$b \text{ zu bestimmen aus } \sum_{i=0}^N w(\bar{R}_i(0)) = \int_{R>b} w(\bar{R}) d\bar{R}$$

für eine geeignete Anfangsverteilung $\{\bar{R}_i(0)\}$.

Für mittlere und längere Zeiten ($t \geq \tau$) kann man $b = 0$ setzen
 [vgl. Ref. 10]

5. Allgemeine Behandlung der FEYNMAN-KAC-Gleichung

5.1. Zeitgeordnete Exponentialfunktion

Die FEYNMAN-KAC-Gleichung (4.28)

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) = \{ D \nabla_{\vec{R}(0)}^2 - w(\vec{R}(0)) \} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \quad (5.1)$$

lautet im "Wechselwirkungsbild"

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ e^{tw(\vec{R}(0))} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \} = D \mathfrak{X}_{\Delta}(t) \{ e^{tw(\vec{R}(0))} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) \} \quad (5.2)$$

mit dem transformierten Δ -dimensionalen LAPLACE-Operator

$$\mathfrak{X}_{\Delta}(t) := e^{tw} \nabla_{\vec{R}(0)}^2 e^{-tw} \quad (5.3)$$

Die Anfangsbedingung der transformierten Differentialgleichung (5.2) ist natürlich wieder die 1:

$$e^{0 \cdot w(\vec{R}(0))} \bar{E}(0, \vec{R}(0)) = 1. \quad (5.4)$$

Wir betrachten die Lösung der Differentialgleichung (5.2) durch eine zeitgeordnete Exponentialfunktion:

$$\begin{aligned} e^{tw(\vec{R}(0))} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) &= \exp \left(\int_0^t dt' D \mathfrak{X}_{\Delta}(t') \right) 1 \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} D^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathfrak{X}_{\Delta}(t_1) \dots \mathfrak{X}_{\Delta}(t_n) 1 \end{aligned} \quad (5.5)$$

und somit

$$\begin{aligned} \bar{E}(t, \vec{R}(0)) &= e^{-tw(\vec{R}(0))} \\ &+ e^{-tw(\vec{R}(0))} \sum_{n=1}^{\infty} D^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathfrak{X}_{\Delta}(t_1) \dots \mathfrak{X}_{\Delta}(t_n) 1 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Energieübertragung ohne Diffusion, während die Summe eine Entwick-

lung in der Diffusionskonstanten D darstellt. Eingesetzt in Gl. (4.7) reproduziert der erste Term die Kontinuumsausdrücke für die Energieübertragung auf zufällig verteilte Akzeptoren in einem Festkörper [vgl. Ref. 12].

5.2. Allgemeine Rekursionsformeln

Wir beschränken uns jetzt auf isotrope Gesetze $w(R(0))$, d. h. wir nehmen an, daß die den Übertragungsmechanismen zugrundeliegende Wechselwirkung nur abhängt vom Donor-Akzeptor-Abstand $R(0)$ aber nicht von der Orientierung. In dieser in den Anwendungen wichtigen Situation erhält man gut auswertbare Ausdrücke:

Behauptung:

Für isotrope Ratengesetze $w(R(0))$ ist

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{E}_\Delta(t_1) \dots \mathcal{E}_\Delta(t_n) 1 = \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l)!} K_l^{(n)}(R(0)) t^{n+l}, \quad n \geq 1, \quad (5.7)$$

wobei

$$\begin{aligned} K_1^{(1)}(R) &= w''(R) + \frac{\Delta-1}{R} w'(R) \\ K_2^{(1)}(R) &= 2 [w'(R)]^2 \\ K_m^{(1)}(R) &= 0 \quad \text{für } 1+m \geq 2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

und die $K_l^{(n)}(R)$ für $n > 1$ gegeben sind durch die Differentialrekursion

$$\begin{aligned} K_l^{(n+1)}(R) &= (n+l-1)(n+l) [w'(R)]^2 K_{l-2}^{(n)}(R) \\ &+ (n+l) [w''(R) K_{l-1}^{(n)}(R) + \frac{\Delta-1}{R} w'(R) K_{l-1}^{(n)}(R) + 2w'(R) K_{l-1}^{(n)'}(R)] \\ &+ K_l^{(n)''}(R) + \frac{\Delta-1}{R} K_l^{(n)'}(R) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Es sei sogleich bemerkt, daß automatisch $K_l^{(n)} = 0$ für alle l außerhalb von $1, \dots, 2n$.

Wesentlich ist hier, daß es überhaupt möglich ist, die Berechnung der wiederholten Integrale über die Operatoren in (5.6) auf Differentialrekursionsformeln zurückzuführen.

Der Beweis verläuft so:

Der LAPLACE-Operator ∇_R^2 eingeschränkt auf nur abstandsabhängige Funktionen $f(R)$ hat die Form

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\Delta-1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \quad (5.10)$$

Das \mathfrak{X}_Δ -Produkt in Gl. (5.7) ist auf die 1 anzuwenden; insbesondere erzeugt jeder Faktor eine Funktion, welche nur vom Abstand R abhängt. Daher kann man Gl. (5.10) verwenden, um den Operator \mathfrak{X}_Δ hinreichend zu beschreiben:

$$\begin{aligned} \mathfrak{X}_\Delta(t) = & D \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\Delta-1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) - Dt \left[w'(R) + \frac{\Delta-1}{R} w'(R) + 2w'(R) \frac{\partial}{\partial R} \right] + \\ & + Dt^2 [w'(R)]^2 \end{aligned} \quad (5.11)$$

Nun wird die obige Behauptung sofort durch Induktion bewiesen:

$$\begin{aligned} & \int_0^t dt_1 \mathfrak{X}_\Delta(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_{n+1} \mathfrak{X}_\Delta(t_2) \dots \mathfrak{X}_\Delta(t_{n+1}) 1 \\ & = \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l)!} \int_0^t dt_1 t_1^{n+l} \mathfrak{X}_\Delta(t_1) K_l^{(n)}(R) \\ & = \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l+1)!} \left[K_l^{(n)''}(R) + \frac{\Delta-1}{R} K_l^{(n)'}(R) \right] t^{n+l+1} + \\ & + \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^{l+1}}{(n+l)(n+l+2)} \left[w'(R) K_l^{(n)}(R) + \frac{\Delta-1}{R} w'(R) K_l^{(n)}(R) + 2w'(R) K_l^{(n)'}(R) \right] t^{n+l+2} + \\ & + \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l)(n+l+3)} [w'(R)]^2 K_l^{(n)}(R) t^{n+l+3} \end{aligned}$$

$$= \sum_{l=1}^{2n+2} \frac{(-1)^l}{(n+l+1)!} K_l^{(n+1)}(R) t^{n+1+l}$$

q.e.d.

In Abschnitt 6.1. und 7.1. werden wir sehen, daß sich diese Rekursion in speziellen Fällen noch wesentlich weiter vereinfachen läßt.

5.3. Entwicklung der Zerfallsfunktion in der Diffusionskonstanten D

Zusammen erhält man für isotrope Gesetze $w(R(0))$ nun [Gleichungen (5.6) und (5.7)] für die Zerfallsfunktion \bar{E} für ein Donor-Akzeptor-Paar eine Entwicklung in der Diffusionskonstanten D:

$$\begin{aligned} \bar{E}(t, R(0)) &= e^{-t w(R(0))} \\ &+ e^{-t w(R(0))} \sum_{n=1}^{\infty} (Dt)^n \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l)!} K_l^{(n)}(R(0)) t^l \end{aligned} \quad (5.12)$$

Dieser Ausdruck wird eingesetzt in (4.7). Dabei beachtet man, daß für nur abstandsabhängige Funktionen die Kontinuumsintegration so aussieht:

$$\oint_{R(0) > b} d\vec{R}(0) = \Delta V_{\Delta} \oint_b dR(0) R(0)^{\Delta-1} \quad (5.13)$$

Dabei ist $V_{\Delta} = \pi^{\Delta/2} / \Gamma(1 + \frac{\Delta}{2})$ das Volumen der Δ -dimensionalen Einheitskugel (Γ bezeichnet die EULERSche Γ -Funktion, Ref. 1 Gl. (6.1.1.)). b ist der Abschneideparameter (vgl. Abschnitt 4.8). Schließlich erhalten wir das Zerfallsgesetz aus:

$$\begin{aligned}
 -\ln \Phi(t) &= \Delta V_{\Delta} g \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^k}{k} \cdot \int_0^{\infty} [1 - e^{-t\nu(R)} - e^{-t\nu(R)}] \times \\
 &\times \sum_{n=1}^{\infty} (Dt)^n \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l)!} K_l^{(n)}(R) t^l]^k R^{\Delta-1} dR \quad (5.14)
 \end{aligned}$$

$K_l^{(n)}(R)$ ergibt sich dabei aus der in 5.2. abgeleiteten Rekursion.

Im weiteren beschäftigen wir uns nur mit dem Grenzfall kleiner Akzeptorkonzentrationen ($p \ll 1$), d. h. wir betrachten in obiger Summe über K nur den ersten Summanden:

$$\begin{aligned}
 -\ln \Phi(t) &= \Delta V_{\Delta} p g \left\{ \int_0^{\infty} [1 - e^{-t\nu(R)}] R^{\Delta-1} dR - \right. \\
 &\left. - \sum_{n=1}^{\infty} (Dt)^n \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+l)!} t^l \int_0^{\infty} e^{-t\nu(R)} K_l^{(n)}(R) R^{\Delta-1} dR \right\} \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

$$(p \ll 1)$$

5.4. Diskussion

Nachdem wir eine allgemeine Formel für die Energieabnahmefunktion Φ angegeben haben, sind einige Bemerkungen zur physikalischen Bedeutung höherer D -Terme in der Entwicklung angebracht. Man sollte bedenken, daß die Annahme einer GAUß-Verteilung für die fluktuierenden Kräfte [Abschnitt 4.2.3.(ii)] und somit für die Geschwindigkeiten [Abschnitt 4.2.3.(iii)] nach sich zieht, daß alle Korrelationsfunktionen für die Geschwindigkeiten der Paarzerlegungsformel (4.27 a) genügen:

$$\left\langle \prod_{i=1}^{2n} v_{\lambda_i}(t_i) \right\rangle = \sum_{\text{alle Paare}} \langle v_{\lambda_j}(t_j) v_{\lambda_k}(t_k) \rangle \cdots \langle v_{\lambda_m}(t_m) v_{\lambda_p}(t_p) \rangle \quad (5.16)$$

Für spezielle Flüssigkeiten müssen jedoch nicht alle Geschwindigkeitskorrelationen der Paarzerlegungsformel (5.16) genügen;

vielmehr sind die höheren Korrelationen unsicher. Ebenso führt Gl. (5.16) für jeden Akzeptor zu einer GAUß-Verteilung der Orte. Da jedes Flüssigkeitsmolekül ein endliches Eigenvolumen hat, kann diese Annahme gar nicht streng richtig sein. Die ersten Korrelationsfunktionen werden aber durch (5.16) sicherlich gut genug beschrieben. Es sei noch bemerkt, daß zum D^n -Term in der Entwicklung von $-\ln \Phi(t)$ nur Korrelationsfunktionen beitragen, die ein Produkt von höchstens $2n$ Geschwindigkeitskomponenten enthalten. Somit haben höhere Korrelationsfunktionen keinen Einfluß auf die ersten D -Terme in $-\ln \Phi(t)$.

6. Multipolfall für sehr viskose Flüssigkeiten

6.1. Algebraische Rekursionen

Behauptung:

Für ein multipolares Ratengesetz $w(R) = \alpha R^{-s}$

hat $K_l^{(n)}(R)$ aus Gl. (5.7) die Form

$$K_l^{(n)}(R) = s^l \kappa_l^{(n)} \alpha^l R^{-(ls+2n)} \quad (6.1)$$

wobei

$$\kappa_1^{(n)} = s - \Delta + 2$$

$$\kappa_2^{(n)} = 2$$

$$\kappa_n^{(n)} = 0 \quad 1 \leq n \leq 2 \quad (6.2)$$

und die $\kappa_l^{(n)}$ für $n > 1$ gegeben sind durch die (rein algebraische) Rekursion

$$\begin{aligned} \kappa_l^{(n+1)} &= (n+1)(n+2) \kappa_{l-2}^{(n)} \\ &+ (n+1)[(2l-1)s - \Delta + 4n + 2] \kappa_{l-1}^{(n)} \\ &+ (ls - \Delta + 2n + 2)(ls + 2n) \kappa_l^{(n)} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Alle Koeffizienten $\kappa_l^{(n)}$ sind Polynome in Δ und s mit ganzzahligen Koeffizienten; $\kappa_l^{(n)}$ ist u n a b h ä n g i g von R . Die angegebenen Beziehungen für κ sind unmittelbar verifizierbar durch Einsetzen des multipolaren Ratengesetzes $w(R) = \alpha R^{-s}$ in die Gleichungen (5.8) und (5.9).

Wir geben noch die ersten nichtverschwindenden κ -Koeffizienten an:

$$\kappa_1^{(1)} = s - \Delta + 2,$$

$$\kappa_2^{(1)} = 2$$

$$\begin{aligned}
 \chi_1^{(2)} &= (s+2)(s-\Delta+2)(s-\Delta+4) \\
 \chi_2^{(2)} &= 17s^2 + 4(-4\Delta+15)s + 3\Delta^2 - 28\Delta + 52 \\
 \chi_3^{(2)} &= 4(13s - 5\Delta + 18) \\
 \chi_4^{(2)} &= 40 \\
 \chi_1^{(3)} &= (s+2)(s+4)(s-\Delta+2)(s-\Delta+4)(s-\Delta+6) \\
 \chi_2^{(3)} &= 2(s+2)[40s^3 + (-63\Delta + 278)s^2 + (32\Delta^2 - 300\Delta + 632)s - \\
 &\quad - 5\Delta^3 + 78\Delta^2 - 356\Delta + 472] \\
 \chi_3^{(3)} &= 913s^3 + (-861\Delta + 4718)s^2 + (235\Delta^2 - 3024\Delta + 8108)s - \\
 &\quad - 15\Delta^3 + 410\Delta^2 - 2668\Delta + 4648 \\
 \chi_4^{(3)} &= 2[1667s^2 + (-836\Delta + 4772)s + 105\Delta^2 - 1316\Delta + 3420] \\
 \chi_5^{(3)} &= 224(21s - 5\Delta + 26) \\
 \chi_6^{(3)} &= 2240
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

6.2. Zerfallsfunktion für kleine Akzeptorkonzentrationen

Setzt man die spezielle Form von $K_i^{(n)}(R)$, Gl. (6.1), in Gl. (5.15) ein, dann kann man die auftretenden Integrale für $s > \Delta$ unmittelbar ausführen:

$$\begin{aligned}
 -\ln \Phi(t) &= V_{\Delta} p g \gamma \left(1 - \frac{\Delta}{s}, \frac{\alpha t}{b^s}\right) (\alpha t)^{\Delta/s} - V_{\Delta} p g b^{\Delta} [1 - e^{-\alpha t/b^s}] + \\
 &\quad + \Delta V_{\Delta} p g \sum_{n=1}^{\infty} (Dt)^n \left[\sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^{l+1}}{(n+l)!} \chi_l^{(n)} \times \right. \\
 &\quad \left. \times s^{l-1} \gamma \left(l + \frac{2n-\Delta}{s}, \frac{\alpha t}{b^s}\right) \right] (\alpha t)^{-\frac{2n-\Delta}{s}}
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

wobei

$$\gamma(a, u) := \int_0^u e^{-x} x^{a-1} dx$$

die unvollständige Gammafunktion bezeichnet [Ref. 1 (5.5.2.)]

Eine weitere Vereinfachung der Gl. (6.5) ergibt sich, wenn man für den Abschneideparameter $b = 0$ setzt:

$$-\ln \bar{Q}(t) = V_{\Delta} p g \Gamma\left(1 - \frac{\Delta}{s}\right) (\alpha t)^{\Delta/s} + \Delta V_{\Delta} p g \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha t)^n \mathcal{L}_n \Gamma\left(1 + \frac{2n-\Delta}{s}\right) (\alpha t)^{-\frac{2n-\Delta}{s}} \quad (6.6)$$

wobei \mathcal{L}_n gegeben ist durch

$$\mathcal{L}_n := \sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^{l+1}}{(n+l)!} \kappa_l^{(n)} \prod_{i=1}^{l-1} (is+2n-\Delta) \quad (6.7)$$

Die ersten drei Koeffizienten $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3$ lauten:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1 &= \frac{1}{3!} (s-\Delta+2) \\ \mathcal{L}_2 &= -\frac{1}{3 \cdot 5!} (s-\Delta+4) [3s^2 - 4(\Delta-1)s + 5\Delta^2 - 4\Delta - 4] \\ \mathcal{L}_3 &= \frac{1}{9 \cdot 7!} (s-\Delta+6) [60s^4 + (-71\Delta + 138)s^3 + (73\Delta^2 - 48\Delta - 252)s^2 + (-49\Delta^3 + 162\Delta^2 + 180\Delta + 360)s + 35\Delta^4 - 84\Delta^3 - 72\Delta^2 - 144\Delta + 432] \end{aligned} \quad (6.8)$$

Für $\Delta = 3$ und $s = 6$ wurden diese drei Koeffizienten \mathcal{L}_n von YOKOTA und TANIMOTO [Ref. 74] angegeben. Wir haben freilich ein einfaches rekursives Verfahren, um im allgemeinen Fall die Koeffizienten \mathcal{L}_n auch für höhere n zu berechnen. Die Ergebnisse von YOKOTA und TANIMOTO gelten für den Fall kleiner Akzeptorkonzentration, da das Mittelungsverfahren dort dem FÜRSTER-DEXTER-Zugang entspricht. BLUMEN und MANZ haben in Ref. 12 gezeigt, daß dieser Zugang auch für mittlere Zeiten $t > \tau$ richtig ist; dieser Fall räumlich fester Akzeptoren ergibt sich auch aus Gl. (6.6) ohne Diffusion, also für $D = 0$:

$$-\ln \Phi_0(t) = V_{\Delta} p g \Gamma\left(1 - \frac{\Delta}{s}\right) (\alpha t)^{\Delta/s} \quad \text{für Festkörper (6.9)}$$

Spaltet man diesen FÖRSTER-Anteil von Gl. (6.6) ab, so erhält die Zerfallsfunktion die Form

$$-\ln \Phi(t) = [-\ln \Phi_0(t)] \cdot f(x) \quad (6.10)$$

wobei f eine Funktion von α , der Diffusionskonstanten D und der Zeit t ist:

$$x = (\alpha t)^{-2/s} D t \quad (D = D^A + D^D) \quad (6.11)$$

f hat dabei eine Entwicklung

$$f(x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^n \quad (6.12)$$

mit

$$a_n = \Delta \frac{\Gamma\left(1 + \frac{2n - \Delta}{s}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{\Delta}{s}\right)} \mathcal{L}_n \quad (6.13)$$

Da $\Phi_0(t)$ eine bekannte Funktion ist, haben wir die Berechnung von Φ zurückgeführt auf die Berechnung der Funktion f bzw. ihrer Entwicklungskoeffizienten a_n . Die \mathcal{L}_n lassen sich über die $\kappa_1^{(n)}$ rekursiv berechnen. In Tafel I sind als Beispiel die ersten fünf Koeffizienten a_n für $s = 6, 8, 10$ und $\Delta = 2, 3$ zusammengestellt. Bisher waren nur die Koeffizienten a_1, a_2 und a_3 für den Spezialfall $\Delta = 3$ und $s = 6$ bekannt [Ref. 74].

6.3. PADÉ-Approximation von f

Die Tafel I der a_n führt zu der Vermutung, daß die Reihe für f um 0 divergiert. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß das Gesetz $w(R) = \alpha R^{-s}$ in $R = 0$ singularär ist und wir bei der Kontinuumsnäherung bis zu dieser Singularität integriert haben; jedoch liegen die Gründe für die Divergenz noch tiefer, wie wir in 7.4. sehen werden. Es ist jedenfalls

T a f e l I

Die Koeffizienten a_n von $f(x)$, Gl. (6.13)

	$s = 6$	$s = 8$	$s = 10$
$\Delta = 2$			
1			
1	1.477	2.176	2.863
2	-2.696	-6.904	-14.09
3	22.39	92.57	278.8
4	-343.3	-2230.	-9746.
5	7990.	79726.	498996.
$\Delta = 3$			
1	1.592	2.659	3.705
2	-2.717	-7.730	-16.73
3	21.66	102.1	329.4
4	-321.4	-2412.	-11363.
5	7270.	84600.	573329.

eine spezielle Summierungstechnik notwendig, um aus der a_n -Reihe numerische Werte von f zu berechnen. Wir wenden auf die Reihe (6.12) eine Variante der PADÉ-Approximation an, d. h. wir ersetzen f durch einen Ausdruck der Form

$$f(x) \approx \left(\frac{\sum_{i=0}^m u_i x^i}{\sum_{i=0}^n v_i x^i} \right)^q \quad (6.14)$$

mit $u_0 = v_0 = 1$ und $m \geq n$. Die Koeffizienten u_i und v_i werden bestimmt durch PADÉ-Approximation [Ref. 16] von $f^{1/q}$. Der Parameter q seinerseits erlaubt es für $m \neq n$, das Verhalten von Φ für $t \rightarrow \infty$ (d. h. $x \rightarrow \infty$) zu berücksichtigen:

$$f(x) \sim \left(\frac{u_m}{v_n} \right)^q x^{(m-n)q} \quad \text{für } x \rightarrow \infty \quad (6.15)$$

Sollte insbesondere Φ für $t \rightarrow \infty$ ein Verhalten wie $\exp(-\text{const} \cdot t^{\mathcal{J}})$ für ein geeignetes \mathcal{J} zeigen, so wird man $m+n$ wählen und

$$q \equiv \frac{\mathcal{J}s - \Delta}{(m-n)(s-2)} \quad (6.16)$$

setzen; dann nämlich hat Φ die Form

$$-\ln \Phi(t) \sim \mu \cdot \Delta V_{\Delta} p q \left(\frac{x}{D} \right)^{\frac{\Delta-2\mathcal{J}}{s-2}} (Dt)^{\mathcal{J}} \quad \text{für } t \rightarrow \infty \quad (6.17)$$

mit

$$\mu = \frac{1}{\Delta} \Gamma\left(1 - \frac{\Delta}{s}\right) \left(\frac{u_m}{v_n} \right)^{\frac{\mathcal{J}s - \Delta}{(m-n)(s-2)}} \quad (6.18)$$

Für gegebenes \mathcal{J} bestimmt die Wahl von m und n ($m > n$) den Wert q . u_m und v_n ergeben sich ihrerseits aus den bekannten Koeffizienten a_i durch PADÉ-Approximation von $f^{1/q}$. Somit führt die Wahl von m und n , falls $u_m/v_n > 0$ ist, zu einem festen positiven Wert von μ . Insbesondere sind verschiedene PADÉ-Approximanten durch ihre μ -Werte charakterisiert.

Es wurde ein Fortran-Programm PADIF erstellt, welches für gegebene Werte von s , Δ und \mathcal{J} die (m/n) PADÉ-Approximanten

für f und ihre μ -Werte berechnet. Wir diskutieren jetzt das numerische Vorgehen:

6.4. Wurzelziehen aus einer formalen Potenzreihe

Gemäß Gl. (6.14) haben wir $f^{1/q}$ zu berechnen, wobei $f(x)$ durch eine formale Potenzreihe gegeben ist. Für einen beliebigen Wert $r = 1/q$ gilt bekanntlich

$$\left(\sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i \right)^r = \sum_{i=0}^{\infty} b_i x^i \quad (6.19)$$

mit reellen b_i , welche gegeben sind durch

$$b_i = \sum_{l=1}^i \frac{r(r-1)\dots(r-l+1)}{l!} B_{i,l} \quad \text{mit} \quad (6.20)$$

$$B_{i,l} = \sum \frac{i!}{j_1! \dots j_l!} a_1^{j_1} \dots a_l^{j_l} \quad (6.21)$$

Die Summation in Gl. (6.21) erstreckt sich über alle nicht-negativen ganzen Zahlen j_1, \dots, j_l mit $j_1 + \dots + j_l = l$ und $1 \cdot j_1 + 2 \cdot j_2 + \dots + l \cdot j_l = i$.

Die Berechnung der Koeffizienten b_i , die wir für die PADÉ-Approximation benötigen, ist somit im wesentlichen ein Organisationsproblem zur Bestimmung der richtigen Indexkombinationen (j_1, \dots, j_l) in Gl. (6.21). Der zugehörige Fortran-Programmteil PZ wurde Ref. 52 nachempfunden und ist in Tafel II aufgelistet.

6.5. PADÉ-Tafel

Nun werden die Koeffizienten u_i und v_i von Gl. (6.14) berechnet durch Anwendung der üblichen PADÉ-Approximation auf die rechte Seite von Gl. (6.19); dazu wurde die Subroutine TRAVEL von Ref. 16 verwendet. Auf diese Weise erhält man für gegebene Werte von s , Δ und \mathcal{L} eine PADÉ-Tafel der Funktion $f(x)$.

FORTRAN-Subroutine zum Potenzieren von Potenzreihen

```

1      SUBROUTINE PZ(NG,P,F,G)
      INTEGER E,ES
      DOUBLE PRECISION A,ASUM,P,PP,F,G
5      DIMENSION I(20),E(20),L2(20)
      DIMENSION A(20,20),F(20),G(21),PP(20)

      DO 1000 K=1,NG
      DO 1000 L=1,NG
10     1000 A(K,L)=0.00
      A(NG,1)=F(NG)
      K=NG-1
      DO 2000 L=1,K
15     2000 I(L)=E(L)=L2(L)=0
      I(NG)=L=L2(NG)=1
      ES=E(NG)=J=NG
      GOTO 11

      10 J=J+1
      I(J)=-1
      L2(J)=L2(J-1)-1
      E(J)=E(J-1)-J
11     I(J)=I(J)+1
      L=L2(J)+1
      ES=E(J)+J
25     IF(ES.GT.NG) GOTO 12
      L2(J)=L
      E(J)=ES
      IF(J.LT.NG) GOTO 10
30     ASUM=1.00
      DO 2 K=1,ES
      IF(I(K).EQ.0) GOTO 2
      IK=1(K)
      DO 1 N=1,IK
35     1 ASUM=ASUM*F(K)/DBLE(FLQAT(N))
      2 CONTINUE
      A(ES,L)=A(ES,L)+ASUM
      GOTO 11
12     IF(J.EQ.1) GOTO 13
      J=J-1
      GOTO 11

      13 PP(1)=P
      DO 100 L=2,NG
45     100 PP(L)=PP(L-1)*(P-DBLE(FLQAT(L-1)))
      DO 200 K=1,NG
      200 G(K)=P*A(K,1)
      DO 300 K=2,NG
      DO 300 L=2,K
50     300 G(K)=G(K)+PP(L)*A(K,L)
      RETURN
      END

```

Input: NG , P, F(1), ... F(NG)

Output: G(1), ..., G(NG)

$$\text{so da\ss } 1 + \sum_{k=1}^{NG} G(k)x^k = \left(1 + \sum_{k=1}^{NG} F(k)x^k\right)^P$$

In Ref. 74 wurde für $\Delta = 3$ und $s = 6$ ein exponentielles Langzeitverhalten für Φ , d. h. der Wert $\mathcal{J} = 1$ vorgeschlagen. Wir werden bei Rechnungen im dreidimensionalen Fall daher auch den Wert $\mathcal{J} = 1$ annehmen.

Wie bereits angemerkt, unterscheiden sich die verschiedenen PADÉ-Approximanten durch ihre μ -Werte, Gl. (6.18), welche das Langzeitverhalten charakterisieren. In Tafel III sind für den 3-dimensionalen Fall ($\Delta = 3$, $\mathcal{J} = 1$) diese μ -Werte bis zum (5/4)-Approximanten gegeben. Fehlende Einträge gehören zu Approximanten (m/n) mit $u_m/v_n < 0$, d. h. zu Approximanten, die nur für kurze Zeiten vernünftig auswertbar sind. Der YOKOTA-TANIMOTO-Ausdruck entspricht dem ersten Eintrag in Tafel III, nämlich dem (2/1)-Approximanten. YOKOTA und TANIMOTO^[74] und GOESELE^[33] haben im 3-dimensionalen Fall, ausgehend von einer Stationaritätsbedingung für lange Zeiten, den Wert

$$\mu_0 = (s-2)^{\frac{s-3}{s-2} - \frac{1}{s-2}} \Gamma\left(\frac{s-3}{s-2}\right) / \Gamma\left(\frac{1}{s-2}\right) \quad (6.22)$$

vorgeschlagen, also $\mu_0 = 0.6760, 0.6696$ und 0.6380 für $s = 6, 8$ und 10 . Tafel III lehrt nun, daß der (4/2)-Approximant für $\Delta = 3$ und $s = 6$ eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen μ und μ_0 liefert.

In Tafel IV geben wir schließlich für $s = 6, 8$ und 10 die Koeffizienten der (2/1)- und der (4/2)-Approximanten an.

6.6. Graphische Darstellung

Um das Zerfallsgesetz Φ gegen die Zeit t aufzutragen, führen wir zunächst dimensionslose Größen ein:

Wir messen die Zeit t in Einheiten von τ und den Abstand R in Einheiten von d :

$$\frac{t}{\tau} = 10^{-1} \dots 10^4 \quad (\tau = d^5/\alpha)$$

$$\frac{R}{d}$$

T a f e l III

Die Werte von μ , Gl. (6.18), für $\Delta = 3$ für die (m/n) PADÉ-Approximanten

m	n	1	2	3	4
$s = 6$					
2		.9077			
3		.5273	.8573		
4		1.1688	.6572	.8292	
5		—	.9849	.6980	.8108
$s = 8$					
2		1.0545			
3		.1552	.9752		
4		1.5016	.6063	.9306	
5		—	1.2067	.6933	.9010
$s = 10$					
2		1.2452			
3		—	1.1331		
4		2.0012	.4219	1.0695	
5		—	1.5644	.6470	1.0272

T a f e l I V

Die Parameter q , u_i und v_i von $f(x)$, Gl. (6.14)

$$(\Delta = 3, u_0 = v_0 = 1)$$

	Approximant	q	u_4	u_3	u_2	u_1	v_2	v_1
$s = 6$	(2/1)	3/4	-	-	15.50	10.87	-	8.743
	(4/2)	3/8	6443.	201.6	70.62	5.669	48.51	5.245
$s = 8$	(2/1)	5/6	-	-	35.86	17.07	-	13.88
	(4/2)	5/12	1976.	6785.	1616.	85.49	1118.	79.11
$s = 10$	(2/1)	7/8	-	-	67.91	24.52	-	20.29
	(4/2)	7/16	2100.	17400.	3149.	119.8	2224.	111.4

Wir führen daher folgende Bezeichnungen ein:

$$\Omega = V_{\Delta} g d^{\Delta} \quad (6.23)$$

$$\tilde{\delta} = \frac{D\tau}{d^2} \quad (6.24)$$

$$\beta = \frac{b}{a} \quad (6.25)$$

$$\tau = \frac{t}{\tau} \quad (6.26)$$

Damit erhält Gl. (6.5) die Form

$$\begin{aligned} -\ln \Phi(t) = & \Omega p \gamma \left(1 - \frac{\Delta}{s}, \beta^{-s} \tau\right) \tau^{\Delta/s} - \Omega p \beta^{\Delta} [1 - e^{-\beta^{-s} \tau}] + \\ & + \Delta \Omega p \sum_{n=1}^{\infty} (\tilde{\delta} \tau)^n \left[\sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^{l+1}}{(n+l)!} \kappa_l^{(n)} \times \right. \\ & \left. \times s^{l-1} \gamma \left(l + \frac{2n-\Delta}{s}, \beta^{-s} \tau\right) \right] \tau^{-\frac{2n-\Delta}{s}} \end{aligned} \quad (6.27)$$

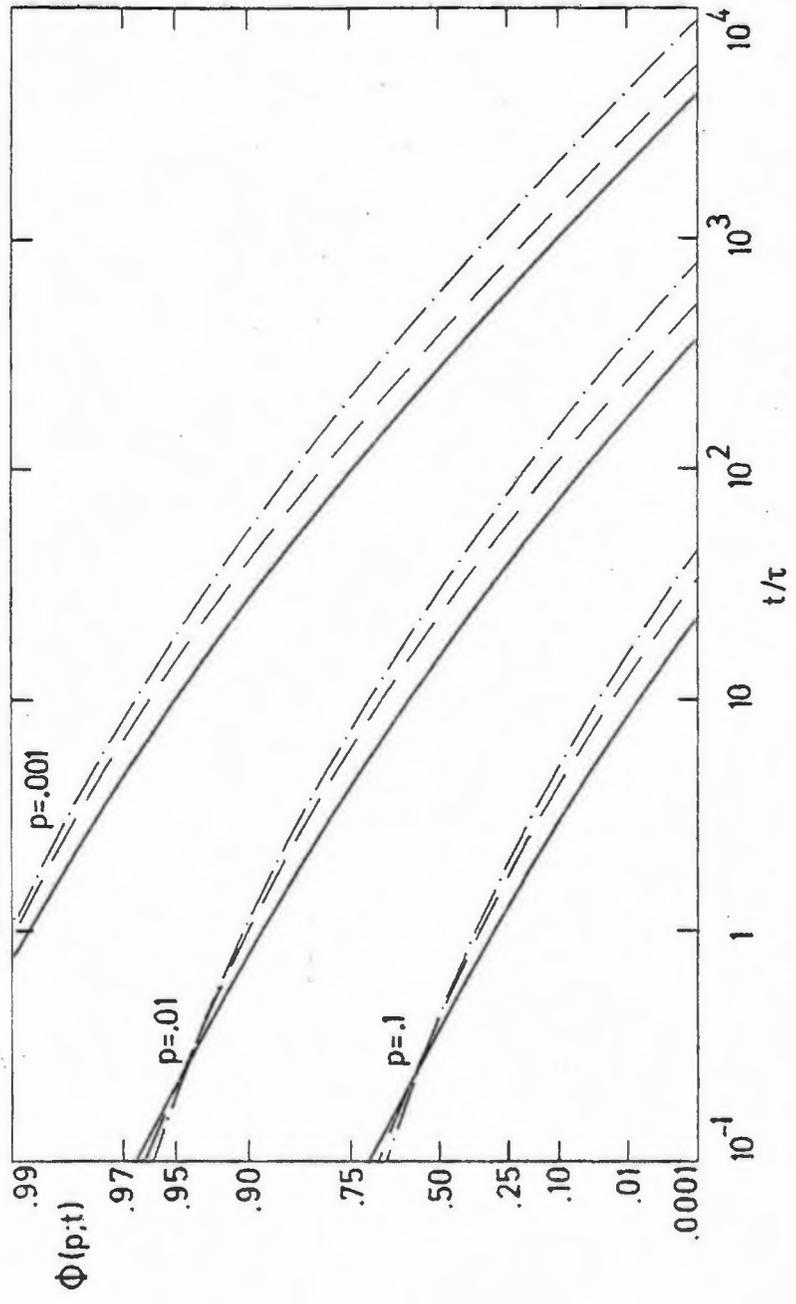
und für $\beta = 0$ ist (vgl. Gl.(6.10))

$$\begin{aligned} -\ln \Phi(t) = & [-\ln \Phi_0(t)] \cdot f(x) \quad (6.28) \\ \text{mit } -\ln \Phi_0(t) = & \Omega p \Gamma \left(1 - \frac{\Delta}{s}\right) \tau^{\Delta/s} \\ x = & \tilde{\delta} \tau^{1-2/s} \end{aligned}$$

In Tafel V ist das Gesetz (6.28) der Donoranregung gezeichnet für die drei betrachteten multipolaren Wechselwirkungen ($s = 6, 8, 10$) und für drei Akzeptorkonzentrationen ($p = 0.001, 0.01, 0.1$). $s = 6$ entspricht der voll ausgezogenen Kurve, $s = 8$ der gestrichelten und $s = 10$ der strichpunktierten Kurve. Für die Zeichnungen wurden bei der Auswertung von f die (4/2)-PADE-Approximanten verwendet (vgl. Tafel IV).

Die Zeichnung wurde in speziellen logarithmischen Skalen ausgeführt: es wurde $-\ln(-\ln \Phi(t))$ gegen $\ln(\tau)$ aufgetragen. Diese Skalenwahl erlaubt, $\Phi(t)$ für einen großen Zeitbereich und für sehr verschiedene Akzeptorkonzentrationen in einem Bild darzustellen. Auch wird die Zerfallsfunktion in dem Bereich verstärkt, wo Φ noch sehr nahe an 1 liegt. Dieser Bereich ist (durch strahlenden Zerfall) experimentell leichter zu beobachten als der Bereich, wo $\Phi(t) < 0.01$ ist, in dem die Intensitäten sehr klein sind. Schließlich ist es in die-

T a f e l V
Das Zerfallsgesetz Φ im Multipolfall, Gl. (6.28)



sen Skalen sehr einfach, das Zerfallsgesetz für andere Konzentrationen $p \ll 1$ als die gezeichneten abzuleiten: Eine Veränderung von p führt gemäß Gl. (6.28) nur zu einer Parallelverschiebung der Zerfallskurven.

Für \tilde{D} wurde der Wert $\tilde{D} = 0.1$ gewählt. Das entspricht bei einer Übertragungszeit $\tau = 10^{-11}$ sec zum nächsten Nachbarn und einem Moleküldurchmesser von 5 \AA einer Diffusionskonstante von $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$. Diese Größenordnung ist charakteristisch für mäßig viskose Flüssigkeiten.

Für feste multipolare Wechselwirkung führt - wie erwartet - eine höhere Akzeptorkonzentration zu schnellerem Zerfall. Dasselbe gilt bei Vergrößerung von D : die Diffusion beschleunigt die Abregung des Donors. Die Abregung geht langsamer für kürzerreichweitige Wechselwirkungen, d. h. für größere s . Für sehr kurze Zeiten ($t \ll \tau$) ist das exakte Zerfallsgesetz quasi-exponentiell [Ref. 3, 10, 12]; das liegt daran, daß die Moleküle ein endliches Volumen haben. In Tafel V wurde Formel (6.28) ausgewertet und damit kein minimaler Donor-Akzeptor-Abstand berücksichtigt. Diese Vereinfachung führt dazu, daß sich die gezeichneten Kurven für verschiedene s -Werte bei sehr kleinen Zeiten $t \ll \tau$ schneiden; die Schnittpunkte sind also artifiziell und haben keine Bedeutung. Es sei bemerkt, daß die Zerfallsfunktion für längere Zeiten $t \gg \tau$ diese Vereinfachung nicht merkt (beachte Gl. (6.27)).

Das Langzeitverhalten der gezeichneten Kurven ist bestimmt durch den Parameter μ von Gl. (6.18). Daher führen andere Formen für $\Phi(t)$, die für lange Zeiten denselben Parameter μ reproduzieren, in diesem Zeitbereich zu beinahe identischen Ergebnissen: Die in Ref. 33 vorgeschlagenen Formen für $\Phi(t)$ sehen den hier gezeichneten Kurven sehr ähnlich.

7. Austauschfall für sehr viskose Flüssigkeiten

7.1. Algebraische Rekursionen

Behauptung:

Für ein austauschartiges Ratengesetz $w(R) = \alpha e^{-\gamma R}$

hat $K_1^{(n)}(R)$ aus Gl. (5.7) die Form

$$K_1^{(n)}(R) = \gamma^{2n} w^1(R) \sum_{i=0}^{2n-1} \kappa_{1,i}^{(n)} (\gamma R)^{-i} \quad (7.1)$$

wobei

$$\begin{aligned} \kappa_{1,0}^{(1)} &= 1 & , \quad \kappa_{1,1}^{(1)} &= 1 - \Delta \\ \kappa_{2,0}^{(1)} &= 2 \\ \kappa_{1,i}^{(1)} &= 0 \quad \text{sonst} \end{aligned} \quad (7.2)$$

und die $\kappa_{1,i}^{(n)}$ für $n > 1$ gegeben sind durch die (rein algebraische) Rekursion

$$\begin{aligned} \kappa_{1,i}^{(n+1)} &= (n+1-1)(n+1)\kappa_{1-2,i}^{(n)} + \\ &+ (n+1)[(2i-1)\kappa_{2-1,i}^{(n)} + (2i-\Delta-1)\kappa_{2-1,i-1}^{(n)}] \\ &+ \ell^2 \kappa_{\ell i}^{(n)} + \ell(2i-\Delta-1)\kappa_{2i-1}^{(n)} + (i-2)(i-\Delta)\kappa_{2i-2}^{(n)} \end{aligned} \quad (7.3)$$

Alle Koeffizienten $\kappa_{1,i}^{(n)}$ sind Polynome in Δ mit ganzzahligen Koeffizienten; $\kappa_{1,i}^{(n)}$ ist u n a b h ä n g i g von γ und R . Die angegebenen Beziehungen für κ sind unmittelbar verifizierbar durch Einsetzen des Austausch-Ratengesetzes

$w(R) = \alpha e^{-\delta R}$ in die Gleichungen (5.8) und (5.9).

Wir geben noch die Koeffizienten $\kappa^{(2)}$ explizit an:

$$\begin{aligned} \kappa_{1,0}^{(2)} &= 1 & \kappa_{1,1}^{(2)} &= 2(1-\Delta) & \kappa_{1,2}^{(2)} &= \kappa_{1,3}^{(2)} = (\Delta-1)(\Delta-3) \\ \kappa_{2,0}^{(2)} &= 17 & \kappa_{2,1}^{(2)} &= 16(1-\Delta) & \kappa_{2,2}^{(2)} &= 3(\Delta-1)(\Delta-3) \\ \kappa_{3,0}^{(2)} &= 52 & \kappa_{3,1}^{(2)} &= 20(1-\Delta) & & \\ \kappa_{4,0}^{(2)} &= 40 & & & & \end{aligned} \quad (7.4)$$

7.2. Vereinfachung der κ -Rekursion im 1- und 3-dimensionalen Fall

Behauptung:

Für $\Delta = 1$ ist $\kappa_{1,i}^{(n)} = 0$ für $i \geq 1$ und

für $\Delta = 3$ ist $\kappa_{1,i}^{(n)} = 0$ für $i \geq 2$.

Insbesondere hat $\kappa_{1,i}^{(n)}$ die Form

$$\kappa_{1,1}^{(n)} = (\Delta-1) C_1^{(n)} \quad (7.5)$$

$$\kappa_{1,i}^{(n)} = (\Delta-1)(\Delta-3) M_{1,i}^{(n)} \quad \text{für } i \geq 2$$

wobei $C_1^{(n)}$ ganze Zahlen sind und $M_{1,i}^{(n)}$ Polynome in Δ mit ganzzahligen Koeffizienten. Wir tabellieren die ersten nichtverschwindenden κ -Koeffizienten im 3-dimensionalen Fall in Tafel VI.

7.2.1. Beweis im 1-dimensionalen Fall

Sei jetzt $\Delta = 1$.

T a f e l VI

Die Koeffizienten $\kappa_{\ell,1}^{(n)}$ für $\Delta = 3$, Gl. (7.2) und Gl. (7.3)

n	ℓ	$\kappa_{\ell,0}^{(n)}$	$\kappa_{\ell,1}^{(n)}$
1	1	1	-2
	2	2	0
2	1	1	-4
	2	17	-32
	3	52	-40
	4	40	0
3	1	1	-6
	2	80	-252
	3	913	-1722
	4	3334	-3584
	5	4704	-2240
	6	2240	0
4	1	1	-8
	2	335	-1428
	3	10647	-29676
	4	101441	-191760
	5	408776	-510864
	6	786384	-591360
	7	714560	-246400
	8	246400	0

Sicher ist nach Gl. (7.2)

$$\kappa_{\ell,i}^{(1)} = 0 \quad \text{für alle } \ell \text{ und alle } i \geq 1. \quad (7.6)$$

Weiter lautet die Rekursion (7.3) für $\Delta = 1$:

$$\begin{aligned} \kappa_{\ell,i}^{(n+1)} &= (n+\ell-1)(n+\ell) \kappa_{\ell-2,i}^{(n)} + (n+\ell)(2\ell-1) \kappa_{\ell-1,i}^{(n)} + \ell^2 \kappa_{\ell,i}^{(n)} \\ &\quad + 2(i-1) \left[(n+\ell) \kappa_{\ell-1,i-1}^{(n)} + \ell \kappa_{\ell,i-1}^{(n)} \right] + (i-1)(i-2) \kappa_{\ell,i-2}^{(n)} \end{aligned} \quad (7.7)$$

Für $i = 1$ sind nur die ersten drei Terme von Gl. (7.7) ungleich Null. Daher ist $\kappa_{\ell,1}^{(n+1)}$ eine Linearkombination von $\kappa_{\lambda,1}^{(n)}$ mit $\lambda = \ell-2, \ell-1, \ell$. Wendet man diese Überlegung n -mal an, so erkennt man $\kappa_{\ell,1}^{(n)}$ als Linearkombination von $\kappa_{\lambda,1}^{(1)}$ ($\lambda = 1, \dots, \ell$). Das bedeutet aber wegen Gl. (7.6), daß $\kappa_{\ell,1}^{(n)} = 0$ für alle n und ℓ .

Für $i = 2$ verschwindet der letzte Summand von Gl. (7.7). Der vorletzte Summand verschwindet, da er zwei κ -Koeffizienten vom Index $i = 1$ enthält. Daher ist $\kappa_{\ell,2}^{(n+1)}$ eine Linearkombination von $\kappa_{\lambda,2}^{(n)}$ mit $\lambda = \ell-2, \ell-1, \ell$. Induktion über n zeigt, daß $\kappa_{\ell,2}^{(n)}$ eine Linearkombination von $\kappa_{\lambda,2}^{(1)}$ ($\lambda = 2, \dots, \ell$) ist. Wegen Gl. (7.6) verschwinden alle $\kappa_{\lambda,2}^{(n)}$.

Nun beweist man das allgemeine Resultat für $\Delta = 1$ mittels vollständiger Induktion über i . Nehmen wir an, daß alle $\kappa_{\ell,i-1}^{(n)}$ und $\kappa_{\ell,i-2}^{(n)}$ verschwinden. Dann ist nach Gl. (7.7) $\kappa_{\ell,i}^{(n+1)}$ eine Linearkombination von $\kappa_{\lambda,i}^{(n)}$ ($\lambda = \ell-2, \ell-1, \ell$). Also ist $\kappa_{\ell,i}^{(n)}$ eine Linearkombination von $\kappa_{\lambda,i}^{(1)}$, welche wegen Gl. (7.6) verschwindet. q.e.d.

7.2.2. Beweis im 3-dimensionalen Fall

Sei jetzt $\Delta = 3$.

Sicher ist nach Gl. (7.2)

$$\kappa_{\ell,i}^{(1)} = 0 \quad \text{für alle } \ell \text{ und alle } i \geq 2. \quad (7.8)$$

Weiter lautet die Rekursion (7.3) für $\Delta = 3$

$$\begin{aligned} \kappa_{\ell,i}^{(n+1)} &= (n+\ell-1)(n+\ell)\kappa_{\ell-2,i}^{(n)} + (n+\ell)(2\ell-1)\kappa_{\ell-4,i}^{(n)} + \ell^2 \kappa_{\ell,i}^{(n)} \\ &+ 2(i-2)[(n+\ell)\kappa_{\ell-4,i-1}^{(n)} + \ell\kappa_{\ell,i-1}^{(n)}] + (i-2)(i-3)\kappa_{\ell,i-2}^{(n)} \end{aligned} \quad (7.9)$$

Man hat hier die Fälle $i = 2$ und $i = 3$ einzeln zu betrachten und dann vollständige Induktion über i durchzuführen. Die Spezialfälle $i = 2$ und $i = 3$ für $\Delta = 3$ werden analog zu den Fällen $i = 1$ und $i = 2$ für $\Delta = 1$ bewiesen. Der Induktionsschritt über i verläuft wie im Fall $\Delta = 1$, womit die Behauptung bewiesen ist.

7.2.3. Beweis der speziellen Form von $\kappa_{\ell,i}^{(n)}$ im allgemeinen Δ -dimensionalen Fall

Wir zeigen nun, daß die Koeffizienten κ den Gleichungen (7.5) genügen. Die rekursive Darstellung in 7.1. lehrt unmittelbar, daß die $\kappa_{\ell,i}^{(n)}$ Polynome in Δ mit ganzzahligen Koeffizienten sind. Die höchste in $\kappa_{\ell,i}^{(n)}$ auftretende Δ -Potenz ist offenbar i . Diese Feststellungen zusammen mit den speziellen Aussagen über das Verschwinden von κ 's im Fall $\Delta = 1$ und 3 beweisen die Gleichungen (7.5).

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Beziehungen (7.5) nicht für größere i -Werte trivial erweitern lassen: für $i = 3$ läßt sich aus $\kappa_{\ell,3}^{(n)}$ nicht der Faktor $\Delta - 5$ abspalten, da die (7.7) bzw. (7.9) entsprechende Gleichung im Fall $\Delta = 5$ einen $\kappa_{\ell,1}^{(n)}$ -Summanden enthält.

7.2.4. Bemerkung

Das hier gezeigte Verhalten der Koeffizienten $\kappa_{\ell,i}^{(n)}$ hat seinen tieferen Grund in der speziellen Struktur des $\mathfrak{K}_{\Delta}(t)$ -Operators [Gl. (5.3)] im ein- und dreidimensionalen Fall. $\kappa_{\ell}^{(n)}(R(0))$ - gegeben durch Gl. (5.7) und Gl. (7.1) - ist ein Polynom in $R(0)^{-1}$ multipliziert mit $w^{\ell}(R(0))$.

Für $\Delta = 1$ ist

$$\mathfrak{X}_1(t) = e^{tw(R(0))} \frac{\partial^2}{\partial R(0)^2} e^{-tw(R(0))} \quad (7.10)$$

Man betrachte nun den Ausdruck $\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathfrak{X}_1(t_1) \dots \mathfrak{X}_1(t_n)$ im Austauschfall, $w(R(0)) = \alpha e^{-\beta R(0)}$. Wiederholte Anwendung von $\mathfrak{X}_1(t)$ auf 1 erzeugt offenbar keine Terme, die negative Potenzen von $R(0)$ enthalten. Die Exponentialterme e^{tw} und e^{-tw} fallen nach jeder Differentiation heraus, so daß insgesamt ein Polynom in t stehen bleibt. Auch die nachfolgende Integration über t erzeugt somit keine negativen Potenzen von $R(0)$. Also enthält

auch der Ausdruck $\sum_{l=1}^{2n} \frac{(-1)^l}{(n+1)!} K_l^{(n)}(R(0)) t^{n+l}$ gemäß Gl. (5.7)

keine negativen Potenzen von $R(0)$. Vergleich mit $K_l^{(n)}(R(0))$ in der Gestalt von Gl. (7.1) zeigt, daß im eindimensionalen Fall alle Koeffizienten $K_{l,i}^{(n)}$ mit $i \geq 1$ verschwinden müssen.

Für $\Delta = 3$ hat der LAPLACE-Operator $\nabla_{R(0)}^2$, eingeschränkt auf nur abstandsabhängige Funktionen $f(R(0))$ die Form

$$\nabla_{R(0)}^2 = \frac{\partial^2}{\partial R(0)^2} + \frac{2}{R(0)} \frac{\partial}{\partial R(0)} = R(0)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R(0)^2} R(0) \quad (7.11)$$

Also ist

$$\mathfrak{X}_3(t) = R(0)^{-1} \mathfrak{X}_1(t) R(0) \quad (7.12)$$

und das 3-dimensionale Diffusionsproblem mit radialer Symmetrie ist auf das 1-dimensionale Diffusionsproblem zurückgeführt; schließlich gilt:

$$\prod_{i=1}^n \mathfrak{X}_3(t_i) = R(0)^{-1} \prod_{i=1}^n \mathfrak{X}_1(t_i) R(0) \quad (7.13)$$

Jetzt argumentiert man wie oben: Wiederholte Anwendung des 1-dimensionalen Operators $\mathfrak{X}_1(t)$ auf $R(0)$ und nachfolgende Zeitintegration führt im Austauschfall nicht auf negative Potenzen in $R(0)$. Wegen des Faktors $R(0)^{-1}$ auf der rechten Seite von Gl. (7.13) ist die einzige negative Potenz in $R(0)$, die in (5.7)

aufzutreten kann gleich -1; mithin verschwinden im 3-dimensionalen Fall alle $\kappa_{\ell,i}^{(n)}$ mit $i \geq 2$.

7.3. Zerfallsfunktion für kleine Akzeptorkonzentration im 3-dimensionalen Fall

Setzt man die spezielle Form von $K_{\ell}^{(n)}(R)$, Gl. (7.1), in Gl. (5.15) ein, so wird man auf Integrale

$$G_{m,n}(u; q) := \int_0^{\infty} e^{-ue^{-x}} (ue^{-x})^n x^m dx \quad (7.14)$$

geführt. In 7.6. wird eine ausführliche Behandlung der G-Funktionen gegeben. Mit dieser Bezeichnung erhält man

$$\begin{aligned} -\ln \Phi(t) &= V_{\Delta} p q \gamma^{-\Delta} G_{\Delta,1}(xt, \gamma b) - V_{\Delta} p q b^{\Delta} [1 - e^{-t\gamma(b)}] - \\ & - \Delta V_{\Delta} p q \gamma^{-\Delta} \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma^2 D t)^n \left[\sum_{\ell=1}^{2n} \frac{(-1)^{\ell}}{(n+\ell)!} \times \right. \\ & \left. \times \sum_{i=0}^{2n-\ell} \kappa_{\ell,i}^{(n)} G_{\Delta-i-1,\ell}(xt, \gamma b) \right] \end{aligned} \quad (7.15)$$

Im 3-dimensionalen Fall vereinfacht sich dieser Ausdruck gemäß unseren Überlegungen in Abschnitt 7.2. zu

$$\begin{aligned} -\ln \Phi(t) &= V_3 p q \gamma^{-3} G_{3,1}(xt, \gamma b) - V_3 p q b^3 [1 - e^{-t\gamma(b)}] - \\ & - 3 V_3 p q \gamma^{-3} \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma^2 D t)^n S_n(xt, \gamma b) \end{aligned} \quad (7.16)$$

$$(V_3 = \frac{4\pi}{3})$$

wobei zur Abkürzung

$$S_n(u; q) := \sum_{\ell=1}^{2n} \frac{(-1)^{\ell}}{(n+\ell)!} [\kappa_{\ell,0}^{(n)} G_{2,\ell}(u; q) + \kappa_{\ell,1}^{(n)} G_{1,\ell}(u; q)] \quad (7.17)$$

gesetzt wurde.

Wir verwenden die im Anhang 7.6. abgeleiteten Eigenschaften

für G-Funktionen, um $S_n(u; q)$ weiter umzuformen. Es werden die Bezeichnungen von 7.6 benutzt; insbesondere ist

$$g_m(u) \equiv G_{m,1}(u; 0) \equiv u \int_0^{\infty} e^{-ue^{-x}} e^{-x} x^m dx \quad (7.18)$$

Die Funktionen $G_{m,n}(u; q)$ sind Linearkombinationen der Funktionen $\gamma(\nu, ue^{-q})$ und $g_\nu(ue^{-q})$. Da $\gamma(\nu, ue^{-q})$ beschränkt ist $-\gamma(\nu, ue^{-q}) < \Gamma(\nu)$, gilt für größere u :

$$\begin{aligned} G_{2,\ell}(u; q) &= \sum_{j=0}^2 \binom{2}{j} q^{2-j} G_{j,\ell}(ue^{-q}) \\ &= G_{2,\ell}(ue^{-q}) + 2q G_{1,\ell}(ue^{-q}) + O(1) \\ &= (\ell-1)! g_2(ue^{-q}) + 2(\ell-1)! \left[-\sum_{j=1}^{\ell-1} j^{-1+q} \right] g_1(ue^{-q}) + O(1) \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$\begin{aligned} G_{1,\ell}(u; q) &= \sum_{j=0}^1 \binom{1}{j} q^{1-j} G_{j,\ell}(ue^{-q}) \\ &= G_{1,\ell}(ue^{-q}) + O(1) \\ &= (\ell-1)! g_1(ue^{-q}) + O(1) \end{aligned} \quad (7.20)$$

und man erhält für $S_n(u; q)$ die Form

$$\begin{aligned} S_n(u; q) &= P_n g_2(ue^{-q}) + \{Q_n + 2q P_n\} g_1(ue^{-q}) + O(1) \\ &= S_n(u; 0) + 2q P_n g_1(ue^{-q}) + O(1) \end{aligned} \quad (7.21)$$

mit den Bezeichnungen

$$P_n := \sum_{\ell=1}^{2n} \frac{(-1)^{\ell+1}}{(n+\ell)!} (\ell-1)! x_{\ell,0}^{(n)} \quad (7.22)$$

und

$$Q_n := \sum_{\ell=1}^{2n} \frac{(-1)^{\ell+1}}{(n+\ell)!} (\ell-1)! \left[x_{\ell,1}^{(n)} - 2 x_{\ell,0}^{(n)} \sum_{j=0}^{\ell-1} j^{-1} \right] \quad (7.23)$$

Am Rande sei bemerkt, daß die numerische Auswertung der G_n Anlaß gibt zu der Vermutung, daß für $n \geq 3$ gilt

$$G_n = 2 \sum_{l=1}^{2n} \frac{(l-1)^l}{(n+l)!} (l-1)! \kappa_{\xi_0}^{(n)} \sum_{j=1}^{l-1} j^{-1} .$$

Weiter ist

$$\begin{aligned} G_{3,1}(u; q) - q^3 [1 - e^{-ue^{-q}}] &= \sum_{j=1}^3 \binom{3}{j} q^{3-j} G_{j,1}(ue^{-q}) \\ &= g_3(ue^{-q}) + 3q g_2(ue^{-q}) + 3q^2 g_1(ue^{-q}) + O(1) \end{aligned} \quad (7.24)$$

Zusammen erhält man für das Zerfallsgesetz Φ die Form

$$\begin{aligned} -\ln \Phi(t) &= V_3 \gamma^{-3} p q \{ g_3(\kappa e^{-\gamma b t}) - \\ &\quad - 3[P(\gamma^2 D t) - \gamma b] g_2(\kappa e^{-\gamma b t}) \\ &\quad - 3[q(\gamma^2 D t) + 2\gamma b P(\gamma^2 D t) - (\gamma b)^2] g_1(\kappa e^{-\gamma b t}) \\ &\quad + O(1) \end{aligned} \quad (7.25)$$

wobei die Funktionen

$$P(x) := \sum_{n=1}^{\infty} P_n x^n \quad \text{und} \quad G(x) := \sum_{n=1}^{\infty} G_n x^n \quad (7.26)$$

eingeführt wurden.

7.4. Summierung der P-Reihe

Die Rekursionsformeln (7.2), (7.3) erlauben zusammen mit den Definitionen (7.22) und (7.23) eine direkte Berechnung der Koeffizienten P_n und G_n . Wir tabellieren die Werte für $1 \leq n \leq 10$ zusammen mit Näherungen \tilde{P}_n , die wir im folgenden

besprechen, in Tafel VII. Obwohl die P_n und Q_m alternierend sind und monoton fallen, führt die Anwendung des HADAMARD-Kriteriums auf die Koeffizienten zu der Vermutung, daß der Konvergenzradius beider Reihen 0 ist. Andererseits gibt es Funktionen, deren asymptotische Entwicklungen ähnlich sind den tabellierten Koeffizienten für P und Q. Wir betrachten im weiteren speziell die Funktion $P(x)$, da sie den Hauptanteil $g_2(\alpha e^{-\gamma^2 b t})$ im diffusionsabhängigen Term von Gl. (7.25) multipliziert, d. h. wir nähern Φ an durch

$$-\ln \Phi(t) \approx \frac{1}{2} \gamma^{-2} p_5 \{ g_3(\alpha e^{-\gamma^2 b t}) - 3 [P(\gamma^2 Dt) - \gamma b] g_2(\alpha e^{-\gamma^2 b t}) \} \quad (7.27)$$

Definiert man eine parameterfreie Funktion $\tilde{P}(x)$ durch

$$\tilde{P}(x) := \sqrt{x} e^{\pi^2/x} \operatorname{erfc}(\pi/\sqrt{x}) \quad (7.28)$$

wobei $\operatorname{erfc}(z)$ die komplementäre Errorfunktion [Gl. (7.1.2) in Ref. 1] ist, so hat \tilde{P} die asymptotische Entwicklung

$$\tilde{P}(x) \sim \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n x^n \quad (7.29)$$

mit Koeffizienten \tilde{P}_n [siehe Gl. (7.1.23) in Ref. 1]

$$\tilde{P}_n = (-1)^{n+1} \sqrt{\pi} \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-3)}{2^{n-1} \pi^{2n}} \quad (7.30)$$

\tilde{P}_n genügt der Rekursionsformel $\tilde{P}_{n+1} = -(n - \frac{1}{2}) \pi^{-2} \tilde{P}_n$. In der Tafel VII sind neben P_n auch die ersten zehn \tilde{P}_n -Werte aufgelistet; die Differenz zwischen P_n und \tilde{P}_n beträgt in allen Fällen weniger als 9%. Von $n = 5$ ab sind die P_n von unten durch \tilde{P}_n beschränkt. Diese Tatsache unterstützt unsere Annahme über das Konvergenzverhalten der Reihendarstellung für $P(x)$.

Es sei bemerkt, daß die Struktur von $\tilde{P}(x)$ [Gl. (7.28)], wo $x (= \gamma^2 Dt)$ proportional zu Dt ist, in der Theorie der Wärmeleitung in Festkörpern öfter vorkommt. Zumindest für nicht

T a f e l VII

Die Koeffizienten P_n und Q_n , Gl. (7.22) und Gl. (7.23),
und \tilde{P}_n , Gl. (7.30)

n	P_n	\tilde{P}_n	Q_n
1	.1666667	.1795871	-.3333333
2	-.0083333	-.0090980	.0388889
3	.0013228	.0013827	-.0057760
4	-.0003472	-.0003502	.0015686
5	.0001263	.0001242	-.0006020
6	-.0000586	-.0000566	.0002946
7	.0000331	.0000316	-.0001744
8	-.0000220	-.0000208	.0001209
9	.0000168	.0000158	-.0000961
10	-.0000146	-.0000136	.0000860

zu lange Zeiten können wir $P(x)$ durch \tilde{P} approximieren. Nehmen wir nun an, daß die Lösung der Diffusionsgleichung (4.28) in Φ zu Ausdrücken führt, welche sich ähnlich wie \tilde{F} verhalten, dann erklärt sich die Divergenz der in (6.5) und (7.25) auftretenden Reihen aus einer Verzweigung der zugehörigen Funktionen für $D = 0$. Insbesondere sind spezielle Summierungsverfahren notwendig. Wir setzen im weiteren den Abschneideparameter $b = 0$ und approximieren die Zerfallsfunktion für diffundierende Akzeptoren, die durch Austausch mit dem Donor wechselwirken, durch

$$-\ln \Phi^a(t) := \frac{4\pi}{3} \gamma^{-3} p g \{ g_3(\alpha t) - 3\tilde{P}(\gamma^2 D t) g_2(\alpha t) \} \quad (7.31)$$

wobei \tilde{P} durch Gl. (7.28) gegeben ist und $g_m(u)$ die verallgemeinerte INOKUTI-HIRAYAMA-Funktion, Gl. (7.18), darstellt. Es ist zu erwarten, daß (7.31) das Zerfallsgesetz auch für längere Zeiten und größere D -werte qualitativ beschreibt. Für $D = 0$ liefert (7.31) exakt das FÖRSTERartige Zerfallsgesetz von INOKUTI-HIRAYAMA; für Zeiten der Größenordnung $\tau = e^{\gamma d} / \alpha$ reproduziert Gl. (7.31) sehr gut das Zerfallsgesetz, das man erhält durch Auswerten der ersten zehn Terme in der P - und Q -Entwicklung, Gl. (7.26).

7.5. Graphische Darstellung

Um das Zerfallsgesetz Φ gegen die Zeit t aufzutragen, führen wir wieder (wie schon im Multipolfall 6.6) dimensionslose Größen ein:

$$\Omega := v_3 g d^3 \quad (7.32)$$

$$\tilde{D} := \frac{D \tau}{d^2} \quad (7.33)$$

$$\beta := \frac{b}{d} \quad (7.34)$$

$$\tau := \frac{t}{\tau} \quad (\tau = e^{d^2/\alpha}) \quad (7.35)$$

$$u := e^{(1-\beta)A \cdot \tau} = e^{(d-b)\gamma} \cdot \frac{t}{\tau} \quad , \quad A := \gamma d \quad (7.36)$$

Damit erhält Gl. (7.25) die Form

$$\begin{aligned} -\ln \Phi(t) &= \Omega A^{-3} p \{g_3(u) \\ &\quad - 3[P(A^2 \tilde{D} \tau) - \beta A] g_2(u) \\ &\quad - 3[Q(A^2 \tilde{D} \tau) + 2\beta A P(A^2 \tilde{D} \tau) - (\beta A)^2] g_1(u)\} \\ &\quad + O(1) \end{aligned} \quad (7.37)$$

und für $\beta = 0$ ist das approximative Gesetz Φ^a :

$$-\ln \Phi^a(t) = \Omega A^{-3} p \{g_3(u) + 3\sqrt{x} e^{-x} \operatorname{erfc} \left(\frac{\tau}{\sqrt{x}} \right) g_2(u)\} \quad (7.38)$$

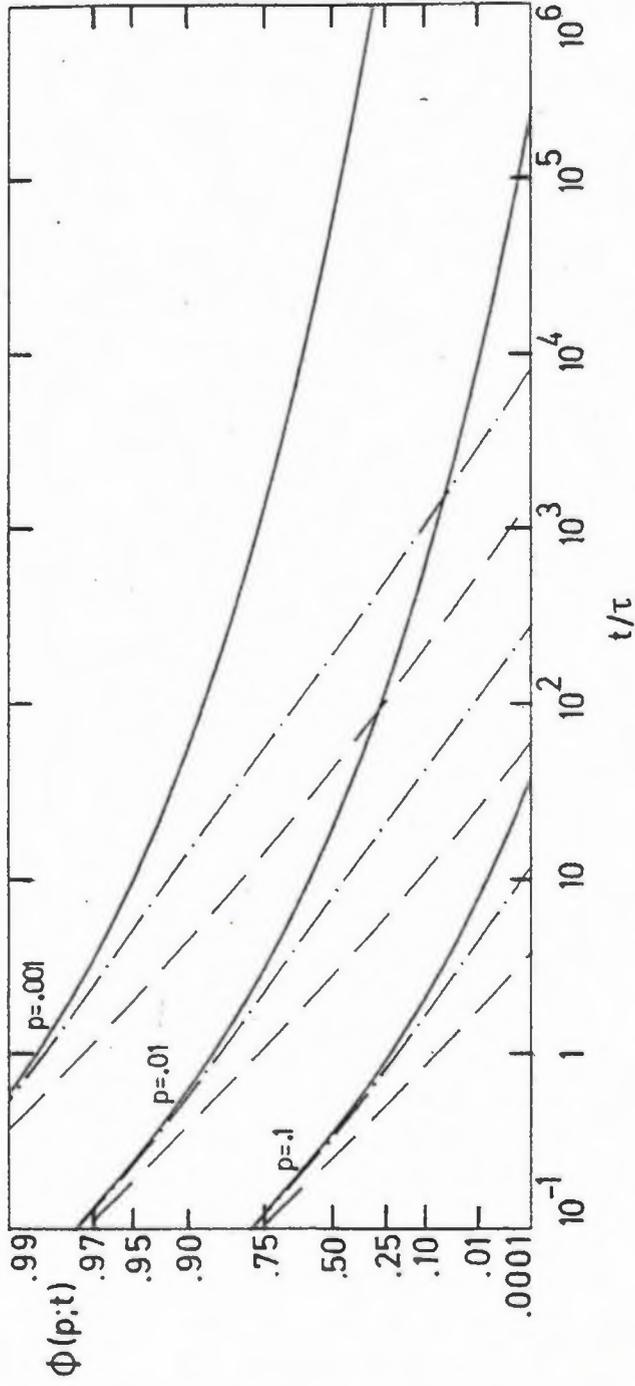
$$x := A^2 \tilde{D} \tau$$

In Tafel VIII ist nun das approximative Gesetz (7.38) der Donorabregung graphisch dargestellt. Für den Wechselwirkungsparameter $A = \gamma d$ wurde der Wert 3 gewählt und die Dichte der Flüssigkeit wurde gleich der Dichte eines entsprechenden kubisch raumzentrierten Gitters gesetzt. Der Wert $\gamma d = 3$ entspricht einer Abnahme der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung um einen Faktor $e^3 \approx 20$, wenn der Donor-Akzeptor-Abstand um einen Moleküldurchmesser zunimmt.

Es werden die Kurven für drei verschiedene Akzeptorkonzentrationen gegeben: $p = 0.001$, 0.01 und 0.1 . Gezeichnet wurden der Fall fester Akzeptoren, d. h. $D = 0$ (ausgezogene Linie) und zwei Diffusionsfälle: $\tilde{D} = 0.1$ (strichpunktiert) und $\tilde{D} = 1.0$ (gestrichelt). Die Werte $\tilde{D} = 0.1$ und $\tilde{D} = 1.0$ entsprechen für eine Übertragungszeit von $\tau = 10^{-11}$ sec zum nächsten Nachbarn

T a f e l VIII

Das Zerfallsgesetz Φ im Austauschfall, Gl. (7.38)



und für einen Moleküldurchmesser von 5 \AA gerade Diffusionskonstanten D von 2.5×10^{-9} und $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Für die Zeichnung wurden wieder spezielle logarithmische Skalen verwendet: Es wurde $-\ln(-\ln \Phi^a(t))$ gegen $\ln(T)$ aufgetragen (vgl. 6.6).

Wie erwartet, führt eine größere Akzeptorkonzentration zu schnellerem Abfallen. Dasselbe gilt für größere Diffusionskonstanten D : Die Diffusion beschleunigt das Abfallen. Die ausgezogene Linie, also der Fall räumlich fester Akzeptoren, stellt das INOKUTI-HIRAYAMA-Gesetz für Akzeptoren in einem Festkörper dar. In diesem Fall ($D = 0$) geht die Steigung der Kurve für lange Zeiten asymptotisch gegen Null. Im Fall diffundierender Akzeptoren ($D \neq 0$) haben die Kurven dagegen auch für längere Zeiten eine endliche, nichtverschwindende Steigung. Eine Vergrößerung des Parameters γ führt zu einem langsameren Abfallen der Donoranregung, da größere γ -Werte kürzerreichweitigen Wechselwirkungen entsprechen. Der Vergleich der gezeichneten Werte mit Gl. (7.37) für $\beta = 0$ zeigt, daß die Kurven für kurze Zeiten gut übereinstimmen, wenn die P - und Q -Reihen endlich weit (bis zu einem Wert n_{\max}) summiert werden. Für ungerade n_{\max} und für längere Zeiten ($t > \tau$) geht Φ sehr viel schneller gegen 0, wenn die Reihen ausgewertet werden; für gerade n_{\max} führt Reihenauswertung für längere Zeiten zu einem oszillierendem Verhalten für Φ ; solche Eigenschaften sind von der graphischen Darstellung vieler asymptotischer Entwicklungen her wohlbekannt.

7.6. Anhang: G-Funktionen

Wir haben in Abschnitt 7.3. die Funktionen $G_{m,n}(u;q)$ definiert durch Gl. (7.14):

$$G_{m,n}(u,q) = u^n \int_0^{\infty} e^{-u e^{-x}} e^{-nx} x^m dx \quad (m \in \mathbb{Z}, n \geq 1) \quad (7.41)$$

Es wird gezeigt, daß die Funktionen $G_{m,n}(u;q)$ wesentlich bestimmt sind durch die unvollständigen Gammafunktionen $\psi(n, \nu)$

[Gl. (6.5.2) von Ref. 1]:

$$\begin{aligned} \gamma(n, y) &\equiv \int_0^y e^{-y} y^{n-1} dy \\ &= (n-1)! \left(1 - e^{-y} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{y^i}{i!} \right), \quad n \geq 1 \end{aligned} \quad (7.A2)$$

Der letzte Teil der Gleichung ergibt sich durch partielle Integration; er entspricht Gl. (6.5.13) von Ref. 1.

Offenbar hat $G_{m,n}(u; q)$ folgende Integraldarstellung:

$$\begin{aligned} G_{m,n}(u, q) &= - \int_q^{\infty} \left(\frac{d}{dx} \gamma(n, ue^{-x}) \right) x^m dx \\ &= m \int_q^{\infty} \gamma(n, ue^{-x}) x^{m-1} dx + q^m \gamma(n, ue^{-q}) \end{aligned} \quad (7.A3)$$

($m \in \mathbb{Z}$)

Wir betrachten ab jetzt nur den Fall $m \geq 0$. In diesem Fall sind die Funktionen $G_{m,n}(u; q)$ Linearkombinationen der Funktionen $G_{m,n}(u)$ mit Abschneideparameter $q = 0$:

$$G_{m,n}(u) := G_{m,n}(u, 0) = u^n \int_0^{\infty} e^{-ue^{-x}} e^{-nx} x^m dx, \quad (7.A4)$$

denn Substitution $y = x - q$ in Gl. (7.A1) liefert

$$\begin{aligned} G_{m,n}(u, q) &= u^n \int_0^{\infty} e^{-ue^{-q} e^{-y}} e^{-ny} (q+y)^m dy \\ &= \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} q^{m-j} G_{j,n}(ue^{-q}) \end{aligned} \quad (7.A5)$$

Also haben wir uns mit den Funktionen $G_{m,n}(u)$ zu befassen. Substitution $y = ue^{-x}$ in Gl. (7.A4) liefert für $G_{m,n}(u)$ die Form

$$G_{m,n}(u) = \int_0^u e^{-y} y^{n-1} (\ln u - \ln y)^m dy \quad (7.A6)$$

Für spezielle Werte von m und n ergeben sich bekannte Funktionen. Für $m = 0$ und $n \geq 1$ sind $G_{m,n}(u)$ unvollständige Gamma-

funktionen, Gl. (7.A2):

$$G_{0,n}(u) = \int_0^u e^{-y} y^{n-1} dy = \gamma(n,u) \quad (n \geq 1) \quad (7.A7)$$

Für $n = 1$ und $m \geq 1$ erhält man aus den Gleichungen (7.A6) und (7.A3)

$$\begin{aligned} G_{m,1}(u) &= \int_0^u e^{-y} (\ln u - \ln y)^m dy \\ &= m \int_0^\infty (1 - e^{-ue^{-x}}) x^{m-1} dx \quad (m \geq 1) \end{aligned} \quad (7.A8)$$

Die Integrale in Gl. (7.A8) definieren die Funktionen $g_m(u)$:

$$g_m(u) := G_{m,1}(u) \quad (7.A9)$$

Die $g_m(u)$ sind analytische Funktionen. Sie treten wiederholt auf in der Theorie der Energieübertragung durch Austausch [Ref. 10, 14, 37].

Durch partielle Integration in Gl. (7.A4) ergibt sich eine wichtige Rekursionsformel für $G_{m,n}(u)$:

$$\begin{aligned} G_{m,n+1}(u) &= -u^n \int_0^\infty e^{-ue^{-x}} \frac{d}{dx} (e^{-nx} x^m) dx \\ &= n G_{m,n}(u) - m G_{m-1,n}(u) \end{aligned} \quad (7.A10)$$

Wiederholte Anwendung von Gl. (7.A10) führt auf eine Darstellung der $G_{m,n}(u)$ durch Linearkombination von G-Funktionen mit entweder $n = 1$ oder $m = 0$, d. h. (man beachte die Gleichungen (7.A7) und (7.A9)) durch Linearkombinationen von γ - und g -Funktionen:

$$G_{m,n}(u) = \sum_{\mu=1}^m a_{\mu}^{m,n} g_{\mu}(u) + \sum_{\nu=1}^n b_{\nu}^{m,n} \gamma(\nu,u) \quad (7.A11)$$

Setzt man Gl. (7.A11) in Gl. (7.A10) ein, so ergeben sich für die Koeffizienten $a_{\mu}^{m,n}$ und $b_{\nu}^{m,n}$ die PASCALartigen Rekursionen:

$$a_{\mu}^{m,n+1} = n a_{\mu}^{m,n} - m a_{\mu}^{m-1,n} \quad (7.A12 \text{ a})$$

$$b_{\nu}^{m,n+1} = n b_{\nu}^{m,n} - m b_{\nu}^{m-1,n} \quad (7.A12 \text{ b})$$

mit den Anfangswerten

$$a_{\mu}^{0,n} = 0 \quad ; \quad a_{\mu}^{m,1} = \delta_{m,\mu} \quad (7.A13 \text{ a})$$

$$b_{\nu}^{0,n} = \delta_{n,\nu} \quad ; \quad b_{\nu}^{m,1} = 0 \quad (7.A13 \text{ b})$$

Man sieht, daß alle Koeffizienten $a_{\mu}^{m,n}$ und $b_{\nu}^{m,n}$ ganze Zahlen sind. Die Rekursionen ermöglichen sofort eine gute numerische Berechnung der a- und b-Koeffizienten. Freilich kann man diese Koeffizienten auch in geschlossener Form angeben.

Für $a_{\mu}^{m,n+1}$ gilt

$$a_{\mu}^{m,n+1} = n! \quad (7.A14 \text{ a})$$

und

$$a_{\nu}^{m,n+1} = (-1)^{m+\nu} \frac{m!n!}{\mu!} \sum \left(\prod_{k=1}^{m-\mu} j_k^{-1} \right) \quad , \quad 1 \leq \mu \leq m-1 \quad , \quad (7.A14 \text{ b})$$

wobei die Summe über die Menge aller ganzen Zahlen j_K zu erstrecken ist mit $0 < j_1 < \dots < j_{m-\mu} \leq n$. Für $b_{\nu}^{m,n+1}$ gilt

$$b_{\nu}^{1,n+1} = -n! \quad (7.A15 \text{ a})$$

und

$$b_{\nu}^{m,n+1} = (-1)^m \frac{m!n!}{\nu!} \sum \left(\prod_{k=1}^{m-1} j_k^{-1} \right) \quad , \quad m \geq 2 \quad , \quad (7.A15 \text{ b})$$

wobei die Summe über die Menge aller ganzen Zahlen j_K zu erstrecken ist mit $\nu < j_1 < \dots < j_{m-1} \leq n$. Die Richtigkeit von (7.A14) und (7.A15) ergibt sich sofort, wenn man die Ausdrücke in (7.A12) bzw. (7.A13) einsetzt. Aus (7.A14) und (7.A15) folgt insbesondere, daß

$$a_{\mu}^{m, n+1} = 0 \quad \text{für} \quad \mu < m - n \quad (7.A16 \text{ a})$$

und

$$b_{\nu}^{m, n+1} = 0 \quad \text{für} \quad \nu > n - m + 1 \quad (7.A16 \text{ b})$$

Die a_{μ} -Koeffizienten lassen sich durch die b_{ν} -Koeffizienten mit $\nu = 0$ ausdrücken:

$$a_{\mu}^{m, n+1} = - \frac{1}{m - \mu + 1} \binom{m}{\mu} b_0^{m - \mu + 1, n+1} \quad (7.A17)$$

Nachdem wir die Funktionen $G_{m, n}(u)$ auf endliche Linearkombinationen der γ - und g -Funktionen zurückgeführt haben, wenden wir uns nun allgemeinen Eigenschaften der Funktionen $G_{m, n}(u)$ zu. Aus Gl. (7.A6) folgt

$$\frac{d}{du} G_{m, n}(u) = \frac{m}{u} G_{m-1, n}(u) \quad (7.A18)$$

Daher lassen sich die Funktionen $G_{m, n}(u)$ als wiederholte Integrale der unvollständigen Gammafunktion ausdrücken, wenn man (7.A7) benutzt zusammen mit der Tatsache, daß $G_{m, n}(0) = 0$ ist:

$$G_{m, n}(u) = m! \int_0^u \frac{du_m}{u_m} \dots \int_0^{u_3} \frac{du_2}{u_2} \int_0^{u_2} \frac{du_1}{u_1} \gamma(n, u_1) \quad (7.A19)$$

Andererseits lassen sich die Funktionen $G_{m, n}(u)$ ausdrücken als wiederholte Ableitungen der Funktionen $g_m(u)$, wenn man die Gleichungen (7.A4) und (7.A9) beachtet:

$$\begin{aligned} G_{m, n}(u) &= (-1)^{n-1} u^n \frac{d^{n-1}}{du^{n-1}} \int_0^{\infty} \exp(-ue^{-x}) e^{-x} x^n dx \\ &= (-1)^{n-1} u^n \frac{d^{n-1}}{du^{n-1}} \left(\frac{g_m(u)}{u} \right) \end{aligned} \quad (7.A20)$$

Zur numerischen Berechnung der Funktionen $G_{m,n}(u)$ erweisen sich die folgenden Formeln als nützlich. Aus Gl. (7.A4) ergibt sich eine Entwicklung in u:

$$G_{m,n}(u) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j u^{n+j}}{j!} \int_0^{\infty} e^{-(n+j)x} x^m dx$$

$$= m! \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j u^{n+j}}{j! (n+j)^{m+1}} \quad (7.A21)$$

Die Summe konvergiert für kleine u sehr schnell. Für große u erhält man aus Gl. (7.A6) den asymptotischen Ausdruck

$$G_{m,n}(u) = \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} (-1)^j (\ln u)^{m-j} \int_0^u e^{-y} y^{n-1} (\ln y)^j dy$$

$$= \sum_{j=0}^m (-1)^j \binom{m}{j} \gamma^{(j)}(n, u) (\ln u)^{m-j}$$

$$\approx \sum_{j=0}^m (-1)^j \binom{m}{j} \Gamma^{(j)}(n) (\ln u)^{m-j} \quad \text{für große } u \quad (7.A22)$$

In der letzten Zeile von (7.A22) wurde die unvollständige Gammafunktion für große Werte von u durch die vollständige Gammafunktion ersetzt. Die Ableitungen in $\gamma^{(j)}(n, u)$ sind bzgl. der ersten Variablen, also n, zu bilden. Die Ableitungen der Gammafunktionen lassen sich ausdrücken durch die Polygammafunktionen $\psi^{(k)}(z)$ [Gl. (6.4.1) von Ref. 1]:

$$\psi^{(k)}(z) = \frac{d^{k+1}}{dz^{k+1}} \ln \Gamma(z) \quad (7.A23)$$

Für ganzzahlige $z \geq 1$ gilt [Gl. (6.3.2) und (6.4.3) von Ref. 1]:

$$\psi(n) = -C_E + \sum_{r=1}^{n-1} r^{-1} \quad (7.A24 a)$$

$$\psi^{(k)}(n) = (-1)^k k! \left[-\zeta(k+1) + \sum_{r=1}^{n-1} r^{-k-1} \right] \quad (k \geq 1) \quad (7.A24 \text{ b})$$

wobei C_E die EULER-Konstante und $\zeta(k+1) = \sum_{r=1}^{\infty} r^{-k-1}$ die RIEMANNsche Zetafunktion bezeichnen. Die Formeln (7.A21) bis (7.A24) wurden insbesondere verwendet, um die g_m -Funktionen numerisch zu berechnen; wir geben die FORTAN-IV-Subroutine zur Berechnung der g_1, g_2, g_3 in Tafel IX an.

T a f e l IX

Fortran-Subroutine zur Berechnung von ξ_1, ξ_2, ξ_3, G_1 (7.A9)

```
FUNCTION AG(U,M)
  IF(U.GT.10.) GOTO 666
  AG=0.
  PG=1.
  IG=0
  DF=-1.
  IF(M.EQ.2) DF=-2
  IF(M.EQ.3) DF=-6
  SU=U
667 IG=IG+1
  PG=PG*SU/IG
  IF(ABS(PG).LE.1.E-6) GOTO 668
  AG=AG+PG/IG**M
  GOTO 667
668 AG=AG*DF
  RETURN
666 ALU=ALOG(U)
  IF(M.EQ.1) AG=.57721+ALU
  IF(M.EQ.2) AG=(ALU+1.15443)*ALU+1.97811
  IF(M.EQ.3) AG=((ALU+1.73165)*ALU+5.93434)*ALU+5.44487
  RETURN
END
```

Input: U, M

OUTPUT: AG(U,M) = $\xi_m(u)$

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

1. M. Abramowitz und J. A. Stegun (Hrsg.)
Handbook of Mathematical Functions (Dover,
New York, 1968)
 2. M. M. Agrest, S. F. Kilin, M. M. Rikenglaz und
J. M. Rozman
Opt. Spectrosc. 27, 514 (1969)
 3. K. Allinger und A. Blumen
J. Chem. Phys. 72, 4608 (1980)
 4. K. Allinger und A. Blumen
Chem. Phys. Lett. 79, 494 (1981)
 5. K. Allinger und A. Blumen
J. Chem. Phys. 75, 2762 (1981)
 6. K. Allinger und A. Blumen
9th Molecular Crystal Symposium, Kleinwalsertal,
S. 15 (1980)
 7. M. V. Artamanova, Ch. M. Briskina, A. I. Burshtein,
L. D. Zusman und A. G. Skleznev
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 62, 863 (1972)
[Sov. Phys. JETP 35, 457 (1972)]
 8. R. A. Auerbach, G. W. Robinson und R. W. Zwanzig
J. Chem. Phys. 72, 3528 (1980)
 9. H. Bauer
Wahrscheinlichkeitstheorie und Grundzüge der
Maßtheorie
Walter de Gruyter, Berlin, 1974
 10. A. Blumen
J. Chem. Phys. 72, 2632 (1980)
-

11. A. Blumen, J. Klafter und R. Silbey
J. Chem. Phys. 72, 5320 (1980)
12. A. Blumen und J. Manz
J. Chem. Phys. 71, 4694 (1979)
13. A. Blumen, J. Manz und V. Yakhot
Chem. Phys. 26, 287 (1977)
14. A. Blumen und R. Silbey
J. Chem. Phys. 70, 3707 (1979)
15. A. Blumen und G. Zumofen
Chem. Phys. Lett. 70, 387 (1980)
16. C. Brezinski
Padé-type approximation and general orthogonal
polynomials
Birkhäuser, Basel, 1980
17. A. I. Burshtein
Zh. Eksp. Teor. Fiz 62, 1695 (1972)
[Sov. Phys. JETP 35, 882 (1972)]
18. P. R. Butler, M. J. Pilling, S. A. Rice and
T. J. Stone
Can. J. Chem. 55, 2124 (1977)
19. H. S. Carslaw und J. C. Jaeger
Conduction of heat in solids
Oxford, Clarendon, 1959
20. S. D. Colson, S. M. George, T. Keyes und V. Vaida
J. Chem. Phys. 67, 4941 (1977)
21. D. L. Dexter
J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)
22. A. B. Doktorov, A. A. Kipriyanov und A. I. Burshtein
Zh. Eksp. Theor. Fiz. 74, 1184 (1978)
[Sov. Phys. JETP 47, 623 (1978)]

23. R. P. Feynman und A. Hibbs
Quantum Mechanics and Path Integrals
Mc Graw-Hill, New York, 1965
 24. T. Förster
Z. Naturforsch. Teil A 4, 321 (1949)
 25. T. Förster
Discuss. Faraday Soc. 27, 7 (1959)
 26. T. Förster
Radiat. Res. Suppl. 2, 326 (1960)
 27. T. Förster
in: Modern Quantum Chemistry (Hrsg. O. Sinanoğlu)
Academic Press, New York, 1965, Bd. 3, S. 93
 28. C. R. Gochanour, H. C. Andersen und M. D. Fayer
J. Chem. Phys. 70, 4254 (1979)
 29. S. I. Golubov und Yu. V. Konobeev
Fiz. Tverd. Tela 13, 3185 (1971)
[Sov. Phys. Solid State 13, 2679 (1972)]
 30. S. I. Golubov und Yu. V. Konobeev
Phys. Status Solidi B 70, 373 (1975)
 31. U. Gösele, M. Hauser und U. K. A. Klein
Z. Phys. Chem. NF 99, 81 (1976)
 32. U. Gösele
Physica (Utrecht) B 85, 317 (1977)
 33. U. Gösele
Spectr. Lett. 11, 445 (1978)
 34. D. L. Huber
Phys. Rev. B 20, 2307 (1979)
 35. D. L. Huber, D. S. Hamilton und B. Barnett
Phys. Rev. B 16, 4642 (1977)
-

36. G. F. Imbusch
Phys. Rev. 153, 326 (1967)
 37. M. Inokuti und F. Hirayama
J. Chem. Phys. 43, 1978 (1965)
 38. M. Kac
Trans. Amer. Math. Soc. 65, 1 (1949)
 39. M. Kac
Probability and Related Topics in Physical
Sciences
Lect. in Appl. Math., Bd. 1
Interscience, London, 1959
 40. J. Klafter und R. Silbey
J. Chem. Phys. 72, 843 (1980)
 41. J. Klafter und R. Silbey
J. Chem. Phys. 72, 849 (1980)
 42. R. S. Knox
in: Topics in Photosynthesis (Hrsg. J. Barber)
Elsevier/North Holland, Amsterdam, 1977, Bd. 2
 43. R. Kopelman, E. M. Monberg, F. W. Ochs und
P. N. Prasad
J. Chem. Phys. 62, 292 (1975)
 44. R. Kopelman
in: Topics in Applied Physics (Hrsg. F. K. Fong)
Springer, Berlin, 1976 Bd. 15
 45. H. A. Kramers
Physica (Utrecht) 7, 284 (1940)
 46. R. Kubo
J. Phys. Soc. Jpn. 17, 1100 (1962)
 47. M. Lax
Rev. Mod. Phys. 38, 359 (1966)
-

48. J. Manz
Chem. Phys. 24, 51 (1977)
49. G. C. Nieman und G. W. Robinson
J. Chem. Phys. 37, 2150 (1962)
50. M. J. Pilling und S. A. Rice
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 71, 1563 (1975)
51. M. J. Pilling und S. A. Rice
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 72, 792 (1976)
52. P. J. Robinson und K. A. Holbrook
Unimolecular Reactions
Wiley-Interscience, London, 1972
53. I. M. Rozman
Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Fiz. 36, 922 (1972)
[Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 36, 833 (1972)]
54. H. Rutishauser
Der Quotienten-Differenzen-Algorithmus
Birkhäuser, Basel, 1957
55. V. P. Sakun
Fiz. Tverd. Tela 14, 2199 (1972)
[Sov. Phys. Solid State 14, 1906 (1973)]
56. R. Sauer und I. Szabó
Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs
Springer, Berlin, 1968, Bd. 3
57. T. A. Shakhverdov
Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Fiz. 36, 1018 (1972)
[Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 36, 920 (1972)]
58. R. Silbey
Ann. Rev. Phys. Chem. 27, 203 (1976)

59. B. Simon
Functional Integration and Quantum Physics
Academic, New York, 1979
60. I. Z. Steinberg und E. Katchalski
J. Chem. Phys. 48, 2404 (1968)
61. H. Sternlicht, G. C. Nieman und G. W. Robinson
J. Chem. Phys. 38, 1326 (1963)
62. M. Tachiya und A. Mozumder
Chem. Phys. Lett. 28, 87 (1974)
63. M. Tachiya und A. Mozumder
Chem. Phys. Lett. 34, 77 (1975)
64. F. B. Tudron und S. D. Colson
J. Chem. Phys. 65, 4184 (1976)
65. N. J. Turro
Modern Molecular Photochemistry
Benjamin/Cummings, Menlo Park, Calif., 1978
66. G. E. Uhlenbeck und L. S. Ornstein
Phys. Rev. 36, 823 (1930)
67. R. Voltz, G. Laustriat und A. Coche
J. Chim. Phys. 63, 1253 (1966)
68. Yu. K. Voron'ko, T. G. Mamedov, V. V. Osiko,
A. M. Prokhorov, V. P. Sakun und I. A. Shcherbakov
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 71, 478 (1976)
[Sov. Phys. JETP 44, 251 (1976)]
69. H. S. Wall
Analytic Theory of Continued Fractions
D. Van Nostrand Comp., New York, 1948
70. M. C. Wang und G. E. Uhlenbeck
Rev. Mod. Phys. 17, 323 (1945)

71. N. Wiener
J. Math. Phys. Sci. 2, 132 (1923)
 72. J. C. Wright
in: Topics in Applied Physics (Hrsg. F. K. Fong)
Springer, Berlin, 1976, Bd. 15
 73. J. T. Yardley
Introduction to Molecular Energy Transfer
Academic Press, New York, 1980
 74. M. Yokota und O. Tanimoto
J. Phys. Soc. Jpn. 22, 779 (1967)
 75. F. Yonezawa und T. Matsubara
Progr. Teor. Phys. 35, 357 (1966)
 76. B. Yoon, J. M. Deutch und J. H. Freed
J. Chem. Phys. 62, 4687 (1975)
 77. L. D. Zusman
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 73, 662 (1977)
[Sov. Phys. JETP 46, 347 (1977)]
-