

POLARISATIONSSPEKTREN DER PHOTOLUMINESZENZ IN ISOTROPER LÖSUNG

TH. FÖRSTER

*Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Deutsche
Bundesrepublik*

GRUNDSÄTZLICHES

Bei mehreren spektroskopischen Methoden lässt sich durch Anwendung polarisierten Lichtes der Informationsgehalt erhöhen. Auch Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind unter geeigneten Bedingungen polarisiert. Die spektrale Untersuchung dieser Polarisation ergibt zusätzliche Informationen über die Art der an der Lichtabsorption und -emission beteiligten Elektronenzustände und deren Eigenschaften. Obwohl diese Tatsache bereits seit längerer Zeit bekannt ist¹, hat man erst während der letzten Jahre damit begonnen, diese Möglichkeit stärker auszuschöpfen.

Eine polarisierte Emission erfordert selbstverständlich eine Anisotropie des emittierenden Systems, hier also der Moleküle selbst und deren Verteilung im umgebenden Medium. Die Mehrzahl der Moleküle ist anisotrop, und es gibt verschiedene Methoden zur Herstellung anisotroper Verteilung, etwa durch Einbetten in anisotrope Wirtskristalle oder gereckte Folien² oder auch durch Ausrichtung in elektrischen Feldern³. Aber selbst bei isotropen Lösungen ohne jede Vorzugsrichtung der unangeregten Moleküle erhält man durch Anregung mit polarisiertem oder selbst unpolarisiertem Licht eine anisotrope Richtungsverteilung der für die Emission allein wesentlichen elektronenangeregten Moleküle. Diese und ähnliche Methoden werden neuerdings gelegentlich als solche der "Photoselektion" bezeichnet⁴.

Das Prinzip dieser für Fluoreszenz und Phosphoreszenz gleichermassen anwendbaren Methode ist in *Abb. 1* dargestellt. Die Anregung erfolgt mit

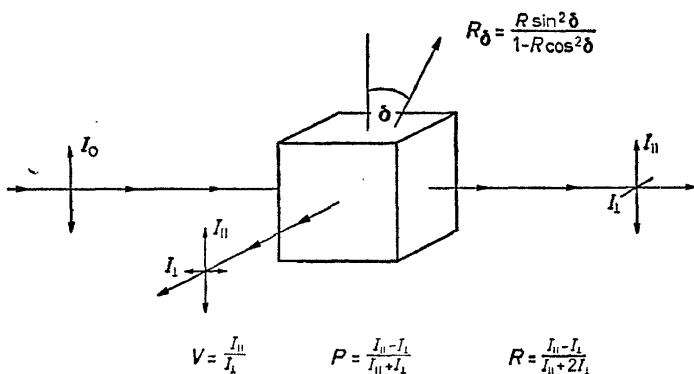


Abb. 1. Messung polarisierter Lumineszenz und Definition von V , P und R

linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor in senkrechter Richtung angenommen ist. Von den in der Lösung vorhandenen Molekülen werden diejenigen mit günstiger Orientierung bevorzugt angeregt, sodass eine anisotrope Richtungsverteilung der angeregten Moleküle resultiert. Falls diese Anisotropie während der Dauer der Anregung—einige 10^{-8} sec für Fluoreszenz und bis zu einigen Sekunden für Phosphoreszenz—erhalten bleibt, ist die Emission zu einem gewissen Grade polarisiert. Üblicherweise untersucht man diese in einer beliebigen Richtung innerhalb der Horizontalebene, indem man die Intensitäten der beiden Polarisationskomponenten parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung des Erregungslichts misst†. Zur quantitativen Beschreibung sind verschiedene, in *Abb. 1* definierte, Ausdrücke gebräuchlich: das Polarisationsverhältnis (polarization ratio) V , der Polarisationsgrad (degree of polarization) P und die Emissionsanisotropie (emission anistropy) R . Für elektrischen Dipolcharakter von Absorption und Emission, der in praktisch allen hier interessierenden Fällen vorliegen dürfte, ist die von Jablonski⁵ eingeführte Grösse R besonders zweckmässig. Mit ihr ist die Differenz $I_{\parallel} - I_{\perp}$ der beiden Polarisationskomponenten zu der Grösse $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ ins Verhältnis gesetzt, die der in alle Raumrichtungen emittierten Intensität proportional ist. Die Emissionsanisotropie ist deshalb eine additive Grösse und zur Formulierung theoretischer Zusammenhänge besonders geeignet. Sie wird daher im Folgenden bevorzugt benutzt werden.

Die Emissionsanisotropie ist grundsätzlich nicht nur von der Frequenz ν_a des absorbierten Erregungslichts abhängig, sondern auch für die einzelnen Frequenzen ν_e innerhalb des Emissionsspektrums verschieden. Sie ist daher eine Funktion $R(\nu_a, \nu_e)$ dieser beiden Veränderlichen. Üblicherweise hält man die eine oder die andere dieser Frequenzen konstant und bezeichnet $R_{\nu_a}(\nu_e)$ als Emissionspolarisationsspektrum, $R_{\nu_e}(\nu_a)$ als Erregungs- oder Absorptionpolarisationsspektrum. Selbstverständlich müssen diese beiden Funktionen für mehr als eine konstante Frequenz gemessen werden, um die vollständige Funktion $R(\nu_a, \nu_e)$ zu erhalten.

EXPERIMENTELLES

Experimentelle Anordnungen zur Messung von Fluoreszenz- und Erregungspolarisationsspektren sind von mehreren Autoren beschrieben worden⁸⁻¹⁰. Sie erhalten notwendigerweise zwei Monochromatoren, von denen der erste zur Aussonderung der Erregungsfrequenz aus der Strahlung einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum und der zweite zur Zerlegung der Emission dient. Zur Polarisation der Erregung und zur Messung der Polarisation in Emission dienen Glan-Prismen oder evtl. Polarisationsfolien, die Intensitätsmessungen erfolgen photoelektrisch. Besondere Genauigkeit sollte durch Kompensationsmessungen erreichbar sein, bei denen die Polarisation des emittierten Lichts durch ein Glas- oder Quarzplattensatz unter Verwendung einer rotierenden $\lambda/2$ -Platte als Polarisationsindikator messbar kompensiert wird.

Es gibt allerdings zahlreiche Ursachen, die zu einer Veränderung des

† Die in anderen Raumrichtungen zu messenden Intensitäten sind im Falle elektrischer Dipolstrahlung dadurch festgelegt (vgl. *Abb. 1*) und geben daher keine zusätzliche Information. Sie können aber zur Feststellung des Dipol-Charakters der Emission benutzt werden^{6,7}.

wahren, allein durch die emittierten Moleküle bedingten, Polarisationsgrades führen können. Einige hier zu erwähnende apparative Ursachen sind: nicht ideale Polarisationsoptik, endliche Ausdehnung der Strahlenbündel und Streulicht, letzteres insbesondere bei geringem Unterschied zwischen ν_a und ν_e . Weitere Ursachen können von der zu untersuchenden Lösung selbst herrühren, wie z.B. die Rotationsdepolarisation in Medien unzureichender Viskosität, die Konzentrationsdepolarisation durch zwischenmolekularen Energieübergang und die Sekundärlumineszenz als Folge von Reabsorption. Bei zu intensiver Erregung wäre auch mit Abweichungen von der bei der weiteren Auswertung solcher Messungen vorausgesetzten isotropen Verteilung der unangeregten Moleküle durch anisotropes, reversibles oder irreversibles, Ausbleichen zu rechnen.

Es ist begreiflich, dass die Messung wahrer Polarisationspektren schwierig ist, da die Vermeidung aller Fehlerursachen zwangsläufig mit Intensitätsverlusten verbunden ist. Von verschiedenen Autoren^{4,11} sind Korrekturverfahren zur Berücksichtigung der Störeffekte angegeben worden, die aber keineswegs alle Unsicherheiten beseitigen können.

STARKE ELEKTRONENÜBERGÄNGE

Die Theorie der Lumineszenzpolarisation isotroper Lösungen ist—bei Beschränkung auf Dipolübergänge—verhältnismässig einfach¹². Die Wahrscheinlichkeiten für Absorption bei der Frequenz ν_a und für Emission bei der Frequenz ν_e sind in bekannter Weise durch die molekülfesten Übergangsmomente \vec{M}_a bzw. \vec{M}_e gegeben, von denen hier nur die Richtungen interessieren, die durch entsprechende Einheitsvektoren \vec{m}_a und \vec{m}_e charakterisiert seien. Die Schwingung des Erregungslichts sei längs der z-Achse eines raumfesten Koordinatensystems angenommen.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein beliebig orientiertes Molekül nach erfolgter Anregung zum Erregungslicht parallel schwingendes Licht emittiert, ist dann:

$$W = \frac{I_{\parallel}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{\overline{m_{a,z}^2 \cdot m_{e,z}^2}}{\overline{m_{a,z}^2}} \quad (1)$$

wobei die Überstreichung eine Mittelung über sämtliche räumliche Orientierungen der Moleküle bedeutet. Für einen festen Winkel α zwischen \vec{m}_a und \vec{m}_e ergibt eine einfache Rechnung:

$$W = \frac{1}{5} + \frac{2}{5} \cos^2 \alpha \quad (2)$$

und damit

$$R = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{3}{5} \cos^2 \alpha - \frac{1}{5} \quad (3^*)$$

Für parallele Orientierung der beiden Übergangsmomente enthält man daraus $R = \frac{2}{5}(P = \frac{1}{2})$, für senkrechte Orientierung $R = -\frac{1}{5}(P = -\frac{1}{3})$. In Molekülen der Symmetrien C_{2v} , D_2 oder D_{2h} , in denen bereits durch die Symmetrie ein cartesisches Koordinatensystem festgelegt ist, existieren nur

PHOTOLUMINESZENZ IN ISOTROPER LÖSUNG

Übergangsmomente längs dieser Achsen. Für solche Moleküle sollte man daher nur die hier angegebenen Extremwerte von R bzw. P erwarten. Bei Molekülen mit einer mehrzähligen Symmetrieachse (z.B. D_{3h} oder D_{6h}) ergibt sich wegen der vorliegenden Entartung $R = \frac{1}{10}$ als das Mittel aus den Werten für parallele und senkrechte Orientierung ($P = \frac{1}{7}$). In Abb. 2 sind die von Zimmermann und Joop¹³ gemessenen Fluoreszenz- und Erregungspolarisationspektren von Perylen (D_{2h}) wiedergegeben.

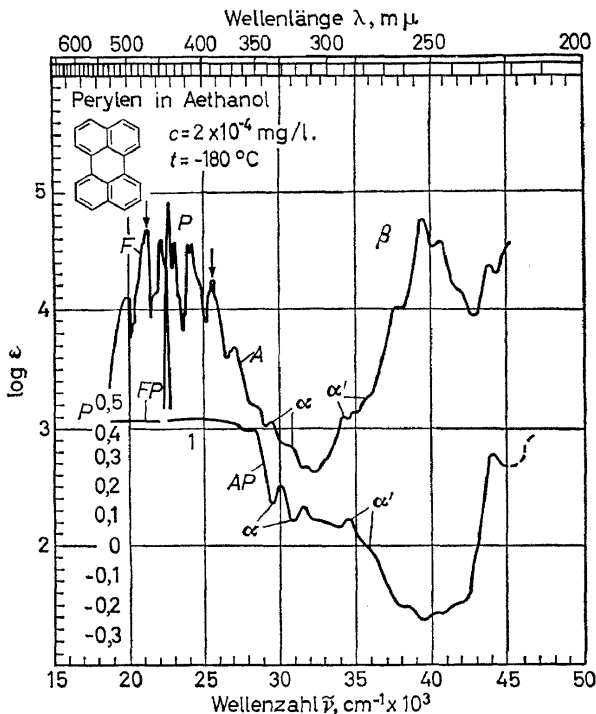


Abb. 2. Perylen. A: Absorptionsspektrum; F: Fluoreszenzspektrum; AP: Absorptions-Polarisationsspektrum; FP: Fluoreszenz-Polarisationsspektrum¹³

Tatsächlich ist hier im Bereich jedes der beiden starken Absorptionsgebiete die Erregungspolarisation nahezu konstant, und die Werte entsprechen etwa den Extremwerten für parallele bzw. senkrechte Orientierung der Übergangsmomente. Auch die Fluoreszenzpolarisation ist hier nahezu einheitlich.

Eine solche im wesentlichen einheitliche Polarisation in Absorption und Fluoreszenz ist typisch für stark erlaubte Elektronenübergänge und insbesondere an Farbstoffen schon frühzeitig beobachtet worden. Die Richtung des Übergangsmoments ist dann praktisch allein durch den Elektronenübergang selbst festgelegt und deshalb sowohl innerhalb des Fluoreszenzspektrums als auch eines einheitlichen Absorptionsgebiets konstant. In solchen Fällen kann auch ohne weitere spektrale Auflösung der gemessene Polarisationsgrad zur Identifizierung von Elektronenübergängen benutzt werden.

SCHWÄCHERE ELEKTRONENÜBERGÄNGE

Bereits in *Abb. 2* ist aber zwischen den beiden starken Absorptionsgebieten ein Bereich uneinheitlicher Polarisation erkennbar, der wohl kaum allein durch eine Überlagerung der beiden Absorptionsgebiete zu erklären ist. Dass nicht in allen Fällen die Polarisation ausschliesslich durch die Schwingungsrichtung des reinen Elektronenübergangs bedingt ist, wurde im Jahre 1957 durch eine Beobachtung von Williams an Pyren besonders deutlich¹⁴.

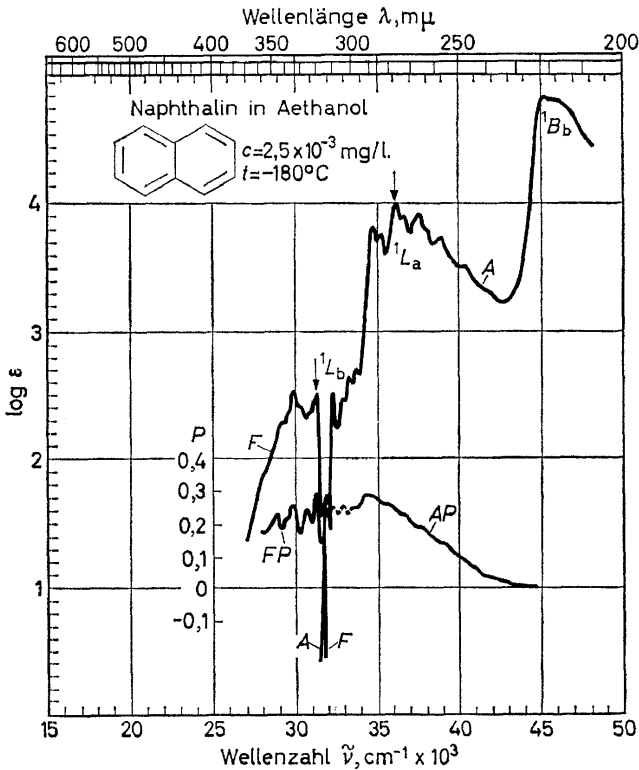


Abb. 3. Naphthalin. Bezeichnung wie in *Abb. 2*¹⁸

Dieser erhielt positive Fluoreszenzpolarisation bei Anregung in den Bereichen zweier Absorptionsgebiete, für die nach der Theorie der Spektren zueinander senkrechte Übergangsmomente anzunehmen sind. Ein Jahr später fanden Gurinovich und Sevchenko¹⁵ bei mehreren substituierten Phthalimiden beträchtliche Unterschiede der Polarisation nicht nur im Bereich des ersten Absorptionsgebiets sondern auch im Fluoreszenzspektrum, welches zweifellos durch einen einzigen Elektronenübergang zustandekommt. Sowohl hier als auch im Falle des Pyrens handelt es sich um Übergänge mit mässiger oder sogar sehr geringer Oszillatorenstärke.

Ein typischer Fall ist in *Abb. 3*, ebenfalls nach Zimmermann und Joop¹³, wiedergegeben. Die Elektronenübergänge zu den Anregungszuständen 1L_a und 1L_b besitzen zueinander senkrechte Übergangsmomente, aber die

Absorptions-Polarisation ist im ganzen Bereich positiv. Auch der Abfall der Polarisation im Bereich des kurzwelligen Ausläufers von 1L_a ist wohl kaum durch eine einfache Überlagerung mit dem nächsten Absorptionsgebiet 1B_b zu erklären. Ausserdem zeigt sowohl die Fluoreszenz- als auch die Erregungspolarisation im Bereich von 1L_b eine deutliche Struktur, welche die Schwingungsstruktur der zugehörigen Spektren widerspiegelt. Offenbar ist hier die Polarisation nicht ausschliesslich durch den Elektronenübergang sondern auch durch dessen individuelle Schwingungskomponenten, die vibronischen Übergänge, bestimmt.

Einen ersten Versuch zur Berücksichtigung des Einflusses der Kernschwingungen auf die Fluoreszenzpolarisation hat Jablonski¹⁶ bereits im Jahre 1950 unternommen. Die späteren theoretischen Deutungen gehen von Herzberg und Tellers¹⁷ klassischer Theorie der Schwingungsstruktur von Elektronenübergängen aus, deren Grundzüge hier kurz wiedergegeben sind.

Das Moment eines vibronischen Übergangs zwischen dem Schwingungsterm v des Grundzustandes g und dem Schwingungsterm w des Anregungszustandes k ergibt sich als das mit den entsprechenden vibronischen Wellenfunktionen gebildete Matrixelement des Momentoperators $\vec{M}(q, Q)$:

$$\vec{M}_{g,v \leftrightarrow k,w} = \int \int \Psi_{g,v}(q, Q) \vec{M}(q, Q) \Psi_{k,w}(q, Q) dq dQ \quad (4)$$

Dabei sind die Elektronenkoordinaten symbolisch durch q , die Normalkoordinaten der Kernbewegung durch Q dargestellt. Mit der Born-Oppenheimer'schen Separation der vibronischen Wellenfunktionen in Produkte von Elektronen- und Kernbewegungsanteilen:

$$\Psi_{g,v}(q, Q) = \Psi_g(q, Q) X_v^{(g)}(Q), \quad \Psi_{k,w}(q, Q) = \Psi_k(q, Q) X_w^{(k)}(Q) \quad (5)$$

erhält man:

$$\vec{M}_{g,v \leftrightarrow k,w} = \int X_v^{(g)}(Q) \vec{M}_{g \leftrightarrow k}(Q) X_w^{(k)}(Q) dQ \quad (6)$$

wobei:

$$\vec{M}_{g \leftrightarrow k}(Q) = \int \Psi_g(q, Q) \vec{M}(q, Q) \Psi_k(q, Q) dq \quad (7)$$

das noch von der Kernkonfiguration abhängige elektronische Übergangsmoment ist. Dessen Entwicklung nach Kernverrückungen in der Umgebung des Mittelwerts $Q = 0$ der Gleichgewichtskonfigurationen der beiden Elektronenzustände ergibt:

$$\begin{aligned} \vec{M}_{g,v \leftrightarrow k,w} \sim \vec{M}_{g \leftrightarrow k}(Q) \cdot \int X_v^{(g)}(Q) X_w^{(k)}(Q) dQ + \\ + \sum_i \left. \frac{\partial \vec{M}_{g \leftrightarrow k}}{\partial Q_i} \right|_0 \cdot \int X_v^{(g)}(Q) Q_i X_w^{(k)} dQ \end{aligned} \quad (8)$$

Der erste Summand von Gl. (8) enthält das mit einem Franck-Condon-Faktor multiplizierte elektronische Übergangsmoment für die Gleichgewichtskonfiguration. Er gibt den "erlaubten" Teil des Übergangs wieder, der wegen des Franck-Condon-Faktors ausser dem 0-0-Übergang nur total-symmetrische Schwingungsanregungen enthält. Bei stark erlaubten Über-

gängen, wo dieser Teil bei weitem überwiegt, bestimmt das elektronische Übergangsmoment die Polarisation des ganzen zugehörigen Absorptions- oder Emissionsbereiches.

Bei nur schwach erlaubten oder verbotenen Übergängen ist dagegen der zweite Teil der rechten Seite von Gl. (8) für die Polarisation von Bedeutung. Aus dem Integral über die Kernschwingungsfunktionen ergibt sich, dass dieser "verbotene" Teil nur mit einer nichttotalsymmetrischen Schwingungsanregung auftreten kann. Eine Entwicklung nach Elektroneneigenfunktionen ergibt weiterhin für die einzelnen Summenglieder in Gl. (8):

$$\frac{\partial \vec{M}_{g \leftrightarrow k}}{\partial Q_i} \Big|_0 \sim \sum_{s \neq g} c_{s,i}^{(g)} \vec{M}_{s \leftrightarrow k}(0) + \sum_{s \neq k} c_{s,i}^{(k)} \vec{M}_{g \leftrightarrow s}(0) \quad (9)$$

wobei die Koeffizienten $c_{s,i}$ die Mischung der Elektronenzustände g und k mit anderen infolge der Kopplung zwischen Elektronen-Kernbewegung wiedergeben. Die erste Summe rührt von der Mischung des Elektronengrundzustandes, die zweite von der meist stärkeren Mischung des Elektronenanregungszustandes her. Aus Gl. (9) erkennt man, dass die Übergangsmomente der "verbotenen" Banden andere Richtungen als diejenigen der "erlaubten" besitzen, nämlich diejenigen von Übergängen unter Beteiligung der zugemischten Elektronenzustände. In derartigen Fällen kann man nur aus der Polarisation des 0-0-Übergangs auf die Natur der beteiligten Elektronenzustände schließen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehrzähliger Symmetrieachse¹⁸ wie Triphenylen oder Coronen zeigen auch im Bereich verbotener Elektronenübergänge nahezu einheitliche Polarisation mit $R = \frac{1}{10}$ weil jene ihre Intensität der Zumischung entarteter Paare von π - π^* -Elektronenzuständen verdanken.

UNVOLLSTÄNDIGE SPEKTRALE AUFLÖSUNG

In Molekülen der Symmetrien C_{2v} , D_2 oder D_{2h} sind nicht nur die elektronischen sondern auch die vibronischen Übergangsmomente zueinander sämtlich entweder parallel oder senkrecht. In einem völlig aufgelösten Spektrum mit merklichem "verbotenem" Anteil sollte daher R zwischen den Werten $\frac{2}{3}$ und $-\frac{1}{3}$ oszillieren. Lösungsspektren komplizierter Moleküle sind aber wohl kaum hinreichend auflösbar, so dass nur gewisse Mittelwerte für die einzelnen Frequenzbereiche gemessen werden können. Die Theorie hierzu ist von Albrecht⁴ entwickelt und von Czekalla, Liptay und Döllefeld⁹ weiter ausgearbeitet worden und wird im folgenden in etwas vereinfachter Form dargestellt.

Wegen der Additivität der Emissionsanisotropie R ist über diese, bzw. wegen Gl. (3) über $\cos^2 \alpha$ zu mitteln. Für Moleküle mit D_{2h} - oder ähnlicher Symmetrie mit ausschliesslich parallelen oder zueinander senkrechten Übergangsmomenten nimmt $\cos^2 \alpha$ nur die Werte 0 und 1 an, den letzteren für Parallelorientierung. Daher ist der Mittelwert $\overline{\cos^2 \alpha}$ hier gleich der Wahrscheinlichkeit, dass eine Emission im Bereich von ν_e bei der Anregung im Bereich von ν_a mit parallelem Übergangsmoment erfolgt.

Diese Wahrscheinlichkeit lässt sich am einfachsten durch zwei vektorielle

PHOTOLUMINESZENZ IN ISOTROPER LÖSUNG

Funktionen $\vec{r}(\nu_a)$ und $\vec{s}(\nu_e)$ ausdrücken. Die Komponenten $r_x(\nu_a)$ usw. sind als die Wahrscheinlichkeiten definiert, dass eine Absorption im Bereich von ν_a mit einem zur molekülfesten x -usw.-Achse parallelen Übergangsmoment erfolgt. In entsprechender Weise sind die Komponenten $s_x(\nu_e)$ usw. durch die Momente der Emissionsübergänge bei ν_e definiert. Bei normaler Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, die nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts erfolgt, besteht zwischen den einzelnen Absorptions- und Emissionsprozessen keine Korrelation. Die Wahrscheinlichkeit paralleler Übergangsmomente in Absorption und Emission und somit auch $\cos^2 \alpha$ ist daher für das betreffende Frequenzintervall gleich dem inneren Produkt der beiden Vektoren:

$$\cos^2 \alpha(\nu_a, \nu_e) = (\vec{r}(\nu_a), \vec{s}(\nu_e)) \quad (10)$$

Damit folgt nach Gl. (3) für die Emissionsanisotropie:

$$\begin{aligned} R(\nu_a, \nu_e) &= \frac{1}{5}[3(\vec{r}(\nu_a), \vec{s}(\nu_e)) - 1] \\ &= \frac{1}{5}[3(r_x(\nu_a) \cdot s_x(\nu_e) + r_y(\nu_a) \cdot s_y(\nu_e) + r_z(\nu_a) \cdot s_z(\nu_e)) - 1] \quad (11) \end{aligned}$$

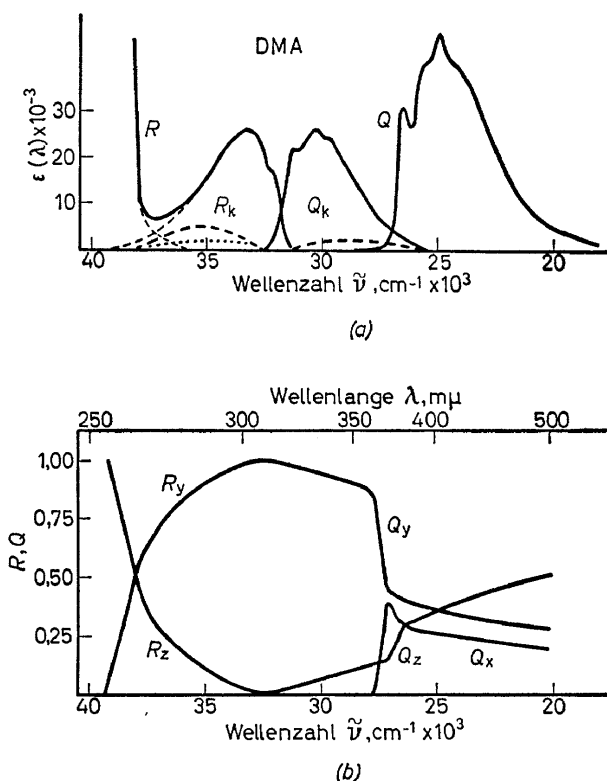


Abb. 4. *N*-Dimethylanilin in 3-Methylpentan, 77°K. Oben: Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz; unten: Komponenten der Übergangsmomente in Absorption (R) und Emission (Q)¹⁹

Die vektoriellen Funktionen $\vec{r}(\nu_a)$ und $\vec{s}(\nu_e)$, welche die mittleren Richtungen der Absorptions- bzw. der Emissionsprozesse innerhalb des Moleküls bei den zugehörigen Frequenzen festlegen, sind als Supplemente der skalaren Absorptions- und Emissionsspektren aufzufassen. Die Analyse eines Polarisationspektrums besteht in der Ermittlung dieser vektoriellen Funktionen je einer Veränderlichen aus der skalaren Funktion zweier Veränderlichen $R(\nu_a, \nu_e)$.

Derartige Analysen von Polarisationspektren sind von Kalantar und Albrecht¹⁹ sowie von Czekalla, Liptay und Döllefeld⁹ durchgeführt worden. Als Beispiel sind in *Abb. 4* die an *N*-Dimethylanilin erhaltenen Tieftemperaturpektren wiedergegeben, bei denen ausser der Fluoreszenz auch die Phosphoreszenz erscheint. Die Koordinatenachsen sind dabei folgendermassen orientiert: *x* senkrecht zur Molekülebene, *z* in der Symmetrieachse und *y* senkrecht dazu in der Molekülebene. Man erkennt die gemischte Polarisation des ersten Singlett-Anregungszustandes, die in Absorption und Fluoreszenz annähernd spiegelsymmetrisch auftritt. Der Einsatz der Phosphoreszenz macht sich insbesondere an dem Auftreten der *x*-Polarisation, senkrecht zur Molekülebene, bemerkbar. Zwei verschiedene Polarisationskomponenten, eine davon senkrecht zur Molekülebene sind für die Phosphoreszenz von dem hier vorliegenden π - π^* - Tripletzustand auf Grund der Symmetrie seiner Elektroneneigenfunktionen zu erwarten, sie rühren von der durch Spin-Bahn-Kopplung induzierten Mischung mit π - π^* - und (vermutlich) π - σ^* - Anregungszuständen her. Die *z*-Komponente ist offenbar durch eine zusätzliche Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung induziert.

Der vorliegende Bericht konnte nur einzelne Beispiele von den vielfältigen Ergebnissen der Lumineszenz- Polarisationspektroskopie in isotropen Lösungen behandeln. Einige weitere interessante Arbeitsgebiete seien hier nur erwähnt: *n*- π^* -Phosphoreszenz und -Fluoreszenz von *N*-Heterozyklen^{20,21} und Carbonylverbindungen²²⁻²⁴, Phosphoreszenz von Verbindungen mit schweren Substituenten²⁵.

Es besteht kein Zweifel, dass es sich hier um einen aussichtsreichen Zweig der Molekülspektroskopie handelt, der sich in rascher Entwicklung befindet. Es ist zu hoffen, dass im Verlauf dieser Entwicklung auch die apparativen Hilfsmittel, die noch häufig als unzulänglich empfunden werden, weiter verbessert werden.

Literatur

- ¹ L. Grisebach. *Z. Physik* **101**, 13 (1936).
- ² A. Jablonski. *Nature* **133**, 140 (1934).
- ³ J. Czekalla, W. Liptay, und K.-O. Meyer. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **67**, 465 (1963).
- ⁴ A. C. Albrecht. *J. Mol. Spectry.* **6**, 84 (1961).
- ⁵ A. Jablonski. *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys.* **8**, 259 (1960).
- ⁶ S. I. Vavilov. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **10**, 1363 (1940).
- ⁷ I. Ketskemeti und L. Szaley. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **5**, 305 (1955).
- ⁸ W. Körber und V. Zanker. *Angew. Phys.* **17**, 398 (1964).
- ⁹ J. Czekalla, W. Liptay und E. Döllefeld. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **68**, 80 (1964).
- ¹⁰ F. Dörr. *Anal. Chem.* **197**, 241 (1963).
- ¹¹ A. Budo, I. Ketskemeti, E. Salkovits und L. Gargya. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **8**, 181 (1957).

PHOTOLUMINESZENZ IN ISOTROPER LÖSUNG

- ¹² F. Perrin. *Ann. Phys. (Paris)* **121**, 169 (1929).
- ¹³ H. Zimmermann und N. Joop. *Z. Elektrochem.* **65**, 138 (1961).
- ¹⁴ R. Williams. *J. Chem. Phys.* **26**, 1186 (1957).
- ¹⁵ G. P. Gurinovich und A. N. Sevchenko. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **22**, 1407 (1958).
- ¹⁶ A. Jablonski. *Acta Phys. Polon.* **10**, 193 (1950).
- ¹⁷ G. Herzberg und E. Teller. *Z. physik. Chem. Leipzig* **B21**, 410 (1933).
- ¹⁸ H. Zimmermann und N. Joop. *Z. Elektrochem.* **64**, 1215 (1960).
- ¹⁹ A. H. Kalanter und A. C. Albrecht. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **68**, 361 (1964).
- ²⁰ V. G. Krishna und L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **36**, 2217 (1962).
- ²¹ V. G. Krishna und L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **37**, 912 (1962).
- ²² V. G. Krishna. *J. Mol. Spectr.* **13**, 296 (1964).
- ²³ F. Dörr und J. Dehler. *Tetrahedron Letters* **3**, 189 (1965).
- ²⁴ M. A. El-Sayed und R. G. Brewer. *J. Chem. Phys.* **39**, 1623 (1963).
- ²⁵ F. Dörr und H. Gropper. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **67**, 193 (1963).
- ²⁶ T. Pavlopoulos und M. A. El-Sayed. *J. Chem. Phys.* **41**, 1082 (1964).