

## Multiparametermodelle für die Interpretation von Lösungsmiteleinflüssen auf spektroskopische und photophysikalische Parameter, 2. Mitt.<sup>1</sup>:

Zum Lösungsmiteleinfluß bei der photophysikalischen Desaktivierung  
photoangeregter *N,N*-Dialkylaniline

Michael Kupfer und Werner Abraham

Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-1040 Berlin,  
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 25. Mai 1982. Angenommen 29. Juli 1982)

*Multiparameter Models for the Interpretation of Solvent Influence on Spectroscopic and Photophysical Parameters, II. Solvent Influence on the Photophysical Desactivation of Photoexcited *N,N*-Dialkylanilines*

The anomalous photophysical desactivation behaviour of *p*-dimethylaminobenzonitrile and related *N,N*-dialkylanilines depends on specific solvent-solute interactions. The application of multiparameter models based on *Kamlet* and *Taft* to the solvatochromism of absorption and fluorescence and photophysical parameters demonstrates different relaxation mechanisms in aprotic and protic solvents, respectively. The main process is determined by solvent viscosity in protic solvents only.

(*Keywords*: *Dualfluorescence; Solvent multiparameter models; Solvent viscosity*)

### Einleitung

Die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf spektroskopische und photophysikalische Parameter *Y* (z. B. UV/VIS-Absorptions- bzw. Fluoreszenzenergien, Fluoreszenzquantenausbeuten) mit Multiparametermodellen (1) gibt die Möglichkeit, neben den elektrostatischen Wechselwirkungen auch spezifische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) bzw. den Einfluß der Lösungsmittelviskosität bei dynamischen Relaxationsprozessen zu quantifizieren<sup>1-4</sup>.

$$Y = Y_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + c\hat{\eta} \quad (1)$$

$\pi^*$  — Polaritätsparameter<sup>2</sup>

$\delta$  — Polarisierbarkeitsparameter (0 für aliphatische, 0,5 für polychlorierte und 1 für aromatische Lösungsmittel)<sup>2</sup>

$\alpha$  — Wasserstoffbrückendonorkapazität des Lösungsmittels<sup>2</sup>

$\beta$  — Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit des Lösungsmittels<sup>2</sup>

$\hat{\eta}$  — Lösungsmittelviskositätsparameter<sup>1</sup>.

Mit Hilfe dieses Multiparametermodells soll im folgenden an Hand verschiedener *N,N*-Dialkylaniline der Lösungsmittleinfluß auf das anomale photophysikalische Desaktivierungsverhalten einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse untersucht werden.

In der Literatur existieren insbesondere für die Interpretation des ungewöhnlichen Verhaltens des *p*-Dimethylaminobenzonitrils (*DMABN*) — in polaren Lösungsmitteln kann eine duale Fluoreszenz beobachtet werden — unterschiedliche Konzepte.

*Lippert et al.*<sup>5</sup> äußerte die Vorstellung, daß die zusätzliche Lumineszenz durch die lösungsmittelbedingte Inversion der spektroskopischen Zustände  ${}^1L_b$  und  ${}^1L_a$  verursacht wird.

*Kosower et al.*<sup>6</sup> stellte dagegen das Postulat auf, daß die zweite Fluoreszenz (longwavelength emission LE) einem durch Protonentransfer im angeregten Zustand entstandenen Molekül zuzuordnen ist. Diese Aussage beruht auf Fluoreszenzmessungen in deuterierten Alkoholen, die zeigten, daß das Verhältnis  $\varphi_{LE}/\varphi_{SE}$  im Vergleich zu den undeuterierten Lösungsmitteln deutlich anwuchs.

Schließlich wurde das Auftreten der LE-Fluoreszenz der Bildung eines fluoreszenzfähigen „twisted intramolecular charge-transfer“ (TICT) Zustand (Abb. 1) zugeschrieben<sup>7</sup>, der durch die Verdrillung der Dimethylaminogruppe im angeregten Zustand entsteht. Das kinetische Schema für diese adiabatische Photoreaktion  $B^* \rightarrow A^*$  (Abb. 2) nach *Grabowski*<sup>7</sup> schließt drei thermisch aktivierte Prozesse ein. Aus der guten Übereinstimmung von  $E_1$ , der aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmten Aktivierungsenergie, mit der Aktivierungsenergie des viskosen Flusses des Lösungsmittels wurde geschlossen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der TICT-Bildung durch die Viskosität des Lösungsmittels determiniert wird.

*Visser et al.*<sup>8</sup> identifizierte die Aktivierungsenergie  $E_1$  mit der Energie, die notwendig ist, um ein Lösungsmittelmolekül aus lösungsmittleigenen Strukturen (Cluster) herauszulösen und dann mit dem photoangeregten Molekül *DMABN* einen Exciplex zu bilden, der nach *Visser* für die LE-Emission verantwortlich ist.

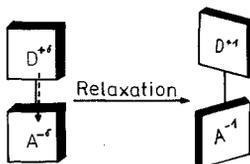


Abb. 1. Bildung des TICT-Zustandes durch Verdrillung nach voller Ladungsübertragung nach<sup>7</sup> (auf Grund der 0 oder 1-Alternative des CT-Übergangs ist auch eine verdrillte Form ohne Ladungsübertragung möglich)

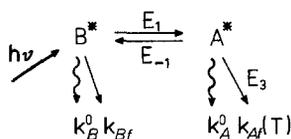


Abb. 2. Kinetisches Schema der adiabatischen Photoreaktion  $B^* \rightarrow A^*$  nach<sup>7</sup>

Die Anwendung von Gleichung (1) auf die Absorptions- und Fluoreszenzenergien sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten vom *DMABN* und weiterer Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln kann mit einfachen Mitteln Anhaltspunkte ergeben, die vorgestellten Konzepte weitergehend zu verifizieren.

### Experimenteller Teil

*DMABN* wurde durch Umkristallisation und Säulenchromatographie gereinigt. Die Lösungsmittel (Merck, Uvasol) wurden ohne weitere Reinigung benutzt. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-556-Spektrophotometer aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spektralfuorimeter MPF-2A (Hitachi-Perkin-Elmer) registriert. Für die Realisierung der multiplen Regressionsrechnungen stand ein Rechenprogramm (SESA 1) für den INTERDATA Modell 6/16 zur Verfügung<sup>1</sup>.

### Ergebnisse

#### *p*-Dimethylaminobenzonitril (*DMABN*, **1**)

Einen sicheren Hinweis für die Beeinflussung des spektroskopischen Verhaltens von **1** durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken gibt die Auswertung der Absorptionsenergien in den verschiedenen Lösungsmitteln. Die Einbeziehung des Lösungsmittelparameters  $\alpha$  [Tab. 1 (1.2)] führt zu einer signifikanten Verbesserung des linearen Modells



überein. Diese Tatsache bestätigt die Annahme des in Abb. 2 angegebenen Gleichgewichts der beiden fluoreszenzfähigen Zustände.

*N,N-Diethyl-4-(dichlor-1,3,5-triazinyl)anilin (2)*

Auch für **2** wird die Bildung eines TICT-Zustandes postuliert<sup>10</sup>. Da jedoch in Lösung nur eine Fluoreszenz zu beobachten ist, wird die TICT-Bildung als bestimmender strahlungsloser Desaktivierungsprozeß (internal conversion) angesehen. Die in verschiedenen Lösungsmitteln angegebenen Fluoreszenzquantenausbeuten<sup>10</sup> sind eine meßbare Größe der Konkurrenz der Entvölkerung des  $S_1$ -Zustandes (Fluoreszenz/internal conversion). Aus den berechneten Regressionsgeraden (2.1—2.3) folgt:

— der Regressionskoeffizient von  $\pi^*$  ist negativ (2.1—2.3), d. h. je polarer das Lösungsmittel, desto kleiner die Quantenausbeute;

— der Regressionskoeffizient von  $\alpha$  ist negativ (2.2—2.3), d. h. spezifische Wechselwirkungen beeinflussen die Quantenausbeute. Der Nachweis der spezifischen Wechselwirkungen von **2** in Alkoholen mit (1) steht im Gegensatz zu der Aussage von Cowley et al.<sup>10</sup>;

— auf Grund der fehlenden Signifikanz von  $\hat{\eta}$  (2.3), einem Maß der Lösungsmittelviskosität, folgt, daß der bestimmende IC-Prozeß nicht von der Lösungsmittelviskosität bestimmt wird.

*2-[6-(2,2-Dicyan-vinyl)-3,4-dihydro-2,2,4-trimethyl-2H-chinolyl]ethylbenzoat (3)*

Die Untersuchung des photophysikalischen Desaktivierungsverhaltens verschiedener *N,N*-Dialkylaminobenzylidenmalonitrile durch Law et al.<sup>11</sup> zeigte, daß auch bei dieser Substanzklasse die TICT-Bildung den strahlungslosen Desaktivierungsprozeß darstellen sollte.

Da in **3** eine Verdrillung der substituierten Aminogruppe durch die Fixierung im Chinolingerüst als Relaxationsprozeß ausgeschlossen ist, bleibt nur die Bewegung bedeutend größerer Molekülteile als strahlungsloser Desaktivierungskanal. Auf Grund dieser Besonderheit wird analog zum *N,N*-Dimethylaminobenzylidenmalonitril (**4**) (vgl.<sup>1</sup>) die Absorption und Fluoreszenz von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln charakterisiert.

Die negativen Regressionskoeffizienten  $s_{3,2}$  und  $a_{3,2}$  für die Absorption von **3** belegen dabei eine positive Solvatochromie bzw. spezifische „solvens-solute“-Wechselwirkungen an den Cyanogruppen.

Auch das Fluoreszenzverhalten wird erst durch die Berücksichtigung der Wasserstoffbrückendonorfähigkeit des Lösungsmittels (3.3 bzw. 3.4) ausreichend erklärt.

Tabelle 1. *Multiple lineare Regressionsgleichungen*  $Y = Y_0 + s\pi^* + a\alpha + c\hat{\eta}$   
 (in Klammern Vertrauensbereich;  $s', a', c'$  = standardisierte Regressionskoeffizienten,  $N$  = Anzahl der Lösungsmittel,  $R$  = multipler Korrelationskoeffizient,  $B^*$  = korrigiertes multiples Bestimmtheitsmaß,  $SD$  = Standardabweichung der Regressionsgeraden;  $\tilde{v}_A$  = Absorptionsmaximum,  $\tilde{v}_F$  = Fluoreszenzmaximum, in  $10^6 \text{ m}^{-1}$ ; es wurden nur alphabetische Lösungsmittel  $\delta = 0$  verwendet)

$Y$	$Y_0$	$s$	$s'$	$a$	$a'$	$c$	$c'$	$N$	$ R $	$B^*$	$SD$
$\tilde{v}_A$	35,47	-1,96 (0,31)	—	—	—	—	—	21	0,952	0,900	0,17 1.1
$\tilde{v}_A$	35,53	-1,84 (0,21)	-0,90	-0,44 (0,18)	-0,24	—	—	21	0,980	0,957	0,15 1.2
$\tilde{v}_F^{\text{LE}}$	25,54	-5,70 (1,32)	—	—	—	—	—	5	0,992	0,979	0,24 1.3
$\tilde{v}_F^{\text{SE}}$	29,15	-1,84 (0,74)	—	—	—	—	—	8	0,929	0,839	0,31 1.4
$\ln \varphi_{\text{SE}}$	-1,13	-3,85 (1,03)	—	—	—	—	—	8	0,969	0,928	0,41 1.5
$\ln \varphi_{\text{LE}}$	-2,10	5,03 (3,92)	—	—	—	-6,92 (5,05)	—	5	0,973	0,929	0,22 1.6



Das Ausmaß der Ladungsübertragung bei der Photoanregung von **3** ist verglichen mit **4** kleiner, was der Vergleich der Regressionskoeffizienten für Absorption und Fluoreszenz zeigt. Diese Abschätzung gilt jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen, da keine Aussagen über den *Onsager*-Wechselwirkungsradius berücksichtigt werden. Im vorliegenden Fall bestätigen die mit einem *Onsager*-Modell erhaltenen Dipolmomente im Anregungszustand<sup>11</sup> die qualitative Abschätzung.

Der Nachweis des Einflusses von  $\alpha$  auf das spektroskopische Verhalten von **3** widerspricht der von *Law* getroffenen Aussage, daß allein die Lösungsmittelpolarität Absorption und Fluoreszenz bestimmt. Somit ist die Anwendbarkeit von **3** als Indikator für die Polarität von Micellen nicht unproblematisch<sup>12</sup>.

Die Fluoreszenzquantenausbeute von **3** hängt in einer Reihe von protischen Lösungsmitteln nur von der Viskosität ab<sup>12</sup>. Der Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und dynamischer Viskosität entspricht der von *Förster et al.*<sup>13</sup> abgeleiteten Beziehung mit einem Anstieg von 0,66. Diese Abhängigkeit ist jedoch nicht über den gesamten Viskositätsbereich der verwendeten Lösungsmittel gegeben. Vielmehr ist unterhalb von etwa 2 cP kein Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und Viskosität zu erkennen. Benutzt man als Maß der Lösungsmittelviskosität  $\hat{\eta}$ , wird eine analoge Aussage erhalten (3.5), wenn man allein die viskosereren höheren Alkohole 1-Propanol bis 1-Octanol bzw. 1,2-Ethandiol einbezieht. Der Versuch, die in verschiedenen Lösungsmitteln angegebenen Quantenausbeuten mit Gleichung (1) zu charakterisieren, erbringt dagegen keinen sinnvollen Zusammenhang. Deshalb erscheint **3** in einem bestimmten Viskositätsbereich als Viskositätsindikator geeignet.

### Diskussion

Die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf das strahlende bzw. nichtstrahlende Desaktivierungsverhalten photoangeregter Donator-Akzeptor-substituierter Arene weist auf sehr komplexe Relaxationsmechanismen zum fluoreszierenden Molekül hin. Es zeigt sich, daß die UV/VIS-Absorptionsenergien in protischen Lösungsmitteln neben der Lösungsmittelpolarität durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt werden. Da der Regressionskoeffizient  $a$  stets negativ ist, kann das Zentrum der spezifischen Wechselwirkungen an der Cyanogruppe, dem Ort, der durch den Elektronenübergang gewachsenen Elektronendichte, angegeben werden. Neben dem qualitativen Nachweis spezifischer „solvens-solute“-Wechselwirkungen kann auch die Richtung des Elektronenübergangs im photoangeregten Molekül beurteilt werden.

Die Fluoreszenzenergien von **1** und **3** werden ebenfalls durch verschiedene Lösungsmittleigenschaften beeinflusst. In aprotischen Lösungsmitteln ( $\alpha = 0$ ) hängt  $\nu_{LE}$  allein von der Lösungsmittelpolarität ab. Auch die Energie der SE-Emission wird unter diesen Bedingungen nur von der Polarität signifikant bestimmt. Die große positive Solvatochromie der LE-Emission ( $s_{1,3} = -5,7$ ) weist dabei auf einen sehr polaren Zustand hin, aus dem die Fluoreszenz erfolgt. INDO-Berechnungen mit der Einbeziehung der Lösungsmittelpolarität über eine *Onsager*-Gleichung zeigten bei **1** die Begünstigung der TICT-Bildung in polaren Lösungsmitteln<sup>14</sup>.

Die Fluoreszenzanklingzeiten für beide Emissionen sind in aprotischen Lösungsmitteln kleiner 10 ps<sup>15</sup>. Auf dieser Zeitskala wäre es möglich, eine Verdrillung der Dimethylaminogruppe aus der Ebene (TICT-Bildung) anzunehmen. Gegen solch einen Relaxationsmechanismus sprechen aber elektrooptische Messungen von *Baumann*<sup>16</sup>, die zeigten, daß das Dipolmoment des LE-Zustandes bei der Relaxation vom *Franck-Condon*-angeregten zum fluoreszierenden Zustand nicht wesentlich geändert wird.

Die Untersuchung der Fluoreszenzquantenausbeuten  $\varphi_{LE}$  bzw.  $\varphi_{SE}$  belegen, daß nur die Quantenausbeute der LE-Fluoreszenz einen viskositätsabhängigen Term enthält. Deshalb wird die Konkurrenz  $\varphi_{SE}/\varphi_{LE}$  nur scheinbar von der Lösungsmittelviskosität determiniert. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den aus Temperaturvariationen erhaltenen Aussagen über die postulierte TICT-Bildung. Vielmehr wird die Annahme bestätigt, wonach **1** aus dem Gleichgewichtszustand A\* (vielleicht TICT-Zustand) gegen die Lösungsmittelviskosität Torsionsschwingungen realisieren muß, die den strahlenden Übergang aus A\* wahrscheinlicher machen<sup>5</sup>.

Die Charakterisierung des Lösungsmiteleinflusses auf die photo-physikalischen Parameter von **1** kann natürlich keine abschließende Aussage über die Natur des die LE-Fluoreszenz emittierenden Zustandes geben. Trotzdem deuten die Lage des Elektronenübergangs im Molekül und das große Dipolmoment des LE-Zustandes mehr auf einen TICT-Zustand, während z. B. der positive Regressionskoeffizient für  $\pi^*$  bei der Fluoreszenzquantenausbeute  $\varphi_{LE}$  einen Exciplex als Ursache der zusätzlichen Lumineszenz in aprotischen Lösungsmitteln unwahrscheinlich macht. Zunehmende Lösungsmittelpolarität würde zu einer zunehmenden Dissoziation des Exciplexes führen und die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute bewirken.

Analog zum *p*-Dimethylaminobenzaldehyd<sup>17</sup> tritt in protischen Lösungsmitteln bei **1** eine veränderte Gruppierung der LE-Emissionsenergien auf. Da sowohl der Anklingprozeß der LE-Fluoreszenz als

auch der Abklingprozeß der SE-Bande unter diesen Bedingungen biexponentiell sind<sup>15</sup>, scheint in protischen Lösungsmitteln ein zusätzlicher Relaxationsmechanismus Bedeutung zu erlangen. Die Zeiten des schnelleren Prozesses im An- bzw. Abklingverhalten sind mit denen in den aprotischen Lösungsmitteln vergleichbar. Die Zeiten des langsameren Prozesses in der Anklingzeit der LE-Emission und der Abklingzeit der SE-Emission sind in jedem der benutzten Alkohole etwa gleich.

Der Einfluß der Lösungsmittelviskosität auf diesen Prozeß wird aus der Korrelation der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten mit  $\hat{\eta}$  deutlich; (2) bzw. (3).

$$\ln k_{\text{Ab}}^{\text{SE}} = 27,4 - 3,1 \hat{\eta} \quad (2)$$

$$R = -0,994, N = 6$$

$$\ln k_{\text{An}}^{\text{LE}} = 27,4 - 3,1 \hat{\eta} \quad (3)$$

$$R = -0,996, N = 6$$

*Huppert et al.*<sup>5</sup> zog für die Interpretation der gemessenen Ankling- bzw. Abklingzeiten in den Alkoholen die dielektrischen Relaxationszeiten der entsprechenden Alkohole heran. Nach *Garg*<sup>18</sup> existieren für die primären Alkohole drei verschiedene dielektrische Relaxationszeiten. Die längste Zeit  $\tau_1$  (z. B. 430 ps für 1-Propanol) wird der Rotation größerer Lösungsmittelaggregate zugeordnet, wobei die Brechung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.  $\tau_2$  wird der Rotation des freien Lösungsmittelmoleküls (z. B. 22 ps für 1-Propanol) zugeschrieben. Noch kürzer ist  $\tau_3$ , was einer OH-Rotation entspricht.

Auch  $\tau_1$  und  $\tau_2$  werden von der Viskosität des Lösungsmittels bestimmt; (4) bzw. (5):

$$\ln k^1 = 25,1 - 2,9 \hat{\eta} \quad (4)$$

$$R = -0,968, N = 10$$

$$\ln k^2 = 25,7 - 1,1 \hat{\eta} \quad (5)$$

$$R = -0,972, N = 9$$

*Kenney-Wallace et al.*<sup>19</sup> erhielten mit Hilfe von Ultrakurzzeitmessungen die Solvatationsgeschwindigkeitskonstanten freier Elektronen in den gleichen primären Alkoholen, die bisher Gegenstand der Untersuchungen waren. Diese Geschwindigkeitskonstanten werden ebenfalls von der Lösungsmittelviskosität signifikant bestimmt (6):

$$\ln k = 25,9 - 1,3 \hat{\eta} \quad (6)$$

$$R = -0,981, N = 7$$

Die Abhängigkeit gemessener Relaxationszeiten von  $\hat{\eta}$ , einem Maß der Lösungsmittelviskosität, zeigt, daß unter bestimmten Bedingungen, Relaxationsprozesse, die z.T. mikroskopische Phänomene betreffen, mit makroskopischen Größen, wie  $\hat{\eta}$ , beschrieben werden können. Analoge Folgerungen wurden z. B. auch aus den Reorientierungszeiten von 3,3'-Diethyloxadicarbocyanin-iodid erhalten<sup>20</sup>. Für die Interpretation des langsameren Relaxationsprozesses von **1** in den protischen Lösungsmitteln folgt daraus, daß z. B. die von *Visser* beschriebene Exciplexbildung neben dem schnelleren Vorgang (z. B. TICT-Bildung) ablaufen kann.

Obwohl keine endgültigen Aussagen über die Relaxationsmechanismen der einzelnen fluoreszierenden Zustände gemacht werden können, deutet vieles darauf hin, daß in protischen Lösungsmitteln neben einem viskositätskontrollierten ein von der Lösungsmittelviskosität nicht bestimmter Prozeß auf kürzerer Zeitskala abläuft.

Das Relaxationsschema für **2** unterscheidet sich verglichen mit **1** darin, daß hier eine Konkurrenz von Fluoreszenz und einem strahlungslosen Desaktivierungskanal besteht. Die Einbeziehung von  $\alpha$  ist hinreichend, die experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten zu erklären. Da die Lösungsmittelviskosität in diesem Fall keinen Einfluß besitzt, könnte die postulierte TICT-Bildung der bestimmende IC-Prozeß sein.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von **3** von der Lösungsmittelviskosität ist im Gegensatz zu **1** und **2** dadurch zu interpretieren, daß bei einer möglichen Verdrillung ein wesentlich größerer Molekülrest gegen das Lösungsmittel zu bewegen ist. Das größere freie Volumen — verglichen mit der relativ kleinen Dimethylaminogruppe — ist dann die Ursache der gefundenen *Förster*-Geraden.

### Literatur

- <sup>1</sup> Mitt.: *Kupfer M., Abraham W.*, J. prakt. Chem., im Druck.
- <sup>2</sup> *Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Taft R. W.*, Progr. Phys. Org. Chem. **13**, 485 (1981).
- <sup>3</sup> *Jones II G., Jackson W. R., Kanoktanaporn S., Halpern A. M.*, Opt. Commun. **33**, 315 (1980).
- <sup>4</sup> *Abraham W., Kupfer M., Buck K., Kreysig D.*, Z. Naturforsch. **36 a**, 1213 (1981).
- <sup>5</sup> *Rettig W., Wermuth G., Lippert E.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 692 (1979).
- <sup>6</sup> *Kosower E., Dodiuk H.*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 924 (1976).
- <sup>7</sup> *Grabowski Z. R., Rokkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D. J., Baumann W.*, Nouv. J. Chem. **3**, 443 (1979).
- <sup>8</sup> *Visser R. J., Varma C. A. G. O.*, J. C. S. Faraday II **76**, 453 (1980).

- <sup>9</sup> *Nolte K. D., Dähne S.*, Adv. Molec. Relax. Interact. Processes **10**, 229 (1977).
- <sup>10</sup> *Cowley D. J., Pasha I.*, J. C. S. Perkin II **1981**, 918.
- <sup>11</sup> *Loutfy R. O., Law K. Y.*, J. Phys. Chem. **84**, 2803 (1980).
- <sup>12</sup> *Law K. Y.*, Photochem. Photobiol. **33**, 799 (1981).
- <sup>13</sup> *Förster T., Hoffmann G.*, Z. Phys. Chem. NF **75**, 63 (1971).
- <sup>14</sup> *Lipinski J., Chojnacki H., Grabowski Z. R., Rotkiewicz K.*, Chem. Phys. Lett. **70**, 449 (1980).
- <sup>15</sup> *Huppert D., Rand S. D., Rentzepis P. M., Barbara P. F., Struve W. S., Grabowski Z. R.*, J. Chem. Phys. **75**, 5714 (1981).
- <sup>16</sup> *Baumann W.*, Z. Naturforsch. **36 a**, 868 (1981).
- <sup>17</sup> *Dähne S., Freyer W., Teuchner K., Dobkowski J., Grabowski Z. R.*, J. Luminesc. **22**, 37 (1980).
- <sup>18</sup> *Garg S. K., Smyth C. P.*, J. Phys. Chem. **69**, 1294 (1965).
- <sup>19</sup> *Kenney-Wallace G. A.*, Can. J. Chem. **55**, 2009 (1977).
- <sup>20</sup> *Waldeck D. H., Fleming G. R.*, J. Phys. Chem. **85**, 2614 (1981).