

Die Emissionsanisotropie der Fluoreszenz einiger Plexiglasluminophore, die bei Raumtemperatur die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz aufweisen

A. KAWSKI UND R. POHOSKI

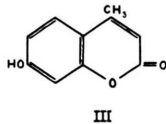
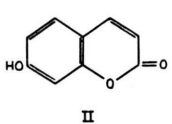
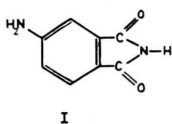
Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforsch. **20 a**, 830—834 [1965]; eingegangen am 24. Februar 1965)

Es wurden die Absorptions-, Fluoreszenz- und β -Phosphoreszenzspektren von 4-Aminophthalimid, 7-Oxycumarin und 4-Methyl-7-Oxycumarin in Polymethylmethakrylat bei Raumtemperatur gemessen. Die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz (β -Phosphoreszenz) dieser Verbindungen ist schwach positiv polarisiert. Mit Hilfe der von POHOSKI ausgearbeiteten Methode wurde die Emissionsanisotropie (Polarisationsgrad) der „reinen“ Fluoreszenz dieser Verbindungen, die bei Raumtemperatur die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz aufweisen, untersucht. Die erhaltenen Meßergebnisse werden diskutiert.

Nach PRINGSHEIM und WAWILOV¹ besteht die Emission fester Farbstofflösungen aus zwei charakteristischen Banden (α - und β -Bande). Die α -Bande fällt im allgemeinen mit der Fluoreszenzbande zusammen, wenn auch letztere eine kleine Verschiebung zwischen α -Phosphoreszenz und der Fluoreszenzbande von Fluorescein in Borsäure beobachtet wurde^{2, 3}. Die β -Bande (Triplett-Singulett-Phosphoreszenz) erscheint im Gegensatz zur α -Bande bei Zimmertemperatur im Nachleuchten nur schwach, dagegen wird bei tiefen Temperaturen nur die β -Phosphoreszenz beobachtet. Im Nachleuchten von Äsculin in Zuckerschmelze haben PRINGSHEIM und WAWILOV¹ die β -Phosphoreszenz sogar bei Zimmertemperatur beobachtet⁴.

Letztere haben wir über Beobachtungen der β -Phosphoreszenz (Triplett-Singulett-Phosphoreszenz) von 4-Aminophthalimid (I) und 4-Methyl-7-Oxycumarin (III) in Polymethylmethakrylat (PMAM)⁶, und von 7-Oxycumarin (II) und 4-Methyl-7-Oxycumarin (III) in Polyvinylalkohol (PVA)⁷ bei Zimmertemperatur berichtet.



* Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

¹ P. PRINGSHEIM u. S. I. WAWILOV, Z. Phys. **37**, 705 [1926].

² R. POHOSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **10**, 505 [1962].

³ J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Z. Naturforsch. **19 a**, 440 [1964].

⁴ Die Phosphoreszenz der Farbstofflösungen ist in Gelatine-lösungen ausführlich von FRÖHLICH und seinen Mitarbeitern⁵ untersucht worden.

⁵ P. FRÖHLICH, Math. Phys. **4**, 1 [1934]; P. FRÖHLICH u. I. MISCHUNG, Math. Termesztudományi Ertesítő A. M. Tud. Akad. III. **58**, 927 [1939], Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged **7**, 93 [1939], Kolloid-Z. **108**, 30 [1944].

Die Angaben über feste Lösungen beziehen sich meistens auf die gesamte Emission. Der Fluoreszenz ist die Phosphoreszenz in relativ geringer Intensität beigemischt. Der Polarisationsgrad ist nach bisherigen Untersuchungen für feste Lösungen bei Zimmertemperatur in der Fluoreszenz und in der α -Phosphoreszenz gleich, dagegen in der β -Phosphoreszenz sehr klein und oft negativ⁸⁻¹⁰.

Da der polarisierten Fluoreszenz der untersuchten Verbindungen I, II und III eine positiv polarisierte β -Phosphoreszenz von geringem Polarisationsgrad überlagert ist, muß eine spezielle Methode zur Bestimmung des wahren Polarisationsgrades der „reinen“ Fluoreszenz angewandt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll vor allem über die Fluoreszenz-Polarisation (Emissionsanisotropie) von (I), (II) und (III) in Polymethylakrylat (PMAM) berichtet werden. Um den wahren Polarisationswert der „reinen“ Fluoreszenz zu erhalten, wird eine von POHOSKI¹¹ ausgearbeitete Meßeinrichtung angewandt.

1. Experimentelles

An Stelle des Polarisationsgrades P benutzt man in der Lumineszenz neuerdings sehr oft die von JABLOŃSKI^{12, 13} eingeführte Emissionsanisotropie r .

⁶ A. KAWSKI u. R. POHOSKI, Nature, Lond. **201**, 1116 [1964].

⁷ A. KAWSKI, R. POHOSKI u. E. ŚLIWICKI, Z. Naturforsch. **19 a**, 1330 [1964].

⁸ A. JABLOŃSKI, Biul. Polsk. Akad. Um., Kraków **30** [1935], Acta Phys. Polon., **4**, 311 [1935].

⁹ P. PRINGSHEIM u. H. VOGELS, Acta Phys. Polon. **4**, 341 [1935].

¹⁰ P. FRÖHLICH u. L. GOMBAY, Kolloid-Z. **94**, 147 [1941].

¹¹ R. POHOSKI, Acta Phys. Polon. **23**, 299 [1963].

¹² A. JABLOŃSKI, Acta Phys. Polon. **14**, 295 [1955].

¹³ A. JABLOŃSKI, Z. Naturforsch. **16 a**, 1 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Für den Fall der polarisierten Erregung der Photolumineszenz ist

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

worin I^{\parallel} die Intensität der parallel und I^{\perp} diejenige der senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes schwingende Komponente der Lumineszenz bedeutet.

Wenn neben der Fluoreszenz auch α - und β -Phosphoreszenz auftritt, kann die Gesamtemissionsanisotropie im Bereich des Lumineszenzspektrums durch folgende Formel dargestellt werden

$$r = \frac{r_{F1} + r_{\alpha}(\eta_{\alpha}/\eta_{F1}) + r_{\beta}(\eta_{\beta}/\eta_{F1})}{1 + \eta_{\alpha}/\eta_{F1} + \eta_{\beta}/\eta_{F1}}, \quad (2)$$

wobei η_{α}/η_{F1} und η_{β}/η_{F1} die Ausbeuten der Phosphoreszenz relativ zur Fluoreszenz, r_{F1} , r_{α} und r_{β} die Fluoreszenz-, α -Phosphoreszenz- und β -Phosphoreszenz-Emissionsanisotropie bedeuten. Wegen $\eta_{\alpha}/\eta_{F1} \approx 0$ ist bei den Verbindungen, die hier untersucht werden,

$$r_{F1} = r + (r - r_{\beta}) \cdot \eta_{\beta}/\eta_{F1}. \quad (3)$$

Wenn das Verhältnis η_{β}/η_{F1} , r und r_{β} bekannt sind, kann nach BACZYŃSKI und CZAJKOWSKI¹⁴ die Emissionsanisotropie der „reinen“ Fluoreszenz bestimmt werden.

Die Methode von POHOŃSKI¹¹ beruht auf der Tatsache, daß die mittlere Fluoreszenzabklingdauer τ_{F1} viel kleiner als die mittlere Phosphoreszenzabklingdauer τ_{Ph} ist. Der Luminophor wird mit Licht der modulierten Intensität

$$I_{Er} = I_{Er}^0 (1 + m \cos \omega_1 t) \quad (4)$$

erregt, wobei $\omega_1 = 2\pi/T_1$ und $\tau_{F1} \ll T_1 \ll \tau_{Ph}$, m ist die Modulationstiefe des Erregungslichtes. Entsprechend ist

$$I_{F1}^{\parallel} = I_{F1}^{0\parallel} (1 + M_{F1} \cos \omega_1 t), \quad (5)$$

$$I_{F1}^{\perp} = I_{F1}^{0\perp} (1 + M_{F1} \cos \omega_1 t), \quad (6)$$

$$I_{Ph}^{\parallel} = I_{Ph}^{0\parallel} (1 + M_{Ph} \cos \omega_1 t), \quad (7)$$

$$I_{Ph}^{\perp} = I_{Ph}^{0\perp} (1 + M_{Ph} \cos \omega_1 t), \quad (8)$$

wobei I_{F1} , I_{Ph} die Intensitäten des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlichtes sind und

$$M = m / \sqrt{1 + (\omega_1 \tau)^2} \quad (9)$$

die Modulationstiefe des Lumineszenzlichtes ist. Wegen $\tau_{F1} \ll T_1 \ll \tau_{Ph}$ ist $M_{F1} \cong m$, $M_{Ph} \cong 0$ und somit

$$I_{Ph}^{\parallel}, I_{Ph}^{\perp} = \text{const.} \quad (10)$$

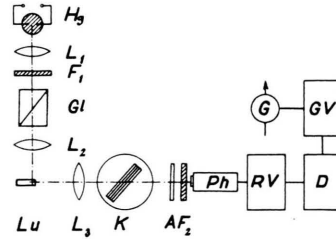


Abb. 1. Anordnung zur Messung des Polarisationsgrades. Hg: HQE-40 Quecksilberdampfampe, L_1 , L_2 und L_3 : Linsen, F_1 und F_2 gekreuzte Filter, Gl: GLAN-Prisma, Lu: Luminophor, K: ARAGO-Kompensator, A: Analysator (Polarisationsfolie), Ph: Photoelektronenvervielfacher (RCA-5819), RV: Resonanzverstärker, D: Diodendetektor, GV: Gleichstromverstärker und G: Galvanometer.

Die Meßanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Der Analysator rotiert mit der Kreisfrequenz ω_2 . Die elektronische Anordnung mit dem Resonanzverstärker registriert nur das Signal des Fluoreszenzlichtes. Das Spannungssignal, welches zum Stromverstärker gelangt, hat die Gestalt

$$U_2 = U \{ [I_{F1}^{0\parallel}(\alpha) - I_{F1}^{0\perp}(\alpha)] \frac{1}{2} M_{F1} \cos 2\omega_2 t \}. \quad (11)$$

Unter dem Einfluß dieser Spannung oszilliert die Galvanometernadel mit der Frequenz $2\omega_2$ um die Nullposition. Mit Hilfe eines Glasplattensatzes (ARAGO-Kompensator) wird die Oszillation der Nadel minimal gemacht. Dann gilt für die Intensitäten des Fluoreszenzlichtes nach Durchgang durch die kompensierenden Glasplatten $I_{F1}^{0\parallel}(\alpha) = I_{F1}^{0\perp}(\alpha)$, und es ist $U_2 \approx 0$. Aus dem Abgleichwinkel α wird vermöge der Formel^{15, 16}

$$r_{p, n} = \frac{2 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \sin^2 \alpha}{3 \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \left[2 - \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \sin^2 \alpha\right] \mp \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \sin^2 \alpha + 12 \left(\frac{1-k}{k}\right) \frac{\cos \alpha}{n^2} (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}} \quad (12)$$

¹⁴ A. BACZYŃSKI u. M. CZAJKOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **6**, 271 [1958].

¹⁵ A. KAWSKI, Optik **16**, 412 [1959].

¹⁶ A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Optik **18**, 234 [1961].

die Emissionsanisotropie bestimmt. Bezüglich \mp bedeutet „–“, daß die Lumineszenz mit polarisiertem, und „+“, daß sie mit unpolarisiertem Licht erregt wird. n = Brechungsexponent, k = Zahl der Glasplatten.

Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines Zeiß-Spektrophotometers gemessen. Die Spektren der Phosphoreszenz und der „reinen“ Fluoreszenz wurden mit der bereits beschriebenen² Apparatur gemessen. Da die Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von I, II und III gering ist, wurden die Fluoreszenzspektren auf die Reabsorption¹⁷ nicht korrigiert. Die Zubereitung der festen PMAM-Lösungen von I, II und III¹⁸ erfolgte in ähnlicher Weise wie früher beschrieben^{19, 20}.

2. Ergebnisse und Diskussion

Nach Angaben von GOODEVE^{21, 22} liegt die Absorption des reinen PMAM unter 313 m μ . Auf seine Absorptionskurve superponieren sich teilweise die Absorptionsbanden der eingelagerten Aktivatoren I, II und III, die im ultravioletten und sichtbaren Spektrum erscheinen (Abb. 2–4). Die Verbindungen I, II und III fluoreszieren bei Zimmertemperatur während der Erregung blau. Nach der Erregung

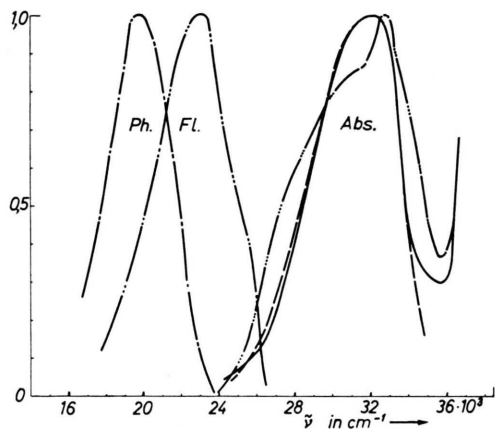


Abb. 2. Phosphoreszenz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 4-Aminophthalimid in PMAM. — — — Phosphoreszenz, — · — · — Fluoreszenz, — — — — Absorption gemessen für $C = 8 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, — — — Absorption für $C = 2 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, — — — Absorption für $C = 10^{-5}$ g/cm³. Erregungswellenlänge 313 m μ . (Die Konzentrationen sind wegen der Volumenkontraktion mit 1,36 zu multiplizieren.)

¹⁷ A. JABŁOŃSKI, Compt. Rend. Soc. Polon. Phys. **7**, 1 [1926].

¹⁸ Die Verbindungen wurden freundlicherweise von Herrn Doz. Dr. A. UZAREWICZ (Institut für Organische Chemie der M. Kopernik Universität in Toruń) dargestellt.

¹⁹ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **6**, 533 [1958].

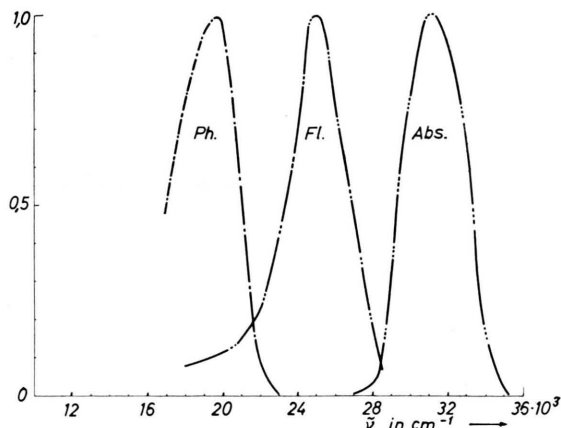


Abb. 3. Phosphoreszenz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 7-Oxycumarin in PMAM für $C = 5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, Erregungswellenlänge 313 m μ .

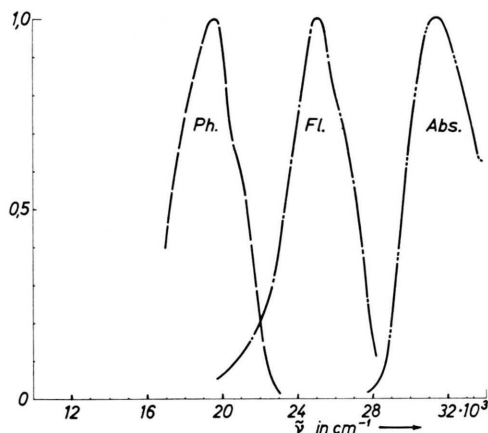


Abb. 4. Phosphoreszenz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 4-Methyl-7-Oxycumarin in PMAM für $C = 5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, Erregungswellenlänge 313 m μ .

tritt ein Farbumschlag auf, weil die Farbe der Phosphoreszenz von der der Fluoreszenz verschieden, und zwar grün ist. In den Abb. 2–4 sind auch die von uns gemessenen Fluoreszenz- und β -Phosphoreszenzspektren dargestellt. Wir haben festgestellt, daß bei den untersuchten Verbindungen keine α -Phosphoreszenz auftritt. Das Absorptionsspektrum von I ist konzentrationsabhängig. Mit zunehmender Konzentration erscheint im langwelligen Gebiet eine zusätzliche Bande, dagegen bleiben die Emissionsspektren

²⁰ A. KAWSKI, B. POLACKA u. Z. POLACKI, Acta Phys. Polon. **20**, 903 [1961].

²¹ J. GOODEVE, Trans. Faraday Soc. **34**, 1239 [1938].

²² J. GŁOWACKI, A. KAWSKI u. B. POLACKA, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **7**, 353 [1959].

in diesem Konzentrationsbereich unverändert. Das Absorptionsspektrum ist also eine Überlagerung von zwei Banden des assoziierten und des nicht assoziierten 4-Aminophthalimids. Das Entstehen der Assoziate beruht offenbar auf der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Amin- und Imidgruppen der gelösten Moleküle.

Unsere Messungen der Emissionsanisotropie (des Polarisationsgrades) der β -Phosphoreszenz haben ergeben, daß für die Verbindungen I, II und III die Emissionsanisotropie positiv ist. In Tab. 1 sind die β -Phosphoreszenz-Emissionsanisotropie-Meßergebnisse von I für verschiedene Konzentrationen zusammengestellt. Man sieht, daß der Polarisationsgrad im untersuchten Konzentrationsbereich

den konstanten Wert 14,5% besitzt. Für die Verbindung III beträgt der Polarisationsgrad nur 3,5%.

Um die wahre Emissionsanisotropie (Polarisationsgrad) der „reinen“ Fluoreszenz zu erhalten, wurde die oben beschriebene Methode angewandt. In Tab. 2–4 sind die Meßergebnisse für die Verbindungen I, II und III wiedergegeben. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist die Emissionsanisotropie für I und II in PMAM unabhängig von der Konzentration. Es wäre interessant, die Emissionsanisotropie für größere Konzentrationen zu untersuchen. Nur im Falle der Verbindung III konnte man größere Konzentrationen erhalten. Man beobachtet hier eine kleine Depolarisation der Fluoreszenz. Da die Überlappung der Absorptions- und

C in g/cm^3 *	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
r	0,105	0,1018	0,1018	0,098	0,1018	0,1018	0,1018
P	0,15	0,145	0,145	0,140	0,145	0,145	0,145

Tab. 1. Triplett-Singulett-Phosphoreszenz-Emissionsanisotropie r und Polarisationsgrad P von 4-Aminophthalimid in PMAM bei Raumtemperatur. (Erregungswellenlänge: 314 $\text{m}\mu$, Emissionswellenlänge: 446 $\text{m}\mu$.) * In den Tabellen 1–4 sind die Konzentrationen wegen der Volumenkontraktion mit 1,36 zu multiplizieren.

C in g/cm^3		$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
λ_{err} in $\text{m}\mu$								
r	366	0,340	0,344	0,340	0,344	0,340	0,331	0,331
	313	0,222	0,222	0,221	—	0,221	0,212	0,209
P	366	0,437	0,440	0,437	0,440	0,437	0,426	0,426
	313	0,300	0,300	0,299	—	0,299	0,287	0,283

Tab. 2. Emissionsanisotropie r und Polarisationsgrad P der Fluoreszenz von 4-Aminophthalimid in PMAM in Abhängigkeit von der Konzentration bei $\lambda_{\text{em}} = 446 \text{ m}\mu$ für zwei verschiedene Erregungswellenlängen λ_{err} .

C in g/cm^3		10^{-5}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$
λ_{err} in $\text{m}\mu$							
r	366	—	—	0,340	0,340	0,350	0,350
	313	0,331	0,331	0,331	0,331	0,331	0,311
P	366	—	—	0,437	0,437	0,447	0,447
	313	0,426	0,426	0,426	0,426	0,426	0,403

Tab. 3. Emissionsanisotropie r und Polarisationsgrad P der Fluoreszenz von 7-Oxycumarin in PMAM in Abhängigkeit von der Konzentration für zwei verschiedene Erregungswellenlängen λ_{err} , $\lambda_{\text{em}} = 446 \text{ m}\mu$.

C in g/cm^3		$5 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
λ_{err} in $\text{m}\mu$								
r		0,344	0,341	0,341	0,344	0,344	0,317	0,247
		0,440	0,437	0,437	0,440	0,440	0,410	0,330

Tab. 4. Emissionsanisotropie r und Polarisationsgrad P der Fluoreszenz von 4-Methyl-7-Oxycumarin in PMAM in Abhängigkeit von der Konzentration bei Erregung mit $\lambda = 313 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\text{em}} = 446 \text{ m}\mu$.

Fluoreszenzspektren nicht groß ist, erwartet man in Übereinstimmung mit der FÖRSTERSchen Theorie^{23, 24} keine wesentliche Konzentrationsdepolarisation. Weiter ist zu sehen, daß die Emissionsanisotropie für I wesentlich von der erregenden Wellenlänge im langwelligeren Absorptionsspektrum abhängt.

Das Fluoreszenzlicht wurde auch bei konstanter Fluoreszenz-Erregung mit Hilfe von Interferenzfiltern spektral zerlegt und seine Emissionsanisotropie untersucht. Das Ergebnis wird Fluoreszenz-Emissionsanisotropie-Spektrum (oder Fluoreszenz-Polarisations-Spektrum) genannt. Schon in früheren Arbeiten haben wir die Fluoreszenz-Polarisations-Spektren einiger Farbstoffe in festen und sehr viskosen Lösungen untersucht^{25–28}.

In manchen Fällen haben wir^{25, 26, 28}, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von WAWILOV²⁹, ZANKER, HELD und RAMMENSEE³⁰, ECKERT und KUHN³¹, sowie KOLOTSCHKOW und NEPORENT³² festgestellt, daß der Polarisationsgrad bei konstanter Fluoreszenz-Erregung unabhängig von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes ist. Es gibt auch Fälle, in denen der Polarisationsgrad von der Wellenlänge des Fluoreszenzspektrums abhängt^{25, 27, 28, 33}. Dies haben wir mit der Überlagerung von zwei Banden verschiedener Polarisation erklärt^{25–27}.

Für Zucker- und Gelatine-Farbstoffphosphore bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft hat PHILIPOVICH³⁴ eine starke Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge der Phosphoreszenz und eine schwache Abhängigkeit der Gesamtemission festgestellt. Die Abnahme des Polarisationsgrades der Gesamtemission mit der Vergrößerung der Wellenlänge der Emission hat er durch den Einfluß der β -Phosphoreszenz erklärt³⁴.

In den Abb. 5–6 sind die von uns erhaltenen Emissionsanisotropie-Spektren der „reinen“ Fluoreszenz von I und II in PMAM dargestellt. Man sieht, daß die Emissionsanisotropie von II in PMAM unabhängig von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes ist (Abb. 6), dagegen für I deutlich von der Wellenlänge des Emissionsspektrums für zwei ver-

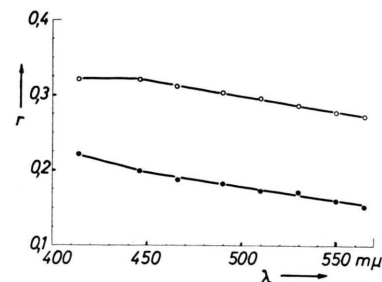


Abb. 5. Fluoreszenz-Polarisations-Spektrum von 4-Aminophthalimid bei zwei verschiedenen Erregungswellenlängen $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (○—○) und $\lambda = 313 \text{ m}\mu$ (●—●).

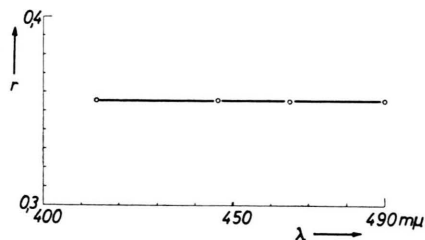


Abb. 6. Fluoreszenz-Polarisations-Spektrum von 7-Oxycumarin bei Erregung mit $\lambda = 366 \text{ m}\mu$.

schiedene Erregungswellenlängen abhängt. Die Differenz des Polarisationsgrades für die Wellenlängen $414 \text{ m}\mu$ und $565 \text{ m}\mu$ im Emissionsspektrum beträgt $\Delta P = 0,058$ für $\lambda_{\text{Er}} = 365 \text{ m}\mu$.

Die Verminderung der Emissionsanisotropie im Fluoreszenzspektrum mit Zunahme der Wellenlänge ist also im Falle der Verbindung I in PMAM nicht durch β -Phosphoreszenz verursacht. Dieser Effekt ist damit zu erklären, daß es sich hier nicht um eine einzige Fluoreszenzbande, sondern um die Überlagerung von Banden verschiedener Emissionsanisotropie (Polarisation) handelt.

Bei den untersuchten Verbindungen in PMAM und PVA haben wir beobachtet, daß längere Zeit nach der Darstellung der Luminophore die β -Phosphoreszenz bei Zimmertemperatur verschwindet. Dieser Effekt kann durch die Diffusion des Sauerstoffes, welcher die Löschung der Phosphoreszenz verursacht, erklärt werden.

²³ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.

²⁴ A. KAWSKI, Z. Naturforschg. **18 a**, 961 [1963], dort weitere Literatur.

²⁵ A. KAWSKI u. B. POLACKA, Z. Naturforschg. **17 a**, 1119 [1962].

²⁶ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **11**, 37 [1963].

²⁷ J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **11**, 573 [1963].

²⁸ R. POHOSKI, Acta Phys. Polon. [1965], im Druck.

²⁹ S. I. WAWILOV, Z. Phys. **32**, 721 [1925].

³⁰ V. ZANKER, M. HELD u. H. RAMMENSEE, Z. Naturforschg. **14 b**, 789 [1959].

³¹ R. ECKERT u. H. KUHN, Z. Elektrochem. **64**, 356 [1960].

³² W. P. KOLOTSCHKOV u. B. S. NEPORENT, Opt. i Spektroskopiya **12**, 232 [1962].

³³ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III **12**, 173 [1964].

³⁴ W. A. PILIPOVICH, Opt. i Spektroskopiya **10**, 209 [1961].