

96. Über die Diskrepanz zwischen klassischer und quantentheoretischer Behandlung photophysikalischer Prozesse

von Karl Lendi

Instituto de Física da Universidade Federal do RJ Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, Brasil

In Memoriam Professor *Heinrich Labhart*

(7.II.78)

Zusammenfassung

Eine Vielzahl photophysikalischer Prozesse kann theoretisch durch ein Dreiniveaux-Modell beschrieben werden. Die hier kritisch diskutierten exakten Lösungen der klassischen wie auch der quantenmechanischen Behandlung können im allgemeinen weit voneinander abweichen. Es ist gezeigt, weshalb einerseits die klassische Kinetik bei den bekannten Systemen bisher erfolgreich war und welche Eigenschaften andererseits nötig wären, um die Diskrepanzen merklich in Erscheinung treten zu lassen. Insbesondere lässt eine kurze Analyse der Zeitabhängigkeit neue interessante Effekte in der Pico- und Subpicosekundengend erwarten.

Eine nützliche und relativ einfache Beschreibung photophysikalischer Prozesse wird meistens mit Hilfe klassischer kinetischer Gleichungen durchgeführt, die Konzentrationen von in verschiedene intermediäre Zustände angeregten Molekeln über Ratenkonstanten miteinander in Verbindung bringen [1]. Theoretisch ist nicht von vornherein klar, was für Quanteneffekte auf diese Weise vernachlässigt werden und welches überhaupt deren möglicher Einfluss wäre. Freilich neigt man zur Behauptung, dass Details quantenmechanischen Ursprungs auf einer langen Zeitskala kaum eine Rolle spielen können und deshalb die Lösungen der kinetischen Gleichungen im oft betrachteten stationären Fall, der ja dem unendlichen Zeitlimit entspricht, nicht modifizieren werden. Dies ist aber ein Irrtum. Weiter werden auch Prozesse in Funktion der Zeit im erwähnten klassischen Rahmen formuliert, zum Beispiel im Zusammenhang mit Abfallkurven und Lebensdauerbestimmungen. Sowohl im stationären wie im zeitabhängigen Fall bleibt der Quantenmechanik einzig die stiefmütterliche Rolle zugewiesen, eine Abschätzung der Ratenkonstanten unter Verwendung der «goldenen Regel» von *Fermi* oder verwandter Methoden zu liefern, was ja dann mit den bekannten Ungenauigkeiten endet.

Im folgenden soll an Hand eines sehr einfachen Modells eines Dreiniveaux-Systems die Diskrepanz zwischen den Resultaten klassischer und quantentheoreti-

scher Behandlung aufgezeigt und diskutiert werden. Dabei ist es nicht einmal nötig, auf besondere Einzelheiten der relevanten strahlungslosen Übergänge näher einzugehen; der interessierte Leser mag dafür die Arbeit von *Bixon & Jortner* [2] konsultieren. Um die Ideen etwas zu fixieren, denken wir uns zweckmässig eine stark verdünnte Lösung von Molekeln, die mit Licht in ein Niveau 1 angeregt werden, von dem aus die in *Figur 1* dargestellten weiteren Prozesse ablaufen. Konkret mag es sich hierbei zum Beispiel um Fluoreszenz, «Systemkreuzung» (intersystem crossing), Vibrationsrelaxation und Phosphoreszenz, bezogen auf den tiefstliegenden Singulett- und Triplettzustand, handeln. a , ω , β und p sind effektive Ratenkonstanten; auf deren Aufteilung in Beiträge von strahlungslosen und strahlenden Prozessen kommt es hier gar nicht an. γ ist eine konstante Erzeugungsrate, und x , y und z sind die Konzentrationen von Molekeln, die sich in den entsprechenden Zuständen befinden; im Quantenfall sprechen wir von Besetzungswahrscheinlichkeiten. Unter Ausschluss bimolekularer Prozesse lauten die klassisch-kinetischen Gleichungen folgendermassen:

$$\dot{x} = -(a + \omega)x + \omega y + \gamma \quad (1a)$$

$$\dot{y} = \omega x - (\beta + \omega)y \quad (1b)$$

$$\dot{z} = \beta y - pz \quad (1c)$$

Im folgenden werden alle wichtigen Grössen für den klassischen Fall mit dem Index Kl und für den quantenmechanischen Fall mit Q versehen. Man findet für die stationären Lösungen der obigen Gleichungen die Verhältnisse

$$\left(\frac{y}{x}\right)_{\text{Kl}} = \left[1 + \frac{\beta}{\omega}\right]^{-1}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{z}{x}\right)_{\text{Kl}} = \frac{\beta}{p} \left(\frac{y}{x}\right)_{\text{Kl}}. \quad (3)$$

In praxi ist meistens $\beta \gg \omega$, so dass sich (3) auf das bekannte Resultat

$$\left(\frac{z}{x}\right)_{\text{Kl}} \cong \frac{\omega}{p} \quad (4)$$

reduziert. In diesem Fall kann der kurzlebige Zwischenzustand 2 ausgelassen werden. Soweit ist alles allgemein bekannt.

Komplizierter gestalten sich die Lösungen in der quantentheoretischen Betrachtung. Hier ist es zunächst einmal wichtig zu bemerken, dass die Ratenkonstante ω für die Systemkreuzung nicht von vornherein eingeführt werden darf,

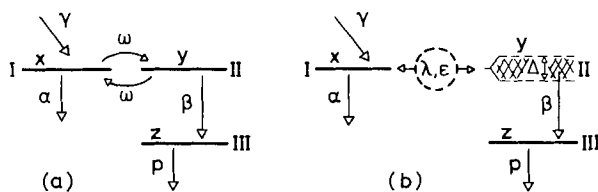


Fig. 1. Klassisches (a) und quantenmechanisches (b) Dreineiveaus-Modell
 (Die Erklärungen finden sich im Text)

sondern sich als Resultat der inneren Wechselwirkung (zum Beispiel der Spin-Bahn-Kopplung) erst aus der Rechnung ergibt. Infolge der Dynamik sind die Niveaux nicht scharf, insbesondere beim Niveau 2 wird eine mittlere Energieunschärfe Δ auftreten, innerhalb welcher ein reversibler Übergang zwischen 1 und 2 stattfinden kann. Zusätzlich gibt es den irreversiblen Konkurrenzprozess β , dessen Effekt aber ohne weiteres durch eine Gleichung analog (1c) beschrieben werden kann, so dass sich das interessante Problem auf das verbleibende wechselwirkende Zweiniveaux-System beschränkt, das man sich wegen seiner starken Ankopplung an die «Umgebung» als sogenanntes offenes Quantensystem vorzustellen hat. Unter «Umgebung» müssen in diesem Fall die nicht aktivierten Molekeln sowie diejenigen im Zustand 3 verstanden werden, während man sich den Einfluss des Lösungsmittels bereits in der Konstante β als berücksichtigt denken mag. Streng genommen besitzt nun ein derartiges System gar keine Wellenfunktion [3] [4], sondern muss mit Hilfe der allgemeinsten quantenmechanischen Beschreibungsmöglichkeit, nämlich mit einem Dichteoperator, angegangen werden. Ohne in die anderswo beschriebenen theoretischen Details dieser Methode näher einzugehen [4-7], sei bemerkt, dass die wohl einfachstmögliche Bewegungsgleichung für den Dichteoperator ρ in Form einer semiphänomenologischen Mastergleichung,

$$\dot{\rho} = -i[\mathbf{H}, \rho] - \frac{1}{2}\{A, \rho\} + \Gamma \quad (5)$$

gegeben wird, die nun wegen der oben erwähnten Entkopplung von Niveau 3 direkt als Matrizengleichung in zwei Dimensionen behandelt wird. Die interne Wechselwirkung mag dann beispielsweise durch

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda \\ \lambda & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (6)$$

gegeben werden, während zum Modell in *Figur 1* die «Annihilationsmatrix»

$$A = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix} \quad (7)$$

sowie der Quellterm

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

gehören. Die exakten Lösungen allgemeiner Gleichungen vom Typus (5) sind bekannt [7b], so dass man sich direkt auf die Wiedergabe der stationären Lösungen für unseren Spezialfall beschränken kann, wobei mit x und y die Diagonalelemente von ρ gemeint sind (die als Besetzungswahrscheinlichkeiten zu interpretieren sind), während schliesslich z für das verbleibende Diagonalelement der erweiterten dreidimensionalen Dichtematrix steht:

$$\begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix}_Q = \left[1 + \frac{\beta}{4\lambda^2}(a + \beta) + \frac{\beta}{a + \beta} \left(\frac{\varepsilon}{\lambda} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (9)$$

$$\begin{pmatrix} z \\ x \end{pmatrix}_Q = \frac{\beta}{\rho} \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix}_Q. \quad (10)$$

Modellbedingt fällt (10) mit (3) zusammen. Um (y/x) mit experimentell messbaren Grössen in Verbindung zu bringen, wollen wir uns vorstellen, die durch a und p charakterisierten Prozesse seien strahlend mit Intensitäten ϕ_x und ϕ_z , wobei

$$\phi_x = a x, \quad \phi_z = p z \quad (11)$$

sind, so dass sich der Zusammenhang schliesslich als

$$\frac{\phi_z}{\phi_x} = \frac{\beta}{a} \left(\frac{y}{x} \right) \quad (12)$$

ergibt. Übrigens ist im Quantenfall jedes ϕ in Gleichung (11) noch mit der totalen Anzahl von Molekeln in den Zuständen 1, 2 und 3 zu multiplizieren, falls ρ normiert ist. Es bleibt nun der auffallende Unterschied zwischen $(y/x)_{\text{KI}}$ und $(y/x)_{\text{Q}}$ zu diskutieren.

Denken wir vorerst an einen möglichst einfachen konkreten Fall, zum Beispiel an das Singulett-Triplett-System von aromatischen Kohlenwasserstoffen, für welche $\beta \gg a$ und $\omega \ll \beta$ gilt, während ε immer etwa von der Grössenordnung von λ (oder kleiner) sein wird, so erhält man

$$\left(\frac{y}{x} \right)_{\text{KI}} \cong \frac{\omega}{\beta}, \quad (13)$$

$$\left(\frac{y}{x} \right)_{\text{Q}} \cong \left(\frac{4\lambda^2}{\beta} \right) / \beta. \quad (14)$$

Im Quantenfall erscheint also die klassische effektive Übergangsratenkonstante ω in der Form $4\lambda^2/\beta$, wo λ das Aussendiagonalelement der Spin-Bahn-Kopplung bedeutet. Wenn es auch auf den ersten Blick beruhigend erscheint, dass λ wie in der *Fermischen* «goldenen Regel» quadratisch vorkommt - was natürlich auch mit der obigen Näherung zusammenhängt - so ist nicht einzusehen, weshalb ausgerechnet $4/\beta$ stellvertretend für das Produkt von *Franck-Condon-Faktor* mal Zustandsdichte stehen sollte. Da man aber bis heute keine sehr zuverlässige und quantitativ wirklich ernst zu nehmende theoretische Aussage über die Grösse der einzelnen Parameter machen kann, ist schwer zu beurteilen, in welchem Masse es sich hier vielleicht um eine Künstlichkeit des Modells handelt. Es sei aber erwähnt, dass die Relation $\omega = 4\lambda^2/\beta$ mit Literaturwerten meistens recht gut übereinstimmt, freilich nicht immer so ideal wie im Fall von Anthracen, wo (13) und (14) für die ziemlich gesicherten Werte von $\omega = 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $\beta = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ dasselbe Resultat liefern, falls $\lambda = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ gesetzt wird. Dieser letzte Wert für die Spin-Bahn-Kopplung stimmt aber erstaunlich gut mit anderen unabhängigen Abschätzungen [2] überein. Es handelt sich hier aber eher um einen «glücklichen» Zufall.

Um den markantesten Unterschied zwischen dem klassischen und quantentheoretischen Resultat handelt es sich im Auftreten des Depopulationsparameters a in (9). Was immer man versucht, so gibt es klassisch absolut keine Möglichkeit, eine Abhängigkeit von a «herbeizuzaubern». Es handelt sich also um einen echten Quanteneffekt, dessen Wirkung sich gegenüber dem klassischen Fall dann stark bemerkbar macht, wenn sich a , der Grössenordnung nach, der Konstanten β nähert.

Setzen wir nämlich $a = c\beta$, behalten $\omega = 4\lambda^2/\beta$ bei und vernachlässigen nach wie vor den dritten Summanden im Nenner von (9), so ergibt sich das Verhältnis

$$\left(\frac{y}{x}\right)_{\text{Kl}} / \left(\frac{y}{x}\right)_{\text{Q}} = 1 + c. \quad (15)$$

Damit ist aber gerade die Begründung gegeben, weshalb man experimentell bis heute in diesem Zusammenhang nie an der Gültigkeit der klassischen Kinetik gezweifelt hat, denn die bisher bekannten Daten zeigen, dass a mindestens um drei (oder mehr) Grössenordnungen kleiner ist als β [1] [8]. Zudem kann man ja leider nie alle Parameter unabhängig voneinander bestimmen. Beim Stand der heute erreichbaren experimentellen Präzision ist also nicht zu erwarten, dass hier an Hand der konventionell bekannten Systeme Klarheit geschaffen werden kann. Die Sache würde sich aber sehr stark ändern, wenn sich Molekeln finden liessen mit $a > \beta$, was dann aufgrund von (15) die Resultate um Grössenordnungen verschieden werden liesse. Ob sich zum Test der Diskrepanz zwischen (2) und (9) geeignete Systeme finden lassen, sei damit der experimentellen Zukunft überlassen, die sich insbesondere auch mit dem noch interessanten zeitabhängigen Verhalten unseres Modells zu beschäftigen haben wird. Es ist im Anhang gezeigt, dass die zeitabhängigen Lösungen der klassischen Gleichungen (1a) und (1b) durch

$$x(t) = c_1 g_1(t) + c_2 g_2(t) + c_3, \quad (16)$$

$$y(t) = c_4 g_1(t) + c_5 g_2(t) + c_6 \quad (17)$$

gegeben sind, wo sich die Konstanten c_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) durch Anfangsbedingungen und Modellparameter ausdrücken lassen. Die Zeitfunktionen lauten:

$$g_1(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}(a + \beta + 2\omega)t\right] \text{Ch}(\varphi t), \quad (18)$$

$$g_2(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}(a + \beta + 2\omega)t\right] \text{Sh}(\varphi t), \quad (19)$$

$$\varphi = \frac{1}{2}[(a - \beta)^2 + 4\omega^2]^{1/2} \quad (20)$$

und sie besitzen die Eigenschaft, dass

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_i(t) = 0, \quad i = 1, 2 \quad (21)$$

weswegen sich der frühere stationäre Quotient dann offensichtlich aus

$$\left(\frac{y}{x}\right)_{\text{Kl}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{y(t)}{x(t)} = \frac{c_6}{c_3} \quad (22)$$

wiedererhalten lässt.

Die allgemeinen Lösungen für den Quantenfall lassen sich wiederum aus [7b] ableiten, weshalb hier nur kurz die Resultate zusammengestellt sind. Man findet

$$x(t) = \sum_{i=1}^4 q_i h_i(t) + q_5, \quad (23)$$

$$y(t) = \sum_{i=1}^4 q_{i+5} h_i(t) + q_{10}, \quad (24)$$

wobei sich die Konstanten q_i ($i = 1, 2, \dots, 10$) wiederum durch Anfangsbedingungen und sämtliche Parameter ausdrücken lassen, während diesmal die Zeitfunktionen unter Verwendung der Abkürzungen

$$r = \frac{1}{16} \{ [(a - \beta)^2 - 4\varepsilon^2 - 16\lambda^2]^2 + 16\varepsilon^2(a - \beta)^2 \}^{1/2}, \quad (25)$$

$$p = \frac{1}{16} (a - \beta)^2 - \frac{1}{4} \varepsilon^2 - \lambda^2, \quad (26)$$

$$u = \left\{ \frac{1}{2} (r + p) \right\}^{1/2} \quad \text{und} \quad v = \left\{ \frac{1}{2} (r - p) \right\}^{1/2} \quad (27)$$

folgendermassen lauten:

$$h_1(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} (a + \beta) t \right] \text{Ch}(2ut), \quad (28)$$

$$h_2(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} (a + \beta) t \right] \cos(2vt), \quad (29)$$

$$h_3(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} (a + \beta) t \right] \text{Sh}(2ut), \quad (30)$$

$$h_4(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} (a + \beta) t \right] \sin(2vt). \quad (31)$$

Analog dem klassischen Fall gilt auch hier

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h_i(t) = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (32)$$

und die stationäre Lösung ergibt sich zu

$$\left(\frac{y}{x} \right)_Q = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{y(t)}{x(t)} = \frac{c_{10}}{c_5}. \quad (33)$$

Während die klassischen Lösungen zu den gewohnten Abfallkurven Anlass geben, sind diesen im Quantenfall periodische Oszillationen überlagert, die nichts anderes als eine Konsequenz der am Anfang des Artikels erwähnten Energieunschärfe Δ darstellen, innerhalb welcher der Austausch $1 \leftrightarrow 2$ reversibel stattfinden kann. Man beachte nebenbei, dass eine periodische Lösung für $y(t)$ wegen der auch im Quantenfall gültigen Gleichung (1c) ebenfalls eine periodische Lösung für $z(t)$ zur Folge hat, womit der Zusammenhang mit den Observablen wieder hergestellt ist. Indem wir uns einmal mehr am praktischen Beispiel des Singulett-Triplett-Systems von Aromaten orientieren, für welche $\lambda \ll \beta$ und $a \ll \beta$ erfüllt ist, finden wir

$$2v \cong (\varepsilon^2 + 4\lambda^2)^{1/2} \quad (34)$$

was aber gerade der Energieaufspaltung infolge der Wechselwirkung H bei einem stationären System entsprechen würde. Für die Spin-Bahn-Kopplung der Aromaten spielen sich also die Oszillationen auf einer Zeitskala ab, die erst im Picosekundenbereich experimentell aufgelöst werden kann, und in den allgemeineren Fällen

dürfte diese interessante Erscheinung meist erst in der Subpicosekundengegend sichtbar werden.

Dieses hier kurz diskutierte zeitabhängige Verhalten bedarf freilich noch detaillierterer Untersuchungen, die aber Gegenstand einer nachfolgenden Mitteilung sein werden.

Nach zweijähriger gemeinsamer wissenschaftlicher Arbeit waren einige der obigen Überlegungen Gegenstand meines letzten Gedankenaustausches mit dem hochgeschätzten Herrn Professor *Heinrich Labhart* kurz vor dessen unerwartetem Hinschied. Es ist mir ein tiefes Bedürfnis, diese Betrachtungen seinem ehrenden Gedenken zu widmen.

Der Autor möchte den beiden *Brasilianischen Forschungsfonds FINEP* und *CNPq* für finanzielle Unterstützung danken.

Anhang

Zur zeitabhängigen Lösung der klassischen Gleichungen (1a) und (1b) führt man zweckmässig die Vektoren

$$\vec{v}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} \gamma \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A1})$$

ein, so dass sich die kompaktere Schreibweise

$$\vec{v}(t) = A \vec{v}(t) + \vec{b} \quad (\text{A2})$$

benutzen lässt. Die Matrix A ist dann

$$A = \begin{pmatrix} -(a + \omega) & \omega \\ \omega & -(\beta + \omega) \end{pmatrix}. \quad (\text{A3})$$

Die formale Lösung von (A2) ergibt sich sofort zu

$$\vec{v}(t) = \exp[At] \vec{v}(0) + \vec{v}_\infty, \quad (\text{A4})$$

wobei der stationäre Teil

$$\vec{v}_\infty = -A^{-1} \vec{b} \quad (\text{A5})$$

lautet. Die Verhältnisse der Komponenten von \vec{v}_∞ stimmen natürlich mit (2) überein. Zur Auswertung von $\exp[At]$ wird die Tatsache ausgenutzt, dass die beiden Pauli-Matrizen σ_1 und σ_3 , explizit

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A6})$$

in der dreidimensionalen Algebra der reellsymmetrischen (2×2) -Matrizen unter Hinzunahme der Einheit ein vollständiges System bilden. Daraus folgt die Zerlegung

$$A = \sum_{i=1}^3 a_i \sigma_i, \quad (\text{A7})$$

$$a_1 = \omega, \quad a_2 = -\frac{1}{2}(\alpha + \beta + 2\omega), \quad a_3 = -\frac{1}{2}(\alpha - \beta). \quad (\text{A8})$$

Wegen der Eigenschaft

$$\sigma_i \sigma_k + \sigma_k \sigma_i = 2\sigma_2 \delta_{ik}, \quad (i, k = 1, 3), \quad (\text{A9})$$

haben beliebige Potenzen des durch

$$\tilde{A} = A - \left[\frac{1}{2} \text{Sp}(A) \right] \sigma_2 \quad (\text{A10})$$

definierten spurlosen Anteils die einfache Form

$$\tilde{A}^{2n} = \varphi^{2n} \sigma_2, \quad \tilde{A}^{2n+1} = \varphi^{2n} \tilde{A}, \quad (\text{A11})$$

$$\varphi^2 = a_1^2 + a_3^2 \quad (\text{A12})$$

Die Exponentialfunktion der Matrix A t reduziert sich damit auf

$$\exp[At] = \left\{ [\text{Ch}(\varphi t)] \sigma_2 + \left[\frac{1}{\varphi} \text{Sh}(\varphi t) \right] \tilde{A} \right\} \exp \left[\frac{t}{2} \text{Sp}(A) \right], \quad (\text{A13})$$

wozu aus (A3), (A10) und (A12) die expliziten Darstellungen

$$\text{Sp}(A) = -(a + \beta + 2\omega), \quad (\text{A14})$$

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(a - \beta) & \omega \\ \omega & \frac{1}{2}(a - \beta) \end{pmatrix}, \quad (\text{A15})$$

$$\varphi = \frac{1}{2} ([a - \beta]^2 + 4\omega^2)^{1/2} \quad (\text{A16})$$

zu entnehmen sind. Somit lauten die Lösungen (A4) nach Umformung wie folgt:

$$\vec{v}(t) = [g_1(t) \sigma_2 + g_2(t) \tilde{A}] \vec{v}(0) + \vec{v}_\infty, \quad (\text{A17})$$

oder schliesslich in Komponentenform:

$$x(t) = c_1 g_1(t) + c_2 g_2(t) + c_3, \quad (\text{A18})$$

$$y(t) = c_4 g_1(t) + c_5 g_2(t) + c_6. \quad (\text{A19})$$

Die obigen Abkürzungen ergeben sich nach kurzer Rechnung:

$$c_1 = x(0), \quad c_2 = \frac{[\beta - a]x(0) + 2\omega y(0)}{([a - \beta]^2 + 4\omega^2)^{1/2}}, \quad (\text{A20})$$

$$c_3 = \frac{\gamma [\beta + \omega]}{\alpha \beta + \omega [a + \beta]}, \quad c_4 = y(0), \quad (\text{A21})$$

$$c_5 = \frac{2\omega x(0) + [a - \beta]y(0)}{([a - \beta]^2 + 4\omega^2)^{1/2}}, \quad c_6 = \frac{\gamma \omega}{\alpha \beta + \omega [a + \beta]}, \quad (\text{A22})$$

$$g_1(t) = \exp \left[-\frac{1}{2}(a + \beta + 2\omega) t \right] \text{Ch}(\varphi t), \quad (\text{A23})$$

$$g_2(t) = \exp \left[-\frac{1}{2}(a + \beta + 2\omega) t \right] \text{Sh}(\varphi t). \quad (\text{A24})$$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. B. Birks*, 'Photophysics of Aromatic Molecules', Wiley-Interscience, London 1970.
- [2] *M. Bixon & J. Jortner*, *J. chem. Physics* **48**, 715 (1968).
- [3] *L. D. Landau & E. M. Lifschitz*, «Lehrbuch der Theoretischen Physik», Bd. III Akademie-Verlag, Berlin 1965.
- [4] *F. Haake*, in: 'Springer Tracts in Modern Physics', Bd. 66 Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1973.
- [5] *R. W. Zwanzig*, in: 'Quantum Statistical Mechanics', Ed. P.H.E. Meijer, Gordon & Breach, New York 1966.
- [6] a) *L. A. Lugiato & M. Milani*, *Physica* **85A**, 1 (1976); b) *L. A. Lugiato*, *Physica* **85A**, 18 (1976).
- [7] a) *K. Lendi*, *Chem. Physics* **20**, 135 (1977); b) *K. Lendi*, 'Exact solution in two dimensions of a class of generalized Master equations'; zur Publikation eingereicht.
- [8] *S. P. Mc Glynn, T. Azumi & M. Kinoshita*, 'Molecular Spectroscopy of the Triplet State' Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1969.