

Über die Photoleitung flüssiger Aromaten bei Anregung des Triplett-Zustandes

H. BÄSSLER und B. DRIES

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 21 a, 441—446 [1966]; eingegangen am 9. November 1965)

Irradiation of the aromatic compounds Benzene, Naphthalene, Biphenyl, Pyrene, and Benzophenone in the liquid state with a Xenon-arc-lamp produces a photocurrent, if an external d.c. voltage is applied. This current is independent of the dark-conductivity and increases linearly with light-intensity. It does not appear, if blocking quartz electrodes are used. The spectral response curve shows one peak at the wavelength of the forbidden singlet-triplet absorption-band of the compound and another at the longwave-edge of the singlet-absorption-region. A model is proposed basing on the idea of triplet-exciton formation (T_1) by direct $S_0 - T_1$ transitions and by transitions from S_1 to T_1 states (intersystem-crossing). The triplet exciton can migrate to the electrodes and dissociate there for energetic reasons. The released electron is received by the electrode. The cation remains either in the liquid or recombines with the electron. The cation can contribute to the photocurrent only when the dissociation has happened at the anode. In agreement with the measurements, dissociation requires conducting electrodes and follows monomolecular kinetics.

In jüngster Zeit wurde die Gleichstrom-Dunkelleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten hauptsächlich aromatischen Charakters eingehender untersucht¹⁻³. Dabei wurde stets halbleiterähnliches Verhalten festgestellt, d. h. positiver Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit σ , jedoch Absolutwerte von σ im Bereich 10^{-17} bis $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese Befunde stehen in formaler Analogie zu den an organischen Molekülkristallen (z. B. Anthracen) gewonnenen. Es lag daher nahe, auch nach Gemeinsamkeiten im photoelektrischen Verhalten zu suchen.

Primär interessierte die Frage, ob bei Flüssigkeiten oder Schmelzen prinzipiell Photoleitung auftritt, da sich die elektro-optischen Eigenschaften eines Molekülkristalls beim Schmelzen aus mehreren Gründen entscheidend verändern sollten:

a) In einer Flüssigkeit existieren keine unbeweglichen Fäden für Ladungen. Licht kann daher keine Leitfähigkeitserhöhung infolge Befreiung gefangener Ladungen bewirken.

b) Bei der optischen Erzeugung von Ladungsträgern spielen Excitonen, die sich in Energiebändern bewegen, eine entscheidende Rolle⁴. Nach allen bisherigen Erfahrungen existieren aber in Flüssigkeiten keine Energiebänder, zumindestens nicht für die elektrische Leitfähigkeit. Für niedrigere Anregungszustände dürfte die Überlappung von Energiezuständen benachbarter Moleküle, wie sie Voraussetzung zur Entstehung eines Bandes ist, noch geringer sein.

c) Infolge der stärkeren Molekularbewegung werden optische Anregungszustände im flüssigen Medium normalerweise schneller deaktiviert als im Festkörper.

Die vorliegenden Untersuchungen sollten hierüber einen Aufschluß geben.

I. Experimentelles

Systematische Untersuchungen wurden an Schmelzen von Naphthalin, Diphenyl, Pyren und Benzophenon durchgeführt, orientierende Versuche an Benzol. Als Ausgangsmaterial dienten: Naphthalin, Handelsbezeichnung reinst, aus Alkohol umkristallisiert; Diphenyl: Fluka „purum“; Pyren: Fluka „Purum“; Benzol: Fluka puriss, 99,93%; Benzophenon: Merck, zur Synthese. Naphthalin und Diphenyl wurden etwa 40-mal zonengereinigt, Pyren ca. 20-mal unter Argon-Atmosphäre. Als Meßzelle diente ein Durangefäß (op-



Abb. 1. Meßzelle.

¹ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Phys. Letters 12, 101 [1964].

² H. BÄSSLER, P. MAYER u. N. RIEHL, Z. Naturforsch. 20 a, 394 [1965].

³ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforsch. 20 a, 85 [1965].

⁴ M. SILVER, D. OLINES, M. SWICORD u. R. G. JARNAGIN, Phys. Rev. Letters 10, 12 [1963].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

tisch durchlässig ab $290 \text{ m}\mu$) mit eingeschmolzenen Elektroden (siehe Abb. 1). Letztere bestanden aus Messingstempeln mit 10μ Goldauflage, die auf Wolframstäbe aufgesteckt waren. Der Elektrodendurchmesser betrug 2 cm, der Abstand variierte je nach Zelle zwischen 0,1 und 3 cm.

Die Meßzellen wurden zuerst mit RBS-Konzentrationslösung (Fa. Roth) ausgekocht, anschließend 10-mal mit destilliertem Wasser gespült, 5-mal mit destilliertem Wasser ausgekocht, 5-mal mit analysenreinem Isopropylalkohol ausgekocht, anschließend evakuiert und zuletzt mit Meßflüssigkeit durchgespült. Nach dem Einfüllen der Probe wurde die Zelle einige Minuten mittels einer Vorvakuumpumpe evakuiert (ca. 10^{-2} Torr) und zugeschmolzen. Ein geerdeter Leitsilberschutzring an der Außenwand der Zelle fing Kriechströme ab.

Die gefüllte Zelle befand sich in einem stufenlos bis 225°C regelbaren Luftthermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 1^\circ\text{C}$), in dessen Tür ein Quarzfenster eingesetzt war, so daß das Dielektrikum parallel zu den Elektroden bestrahlt werden konnte.

Bis 400 Volt wurde die Spannung Anodenbatterien entnommen, für Spannungen bis 5 kV diente ein stabilisiertes Hochspannungsgerät als Quelle. Die Strommessung erfolgte mittels eines Tektronix Oszillographen (Eingangswiderstand $10^6 \Omega$, maximale Empfindlichkeit $0,1 \text{ mV/cm}$, d. h. 10^{-10} A/cm), die Registrierung mittels einer Polaroid-Kamera.

Beleuchtet wurden die Proben mit einer Projektionslampe (Osram XBO 1600 Watt), die zur Fokussierung mit zwei Hohlspiegeln ausgestattet war. Durch eine Drossel konnte die Lampenleistung ohne Veränderung der Spektralverteilung zwischen 800 und 2300 Watt verändert werden. Im Dauerbetrieb wurde mit 1600 W gearbeitet, was einem Quantenfluß von etwa 3×10^{19} Photonen pro Sekunde und pro cm^2 am Beleuchtungsort entspricht (im sichtbaren Wellenlängenbereich). Im Bereich von 350 bis $800 \text{ m}\mu$ ist die ausgesandte Intensität praktisch wellenlängenunabhängig.

II. Meßergebnisse

a) Phänomen

In früheren Arbeiten¹⁻³ wurde erläutert, daß in einer organischen Flüssigkeit im thermischen Gleichgewicht Ladungsträger vorhanden sind und ständig neu gebildet werden⁵. Bei angelegter Spannung fließt daher ohne Belichtung ein Strom (i_d). Im ohmschen Teil der Kennlinie kann die Leitfähigkeit aus dem Strom berechnet werden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der an den verwendeten Substanzen gemessenen Werte. Das Experiment lehrt, daß beim

Belichten der reinen flüssigen bzw. geschmolzenen Aromaten Benzol, Naphthalin, Diphenyl, Pyren und Benzophenon eine Leitfähigkeitszunahme eintritt, die nach Abschalten der Beleuchtung wieder verschwindet (siehe Abb. 2). Irreversible Vorgänge

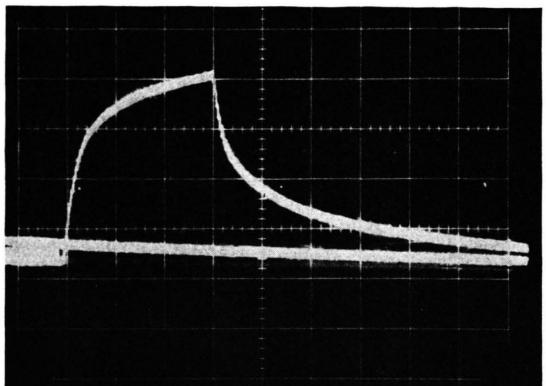


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf des Photostromes beim Beleuchten einer Naphthalin-Probe. Zeitskala: $1 \text{ cm} \triangleq 0,5 \text{ sec}$, Ordinatenmaßstab: $1 \text{ cm} \triangleq 2 \text{ mV}$. (Elektrodenabstand 0,6 cm, Feldstärke 2 kV/cm, Temperatur 160°C .)

Substanz	Temperatur $^\circ\text{C}$	Leitfähigkeit σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Benzol	20	5×10^{-15}
Naphthalin	130	2×10^{-14}
Diphenyl	120	5×10^{-14}
Pyren	160	1×10^{-11}
Benzophenon	60	2×10^{-10}

Tab. 1. Leitfähigkeitswerte der untersuchten Proben.

werden nicht beobachtet. Die Halbwertszeiten für Anstieg und Abfall des Photostromes liegen in der Größenordnung 0,01 bis 0,5 sec. Die Leitfähigkeitszunahme ist unabhängig von der Dunkelleitfähigkeit der Substanz. Durch Komplexbildner kann letztere erhöht werden³, doch bewirkt dies entweder eine Abnahme oder keine Änderung des Photoeffekts. Aliphaten wie Hexan, Heptan oder Cyclohexan zeigen bei Belichten keinen Leitfähigkeitsanstieg.

Im folgenden sollen einige charakteristische Abhängigkeiten dieses Photoeffekts angegeben und diskutiert werden.

b) Spektrale Abhängigkeit

Aus Intensitätsgründen mußte auf eine genaue Abtastung der Absorptionskurve, die dem Photoeffekt zugeordnet ist, mit monochromatischem Licht verzichtet werden. Statt dessen wurden durch Lichtfilter der Firma Schott einzelne Spektralbereiche aus-

⁵ Aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergeben sich zwei Mechanismen der Ladungsträgererzeugung mit verschiedenen Aktivierungsenergien. Für die diskutierten Photoleitungseffekte ist dies jedoch ohne Belang.

gesondert. Es wurden die Filter mit kurzwelliger Absorptionskante verwendet: WG 7 bis 2, GG 18, 13, 3, 19, 5, 7, 11, 14; OG 5, 2, 3; RG 1; mit langwelliger Absorptionskante: UG 11, 5; BG 3. Die Ermittlung der Absorptionskurve geschah auf folgende Weise: Die beiden aufeinander folgenden Kantenfilter F_1 und F_2 seien für $\lambda > \lambda_1$ bzw. $\lambda > \lambda_2$ durchlässig, darunter undurchlässig ($\lambda_2 > \lambda_1$). Sind die entsprechenden Photoströme i_1 und i_2 , so erhält man aus ihrer Differenz Δi den Beitrag des Wellenlängenbereichs $\lambda_1 > \lambda > \lambda_2$ zum Photostrom. Der Wert wird auf die Intensität des Wellenlängenbereiches bezogen und seiner mittleren Wellenlänge zugeordnet. Bei Filterkombinationen, die nur einen genügend schmalen Wellenlängenbereich durchlassen, kann der gemessene Photostrom direkt der transmittierten Intensität zugeordnet werden. Maxima oder Minima der Absorptionskurve, deren Wellenlängenbereich kleiner ist als der Bereich einer Filterkombination oder der Bereich zwischen zwei Kantenfiltern, können nicht aufgelöst werden (im allgemeinen z. B. Schwingungsstrukturen). Aus diesem Grund werden auch sehr scharfe, aber identifizierbare Absorptionsextrema verflacht, wenn sie dem ganzen Filterintervall zugeordnet werden, so daß relative Extinktionswerte nur bis auf den Faktor 3 angegeben werden können. Die Lage der Extremwerte ist für $\lambda > 400 \text{ m}\mu$ auf ca. $\pm 10 \text{ m}\mu$, für $\lambda > 400 \text{ m}\mu$ auf $\pm 15 \text{ m}\mu$ bestimmbar.

In den Abb. 3, 4, 5, 6 ist die gemessene spektrale Abhängigkeit des Photostroms für Benzol, Naphthalin, Pyren und Benzophenon aufgetragen. Der Ordinatenmaßstab wurde willkürlich gewählt, da die Quantenausbeute für den Photoeffekt vorläufig noch nicht hinreichend genau bekannt ist. In Tab. 2 wird

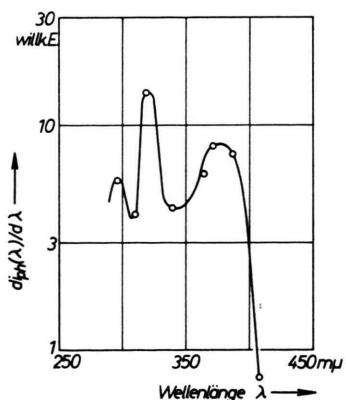


Abb. 3. Spektrale Abhängigkeit des Photostromes an Benzol.

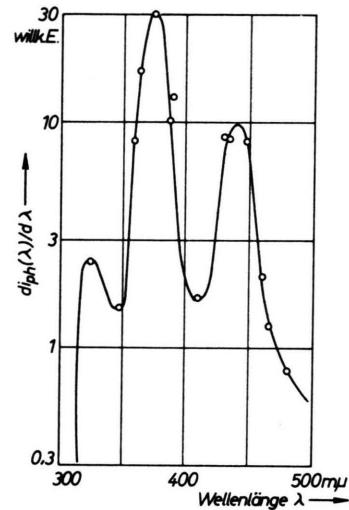


Abb. 4. Spektrale Abhängigkeit des Photostromes an Naphthalin.

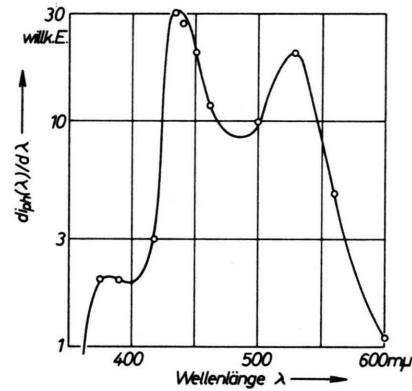


Abb. 5. Spektrale Abhängigkeit des Photostromes an Pyren.

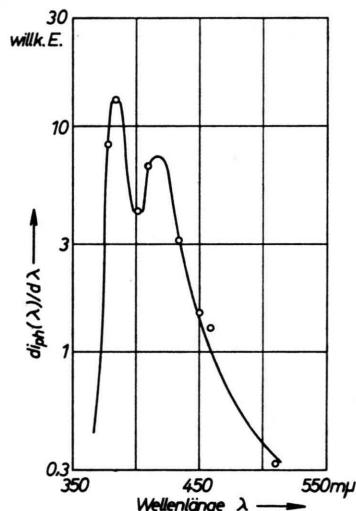


Abb. 6. Spektrale Abhängigkeit des Photostromes an Benzophenon.

ein Vergleich angestellt zwischen der Lage der beiden beobachteten Absorptionsmaxima mit den in Lösung gemessenen Wellenlängen des Maximums der verbotenen optischen $S_0 - T_1$ -Absorption^{6,7} bzw. der $S_0 - S_1$ -Absorptionskante. Berücksichtigt man eine Rotverschiebung der Absorptionsspektren um ca. 40 m μ infolge FRANCK-CONDON-Verbreiterung beim Übergang von einer verdünnten Lösung oder vom

Substanz	Langwelliges Absorptions-Max. d. Photo-Effekts	Maximum der optischen T_1 -Absorption	Kurzwelliges Absorptions-Max. d. Photo-Effekts	$S_0 - S_1$ -Absorptions-Kante
Naphthalin	440	ca. 400	370	330
Diphenyl	400	ca. 360	320	280
Pyren	530	490	445	400
Benzophenon	420	ca. 380	390	360
Benzol	300		—	230
	320	320		
	370?			

Tab. 2. Vergleich der Wellenlängen der beiden Maxima mit optischen Daten.

Kristall zur reinen Schmelze (geschmolzenes Anthracen ist gelblich), dann fällt jeweils das langwellige Absorptionsmaximum des Photoeffekts mit der Lage des Maximums des $S_0 - T_1$ -Übergangs zusammen, das kurzwellige Maximum mit der Singulett-Absorptionskante. Bei Benzol liegt die Singulett-Kante zu kurzwellig, um mit der vorhandenen Versuchsanordnung erfaßt zu werden. Man beobachtet nur die schwache Triplett-Bande, sogar mit angedeuteter Schwingungsstruktur.

(Auf Grund des gemessenen Spektrums des Photoeffekts scheidet die triviale Erklärung der Leitfähigkeitserhöhung als Erwärmungseffekt beim Belichten aus. Infrarot-Licht, das die Xenon-Lampe mit hoher Intensität aussendet, müßte in diesem Fall besonders wirksam sein.)

Bekanntlich wächst der Extinktionskoeffizient für den $S_0 - T_1$ -Übergang mit dem Sauerstoffgehalt der Probe. Qualitativ wird auch für das langwellige Absorptionsmaximum des Photoeffekts, das diesem Übergang zugeschrieben werden muß, eine Ausbeuteerhöhung mit zunehmendem O₂-Gehalt festgestellt. Aus experimentellen Gründen wurden bis jetzt keine quantitativen Untersuchungen durchgeführt.

c) Intensitätsabhängigkeit

Bei Benzol, Naphthalin und Diphenyl steigt der Photostrom linear mit der eingestrahlten Intensität. Die Intensität wurde dabei mit Hilfe des Lampenstromes variiert (Abb. 7). Bei Pyren gilt die Proportionalität von i_{ph} und I nur bis zu einer Lampenleistung von 300 W, darüber hinaus wird ein Wurzelgesetz befolgt: $i_{ph} \sim \sqrt{I}$. (Intensitätsvariation durch Grauglasfilter. Das wirksame Spektrum des Pyrens liegt im wellenlängenunabhängigen Durchlaßbereich der Filter.)

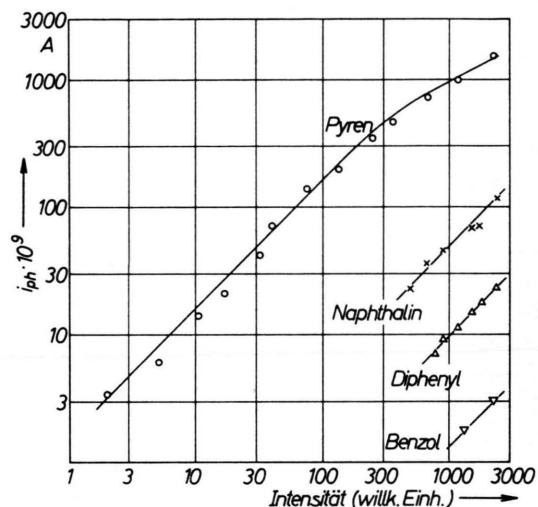


Abb. 7. Intensitätsabhängigkeit des Photostromes i_{ph} .

d) Substanzzabhängigkeit

Abb. 7 zeigt, daß bei konstanten Versuchsbedingungen die Größe des Photostromes mit wachsender Ringanzahl und Konjugation der unsubstituierten Kohlenwasserstoffmoleküle ansteigt. Relative Werte, bezogen auf Naphthalin, werden in Tab. 3 angegeben. (Infolge fehlender Singulett-Absorption dürfte der Wert für Benzol um den Faktor 2 zu klein sein.) Die Streuung der Werte verschiedener Chargen einer Substanz beträgt etwa den Faktor 2.

Substanz	$i_{ph}(\text{rel.})$
Benzol	0,03
Naphthalin	1
Diphenyl	0,2
Pyren	20
Benzophenon	200

Tab. 3. Relativer Photostrom $i_{ph}(\text{rel.})$, bezogen auf Naphthalin, für verschiedene Substanzen.

⁶ D. F. EVANS, J. Chem. Soc. London 1957, 1351.

⁷ M. McCCLURE, J. Chem. Phys. 17, 905 [1959].

e) Elektrodenabhängigkeit

In einer früheren Arbeit² wurde eine Methode zur Messung der Gleichstrom-Leitfähigkeit organischer Flüssigkeiten bei Verwendung isolierender Quarzelektroden beschrieben. Mittels dieser Anordnung wurde versucht, bei Naphthalin, Diphenyl und Pyren die Leitfähigkeitserhöhung bei Belichtung festzustellen. Es konnte jedoch nicht die geringste Erhöhung registriert werden. Metallische Elektroden sind offensichtlich Voraussetzung für das Auftreten des Effektes.

III. Diskussion

Eine Erklärung des Photostromes mit Hilfe der Annahme einer direkten Ionisierung der Grundsubstanzmoleküle scheidet auf Grund der gemessenen spektralen Abhängigkeit aus, desgleichen Photoinjektion von Elektronen aus der Kathode. (Ein weiteres Argument gegen Photoinjektion wird in der nachfolgenden Arbeit⁸ angeführt.) Die beobachtete Abhängigkeit des Photoeffekts vom Elektrodenmaterial spricht jedoch für einen elektrodenbestimmten Prozeß. Zur Deutung bietet sich folgende Modellvorstellung an:

Bei der Beleuchtung wird der Triplett-Zustand der Grundsubstanzmoleküle mit geringer Ausbeute angeregt, und zwar teils direkt aus dem Grundzustand durch $S_0 - T_1$ -Übergang, teils durch strahlungslosen Übergang aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand. Der Triplett-Zustand wandert und kann an einer Metallelektrode dissoziieren. Dabei entsteht ein Elektron und ein positives Molekülion. Das Elektron fällt in das Leitungsband des Metalls, wobei die Elektronenaustrittsarbeit Φ frei wird, die aufzuwenden wäre, um ein Elektron photoelektrisch aus dem Metall in das Dielektrikum zu injizieren. Das Kation polarisiert seine Umgebung im Dielektrikum, wobei die Solvatationsenergie S frei wird. Damit die Dissoziation erfolgen kann, muß die Energiebilanz erfüllt sein:

$$E_T + \Phi + S \geq I$$

(E_T = Energie des Triplettzustandes, I = Ionisierungsenergie des Moleküls). Tabelle 4 zeigt, daß diese Bedingung innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt ist. Dabei wurde die Austrittsarbeit für Gold, $\Phi = 4,75$ eV, und eine Solvatationsenergie $S \approx 0,5$ eV zugrunde gelegt. (Die Gleichsetzung von $|\Phi|$ mit der

Austrittsarbeit eines Elektrons ins Vakuum erscheint gerechtfertigt, da die Lage des FERMI-Niveaus eines Metalls durch ein unpolares, isolierendes Dielektrikum kaum verändert wird. Messungen der Photoinjektion von Elektronen in Hexan⁹ bestätigen dies.)

Substanz	E_T (eV)	$E_T + \Phi + S$ (eV)	I (eV)
Benzol	3,7	9,0	9,2
Naphthalin	2,7	7,9	8,1
Pyren	2,1	7,4	ca. 7,0
Diphenyl	2,9	8,1	8,3
Benzophenon	3,0	> 8,3	ca. 8,3

Tab. 4. Zusammenstellung der energetischen Daten.

Falls die Dissoziation an der Anode geschieht, kann das entstehende Kation im angelegten Feld zur Kathode wandern und dadurch einen Photostrom verursachen. Bei kathodischer Dissoziation wird sofortige Rekombination von Elektron und Kation eintreten, da das Kation ja nicht gegen das äußere Feld abgeführt werden kann. Es kann daher nur die Dissoziation an der Anode einen Photostrom erzeugen.

Ersetzt man die Metallanode durch einen Isolator, z. B. Quarz, so bleibt Φ ebenfalls positiv und in derselben Größenordnung. Da jedoch das Leitungsband in diesem Fall ca. 2 eV über dem FERMI-Niveau liegt, wird das bei der Dissoziation entstehende Elektron von einer Haftstelle an der Quarzoberfläche eingefangen werden und kann nicht über das Leitungsband abgeführt werden. Es wird sich daher sofort eine negative Raumladungsschicht aufbauen, mit der die positiven Ionen rekombinieren. Das bedeutet, daß an einer isolierenden Elektrode die Triplett-Excitonen desaktiviert werden, ohne einen Ladungsträger zu produzieren.

Das Modell kann also die beobachtete Abhängigkeit des Photoeffekts von der Wellenlänge des Anregungslichtes und vom Elektrodenmaterial widerspruchsfrei erklären.

Die Tatsache, daß der Photostrom (bei Elektrodenabständen, die kleiner sind als die mittlere Reichweite der Triplett-Excitonen) mit zunehmender Ringanzahl der Grundsubstanzmoleküle wächst, kann zweierlei Gründe haben: Es kann mit wachsender Ringanzahl die Dissoziationswahrscheinlichkeit des Excitons an der Elektrode ansteigen, oder es kann die Quantenausbeute für die Triplettanregung wach-

⁸ H. BÄSSLER, Z. Naturforschg. 21 a, 447 [1966].

⁹ M. J. MORANT, Nature 187, 48 [1960].

sen. Auf Grund der bisherigen Messungen kann nicht eindeutig zwischen beiden Möglichkeiten unterschieden werden, doch spricht die spektrale Abhängigkeit für den erstgenannten Effekt: Unter der Voraussetzung etwa konstanter $S_1 - T_1$ -Übergangsrate ist die Bevölkerung des T_1 -Zustandes durch die Absorption in der Singulett-Kante bei allen Substanzen etwa gleich (ähnlicher Verlauf des Extinktionskoeffizienten). Da aber gleichzeitig auch das Verhältnis der Anzahl der über den Singulett-Zustand erzeugten Excitonen zu der Zahl der direkt angeregten etwa konstant ist (≈ 1), kann sich auch der Extinktionskoeffizient für die $S_0 - T_1$ -Anregung bei den verschiedenen Substanzen kaum wesentlich unterscheiden. Außerdem war der O_2 -Partialdruck bei allen Messungen etwa derselbe, was nach Messungen von EVANS⁶ auf denselben Extinktionskoeffizienten schließen läßt.

Das aufgestellte Modell beschreibt die Dissoziation der Excitonen an der Elektrode als einen monomolekularen Vorgang. In diesem Fall muß der Photostrom der stationären Excitonenkonzentration N proportional sein. Allgemein besteht im stationären Fall Gleichheit zwischen Erzeugungsrate und der Summe aus mono- und bimolekularer Vernichtungsrate:

$$\eta I = \alpha' N + \gamma N^2 \quad (1)$$

(η = Quantenausbeute, I = Intensität, γ = bimolekulare Rekombinationswahrscheinlichkeit, α' = monomolekulare Rekombinationswahrscheinlichkeit; sie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, die die Desaktivierung im Volumen und die Dissoziation an der Elektrode beschreiben). Auflösung von (1) ergibt

$$N = \frac{\alpha'}{2\gamma} (-1 + \sqrt{1 + (4\gamma/\alpha'^2)\eta I}).$$

Bei schwacher Anregung ($\eta I \cdot 4\gamma/\alpha'^2 \ll 1$) erhält man

$$N = \eta I / \alpha', \quad (2)$$

bei starker Anregung ($\eta I \cdot 4\gamma/\alpha'^2 \gg 1$):

$$N = \sqrt{\eta I / \gamma}. \quad (3)$$

¹⁰ P. AVAKIAN u. R. E. MERRIFIELD, Phys. Rev. Letters **13**, 541 [1964].

Falls die den Photostrom bewirkende Ladungsträgererzeugung ein bimolekularer Prozeß wäre, müßte $i_{ph} \sim N^2$ sein. Es ergeben sich daher die in Tab. 5 aufgestellten Möglichkeiten für die Abhängigkeit $i_{ph}(I)$.

	mono-molekularer Fall	bimolekularer Fall
schwache Anregung	$i_{ph} \sim I$	$i_{ph} \sim I^2$
starke Anregung	$i_{ph} \sim \sqrt{I}$	$i_{ph} \sim I$

Tab. 5. Die möglichen Fälle der Abhängigkeit des Photostromes von der Intensität.

Nach Abb. 7 liegt in Übereinstimmung mit dem Modell eindeutig der monomolekulare Fall vor. Bei schwacher Anregung wird nie eine Abhängigkeit $i_{ph} \sim I^2$ beobachtet. Bei Pyren schmiegt sich die $i_{ph}(I)$ -Kurve bei hohen Intensitäten an den durch (3) gekennzeichneten Grenzfall an. Dies wiederum beweist, daß die bimolekulare Vernichtung zweier Excitonen nicht zu einer Ionisation eines der beiden Moleküle führt. (Bei Benzophenon kann dies nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.) In diesem Fall müßte nämlich $i_{ph} \sim N^2 \sim I$ sein, d. h. bei hohen Intensitäten dürfte scheinbar keine Abweichung vom monomolekularen Gesetz auftreten. Außerdem ist aus Fluoreszenzmessungen bekannt¹⁰, daß bei der Reaktion zweier Triplett-Excitonen normalerweise der niedrigste Singulett-Zustand eines der beteiligten Moleküle angeregt wird: $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$.

Es hat sich somit gezeigt, daß die Annahme einer Anregung von Triplett-Zuständen mit nachfolgender Dissoziation an der Anode die beobachteten Photostrome in flüssigen Aromaten deuten kann. Ungeklärt bleibt noch die Frage nach dem Wanderungsmechanismus der Excitonen. Darauf wird in der anschließenden Arbeit⁸ näher eingegangen.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, danken wir für sein großes und förderndes Interesse.