

# Ein Modell zur verzögerten Fluoreszenz von Anthracen/Tetracen Kristallen \*

H. Wolff

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1461–1466 [1974]; eingegangen am 20. Juli 1974)

*Delayed Fluorescence of Anthracene/Tetracene Crystals — a Model*

Spectra and decay-times of delayed fluorescence in anthracene single crystals doped with tetracene at concentrations ranging between  $3 \cdot 10^{-10}$  to  $3 \cdot 10^{-5}$  were measured ( $T=300^\circ\text{K}$ ). The dependence of the relative intensities and the decay-times on the concentration is explained by a simple model: The triplet-excited states of the host-lattice are captured by triplet traps localized in the nearest neighbourhood of the guest molecules. Then, the energy either goes to the tetracene, or thermally stimulated back into the triplet exciton band. The energy transfer of singlet excitons is taken into the considerations. The differential-equations describing the model are approximatively solved. The solutions are compared with the experimental results. From the measurements a transfer rate  $K=(1.1 \pm 0.4) \cdot 10^4$  for singlet excitons is derived, corresponding to a velocity constant of  $k_s=5.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (at  $p=0.7 \pm 0.07$ ). The transfer of triplet excitons is governed by the constant  $k=2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . This corresponds a diffusion constant of triplet excitons  $D=(1.25 \pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . The lifetime of the tetracene triplet state within the anthracene lattice is found to be  $\tau=(1.09 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ s}$ .

## 1. Die Meßmethode

Die Spektren und die Abklingzeiten wurden mit der in Abb. 1 skizzierten Anordnung aufgenommen. Ihr Kern besteht aus einem Bequerelschen Scheibenphosphoroskop mit zwei synchron angetriebenen Sektorscheiben  $S_1, S_2$  zwischen dem Anregungsmonochromator  $M_1$  und dem Phosphoreszenz- (bzw. verzögerten Fluoreszenz-) monochromator  $M_2$ . Das zeitliche Auflösungsvermögen der Anordnung liegt bei  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ .

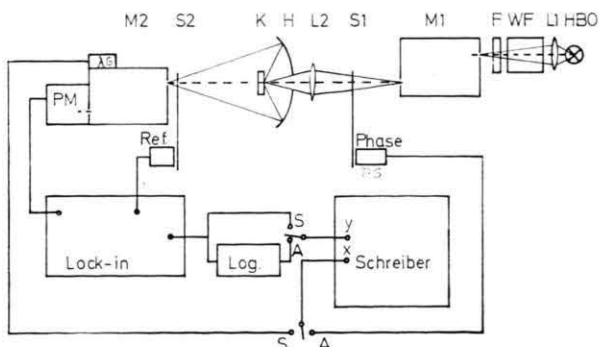


Abb. 1. Die Meßanordnung.

HBO: Quecksilberhochdrucklampe, WF: Wärmeschutzfilter, F: Filter,  $M_1, M_2$ : Monochromatoren, PM: Photomultiplier,  $S_1, S_2$ : rotierende Sektorscheiben, Ref: Generator für das Referenzsignal,  $\lambda G$ : Wellenlängegeber, PG: Phasengeber, S, A: Umschalter zur wahlweisen Messung von Spektren (S) bzw. Abklingzeiten (A).

Die Anregung erfolgte mit der Strahlung 313 nm bzw. 436 nm einer HBO 100 Höchstdrucklampe oder wahlweise mit einer der beiden Linien (441,6 nm bzw. 325 nm) eines He-Cd Dauerstrichlasers. In beiden Fällen wurde der Triplettzustand indirekt über den  $S_1$  Singulettzustand besetzt.

Aus einer früheren Arbeit<sup>1</sup> lagen tetrazendotierte Kristalle vor mit bekannten Konzentrationen aus dem Bereich  $2 \cdot 10^{-8} < C < 10^{-4}$ . Weitere Kristalle mit noch schwächeren Konzentrationen wurden in Zusammenhang mit anderen Untersuchungen hergestellt<sup>13</sup>. Die Ermittlung der sehr geringen Konzentrationen in den letzteren Kristallen erfolgte durch Extrapolation der Kurve für die relativen Intensitäten der stärker dotierten Kristalle nach weiter unten gegebenen Erläuterungen. Danach sollte im Bereich  $C < 10^{-6}$  das Verhältnis der verzögerten Fluoreszenzintensitäten von Gast und Wirt  $I_G/I_H$  der Beziehung

$$\left[ \frac{I_H}{I_G} - \frac{X_H}{X_G} \right]^{-1} = F C^{p'}$$

folgen. Die Ermittlung der konstanten Parameter  $X_H/X_G, F, p'$  wird weiter unten beschrieben. Die Abb. 5 zeigt den extrapolierten Verlauf der Geraden

$$\log \left[ \frac{I_H}{I_G} - \frac{X_H}{X_G} \right]^{-1} = \lg F + p' \lg C,$$

die der Konzentrationsbestimmung im Bereich  $C < 2 \cdot 10^{-8}$  zu Grunde gelegt wurde. Das Intensi-

\* Teil der Dissertation (D 26) Universität Gießen.





wiedergegeben mit

$$F = (8,2 \pm 1,5) \cdot 10^9, \quad p' = (1,25 \pm 0,1) \quad \text{und} \\ \text{dem vorgenannten Wert von } X_G/X_H.$$

Die reziproken Lebensdauern der verzögerten Wirt- und Gastfluoreszenz steigen beide unterhalb  $5 \cdot 10^{-9}$  etwa linear mit der Konzentration an; oberhalb  $10^{-8}$  ist die Abklingdauer konzentrationsunabhängig. In doppeltlogarithmischer Darstellung (Abb. 7) ergibt sich für  $(2 \tau_G)^{-1} - \beta_{TH}$  ein Anstieg mit der Neigung fast 1 und Übergang in eine Horizontale.

### 3. Interpretation

Es wird versucht, die Ergebnisse als Ausdruck eines Triplettexcitoneneinfangmechanismus nach Abb. 2 zu interpretieren. Wesentlich ist dabei die Annahme von Excitoneneinfällen in unmittelbarer Nachbarschaft eines Fremdmoleküls, von denen aus mit thermischer Aktivierung eine Rückkehr ins Triplettexcitonenzustand des Wirtgitters möglich ist. Die Vermutung solcher Einfälle wurde schon von Baesler<sup>3</sup> und Zschokke-Gränacher<sup>2</sup> ausgesprochen. Der Vorstellung liegt das Termschema Abb. 3 zu Grunde. Dabei wird eine Singulettexcitonwanderung zu den Gastmolekülen bei höheren Konzentrationen mitberücksichtigt. Dem Term und Übergangsschema entsprechen die folgenden Differentialgleichungen:

$$\dot{[S_H]} = 1/2 f \gamma [T_H]^2 + X_H f' \gamma' [T_H] [T_G] - (\beta_{SH} + k_S C^p) [S_H], \quad (1)$$

$$\dot{[T_H]} = \frac{\alpha_{SH} k_{ST}}{k_{ST} + \beta_{SH}} I + k_t^+ [T_F] - (\beta_{TH} + k_t^- C^p) [T_H] - \gamma [T_H]^2 - \gamma' [T_H] [T_G], \quad (2)$$

$$\dot{[T_F]} = k_t^- C^p [T_H] - (\beta_F + k_t^+ + k_T) [T_F], \quad (3)$$

$$\dot{[T_G]} = k_T [T_F] - \beta_{TG} [T_G] - \gamma' [T_H] [T_G], \quad (4)$$

$$\frac{I_G}{I_H} = K C^p + (1 + K C^p) \frac{X_G f' \gamma' k_T k_t^- C^p}{1/2 f \gamma (\beta_F + k_t^+ + k_T) (\beta_{TG} + \gamma' [T_H]) + X_H f' \gamma' k_t^- C^p}. \quad (6)$$

Dieser Ausdruck gilt für den gesamten ausgemessenen Konzentrationsbereich.

Die störende Abhängigkeit des Verhältnisses  $I_G/I_H$  von der Triplettanregungsdichte  $[T_H]$  in (6) läßt sich bei der Messung vernachlässigen, wenn bei schwacher Anregung untersucht wird.

$$\dot{[S_G]} = k_S C^p [S_H] + X_G f' \gamma' [T_H] [T_G] - \beta_{SG} [S_G]. \quad (5)$$

Mit den Symbolbedeutungen:

$C$  die relative molare Gastkonzentration,

$[S_H]$   $[S_G]$   $[T_H]$   $[T_G]$   $[T_F]$  die Anregungsdichten von Wirt (H)-, Gast (G)- und Fallen (F)-Singulett- oder Triplettzuständen.

$\alpha_{SH}$  der Singulettabsorptionskoeffizient des Wirtes,

$\beta_{SH}$ ,  $\beta_{TH}$ ,  $\beta_F$ ,  $\beta_{TG}$  Übergangswahrscheinlichkeiten des Singulettexcitons, des Triplettexcitons, des Fallentriplets und des Gasttriplets zum Grundzustand.

$k_{ST}$  Übergangsrate für das Intersystem crossing des Wirts,

$k_t^-$  Übergangsrate vom Wirttriplettzustand zum Fallentriplettzustand,

$k_t^+$  thermische Übergangsrate Fallentriplett – Wirttriplett,

$k_T$  Übergangsrate Fallentriplett – Gasttriplett,

$k_S$  Übergangsrate Wirtsingulett – Gastsingulett,

$\gamma, \gamma'$  Reaktionskonstanten für die Annihilation  $T_H - T_H$  bzw.  $T_H - T_G$ .

Von diesen Konstanten sind aus Messungen anderer Autoren die folgenden bereits bekannt:

$$\beta_{SH} = 5 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}, \quad (\text{siehe } ^4),$$

$$K = \frac{k_S}{\beta_{SH}} = 6 \cdot 10^4, \quad (\text{siehe } ^5),$$

$$k_{ST} = 2.5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}, \quad (\text{siehe } ^6),$$

$$\gamma = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \quad (\text{siehe } ^7),$$

$$\beta_{TH} = 40 \text{ sec}^{-1} \quad (\text{siehe } ^7).$$

Die Gln. (1), (3), (4) und (5) ergeben für den Fall stationärer Anregung für das Intensitätsverhältnis von Gast- und Wirtemission in der verzögerten Fluoreszenz

Zur Berechnung der Abklingfunktion aus den Differentialgleichungen des Systems werden folgende Vereinfachungen vorgenommen:

1. Man beschränkt sich auf Lösungen der Differentialgleichungen für lange Zeiten.

Speziell sollen  $[T_H]$  und  $[T_G]$  schon so klein

sein, daß die Produktglieder  $[T_H]^2$  und  $[T_H] \cdot [T_G]$  gegenüber den linearen Gliedern mit  $[T_H]$  und  $[T_F]$  zu vernachlässigen sind.

2. Es wird zunächst nur der Konzentrationsbereich betrachtet, in dem der Singulettexcitoneneinfang noch keine Rolle spielt.

3. Bei der verzögerten Fluoreszenz wird angenommen, daß die Energienachlieferung für das Singulettexcitonengband sehr langsam ist gegenüber seinem Abklingen. Das heißt, das zeitliche Abklingen der Singulettexcitonendichten ist identisch mit dem zeitlichen Abklingen der Nachlieferterme.

4. Nach der Anregung ist  $I = 0$ .

Mit diesen Vereinfachungen läßt sich das Differentialgleichungssystem lösen. Für  $[T_H]$ ,  $[T_F]$  und  $[T_G]$  ergeben sich die Zeitfunktionen:

$$[T_H](t) = A \{ k_t^+ \beta e^{-\xi t} - [k_t^+ \beta - \xi(\alpha + \beta - \xi)] \cdot e^{-(\alpha + \beta)t} \}, \quad (7)$$

$$[T_F](t) = \beta A \{ (\alpha + \beta) e^{-\xi t} - \xi e^{-(\alpha + \beta)t} \}, \quad (8)$$

$$[T_G](t) = \varepsilon \beta A \left\{ \left( \frac{\alpha + \beta - \xi}{\eta} + \frac{\xi}{\eta - (\alpha + \beta)} - \frac{\alpha + \beta}{\eta - \xi} \right) \cdot e^{-\eta t} + \frac{\alpha + \beta}{\eta - \xi} e^{-\xi t} - \frac{\xi}{\eta - (\alpha + \beta)} e^{-(\alpha + \beta)t} \right\}. \quad (9)$$

Zur übersichtlicheren Schreibweise wurden hier die Abkürzungen benutzt:  $\alpha = \beta_{TH}$ ,  $\beta = k_t^- C^p$ ,  $\eta = \beta_{TG}$ ,  $\xi = \beta_t + k_t^+ + k_T$ .

Die Zeitfunktionen der verzögerten Fluoreszenz von Wirt und Gast ergeben sich daraus wegen der Vereinfachung 3 und den Differentialgleichungen (1) und (5) zu:

$$I_H(t) = \beta_{SH}[S_H](t) = 1/2 f \gamma [T_H]^2(t) + X_H f' \gamma' [T_H](t) [T_G](t), \quad (10)$$

$$I_G(t) = \beta_{SG}[S_G](t) = X_G f' \gamma' [T_H](t) [T_G](t). \quad (11)$$

Wie man sich an Hand der Gln. (7), (9) und (11) überzeugt, setzt sich  $I_G(t)$  aus 5 Exponentialfunktionen zusammen mit den Exponenten:

$$2(\alpha + \beta); \quad (\alpha + \beta + \xi); \quad 2\xi; \quad (\alpha + \beta + \eta); \quad (\xi + \eta).$$

Bei Beobachtung lange Zeit nach der Anregung überwiegt die Exponentialfunktion mit dem kleinsten Exponenten. Setzt man  $\alpha < \eta, \xi$  voraus (das wird durch Messungen bestätigt), wo gilt entweder

$$\eta < \xi$$

und der kleinste Exponent ist

$$(\alpha + \beta) + (\alpha + \beta) \quad \text{für} \quad \alpha + \beta < \xi, \quad (12)$$

$$(\alpha + \beta) + \eta \quad \text{für} \quad \eta \leq \alpha + \beta < \xi, \quad (13)$$

$$\xi + \eta \quad \text{für} \quad \alpha + \beta > \xi, \eta \quad (14)$$

oder

$$\eta > \xi$$

und der kleinste Exponent ist

$$(\alpha + \beta) + (\alpha + \beta) \quad \text{für} \quad \alpha + \beta < \xi, \quad (15)$$

$$\xi + \xi \quad \text{für} \quad \alpha + \beta > \xi. \quad (16)$$

Für Konzentrationen  $C < 10^{-8}$  Mol T/Mol A wird das Abklingen der verzögerten Wirtfluoreszenz bestimmt durch  $[T_H]^2(t)$ .

Wie man sich an Hand von Gl. (7) überzeugt, setzt sich  $[T_H]^2(t)$  aus 3 Exponentialfunktionen zusammen; sie haben die Exponenten:  $2(\alpha + \beta)$ ;  $(\alpha + \beta + \xi)$ ;  $2\xi$ .

Dabei ist der kleinste Exponent

$$(\alpha + \beta) + (\alpha + \beta) \quad \text{für} \quad \alpha + \beta < \xi \quad (17)$$

$$\text{und} \quad \xi + \xi \quad \text{für} \quad \alpha + \beta > \xi. \quad (18)$$

#### 4. Diskussion

Im Bereich kleiner Konzentrationen ( $C < 10^{-7}$ ) können die Glieder  $K C^p$  in Gl. (6), die von der Singulettexcitonübertragung herrühren, weggelassen werden. Die Gl. (6) läßt sich dann, unter weiterer Vernachlässigung von  $\gamma'[T_H]$ , in die Form bringen

$$\left[ \frac{I_H}{I_G} - \frac{X_H}{X_G} \right]^{-1} = \frac{X_G \gamma' f' k_t^- k_T}{1/2 f \gamma (\beta_t + k_t^+ + k_T) \beta_{TG}} C^p = F \cdot C^p. \quad (19)$$

Die Meßwerte der Kristalle mit bekannten Konzentrationen im Bereich  $2 \cdot 10^{-8} < C < 3 \cdot 10^{-7}$  entsprechen diesem Verlauf, wenn die freien Parameter mit  $X_G/X_H = (3,4 \pm 0,5)$ ,  $F = (8 \pm 1,5) \cdot 10^9$ ,  $p' = 1,25 \pm 0,1$  gewählt werden. Die Extrapolation der Geraden mit diesen Parametern bildet die Grundlage für eine Konzentrationsbestimmung im Gebiet kleinerer Konzentrationen aus relativen Intensitäten von verzögerter Wirt- und Gastfluoreszenz.

Im Bereich hoher Konzentrationen geht (6) über in

$$\frac{I_G}{I_H} = \left( 1 + \frac{X_G}{X_H} \right) K C^p + \frac{X_G}{X_H}$$

bzw.

$$\lg \left( \frac{I_G}{I_H} - \frac{X_G}{X_H} \right) = p \lg C + \lg K \left( 1 + \frac{X_G}{X_H} \right)$$

in Übereinstimmung mit dem beobachteten linearen Verlauf in Abb. 4 bei hohen Konzentrationen.

Aus diesem Verlauf ergibt sich der Parameter  $K = k_s/\beta_{SH}$  zu  $(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$  und  $p$  zu  $(0,7 \pm 0,07)$ . Das stimmt in der Größenordnung mit  $K$ - und  $p$ -Werten, wie sie auf anderem Wege von Wolf<sup>5</sup> bzw. von Schmillen<sup>1</sup> für die Singulettexcitonenübertragung bestimmt wurden, überein.

Die Abb. 6, die den Verlauf der reziproken Abklingdauer der verzögerten Fluoreszenz von Gast und Wirt wiedergibt, liefert durch Extrapolation auf  $C = 0$  einen ungefähren Wert für  $\beta_{TH} = (75 \pm 50) s^{-1}$ . Die Meßpunkte entsprechen Messungen an verschiedenen Kristallen mit offensichtlich stark schwankenden individuellen Eigenschaften. Sie erlauben keine genaue Angabe über  $\beta_{TH}$ . Aus der Abb. 6 wird deutlich, daß sich die Abklingdauer der verzögerten Fluoreszenz für den Wirt- und Gastanteil in einem gewissen Konzentrationsbereich signifikant unterscheidet. Das kann nach Gl. (12) – (18) nur sein, wenn  $\eta < \xi$  ist. Das Abklingen der verzögerten Gastfluoreszenz geht dann für lange Zeiten wie  $e^{-(\xi+\eta)t}$ .

Unterscheiden sich  $\xi$  und  $\eta$  nur wenig, dann muß man noch mit einer Komponente  $e^{-2\xi t}$  rechnen.

Aus solchen zweikomponentigen Abklingkurven, Abb. 8 zeigt ein typisches Beispiel, erhält man  $\xi$  und  $\eta$  zu:

$$\xi = (1460 \pm 150) s^{-1} = (\beta_t + k_t^+ + k_T),$$

$$\eta = (920 \pm 100) s^{-1} = \beta_{TG}.$$

Man kann  $\eta$  auch aus der Differenz der reziproken Abklingdauern von Wirt und Gast bestimmen (Abb. 6). Man erhält daraus:

$$\eta = (950 \pm 100) s^{-1}.$$

Das bedeutet, Tetracenmoleküle im Anthracengitter haben eine Triplettabklingdauer von  $(1,09 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} sec$ . Aus den Meßpunkten in Abb. 7 erhält man  $k_t^- = 2 \cdot 10^{11} s^{-1}$ .

Die Meßkurven für die relativen Intensitäten (Abb. 5) und die Abklingzeiten (Abb. 7) führen im Bereich der schwächsten Konzentrationen zu je einem verschiedenen Wert  $p'$  ( $p' = 1,25$  aus den Intensitäten,  $p' = 1,0$  aus den Abklingzeiten). Diese Diskrepanz zur Modellrechnung ist noch unklar. Den folgenden weiteren Rechnungen wurde ein Mittelwert  $p' = 1,14$  zu Grunde gelegt. Man erhält dann

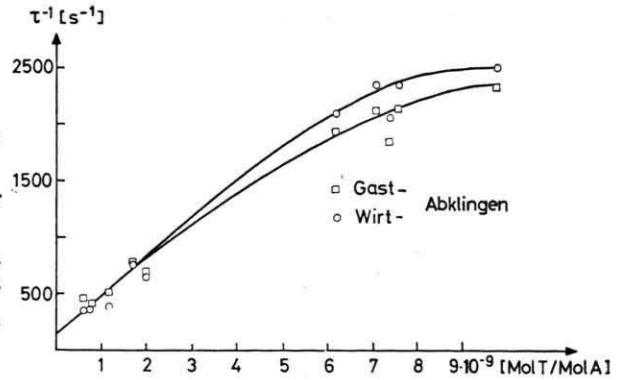


Abb. 6. Die Abklingdauer der verzögerten Fluoreszenz von Wirt und Gast.

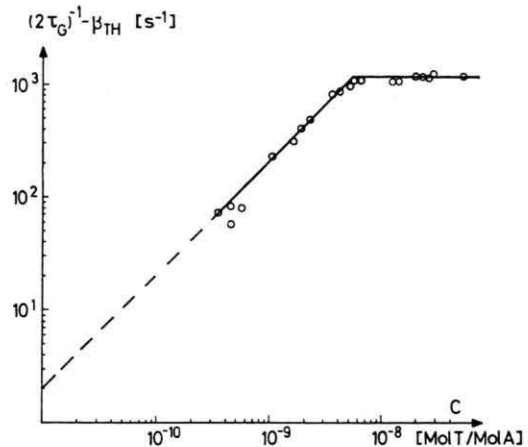


Abb. 7. Gastabklingdauer als Funktion der Konzentration doppelt logarithmisch.

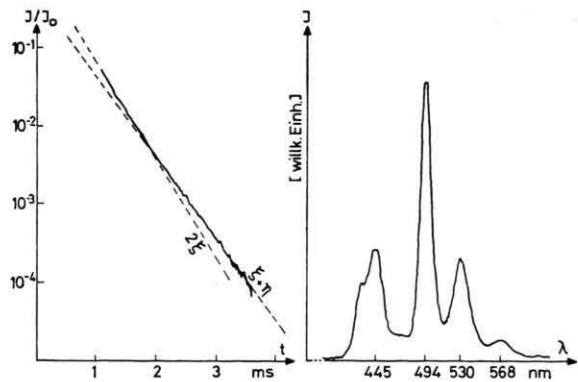


Abb. 8. Abklingverhalten und Spektrum der verzögerten Fluoreszenz; Konzentration  $2,2 \cdot 10^{-8}$ .

mit  $F$  [Gl. (19)]  $k_t^-$ ,  $\beta_{TG}$ ,  $X_G$ ,  $\gamma$ ,  $(\beta_t + k_t^+ + k_T)$  und mit der Annahme  $f' \approx f$

$$k_T \cdot \gamma' = 3,0 \cdot 10^{13} s^{-2},$$



da  $k_T \leq 1460 \text{ sec}^{-1}$  sein muß

ist  $\gamma' \geq 2,15 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cong 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Der angenommene Mittelwert  $p' = 1,14$  entspricht dem Wert, den eine statistische Berechnung nach der Monte-Carlo-Methode<sup>8,9</sup> für den Excitonendiffusionsprozeß in einem ebenen Gitter ergibt ( $p' = 1/k = 1,12$ ), und das spricht für eine vorwiegende Diffusion der Excitonen innerhalb der Spaltebenen des Anthracens. Aus der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Abklingzeit läßt sich die Diffusionskonstante bestimmen mit der Beziehung<sup>7</sup>

$$D = l^2/2\tau$$

( $l$  Diff. Länge,  $\tau$  Lebensdauer der Triplettexcitonen). Mit<sup>8,9</sup> und einigen Zusatzüberlegungen erhält man

$$D = \frac{a^2}{4} \frac{1/\tau(C) - \beta_{TH}}{C};$$

$a$  ist der kleinste Molekülabstand in der  $(a-b)$ -Ebene ( $a = 5,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ).

Mit den Meßpunkten aus Abb. 7 für  $C \leq 4 \cdot 10^{-9} \text{ Mol T/Mol A}$  ergibt sich damit

$$D = (1,25 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen<sup>7,10</sup>.

Wir betrachten die vorliegende Interpretation lediglich als brauchbare Arbeitshypothese für weitergehende Experimente. Man sollte erwarten, daß der Faktor  $X_G/X_H$ , der die Verteilung der Anregungsenergie nach der Annihilationsreaktion auf die Wirt- und Gastzustände angibt, stark temperaturabhängig ist, da im Falle des Anthracen/Tetracen eine Rückkehr in den Wirtsingulettzustand nur mit zusätzlicher thermischer Energie möglich ist. Messungen in dieser Richtung sind in Vorbereitung.

Die Arbeit wurde im I. Phys. Institut der Universität Gießen durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung durch Sach- und Personalmittel spreche ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen verbindlichsten Dank aus. Herrn Prof. A. Schmillen danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für viele fruchtbare Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt meinen Kollegen W. W. Falter und W. Meuser, die mir mit der Überlassung von Kristallen eine wertvolle Hilfe leisteten.

<sup>1</sup> A. Schmillen u. W.-W. Falter, Z. Physik **218**, 401 [1969].

<sup>2</sup> J. Fünfschilling u. J. Zschokke-Gränacher, Helvetica Physica Acta Vol. **43** [1970].

<sup>3</sup> H. Baesler, G. Vaubel u. H. Kallman, J. Chem. Phys. **53**, No. 1, 370 [1970].

<sup>4</sup> S. Z. Weisz, A. B. Zahlan, M. Silver u. R. C. Jarmagin, Phys. Rev. Lett. **12**, 71 [1964].

<sup>5</sup> H. C. Wolf u. K. W. Benz, Z. Naturforsch. **19a**, 177, 181 [1964].

<sup>6</sup> S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff u. W. G. Schneider, Journal Chem. Phys. **42**, 330 [1965].

<sup>7</sup> P. Avakian u. R. E. Merrifield, Mol. Cryst. **5**, 37 [1968].

<sup>8</sup> J. R. Beeler, jr., Phys. Rev. **134**, (5 A) 1396 [1964].

<sup>9</sup> M. Bader, Diplomarbeit 1972, III. Phys. Inst. d. Univ. Stuttgart.

<sup>10</sup> H. Kolb u. C. H. Wolf, Z. Naturforsch. **27a**, 51 [1972].

<sup>11</sup> H. M. Levine, J. Jortner u. A. Szöke, J. Chem. Phys. **45**, 1951 [1966].

<sup>12</sup> K. W. Benz, W. Häcker u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **25a**, 657 [1970].

<sup>13</sup> W. Meuser, I. Phys. Inst. Univ. Gießen.