

Zur innermolekularen elektronischen Relaxation des freien Benzols nach Elektronenstoßanregung *

Hans J. Hartfuß

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1489—1494 [1974] ; eingegangen am 18. Juli 1974)

Herrn Prof. Dr. A. Schmillen zum 60. Geburtstag gewidmet

Intramolecular Electronical Relaxation of Free Benzene Molecules after Excitation by Electron Impact

A crossed-beam-experiment was built up, which allows to determine spectra and decay-times of the target-molecules. The energy of the exciting electrons is 200 eV. The maximum density in forward direction of the molecular beam equals a pressure of $6 \cdot 10^{-4}$ Torr, much below the lowest pressure, where pressure-induced relaxation is observed.

The following target-molecules were used:



The measured decay-times are evaluated with the quantum-yield-data of other authors, to determine the relaxation-times for the Intersystem-Crossing-process $^1\text{B}_{2u} \rightarrow ^3\text{B}_{1u}$ of Benzene.

A comparison with theory gives the interaction-energies between singlet- and triplet-BO-states. The energies are of the order of 10^{-9} eV.

A) Einleitung

Die allgemeine Regel, nach der die Emission der großen organischen Moleküle, unabhängig von der Art der Anregung, vom niedrigsten angeregten Elektronenzustand erfolgt, wird durch die innermolekulare elektronische Relaxationsprozesse „Internal Conversion“ (IC) und „Intersystem-Crossing“ (ISC) erklärt. Diese werden bei großen Molekülen (Zahl der Atome $\gg 10$) von der Molekülumgebung nur wenig beeinflusst.

Die Wechselwirkung mit der Umgebung kann bei Molekülen der Größe des Benzols jedoch Einfluß gewinnen, so daß von der Waals-Wechselwirkung über Entfernungen von 50 Å genügt, um die Raten für ISC zu verändern¹. Als Folge davon beobachtet man eine Abhängigkeit sowohl der Fluoreszenz-quantenausbeute als auch der Fluoreszenzabklingzeit vom Druck bis in den 10^{-3} -Torr-Bereich² (siehe dazu auch³).

Messungen dieser beiden Größen, die unterhalb $1 \cdot 10^{-3}$ durchgeführt werden, erlauben unmittelbar die Bestimmung der Raten für ISC:

Berücksichtigt man im Falle des Benzols den Intersystem-Crossing-Prozeß $^1\text{B}_{2u} \rightarrow ^3\text{B}_{1u}$, so setzt sich die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit A für Übergänge, die vom ersten angeregten Singulettzustand $^1\text{B}_{2u}$ ausgehen, aus der rein optischen Übergangswahrscheinlichkeit A_s beim Übergang $^1\text{B}_{2u} \rightarrow ^1\text{A}_{1g}$

und der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ns} für den erwähnten ISC-Prozeß zusammen:

$$A = A_s + A_{ns}.$$

Für die Quantenausbeute gilt:

$$Q = A_s / (A_s + A_{ns}).$$

Und für die meßbare Abklingzeit τ der $^1\text{B}_{2u}$ -Fluoreszenz:

$$1/\tau = 1/\tau_s + \tau_{ns}.$$

Die Kombination dieser Beziehungen liefert einen Zusammenhang zwischen den meßbaren Größen τ und Q und den interessierenden τ_{ns} bzw. τ_s :

$$\tau_{ns} = \tau / (1 - Q); \quad \tau_s = \tau / Q.$$

Nach der einfachen Theorie von Bixon und Jortner⁴ ergibt sich für τ_{ns} die Fermi-Formel:

$$\tau_{ns} = [(2\pi/\hbar) \cdot v^2 \cdot \varrho]^{-1},$$

wobei ϱ die Dichte der Rotations-Schwingungszustände im Triplett-Termsystem in Höhe des angeregten Singulettzustandes bedeutet, und v durch das Matrixelement

$$v_{ij} = \langle \psi'_{sj} | H | \psi_{Ti} \rangle$$

gegeben ist. ψ'_s und ψ_T bedeuten die Eigenfunktionen der koppelnden Singulett- und Triplettzustände $^1\text{B}_{2u}$ und $^3\text{B}_{1u}$. Der nächsthöhere Triplettzustand $^3\text{E}_{1u}$ kann wegen seines geringen Abstandes zum $^1\text{B}_{2u}$ -Zustand unberücksichtigt bleiben, da die Term-dichte in dessen Höhe noch sehr gering ist und so-

* Auszug aus D 26.



mit kein wesentlicher Beitrag zur ISC-Rate zu erwarten ist.

Die Indices i und j zählen die zugehörigen Schwingungszustände in der B.O.-Näherung ab. In grober Näherung werden die Franck-Condon-Faktoren als unabhängig von i und j betrachtet. H ist der Gesamt-Hamilton-Operator, insbesondere dessen Spin-Bahn-Kopplungsterm.

Als Bedingung für das Auftreten der elektronischen Relaxation wird gefordert, daß die Wechselwirkungsenergie sehr viel größer als der Energieabstand zweier benachbarter Energieniveaus gleichbedeutend mit der Forderung

$$v \varrho \gg 1$$

ist. Ferner wird als Voraussetzung für exponentielles Abklingen über den nichtstrahlenden Kanal $^1B_{2u} \rightarrow ^3B_{1u}$ die Bedingung $\tau_{ns} < \hbar \varrho$ genannt.

Unsere Untersuchungen beschränken sich auf Fluoreszenzabklingzeitmessungen am freien Molekül nach Elektronenstoßanregung.

Wegen der Abhängigkeit der nichtstrahlenden Abklingzeit τ_{ns} von der Zustandsdichte ϱ , wird neben Benzol auch das vollständig deuterierte Benzol untersucht. Interessant erscheinen auch die halogensubstituierten Benzole Fluorbenzol und Chlorbenzol, da bei ihnen wegen ihrer gegenüber Benzol nur unwesentlich veränderten Schwingungsfrequenzen die Zustandsdichten gleich, die Kopplungsglieder wegen der veränderten Molekülsymmetrie jedoch verändert sind.

Die Elektronenenergie beträgt 200 eV. Sie ist damit groß gegen die Anregungsenergie des Moleküls,

also groß genug, um die Elektronenstoßanregung als Anregung mit weißem Licht betrachten zu können. (Nur Anregung der Singulettzustände.)

Wegen der sehr breitbandigen Anregung muß zur Abklingzeitmessung das Fluoreszenzlicht jedoch zerlegt werden, um das Abklingverhalten einzelner Schwingungszustände untersuchen zu können. Messungen mit umgekehrter Anordnung — selektive optische Anregung, breitbandige Beobachtung — wurden mit großem Erfolg durchgeführt². Sie brachten Übereinstimmung der gemessenen Abklingzeiten mit den Quantenausbeuten sowie eine gewisse Abhängigkeit der ISC-Rate der erregten Schwingungsmode des $^1B_{2u}$ -Zustands.

Frühere Abklingzeitmessungen bei Elektronenstoßanregung waren im Widerspruch dazu^{5,6}. Diese wurden von uns wiederholt und erweitert. Die gefundenen Abklingzeiten werden mit Hilfe der Quantenausbeutemessungen von Spears und Rice² ausgewertet und mit der erläuterten Theorie verglichen.

B) Experimentelle Anordnung

Zu den beiden Forderungen nach niedrigem Druck und geringer Bandbreite des Fluoreszenz-Monochromators kommt bei der Elektronenstoßanregung von Benzol unter Verwendung einer Oxidkathode noch eine dritte hinzu: Wegen der großen Empfindlichkeit der Kathoden gegenüber Kohlenwasserstoffen ist es wünschenswert, eine gute Trennung zwischen der Elektronenkanone und dem Targetgas zu haben. Es wurde deswegen ein „Crossed-Beam“-Experiment aufgebaut, das in der Abb. 1 skizziert ist.

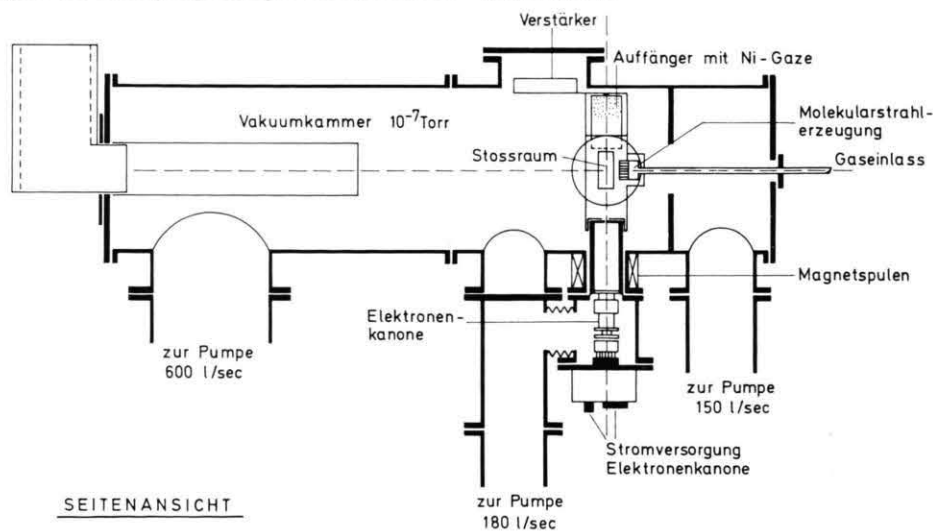


Abb. 1. Die Apparatur.

Die Molekularstrahlerzeugung erfolgt dabei mit einem System von etwa $2,5 \cdot 10^5$ parallelen Kanälen von 3 mm Länge und einem Durchmesser von 5μ . Nach der Theorie von Giordmaine und Wang⁷ ist die damit erreichte Maximalintensität in Vorwärtsrichtung durch

$$J_{\max} = \frac{m a^2 \sqrt{n_0} \cdot \bar{v}}{8 \sigma \sqrt{2} L} \text{ Moleküle/sec}$$

gegeben. Dabei bedeuten m die Zahl der Kanäle, a der Radius, L die Länge des Kanals, σ der Moleküldurchmesser, \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle und n_0 die Teilchendichte auf der Einlaßseite.

In unserem Fall ergibt sich für J_{\max} ein Wert von $1,6 \cdot 10^{17}$ Moleküle/sec. Da die Austrittsfläche der Molekularstrahlkanone $0,2 \text{ cm}^2$ ist, ergibt sich ein maximaler Fluß von $8 \cdot 10^{17}$ Molekülen/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$ und damit eine maximale Dichte von $3 \cdot 10^{13}$ Molekülen/ cm^3 . Dies entspricht einem Druck von weniger als $6 \cdot 10^{-4}$ Torr. Bei diesem Druck ist die mittlere Stoßzeit $130 \mu\text{sec}$ und damit groß gegen die zu erwartende Abklingzeit von höchstens 500 nsec .

Als Elektronenkanone wird eine kommerzielle Ausführung der Firma Telefunken verwendet*. Der maximale Elektronenstrom beträgt bei 200 eV etwa $150 \mu\text{A}$.

Das vom Stoßgebiet emittierte Fluoreszenzlicht wird mit einem 0,25 m-Ebert-Monochromator zer-

legt und von einem gekühlten Photomultiplier EMI 6256 S registriert. Zur Abklingzeitmessung wird die Elektronenkanone mit einem Impuls von 200 ns Länge und etwa 4 ns Abfallzeit getastet. Die Anregungsfolgefrequenz beträgt 500 kHz. Die Abklingzeiten werden mit Hilfe der Ein-Photonen- oder Start-Stop-Methode mit Zeit-Impulshöhenkonverter und Vielkanalanalysator gemessen⁸.

Ein Blockbild des elektronischen Teils der Apparatur gibt die Abbildung 2.

Bei den Abklingzeitmessungen an den Benzolbanden wurde eine Ansprechwahrscheinlichkeit von 10^{-5} erreicht, d. h. nur auf jeden 10^5 ten Anregungsimpuls kommt ein registriertes Photon. Damit wurden Meßzeiten für eine Abklingkurve von etwa 50 Stunden notwendig.

Eine typische Abklingkurve ist in halblogarithmischer Darstellung in Abb. 3 angegeben. Da alle gemessenen Abklingkurven ein exponentielles Abklingen zeigten, wurden sie lediglich graphisch ausgewertet. Der Fehler wurde zu maximal 3% abgeschätzt. Zum Testen der gesamten Anordnung wurde das Abklingen von drei bekannten Heliumlinien nachgemessen**.

C) Ergebnisse und Diskussion

Die Benzolemission bei Elektronenstoßanregung besteht aus der Molekülfluoreszenz und der Emis-

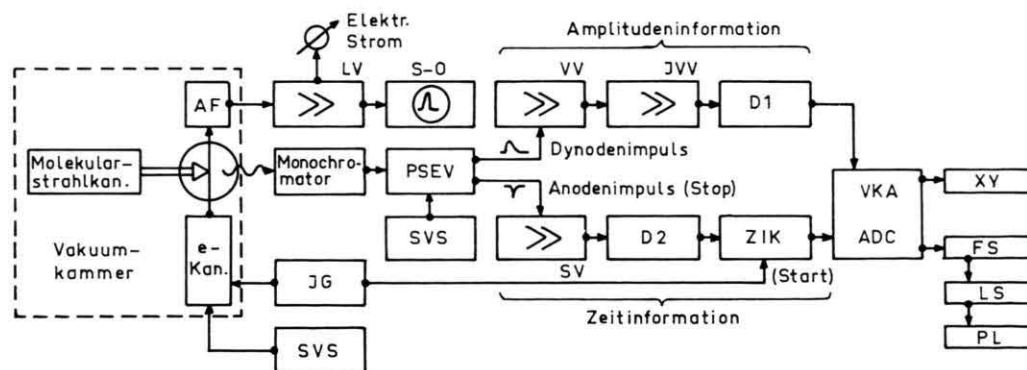


Abb. 2. Blockscha des elektronischen Teils des Versuchsaufbaus zur Abklingzeitmessung.

AF:	Auffänger	ZIK:	Zeitimpulshöhenkonverter (LECROY 208)
LV:	Impedanzwandler	VKA:	Vielkanalanalysator (TRACOR NS 633)
VV:	Vorverstärker (ORTEC 113)	XY:	Fernschreiber (ASR 33)
JVV:	Hauptverstärker (ORTEC 451)	LS:	Lochstreifen
D1:	Einkanal (ORTEC 406 A)	PL:	Plotter
PSEV:	EMI 6256 S	SVS:	Stromversorgung
SV:	Breitbandverstärker (KEITHLEY 104)	IG:	Impulsgenerator (HP 214 A)
D2:	Const. Fraction Discr. (ORTEC 463)		

* Telefunken Elektronenkanone aus dem Bildröhrentyp A 59-12 W.

** Es wurde das Abklingen der drei Heliumlinien beim Übergang $4^1S \rightarrow 2^1P$, $4^1D \rightarrow 2^1P$, $5^1D \rightarrow 2^1P$ bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Torr untersucht. Wir fanden die folgenden Lebensdauern:

4^1S : 91,9 ns, 4^1D : 36,1 ns, 5^1D : 71,2 ns.

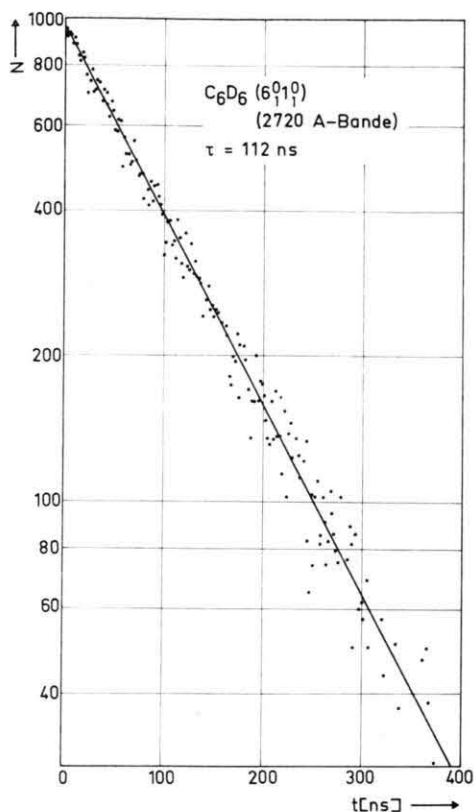


Abb. 3. Typische Abklingkurve in halblogarithmischer Darstellung.

sion von Dissoziationsprodukten. Die Molekülfluoreszenz liegt im Spektralbereich 2500 bis 3000 Å und wird dem Übergang ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ zugeschrieben. Der gleiche Bandenzug wird auch bei optischer Anregung beobachtet⁹.

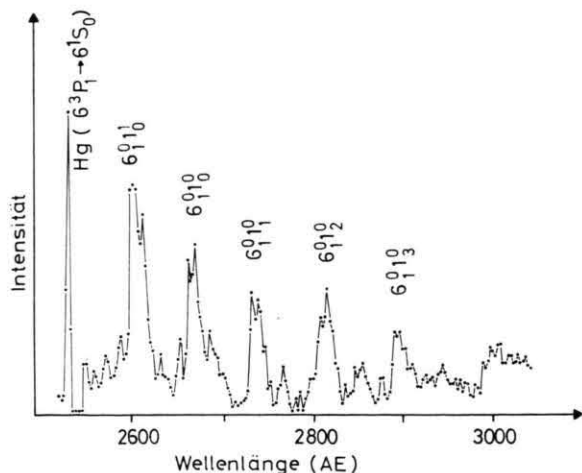


Abb. 4. Die Benzolfluoreszenz bei Anregung mit 150 eV-Elektronen.

Abbildung 4 gibt ein Spektrum wieder, das bei einer Anregungsenergie von 150 eV und einer Auflösung von 8,4 Å registriert worden ist. Variation der Anregungsenergie im Bereich zwischen 80 und 300 eV ändert die Intensitätsverhältnisse innerhalb der Bande nicht. Die einzelnen Banden sind durch die intensivsten Übergänge in der Notierung von Colloman et al.¹⁰ gekennzeichnet.

Ein Vergleich mit Spektren, die durch 2537 Å-Anregung und bei höherem Druck aufgenommen worden sind, gibt keinen Hinweis darauf, daß während der Lebensdauer Schwingungsrelaxation stattgefunden hat⁹.

Es fällt außerdem auf, daß die intensivsten Übergänge nicht vom Schwingungszustand 6^1 ausgehen, der, nach dem Absorptionsspektrum zu schließen¹⁰, stark besetzt sein sollte, da die Übergänge $6_0^1 1_0^n$ in Absorption mit großer Intensität erscheinen.

Aus Messungen von Beenakker et al.¹¹ kann geschlossen werden, daß die Erzeugung von angeregten Molekülen im ${}^1B_{2u}$ -Zustand mit einer Ausbeute von etwa 10^{-3} durch „Internal-Conversion“ über die höheren Singulettzustände ${}^1B_{1u}$ und ${}^1E_{1u}$ erfolgt.

Berücksichtigt man die gegenüber ${}^1B_{2u}$ deutlich größeren Anregungswahrscheinlichkeiten dieser Zustände, so bedeutet dies, daß ein nicht unerheblicher Teil der emittierenden Zustände über „Internal-Conversion“ erzeugt wird, was die gegenüber der direkten Anregung veränderten Intensitätsverhältnisse erklären kann.

Das Spektrum von Benzol- D_6 unterscheidet sich vom Benzolspektrum lediglich dadurch, daß der gesamte Bandenzug um etwa 20 Å nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die relativen Bandenintensitäten sind die gleichen wie im Spektrum von Benzol. Die Wellenlängen der intensivsten Übergänge sind in Tab. 1 mit angegeben.

Die Emissionsspektren von Fluor- und Chlorbenzol bestehen aus einer 400 Å breiten diffusen Bande mit einem Maximum bei etwa 2800 Å. Die Intensität der Chlorbenzolbande ist dabei gegenüber der von Fluorbenzol drastisch erniedrigt. Offenbar macht sich hier die Photodissoziation der C–Cl-Bindung bemerkbar, deren Bindungsenergie unter der Anregungsenergie des niedrigsten Singulettzustandes 1B_1 liegt. Dennoch wurde eine Lebensdauer-messung bei 2850 Å versucht.

Die Emission der Dissoziationsprodukte rührt hauptsächlich von angeregten CH-Molekülen und Wasserstoffatomen her, auf deren Abklingverhalten

im Rahmen dieses Aufsatzes nicht eingegangen werden soll.

In der Tab. 1 sind sämtliche an Benzol und Benzol-D₆ gemessenen Abklingzeiten zusammengestellt. Als mittlere Wellenlängen des durch den Monochromator vorgegebenen Bandpasses wurden die Wellenlängen der intensivsten Übergänge ausgewählt. Aus Intensitätsgründen konnte die Bandbreite nicht kleiner als etwa 8 Å gemacht werden.

Tab. 1. Abklingzeiten an C₆H₆, C₆D₆.

Übergang	(Å)	C ₆ H ₆ C ₆ D ₆	(ns)	C ₆ H ₆ C ₆ D ₆
6 ₁ ⁰ 1 ₀ ¹	2604	2592	84	107
6 ₁ ⁰ 1 ₆ ⁰	2670	2651	89	115
6 ₁ ⁰ 1 ₁ ⁰	2742	2720	88	112
6 ₁ ⁰ 1 ₂ ⁰	2820	2792	86	110

Es fällt auf, daß die Abklingzeiten der 2670-, 2740- und der 2820 Å-Bande von Benzol sowie die der 2650-, 2720- und der 2790 Å-Bande von Hexadeuterobenzol untereinander etwa gleich sind, daß jedoch die Abklingzeit der jeweils kurzwelligsten Bande bei 2605 bzw. 2592 Å deutlich kürzer ist als die der übrigen.

Die Vermutung liegt nahe, daß die drei etwa gleich langen Abklingzeiten die Lebensdauer des schwingungslosen ¹B_{2u}-Zustandes angeben, und daß die kürzere Abklingzeit auf die Beteiligung eines Quants der ν₁-Schwingung zurückzuführen ist, die offenbar A_{ns} vergrößert, da mit wachsender Schwingungsanregung auch die Quantenausbeute linear abnimmt.

Vergleicht man jedoch die in diesem Experiment bestimmten Abklingzeiten mit denen, die bei selektiver optischer Anregung für den schwingungslosen ¹B_{2u}-Zustand gemessen worden sind, so stellt man fest, daß diese sowohl für C₆H₆ als auch für C₆D₆ um etwa 25% länger sind.

Wir schließen daraus, daß wegen der relativ großen Bandbreite des Monochromators nicht nur das Fluoreszenzabklingen des schwingungslosen ¹B_{2u}-Zustands gemessen worden ist, sondern daß vielmehr das Abklingen einer ganzen Reihe höher angeregter Schwingungszustände beobachtet worden ist. Da diese sich in ihrem Abklingverhalten nur

wenig unterscheiden, wird summarisch ein gewichteter Mittelwert als Abklingzeit bestimmt.

Tatsächlich findet man in jeder ±10 Å-Umgebung der eingestellten Mittenwellenlänge schon 5 mögliche Übergänge, die nach dem Absorptionsspektrum zu schließen, stark besetzt sein müssen. Dies sind die Zustände 6¹1ⁿ.

Um aus unseren Abklingzeiten die ISC-Raten ausrechnen zu können, müssen diese Übergänge auch in der Quantenausbeute berücksichtigt werden und für diese ein mittlerer Wert bestimmt werden. Dazu wird folgende grobe Abschätzung gebraucht:

Die Quantenausbeutemessungen von Spears und Rice² zeigen, daß die Quantenausbeute mit wachsender Energiedifferenz zum schwingungslosen ¹B_{2u}-Zustand etwa linear abnimmt. Die Abhängigkeit vom jeweiligen Schwingungszustand bleibt dabei unberücksichtigt. Für eine Differenz von 3400 cm⁻¹ ist die Quantenausbeute auf unter 1% abgefallen. Wir berücksichtigen deswegen nur die vier Zustände 6⁰1⁰, 6¹1ⁿ mit n = 0, 1, 2, da der Zustand 6¹1³ mit einer Energiedifferenz von 3300 cm⁻¹ nur noch wenig zur Quantenausbeute beiträgt. Wichtet man die Quantenausbeuten für die einzelnen Zustände mit der Funktion

$$1 - (\Delta E/E); \quad \Delta E < 3400 \text{ cm}^{-1},$$

wobei E = 3400 cm⁻¹ ist und ΔE die Schwingungsenergie des jeweiligen Zustandes bedeutet, so lassen sich Mittelwerte für die Quantenausbeute bestimmen. Es ergeben sich für Benzol und Benzol-D₆ die folgenden Werte:

$$Q(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,22 \quad \text{und} \quad Q(\text{C}_6\text{D}_6) = 0,31.$$

Tab. 2. Reziproke Übergangswahrscheinlichkeiten an C₆H₆, C₆D₆.

C ₆ H ₆				
Bande	τ	τ _{ns}	τ _s	τ ₀ ^a
2605	84	108	394	410
2670	89	114	406	
2740	88	113	400	
2820	86	110	390	
C ₆ D ₆				
Bande	τ	τ _{ns}	τ _s	τ ₀ ^a
2580	107	152	361	380
2650	115	166	374	
2720	112	162	363	
2800	110	160	352	

^a τ₀ sind die aus dem integrierten Absorptionsvermögen bestimmten rein strahlenden Abklingzeiten¹³.

Damit erhält man die in der Tab. 2 angegebenen reziproken Wahrscheinlichkeiten für strahlenden und strahlungslosen Übergang.

Mit Hilfe der τ_{ns} -Werte und den von Bixon und Jortner⁴ ausgerechneten Zustandsdichten der Rotations-Schwingungszustände des niedrigsten Triplettzustandes ${}^3B_{1u}$ von $7,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ für C_6H_6 und $1,24 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für C_6D_6 können die Wechselwirkungsglieder v bestimmt werden:

Für C_6H_6 : $v = \langle {}^1B_{2u} | H | {}^3B_{1u} \rangle = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$
für C_6D_6 : $v = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ eV}$.

Obwohl bei Benzol- D_6 die Zustandsdichte um die Hälfte größer ist als bei Benzol, ist die Wechselwirkungsenergie um etwa ein Drittel kleiner. Dieser Effekt ist wohl bekannt. Er bewirkt, daß die Lebensdauern durch Deuterieren im allgemeinen verlängert werden.

Die von der Theorie geforderte Bedingung, daß $v \gg 1/\varrho$ sein soll, wird nicht erfüllt. Vielmehr ist $v \approx 1/\varrho$.

Auch die Bedingung für exponentielles Abklingen, $\tau_{ns} \ll \hbar \varrho$, wird nicht erfüllt, so daß nicht-exponentielles Abklingen beobachtet werden sollte. In den ersten eineinhalb Dekaden des Intensitätsabfalls ist dies jedoch nicht der Fall, was jedoch nicht als Gegenbeweis angesehen werden kann, da wegen $\hbar \varrho \cong 600 \text{ ns}$ das Abklingen über wenigstens eine Mikrosekunde verfolgt werden sollte, um dies entscheiden zu können. Dies ist bisher aus Intensitätsgründen in unserem Experiment nicht möglich gewesen.

An Fluor- und Chlorbenzol wurde unabhängig von der innerhalb der Bande ausgewählten Wellen-

länge immer die gleiche Abklingzeit bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$: $\tau = 10,4 \text{ ns}$ (bei 2850 \AA gemessen),
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: $\tau = 53 \text{ ns}$ (bei 2800 \AA gemessen).

Für beide Substanzen wurde der von Nakamura¹² angegebene Wert für die Quantenausbeute von Fluorbenzol von 0,22 zur Bestimmung von τ_{ns} und τ_s verwendet, da für Chlorbenzol keine Angaben zur Verfügung standen.

Damit ergeben sich aus den gemessenen Abklingzeiten von 10,4 und 53 ns für Fluor- und Chlorbenzol für die Abklingzeiten τ_s , τ_{ns} sowie für die Wechselwirkungsenergien folgende Werte:

	τ_s	τ_{ns}	v
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	13,3 ns	48 ns	$3,5 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	68 ns	240 ns	$1,4 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$

Die durch Substitution veränderte Molekülsymmetrie bewirkt nicht nur eine Erhöhung der rein optischen Übergangswahrscheinlichkeit, sondern vergrößert die Wahrscheinlichkeit für ISC beträchtlich. Dieser Effekt ist beim Fluorbenzol stärker als bei Chlorbenzol. Dies zeigt, daß nicht die Vergrößerung der Spin-Bahn-Kopplung des schwereren Elementes den Ausschlag gibt, sondern daß der induktive Effekt des Substituenten diese drastischen Veränderungen bewirkt.

Herrn Prof. Dr. A. Schmillen danke ich sehr für die vielen klarstellenden Diskussionen, dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. A. Scharmann für die Bereitstellung von Sachmitteln.

¹ G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **47**, 1967 [1967].

² K. G. Spears u. S. Rice, J. Chem. Phys. **55**, 5561 [1971].

³ C. I. M. Beenakker et al., 7. ICPEAC, Amsterdam 1971.

⁴ M. Bixon u. J. Jortner, J. Chem. Phys. **48**, 715 [1968].

⁵ J. W. Donovan u. A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys. **35**, 1389 [1961].

⁶ W. M. Smith, Spectry. Lett. **1**, 181 [1968].

⁷ J. A. Giordmaine u. T. Wang, J. Appl. Phys. **31**, 463 [1960].

⁸ T. Binkert et al., J. Luminesc. **5**, 187 [1972].

⁹ M. Stockburger u. H. F. Kemper, J. Chem. Phys. **53**, 268 [1970].

¹⁰ J. H. Colloman et al., Phil. Trans. Roy. Soc. A **259**, 499 [1966].

¹¹ C. I. M. Beenakker, Dissertation Leiden 1974.

¹² J. K. Nakamura, J. Chem. Phys. **53**, 998 [1970].

¹³ I. Berlan, Handbook of Fluorescence, Academic Press, New York 1965.