

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	38 (1965)
Heft:	VI
Artikel:	Zur Theorie der Fortleitung und Umwandlung optischer Anregungsenergie in Molekülkristallen. I, Umwandlung optischer Anregungsenergie
Autor:	Schneider, T. / Labhart, H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-113613

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 01.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur Theorie der Fortleitung und Umwandlung optischer Anregungsenergie in Molekülkristallen

I. Umwandlung optischer Anregungsenergie

von **T. Schneider** *) und **H. Labhart** **)

Physikalisches Institut der Universität Basel

(4. VII. 65)

Summary. The optically excited molecular crystal is treated as a volume occupied by an exciton-phonon-vibron gas. Consideration of the interaction between these gas particles allows a discussion of the intermediate states through which the non-equilibrium states resulting from optical excitation approach thermal equilibrium. This process is viewed as a sequence of individual steps, of two particle collisions, and the dependence of their probabilities upon molecular and crystal properties is investigated. In order to permit these calculations, the anisotropy of the molecular interactions is neglected, the crystal lattice treated as a Debye-continuum, and a quadratic dispersion assumed for the exciton energy. These investigations shed light on the reasons why photon emission occurs generally only from the lowest singlet or triplet exciton-state and the excess excitation energy is transformed into vibrons and phonons. The results show that both kinds of exciton may move about the lattice throughout their lifetime and are capable of interacting with one another.

1. Einleitung

In einem verdünnten Gas wird die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie wieder in Form von Licht ausgestrahlt. In Kristallen stellt diese Art der Desaktivierung nur einen von verschiedenen Prozessen dar. Zufolge der Wechselwirkung zwischen den Molekülen kann die Anregungsenergie fortgeleitet und ganz oder teilweise in Schwingungsenergie des Gitters umgesetzt werden. Da die Wechselwirkung zwischen den Molekülen die in einem Kristall möglichen Energiezustände mitbestimmt, steht sie auch in engem Zusammenhang mit der Erklärung der Kristallspektren. Dieses Problem und die Umwandlung von Anregungsenergie in Wärme wurde für Atomgitter bereits von FRENKEL¹⁾²⁾ und PEIERLS³⁾ behandelt. Die Energiezustände der Molekülkristalle wurden von DAVYDOV⁴⁾ theoretisch untersucht.

In dieser Arbeit befassen wir uns mit der Umwandlung molekularer Anregungsenergie in Wärme. Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass das Emissionsspektrum der Molekülkristalle in der Regel, und zwar weitgehend unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes, von Kristallzuständen ausgeht, die den tiefsten angeregten Molekülzuständen (Singulett oder Triplet) entsprechen⁵⁾⁶⁾, und dass die molekularen Anregungen dieser beiden Zustände sich im Kristall bewegen⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ und gegenseitig in Wechselwirkung treten können¹¹⁾¹²⁾¹³⁾³¹⁾. Von höher angeregten Zuständen wird in der Regel keine merkliche Emission beobachtet, was bedeutet, dass die überschüssige Anregungsenergie in Wärme umgesetzt wird.

Gegenwärtige Adressen:

*) Institut für Nukleartechnik der ETH Zürich.

**) Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

Im folgenden soll versucht werden, eine Theorie der Umwandlung optischer Anregung in reinen Molekülkristallen so zu formulieren, dass ein Verständnis der zahlreichen experimentellen Befunde möglich wird. Dabei benützen wir, im Anschluss an PEIERLS³⁾, den Exziton-Phonon-Formalismus. Die Phononen sind die Quanten der Gitterschwingungen und die Exzitonen die Quanten der kollektivierten molekularen Anregung. Exzitonen, die durch Kopplung von nur vibratorisch angeregten Molekülen entstehen, nennen wir Vibronen. Man kann sich den angeregten und im thermischen Nicht-Gleichgewicht befindlichen Kristall als ein durch das Exziton-, Vibron- und Phonon-Gas gefülltes Volumen vorstellen.

Im zweiten Abschnitt gehen wir von den nicht in Wechselwirkung befindlichen Gaspartikeln aus. Die Einführung der Wechselwirkungen erlaubt später die Untersuchung der Exziton-Phonon- und Exziton-Vibron-Stöße.

Im dritten Abschnitt werden die der Lichtabsorption nachfolgenden und zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes führenden Vorgänge aus Schritten, die aus Zweierstößen der Gaspartikel und der Emission von Photonen bestehen, aufgebaut. Die Untersuchung dieser Schritte liefert die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Übergänge und ihre Abhängigkeit von Molekül- und Kristalleigenschaften. Die Resultate werden im vierten Abschnitt diskutiert.

2. Allgemeines

§1. Kristallzustände und Wechselwirkungen

Wir betrachten N identische Moleküle im festen Aggregatzustand. Zur Vereinfachung wird das Gitter kubisch primitiv angenommen. Da die intermolekularen Kräfte im Vergleich zu den intramolekularen klein sind, gehen wir von der Näherung aus, in der das Gitter aus einzelnen Molekülen aufgebaut wird. Der Hamiltonoperator des Molekülkristalls ist somit von der Form

$$H = T + H_0 + V \quad (1)$$

mit

$$H_0 = \sum_n H_n \quad V = \frac{1}{2} \sum_n \sum_m V_{nm}$$

T : Kinetischer Energieoperator des Gitters

H_n : Hamiltonoperator des isolierten Moleküls am Ort $R_n = a \mathbf{n} + \mathbf{s}_n$

a : Gitterkonstante

\mathbf{n} : Vektor mit ganzzahligen Komponenten

\mathbf{s}_n : Auslenkung des Moleküls n aus der Gleichgewichtslage

V_{nm} : Operator der Coulombwechselwirkung zwischen den Molekülen m und n .

Als Ansatz für die Eigenfunktionen von H wählen wir analog PEIERLS³⁾ für den Grundzustand:

$$\Psi^0 = \Phi^0 X(s), \quad (2)$$

worin

$$\Phi^0 = \sigma A \prod_n \varphi_n^0 \quad (3)$$

nur von den inneren Molekülkoordinaten abhängt und aussagt, dass alle Moleküle in ihrem Grundzustand mit Energie e^0 sind. σ steht für den Normierungsfaktor, und der

Operator A antimetrisiert die Produkteigenfunktionen in den am zwischenmolekularen Austausch beteiligten Elektronen. $X(s)$ beschreibt den Zustand des Gitters im Falle, da kein Molekül angeregt ist, und hängt nur von den Koordinaten der Molekülenschwerpunkte ab, welche durch das Symbol s zusammengefasst werden. Einen Kristallzustand, in welchem ein Molekül in einem angeregten Zustand φ_l^α mit Energie e^α ist, stellen wir durch:

$$\Psi = \sum_l a_l^\alpha \Phi_l^\alpha Y^{l\alpha}(s) \quad (4)$$

mit

$$\Phi_l^\alpha = \sigma A \varphi_l^\alpha \prod_{m \neq l} \varphi_m^0 \quad (5)$$

dar. Die Linearkombination berücksichtigt, dass die Anregung von Molekül zu Molekül wandern kann. Durch $Y^{l\alpha}(s)$ wird der Zustand des Gitters im Falle, da das Molekül l in den Zustand φ_l^α angeregt ist, beschrieben. Weil die intermolekularen Kräfte vom Anregungszustand abhängen, ist $Y^{l\alpha}(s)$ nicht gleich $X(s)$.

Setzt man (2) und (4) in die Schrödingergleichung des Kristalls ein, so erhält man nach Multiplikation von links mit Φ^0 bzw. Φ_l^α , unter Verwendung von (1), (3) und (5), sowie nach Integration über die innern Molekülkoordinaten folgendes System von Eigenwertgleichungen:

$$(T + E^0 - E) X(s) = 0$$

$$a_l^\alpha (T + E^0 + e^\alpha - e^0 + D_l^\alpha - E) Y^{l\alpha}(s) + \sum_m a_m^\alpha M_{lm}^\alpha Y^{m\alpha}(s) = 0 \quad l = 1 \dots N \quad (6)$$

mit

$$E^0 = N e^0 + U(s)$$

$$\begin{aligned} U(s) &= \langle \Phi^0 | V | \Phi^0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_m \sum_n \langle \sigma A \varphi_m^0 \varphi_n^0 | V_{mn} | \sigma A \varphi_m^0 \varphi_n^0 \rangle \\ D_l^\alpha &= \sum_m \langle \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_m^0 | V_{lm} | \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_m^0 \rangle - \langle \sigma A \varphi_l^0 \varphi_m^0 | V_{lm} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_m^0 \rangle \\ M_{lm}^\alpha &= \langle \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_m | V_{lm} | \sigma A \varphi_m^\alpha \varphi_l^0 \rangle. \end{aligned}$$

Anschaulich bedeuten diese Grössen folgendes: U ist die Bindungsenergie des Gitters in Abwesenheit molekularer Anregung. D_l^α beschreibt die Änderung der Wechselwirkungsenergie zwischen dem Molekül l und allen übrigen im Grundzustand befindlichen Molekülen infolge seiner Anregung in den Zustand α . Weil D_l^α für alle, ausser wenigen Molekülen an der Oberfläche dasselbe ist, werden wir im folgenden den unteren Index gelegentlich unterdrücken. M_{lm}^α ist ein Mass für den Anregungsaustausch zwischen den Molekülen l und m .

Die Gleichung (5) beschreibt das Gitter in Abwesenheit molekularer Anregung. Durch die Einführung von Normalkoordinaten ergibt sich in der harmonischen Näherung für den Grundzustand und die zugehörige Energie¹⁵⁾,

$$\begin{aligned} X(s) &= \prod_{q,p} X_{N_{qp}} \\ E_{qp} &= \sum_{q,p} \hbar \omega_{qp} (N_{qp} + \frac{1}{2}) + N e^0 \end{aligned} \quad (7)$$

N_{qp} : Anzahl der Phononen mit Wellenvektor q und Polarisation ϕ

$X_{N_{qp}}$: Eigenfunktion der qp -ten Normalschwingung des Gitters.

Um das Gleichungssystem (6), das für den optisch angeregten Molekülkristall gilt, analytisch lösen zu können, müssen wir versuchen, dasselbe durch ein einfacheres zu ersetzen, das sich von (6) so wenig unterscheidet, dass man den Unterschied als Störung einführen kann. Zu diesem Zweck entwickeln wir die Matrixelemente M und D , die noch Funktionen der Molekülverrückungen sind, um die Gleichgewichtslage der Moleküle in eine Taylorreihe, das heisst in symbolischer Schreibweise,

$$M_{ln}^\alpha = \sum_i M_{ln}^\alpha(i), \quad D_l^\alpha = \sum_i D_l^\alpha(i) \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

Berücksichtigen wir nur das erste Glied dieser Entwicklung, so entspricht dies der Vernachlässigung der Gitterdeformation infolge molekularer Anregung. In diesem Fall werden alle $Y^{l\alpha}(s) = X(s)$, und die Eigenwertgleichungen (6) gehen über in

$$a_l^l (E_{qp} + e^\alpha - e^0 + D_l^\alpha(0) - E) + \sum_n' a_n^\alpha M_{ln}^\alpha(0) = 0, \quad l = 1 \dots N. \quad (9)$$

Unter Berücksichtigung der Translationssymmetrie erhält man für zyklische Randbedingungen folgende Eigenwerte und Kristallzustände:

$$\begin{aligned} E^\alpha(k, N_{qp}) &= E_{qp} + e^\alpha - e^0 + D^\alpha(0) + \varepsilon^\alpha(k) \\ \Psi^\alpha(k, N_{qp}) &= \Phi^\alpha(k) X(s) \end{aligned} \quad (10)$$

mit

$$\varepsilon^\alpha(k) = \sum_r M_{ll+r}(0) e^{iqkr} \quad \Phi^\alpha(k) = \sum_l a_l^\alpha \Phi_l^\alpha = N^{-1/2} \sum_l e^{iakl} \Phi_l^\alpha$$

k : Exzitonwellenvektor.

$\Phi^\alpha(k)$ entspricht einer im Kristall kollektivierten molekularen Anregung und wird nach DAVYDOV⁴⁾ Exzitonzustand genannt. Der Kristallzustand (10) ist das Produkt von einem Exziton- und Gitterzustand. Die vernachlässigten Glieder $M_{ln}^\alpha(i > 0)$ und $D_l^\alpha(i > 0)$ entsprechen daher der Exziton-Phonon-Wechselwirkung. Da wir die Gitterschwingungen in der harmonischen Näherung beschreiben (7), lässt sich durch Berücksichtigung der in den Molekülauslenkungen linearen Glieder ($i = 1$) die Emission und Absorption einzelner Phononen behandeln. Formal kommt dieser Sachverhalt dadurch zum Ausdruck, dass der Operator der Molekülauslenkungen (11) linear mit den Absorptions- und Emissionsoperatoren der Phononen verknüpft ist¹⁵⁾.

$$s_l = \sum_{q,p} e_{qp} \left(\frac{\hbar}{2 M N \omega_{qp}} \right)^{1/2} (A_{qp} e^{i\alpha q l} + A_{qp}^* e^{-i\alpha q l}) \quad (11)$$

e_{qp} : Polarisationsvektor

A_{qp} : Absorptionsoperator

A_{qp}^* : Emissionsoperator

M : Masse der Moleküle

q : Wellenvektor der Phononen.

Sind zwei Exzitonen, welche den molekularen Anregungen α bzw. β entsprechen, angeregt, und vernachlässigen wir vorerst ihre gegenseitige Wechselwirkung, so ist

der zugehörige Doppelexzitonzustand und seine Energie, entsprechend (10) von der Form,

$$\Psi^{\alpha\beta}(k, k', N_{qp}) = \Phi^{\alpha\beta}(k, k') X(s)$$

$$E^{\alpha\beta}(k, k', N_{qp}) = E_{qp} + e^\alpha - e^0 + e^\beta - e^0 + D^\alpha(0) + D^\beta(0) + \varepsilon^\alpha(k) + \varepsilon^\beta(k') \quad (12)$$

mit

$$\Phi^{\alpha\beta}(k, k') = [N(N-1)]^{-1/2} \sum_n \sum_m' e^{ia(\mathbf{k}\mathbf{n} + \mathbf{k}'\mathbf{m})} \Phi_{nm}^{\alpha\beta}$$

$$\Phi_{nm}^{\alpha\beta} = A \varphi_n^\alpha \varphi_m^\beta \prod_{p \neq n, m} \varphi_p^0.$$

Ein Sonderfall eines Doppelexzitonzustandes ist der Zustand, in welchem $\varphi^\beta = \varphi^{01}$ den ersten angeregten Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes beschreibt. Das zugehörige Quant wird im folgenden Vibron genannt. Der Exziton-Vibron-Zustand und seine Energie sind analog zu (12) von der Form

$$\Psi^{\alpha, 01}(k, f, N_{qp}) = \Phi^{\alpha, 01}(k, f) X(s)$$

$$E^{\alpha 1}(k, f, N_{qp}) = E_{qp} + e^\alpha - e^0 + \hbar\omega + D^\alpha(0) + \varepsilon^\alpha(k) + \varepsilon^{01}(f) \quad (13)$$

mit

$$\Phi^{\alpha, 01}(k, f) = [N(N-1)]^{-1/2} \sum_n \sum_m' \Phi_{nm}^{\alpha, 01} e^{ia(\mathbf{k}\mathbf{n} + \mathbf{f}\mathbf{m})}, \quad \Phi_{um}^{\alpha, 01} = \sigma A \varphi_n^\alpha \varphi_m^{01} \prod_{p \neq n, m} \varphi_p^{00}$$

$$\varepsilon^{01}(f) = \sum_r L_{l, l+r}^{01}(0) e^{ia\mathbf{f}\mathbf{r}} \quad (14)$$

$$L_{l, l+r}^{01}(0) = \langle \varphi_l^{01} \varphi_n^{00} | V_{ln} | \varphi_l^{00} \varphi_n^{01} \rangle.$$

f : Wellenvektor des Vibrons

$\hbar\omega$: Energie der einfach angeregten Normalschwingung im elektronischen Grundzustand

φ^{01} : erster angeregter Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes

φ^{00} : elektronischer und vibratiorischer Grundzustand.

Im Teilchenbild kann der Kristall als ein durch das Exziton-Vibron- und Phonon-Gas gefülltes Volumen betrachtet werden. Die Gruppengeschwindigkeit und effektive Masse der Teilchen betragen¹⁶⁾

$$\mathbf{V}(\zeta) = \hbar^{-1} \operatorname{grad}_\zeta E(\zeta)$$

$$m^* = \hbar^2 (\operatorname{grad}_\zeta \operatorname{grad}_\zeta E(\zeta))^{-1} \quad (15)$$

ζ : Wellenvektor des Teilchens.

Die möglichen Zweierstöße zwischen den Gaspartikeln, welche Vorgängen der Absorption oder Emission eines Phonons (P), Vibrons (V) oder Exzitons (E) entsprechen, sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

$$(E, E) \quad (E, P) \quad (E, V)$$

$$(P, P) \quad (P, V)$$

$$(V, V).$$

Um die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge berechnen zu können, benötigen wir die Matrixelemente der Wechselwirkungspotentiale zwischen dem Anfangs- und End-

zustand. Zur Vereinfachung berücksichtigen wir nur die Wechselwirkung eines jeden Moleküls mit seinen sechs nächsten Nachbarn und vernachlässigen die Umklappprozesse¹⁵⁾ sowie die Anisotropie des intermolekularen Potentials.

(E, P)-Stöße: Das Matrixelement der unter Erhaltung der molekularen Besetzung*) erfolgenden (E, P)-Stöße ist unter Verwendung von (8), (9), (10), (11), (18) und (19) von der Form

$$\sum_l \langle X_{N_{qp} + 1/2 + \varepsilon/2} | \overset{*}{a}_l^\alpha(k') a_l^\alpha(k) D_l^\alpha(1) + \sum_r \overset{*}{a}_l^\alpha(k') a_{l+r}^\alpha(k) M_{l,l+r}(1) | X_{N_{qp}} \rangle = {}^\varepsilon I_{k'k}^\alpha(1) \delta_{k' = k - \varepsilon q}. \quad (16)$$

Hierin bedeuten:

$${}^\varepsilon I_{k'k}^\alpha(1) = \left[\frac{\hbar (N_{qp} + 1/2 + \varepsilon/2)}{2 M N \omega_{qp}} \right]^{1/2} e_{qp} \sum_r \frac{r}{r} (d^\alpha(1) + m^{\alpha\alpha}(1) e^{i\alpha k r}) (1 - e^{-i\varepsilon a q r})$$

$$\varepsilon = \begin{cases} +1 & \text{Phononenemission} \\ -1 & \text{Phonenabsorption} \end{cases}$$

$$\delta_{k' = k - \varepsilon q} = \begin{cases} 1 & \text{so: } k' = k - \varepsilon q \\ 0 & \text{so: } k' \neq k - \varepsilon q \end{cases} \quad (17)$$

$$D_l^\alpha(1) = d^\alpha(1) \sum_r \frac{r}{r} (s_{l+r} - s_l) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} d^\alpha(1) &= \left[\frac{\partial}{\partial |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|} \langle \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^0 \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^0 \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}| = a} \\ M_{l,l+r}^\alpha(1) &= m^{\alpha\alpha}(1) \frac{r}{r} (s_{l+r} - s_l) \end{aligned} \quad (19)$$

$$m^{\alpha\alpha}(1) = \left[\frac{\partial}{\partial |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|} \langle \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^\alpha \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}| = a}.$$

Die Beziehung (17) bringt den Impulssatz zum Ausdruck. Analog zu (17) und (18) gilt ferner,

$$D_l^\alpha(0) = \sum_r d_{l,l+r}^\alpha(0) = 6 d^\alpha(0) \quad (20)$$

$$\begin{aligned} d^\alpha(0) &= \left[\langle \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^0 \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^0 \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}| = a} \end{aligned}$$

$$M_{l,l+r}^\alpha(0) = m^{\alpha\alpha}(0) = \left[\langle \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^\alpha \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}| = a}. \quad (21)$$

Schliesslich ist zu berücksichtigen, dass die (E, P)-Stöße auch zu einer Änderung der molekularen Besetzung führen können. Das zugehörige Matrixelement ist analog zu (16) von der Form

$${}^\varepsilon I_{k'k}^{\beta\alpha}(1) = \left[\frac{\hbar (N_{qp} + 1/2 + \varepsilon/2)}{2 M N \omega_{qp}} \right]^{1/2} e_{qp} m^{\beta\alpha}(1) \sum_r \frac{r}{r} e^{i\beta k r} (1 - e^{-i\varepsilon a q r}) \quad (22)$$

*) Um auszudrücken, dass ein Exziton dem Moleküllzustand φ^α entspricht, verwenden wir im folgenden die Formulierung «Exziton mit molekularer Besetzung α ».

mit

$$m^{\beta\alpha}(1) = \left[\frac{\partial}{\partial |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|} \langle \sigma A \varphi_l^\beta \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^\alpha \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}| = a}. \quad (23)$$

(E, V)-Stöße: Bei (E, V)-Stößen können die Exzitonen ein Vibron emittieren oder absorbieren. Das dem Emissionsvorgang entsprechende Matrixelement berechnet sich mit (1) und (13) zu

$$\langle \Phi^{\beta 1}(k', f) | 1/2 \sum_l \sum_r V_{l,l+r}(0) | \Phi^l(k) \rangle = \epsilon = +1 I_{k', f, k}^{\beta 1, \alpha}(0) \delta_{\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{f}} \quad (24)$$

mit

$$\begin{aligned} \epsilon = +1 I_{k', f, k}^{\beta 1, \alpha}(0) &= N^{-1/2} m^{\beta 1 \alpha}(0) \sum_r (\cos \alpha \mathbf{f} \cdot \mathbf{r} + \cos \alpha \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \\ m^{\beta 1, \alpha}(0) &= \langle \sigma A \varphi_l^\beta \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r} | \sigma A \varphi_l^0 \varphi_{l+r}^\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

(E, E)-Stöße: Die Zweierstöße der Exzitonen können zur paarweisen Vernichtung, verbunden mit der Erzeugung eines neuen Exzitons führen. Unter Verwendung von (1) und (12) berechnet sich das zugehörige Matrixelement zu,

$$\langle \Psi^\gamma(k'') | 1/2 \sum_l \sum_r V_{l,l+r}(0) | \Psi^{\alpha\beta}(k', k) \rangle = \Phi_{k'', k', k}^{\gamma\beta\alpha}(0) \delta_{\mathbf{k}'' = \mathbf{k} + \mathbf{k}'} \quad (26)$$

mit

$$\begin{aligned} I_{k'', k', k}^{\gamma\beta\alpha}(0) &= m^{\gamma, \alpha\beta}(0) \sum_r (\cos \alpha \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} + \cos \alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ m^{\gamma, \alpha\beta}(0) &= \langle \sigma A \varphi_l^\gamma \varphi_{l+r}^0 | V_{l,l+r}(0) | \sigma A \varphi_l^\alpha \varphi_{l+r}^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

(P, P)-, (P, V)- und (V, V)-Stöße: Diese Stöße berücksichtigen wir nicht explizit. Die Gitterschwingungen werden in der harmonischen Näherung beschrieben (7). Es wird indessen angenommen, dass sich auf Grund der (P, P)-, (V, V)- und (P, V)-Stöße im P, V-Gas eine thermische Gleichgewichtsbesetzung ausbilden kann.

§ 2. Abschätzung der Matrixelemente

Das in den Matrixelementen m und d auftretende intermolekulare Potential ist von der Form

$$V_{l,l+r} = - \sum_{f,i} \frac{Z_f e^2}{r_{fi}} - \sum_{g,j} \frac{Z_g e^2}{r_{gj}} + \sum_{l,j} \frac{e^2}{r_{lj}} + \sum_{f,g} \frac{Z_f Z_g e^2}{r_{fg}}. \quad (28)$$

Z_g beziehungsweise Z_f sind die Kernladungszahlen der Atome des l -ten beziehungsweise $l+r$ -ten Moleküls, r_{ij} beziehungsweise r_{fg} die Abstände zwischen den Elektronen beziehungsweise Kernen der Moleküle l und $l+r$. Wird von den Zuständen (3), die bezüglich der am zwischenmolekularen Austausch beteiligten Elektronen antimetriert sind, ausgegangen, so bestehen die Erwartungswerte von (28) aus einem Coulomb- und Austauschterm. Der erste Term ist die mittlere Energie der elektrostatischen Wechselwirkung und der zweite Term die Austauschenergie der Elektronen zwischen den Molekülen. Die übliche Näherung besteht darin⁴⁾⁵⁾⁶⁾, dass man (28) nach Multipolen entwickelt und den Austauschterm vernachlässigt. Gewöhnlich wird nur das Dipol-Dipol-Glied berücksichtigt. In diesem Fall kann (28) als das Wechselwirkungspotential der Übergangsmomente der Moleküle l und $l+r$ aufgefasst werden. Bei polaren Molekülen kommt noch das Wechselwirkungspotential zwischen den

permanenten Dipolmomenten und den Übergangsmomenten hinzu. Wir beschränken uns auf unpolare Moleküle.

In der erwähnten Näherung ist d^α (17), (20) die Änderung, die das Dispersionspotential zwischen den Molekülen l und $l+r$ erfährt, wenn das l -te in den α -ten Zustand angeregt wird. Vernachlässigt man die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit, so ist d^α nach LONGUET-HIGGINS und POPLE¹⁷⁾ näherungsweise von der Form

$$d_{l,l+r}^\alpha = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-6} C^\alpha$$

$$C^\alpha = - \frac{3}{8} \alpha^2 (e^\alpha - e^0) + \alpha |\langle \varphi^\alpha | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle|^2. \quad (29)$$

α : mittlere optische Polarisierbarkeit,

$e^\alpha - e^0$: Anregungsenergie,

$\langle \varphi^\alpha | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle$: Übergangsmoment des Molekülzustandes φ^α gegenüber dem Grundzustand φ^0 .

In dieser Näherung erhalten wir somit für $d^\alpha(0)$ (20) und $d^\alpha(1)$ (18)

$$d^\alpha(0) = \alpha^{-6} C^\alpha, d^\alpha(1) = -6 \alpha^{-7} C^\alpha = -6 \alpha^{-1} d^\alpha(0). \quad (30)$$

Bei Tripletzuständen ist das in (29) auftretende Übergangsmoment nach der Spinauswahlregel verboten und daher so klein, dass der zweite Summand vernachlässigt werden kann.

In der Dipol-Dipol-Näherung sind die Matrixelemente L^{01} (14), $m^{\alpha\alpha}$ (19), (21), $m^{\beta\alpha}$ (23) und $m^{\beta 1, \alpha}$ (25) von der Form

$$L^{01} = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-3} \chi^{11} |\langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle|^2$$

$$m^{\beta\alpha} = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-3} \chi^{\beta\alpha} |\langle \varphi^\beta | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle| |\langle \varphi^\alpha | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle|$$

$$= |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-3} \chi^{\beta\alpha} |\mathbf{u}_e^{\beta 0} | \mathbf{u}_e^{\alpha 0} | \langle f^\beta | f^0 \rangle \langle f^\alpha | f^0 \rangle$$

$$m^{\alpha\alpha} = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-3} \chi^{\alpha\alpha} |\langle \varphi^\alpha | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle|^2,$$

$$m^{\beta 1, \alpha} = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-3} \chi^{\beta 1, \alpha} |\langle \varphi^\beta | \mathbf{u} | \varphi^\alpha \rangle| |\langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle|$$

$$= |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|^{-3} \chi^{\beta 1, \alpha} |\mathbf{u}_e^{\beta\alpha} | \langle f^\beta | f^\alpha \rangle | \langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle|$$

mit

$$\chi^{\alpha\alpha} = 1 - 3 \cos^2 \theta$$

$$\chi^{\beta\alpha} = \mathbf{b}^\beta \mathbf{b}^\alpha - 3 (\mathbf{b}^\beta \mathbf{r}) (\mathbf{b}^\alpha \mathbf{r})$$

$$\chi^{\beta 1, \alpha} = \mathbf{b}^{\beta\alpha} \mathbf{b}^{10} - 3 (\mathbf{b}^{\beta\alpha} \mathbf{r}) (\mathbf{b}^{01, 00} \mathbf{r}).$$

\mathbf{r} : Verbindungsvektor der Moleküle,

θ : Winkel zwischen \mathbf{r} und $\langle \varphi^\alpha | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle$,

\mathbf{b}^α : Einheitsvektor in Richtung $\langle \varphi^\alpha | \mathbf{u} | \varphi^0 \rangle$,

$\mathbf{b}^{\beta\alpha}$: Einheitsvektor in Richtung $\langle \varphi^\beta | \mathbf{u} | \varphi^\alpha \rangle$,

$\mathbf{u}_e^{\beta\alpha}$: elektronisches Übergangsmoment zwischen φ^β und φ^α ,

$\langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle$: Infrarot-Übergangsmoment,

f^β : φ^β zugehöriger Vibrationszustand,

$\langle f^\beta | f^\alpha \rangle$: dem Übergang $\varphi^\beta \rightarrow \varphi^\alpha$ zugehöriger Franck-Condon-Faktor.

Die Entwicklung dieser Matrixelemente nach den Molekülauslenkungen liefert

$$\begin{aligned} L^{01}(0) &= a^{-3} \chi^{11} | \langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle |^2, \\ m^{\alpha\alpha}(0) &= a^{-3} \chi^{\alpha\alpha} | \mathbf{u}_e^{\alpha 0} |^2 \langle f^\alpha | f^0 \rangle^2, \\ m^{\alpha\alpha}(1) &= -3 a^{-1} m^{\alpha\alpha}(0), \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} m^{\beta\alpha}(0) &= a^{-3} \chi^{\beta\alpha} | \mathbf{u}_e^{\beta 0} | | \mathbf{u}_e^{\alpha 0} | \langle f^\beta | f^0 \rangle \langle f^\alpha | f^0 \rangle, \\ m^{\beta\alpha}(1) &= -3 a^{-1} m^{\beta\alpha}(0), \end{aligned} \quad (32)$$

$$m^{\beta 1, \alpha}(0) = a^{-3} \chi^{\beta 1, \alpha} | \mathbf{u}_e^{\beta\alpha} | \langle f^\beta | f^\alpha \rangle \langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle. \quad (33)$$

Bei Triplettextxitonen ist das in (33) auftretende Matrixelement auf Grund der in Molekülen schwachen Spin-Wechselwirkungen klein. Es wurde daher vermutet¹⁹⁾²⁰⁾ und kürzlich bestätigt²¹⁾, dass bei Triplettextxitonen nicht der Coulomb-, sondern der Austauschterm den wesentlichen Beitrag zum Matrixelement $m^{\alpha\alpha}$ liefert. Wird ein Elektron aus dem höchsten gefüllten Orbital u_n im unangeregten Molekül n in das i -te Orbital u_n^i angeregt, so sind die in den zwei optischen Elektronen antimetrisierten Tripletzustände (3) von der Form

$$\begin{aligned} {}^{3,1} \Phi_n^\alpha &= \Phi_n^\alpha(\alpha, \alpha) \\ {}^{3,1} \Phi_n^\alpha &= 2^{-1/2} [\Phi_n^\alpha(\alpha, \beta) + \Phi_n^\alpha(\beta, \alpha)] \\ {}^{3,-1} \Phi_n^\alpha &= \Phi_n^\alpha(\beta, \beta) \end{aligned} \quad (34)$$

mit

$$\begin{aligned} \Phi_n^\alpha(\alpha, \alpha) &= \sigma | u_1(1) \bar{\mathbf{u}}_1(2) \dots u_n^i(2r-1) u_n(2r) \dots | f_n^\alpha \prod_{l \neq n} f_l^0 \\ \Phi_n^\alpha(\alpha, \beta) &= \sigma | u_1(1) \bar{\mathbf{u}}_1(2) \dots u_n^i(2r-1) \bar{\mathbf{u}}_n(2r) \dots | f_n^\alpha \prod_{l \neq n} f_l^0, \end{aligned}$$

$\Phi_n^\alpha(\beta, \alpha)$ und $\Phi_n^\alpha(\beta, \beta)$ sind entsprechend zu bilden. Gestrichene beziehungsweise ungestrichene Orbitale kennzeichnen die Spineigenfunktionen β beziehungsweise α . Der erste obere Index gibt die Multiplizität und der zweite die Eigenwerte der z -Komponente des Spinoperators an. f_n^α ist der φ_n^α zugehörige Vibrationszustand und f_l^0 der 0-te Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes des Moleküls l . Unter Vernachlässigung von Matrixelementen, die das Produkt zweier Überlappungsintegrale der Form $\langle u_l | u_n \rangle$ oder $\langle u_l^i | u_n \rangle$ enthalten, erhalten wir mit (19), (21) und den obigen Ansätzen der Zustandsfunktionen den Austauschterm des Matrixelementes ${}^3m_{ln}^{\alpha\alpha}$ zu

$$\begin{aligned} {}^3m_{ln}^{\alpha\alpha} &= \langle {}^3, {}^m \Phi_l^\alpha | V_{ln} | {}^3, {}^m \Phi_n^\alpha \rangle, \quad m = 0, \pm 1 \\ &= - \langle u_l^i(1) u_n(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | u_l(2) u_n^i(7) \rangle \langle f_n^\alpha | f_n^0 \rangle \langle f_l^\alpha | f_l^0 \rangle. \end{aligned} \quad (35)$$

Für eine quantitative Berechnung des elektronischen Anteils von ${}^3m^{\alpha\alpha}$ könnten die molekularen Orbitale u durch die zugehörigen Linearkombinationen atomarer Orbitale (LCAO) ersetzt werden. Unter Benützung von (19), (21) und (35) setzen wir

$$\begin{aligned} {}^3m^{\alpha\alpha}(0) &= - \left[\langle u_l^i(1) u_{l+r}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | u_l(2) u_{l+r}^i(1) \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|=a} \langle f^\alpha | f^0 \rangle^2 \quad (36) \\ {}^3m^{\alpha\alpha}(1) &= - \left[\frac{\partial}{\partial |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|} \langle u_l^i(1) u_{l+r}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | u_l(2) u_{l+r}^i(1) \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|=a} \langle f^\alpha | f^0 \rangle^2. \end{aligned}$$

Mit (10) und (21) erhalten wir für die kinetische Energie der Exzitonen

$$\epsilon^\alpha(k) = 2 m^{\alpha\alpha}(0) \sum_{i=1}^3 \cos \alpha k_i. \quad (37)$$

k_i : Komponenten von \mathbf{k} , wobei $m^{\alpha\alpha}(0)$ für Singulettexzitonen durch (31) und für Triplettexzitonen durch (36) gegeben ist.

Sind in $m^{\beta\alpha}(1)$ beide Zustände Singuletts, so liefert der Coulombterm den Hauptbeitrag zu (23). Dies ist auch der Fall, wenn einer der Zustände ein Triplet ist, weil der Austausch- und Coulombterm bezüglich der Spinauswahlregel verboten sind. Sind jedoch die Zustände α und β Triplets, so hat der Austauschterm gleiche Größenordnung wie zwischen Singuletts, während der durch die Wechselwirkung der Übergangsmomente in den Grundzustand bestimmte Coulombterm verschwindend klein wird. Ist im Molekül l ein Elektron in das Orbital u_l^i und im Molekül $l+r$ ein Elektron in das Orbital u_{l+r}^i , angeregt, so ergibt sich mit (23), unter denselben Vernachlässigungen wie bei (35),

$${}^3m^{\beta\alpha}(1) = - \left[\frac{\partial}{\partial |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}|} \langle u_l^i(1) u_{l+r}^i(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| u_l^i(2) u_{l+r}^i(1) \rangle \right]_{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l+r}| = a} \langle f^\alpha | f^0 \rangle \langle f^\beta | f^0 \rangle \quad (38)$$

Das in der (E, V) -Wechselwirkung auftretende Matrixelement $m^{\beta 1, \alpha}(0)$ (25), (33) stellt die Wechselwirkung zwischen einem nur elektronisch und vibratorisch angeregten Molekül dar. Sind Anfangs- und Endzustand Singuletts, so liefert der Coulombterm den Hauptbeitrag und die Dipol-Dipol-Näherung ist gegeben (33).

Dies trifft aus den bereits in der Diskussion von $m^{\beta\alpha}(1)$ genannten Gründen auch dann zu, wenn einer der beiden Zustände ein Triplet ist. Sind φ^α und φ^β beide Triplets, so ist der Übergang bezüglich der Spinauswahlregel erlaubt. Somit kann man zur Abschätzung dieses Matrixelementes, unabhängig von der Multiplizität des Anfangs- und Endzustandes, die Dipol-Näherung verwenden (38).

Bei der (E, E) -Wechselwirkung beschränken wir uns auf den im Zusammenhang mit der verzögerten Fluoreszenz wichtigen Fall, nämlich $(E_3, E_3) \rightarrow E_1$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Spinnmomente der Moleküle l und $l+r$, jedes im Tripletzustand, derart addiert werden können, dass ein Singulettzustand entsteht. Dieser Zustand ist von der Form²²⁾

$$3^{-1/2} \sum_m (-1)^{m+1} A^{3,m} \Phi_l^\alpha {}^{3,-m} \Phi_{l+r}^\alpha, \quad m = 0, \pm 1.$$

Wird je ein Elektron aus dem höchsten gefüllten Orbital u_1 beziehungsweise u_{l+r} der unangeregten Moleküle l und $l+r$ in das i -te Orbital angeregt und ist u_l^i das angeregte Orbital des resultierenden Singulettzustandes γ , so ergibt sich mit (27) unter denselben Vernachlässigungen wie bei (35)

$$\begin{aligned} m^{\gamma, \alpha\alpha}(0) &= \langle A^{00} \Phi_l^{\gamma 00} \Phi_{l+r}^0 | V_{l, l+r}(0) | 3^{-1/2} \sum_m (-1)^{m+1} A^{3,m} \Phi_l^\alpha {}^{3,-m} \Phi_{l+r}^\alpha \rangle \\ &= - (3/2)^{1/2} \langle u_l^i(1) u_{l+r}^i(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| u_l^i(2) u_{l+r}^i(1) \rangle \langle f^\gamma | f^\alpha \rangle \langle f^\alpha | f^0 \rangle. \quad (39) \end{aligned}$$

In Tabelle I sind die in diesem Abschnitt behandelten Matrixelemente unter Angabe der Größenordnung sowie der hauptsächlich beitragenden Wechselwirkungs-

Tabelle 1

Stoss	Matrixelement	Wechselwirkung	Größenordnung			Multiplizität der Zustände	
– (E, P)	$ d^\alpha(0) $ $ d^\alpha(1) $	(30) (30)	Disp	a^{-1}	17 10^2	cm^{-1} cm^{-2}	α : Singulett od. Triplet
– (E, P)	$ m^{\alpha\alpha}(0) $ $ m^{\alpha\alpha}(1) $	(31) (31)	$d_e d_e$	a^{-1}	33 10^2	cm^{-1} cm^{-2}	α : Singulett
– (E, P)	$ m^{\alpha\alpha}(0) $ $ m^{\alpha\alpha}(1) $	(36) (36)	EA	a^{-1}	3,3 1	cm^{-1} cm^{-2}	α : Triplet
–	$ L^{01}(0) $	(31)	$d_{IR} d_{IR}$		10^{-1}	cm^{-1}	
(E, P)	$ m^{\beta\alpha}(1) $	(32)	$d_e d_e$	a^{-1}	10^2	cm^{-2}	α, β : Singulett
	$ m^{\beta\alpha}(1) $	(38)	EA	a^{-1}	1	cm^{-2}	α, β : Triplet
	$ m^{\beta\alpha}(1) $	(32)	$d_e d_e, SB$	a^{-1}	10^{-1}	cm^{-2}	α : Singulett β : Triplet
(E, V)	$ m^{\beta 1, \alpha}(0) $	(33)	$d_e d_{IR}$	6	10^{-1}	cm^{-1}	α, β : Singulett od. Triplet
	$ m^{\beta 1, \alpha}(0) $	(33)	$d_e d_{IR}, SB$	6	10^{-4}	cm^{-1}	α : Singulett β : Triplet
	$ m^{\alpha n-1, \alpha n}(0) $	(53)	$d_{IR} d_{IR}$	$n^{1/2}$	10^{-2}	cm^{-1}	α, β : Singulett od. Triplet
	$ m^{n1, \alpha}(0) $ $ m^{n1, \alpha}(0) $	(55) (55)	$d_e d_{IR}$ $d_e d_{IR}, SB$	1,9 1,9	10^{-5} 10^{-7}	cm^{-1} cm^{-1}	α : E_1 -Singulett α : E_3 -Triplet

Zusammenstellung der Matrixelemente m und d .

Disp: Dispersionspotential

 $d d$: Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Übergangsmomente d_e : elektronisches Dipol-Übergangsmoment d_{IR} : IR.-Übergangsmoment

SB: Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkung in den Molekülen

 a : Gitterkonstante

EA: Elektronenaustausch.

typen zusammengestellt. Die folgenden der Abschätzung zugrundegelegten Variablen dürften für die Verhältnisse in organischen Molekülkristallen repräsentativ sein.

 α, β : Singulett

$$|\mathbf{u}^{\beta\alpha}| \approx |\mathbf{u}^{\alpha 0}| = 1,9 \cdot 10^{-18} \text{ esu}$$

$$e^\alpha - e^0 = 25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

 α, β : Tripletts

$$|\mathbf{u}^{\beta\alpha}| = 1,9 \cdot 10^{-18} \text{ esu}$$

$$|\mathbf{u}^{\alpha 0}| = 1,9 \cdot 10^{-21} \text{ esu}$$

$$e^\alpha - e^0 = 15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

 α : E_1 -Singulett

$$|\langle f^\alpha | f^n \rangle|^2 = 10^{-9}$$

 α : E_3 -Triplet

$$|\langle f^\alpha | f^n \rangle|^2 = 10^{-7}.$$

Zusätzliche Zahlenwerte:

$$|\langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle| = 3,2 \cdot 10^{-20} \text{ esu}$$

$$a = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

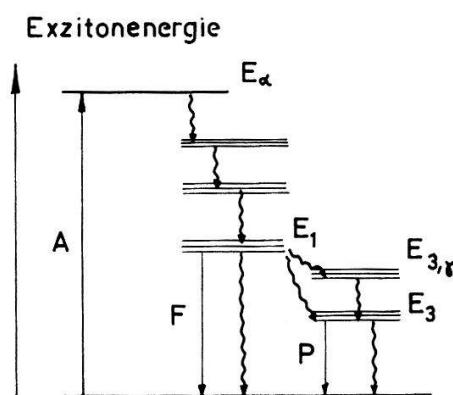
$$\alpha = 2,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Die Größenordnung der Austauschintegrale in (36), (38) und (39) wurde von ROBINSON, NIEMAN und STERNLICHT²⁴⁾²¹⁾³²⁾ zu 1 bis 10 cm^{-1} abgeschätzt. Die Übergangsmomente, die optische Polarisierbarkeit und die Franck-Condon-Faktoren sind aus dem Experiment bestimmbar⁵⁾¹⁴⁾¹⁸⁾²³⁾²⁴⁾.

3. Umwandlung der Anregungsenergie in Phononen, Vibronen und Photonen

§ 1. Die der Lichtabsorption nachfolgenden Vorgänge

Betrachten wir den optisch nicht angeregten Kristall im thermischen Gleichgewicht als ein durch das Phonon-Gas gefülltes Volumen, so führt die mit der Lichtabsorption verbundene Exzitonerzeugung zu einer Störung dieses thermischen Gleichgewichtes. Die darauffolgenden Vorgänge führen streng genommen erst nach Wiedererreichen des vibronischen Grundzustandes zu einem neuen thermischen Gleichgewicht. Tritt aber der Fall ein, dass in einem Zwischenzustand die zu einer Änderung der molekularen Besetzung führenden Vorgänge wesentlich langsamer erfolgen als die Phonon-Emission oder Absorption mit Erhaltung der molekularen Besetzung, so kann sich ein intermediäres Quasigleichgewicht ausbilden. Wir werden im folgenden zeigen, dass den E_1 - und E_3 -Zuständen (Figur 1) diese Eigenschaft zukommt. E_1 - und E_3 -Exzitonen haben daher in bezug auf den untern Bandrand thermische Energie, welche ihre Bewegung im Kristall ermöglicht. Bei intensiver Belichtung verursacht die verhältnismässig lange Lebensdauer der E_3 -Exzitonen, dass ihre



Figur 1

Die der Lichtabsorption nachfolgenden Vorgänge, soweit sie die Umwandlung überschüssiger Anregungsenergie und die Reemission von Photonen betreffen.

A : Absorption von Photonen; F : Emission von Fluoreszenzlicht; P : Emission von Phosphoreszenzlicht; \rightarrow : strahlungslose Übergänge; \rightsquigarrow : Photonenemission; E : Band der durch Lichtabsorption erzeugten Exzitonen; E_1 : Band der niedrigsten angeregten Singulettexzitonen; E_3 : Band der niedrigsten angeregten Triplettxzitonen; $E_{3,\gamma}$: Band der gegebenenfalls zwischen E_1 und E_3 liegenden Triplettxzitonen.

Wechselwirkung berücksichtigt werden muss¹¹⁾¹²⁾¹³⁾³¹⁾. Um die verschiedenen Umwandlungsmechanismen näher untersuchen zu können, berechnen wir folgende Größen:

- $P_k^{\alpha\alpha}$: Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton mit Wellenvektor \mathbf{k} unter Erhaltung seiner molekularen Besetzung α ein Phonon emittiert bzw. absorbiert.
- $P_k^{\beta\alpha}$: Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton mit Wellenvektor \mathbf{k} und molekularer Besetzung α unter Emission eines Phonons in ein Exziton mit molekularer Besetzung β übergeht.
- $P_k^{\beta 1, \alpha}$: Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton mit Wellenvektor \mathbf{k} und molekularer Besetzung α ein Vibron emittiert und seine Besetzung ändert.
- P_{pt} : Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton ein Photon emittiert.
- $P_{pn,pt}$: Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton unter gleichzeitiger Emission eines Phonons ein Photon emittiert.

Um quantitative Abschätzungen zu ermöglichen, gehen wir von folgenden vereinfachenden Annahmen aus:

1. Das Gitter schwinge wie ein homogenes und isotropes Debyekontinuum. Für jeden Wellenvektor \mathbf{q} gibt es daher einen longitudinalen ($\mathbf{e}_{q1} = \mathbf{q}/q$) und zwei transversale ($\mathbf{e}_{q2}, \mathbf{e}_{q3}$) Polarisationsvektoren. Ferner gilt

$$\omega_{q1} = V_1 q, \quad \omega_{max,1} = V_1 q_{max}, \quad V_1 = \frac{k_B \theta_1}{\hbar q_{max}}, \quad (40)$$

v_1 : Schallgeschwindigkeit der longitudinalen Phononen,

θ_1 : Debyetemperatur der longitudinalen Phononen,

k_B : Boltzmannkonstante.

2. Die Kristalltemperatur sei gross gegenüber der Debyetemperatur der longitudinalen Phononen. In diesem Fall kann man setzen

$$N_{q1} \approx N_{q1} + 1 \approx \frac{k_B T}{\hbar V_1 q}. \quad (41)$$

3. Die Dispersion der Exzitonen und Vibronen sei quadratisch. Mit (10), (14) und (31) gilt daher

$$\varepsilon^1(f) = L^{01}(0) (6 - a^2 f^2) \quad (42)$$

$$\varepsilon^\alpha(k) = m^{\alpha\alpha}(0) (6 - a^2 k^2). \quad (43)$$

§ 2. Absorption und Emission eines Phonons

Die Diracsche Störungstheorie liefert für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen einem Anfangszustand i und einem Endzustand f des ungestörten Systems in der niedrigsten Näherung

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |I_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (44)$$

E_f bzw. E_i ist die Energie des End- bzw. Anfangszustandes. In unserem Fall bedeutet I_{fi} das Matrixelement der (E, P) - und (E, V) -Wechselwirkung.

Vorerst betrachten wir den Schritt, in dem ein Exziton, unter Erhaltung seiner molekularen Besetzung (α), ein Phonon absorbiert oder emittiert. Unter Verwendung von (16) und (44) erhalten wir für die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} {}^{\varepsilon}P_k^{\alpha\alpha} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} \sum_q \sum_p |{}^{\varepsilon}I_{k'k}^{\alpha\alpha}(1)|^2 \delta(\Delta E) \delta_{k' = k - \varepsilon q} \\ \Delta E &= \varepsilon^{\alpha}(k') + \varepsilon \hbar \omega_{q,p} - \varepsilon^{\alpha}(k). \end{aligned}$$

Nach Erfüllung des Impulssatzes gilt

$${}^{\varepsilon}P_k^{\alpha\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \sum_p |{}^{\varepsilon}I_{k'k}^{\alpha\alpha}(1)|^2 \delta(\Delta E(q)).$$

Den Ausführungen von ZIMAN²⁵⁾ folgend, ersetzen wir die Summation über q durch eine Integration.

$$\sum_q = \frac{N a^3}{(2\pi)^3} \int \frac{d(\Delta E) d\tau}{\text{grad}_q \Delta E \mathbf{n}},$$

$d\tau$: Oberflächenelement der Energiefläche $E(q) = \text{Konst.}$

\mathbf{n} : Flächennormale.

Für $\Delta E(q) = 0$ ist $\text{grad}_q \Delta E$ parallel zu \mathbf{n} , so dass $\text{grad}_q \Delta E \mathbf{n} = |\text{grad}_q \Delta E|$ gilt. Die Integration über $d(\Delta E)$ liefert somit

$${}^{\varepsilon}P_k^{\alpha\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N a^3}{(2\pi)^3} \sum_p \int |{}^{\varepsilon}I_{k'k}^{\alpha\alpha}(1)|^2 \frac{d\tau}{|\text{grad}_q \Delta E|}.$$

Auf Grund der Annahmen (40), (41) und (43) vereinfacht sich das Matrixelement ${}^{\varepsilon}I_{k'k}^{\alpha\alpha}(1)$ (16) zu

$$|{}^{\varepsilon}I_{k'k}^{\alpha\alpha}(1)|^2 = \frac{2 k_B T a^2}{V_1^2 M N} (d^{\alpha}(1) + m^{\alpha\alpha}(1))^2. \quad (45)$$

Daraus geht hervor, dass für eine quadratische Dispersion der Exzitonen und eine lineare Dispersion der Phononen nur longitudinale Phononen ($\phi = 1$) mit den Exzitonen in Wechselwirkung treten können. Unter Verwendung von (43) erhalten wir für $\Delta E(q)$, $\text{grad}_q E(q)$ und $d\tau$ in Polarkoordinaten mit k als Polarachse,

$$\Delta E(q) = m^{\alpha\alpha}(0) a^2 (q^2 + 2 \varepsilon k q \cos\delta + \varepsilon B q),$$

$$|\text{grad}_q \Delta E(q)|_{\Delta E=0} = m^{\alpha\alpha}(0) a^2 (B^2 + 4 k^2 + 4 \varepsilon k B \cos\delta)^{1/2},$$

$$d\tau = -2\pi \varepsilon (2 k \cos\delta + B) \sin\delta (4 k^2 + B^2 + 4 \varepsilon k B \cos\delta)^{1/2} d\delta$$

mit

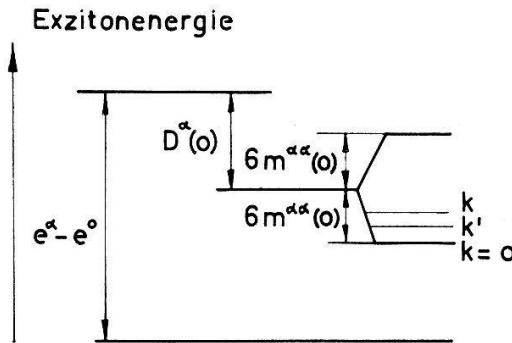
$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \{0, 0, k\}, \quad B = \hbar v_1 (|m^{\alpha\alpha}(0)| a^2)^{-1}, \quad q_x = q \sin\delta \cos\varphi, \\ q_z &= q \cos\delta, \quad q_y = q \sin\delta \sin\varphi. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton mit Wellenvektor \mathbf{k} ein Phonon absorbiert oder emittiert, beträgt somit

$$\varepsilon = -1 P_k^{\alpha\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{2 k_B T a^5}{V_1^2 V M} (d^{\alpha}(1) + m^{\alpha\alpha}(1))^2 \right] \left[\frac{V(k+B)}{(2\pi)^2 |m^{\alpha\alpha}(0)| a^2} \right], \quad (46)$$

$$\varepsilon = +1 P_k^{\alpha\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{2 k_B T a^5}{V_1^2 V M} (d^{\alpha}(1) + m^{\alpha\alpha}(1))^2 \right] \left[\frac{V(k+B^2/4k-B)}{(2\pi)^2 |m^{\alpha\alpha}(0)| a^2} \right]. \quad (47)$$

Die erste Klammer in (46) bzw. (47) enthält das Quadrat des zum Übergang gehörigen Matrixelementes und die zweite Klammer die Zahl der möglichen Endzustände pro Energieeinheit. Die Wirkung des Überganges ist in Figur 2 schematisch dargestellt.



Figur 2

Schematische Darstellung eines unter Erhaltung der molekularen Besetzung erfolgenden (*E, P*)-Stosses.

Auf Grund des Matrixelementes (22) kann ein Exziton auch unter Änderung seiner molekularen Besetzung ein Phonon emittieren oder absorbieren. Die dem Emissionsvorgang zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit beträgt

$$\varepsilon = +^1P_k^{\beta\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} \sum_q \sum_p | \varepsilon = +^1I_{k'k}^{\beta\alpha}(1) |^2 \delta_{k' = k - q} \delta(\Delta E) \quad (48)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta E &= c + \varepsilon^\beta(k') + \hbar \omega_{qp} - \varepsilon^\alpha(k) \\ c &= e^\beta - e^\alpha + D^\beta(0) - D^\alpha(0) . \end{aligned}$$

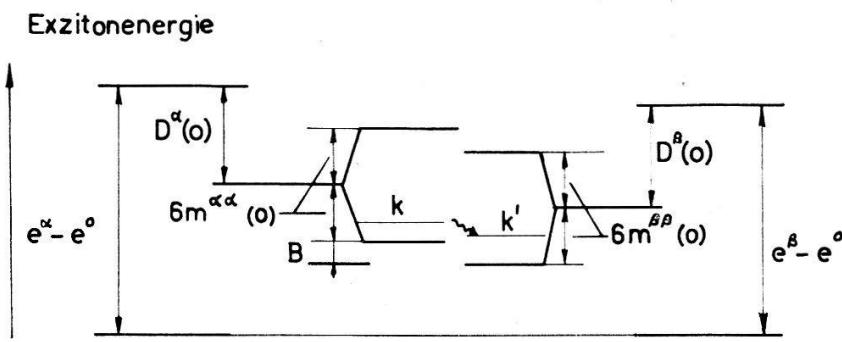
Um eine analytische Berechnung zu ermöglichen, betrachten wir den Sonderfall $C \approx 0$. Damit erhalten wir unter Verwendung von (22), (40), (41), (43) und (48) folgenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exziton mit Wellenvektor \mathbf{k} unter Änderung seiner molekularen Besetzung ein Phonon emittiert

$$\varepsilon = +1 P_k^{\beta\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{2k_B T a^5}{M V^2 V} |m^{\beta\alpha}(1)|^2 \right] \left[\frac{V(k + B^2/4k - B)}{(2\pi)^2 |m^{\alpha\alpha}(0)| a^2} \right] \quad (49)$$

mit

$$B = \frac{\hbar V_1}{|m^{\alpha\alpha}(0)|a^2}.$$

Es ist zu bemerken, dass die (E, P) -Stöße (46), (47), (49) nicht vom Franck-Condon-Faktor zwischen dem Anfangs- und Endzustand abhängen (34), (40) und der elektronische Grundzustand des Kristalls als möglicher Endzustand deshalb ausgeschlossen ist, weil $m^{\beta\alpha}(1)$ für $\beta = 0$ (elektronischer Grundzustand) bei nicht polaren Molekülen verschwindet. Die (E, P) -Stöße können daher nur innerhalb oder zwischen Exzitonzuständen erfolgen. Die elektronische Besetzungsänderung ist allerdings nur dann möglich, wenn sich das Exzitonband des jeweiligen Anfangszustandes mit dem Band des Endzustandes überlappt oder die Energiedifferenz zwischen den beiden Bändern kleiner als $\hbar v_1 q_{\text{Max}}$ (40) ist. Die Wirkung des Überganges ist in Figur 3 schematisch dargestellt.



Figur 3

Schematische Darstellung eines unter Änderung der molekularen Besetzung erfolgenden (E, P)-Stosses.

§ 3. Emission eines Vibrons

Unter Verwendung von (24) und (44) ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exziton unter Änderung seiner molekularen Besetzung (α) ein Vibron emittiert,

$$P_k^{\beta 1, \alpha} = \frac{2 \pi}{\hbar} \sum_{k'} \sum_j | I_{k', k}^{\beta 1, \alpha}(0) |^2 \delta_{k=k-f} \delta(\Delta E) \quad (50)$$

mit (10), (13),

$$\Delta E = e^{\beta} - e^{\alpha} + D^{\beta}(0) - D^{\alpha}(0) + \epsilon^{\beta}(k') - \epsilon^{\alpha}(k) + \epsilon^1(f) + \hbar \omega .$$

Unter der Annahme einer quadratischen Dispersion der Exzitonen und Vibronen (42), (43) vereinfacht sich $I_{k', k}^{\beta 1, \alpha}$ (24) zu

$$I_{k', k}^{\beta 1, \alpha} = 12 N^{-1/2} m^{\beta 1, \alpha}(0) .$$

Ferner gilt für $m^{\beta \beta}(0)$, $m^{\alpha \alpha}(0)$, $L^{01}(0) < 0$ in kartesischen Koordinaten mit k als x -Achse

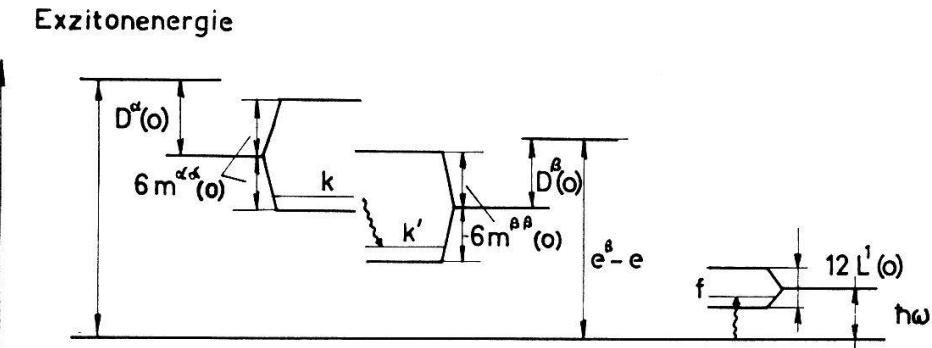
$$\begin{aligned} \Delta E(f) &= C + | m^{\beta \beta}(0) | a^2 (\mathbf{k} - \mathbf{f})^2 + | L^{01}(0) | a^2 f^2 - | m^{\alpha \alpha}(0) | a^2 k^2 \\ &= A [(x - k A^{-1} | m^{\beta \beta}(0) | a^2)^2 + y^2 - z^2 - r^2] \\ A &= (| m^{\beta \beta}(0) | + | L^{01}(0) |) a^2 \\ r^2 &= k^2 \left[\left(\frac{m^{\beta \beta}(0) a^2}{A} \right)^2 - \frac{(| m^{\beta \beta}(0) | - | m^{\alpha \alpha}(0) |) a^2}{A} \right] - \frac{C}{A} \\ |\text{grad}_f \Delta E(f)| &= 2 A r \\ d\tau &= r^2 \sin \delta d\delta d\varphi . \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in (50) ein, so liefert die Integration über alle Winkel

$$P_k^{\beta 1, \alpha} = \frac{2 \pi}{\hbar} \left[12^2 V^{-1} a^3 | m^{\beta 1, \alpha}(0) |^2 \right] \left[\frac{V r}{(2 \pi)^2 A} \right] . \quad (51)$$

Der Übergang ist allerdings nur dann möglich, wenn die Energiedifferenz der Bandränder des Anfangs- und Endzustandes kleiner oder gleich dem intramolekularen Vibrationsquant $\hbar \omega$ ist. Ferner hängt er, im Gegensatz zur Phonon-Emission oder -Absorption, vom Franck-Condon-Faktor zwischen dem Anfangs- und Endzustand

der Moleküle ab (33). Die Wirkung des Überganges ist in Figur 4 schematisch dargestellt.



Figur 4

Schematische Darstellung eines unter Änderung der molekularen Besetzung erfolgenden (E, V)-Stosses.

Es ist zu bemerken, dass die Vibronemission bei vibronisch angeregten Exzitonen auch unter Erhaltung der elektronischen Exzitonbesetzung erfolgen kann. Die Herleitung der zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeit ist weitgehend analog zu (51). Sie ergibt

$$P_k^{\alpha n-1, \alpha n} = \frac{2 \pi}{\hbar} \left[12^2 V^{-1} a^3 | m^{\alpha n-1, \alpha n}(0) |^2 \right] \left[\frac{V r}{(2 \pi)^2 A} \right] \quad (52)$$

mit

$$\begin{aligned} r^2 &= k^2 \left[\left(\frac{| m^{\alpha n-1, \alpha n}(0) | a^2}{A} \right)^2 - \frac{(| m^{\alpha n-1, \alpha n-1}(0) | - | m^{\alpha n, \alpha n}(0) |) a^2}{A} \right] - \frac{C}{A}, \\ C &= e^{\alpha n-1} - e^{\alpha n} + D^{\alpha n-1} - D^{\alpha n} - 6 | m^{\alpha n-1, \alpha n-1}(0) | + 6 | m^{\alpha n, \alpha n}(0) | \\ &\quad - 6 | L^{01}(0) | + \hbar \omega, \\ A &= [| m^{\alpha n-1, \alpha n-1} | + | L^{01}(0) |] a^2, \\ m^{\alpha n-1, \alpha n}(0) &= a^{-3} \chi^{\alpha n-1, \alpha n} \langle \varphi^{\alpha n-1} | \mathbf{u} | \varphi^{\alpha n} \rangle \langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle, \end{aligned}$$

$\varphi^{\alpha n}$: n -ter Vibrationszustand des α -ten elektronischen Zustandes der Moleküle,
 φ^{01} : erster angeregter Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes,
 φ^{00} : Grundzustand der Moleküle.

Schliesslich ist zu berücksichtigen, dass bei der Vibronemission auch hoch angeregte Vibrationszustände des elektronischen Grundzustandes mögliche Endzustände sind. Ist φ^{0n} der n -te Vibrationsterm des elektronischen Grundzustandes, so ergibt sich, analog zu (51) für die Wahrscheinlichkeit, dass ein E_1 - oder E_g -Exziton unter Emission eines Vibrons in den Zustand φ^{0n} irgendeines der N -Moleküle übergeht,

$$P_k^{n1, \alpha} = \frac{2 \pi}{\hbar} \left[12^2 V^{-1} a^3 | m^{n1, \alpha}(0) |^2 \right] \left[\frac{V r}{(2 \pi)^3 | L^{01}(0) | a^2} \right]. \quad (54)$$

Dabei verwendeten wir

$$\begin{aligned} \Delta E(f) &= | L^{01}(0) | a^2 (f^2 - r^2), \\ r^2 &= \frac{| m^{\alpha\alpha}(0) |}{| L^{01}(0) |} k^2 - \frac{C}{| L^{01}(0) | a^2}, \\ C &= n \hbar \omega - 6 | L^{01}(0) | - e^{\alpha} - D^{\alpha}(0) + 6 | m^{\alpha\alpha}(0) |, \end{aligned}$$

$$|\operatorname{grad} \Delta E(f)| = 2 |L^{01}(0)| a^2 r,$$

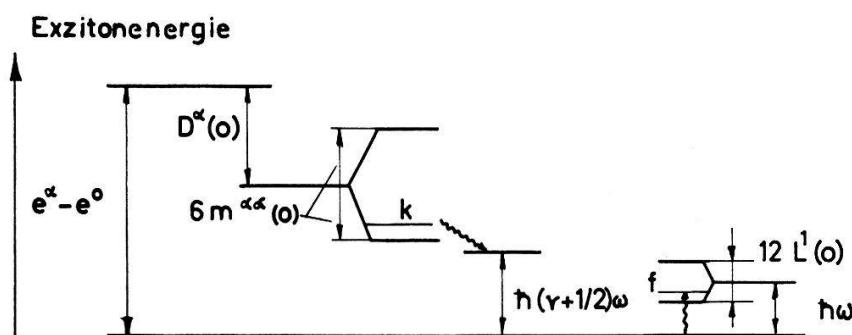
$$d\tau = r^2 \sin \delta \, d\delta \, d\varphi.$$

Gemäss (33) ist $m^{n1,\alpha}(0)$ von der Form

$$m^{n1,\alpha}(0) = a^{-3} \chi^{n1,\alpha} |u_e^{\alpha 0}| \langle \varphi^{01} | \mathbf{u} | \varphi^{00} \rangle \langle f^\alpha | f^n \rangle. \quad (55)$$

- f^n : n -ter Vibrationszustand einer Normalschwingung der Moleküle im elektronischen Grundzustand,
 $u_e^{\alpha 0}$: elektronisches Übergangsmoment zwischen dem Anfangs- und Endzustand,
 $\langle f^\alpha | f^n \rangle$: zu $u_e^{\alpha 0}$ gehöriger Franck-Condon-Faktor.

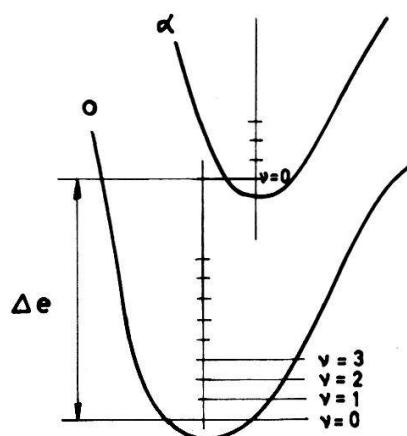
Die Wirkung des Überganges ist in Figur 5 schematisch dargestellt.



Figur 5

Schematische Darstellung eines unter Änderung der molekularen Besetzung erfolgenden (E, V)-Stosses, wobei der molekulare Endzustand der ν -te Vibrationsterm des elektronischen Grundzustandes ist.

Im Hinblick auf die Deutung der Lumineszenzeigenschaft, dass praktisch nur für E_1 - und E_g -Exzitonen (Figur 1) eine Photonemission auftritt, stellt sich die Frage, warum $P_k^{n1,\alpha}$ besonders klein sei. Ohne Zweifel röhrt dies vom Franck-Condon-Faktor $\langle f^\alpha | f^n \rangle$ her. f^α ist ein relativ niedriger, für nicht zu hohe Temperaturen der niedrigste Vibrationszustand des tiefsten angeregten Singulett- bzw. Tripletzustandes der



Figur 6
Potentialkurvenschema.

α : angeregter Zustand; o : Grundzustand; v : v -ter Vibrationsterm; Δe : Energiedifferenz zwischen den 0-ten Vibrationstermen von α und 0.

Moleküle. f^n muss demgegenüber, aus Gründen der Energieerhaltung, ein hoher Vibrationsterm des elektronischen Grundzustandes sein. Diese Situation lässt sich im Potentialkurvenschema veranschaulichen (Figur 6). Daraus geht hervor, dass $\langle f^\alpha | f^n \rangle$ mit wachsender Energiedifferenz Δe zwischen den 0-ten Schwingungstermen von φ^α und φ^0 rasch abnimmt. ROBINSON und FROSCH¹⁸⁾ fanden empirisch folgenden Zusammenhang zwischen Δe und $\langle f^\alpha | f^n \rangle$

$$\log \langle f^\alpha | f^n \rangle^2 = -0,11 (\Delta e)^{0,43}; \quad \Delta e \text{ in cm}^{-1}. \quad (56)$$

Für $\Delta e = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $\langle f^\alpha | f^n \rangle^2 \approx 10^{-6}$ und für $\Delta e = 25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ $\langle f^\alpha | f^n \rangle^2 \approx 10^{-9}$.

§ 4. Exzitonlumineszenz

Auf Grund der Wechselwirkung zwischen dem optisch angeregten Molekülkristall und dem Strahlungsfeld können die Exzitonen auch Photonen emittieren. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems lautet

$$H = H_S + H_M + H_I$$

H_S : Hamiltonoperator des Strahlungsfeldes,

H_M : Hamiltonoperator des Kristalls,

H_I : Wechselwirkungsoperator.

Die einzelnen Terme sind von der Form³⁰⁾

$$H_S = \hbar \sum_Q \omega_Q (a_Q a_Q^* + a_Q^* a_Q)$$

$$H_I = -e m^{-1} \sum_l \sum_Q \left(\frac{2\pi\hbar}{V\omega_Q} \right)^{1/2} \mathbf{p}_l \mathbf{e}_Q (a_Q e^{i\alpha Q l} + a_Q^* e^{-i\alpha Q l}), \quad (57)$$

\mathbf{p}_l : Impulsoperator eines Elektrons im Molekül l ,

a_Q : Vernichtungsoperator eines Photons mit Wellenvektor \mathbf{Q} ,

a_Q^* : Erzeugungsoperator eines Photons mit Wellenvektor \mathbf{Q} ,

\mathbf{e}_Q : Polarisationsvektor der Photonen,

c : Lichtgeschwindigkeit,

m : Elektronenmasse,

V : Normierungsvolumen.

Als Eigenfunktionen von H_S und H_M wählen wir:

$$H_S: |n_Q\rangle, \\ H_M: \Phi^\alpha(k) X(s). \quad (10)$$

Den Einfluss der (E, P) -Stöße berücksichtigen wir weiter unten. Die Dielektrizitätskonstante des Kristalls wurde gleich eins gesetzt. Unter Verwendung von (44) und (57) beträgt die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Exziton ein Photon emittiert,

$$P_{Pt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 0 \dots 1 | \Phi^0 | H_I | \Phi^\alpha(k) | 0 \dots 0 \rangle|^2 \varrho(E) \quad (58)$$

mit

$$\varrho(E) = \frac{V Q^2}{(2\pi)^3 \hbar c} d\Omega.$$

Wir erhalten nach Integration über alle Winkel

$$P_{Pt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{1}{3V} 16\pi^2 E_Q |\mathbf{u}^{\alpha 0}|^2 N \right] \left[\frac{V Q^2}{(2\pi)^3 \hbar c} \right] \delta_{Q=-k} \quad (59)$$

mit

$$E_Q = \hbar c Q \quad \delta_{Q=-k} = \begin{cases} 1, & \text{so } Q = -k \\ 0, & \text{so } Q \neq -k \end{cases}$$

Im optischen Spektralbereich ist $a|Q| \ll 1 \cdot \delta_{Q=-k}$ bedeutet daher, dass nur Exzitonen mit Wellenvektor $Q = -k \approx 0$ Photonen emittieren können.

Bei Exzitonen mit Wellenvektor $k \approx 0$ ist zu berücksichtigen, dass sie auf Grund der (E, P) -Stöße auch unter gleichzeitiger Absorption oder Emission eines Phonons ein Photon emittieren können. Im Hinblick auf die Berechnung der zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeit führen wir die Auslenkungen der Gitterbausteine als Störung ein. In erster Näherung erhalten wir mit (45) für $m^{\alpha\alpha}(0) < 0$

$$\tilde{\Phi}^{\alpha}(k) = \Phi^{\alpha}(k) + \sum_q A(k, q) \Phi^{\alpha}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (60)$$

$$A(k, q) = \frac{1}{|m^{\alpha\alpha}(0)| a^2 [\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2]} \left(\frac{2 k_B T a^2}{M V_1^2 N} \right)^{1/2} (d^{\alpha}(1) + m^{\alpha\alpha}(1)).$$

Unter Verwendung von (58) und (60) ergibt sich nach Erfüllung des Impulssatzes (62) für die Übergangswahrscheinlichkeit dieses Prozesses zweiter Ordnung

$$P_{Pn Pt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{1}{3V} 16\pi^2 E_Q |\mathbf{u}^{\alpha 0}|^2 \frac{2 k_B T (d^{\alpha}(1) + m^{\alpha\alpha}(1))^2}{M V_1^2 |m^{\alpha\alpha}(0)|^2 (\mathbf{k}^2 - Q^2)} \right] \left[\frac{V Q^2}{(2\pi)^3 \hbar c} \right] \quad (61)$$

$$\delta_{Q=q-k} = \begin{cases} 1, & \text{so: } Q = q - k \\ 0, & \text{so: } Q \neq q - k \end{cases} \quad (62)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit P_{pt} (59) ist bis auf den Faktor N gleich dem Wert für ein einzelnes Molekül. Da N die Anzahl der Moleküle im Kristall ist, könnte man eine ausserordentlich kurze Lebensdauer der Exzitonen mit Wellenvektor $Q = k = 0$ erwarten. Es ist aber zu berücksichtigen, dass sich die molekularen Anregungen nur über einen begrenzten Kristallbereich in kohärenter Weise verteilen können. Der Grund dafür liegt in der durch die Stossvorgänge begrenzten Exzitonlebensdauer. Bei E_1 - und E_3 -Exzitonen sind die Abmessungen des fraglichen Kristallbereiches von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge, welche etwa 10^{-7} cm beträgt. N kann daher höchstens von der Größenordnung zehn sein.

§ 5. Größenordnung der Übergangswahrscheinlichkeiten

In Tabelle II sind die Quadrate der Matrixelemente, die Anzahl der möglichen Endzustände pro Energieeinheit und die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Übergänge größenordnungsmässig abgeschätzt. Die verwendeten Gleichungen sind in der ersten Spalte angegeben. Die in Tabelle I, weiter unten und in der dritten Spalte aufgeführten, der Abschätzung zugrundegelegten Werte der Variablen dürfen für die Verhältnisse in organischen Molekülkristallen repräsentativ sein. Anhand dieser Tabelle ist es möglich, die Desaktivierung eines durch Lichtabsorption bevölkerten höher angeregten Singulettzustandes schrittweise zu verfolgen.

Zahlenwerte der in Tabelle II verwendeten Variablen, soweit sie nicht in Tabelle I aufgeführt sind:

$$M = 3 \cdot 10^{-22} \text{ g} \quad T = 300^\circ \text{K}$$

$$k = 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad V_1 = 10^5 \text{ cm sec}^{-1}.$$

Tabelle 2

Zusammenstellung der Übergangswahrscheinlichkeiten, Matrixelemente und Anzahl der Energieendzustände pro Energieeinheit für repräsentative Werte der auftretenden Variablen.

Vorgang	Multiplizität der Zustände	Zahlenwerte und Bedingungen	(Matrix-element) ² V^{-1} erg ² cm ⁻³	Dichte der Energieendzustände erg ⁻¹ cm ³	Übergangswahrscheinlichkeit sec ⁻¹
$\varepsilon = +1$	$P_k^{\alpha\alpha}(E, P)$	α : Singuletts	$2,3 \cdot 10^{-50}$	$5 \cdot 10^{33}$	$7 \cdot 10^{11}$
		(47) α : Tripletts	$5,7 \cdot 10^{-51}$	$1,8 \cdot 10^{33}$	$7 \cdot 10^{10}$
$\varepsilon = -1$	$P_k^{\alpha\alpha}(E, P)$	α : Singuletts	$2,3 \cdot 10^{-50}$	$7,5 \cdot 10^{33}$	$1 \cdot 10^{12}$
		(46) α : Tripletts	$5,7 \cdot 10^{-51}$	$2 \cdot 10^{35}$	$7 \cdot 10^{12}$
$\varepsilon = -1$	$P_{k=0}^{\alpha\alpha}(E, P)$	α : Singuletts	$2,3 \cdot 10^{-50}$	$1,4 \cdot 10^{33}$	$2 \cdot 10^{11}$
		(46) α : Tripletts	$5,7 \cdot 10^{-51}$	$1,4 \cdot 10^{35}$	$5 \cdot 10^{12}$
$\varepsilon = +1$	$P_k^{\beta\alpha}(E, P)$	α, β : Singuletts	$5,7 \cdot 10^{-52}$	$5 \cdot 10^{33}$	$1,8 \cdot 10^{11}$
		α, β : Tripletts	$5,7 \cdot 10^{-55}$	$1,8 \cdot 10^{33}$	$6,5 \cdot 10^6$
		$(E_1, P) \rightarrow E_{3\gamma}$	α : E_1 -Singulett	$5,7 \cdot 10^{-57}$	$5 \cdot 10^{33}$
		(49) β : E_3 -Triplet			$1,8 \cdot 10^5$
$P_k^{\beta 1, \alpha}(E, V)$	α, β : Singuletts	$ c \ll m^{\alpha\alpha}(0) $	$1 \cdot 10^{-51}$	$6 \cdot 10^{33}$	$3,8 \cdot 10^{10}$
		α, β : Tripletts	$ c \ll m^{\alpha\alpha}(0) $	$1 \cdot 10^{-51}$	$6 \cdot 10^{34}$
		$(E_1, V) \rightarrow E_{3\gamma}$	α : E_1 -Singulett	$c = 33 \text{ cm}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{35}$
		(51) β : E_3 -Triplet			$1,4 \cdot 10^6$
$P_k^{\alpha n-1, \alpha n}(E, V)$	α : Singulett od. Triplet	$ c \approx 0$	$n \cdot 2,9 \cdot 10^{-53}$	$4 \cdot 10^{35}$	$n \cdot 7 \cdot 10^7$
$P_k^{n1, \alpha}(E_3, V) \rightarrow E_0$	α : E_1 -Singulett	$ c \ll m^{\alpha\alpha}(0) $	$1,1 \cdot 10^{-60}$	$3,6 \cdot 10^{37}$	$2,5 \cdot 10^5$
	α : E_3 -Triplet	$ c \ll m^{\alpha\alpha}(0) $	$1,1 \cdot 10^{-64}$	$1,1 \cdot 10^{37}$	$7,6$
P_{pt}	α : Singulett	$N = 10$	$9,6 \cdot 10^{-45}$	$3,7 \cdot 10^{24}$	$2,2 \cdot 10^8$
	α : Triplet	$N = 10$	$5,8 \cdot 10^{-51}$	$1,3 \cdot 10^{24}$	$4,7 \cdot 10^1$
$P_{pn, pt}$	α : Singulett	$E_Q = 25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-46}$	$3,7 \cdot 10^{24}$	$3,5 \cdot 10^6$
	α : Triplet	$E_Q = 15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-49}$	$1,3 \cdot 10^{24}$	$1,9 \cdot 10^3$

4. Diskussion

Auf Grund von Tabelle II lassen sich die Übergänge verfolgen, durch welche ein durch Lichtabsorption erzeugtes Exziton seine Energie umwandelt. Die wahrscheinlichsten Prozesse sind Phonon-Emission und -Absorption ohne Änderung der molekularen Besetzung ($\varepsilon = \pm 1 P_k^{\alpha\alpha}$). Diese werden zumeist zuerst ablaufen und das Exziton in ein intermediäres, thermisches Gleichgewicht mit dem Kristall bringen. Der nächste Schritt wird in der Emission eines Phonons oder Vibrons unter Änderung

der molekularen Besetzung bestehen, an welche sich eine erneute Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes anschliesst.

Durch eine Folge von derartigen Einzelschritten wird ein Singulett-Exziton in einer Zeit von $10^{-10} - 10^{-9}$ sec in den tiefsten Vibrationszustand des tiefsten elektronisch angeregten Zustandes gelangen (E_1). Hier treten besondere Verhältnisse ein. Laut Tabelle 2 kann das E_1 -Exziton durch die Emission eines Fluoreszenzphotons sowie den $(E_1 - V)$ -Vorgang vernichtet oder über Triplettzwischenzustände $[(E_1, V) \rightarrow E_{3y}, (E_1, P) \rightarrow E_{3y}]$ sowie direkt $[(E_1, V) \rightarrow E_3, (E_1, P) \rightarrow E_3]$ in ein E_3 -Exziton umgewandelt werden. Im (E_1, P) -Vorgang ist der Grundzustand des Kristalls als möglicher Endzustand deshalb ausgeschlossen, weil das Matrixelement $m^{\beta\alpha}(1)$ (32) für $\beta = 0$ bei nicht polaren Molekülen verschwindet. Im (E_1, V) -Vorgang muss ein hoher Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes entstehen. Da das massgebende Matrixelement (33) vom äusserst kleinen Franck-Condon-Faktor $\langle f^\alpha | f^n \rangle$ abhängt (56), ist dieser Übergang sehr unwahrscheinlich. Daher werden die Photonen-Emission und die Konversion in den Triplettzustand, welche bei höher angeregten Zuständen gegenüber den andern Energieumwandlungsmechanismen vernachlässigbar sind, hier die ausschlaggebenden. Welcher dieser beiden Vorgänge überwiegt, hängt in empfindlicher Weise von den Eigenschaften der betrachteten Moleküle ab. Ist der langwellige Übergang erlaubt, so wird hauptsächlich Emission von Fluoreszenzphotonen eintreten. Ist er wie bei Aromaten mit langwelligster 1L_b -Bande oder Karbonylverbindungen mit langwelligstem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang symmetriemässig verboten, so wird die Konversion in den Triplettzustand relativ häufiger. Diese kann mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit unter Phononen- oder Vibronen-Emission erfolgen und hängt stark von den speziellen Energieverhältnissen im betrachteten Molekül ab. Hohe Energieniveaudichte des Triplettsystems im Bereich $k_B T$ oberhalb der E_1 -Energie und grosse Spin-Bahn- sowie Spin-Spin-Kopplung (eventuell infolge von Schweratomsubstitution) begünstigen diese Übergänge.

Die empirische Regel, wonach starre Moleküle häufiger fluoreszieren als isokonjugierte mit grösserer innerer Beweglichkeit, könnte dadurch erklärt werden, dass bei letzteren infolge der kleineren Vibrationsquanten die Dichte der Triplettzustände im erwähnten Energiebereich grösser ist und darum die Fluoreszenzemission durch die Konversion in den Triplettzustand stärker konkurrenziert wird.

Durch Konversion entstandene Triplett-Exzitonen werden wie die Singulett-Exzitonen rasch durch Phononen- und Vibronen-Emission in den tiefsten Triplettzustand (E_3) desaktiviert. Die strahlungslose Desaktivierung des E_3 -Zustandes durch Phononen-Emission ist aus denselben Gründen wie beim E_1 -Zustand nicht möglich. Hingegen ist die Vibronenemission darum relativ häufiger, weil der Franck-Condon-Faktor wegen des kleineren Energieunterschiedes zum Grundzustand nicht so klein ist. Die Emission von Phosphoreszenzphotonen kann deshalb so stark durch strahlungslose Desaktivierung konkurrenzieren werden, dass keine Phosphoreszenz beobachtet wird.

In Übereinstimmung mit Experimenten²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾ lassen die vorstehenden Beobachtungen bei deuterierten Molekülen längere Phosphoreszenzlebensdauer erwarten als bei den entsprechenden nicht deuterierten Molekülen, weil der strahlungslose Übergang infolge der kleineren Vibrationsquanten in einen höhern Quantenzustand mit kleinerem Franck-Condon-Faktor erfolgen muss.

Die auf Grund der Theorie abgeleiteten Lumineszenzphänomene werden bei den Molekülkristallen tatsächlich beobachtet. Die experimentellen Tatsachen haben somit eine größenordnungsmässige Erklärung gefunden. Eine quantitative Theorie würde die Vermeidung verschiedener von uns verwendeter Näherungen verlangen. Die Anisotropie der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und die Wechselwirkung mit nicht benachbarten Molekülen müsste unter Berücksichtigung der Kristallstruktur, des effektiven Phononenspektrums, der Rotationsschwingungen der Moleküle und exakter Energiezustände der Moleküle in Rechnung gezogen werden. Für eine solche Behandlung fehlen aber zur Zeit die nötigen Unterlagen und Methoden.

Die gegenwärtige Fassung erlaubt aber ausser der Diskussion der Lumineszenzerscheinungen eine Behandlung der Exziton-Exzitonwechselwirkungen, insbesondere der Triplett-Triplett-Annihilation, und der Exzitonbewegung. Eine Arbeit, in welcher diese Erscheinungen und ihre Konsequenzen für das Diffusionsverhalten von Exzitonen in Kristallen diskutiert werden, ist in Vorbereitung.

Wir danken der CIBA AG, Basel für Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) J. I. FRENKEL, Phys. Rev. 37, 17 (1931).
- 2) J. I. FRENKEL, Phys. Rev. 37, 1276 (1931).
- 3) R. PEIERLS, Ann. d. Physik 13, 905 (1932).
- 4) A. S. DAVYDOV, Theory of molecular excitons, Mc Graw Hill Inc., New York 1962.
- 5) D. S. MC CLURE, Solid State Physics, Vol. 8, Academic Press Inc., New York 1958, p. 1.
- 6) H. C. WOLF, Solid State Physics, Vol. 9, Academic Press Inc., New York 1959, p. 1.
- 7) L. E. LYONS, J. Chem. Phys. 23, 220 (1955).
- 8) H. P. KALLMAN, M. POPE, J. Chem. Phys. 36, 2482 (1962).
- 9) J. W. STEKETEE, J. DE JONGE, Philips Res. Repts. 17, 363 (1962).
- 10) V. V. EREMENKO, V. S. MEDVEDEV, Soviet. Physics Solid States 2, 1426 (1961).
- 11) M. SILVER et al., Phys. Rev. Letters 10, 12 (1963).
- 12) S. CHOI, S. A. RICE, J. Chem. Phys. 38, 366 (1963).
- 13) R. G. KEPLER et al., Phys. Rev. Letters 10, 400 (1963).
- 14) H. STERNLICHT, G. C. NIEMAN, G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 38, 1326 (1963).
- 15) J. M. ZIMAN, Electrons and Phonons, Oxford University Press, Oxford 1962, Kap. I.
- 16) F. SEITZ, The modern Theory of solids, Mc Graw Hill Inc., New York 1940, p. 417.
- 17) H. C. LONGUET-HIGGINS, J. A. POPLE, J. Chem. Phys. 27, 192 (1957).
- 18) G. W. ROBINSON, R. P. FROSCH, J. Chem. Phys. 38, 1187 (1963).
- 19) R. E. MERRIFIELD, J. Chem. Phys. 23, 402 (1955).
- 20) V. L. ERMOLAEV, A. N. TERENIN, J. Chem. Phys. 55, 698 (1958).
- 21) G. C. NIEMAN, G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 37, 2150 (1962).
- 22) E. U. CONDON, G. H. SHORTLEY, The Theory of atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge 1935, p. 76.
- 23) D. P. CRAIG, J. Chem. Soc. 2302 (1955).
- 24) D. P. CRAIG, P. C. HOBIBNS, J. Chem. Soc. 2309 (1955).
- 25) 15), p. 136.
- 26) M. R. WRIGHT, R. P. FROSCH, G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 33, 934 (1960).
- 27) G. W. ROBINSON, J. Mol. Spectroscopy 6, 58 (1961).
- 28) C. A. HUTCHISON, B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. 32, 1261 (1960).
- 29) M. S. DE GROOT, J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. 4, 189 (1961).
- 30) A. MESSIAH, Mécanique Quantique, Dunod, Paris 1960, p. 843.
- 31) G. C. NIEMAN, G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 39, 1298 (1963).