

비광화학적인 홀의 생성에 대한 속도론적 모델: 유사 3-준위계

李仁子

동국대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 5. 15 접수)

A Kinetic Model of the Nonphotochemical Hole Burning: 3-Level System

In-Ja Lee

Department of Chemistry, Dongguk University, Kyongju 780-714, Korea
(Received May 15, 1995)

요약. Weak burn intensity limit에서 홀의 깊이를 계산하는 기존의 이론을 임의의 burn 세기에서도 계산할 수 있도록 NPHB kinetic에 관한 유사 3-준위계를 이용하여 확장하였다. 이 모델은 같은 burn fluence에 대하여 burn 세기가 클 때는 다른 홀의 깊이를 burn 세기가 약한 경우에는 같은 홀의 깊이를 나타내었다. 이 모델을 이용하여 계산된 홀 성장곡선들과 기존의 oxazine720/glycerol와 tetracene/MTHF glass의 실험 데이터를 비교하였다.

ABSTRACT. The theory previously proposed to simulate hole depth in the weak burn intensity limit is extended to examine the hole depth at arbitrary burn intensity using 3-level system model. The hole spectrum simulated using constant fluence gives different hole depth for strong burn intensity while it gives same hole depth for weak burn intensity region. The calculated hole growth curves are compared with published experimental data for oxazine720 in glycerol and tetracene in MTHF glass.

서 론

1974년에 처음 관찰된 홀 생성 분광학(spectral hole burning spectroscopy)^{1,2}은 손분자들(guest molecules)의 광화학적인 성질과 비결정질 임자 격자(host lattice)의 구조적인 무질서도에 대한 정보를 주기도 하며, 광학 기억 저장 장치(optical memory storage system)로도 응용될 수 있기 때문에 괄목할 만한 성장을 해왔다.^{3~7}

비결정질 고체에 혼입된 손분자에 대한 nonphotochemical hole burning(NPHB) 메카니즘은 Fig. 1에 나타낸 two-level system(TLS)^{6,7} 모델을 이용하여 잘 설명되고 있다. 원래 Anderson 등⁸과 Phillips⁹에 의하여 제안된 TLS모델은 극저온에서 비결정질 고체의 열용량, 전도도 등 여러 가지 물리적 성질들이 결정질 고체들의 그것과는 매우 다르게 행동한다는

것을 설명하기 위하여 도입되었다. 이 모델에서는 두 포텐셜 우물간의 터널 현상을 이용하여 이완 과정(relaxation process)을 설명한다. Asymmetric parameter Δ 와 Tunneling parameter λ 는 비결정질 고체가 갖는 특유의 구조적인 무질서도 때문에 단일 값을 갖지 못하고 분산된 값을 가지며, 특히 λ 는 두 우물 사이의 거리, 장벽의 높이와 터널 입자의 질량 등에 의존한다. TLS는 두 가지 종류로 분류되는데, 하나는 결함(defect)이 없는 비결정질 고체인 intrinsic TLS(TLSint)이고, 다른 하나는 손분자와 같은 결함에 의해서 나타나는 extrinsic TLS(TLSextr)이다.

비결정질 고체에서 손분자의 전자 전이에 대한 NPHB는 TLSextr과 관련된 phonon-assisted tunneling의 한 예이다. Hayes와 Small은 NPHB^{6,7}는 비

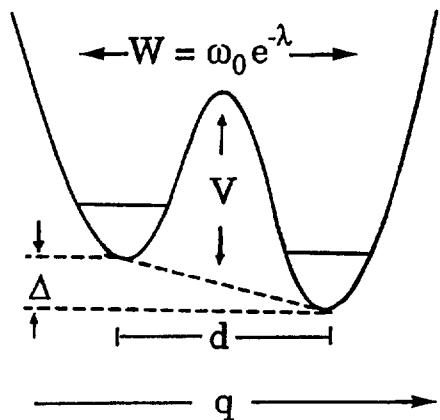


Fig. 1. Two-level system model represented in configuration-coordinate by a double well potential. V , varrier height; Δ , asymmetry; d , distance between two minima. The tunneling frequency between potential well is given by W .

결정질 입자 격자에 혼입된 빛에 안정한 isochromat가 파장이 λ_B 인 레이저 빛에 의하여 여기된 후, 그 일부가 phonon-assisted tunneling을 경험하므로써 생긴다고 하였다. 이때, 손분자 주위의 미시적인 배위(microscopic configuration)가 변화하게 되어, 주어진 온도에서는 열적으로 preburn state로 도달하지 못하기 때문에 λ_B 에 흄이 생기는 것이다. TLS모델에서 두 우물 사이의 tunneling rate는 $R = \Omega_0 \exp(-2\lambda)$ 로 정의되며, Ω_0 는 실험의 종류에 따른 고유한 값이다. 그러므로 갖가지 이완현상(relaxation process)들은 시간에 따라 순수한 지수함수적 붕괴(pure exponential decay)를 나타내지 않고 분산적인 붕괴(dispersive decay)를 나타내게 된다. 그러므로, TLS의 턴넬 현상에 의하여 진행되는 hole burning도 분산 동력학(dispersive kinetics)에 따라 흄이 생성될 것으로 기대할 수 있다.^{10,11}

NPHB에서 흄의 깊이는 레이저 파장의 빛을 흡수하는 isochromat의 수에 관계하는데, 흄의 깊이에 관한 거의 대부분의 이론적인 연구는 weak intensity limit($P\sigma \ll k_1$) 세기의 빛을 사용하는 경우에만 국한되어 있는 실정이며, 따라서 이에 대한 실험들도 대부분 약한 세기의 빛을 이용하여 수행되고 있다.^{4,12~15}

본 연구에서는 유사 3-준위계 모델을 이용하여 임의의 빛의 세기에 대하여도 적용될 수 있는 hole growth kinetics 모델을 세우고, 분산동력학을 고려

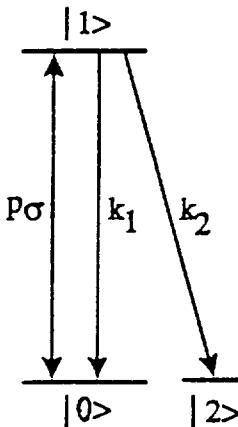


Fig. 2. A 3-level NPHB kinetic model. Three level system consists of the ground state $|0\rangle$, excited singlet state $|1\rangle$ and hole state $|2\rangle$. Hole is produced from $|1\rangle$.

한 모의 계산을 수행하여, 그 결과를 기존에 발표된 실험 결과와 비교하여 보았다.

3-준위계 모델에 대한 NPHB Kinetic 연구

극저온에서 비결정질 고체에 혼입된 S_0 상태의 분자들에 진동수 v 의 빛을 쪼여주면, 이 진동수에 공명하는 분자들만이 빛을 흡수하여 여기상태로 간다. 빛에 안정한 이들 대부분의 분자들은 원래의 S_0 상태로 떨어지나, 일부는 새로운 S_0 상태(더 이상 진동수 v 의 빛을 흡수하지 않는 흄의 상태)로 가게 된다. Hole burning이 진행되는 동안에 진동수 v 인 빛을 0-포는 전이를 통하여 흡수하는 자리의 입자수가 burn time과 fluence(burn intensity \times burn time)가 변함에 따라 어떻게 변화하는지를 유사 3-준위계(Fig. 2) NPHB kinetic model을 이용하여 관찰하여 보았다.

Fig. 2에 보인 바와 같이 바닥 상태 $|0\rangle$ 에 있던 손분자는 광자를 흡수하여 first excited singlet state $|1\rangle$ 으로 여기된다. $|1\rangle$ 상태에서는 다음의 3가지 경로가 있다: (1) $P\sigma$ 의 속도로 자극방출에 의하여 다시 원래의 바닥 상태로 되돌아 간다. 여기서 P 는 광자 유량(photon flux)이며, σ 는 흡수 단면적이다; (2) 자발방출(속도상수 k_1)에 의하여 바닥 상태로 되돌아 간다; (3) hole burning(속도상수 k_2)에 의하여 생성물 상태(product state) $|2\rangle$ 로 간다. 이 단

계는 손분자가 여기 상태에서 phonon-assisted tunneling을 경험하자마자 곧바로 대응되는 바닥 상태로 떨어지는 단계를 함축하여 나타낸 것이다.

i) 모델은 삼중 상태 양자 수득률이 작은 분자들에 대하여 적용할 수 있는데, 바닥 상태, 여기 상태, 훌 상태의 입자수는 시간에 따라 다음과 같이 변화한다.

$$dN_0/dt = P\sigma(N_1 - N_0) + k_1 N_1 \quad (1)$$

$$dN_1/dt = -P\sigma(N_1 - N_0) - (k_1 + k_2)N_1 \quad (2)$$

$$dN_2/dt = k_2 N_1 \quad (3)$$

여기서 N_0 , N_1 과 N_2 는 준위 $|0\rangle$, $|1\rangle$ 및 $|2\rangle$ 을 차지하는 입자들의 분율이다. $N_1(0) = N_2(0) = 0$ 과 $N_0(0) = 1$ 의 초기조건과 $k_2 \ll k_1$ 의 가정을 이용하면 hole burning 양자 수득률은 Φ_{HB} 는 $k_2 \approx \Phi_{HB} k_1$ 의 관계가 된다. 일반적으로 NPHB 양자 수득률은 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 으로 매우 낮으므로 이 가정은 타당하다. 따라서 hole burning이 t_B 동안 일어나고 난 후에는 훌의 깊이 H 가 다음과 같다.

$$H(t_B) \approx N_2(t_B) \approx 1 - \exp[-P\sigma k_1 \Phi_{HB} t_B / (2P\sigma + k_1)] \quad (4)$$

그러나 비결정질 고체가 갖는 특유의 구조적 무질서도 때문에, tunneling 속도가 단일 값을 가지지 못하므로 NPHB 훌은 시간에 대해 단일 지수함수적으로 성장하지 못한다. 식 (4)에서 $\Phi_{HB} \approx \Omega_0/k_1 \exp(-2\lambda)$ 이므로, λ 값의 분포를 이용하여 dispersive hole growth kinetics에 대한 다음과 같은 식을 쓸 수 있다.

$$H(t_B) \approx (2\pi\sigma_2)^{-1/2} \int d\lambda \exp[-(\lambda - \lambda_0)^2/2\sigma_2^2] \times [1 - \exp\{-P\sigma k_1 \Phi_{HB}(\lambda) t_B / (2P\sigma + k_1)\}] \quad (5)$$

여기서는 λ 의 분포함수로 가우스 분포를 이용하였으며, λ_0 와 σ_2 는 λ 의 평균값과 표준편차이다.

Fortran을 이용하여 식 (5)을 계산하는 프로그램을 작성하였으며, 특히 적분은 Bode's 근사법을 이용하여 계산하도록 하였다. 이들 계산에서는 laser induced hole filling, spontaneous hole filling 및 빛의 편광에 따른 효과는 고려하지 않았다.

0-포논 훌 성장 속도론(zero-phonon hole(ZPH) growth kinetics) 연구에서 비록 포논-결반드를 통한 훌(phonon sideband hole, PSBH)의 생성을 피할 수

있다 하더라도, linear electron-phonon coupling(전자-포논 결합)을 고려해 주어야 하는데, 그 이유는 ω_B 에서의 흡광도가 0-포논 선(zero-phonon line, ZPL)과 포논 결반드(phonon sideband, PSB)를 통한 전이 모두에 의하여 나타나기 때문이다.¹⁶ Small과 Hayes^{16,17}는 임의의 세기의 전자-포논 결합에 대하여 ZPL의 평균 진동수 ω_B 근처에 훌을 만들면, short burn time limit에서 ZPH와 전체 훌(ZPH+PSBH)의 면적의 비가 약 $\exp(-2S)$ 이라고 하였다. 즉 $S=0.5$ 인 경우에, Frank-Condon factor는 $\exp(-S)$ 로써 ZPL의 상대적인 세기는 약 0.61이다. 그러므로, 이 경우에 포화된 훌의 최대 깊이는 0.61이며, 흡광도의 약 39%는 PSB의 기여에 의한 것이다.

결과 및 실험 데이터와의 비교

Fig. 3(A), (B), (C)는 준위 $|0\rangle$, $|1\rangle$ 및 $|2\rangle$ 의 입자수를 burn 세기 100 W/cm^2 , 1.0 W/cm^2 , 1.0 mW/cm^2 에 대하여 각각 계산한 것으로, 유발 흡수 속도는 각각 $1.29 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $1.29 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $1.29 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 에 해당한다. 이때 분산동력학을 고려하였으며, 계산에 사용된 턴넬 파라미터 λ 의 평균값은 7.6이고, 표준 편차는 1.0이었다. Burn 세기가 1.0 mW/cm^2 ($P\sigma \ll k_1$)일 때는 burning이 일어나는 동안에 여기 상태가 거의 점유되지 않고 있으나, burn 세기가 증가할수록 여기 상태의 점유율이 증가하다가 $\sim 100 \text{ W/cm}^2$ ($P\sigma \gg k_1$)일 때는 여기 상태와 바닥 상태의 점유율이 거의 같음을 볼 수 있다. 여기 상태의 점유율이 크면 클수록 훌이 생성될 가능성이 높으므로, 훌은 burn 세기가 클 때 더 빠르게 자라나는 것을 알 수 있다. 그러나 100 W/cm^2 에서 여기 상태는 이미 포화되어 bottleneck으로 작용하게 되며, 이미 $P\sigma \gg k_1$ 이므로 자극 방출 속도에 비하여 hole burning 속도는 무시할 수 있게 된다. 따라서 burn 세기가 100 W/cm^2 보다 더 커지더라도 훌은 더 이상 빠르게 자라지는 않는다. Fig. 3을 계산하는데 사용한 burn 세기는 일반적으로 실험에서 hole growth kinetic이나 훌 스펙트럼 등을 연구할 때 사용하는 burn 세기 ($\sim 100 \text{ nW/cm}^2$)보다 매우 높은 값이므로, 이러한 실험들을 수행하는 동안에 여기 상태는 거의 점유되지 않음을 알 수 있다.

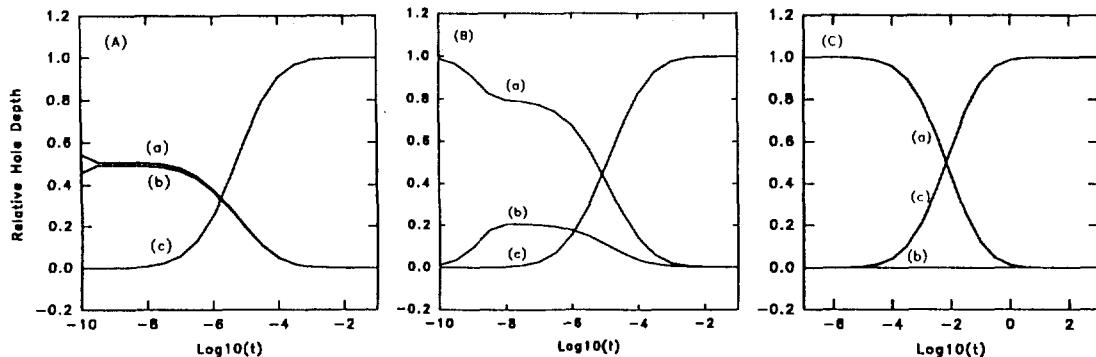


Fig. 3. Theoretical curves for the Population plotted versus logarithm of burn times: (A) 100 W/cm^2 , (B) 1.0 W/cm^2 and (C) 1.0 mW/cm^2 ; calculated with $\lambda = 7.6$, $\sigma_0 = 1.0$, $\sigma = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ and $k_1 = 3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. The curves (a), (b) and (c) correspond to population of levels $|0\rangle$, $|1\rangle$ and $|2\rangle$, respectively.

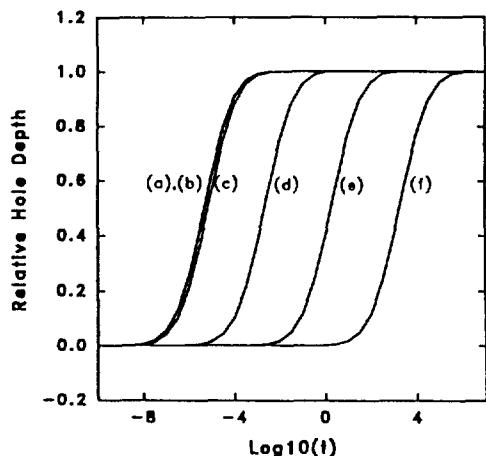


Fig. 4. Relative hole growth curves as a function of log of the burn time (in second) for six different burn intensities. The burn intensities used were (a) $12,000 \text{ W/cm}^2$, (b) 120 W/cm^2 , (c) 3.2 W/cm^2 , (d) 3.2 mW/cm^2 , (e) $3.8 \mu\text{W/cm}^2$ and (f) 3.8 nW/cm^2 , respectively. The curves were calculated with the same set of parameters: λ_0 , σ_0 , and k_1 as for Fig. 2.

Fig. 4는 식 (5)를 이용하여 계산한 홀 성장곡선(hole growth curves)들로서, 각 곡선들은 각각의 주어진 burn 세기에서 $\log_{10}(\text{burn time})$ 에 대한 percent hole depth를 나타낸 것이다. 이 계산에서는 Huang-Rhys factor가 분자의 흡광도에 미치는 영향을 고려하지 않았으며, burn 세기는 (a)로부터 (f)까지 각각 12000 W/cm^2 , 120 W/cm^2 , 3.2 W/cm^2 , 3.2 mW/cm^2 , $3.8 \mu\text{W/cm}^2$, 3.8 nW/cm^2 였다. 모든 곡선이 burn 세기를 제외하고는 같은 파라미터를 사용하여

계산되었으며, 그 파라미터 값들은 그림 설명에 나 타내었다. 홀 성장곡선의 모양은 모두 같은 꼴이었 으며, burn 세기가 증가 또는 감소함에 따라 시간 축에서 좌우로 이동하였다. 그러나, 선 burn 세기를 이용하여 계산한 (a)와 (b)는 비록 burn 세기가 약 100배의 차이가 있었지만, 홀 성장곡선이 전 구간에서 완전히 일치하였다. 이를 두 곡선에 대한 자극 방출속도 $P\sigma$ 는 각각 $1.55 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 과 $1.55 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 으로 $k_1(3.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1})$ 보다 훨씬 커졌다. 이러한 계산 결과는 $P\sigma \gg k_1$ 인 경우에는 식 (5)에서 홀의 깊이가 burn 세기에 무관해지며, 단지 시간의 함수가 된다는 사실로써 설명할 수 있다. 즉 같은 burn fluence에서는 burn 세기가 클수록 burn time은 짧아지므로 홀의 깊이가 감소하게 될 것으로 예측되며, 이와 같은 사실은 R640/polyvinyl alcohol계에 대하여 이미 관찰된 바 있다.¹⁸ 홀 성장곡선 (d), (e), 및 (f)는 $P\sigma \ll k_1$ 인 경우이며, 따라서 홀의 깊이는 $H \sim 1 - \exp(-P\sigma t) \sim P\sigma t$ 으로, 같은 burn 시간에서는 burn 세기가 클 때 홀이 더 깊으나, burn fluence가 같을 경우에는 홀의 깊이도 같을 것이며, 따라서 홀 성장곡선이 burn 세기에 따라 시간축에서 좌우로 이동하게 된다는 것을 설명할 수 있다. 낮은 burn 세기를 사용하여 수행된 여러 hole burning 실험에서 burn fluence가 같은 경우에는 홀의 깊이도 같다는 것이 종종 관찰되고 있다.^{14,19}

앞에서 도입된 유사 3-준위계 NPHB kinetic model의 타당성을 조사하기 위하여 계산 결과를 실제 NPHB 실험 결과와 비교하여 보았다. Fig. 5는 $T_B =$

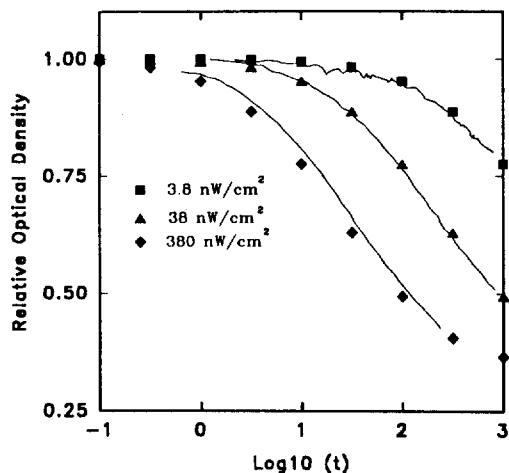


Fig. 5. Zero-phonon hole growth curves for Oxazine 720 in a glycerol glass as a function of $\log t_B$ scale.¹⁴ Solid curves are experimental obtained from ref.¹⁴ while symbols are theoretical fits obtained with $\lambda_0 = 7.6$ and $\sigma_2 = 1.0$. The parameter values used are $\sigma = 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$, $\Omega_0 = 1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $S = 0.45$ and $k_1 = 3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

1.6 K일 때 glycerol glass에 혼입된 Oxazine 720의 홀 성장곡선인데, 상대적인 홀의 깊이를 $\log_{10} t(\text{sec})$ 에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 solid line 들은 Kenney 등¹⁴이 각각 3.8 nW/cm^2 , 38 nW/cm^2 , 380 nW/cm^2 의 burn 세기를 사용하여 실험에서 얻은 홀 성장곡선이며, 기호들은 실험 데이터에 fitting하도록 식 (5)를 이용하여 계산한 것들로서, 모든 곡선에 대하여 $\lambda_0 = 7.6$, $\sigma_2 = 1.0$, $s = 0.45$ 의 값이 이용되었으며 나머지 파라미터들은 그림 설명에 나타내었다. 여기서 계산된 홀의 깊이는 Huang-Rhys factor의 영향을 고려하여 보정하여 나타내었다. 비록 burn 세기는 100배의 차이가 있으며 burn fluence는 10^5 정도 다르지만 좋은 fitting 결과를 주었다. 특히 burn 세기가 3.8 nW/cm^2 와 38 nW/cm^2 인 경우는 실험에서 얻은 홀 성장곡선과 계산된 결과가 매우 좋은 일치를 보여주었다. 그러나, burn 세기가 380 nW/cm^2 인 경우에는 실험 데이터와 모양은 같으나, 왼쪽으로 이동되어 나타났는데, 이는 Fig. 4에 대한 설명처럼 burn 세기의 측정오차에서 오는 것 같다. 본 연구에서 사용된 fitting 파라미터들은 Kenney 등이 분산 동력학만 고려하여 얻은 fitting 파라미터와 같았으며,¹⁴ 실험에 사용된 burn 세기가 $P\sigma \ll k_1$ 지역이므로

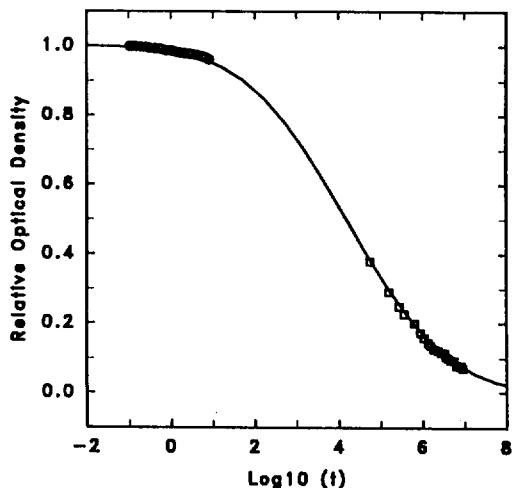


Fig. 6. Relative hole growth curve of tetracene in MTHF glass as a function of $\log t$ (t in minutes). Symbols are experimental obtained from refs.^{18,19} and solid curve is calculated using eq. (5) with $\Omega_0 = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mW/cm}^2$ and $\sigma = 4.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$. The best fit is obtained for $\lambda_0 = 14.25$ and $\sigma_2 = 2.1$.

두 fitting 곡선들은 실험 데이터와 거의 일치하였다.

Fig. 6은 MTHF(methyl-tetrahydrofuran)에 혼입된 tetracene에 대한 NPHB 실험 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 기호들은 Aubert 등²⁰과 Richert 등²¹이 tetracene/MTHF계에 대하여 서로 다른 burn 세기를 이용하여 얻은 실험결과를 나타낸 것인데, 두 데이터가 같은 곡선위에 놓인다는 것이 흥미롭다. 기호들을 지나는 곡선은 실험 데이터에 fitting하도록 식 (5)를 이용하여 계산한 결과인데, 8 decade 범위의 시간대에서 실험 결과와 잘 일치하였다. 이와 같은 결과는 λ 에 대해서 단일 가우스 분포를 사용하는 것이 부적절한 것이 아님을 보여준다. 계산에 사용된 파라미터들은 $\Omega_0 = 1.0 \times 10^{12}$, $k_1 = 1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mW/cm}^2$, $\sigma = 4.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ 이었으며 fitting으로부터 $\lambda_0 = 14.25$, $\sigma_2 = 2.1$ 이 얻어졌다. 이들 값들은 손분자와 결합된 TLSext들이 여기 상태에서 갖는 tunneling parameter λ 의 평균값과 그 분포를 나타내는 것이다. 이 값들로부터 이 분자계의 hole burning quantum yield는 Oxazine 720/glycerol계에 비하여 상당히 작으며, TLSext들도 훨씬 분산적임을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 홀의 깊이에 대한 이론적인 연구에서 사용되어 왔던 weak burn intensity limit의 조건을 유사 3-준위계 NPHB 모델을 이용하여 완화시켰다. 그 결과 burn 세기가 큰($P\sigma \gg k_1$) 경우에는 burn fluence가 같더라도 홀의 깊이가 상당히 다르며, burn 세기가 약한($P\sigma \ll k_1$) 경우에는 홀의 깊이가 burn fluence가 같으면 홀의 깊이도 같다는 것을 예측하였으며, 이는 기존에 발표된 NPHB 실험 결과와도 정성적으로 잘 일치하였다.

Burn 세기가 충분히 약할 경우에, 홀 성장곡선은 burn 세기가 감소함에 따라 시간축에서 오른쪽으로 이동하였는데, 이 결과는 oxazine720/glycerol계에 대한 홀 성장곡선을 정량적으로도 잘 설명할 수 있었다. 그러나, burn 세기가 충분히 큰($P\sigma \gg k_1$) 경우에 대한 NPHB 홀 성장 실험은 그 데이터가 거의 없으므로 정량적인 비교는 할 수 없었지만, burn 세기가 달라도 burn 시간이 같으면 홀의 깊이도 같다라는 실험 데이터를 정성적으로 설명할 수 있었다.

이 연구는 1993년도 한국과학재단(931-0300-008-1)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Gorokhovskii, V. A. A.; Kaarli, R. K.; Rebane, L. A. *JETP Lett.* **1974**, 20, 216.
2. Kharlamov, B. M.; Personov, R. I.; Bykovskaya, L. A. *Opt. Commun.* **1974**, 12, 191.
3. Moerner, W. E., Ed., *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications*; Springer-Verlag: Berlin, 1988 and references there in.
4. Friedrich, J.; Haarer, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 113.
5. Sild, O.; Haller, K. Eds., In *Zero-Phonon lines and Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1986.
6. Hayes, J. M.; Small, G. J. *Chem. Phys.* **1978**, 27, 151.
7. Hayes, J. M.; Small, G. J. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 54, 435.
8. Anderson, P. W.; Halperin, B. I.; Varma, C. M. *Phil. Mag.* **1972**, 25, 1.
9. Phillips, W. A. *J. Low Temp. Phys.* **1972**, 7, 351.
10. Jankowiak, R.; Small, G. J.; Athreya, K. B. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3890.
11. Jankowiak, R.; Richert, R.; Bässler, H. *Chem. Phys.* **1987**, 112, 285.
12. Jankowiak, R.; Richert, R.; Bässler, H. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4569.
13. Jankowiak, R.; Shu, L.; Kenney, M. J.; Small, G. J. *J. Lumin.* **1987**, 36, 293.
14. Kenney, M. J. Ph. D. Dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa, 1990.
15. Elschner, A.; Richert, R.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 127, 105.
16. Hayes, J. M.; Gillie, J. K.; Tang, D.; Small, G. J. *Biochim. Biophys. Acta* **1988**, 932, 4928.
17. Hayes, J. M.; Small, G. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4928.
18. Carter, T. P.; Fearey, B. L.; Small, G. J. *Chem. Phys.* **1986**, 101, 279.
19. Walsh, C. A.; Fayer, M. D. *J. Lumin.* **1985**, 34, 37.
20. Aubert, C.; Fünfschilling J.; Zschokke-Gränacher, I.; Siebrand, W.; Wildman, T. A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 465.
21. Richert, R.; Elschner, A.; Bässler, H. *Z. Physik. Chem.* **1986**, 149, 63.