

# Organische Elektronik

## Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

### 4. Übergänge zwischen molekularen Zuständen (II): Quantenmechanische Beschreibung

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Dr. Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Sommersemester 2019



**UNI  
FREIBURG**



- ☞ Strahlende Übergänge sind elektronische Übergänge, sie sind schnell gegenüber der Kernbewegung.
- ☞ Die Intensität eines strahlenden Übergangs wird vom elektronischen Anteil der Wellenfunktion bestimmt.
- ☞ Der Schwingungsanteil der Wellenfunktion bestimmt die spektrale Form von Anregung und Emission.
- ☞ Übergänge zwischen unterschiedlichen Spin-Multiplizitäten erfordern die Mischung von Bahn- und Spindrehimpuls.
- ☞ Ein nichtstrahlender Übergang ist *isoenergetisch* und meist von schneller, irreversibler thermischer Relaxation gefolgt.

Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

Strahlende Übergänge

Spinverbotene Übergänge: Spin–Bahn-Kopplung

Nichtstrahlende Übergänge

### Born-Oppenheimer-Näherung

- ▶ Grundlage für Produktansatz der Gesamtwellenfunktion
- ▶ bricht zusammen im Falle vibronischer Kopplung:  
starke Kopplung zwischen Elektronen und Schwingungen

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{vib}}$$

wobei

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) \quad \Psi_{\text{spin}}(\alpha_i, \beta_i) \quad \Psi_{\text{vib}}(\mathbf{R}_i)$$

mit den Positionen  $\mathbf{r}_i$  der Elektronen,  $\mathbf{R}_i$  der Kerne und den Spin-Wellenfunktionen  $\alpha_i, \beta_i$

- ▶ Aufenthaltswahrscheinlichkeit
  - für Elektronen, Spins, Kerne an einem bestimmten Ort
  - Betragsquadrat der Wellenfunktion:  $|\Psi|^2$
- ▶ räumliche Wellenfunktion
  - $\Psi_{\text{el}}\Psi_{\text{vib}}$
  - enthält nur räumliche Koordinaten

## Elektronische Elektronen-Wellenfunktionen von Molekülen

$$\Psi_{\text{el}} = \prod_i \psi_i \qquad \psi_i = \sum_j c_j \phi_j$$

$\Psi_{\text{el}}$  – Viel-Elektronen-W.,  $\psi$  – Ein-Elektronen-W.,  
 $\phi$  – atomare Elektronen-W.

- ▶ Anregung und Emission
  - Gesamtenergie eines Moleküls wird erhöht bzw. verringert
- ▶ Quantenmechanik
  - zusätzlicher Term im Hamilton-Operator des Moleküls

### Allgemein

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

strahlende Übergänge zwischen elektronischen Niveaus

elektrischer Dipoloperator  $e\hat{r}$  als Störterm

$$\hat{H}' = e\hat{r}$$



### Konsequenzen

- ▶ neue Wellenfunktionen notwendig, die Eigenfunktionen dieses Operators sind
- ▶ Eigenwerte sollten der Energie des Moleküls im angeregten Zustand entsprechen

### Störungstheorie

- ▶  $\hat{H}'$  verändert  $\hat{H}_0$  nur geringfügig
- ▶ Neue Wellenfunktionen und Eigenwerte können mittels Störungstheorie berechnet werden.

Die Rate  $k_{if}$  des Übergangs von einem initialen Zustand  $\Psi_i$  in einen finalen Zustand  $\Psi_f$  ist gegeben durch:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho$$

Hierbei ist  $\rho$  die Zustandsdichte der finalen Zustände.

- ▶ bekannt als **Fermis Goldene Regel**
- ▶ kommt aus der Störungstheorie
- ▶ allgemein für Übergangswahrscheinlichkeiten anwendbar
- ▶ große Bedeutung in der gesamten Spektroskopie



Einsetzen der molekularen Wellenfunktion  $\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{vib}}$ ,  
 $\hat{\mathcal{H}}' = e\hat{r}$  für den Stör-Hamiltonoperator:

$$k_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{\text{el},f} \Psi_{\text{spin},f} \Psi_{\text{vib},f} | e\hat{r} | \Psi_{\text{el},i} \Psi_{\text{spin},i} \Psi_{\text{vib},i} \rangle|^2 \rho$$

$e\hat{r}$  wirkt nur auf  $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)$ , entsprechend gilt:

$$k_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \Psi_{\text{el},f} | e\hat{r} | \Psi_{\text{el},i} \rangle|^2 |\langle \Psi_{\text{spin},f} | \Psi_{\text{spin},i} \rangle|^2 |\langle \Psi_{\text{vib},f} | \Psi_{\text{vib},i} \rangle|^2$$

- Rate optischer Übergänge abhängig von drei Faktoren
- Wird ein Faktor Null, ist der Übergang verboten.

Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

Strahlende Übergänge

Spinverbotene Übergänge: Spin–Bahn-Kopplung

Nichtstrahlende Übergänge

$$\langle \Psi_{el,f} | e\hat{r} | \Psi_{el,i} \rangle$$

- ▶ skaliert mit Überlapp initialer und finaler Wellenfunktion
- ▶ Bsp.:  $\pi-\pi^*$ -Übergänge
  - Orbitale auf demselben Teil eines Moleküls lokalisiert
  - hohe Übergangsrates
- ▶ Bsp.: Ladungstransfer-Übergänge,  $n-\pi^*$ -Übergänge
  - Orbitale räumlich getrennt voneinander
  - kleinere Übergangsrates
- 👉 Der elektronische Anteil der Gesamtwellenfunktion bestimmt die Gesamtintensität des Übergangs.

$$\langle \Psi_{\text{vib},f} | \Psi_{\text{vib},i} \rangle$$

### Wiederholung vom letzten Mal

- ▶ typische Energiequanten einer Schwingung: 100–300 meV
- ▶ Raumtemperatur
  - nur niedrigster Schwingungszustand besetzt ( $k_B T \approx 25$  meV)
- ▶ angeregter Zustand
  - Potential meist zu größeren Kernabständen verschoben
- ▶ senkrechter Übergang im Potentialenergie-Diagramm
- ☞ Die Stärke des Übergangs hängt vom Überlapp der Schwingungswellenfunktionen ab.

## Franck–Condon-Überlappintegral

$$\langle \Psi_{\text{vib},f} | \Psi_{\text{vib},i} \rangle$$

## Franck–Condon-Faktor $F$ :

$$F = |\langle \Psi_{\text{vib},f} | \Psi_{\text{vib},i} \rangle|^2$$

Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit  $I_{0-m}$  vom Schwingungsniveau 0 zum Schwingungsniveau  $m$

Für einen einzelnen harmonischen Oszillator mit reduzierter Masse  $M$ , Kraftkonstante  $k = M\omega_m^2$  und Kreisfrequenz  $\omega_m$ :

$$I_{0-m} = |\langle \Psi_{\text{vib},f} | \Psi_{\text{vib},i} \rangle|^2 = \frac{S^m}{m!} \exp(-S)$$

mit dem Huang-Rhys-Faktor

$$S = \frac{1}{2} k \frac{\Delta Q^2}{\hbar \omega_m} = \frac{1}{2} M \omega_m \frac{\Delta Q^2}{\hbar}$$

$\Delta Q$  – Änderung der Gleichgewichtskoordinate

- Der Schwingungsanteil der Gesamtwellenfunktion bestimmt die spektrale Form von Absorption und Emission.



Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

Strahlende Übergänge

Spinverbotene Übergänge: Spin–Bahn-Kopplung

Nichtstrahlende Übergänge

$$\langle \Psi_{\text{spin},f} | \Psi_{\text{spin},i} \rangle$$

- ▶ Mögliche Werte des Integrals
  - 0 und 1
  - Verbot des Übergangs zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität
- ▶ Widerspruch zum Phänomen der Phosphoreszenz
  - zweifelsfrei als  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang identifiziert
- ▶ Wie kann ein spinverbotener Übergang eine endliche Übergangsrate bekommen?
  - Durch Störung und damit Mischung von Singulett- und Triplett-Wellenfunktionen.



## Spin–Bahn-Kopplung

- ▶ Kopplung von Spindrehimpuls  $s$  und Bahndrehimpuls  $l$
- ▶ nur Gesamtdrehimpuls  $j = l + s$  ist eine Erhaltungsgröße
- ☞ Eine Änderung im Spindrehimpuls kann durch eine entgegengesetzte Änderung im Bahndrehimpuls kompensiert werden.

## Terminologie

$${}^1\Psi_k^0 = {}^1(\Psi_{\text{el}}\Psi_{\text{spin}})_k^0$$

reine Wellenfunktion des  $S_k$

$${}^3\Psi_1' = {}^3(\Psi_{\text{el}}\Psi_{\text{spin}})_1'$$

gestörte Wellenfunktion des  $T_1$

Beimischung von Singulett-Charakter von  $S_k$  in  $T_1$ :

$$|{}^3\Psi'_1\rangle = |{}^3\Psi_1^0\rangle + \sum_k \frac{\langle {}^1\Psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | {}^3\Psi_1^0 \rangle}{E(T_1) - E(S_k)} |{}^1\Psi_k^0\rangle$$

Beimischung von Triplett-Charakter von  $T_k$  in  $S_0$ :

$$|{}^1\Psi'_1\rangle = |{}^1\Psi_0^0\rangle + \sum_k \frac{\langle {}^3\Psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | {}^1\Psi_0^0 \rangle}{E(S_0) - E(T_k)} |{}^3\Psi_k^0\rangle$$

klein wegen des großen  $\Delta E$  zwischen  $S_0$  und  $T_k$

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$  – Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung

Übergangsrate via Fermis Goldener Regel:

$$k_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle {}^3\Psi'_1 | e\hat{r} | {}^1\Psi'_0 \rangle|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \rho (A + B + C + D)^2$$

mit

$$A = \langle {}^3\Psi_1^0 | e\hat{r} | {}^1\Psi_0^0 \rangle = 0$$

$$B = \sum_k \frac{\langle {}^1\Psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | {}^3\Psi_1^0 \rangle}{E(T_1) - E(S_k)} \langle {}^1\Psi_k^0 | e\hat{r} | {}^1\Psi_0^0 \rangle$$

$$C = \sum_k \frac{\langle {}^3\Psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | {}^1\Psi_0^0 \rangle}{E(S_0) - E(T_k)} \langle {}^3\Psi_1^0 | e\hat{r} | {}^3\Psi_k^0 \rangle$$

$$D = \sum_k \frac{\langle {}^1\Psi_k^0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | {}^3\Psi_1^0 \rangle}{E(T_1) - E(S_k)} \sum_j \frac{\langle {}^3\Psi_j^0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | {}^1\Psi_0^0 \rangle}{E(S_0) - E(T_j)} \langle {}^1\Psi_k^0 | e\hat{r} | {}^3\Psi_j^0 \rangle = 0$$

## Anmerkungen

- ▶ Terme  $A$  und  $D$  verschwinden
  - Wellenfunktion enthält sowohl räumliche als auch Spinanteile
- ▶  $B \gg C$ 
  - Energiedifferenz  $S_0-T_k$  groß verglichen mit  $T_1-S_k$
- ☞ Intensität der Phosphoreszenz weitestgehend aus Beimischung der S-Wellenfunktion in den T-Zustand

## Zwei Beiträge zur Beimischung vom S- zum T-Zustand

- ▶ Energiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $S_k$
- ▶ Größe der Spin–Bahn-Kopplung

$$\hat{H}_{\text{SO}} \propto Z^4$$

mit der Kernladungszahl  $Z$

## Zwei Arten des Schweratomeffekts

- ▶ interner Schweratomeffekt
  - Schweratome im Molekül selbst
  - z.B. Ir-enthaltende Komplexe für phosphoreszente OLEDs
- ▶ externer Schweratomeffekt
  - Schweratome in der Nähe des Chromophors
  - z.B. bromierte/iodierte Lösungsmittel
  - z.B. Metalle wie Pd als Überbleibsel der Katalyse



## Schwingungsinduzierte Spin–Bahn-Kopplung

- ▶ Spin–Bahn-Kopplung
  - Ändert sich der Bahndrehimpuls als Resultat von Schwingungen, kann sich der Spin ändern.
- ▶ quantenmechanisches Bild
  - Torsionen führen zu einer Störung, die Orbitale mit unterschiedlichem Drehimpuls wie z.B.  $\sigma$  und  $\pi$  mischt.
- ☞ Beispiel für das Zusammenbrechen der B–O-Näherung
- ☞ Die schwingungsinduzierte Spin–Bahn-Kopplung ist wesentlich schwächer als der Schweratomeffekt.
  - Übergangsraten für Organometallkomplexe: bis zu  $10^6 \text{ s}^{-1}$
  - Übergangsraten für rein organische Verbindungen: ca.  $1 \text{ s}^{-1}$

- ▶ Kriterien für effiziente strahlende Übergänge
  - gleiche Parität und gleicher Spin
  - Grenzorbitale mit einem delokalisierten, gut überlappenden  $\pi$ -Elektronensystem
- ▶ Übergänge mit reduziertem Orbitalüberlapp weniger stark
  - Bsp.: ladungstransfer-artige Übergänge
- ▶ keine Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität
- ▶ Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen hängt von der Stärke der Spin–Bahn-Kopplung ab
- ▶ spektrale Form des Übergangs wird vom Franck–Condon-Faktor moduliert

Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

Strahlende Übergänge

Spinverbotene Übergänge: Spin–Bahn-Kopplung

**Nichtstrahlende Übergänge**



### nichtstrahlender Übergang

*isoenergetischer* Übergang, der meist von einer schnellen und irreversiblen Dissipation der Schwingungsenergie zur Umgebung (thermische Relaxation) gefolgt wird.

- ▶ sollte nicht mit der nachfolgenden thermischen Relaxation verwechselt werden
- ▶ Charakteristika in der Auftragung der Konfigurationskoordinate gegen die Energie
  - strahlende Übergänge sind senkrechte Übergänge
  - nichtstrahlende Übergänge sind waagerechte Übergänge

- ▶ interne Konversion
  - *internal conversion*, IC
  - Übergang zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität
  - Beispiele:  $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $T_2 \rightarrow T_1$
- ▶ Interkombination
  - *intersystem crossing*, ISC
  - Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität
  - Beispiele:  $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$
- ☛ jeweils Übergänge zwischen *elektronischen* Zuständen („waagerecht“)
- ☛ meist gefolgt von thermischer Relaxation



- ▶ Interkombination ausgehend von  $S_1$ 
  - aus dem Schwingungsgrundzustand
  - alternativ aus thermisch bevölkerten Schwingungszuständen
  - in angeregte Schwingungszustände von  $T_1$
  - alternativ in höhere angeregte Triplet-Zustände
- ▶ Interkombination auch vom  $T_1$  in den  $S_1$  möglich
  - thermisch aktiviert
  - erfordert geringe Energiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $S_1$
  - führt zu thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF)
  - zunehmende Bedeutung für OLEDs

Rate nichtstrahlender Übergänge (Fermis Goldene Regel):

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{el,i} \Psi_{vib,i} \Psi_{spin,i} | \hat{H}' | \Psi_{el,f} \Psi_{vib,f} \Psi_{spin,f} \rangle|^2 \rho$$

Störoperator  $\hat{H}'$ , der den strahlungslosen Übergang induziert, ist der Operator der kinetischen Energie der Kerne:

$$\hat{H}' = \frac{\partial}{\partial Q}$$

wobei  $Q$  eine Normalmode ist.

Integration über die elektronischen Koordinaten:

$$k_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{\text{vib},i} | \mathcal{J} | \Psi_{\text{vib},f} \rangle|^2 \rho$$

mit

$$\mathcal{J} = \langle \Psi_{\text{el},i} \Psi_{\text{spin},i} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_{\text{el},f} \Psi_{\text{spin},f} \rangle$$

Final ergibt sich für die Übergangsrate:

$$k_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho J^2 F$$

$J$  – elektronische Kopplung,  $F$  – Franck–Condon-Faktor

Franck–Condon-Faktor: Überlapp der Wellenfunktionen

$$F = |\langle \Psi_{\text{vib},i} | \Psi_{\text{vib},f} \rangle|^2$$

Mit

$$\Psi_{\text{vib},i} = \Psi_{\text{vib},i}(0) \quad \text{und} \quad \Psi_{\text{vib},f} = \Psi_{\text{vib},f}(E)$$

ergibt sich für die Energiedifferenz zu

$$\Delta E = (E - 0)$$

Allgemein hängt der Franck–Condon-Faktor exponentiell von der Energiedifferenz  $\Delta E$  ab.

### Energielückengesetz

- ▶ Franck–Condon-Faktor exponentiell abhängig von  $\Delta E$
- ▶ elektronischer Faktor  $J$  konstant mit der Energie
- ▶ exponentielle Abhängigkeit der Übergangsrates von  $\Delta E$

$$k_{if} \propto \exp\left(-\gamma \frac{\Delta E}{\hbar\omega_M}\right)$$

$\hbar\omega_M$  – Schwingungsquantum der Mode mit der höchsten Frequenz,  $\gamma$  – molekülabhängiger Term

Entwicklung von  $\mathcal{J}$  um die Gleichgewichtsposition  $Q_0$ :

$$\mathcal{J} = \sum_{n=1}^N \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial Q_n (Q_n - Q_0)}$$

zwei Annahmen:

- ▶ ein Oszillator  $p$  ist für Großteil der Übergangswahrscheinlichkeit verantwortlich
- ▶ Oszillator wird durch den Übergang nur leicht gestört

$$J = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial Q_p} \frac{\hbar \omega_p}{2k_p} \langle \chi_{p,i}(0) | \chi_{p,f}(0) \rangle$$

$\hbar \omega_p$  – Schwingungsquantum der den Übergang induzierenden Mode  $Q_p$ ,  $k_p$  – Kraftkonstante dieser Oszillation.



- ▶ elektronische Kopplung  $J$  enthält
  - Kopplung zwischen initialem und finalem Zustand
  - elektronische und Spinwellenfunktionen
- ☞ gleiche Auswahlregeln wie für strahlende Übergänge
- ▶ Übergänge zwischen verschiedenen Spin-Multiplizitäten
  - über Spin–Bahn-Kopplung
- ▶ ISC-Raten in  $T_n$  mit  $n > 1$  meist größer
  - Grund: Energielücke kleiner

- ▶  $S_1 \rightarrow T_n$ 
  - organometallische Verbindungen:  $k_{ISC} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$
  - organische Verbindungen:  $k_{ISC} \approx 10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$
  
- ▶  $T_1 \rightarrow S_0$ 
  - $k_{ISC} \approx 0.1 - 10 \text{ s}^{-1}$
  
- ▶  $T_1 \rightarrow S_0$  (strahlend, Phosphoreszenz)
  - $k_{ISC} \approx 0.1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$
  
- ☛ Strahlungslose ISC-Raten für  $T_1 \rightarrow S_0$   
exponentiell von der Energiedifferenz abhängig
  
- ☛ Strahlende und strahlungslose ISC-Raten für  $T_1 \rightarrow S_0$   
in der gleichen Größenordnung (!)



### Drei Konsequenzen des Energielückengesetzes

- ▶ Interne Konversion zwischen angeregten Zuständen innerhalb einer Spinmultiplizität ist normalerweise schnell gegenüber strahlenden Übergängen.
- ▶ Ein endothermer Übergang zu einem energetisch naheliegenden Zustand kann einen schnelleren nichtstrahlenden Zerfallskanal darstellen als ein exothermer Übergang zu einem Zustand mit viel niedrigerer Energie.
- ▶ Grund dafür, warum Zerfallsraten für den strahlungslosen Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  mit Zerfallsraten für den korrespondierenden strahlenden Übergang konkurrieren.

$$k_{IC} \gg k_r$$

- ▶ Die Energielücke zwischen angeregten Zuständen ist normalerweise klein.
- ▶ Resultat: Emission erfolgt normalerweise aus dem niedrigsten angeregten Zustand (Kasha-Regel).
- ▶ Kasha-Regel gilt nicht mehr, wenn die Energiedifferenz zwischen  $S_2$  und  $S_1$  groß wird ( $> 1$  eV).
  - führt zu Fluoreszenz aus dem  $S_2$ -Zustand
  - zuerst beobachtet für Azulen



Ein endothermer Übergang zu einem energetisch naheliegenden Zustand kann einen schnelleren nichtstrahlenden Zerfallskanal darstellen als ein exothermer Übergang zu einem Zustand mit viel niedrigerer Energie.

Temperaturabhängigkeit des nichtstrahlenden Übergangs empirisch oft von der Form

$$k_{\text{nr}}(T) = k_{\text{nr}}^0 + k'_{\text{nr}} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

temperaturunabhängige Raten  $k_{\text{nr}}^0$  und  $k'_{\text{nr}}$ ,  
Aktivierungsenergie  $E_A$

$$k_{nr}(T_1 \rightarrow S_0) \approx k_r(T_1 \rightarrow S_0)$$

- ▶ Spin–Bahn-Kopplung ist in beiden Fällen notwendig.
- ▶ Für den Übergang  $S_1 \rightarrow S_0$  spielen strahlungslose Prozesse keine Rolle, weil die Energiedifferenz meist viel größer ist.
- ☞ Phosphoreszenzintensität i.d.R. wesentlich geringer als Fluoreszenzintensität.
- ☞ ein Grund, warum Phosphoreszenz (und der T-Zustand) so spät entdeckt wurden



- ☞ Strahlende Übergänge sind elektronische Übergänge, sie sind schnell gegenüber der Kernbewegung.
- ☞ Die Intensität eines strahlenden Übergangs wird vom elektronischen Anteil der Wellenfunktion bestimmt.
- ☞ Der Schwingungsanteil der Wellenfunktion bestimmt die spektrale Form von Anregung und Emission.
- ☞ Übergänge zwischen unterschiedlichen Spin-Multiplizitäten erfordern die Mischung von Bahn- und Spindrehimpuls.
- ☞ Ein nichtstrahlender Übergang ist *isoenergetisch* und meist von schneller, irreversibler thermischer Relaxation gefolgt.