

Energieübertragung in Anthracen dotierten 2,3 Dimethylnaphthalin-Einkristallen im Temperaturbereich $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$

P. Ganz

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1462–1469 [1975] ; eingegangen am 18. August 1975)

Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. h.c. W. Hanle zum 75. Geburtstag gewidmet

Energy Transfer in Anthracene Doped 2,3 Dimethylnaphthalene Single Crystals

The fluorescence spectra and the decay time of emission bands of pure and anthracene doped 2,3 Dimethylnaphthalin single crystals excited by short light pulses were examined for temperatures of 4 to 300 K.

On raising the temperature from 40 to 120 K the decay time and the relative quantum yield of 2,3 DN decreases, the emission is shifted by about 150 cm^{-1} to higher energies and simultaneously the energy transfer to the anthracene impurity molecule increases.

A model calculation is presented which allows a theoretical interpretation of the experimental results.

Einleitung

In Fortführung früherer Arbeiten^{1–3} an organischen Einkristallen werden im folgenden Ergebnisse über die Fluoreszenz von 2,3-Dimethylnaphthalin (DN)/Anthracen im Temperaturgebiet $4 < T < 300\text{ K}$ mitgeteilt. Gemessen wurde die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten der 2,3-DN- und der Anthracenemission sowie der Abklingdauern. Das Verhalten wird mit einem Modell beschrieben, das die Beteiligung von zwei Fallentypen verschiedener Tiefe fordert.

Meßmethodik

Zur Aufnahme der Spektren und zur Messung der Abklingzeiten wurde das Einphotonen-Zählverfahren^{4–7} verwandt. Abbildung 1 zeigt schematisch die Meßanordnung. Für beide Messungen wurde im wesentlichen der gleiche apparative Aufbau unter Verwendung des Photomultipliers RCA 8850 benutzt. Der Übergang von der Aufnahme der Spektren zur Messung der Abklingzeiten erforderte lediglich (wie im Bild angedeutet) den Austausch der Anregungsquelle durch Drehung des Probenhalters um 90 Grad und eine einfache Umschaltung in der Elektronik.

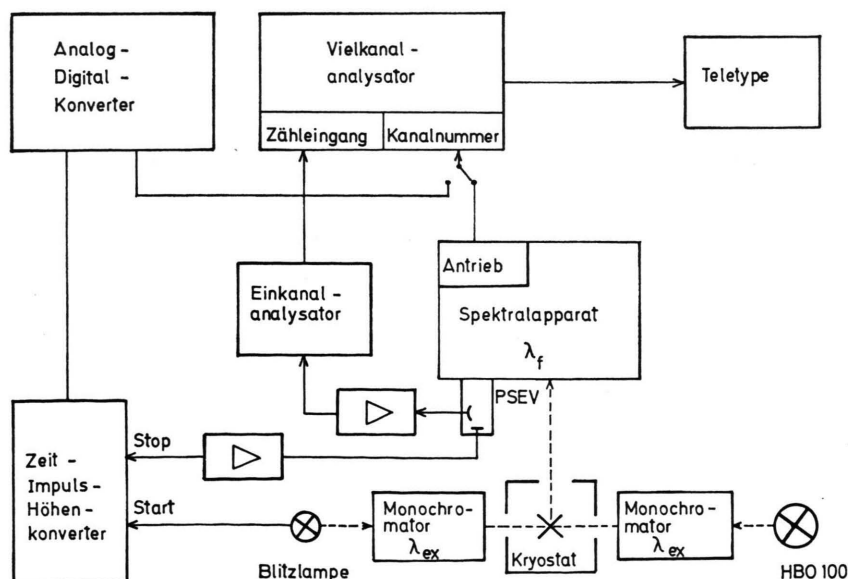


Abb. 1. Schema der Meßanordnung.

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. Ganz, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Als Fluoreszenzspektrograph wurde ein 0,75 m Czerny-Turner-Gerät von Jarell-Ash benutzt. Das effektive Auflösungsvermögen betrug maximal 3 Å. Die mittlere Dunkelimpulsrate lag bei etwa 10 Imp./s, die maximal verarbeitbare Impulsrate bei 10^4 Imp./s.

Die wiedergegebenen Spektren sind — durch Kalibrierung mit Standardpräparaten — korrigiert bezüglich der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der gesamten Meßanordnung. Das zeitliche Auflösungsvermögen bei der Messung der Abklingdauern ist durch die Blitzfunktion gegeben. Die benutzte H_2 -Blitzlampe (20 atü) emittiert ein breites kontinuierliches Spektrum ($250 < \lambda_{\text{ex}} < 600$ nm). Die Halbwertsbreite des Lichtblitzes beträgt etwa 2,5 ns, seine Wiederholfrequenz 3 KHz. Der zeitliche Verlauf der Anregungsintensität (einschließlich der Apparatfunktion) wurde jeweils durch Messung ermittelt und in die Auswertung durch einen Faltungsprozeß^{8,9} einbezogen. Dadurch können Abklingzeitkonstanten bestimmt werden, die die Halbwertsbreite des Anregungsblitzes unterschreiten. Es wurde etwa 1 ns erreicht.

Der Inhalt des Vielkanalanalysators wurde in beiden Fällen auf Lochstreifen übertragen, die dann im Zentrum für Datenverarbeitung der JLU ausgewertet und als Diagramme ausgeschrieben wurden.

Die Spektren und die Integration über die spektrale Verteilung konnten dabei nach Wunsch über der Wellenzahl- oder Wellenlängenskala mit richtiger Quantenintensität wiedergegeben werden.

Die Auswertung der Fluoreszenzzeitfunktion wurde so vorgenommen, daß vom Rechner der Kanalinhalt über der Kanalnummer (d. h. über der Zeit) ausgezeichnet wird. Durch die erhaltenen Punkte wurde die beste nach einem von drei vorgegebenen Programmen ermittelte Kurve gezeichnet. Dabei wurde vom Rechner wahlweise eine der drei folgenden Operationen vorgenommen:

a) Faltung der Anregungsfunktion mit einer exponentiellen Abklingfunktion und Addition eines zu bestimmenden Bruchteils der Anregungsfunktion (zur Berücksichtigung von primärem Streulicht im gemessenen Signal). Das Amplitudenverhältnis und die Abklingdauer sind vom Rechner den gemessenen Werten optimal anzupassen,

b) wie a) aber unter Verwendung der Summe zweier Exponentialfunktionen beim Faltungsprozeß,

c) Faltung mit einer Exponentialfunktion und nochmalige Faltung des erhaltenen Ergebnisses mit einer zweiten Exponentialfunktion (das entspricht einem Energieübertragungsprozeß).

Die Wahl eines dieser Programme wurde durch die physikalische Situation in der Regel vorgegeben. In Zweifelsfällen wurden alle drei Programme durch-

gezogen. Auf diesem Wege erhält man eine Information über mögliche Modellvorstellungen und die Größe der jeweils auftretenden Parameter.

Meßergebnisse

Die reinen 2,3-DN-Kristalle wurden in Zusammenhang mit einer anderen Arbeit von Falter¹⁰ hergestellt. Ihr Anthracengehalt liegt nach spektroskopischen Untersuchungen unter 10^{-7} und ihre Abklingdauer war, verglichen mit früheren Untersuchungen³, relativ lang ($\tau = 110$ ns bei 300 K). Die dotierten Kristalle mit Anthracenkonzentrationen zwischen 10^{-3} und 10^{-6} Mol/Mol waren älteren Datums, hergestellt von Belitz³. Ihr Verhalten läßt vermuten, daß sie außer Anthracen noch andere nicht fluoreszierende Verunreinigungen enthalten, die in den neu hergestellten reinen Kristallen fehlen.

a) Fluoreszenzspektren und Intensitäten

Das Fluoreszenzspektrum eines reinen 2,3-DN-Kristalls zeigt Abbildung 2. Wesentlich daran ist die Verschiebung der gesamten spektralen Verteilung zu höherer Wellenzahl mit steigender Temperatur.

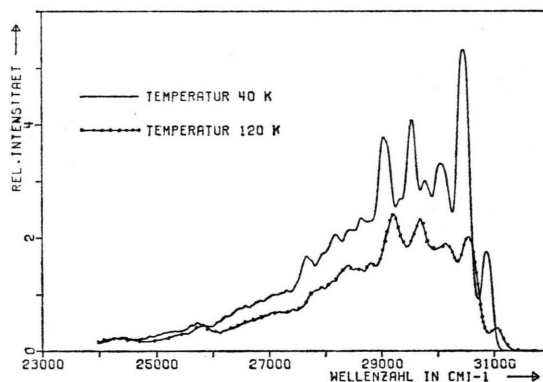


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von 2,3 DN bei 120 und 40 K; Anregungswellenlänge 310 nm.

Die Verschiebung erfolgt im wesentlichen in dem der Abbildung entsprechenden Temperaturbereich $40 < T < 120$ K. Sie beträgt etwa 150 cm^{-1} . In den dotierten Kristallen erscheint unterhalb 26000 cm^{-1} die Anthracenemission (Abbildung 3).

Im gleichen Temperaturintervall, in dem sich das 2,3-DN-Spektrum verschiebt, ändern sich die Fluoreszenzintensitäten. Während die Grundgitteremission mit steigender Temperatur geringer wird, wobei die relative Abnahme bei den dotierten Kristallen stärker ist, nimmt die Anthracenintensität gleichzeitig zu

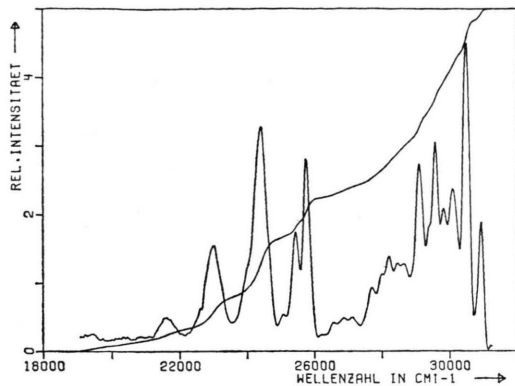


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum und integriertes Fluoreszenzspektrum von 2,3 DN/10⁻⁴ Mol/Mol A bei 4.2 K; Anregungswellenlänge 310 nm.

(Abbildungen 4, 5, 6). D. h., in diesem Temperaturintervall setzt gleichzeitig eine Löschung der Grundgitterfluoreszenz und eine Energieübertragung zum Anthracen ein.

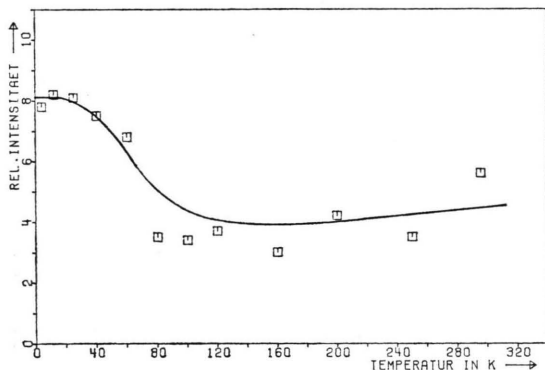


Abb. 4. Temperaturverlauf der Intensität vom reinen 2,3 DN-Kristall.

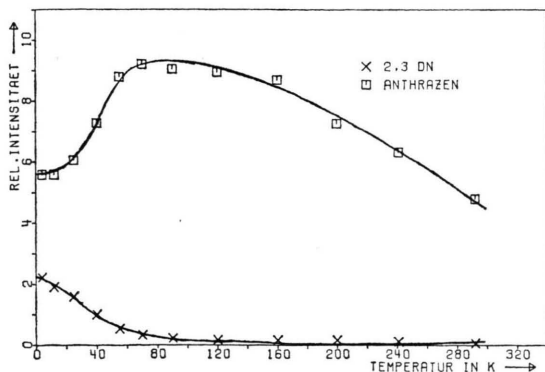


Abb. 5. Temperaturverlauf der Intensität von 2,3 DN und Anthracen im Kristallsystem 2,3 DN/10⁻⁴ A.

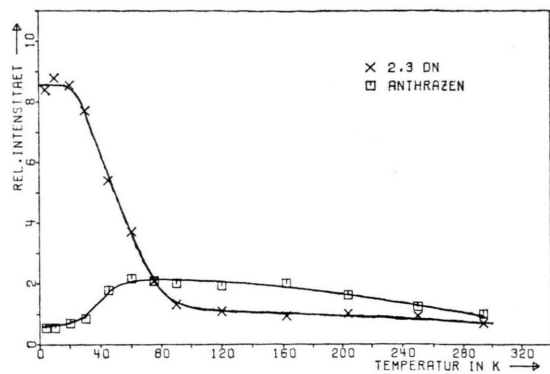


Abb. 6. Temperaturverlauf der Intensität von 2,3 DN und Anthracen im Kristallsystem 2,3 DN/10⁻⁵ A.

b) Das Abklingverhalten

Das zeitliche Verhalten der Grundgitterfluoreszenz – angeregt bei 310 nm – wurde in der Regel bei 343 nm beobachtet. Das ist ein Spektralgebiet mit relativ starker, durch die Anthracenfluoreszenz nicht gestörter Emission. Die Anthracenfluoreszenz wurde bei 409 nm gemessen. Ein typisches Beispiel für den zeitlichen Verlauf gibt die Abbildung 7. Die Grundgitterfluoreszenz erweist sich in der Regel als rein exponentiell über 2–3 Dekaden. Eine gelegentlich beobachtete zusätzliche kürzere Komponente konnte auf Oberflächeneffekte zurückgeführt werden. Sie bleibt bei den folgenden Erörterungen außer Betracht. Das Temperaturverhalten der Abklingdauer der Grundgitterfluoreszenz reiner und dotierter Kristalle zeigt die Abbildung 11. Es ist gekennzeichnet durch eine gleiche maximale Abklingdauer unter 40 K; eine Ausnahme macht hier nur der höchst dotierte Kristall. Diese längste Abklingdauer wird, wie später erläutert, als Lebensdauer der fluoreszierenden Falle angesehen.

Zwischen $40 < T < 120$ K sinkt beim reinen und bei allen dotierten Kristallen die Lebensdauer auf einen konstanten Endwert ab. Dieser Abfall und der Endwert ist bei den geringer dotierten Kristallen von der Anthracenkonzentration praktisch unabhängig; d. h., er ist kein Ausdruck des verstärkten Exzitonen-einfangs durch das Anthracen. Erst ab 10^{-4} Mol/Mol kann die weitere Verkürzung dem Exzitonen-einfang durch das Anthracen zugeschrieben werden. Das Anthracen zeigt bei direkter Anregung mit 360 nm rein exponentielles Abklingen (Abb. 8) mit der bekannten molekularen Lebensdauer von 6 bis 10 ns je nach Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit ist durch eine thermisch aktivierte Löschung und durch die Selbstabsorption bestimmt, auf die die

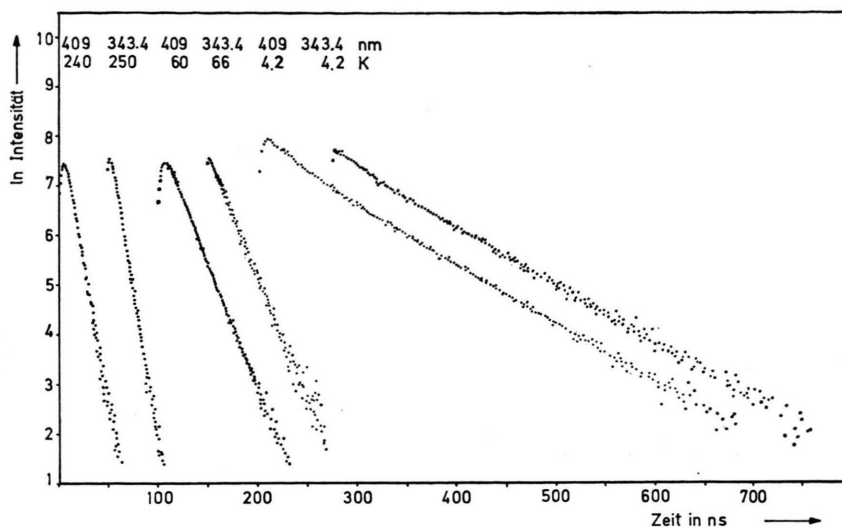


Abb. 7. Abklingkurve einer 2,3 DN- und einer Anthracenbande eines 2,3 DN/10⁻⁴ A Kristalls bei 3 verschiedenen Temperaturen; Anregungswellenlänge 310 nm.

geringfügige Verlängerung der Lebensdauer mit steigender Anthracenkonzentration bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein dürfte (Abbildung 9). Diese Messungen stimmen mit den früheren von Legler² überein.

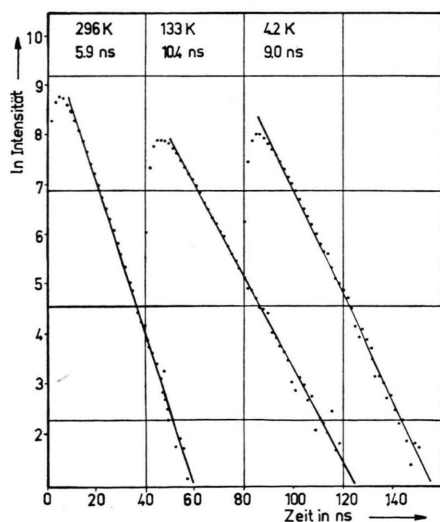


Abb. 8. Abklingkurven von 2,3 DN/10⁻³ A Kristallen bei direkter Anregung der Anthracenfluoreszenz.

Bei indirekter Anregung (mit 313 nm) stimmt die Lebensdauer der Anthracenfluoreszenz mit der Grundgitterlebensdauer (Abb. 11) im ganzen Temperaturbereich überein.

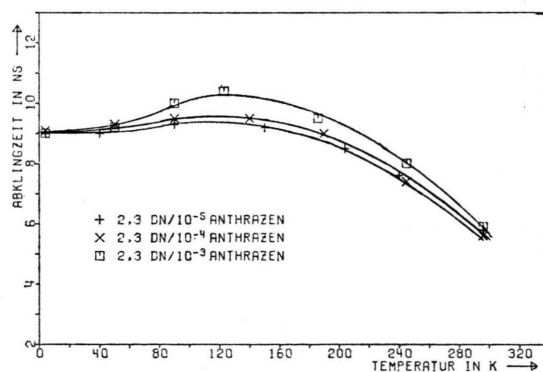


Abb. 9. Temperaturverlauf der Abklingzeitkonstanten der Anthracenfluoreszenz verschieden dotierter 2,3 DN/A-Kristalle bei direkter Anregung der Anthracenfluoreszenz.

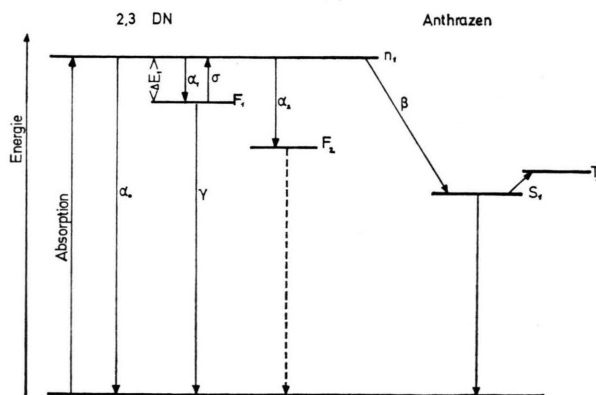


Abb. 10. Termschema zum Modell für das Kristallsystem 2,3 DN/A.

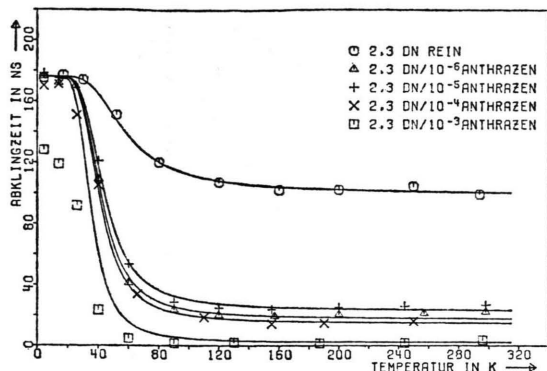


Abb. 11. Temperaturverlauf der langen Abklingzeitkomponenten der Grundgitterfluoreszenz von reinen und mit Anthracen dotierten 2,3 DN-Kristallen.

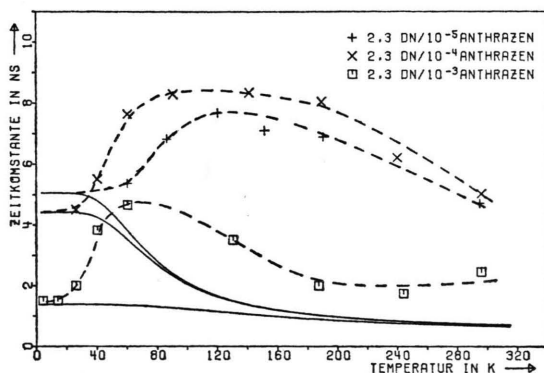


Abb. 12. Temperaturverlauf der Anklingszeitkonstanten der Anthracenfluoreszenz — — —. Berechneter Verlauf der kurzen Abklingzeitkonstanten des Grundgitters — — —.

Eine weitere Information ergibt sich aus den Anstiegszeiten der Anthracenfluoreszenz, deren Temperaturabhängigkeit Abb. 12 zeigt. Oberhalb 80 K stimmen erwartungsgemäß die gemessenen Anstiegszeiten der schwach dotierten Kristalle mit der molekularen Anthracenlebensdauer überein, im höchst-dotierten Kristall mit der Abklingdauer der Grundgitterfluoreszenz. Unterhalb 80 K biegen die Kurven zu niederen Werten ab; aus Intensitätsgründen scheiterte die genaue Bestimmung der Anklingszeiten bei tiefsten Temperaturen.

Diskussion

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit von Intensitäten und Abklingdauern einschließlich der spektralen Verschiebung lassen sich durch ein Modell beschreiben, das von folgenden Grundannahmen ausgeht:

Die Abnahme der Quantenausbeute der Grundgitterfluoreszenz wird auf einen (nicht thermisch aktivierten) Exzitoneneinfang durch nicht fluoreszierende Fallen F_2 zurückgeführt. Aus der spektralen Verschiebung wird auf das Vorhandensein weiterer fluoreszierender Fallen F_1 (im wesentlichen mit gleicher spektraler Verteilung) mit einem energetischen Abstand von etwa 150 cm^{-1} vom Exzitonband geschlossen. Die Konzentration dieser Fallen scheint starken Zufälligkeiten unterworfen zu sein, vor allem muß sie in den dotierten Kristallen besonders hoch sein. Das eingebaute Anthracen wirkt als zusätzliche Exzitonenfalle, die aber erst oberhalb 10^{-4} Mol/Mol merklich mit den Fallen F_2 konkurrieren kann, wie man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grundgitterabklingdauer und aus dem Intensitätsverlauf der Anthracenemission relativ zur 2,3-DN-Emission in Abb. 5 und 6 erkennen kann. Unterhalb 120 K nimmt als Folge des konkurrierenden Einfangs der Exzitonen durch die flachen Fallen F_1 , die Intensität der indirekt angeregten Anthracenfluoreszenz deutlich ab. Gleichzeitig sinkt die Anklingszeit der Anthracenfluoreszenz in diesem Temperaturbereich unter die molekulare Abklingdauer bei direkter Anregung. Hier wird allem Anschein nach eine kurze Komponente im Abklingen der Besetzungsdichte des Exzitonbandes der Messung zugänglich. Sie entspricht der Relaxationszeit bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen Exzitonband und den Fallen F_1 . Bei tiefen Temperaturen muß der Hauptanteil der Anthracenemission auf Grund der beobachteten langen Abklingdauer seine Energie von den Fallen F_1 beziehen, und zwar durch Absorption der Fallenstrahlung. Dieser Vorgang wird in der Modellrechnung nicht berücksichtigt. Der Fluoreszenzprozeß ist dann mit dem nebenstehenden Term- und Übergangsschema (Abb. 10) zu beschreiben, dem das Differentialgleichungssystem

$$dn/dt = -(a + a_1)n + \sigma f + I(t), \quad (1)$$

$$df/dt = a_1 n - (\sigma + \gamma)f, \quad (2)$$

$$a = a_0 + a_2 + \beta \quad (3)$$

entspricht.

Die Lösung des homogenen Systems ergibt für die Besetzungsdichten n, f je eine Linearkombination aus zwei Exponentialfunktionen

$$n = C_1 \exp(r_1 t) + C_2 \exp(r_2 t), \quad (4)$$

$$f = \frac{a+b}{2\sigma} C_1 \exp(r_1 t) + \frac{a-b}{2\sigma} C_2 \exp(r_2 t), \quad (5)$$

$$r_{1,2} = -\frac{\alpha + \alpha_1 + \sigma + \gamma}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha + \alpha_1 - \sigma - \gamma)^2 + 4\sigma\alpha_1}, \quad (6)$$

hierin sind r_1, r_2 die beiden Wurzeln des charakteristischen Gleichsystems und $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 - \sigma - \gamma$, b die Abkürzung für den komplizierten Wurzel Ausdruck in r_1, r_2 .

Nach der Methode der Variation der Konstanten ist die Lösung des inhomogenen Systems zu bestimmen. Sie lautet für eine kurze δ -förmige Anregung

$$n = \frac{n_0}{2b} [(b-a)\exp(r_1 t) + (a+b)\exp(r_2 t)], \quad (7)$$

$$f = \frac{n_0 \alpha_1}{b} [\exp(r_1 t) - \exp(r_2 t)]. \quad (8)$$

Da die Fluoreszenz von Band und Falle bei der Messung nicht zu trennen sind, ist die beobachtete Fluoreszenz gegeben durch

$$I(t) = \alpha_0 n(t) + \gamma f(t). \quad (9)$$

Die Lösung erhält eine einfache Form mit den zusätzlichen Annahmen $\beta = 0$ (reiner Kristall), $\alpha_2 = 0$ (keine Löschung durch F_2) und $\alpha_0 = \gamma$.

Dann sind $r_1 = -\alpha_0$, $r_2 = -(\alpha_0 + \alpha_1 + \sigma)$ und

$$n = \frac{n_0}{\alpha_1 + \sigma} [\sigma \exp(-\alpha_0 t) + \alpha_1 \exp(-[\alpha_0 + \alpha_1 + \sigma]t)], \quad (10)$$

$$f = \frac{n_0}{\alpha_1 + \sigma} [\alpha_1 \exp(-\alpha_0 t) - \alpha_1 \exp(-[\alpha_0 + \alpha_1 + \sigma]t)]. \quad (11)$$

Die gemeinsame Fluoreszenz von Exzitonenband und Fallen klingt dann rein exponentiell ab mit

$$I = \alpha_0 n_0 \exp(-\alpha_0 t),$$

da sich die kurzen Komponenten in beiden Ausdrücken herausheben.

Unter diesen Voraussetzungen wäre die kurze Komponente in der Fluoreszenz des reinen Kristalls nicht beobachtbar. Für andere Werte der obigen Parameter hängt die Kompensation in der Grundgitterfluoreszenz von den jeweiligen Parameterwerten ab. Wegen der teilweisen Kompensation ist zu erwarten, daß die kurze Komponente auch dann in der Grundgitterfluoreszenz kaum nachzuweisen ist. Für die Energieübertragung zum Anthracen ist nur die Besetzungswahrscheinlichkeit n des Exzitonenbandes maßgebend, so daß die kurze Komponente in

der Anthracenfluoreszenz deutlich sichtbar werden muß.

Ausgehend von der Annahme, daß die Meßwerte in Abb. 11 die Abklingzeit der gemeinsamen langen Komponente $\tau_1 = -1/r_1$ von Exzitonenband plus Fallenfluoreszenz gemäß Gl. (9) darstellen, wurden mit einem Rechenprogramm die vier Parameter $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 + \beta$, α_1 , γ und σ , die in τ_1 enthalten sind, optimiert. Dabei wurde für σ der Ausdruck $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ angesetzt und nur der Parameter α abhängig von der Konzentration angenommen.

Tabelle 1.

α	=	$1,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	für	2,3 DN rein
α	=	$6,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	für	2,3 DN/ 10^{-6} A
α	=	$4,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	für	2,3 DN/ 10^{-5} A
α	=	$7,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	für	2,3 DN/ 10^{-4} A
α	=	$5,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	für	2,3 DN/ 10^{-3} A
α_1	=	$1,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	σ_0	= $2,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
σ	=	$5,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	ΔE	= 143 cm^{-1}

Mit den Parameterwerten aus Tab. 1 ergeben sich die in Abb. 11 ausgezogenen Kurven, die mit Ausnahme der höchsten Anthracenkonzentration recht gut mit den Meßwerten in Einklang gebracht werden konnten. Für den höchstdotierten Kristall liegt anscheinend bei tiefen Temperaturen ein noch nicht geklärter Sondermechanismus vor.

Der auf diesem Weg erhaltene Wert für ΔE stimmt mit dem spektroskopisch abzulesenden Wert gut überein; das kann als Bestätigung für die Modellvorstellung aufgefaßt werden.

Weiterhin wurde mit den errechneten Parametern der obigen Tabelle die Lebensdauer der zweiten kurzen Komponente und ihre Temperaturabhängigkeit für die verschiedenen Anthracenkonzentrationen ermittelt. Sie sind in Abb. 12 durch die ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Die gemessenen (gestrichelten Kurven) münden bei tiefen Temperaturen in die berechneten Kurven ein. Das entspricht der Vorstellung, daß der Zeitverlauf der Anthracenemission die beiden Zeitkonstanten der Grundgitterfluoreszenz und die molekulare Anthracenabklingdauer enthält. Auf Grund der relativen Intensitäten bestimmt die kurze Komponente bei tiefen Temperaturen den Anklingvorgang. Einen Überblick über die Fluoreszenzkinetik gemäß dem Modell bieten die theoretisch mit den Parameterwerten der Tabelle 1 berechneten Diagramme für die Termbesetzungen (Abb. 13, 14), die Intensitäts-Zeit-Kurven (Abb. 15, 16) und die relativen Intensitäten als Funktion der Temperatur

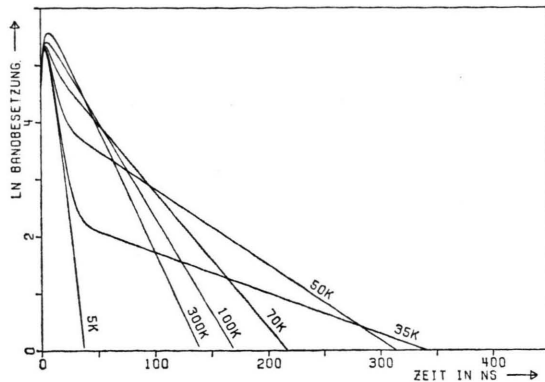


Abb. 13. Berechneter Verlauf der Besetzungswahrscheinlichkeit des Exzitonbandes eines mit 10^{-5} Mol/Mol Anthracen dotierten 2,3 DN-Kristalls für verschiedene Temperaturen.

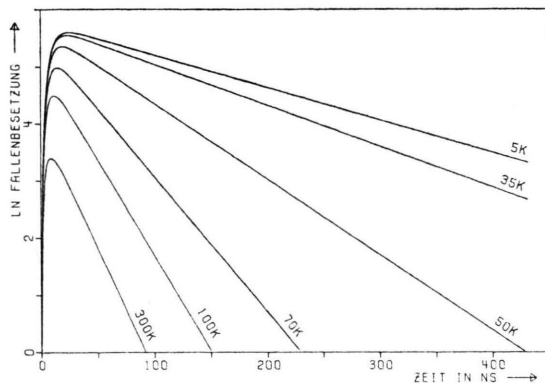


Abb. 14. Berechneter Verlauf der Besetzungswahrscheinlichkeit der Fallenniveaus eines mit 10^{-5} Mol/Mol Anthracen dotierten 2,3 DN-Kristalls für verschiedene Temperaturen.

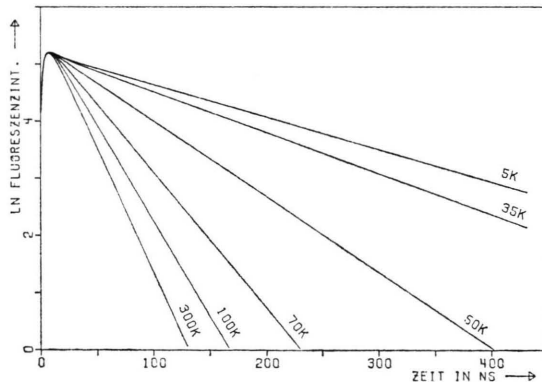


Abb. 15. Berechneter Verlauf der Abklingkurven der Grundgitterfluoreszenz eines mit 10^{-5} Mol/Mol Anthracen dotierten 2,3 DN-Kristalls.

Abbildung 17. Die Abb. 13 zeigt, daß die kurze Komponente nur bei tiefen Temperaturen auftritt. Die Kurven in Abb. 16 enthalten nicht die Absorption der Grundgitterfluoreszenz durch das Anthracen bei tiefen Temperaturen. Der Vergleich von Kurve 1

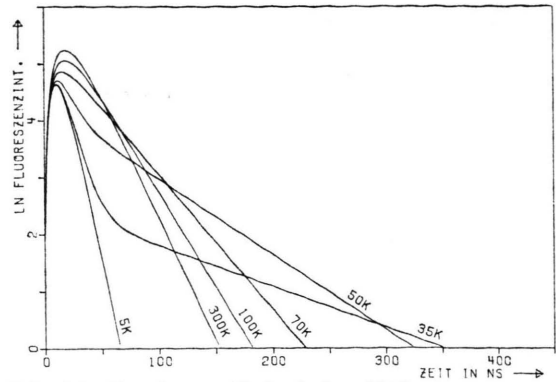


Abb. 16. Berechneter Verlauf der Abklingkurven der indirekt angeregten Anthracenfluoreszenz eines mit 10^{-5} Mol/Mol Anthracen dotierten 2,3 DN-Kristalls.

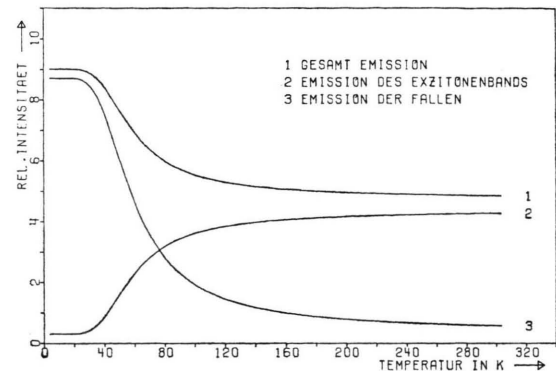


Abb. 17. Berechneter Temperaturverlauf der Fluoreszenzintensität eines reinen 2,3 DN-Kristalls.

in Abb. 17 mit Abb. 4 zeigt weitgehende Übereinstimmung. Die Kurve 2 in Abb. 17 hat qualitativ den gleichen Temperaturverlauf wie die Anthracenemission (abgesehen von der innermolekularen Anthracenlöschung) in den Abb. 5 und 6. Ebenso bringt Abb. 17 die Ursache für die beobachtete spektrale Verschiebung auf Grund der Änderung des Intensitätsverhältnisses von Band und Fallenenmission im Temperaturintervall $4 < T < 120$ K deutlich zum Ausdruck. Damit scheint die Konsistenz des vorgeschlagenen Modells weitgehend gesichert.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen durchgeführt. — Herrn Prof. Dr. A. Scharmann danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. — Herrn Prof. Dr. A. Schmillen bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. Frau Dipl.-Phys. S. Ganz danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Messungen. — Die Berechnungen wurden vom Zentrum für Datenverarbeitung der Justus Liebig-Universität durchgeführt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

- ¹ C. P. Heidersdorf, Dissertation Gießen 1973.
- ² R. Legler, Dissertation Gießen 1970.
- ³ F. Belitz, Dissertation Gießen 1969.
- ⁴ G. A. Morton, J. App. Opt. 7, Nr. 1 [1968].
- ⁵ Lewis u. a., Rev. Sci. Instrum. 40, (Nr. 9) 107 [1973].
- ⁶ Th. Binkert, H. P. Tschanz u. P. E. Zinsli, J. Lumines. 5, 187 [1972].
- ⁷ R. Schagler u. I. Isenberg, J. Sci. Instrum. 42, (Nr. 6) 813 [1971].
- ⁸ W. R. Bennett, P. J. Kondlmann u. G. N. Mercer, Appl. Opt. Suppl. 02, Chemical Lasers 34 (1965).
- ⁹ W. R. Ware, Creation and Detection of the Excited State Vol. I, (Part 8) 213, New York 1971.
- ¹⁰ W. W. Falter, Dissertation Gießen 1975.