

solvation envelope around the dye molecules. Because of their large dipole moment, the water molecules forming the solvation shell may exist in long chains and thus form envelopes of large diameter. The structure of the solvation envelope has a direct effect on the torsional vibrations (on the average value of the torque moment acting on a molecule) of luminescent molecules and hence on  $r_0$ .

It should be emphasized that the equations from which  $r_0$  and  $v$  are obtained, are based on the assumptions of PERRIN. The present results are there-

fore wholly correct only if (a) the dye molecule with its solvation shell is spherical in shape, (b) the decay of the luminescence is exponential and (c) the decrease of the emission anisotropy is exponential. It is known that the assumptions (a) and (c) are only approximately valid; nevertheless we feel that the behaviour of  $r_0$  and  $v$  presented here represents, at least qualitatively, the true picture.

I am indebted to Prof. Dr. A. JABLONSKI for formulating the problem, for many valuable discussions and for his interest in this work.

## Das Fluoreszenzspektrum von Naphthalin-Kristallen zwischen 2° und 100°K

Von A. PRÖPSTL und H. C. WOLF

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 18 a, 724—734 [1963]; eingegangen am 5. April 1963)

The fluorescence spectrum of naphthalene crystals has been investigated between 2 and 100 °K with a spectral resolving power of nearly  $10^4$ . The spectrum of naphthalene purified by extreme zone refining contains almost exclusively the bands of the intrinsic fluorescence starting at  $31476 \text{ cm}^{-1}$ . This spectrum is analyzed completely in terms of the well known RAMAN frequencies of the naphthalene molecule. — The temperature dependence of bandwidth, bandshape, quantum yield and absorption edge is determined by the coupling with the thermal lattice vibrations. The essential properties are well described by the exciton theories.

### 1. Aufgabenstellung

Obwohl es schon eine große Zahl von Untersuchungen der Fluoreszenzspektren organischer Molekülkristalle gibt, sind gerade einige ihrer wichtigsten Eigenschaften noch nicht geklärt. Besonders zwei Fragen stehen im Mittelpunkt des Interesses: Wie sieht das Spektrum der Eigenfluoreszenz eines Kristalls aus, und: Wie erfolgt die Energieübertragung und die sensibilisierte Fluoreszenz von Gastmolekülen in Molekülkristallen?

Beide Fragen hängen eng miteinander zusammen, und man wird sie nur gemeinsam beantworten können. Es zeigt sich, daß auch hier wie so oft in der Festkörperphysik das Problem der Reinheit und der Reinigung entscheidend ist.

Naphthalin-Kristalle erscheinen zum Studium solcher Fragen sehr gut geeignet, weil ihr Fluoreszenzspektrum bei tiefer Temperatur aus scharfen Linien besteht und deshalb gut zu analysieren ist. — Im

folgenden wird über Messungen an Fluoreszenzspektren von Naphthalin-Kristallen verschiedener Reinheit berichtet. Dabei gelingt zum ersten Male eine genaue Analyse der Eigenfluoreszenz. Außerdem wird der Einfluß der sensibilisierten Fluoreszenz von Verunreinigungen auf die Kristall-Fluoreszenzspektren hier besonders deutlich.

Als wichtiges methodisches Hilfsmittel erweist sich die Messung der Temperaturabhängigkeit der Spektren von Kristallen verschiedener Reinheit zwischen 2 und ca. 100 °K mit einem Auflösungsvermögen von annähernd  $10^4$ .

### 2. Übersicht über die Literatur

Die Literatur über Fluoreszenz- und Absorptionspektren von Naphthalinkristallen bis 1957 ist in<sup>1</sup> zusammengestellt; weitere zusammenfassende Darstellungen in<sup>2-4</sup>. Seitdem kamen einige wichtige Arbeiten hinzu. Das Absorptionsspektrum wurde

<sup>1</sup> H. C. WOLF, Solid State Phys. 9, 1 [1959].

<sup>2</sup> A. S. DAVYDOV, Theory of Molecular Excitons, translated by M. KASHA and M. OPPENHEIMER, McGraw-Hill Co., New York 1962.

<sup>3</sup> V. L. BROUDE, A. F. PRICHOTJKO u. E. J. RASHBA, Soviet Phys. Uspekhi 67, 38 [1959].

<sup>4</sup> R. M. HOCHSTRASSER, Rev. Mod. Phys. 34, 531 [1962].



von CRAIG und Mitarbeitern<sup>5, 6</sup> mit hoher Auflösung für den ersten Übergang neu gemessen; die höheren Übergänge enthält eine Arbeit von BREE u. a.<sup>7</sup>. — Fluoreszenzmessungen von PRICHOTJKO und SHPAK<sup>8, 9</sup> und WOLF<sup>10</sup> ergaben, daß das Fluoreszenzspektrum von Naphthalin-Kristallen unterhalb von ca. 100 °K weitgehend durch die sensibilisierte Fluoreszenz von  $\beta$ -Methylnaphthalin und anderen Verunreinigungen gestört wird. Man kann feststellen, daß alle vor 1959 veröffentlichten Tieftemperatur-Fluoreszenzspektren von Naphthalin-Kristallen hauptsächlich Spektren dieser Verunreinigungs-Fluoreszenz waren. Die bei höheren Temperaturen gemessenen Spektren bleiben dagegen im wesentlichen gültig.

Nach besserer Reinigung der Kristalle konnte gezeigt werden, daß die Fluoreszenz des Naphthalinkristalls bei 20 und bei 4 °K von der tiefer liegenden DAVYDOV-Komponente (a-Komponente) des Anregungszustandes ihren Ausgang nimmt<sup>9, 10</sup>, während bei 77 und 90 °K beide DAVYDOV-Komponenten Ursprünge für Resonanzlinien sind<sup>11</sup>.

Mit der Untersuchung von Verunreinigungs-Excitonen am System Naphthalin-d<sub>8</sub>/Naphthalin<sup>12-14</sup> und der Messung der Form von Absorptionslinien und -Banden<sup>15</sup> wurden neue, interessante Fragenkomplexe angeschnitten.

Offene Fragen, zu denen die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern soll, sind unter anderen die Frage nach der Natur der Excitonen-Fluoreszenz, die Frage ob es wegen eingefangener Excitonen notwendigerweise eine STOKES-Verschiebung zwischen Absorption und Emission gibt, und der Einfluß der Gitterschwingungen auf die Kristallspektren, also die Frage der Exciton-Phonon-Wechselwirkung.

### 3. Experimentelles

#### a) Kristalle

Ausgangsmaterial war reines Naphthalin der Fa. Ges. f. Teerverwertung, Duisburg-Meiderich. Die Reinigung erfolgte wie üblich<sup>1</sup> durch Umkristallisieren,

Chromatographieren und Zonenschmelzen. Wichtigster Prozeß ist das Zonenschmelzen. Es erfolgte in Glasröhren von 12 mm Durchmesser und ca. 1 m Länge unter Vakuum. Bei einer Zonenhöhe von 1,5 cm betrug die Zahl der zum intensiven Reinigen erforderlichen Zonen-Durchgänge mindestens 50. Aus dem reinsten Teil des zonengereinigten Materials wurden dann ebenfalls unter Vakuum und ohne das Material wieder mit Luft in Berührung zu bringen nach BRIDGMAN Kristalle gezogen.

Die so erhaltenen reinsten Kristalle zeigen im Fluoreszenzspektrum noch schwach die Linien des  $\beta$ -Methylnaphthalins (Abb. 4). Dieses läßt sich durch Zonenschmelzen nicht weiter entfernen, weil sein Verteilungskoeffizient bei 1 liegt<sup>16</sup>. Es kann mit Hilfe von Na-Metall vollständig entfernt werden<sup>17</sup>. Andere Verunreinigungen waren nicht mehr festzustellen.

Die Messungen wurden zum Teil an diesem reinsten Material durchgeführt, zum Teil an Proben, die weniger oft zonengereinigt waren. Tab. 1 gibt eine Übersicht.

Nr.	Reinigung	Kristallzucht	Spektrum
1	50 Zonen, Material aus der Mitte der gereinigten Probe	„Dicker“ Kristall aus der Schmelze	Abb. 1
2	50 Zonen, Material vom reinsten Ende der gereinigten Probe	Dicker Kristall aus der Schmelze	Abb. 4
3	wie Nr. 1	Dünner Kristall, auf Wasser gezogen	Tab. 3
4	10 Zonen	Dünner Kristall aus der Schmelze	Abb. 3

Tab. 1. Übersicht über die untersuchten Naphthalin-Kristallproben.

#### b) Apparatur

Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte wie üblich<sup>18</sup> schräg von vorne, entweder mit dem Quecksilber-Licht bei 313 m $\mu$  (Hg-Hochdrucklampe HBO 200, Filter 2 cm K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (2 · 10<sup>-3</sup> mol) und Schott UG 11) oder mit dem Kontinuum der Xenon-Hochdrucklampe zwischen ca. 230 und 275 m $\mu$  (Osram XBO 150 mit Cyaninfilter). Bei der Anregung I ist der Bereich der Naphthalin-0.0-Linien zwischen 31 476 und 31 624 cm<sup>-1</sup> von reflektiertem Hg-Licht stark überlagert und deshalb kaum auszuwerten. Andererseits ist diese An-

<sup>5</sup> D. P. CRAIG, L. E. LYONS u. J. R. WALSH, Molec. Phys. **4**, 97 [1961].

<sup>6</sup> D. P. CRAIG u. S. H. WALMSLEY, Molec. Phys. **4**, 113 [1961].

<sup>7</sup> A. BREE u. T. THIRUNAMACHANDRAN, Molec. Phys. **5**, 397 [1962].

<sup>8</sup> A. F. PRICHOTJKO u. M. T. SHPAK, Optics and Spectroscopy **6**, 119 [1959].

<sup>9</sup> M. T. SHPAK u. E. F. SHEKA, Optics and Spectroscopy **9**, 29 [1960].

<sup>10</sup> H. C. WOLF, Naturwiss. **48**, 43 [1961].

<sup>11</sup> D. GRIESSBACH, G. WILL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11a**, 791 [1956].

<sup>12</sup> E. F. SHEKA, Optics and Spectroscopy **10**, 360 [1961].

<sup>13</sup> V. L. BROUDE u. E. J. RASHBA, Soviet Phys.-Solid State **3**, 1415 [1962].

<sup>14</sup> E. F. SHEKA, Optics and Spectroscopy **12**, 72 [1962].

<sup>15</sup> A. F. PRICHOTJKO u. M. S. SOSKIN, Optics and Spectroscopy **13**, 291 [1962].

<sup>16</sup> G. SLOAN, private Mitteilung.

<sup>17</sup> G. W. ROBINSON, private Mitteilung.

<sup>18</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10a**, 3 [1955].

regung etwa 10-mal intensiver. Deshalb wurde im allgemeinen mit Anregung I gearbeitet und zusätzlich der 0.0-Bereich mit Anregung II gemessen.

Die Kristalle befanden sich zur Messung mit der b-Achse parallel zum Spalt in einem doppelten Kühltopf und tauchten unmittelbar in das Kühlmittel (flüssiges He oder kaltes Gas) ein. Die Messungen bei Temperaturen zwischen 4 und 100 °K wurden während des Aufheizens, also bei laufender Temperatur, ausgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Kohlewiderstand (Thermistor) gemessen.

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem mittleren Quarz-Prismenspektrographen (Fuess 110 M, Dispersion  $132 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  bei  $31900 \text{ cm}^{-1}$ ) photographiert. Die Wellenzahlen der Linien mußten mit Hilfe eines Hg-Eichspektrums aus der Dispersionskurve des Spektrographen entnommen werden. Ihre Genauigkeit ist durch die Genauigkeit in der Bestimmung der Dispersionskurve des Spektrographen begrenzt. Es war so möglich, die Wellenzahlen absolut auf  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  genau zu messen, während der Relativfehler für den Abstand zweier scharfer Linien nur ca.  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Die Intensitäten der Linien wurden ebenfalls photographisch über die Schwärzungskurve der Photoplatte bestimmt. Dazu wurde auf den Spektrographenspalt ein Stufenfilter (6 Stufen mit Durchlässigkeiten zwischen 100 und 3%) gesetzt. Die Schwärzungen mußten dann mit dem Mikrodensitometer (Fa. Joyce) gemessen werden. Dieses Verfahren ist zwar umständlich und nicht sehr genau (die Fehler der gemessenen Intensitätsverhältnisse betragen in ungünstigen Fällen 30% und sind wohl nie kleiner als 5%), aber mit der unmittelbaren photoelektrischen Messung der Linien war das nötige Auflösungsvermögen nicht ganz zu erreichen.

Für die Messung der Gesamtintensität der Emission wurde das Licht des Naphthalinkristalls direkt durch ein Filter (Naphthalin-Lösung) auf einen Photomultiplier (1 P 28) abgebildet.

#### 4. Analyse der Spektren

##### a) Gliederung des Spektrums in Serien

Abb. 1\* zeigt das Fluoreszenzspektrum eines „reinen“ Naphthalin-Einkristalls als Funktion der Temperatur zwischen 4 und 70 °K. Die Vielzahl der Linien läßt sich auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens gegenüber weiterer Reinigung und der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit in (mindestens) 5 Serien ordnen. Die Analyse erfolgt dann aus dem Vergleich mit dem Absorptionsspektrum<sup>1, 5</sup> und mit den Ergebnissen der RAMAN- und Ultrarotspektroskopie<sup>19-21</sup>.

Man beobachtet die folgenden Serien:

**Serie 1**, Ursprung bei  $31474$  bis  $31476 \text{ cm}^{-1}$ , gehört zum reinen Naphthalin-Kristall. Dafür gelten die folgenden Gründe: 1. Der Ursprung fällt zusammen mit der langwelligen DAVYDOV-Komponente des Absorptionsspektrums. 2. Mit zunehmender Reinheit des Kristalls nimmt die Intensität dieser Serie relativ zu allen anderen Serien zu. 3. Die Analyse der Schwingungsstruktur (Tab. 3) und der Temperaturabhängigkeit<sup>22</sup> lassen an dieser Zuordnung keinen Zweifel.

**Serie 2**, Ursprung bei  $31444 \text{ cm}^{-1}$ , verschwindet beim Erwärmen zwischen 4 und 20 °K, gehört zu flachen Fallen, im folgenden als  $X_1$  bezeichnet. Diese Serie verschwindet praktisch völlig bei intensivem Zonenreinigen (Abb. 4). Ihre Schwingungsstruktur ist identisch mit derjenigen von Serie 1, d. h. Serie 2 entsteht aus Serie 1 durch eine Rot-Verschiebung um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Die Natur dieser Fallen X ist bisher noch nicht bekannt. Es sind zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder die flachen Fallen sind Verunreinigungs-Moleküle, die jedoch dem Naphthalin so ähnlich sind, daß die Frequenzen der Molekülschwingungen innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen (alle Methyl-Naphthaline scheiden z. B. aus). Oder es handelt sich dabei um die Emission von Naphthalin-Molekülen in der Nähe einer Fehlstelle, z. B. eines Fremd-Moleküls. Dabei wirkt diese Verunreinigung nicht selbst als Falle, verschiebt jedoch die tiefsten Anregungszustände der benachbarten Naphthalin-Moleküle um  $30 \text{ cm}^{-1}$  nach kleinerer Energie, so daß diese gestörten Moleküle als Fallen für die Energie wirken (Abb. 2).

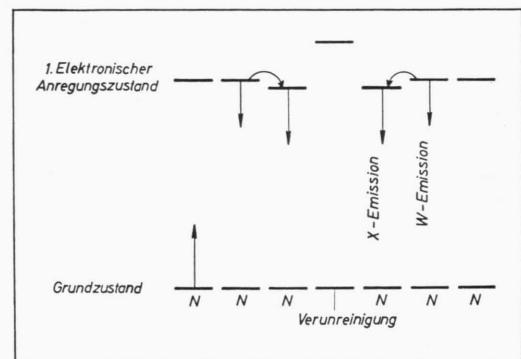


Abb. 2. Erklärungsversuch für die flachen Fallen X: Termschema für den Naphthalin-Kristall mit „X-Zentrum“.

\* Abb. 1, 3 und 4 auf Tafel S. 726 a, b.

<sup>19</sup> H. MOSER u. D. STIELER, Z. Angew. Phys. **12**, 280 [1960].

<sup>20</sup> H. LUTHER u. H. J. DREWITZ, Z. Elektrochem. **66**, 546 [1962].

<sup>21</sup> N. J. ZHIRNOV, Optics and Spectroscopy **9**, 385 [1961].

<sup>22</sup> A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

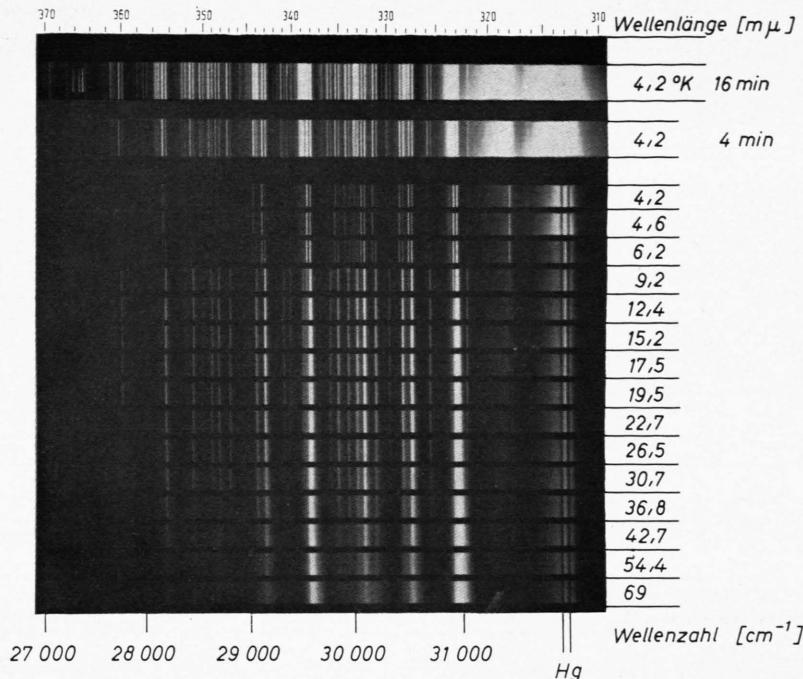


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum eines Naphthalin-Einkristalls zwischen 4,2 und 70 °K. Kristall Nr. 1 (Tab. 1). Rechts im Bilde sieht man das reflektierte Hg-Licht, besonders die Liniengruppe bei 313 mμ. Vom 0.0-Übergang bei  $31\ 476\ \text{cm}^{-1}$  aus erstreckt sich nach rechts die Absorption, nach links die Fluoreszenz von N, X und  $\beta\text{MN}$ . Belichtungszeiten 1 min, wenn nicht anders angegeben.

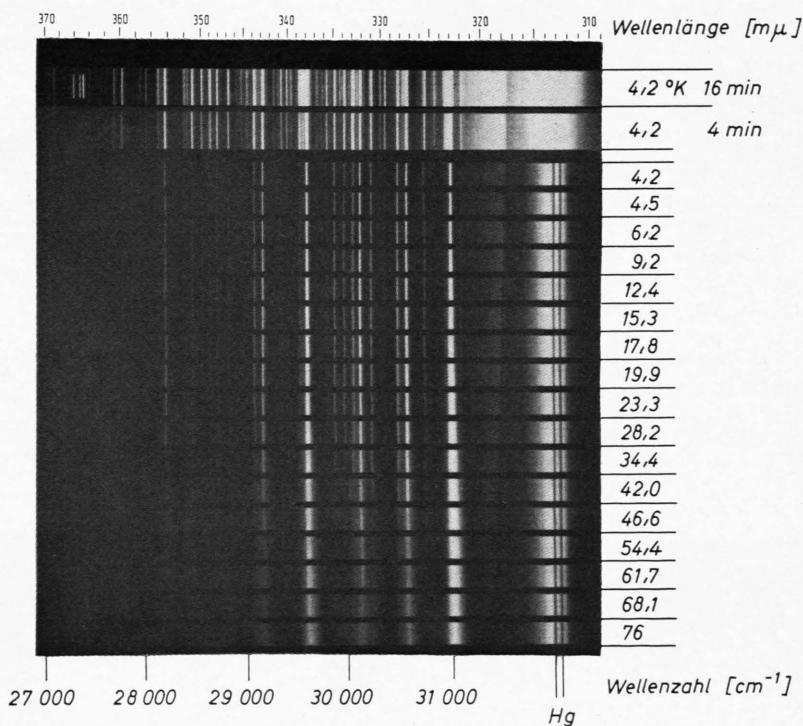


Abb. 4. Wie Abb. 1, jedoch Kristall Nr. 2 (Tab. 1). Das Spektrum enthält nur noch die Serien 1 und 3.

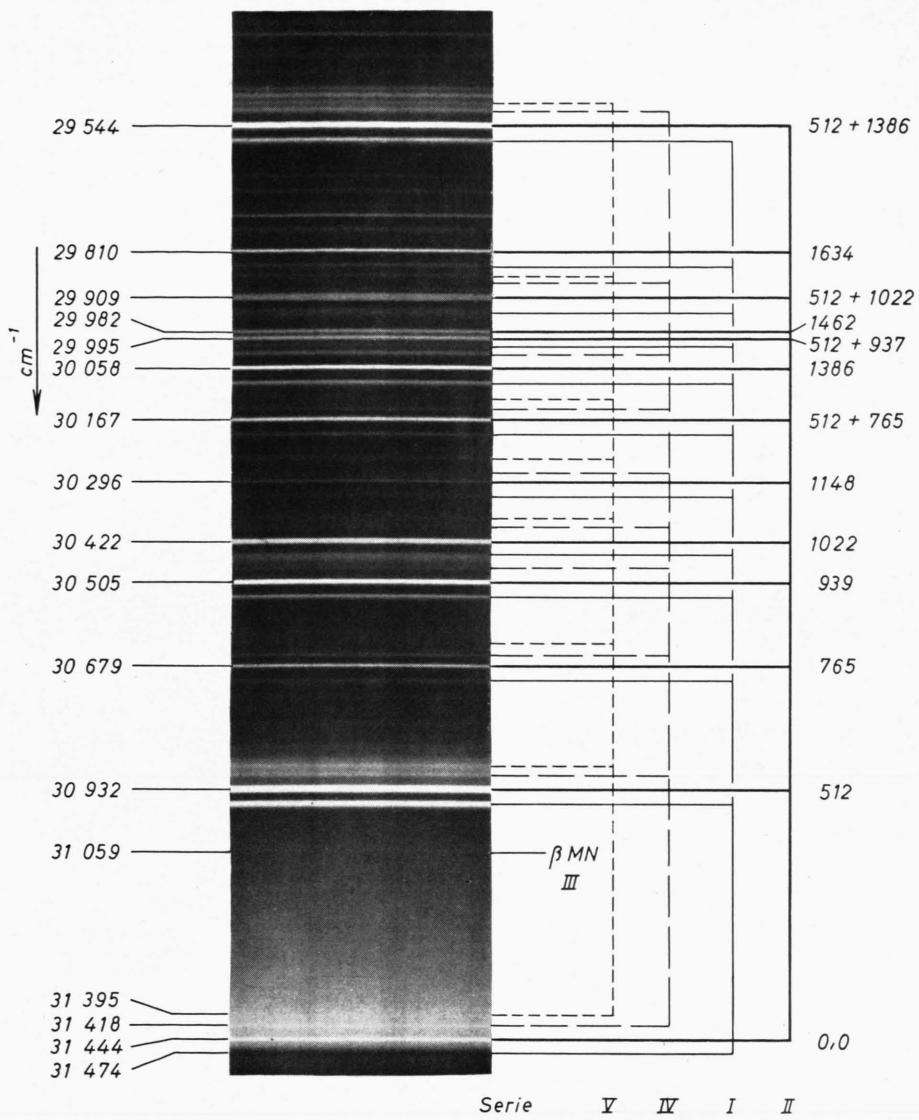


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum eines Naphthalin-Einkristalls bei 4,2 °K, Kristall Nr. 4 (Tab. 1). Bereich um die 0.0-Linien (die Linie bei  $31\ 474\text{ cm}^{-1}$  ist reabsorbiert) und erste Molekülschwingungsperiode. Gliederung in die Serien 1 bis 5. Von Serie 3 ist nur der 0.0-Übergang bei  $31\ 059\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Am rechten Rande sind die Frequenzen der Molekülschwingungen angegeben, links die Wellenzahlen für die intensivsten Linien.

Serie	0 · 0 cm <sup>-1</sup>	Intensität bei wachsender Temperatur	Linienbreite	Verhalten gegen Reinigung	Molekül- schwingungs- frequenzen	Zuordnung
1	31474	wächst	wächst	wird intensiver	N	Naphthalin
2	31444	nimmt ab	konstant	verschwindet	N	X <sub>1</sub>
3	31059	wächst	konstant	nimmt ab	βMN	βMN
4	31418	nimmt ab	konstant	verschwindet	N	X <sub>2</sub>
5	31395	nimmt ab	konstant	verschwindet	N	X <sub>3</sub>

Tab. 2. Übersicht über die Serien in den Fluoreszenzspektren der untersuchten Naphthalin-Kristalle.

**Serie 3** beginnt mit 31 059 cm<sup>-1</sup> und gehört zu  $\beta$ -Methyl-Naphthalin<sup>8-10</sup>.  $\beta$ -Methylnaphthalin wirkt als „tief“ Falle, d. h. wie ein „Gast“-Molekül. Siehe dazu<sup>22</sup>.

**Serie 4 und 5** verhalten sich wie Serie 2 bei Reinigung und Änderung der Temperatur; ihre Verschiebung gegen Serie 1 beträgt jedoch 56 bzw. 78 cm<sup>-1</sup>; X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub>.

Polarisationsmessungen ergaben, daß die Serien 2, 4 und 5 schwach polarisiert sind, und zwar ähnlich wie Serie 1. Stark polarisiert sind nur die 0.0-Linien mit ihrer DAVYDOV-Aufspaltung.

Einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum mit der Aufteilung in die Serien zeigt Abb. 3. In Tab. 2 sind die wichtigsten Eigenschaften der 5 Serien zusammengestellt.

### b) Die Naphthalin-Fluoreszenz bei 4,2 °K

Nachdem die Serie 1 als die Naphthalin-Fluoreszenz identifiziert ist, ist eine Analyse der Naphthalin-Eigenfluoreszenz möglich. Dieser Analyse liegt das Spektrum des reinsten von uns hergestellten Kristalles zugrunde (Abb. 4 und Abb. 5). Dieses Spektrum ist fast frei von den Serien 2, 4 und 5. Die Serie 3 ( $\beta$ -Methylnaphthalin) ist dagegen noch deutlich zu sehen, aber klar abzutrennen, so daß sie die Analyse nicht stört. Viele Linien, besonders deutlich die stärkste Schwingungslinie bei 30 968 cm<sup>-1</sup> (Abb. 4), besitzen auf der langwelligen Seite einen breiten, schwachen Ausläufer. Hier läßt sich noch nicht entscheiden, ob dieser Ausläufer zur Form der Kristall-Fluoreszenzlinie gehört, oder ob es ein Rest von Verunreinigungsfluoreszenz ist.

Der kurzwellige Teil des Spektrums, insbesondere der Bereich des 0.0-Überganges bei 31 476 cm<sup>-1</sup>, erscheint deutlich nur bei einer Aufnahme mit Xenon-Anregung (Abb. 5 a).

Tab. 3 enthält in der 1. Spalte die Wellenzahlwerte der Fluoreszenzlinien eines „dicken“ Naphthalin-Kristalls (aus der Schmelze gezogen, einige mm dick). Die mit einem + bezeichneten Linien wurden einem Spektrum mit Xenon-Anregung entnommen. Das gesamte Spektrum ist bei Xenon-Anregung um 10 cm<sup>-1</sup> nach Blau verschoben. Diese Verschiebung wurde in der Tabelle subtrahiert, so daß die gesamte 1. Spalte für einen „dicken“ Kristall bei Hg-Anregung gilt. — Die Zahlenwerte in Spalte 2 gehören zu einem „dünnen“ Kristall (Dicke ca. 50  $\mu$ ), der aus dem reinsten Material nach dem bekannten Verfahren<sup>1</sup> auf einer Wasseroberfläche gezogen war. Hier ist das gesamte Spektrum gegenüber dem Spektrum von Spalte 1 um 10 cm<sup>-1</sup> nach Blau verschoben. Die Werte in der Tabelle sind nicht korrigiert. Diese Verschiebung gegenüber dem Spektrum des dicken Kristalls ist vermutlich in Analogie zu anderen Beobachtungen<sup>15</sup> auf eine unterschiedliche mechanische Verformung der Kristalle beim Abkühlen je nach Dicke und Art der Befestigung zurückzuführen. Das Spektrum des dünnen Kristalls ist im ganzen wesentlich intensiver als das des dicken und kann deshalb weiter nach langen Wellenlängen hin untersucht werden. — In den weiteren Spalten steht die Zuordnung zu beobachteten RAMAN-Frequenzen<sup>19</sup> sowie der Vergleich mit dem Spektrum von Naphthalin als Gast in Durol<sup>23, 24</sup>.

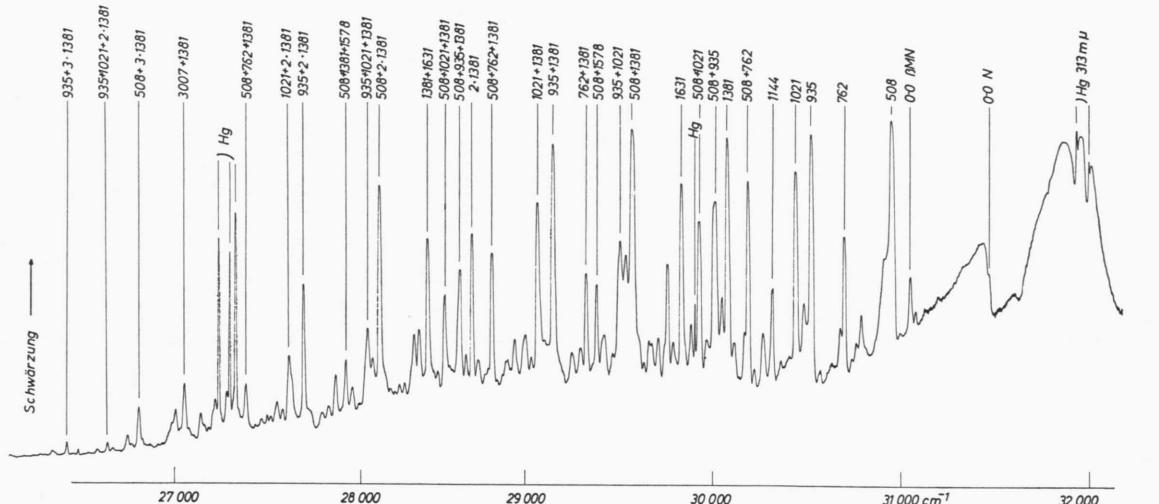
Die Analyse bestätigt nochmals klar die Zuordnung zum Naphthalin: Der Ursprung der Serie 1 (zwischen 31 474 und 31 476 cm<sup>-1</sup>, etwas schwankend von Probe zu Probe) stimmt exakt überein mit der langwelligen DAVYDOV-Komponente in Absorption bei 31 475 oder 31 476 cm<sup>-1</sup><sup>5, 15</sup>. Fast alle intensiven Linien und sehr viele schwache Linien lassen sich eindeutig als Kombinationen bekannter RAMAN-Frequenzen analysieren, und umgekehrt er-

<sup>23</sup> D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1668 [1954].

<sup>24</sup> H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **10 a**, 244 [1955].

Abb. 5. Fluoreszenzspektrum des Naphthalin-Einkristalls, Kristall Nr. 2 (Tab. 1). Registrerphotometerkurven mit Analyse.  
a: Xenon-Anregung, Spalt 100  $\mu$ ;

b: Hg-Anregung, Spalt 50  $\mu$ .



scheinen alle intensiven RAMAN-Frequenzen als Molekülschwingungsterme des Fluoreszenzspektrums.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß hier zur Analyse keine nicht-totalsymmetrische UR-aktive Schwingung nötig ist, vielmehr bei weitem überwiegend die totalsymmetrischen RAMAN-Schwingungen. Der Übergang ist also nicht Symmetrie-verboten, und ältere, anders lautende Zuordnungen sind zu korrigieren<sup>1</sup>.

## 5. Die Temperaturabhängigkeit der Banden

### a) Bandenform und Bandenbreite

Mit steigender Temperatur ändert sich die *Halbwertsbreite* der Banden, ihre *Form*, ihre *Intensität*

und die Lage der *Kante der Eigenabsorption*. Dies wird bereits auf Abb. 4 und 1 deutlich. Der hierin zum Ausdruck kommende Einfluß der thermischen Gittereschwingungen auf die elektronischen Übergänge in Molekülkristallen ist bisher noch recht wenig untersucht.

Abb. 6 zeigt die charakteristische *Bandenform* der Schwingungsbande bei  $30\ 968\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande ist asymmetrisch. Die langwellige Flanke kann man durch eine LORENTZ-Funktion beschreiben, die kurzwellige Flanke dagegen durch eine Exponentialfunktion. Die Asymmetrie ist im gesamten Temperaturbereich vorhanden, jedoch besonders ausgeprägt zwischen ca. 40 und ca. 80 °K.

Abb. 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite, ebenfalls für die Bande 30 968

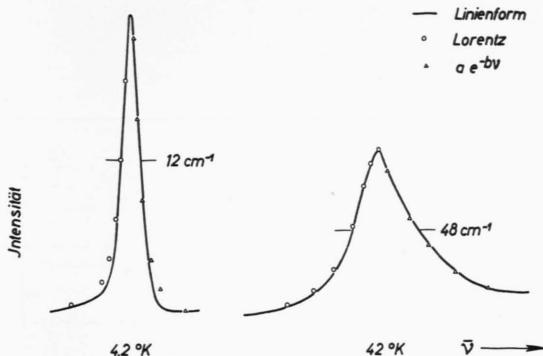


Abb. 6. Form der Fluoreszenzbande  $30\ 968\ \text{cm}^{-1}$  von Naphthalin bei  $4,2$  und  $42\ \text{K}$ ; Photometerkurven. Die eingezeichneten Kreise bzw. Dreiecke entsprechen einer LORENTZ- bzw. Exponentialfunktion.

$\text{cm}^{-1}$ . Hier wächst die Breite von ca.  $12\ \text{cm}^{-1}$  bei  $4,2\ \text{K}$  bis auf  $112\ \text{cm}^{-1}$  bei  $100\ \text{K}$ . Dabei ändert sich die Lage des Maximums nicht. Zu den Werten für die Halbwertsbreite ist zu bemerken, daß bei der verwendeten Spaltbreite von  $50\ \mu$  das Spaltbild bereits einer Breite von  $7\ \text{cm}^{-1}$  entsprach. Die anderen Banden der Serie 1 verhalten sich ähnlich.

In Abb. 7 ist auch – rein formal – die Aufteilung in die langwellige (LORENTZ-) und die kurzwellige (exponentielle) Hälfte eingetragen. Man entnimmt dieser Darstellung, daß die Unsymmetrie bei ca.  $60$  bis  $80\ \text{K}$  ihr Maximum erreicht. Bei ca.  $110\ \text{K}$  ist sie ganz verschwunden.

Die Verunreinigungsbanden ( $\beta$ -Methylnaphthalin,  $X_1$ ) verhalten sich ganz anders. Sie sind bei  $4,2\ \text{K}$  schmäler (kleiner als  $6\ \text{cm}^{-1}$ ), und ihre Breite ändert sich nur wenig mit steigender Temperatur.

### b) Diskussion der Bandenbreite

Zur Erklärung der beobachteten Bandenbreiten hat man vom „freien“ Molekül auszugehen, z. B. Naphthalin in Durol. Hier beträgt die Breite der Banden oder Linien – ähnlich wie für  $\beta$ -Methylnaphthalin – im gesamten interessierenden Temperaturbereich nur wenige  $\text{cm}^{-1}$ <sup>23–25</sup>. Alles, was im Kristall darüber hinaus geht, muß auf der Ankopplung des Moleküls an die thermischen Gitterschwingungen beruhen.

Über die Gitterschwingungen im Naphthalin-Kristall ist einiges aus RAMAN-Spektren<sup>19, 26, 27</sup> und aus

Messungen der spezifischen Wärmes sowie der RÖNTGEN-Streuung bekannt<sup>28</sup>. Die gemessenen RAMAN-Frequenzen liegen zwischen  $13$  und  $125\ \text{cm}^{-1}$  (s. Anm. 19, 26–28), eine eindeutige Zuordnung zu longitudinalen oder transversalen sowie optischen und akustischen Phononen liegt nicht vor. Die DEBYE-Temperatur beträgt  $90$ – $100\ \text{K}$ <sup>28</sup>.

Aus diesen Meßwerten kann man eine Nullpunktstemperatur des Gitters berechnen, d. h. das Temperaturäquivalent der Nullpunktssnergie aller Gitterschwingungen. Für Ionenkristalle gilt ungefähr<sup>29</sup>  $\Theta_0 = (3/8)\ \Theta_D$ . Wenn man diese Überlegungen auf Molekülkristalle übertragen darf, erhält man für Naphthalin  $\Theta_0 \sim 40\ \text{K}$ . Bei hinreichend starker Ankopplung des Excitons an die Nullpunktsschwingungen des Gitters sollte die Halbwertsbreite unterhalb der Temperatur  $\Theta_0$  konstant und etwa gleich  $k\ \Theta_0$  (d. h. ca.  $30\ \text{cm}^{-1}$ ) sein. Ähnliche Werte wurden tatsächlich für die b-Komponente des 0.0-Überganges (d. h. den Excitonenzustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion der Einheitszelle) mit  $\bar{\nu} = 31\ 624\ \text{cm}^{-1}$  in Absorption gemessen<sup>15</sup>.

In unserem Falle, d. h. für die Emission aus dem unteren Rande des Excitonenbandes (a-Komponente von 0.0, symmetrische Funktion der Einheitszelle) ist eine Nullpunktstemperatur aus dem Experiment schwer zu entnehmen. Aus Abb. 7 folgt, daß sie kleiner als  $15\ \text{K}$  ist. Das heißt, es koppeln nicht alle Phononen mit diesem Excitonenzustand, von dem aus die a-Komponente  $31\ 476\ \text{cm}^{-1}$  und die übrige Tieftemperaturfluoreszenz emittiert wird, sondern nur die Phononen mit der kleinsten Energie. Von den gemessenen RAMAN-Frequenzen könnten das nur diejenigen im Frequenzbereich von  $13\ \text{cm}^{-1}$ <sup>19</sup> sein. Das wären dann vermutlich die transversal (weil kleinste Energie<sup>30</sup>) akustischen (weil Kopplung mit der symmetrischen Wellenfunktion).

Oberhalb der Nullpunktstemperatur sollte die Halbwertsbreite etwa proportional zu  $T$  zunehmen. Das ist für den LORENTZ-förmigen Teil der Kurve in Abb. 7 erfüllt. – Der exponentielle Teil ist anschaulich so zu deuten, daß mit steigender Temperatur nicht nur vom unteren Rande des Excitonenbandes aus Emission erfolgt, sondern daß auch aus etwas höher gelegenen Bereichen des Excitonenban-

<sup>25</sup> H. C. WOLF, Z. Phys. **143**, 266 [1955].

<sup>26</sup> A. KÄSTLER u. A. ROUSSET, J. Phys. Radium **2**, 49 [1941].

<sup>27</sup> A. FRÜHLING, Ann. Phys., Paris **6**, 401 [1951].

<sup>28</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, Rev. Mod. Phys. **30**, 163 [1958].

<sup>29</sup> A. J. DEKKER, Solid State Physics, Prentice Hall, New York 1958, S. 128.

<sup>30</sup> J. A. POPE, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

Kristall Nr. 2 (Tab. 1)		Kristall Nr. 3		Zuordnung		N-RAMAN- linien <sup>19</sup>	N in Durol <sup>23</sup>	Kristall Nr. 2		Kristall Nr. 3		Zuordnung		N- RAMAN <sup>19</sup>	N in Durol <sup>23</sup>
Int.	cm <sup>-1</sup>	Int.	cm <sup>-1</sup>	N	$\beta$ MN et al.	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	Int.	cm <sup>-1</sup>	Int.	cm <sup>-1</sup>	N	$\beta$ MN et al.	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
+ m st	31476			0 - 0				schw	30063	m st	30074				
+ s schw	31420				0 - 0 zu IV			st	30032	st	30041	508 + 936			1446(5)
+ s schw	31353	s schw	31255					m st	30016	st	30026	1460			1465(5)
+ s schw	31264							s schw	29981	schw	29995	1495			1494(1)
+ schw	31209							m st	29942	st	29954	508 + 1021 + 7			
+ schw	31130							schw	29898	schw	29910	1578			1578(5)
+ schw	31091	s schw	31108						s schw	29892					
		s schw	31094					s schw	29864	s schw	29875				
		schw	31059	s st	31070	0 - 0		st	29845	st	29855	1631			1629(4)
				schw	31024	46		schw	29799	s schw	29827				
s st	30968	s st	30978	508			509	m st	29770	m st	29780	935 + 762 + 9			
			schw	30947				schw	29750	s schw	29757				
		schw	30923	m st	30922			schw	29720	s schw	29730				
s schw	30903	s schw	30909					schw	29688	st	29684			1386	
			s schw	30882				schw	29669	s schw	29660				
			s schw	30862				s schw	29643		29634				
m st	30803	s schw	30844					schw	29617						
		schw	30779	schw	30810			s st	29582	s st	29593	508 + 1381 + 5			509 + 1380
			m st	30783		287		schw	29545	s schw	29558				
s schw	30751	s schw	30761	725				m st	29516	schw	29524	935 + 1021 + 4			
		st	30714	st	30723	762		s st	29470	s schw	29510				
		schw	30693	m st	30700	783		schw	29433		29482				
s schw	30647	m st	30662			412		m st	29436						
			schw	30651				s schw	29417						
			s schw	30621				m st	29389	st	29397	508 + 1578 + 1			
s schw	30588	s schw	30592					schw	29333	schw	29370				
s st	30541	s st	30552	935	518			m st	29303	st	29341	762 + 1381			761 + 1380
			schw	30522				schw	29293	s schw	29313				
		schw	30496	m st	30505	980		schw	29274			410 + 1386			
		st	30455	s st	30465	1021		schw	29259	s schw	29261				
s schw	30421	s schw	30421					s st	29160	s st	29168	935 + 1381	520 + 1382		938 + 1380
s schw	30375		s schw	30367				st	29075	st	29084	1021 + 1381			1024 + 1380
m st	30332	m st	30341	1144				schw	29039	s schw	29053				
			schw	30283	st	770		s schw	29013						
				schw	30300			s schw	28998		29019				
				schw	30271			schw	28976						
s schw	30235	s schw	30245	1241				schw	28948	s schw	28957				
s st	30205	st	30214	508 + 763				s schw	28908	m st	28918		772 + 1380		
		schw	30180	schw	30188			s schw	28881	s schw	28892				
			s schw	30168				s schw	28856	s schw	28864	1241 + 1381 - 2			
		schw	30128	m st	30139			st	28826	st	28834	508 + 762 + 1381 + 9			
s st	30095	m st	30103	1381		955									509 + 761 + 1380

Tab. 3.

Kristall Nr. 2		Kristall Nr. 3		Zuordnung		N in Durol <sup>23</sup>
Int.	cm <sup>-1</sup>	Int.	cm <sup>-1</sup>	N	$\beta$ MN	cm <sup>-1</sup>
s	schw	28803	s	schw	28807	
s	schw	28786	s	schw	28792	
	schw	28748		schw	28748	
st		28714	st		28724	$2 \times 1381$
schw		28683	schw		28692	
m st		28650	m st		28661	$508 + 935 + 1381 + 2$
schw		28637	m st		28647	$1381 + 1460 + 9$
s	schw	28608	s	schw	28615	
s	schw	28597				
m st		28563	m st		28571	$508 + 1021 + 1381 + 3$
s	schw	28523		schw	28533	
st		28469	s	schw	28508	
			st		28477	$(1381 + 1626)$
schw			s	schw	28453	
m st		28421	m st		28430	3055
m st		28394	m st		28401	
s schw		28372		schw	28350	
s schw		28341		s schw	28327	
s schw		28313		st	28302	
				schw	28277	$2 \times 1384$
				s schw	28257	
				s schw	28239	
s st		28205	s st		28214	$508 + 2 \times 1381 + 1$
schw		28166		schw	28174	
schw		28139		schw	28147	$935 + 1021 + 1381 + 1$
				s schw	28134	
				schw	28118	
s schw		28093		schw	28062	
schw		28057				$508 + 1381 + 1578 - 9$
m st		28018	m st		28026	
schw		27962	m st		27969	$762 + 2 \times 1381 - 10$
s schw		27927		schw	27933	
s schw		27886		schw	27894	
				schw	27825	$410 + 2 \times 1383$
st		27782	s st		27781	$935 + 2 \times 1381 - 3$
				schw	27765	
				schw	27744	
schw		27713	s schw		27721	
m st		27698	m st		27706	$1021 + 2 \times 1381 - 5$
s schw		27663		schw	27669	
schw		27632		schw	27639	
s schw		27591		schw	27598	
s schw		27570	s schw		27576	
s schw		27538		m st	27539	
						$771 + 2 \times 1380$
m st		27445	m st		27453	$508 + 762 + 2 \times 1381 - 1$

Kristall Nr. 2		Kristall Nr. 3		Zuordnung		N in Durol <sup>23</sup>
Int.	cm <sup>-1</sup>	Int.	cm <sup>-1</sup>	N	$\beta$ MN	em <sup>-1</sup>
s	schw	27398	s	schw	27407	
schw		27328		schw	27305	$3 \times 1381 + 5$
				s	schw	27311
s	schw	27269		schw	27281	$508 + 935 + 2 \times 1381 + 2$
				schw	27265	
				s	schw	27239
				schw	27196	$508 + 1021 + 2 \times 1381 + 3$
schw		27182		s schw	27161	
				s schw	27130	
m st		27090	m st		27101	$3007 + 1381 - 2$
				s schw	27076	
s schw		27036	m st		27050	$3055 + 1381 + 4$
				s schw	26986	
				s schw	26964	
				s schw	26945	
				schw	26925	
				s schw	26858	
				schw	26826	$508 + 3 \times 1381 - 1$
				s schw	26793	
				schw	26755	
				s schw	26770	
				s schw	26681	
s schw		26640		schw	26653	$935 + 1021 + 2 \times 1381 - 2$
				s schw	26645	
				schw	26593	
				s schw	26554	
				schw	26400	$935 + 3 \times 1381 - 2$
				s schw	26416	
				s schw	26346	
				schw	26329	
				s schw	26289	
				s schw	26261	
				s schw	26228	
				s schw	26168	
				schw	26086	
				s schw	26035	
				s schw	25976	
				m st	25887	
				s schw	25841	
				s schw	25824	
				schw	25729	
				s schw	25581	
				schw	25549	
				s schw	25464	
				st	25306	
				schw	24911	
				s schw	24454	
				s schw	24156	
				schw	23917	
				s schw	23764	

Tab. 3. Fluoreszenzspektren von Naphthalin-Kristallen mit Analyse. Die Intensitäten sind bezeichnet als sehr stark, stark, mäßig stark, schwach und sehr schwach.

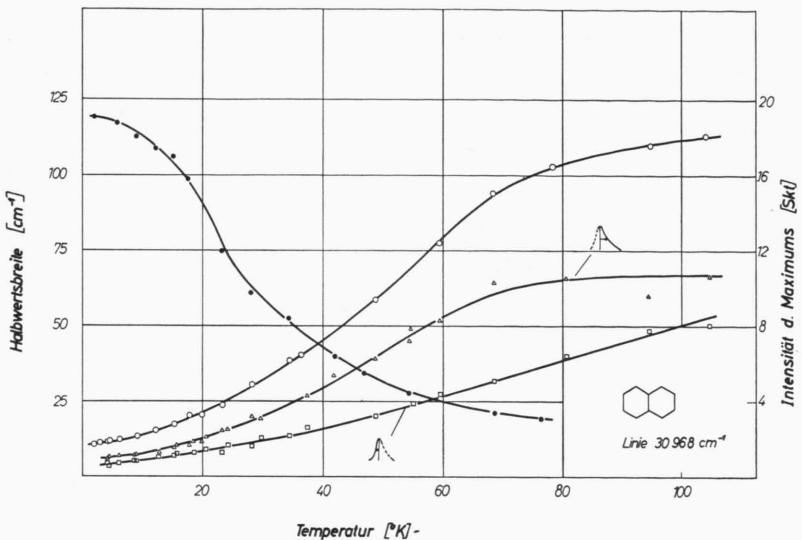


Abb. 7. Intensität des Maximums (Punkte) und der Halbwertsbreite (Kreise) der Naphthalin-Fluoreszenzlinie  $30\ 968\ \text{cm}^{-1}$  als Funktion der Temperatur. Zusätzlich ist die Temperaturabhängigkeit des kurzweligen Teiles (Dreiecke) und des langwelligen Teiles (Quadrat), gerechnet vom Linienmaximum aus, eingetragen.

des indirekten Übergänge möglich sind. Die Breite des schließlich emittierenden Bereiches beträgt nach Abb. 7 ca. 40 bis  $60\ \text{cm}^{-1}$ . Das kann man aus der „Sättigung“ der Asymmetrie bei ca.  $80\ ^\circ\text{K}$  entnehmen.

Man wird nicht erwarten können, daß man mit den wenigen vorläufigen Meßergebnissen dieser Arbeit und den vereinfachenden Modellen das Temperaturverhalten vollständig beschreiben kann. Das muß einer genaueren Analyse der Excitonenband-Struktur und der Wahrscheinlichkeiten für direkte und indirekte Übergänge vorbehalten bleiben. Es soll nur gezeigt werden, daß die Excitonentheorie zumindest qualitative Erklärungen für das Verhalten der Molekülkristalle bereit hält.

TOYOZAWA<sup>31, 32</sup> hat die zu erwartenden Linienformen bei verschiedenen Arten von Exciton-Phonon-Wechselwirkung theoretisch untersucht. Ähnliche Untersuchungen gibt es auch von der russischen Arbeitsgruppe<sup>33, 34</sup>. Experimentell ist außer den hier mitgeteilten Ergebnissen bisher nur eine kürzlich erschienene Arbeit von PRICHOTJKO und SOSKIN<sup>15</sup> bekannt geworden.

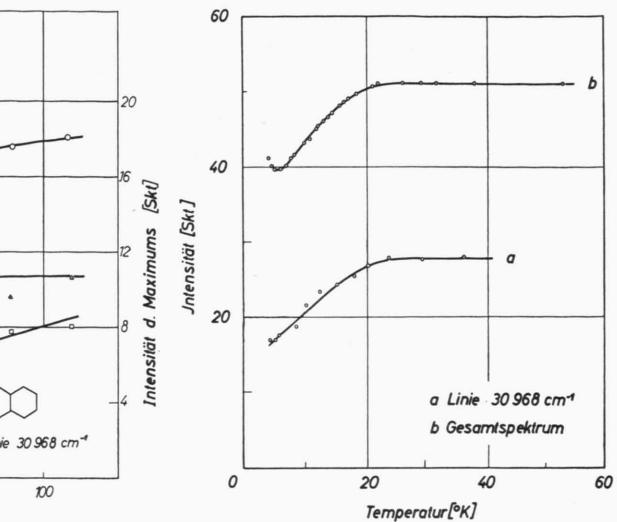


Abb. 8. Quantenausbeute (in willkürlichen Einheiten) einer Fluoreszenzlinie (a) und der Gesamtintensität (b) der Naphthalin-Fluoreszenz. Kristall Nr. 2 (Tab. 1).

Es zeigt sich, daß man im Spektrum des Naphthalinkristalls drei verschiedene Arten von Exciton-Phonon-Kopplung zu unterscheiden hat. Die M-Serie in Absorption gehört zu *teilweise lokalisierten Excitonen*. Hier ist die Resonanzfrequenz für Excitonenaustausch kleiner als die Frequenzen der beteiligten Gitterschwingungen. Deshalb beobachtet man keine DAVYDOV-Aufspaltung, und die Linienform entspricht dem Spektrum der Gitterschwingungen. Absorption in die beiden 0.0-Niveaus (a bei  $31\ 476$ , b bei  $31\ 624\ \text{cm}^{-1}$ ) und Fluoreszenz aus diesen Niveaus ergibt Bandenformen, die für „*freie*“ Excitonen charakteristisch sind, d. h. die DAVYDOV-Aufspaltung ist größer als die Quantenenergie der Gitterschwingungen, oder die Geschwindigkeit der Excitonen ist größer als die der Gitterrelaxation. Die DAVYDOV-Niveaus a und b unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Stärke der Wechselwirkung mit den Phononen. Am schwächsten ist sie für das untere Niveau des Excitonenbandes — dieses ist für die Fluoreszenz verantwortlich. Daher kommt die große Schärfe der Fluoreszenzlinien bei tiefer Temperatur.

<sup>31</sup> Y. TOYOZAWA, Progr. Theoret. Phys. **20**, 53 [1958].

<sup>32</sup> Y. TOYOZAWA, Progr. Theoret. Phys. **22**, 455 [1959].

<sup>33</sup> A. S. DAVYDOV, Soviet Phys.-JETP **8**, 1048 [1959].

<sup>34</sup> V. L. BROUDE, E. J. RASHBA u. E. F. SHEKA, Soviet Phys.-Doklady **6**, 718 [1962].

### c) Die b-Komponente des 0.0-Überganges

Bei Temperaturerhöhung erscheint ab ca. 50 °K zusätzlich im Fluoreszenzspektrum die kurzwellige DAVYDOV-Komponente (b-Linie) des 0.0-Überganges bei 31 624 cm<sup>-1</sup>. Wenn man annimmt, daß für die relative Besetzung der beiden DAVYDOV-Terme im ersten elektronischen Anregungszustand des Kristalls ein BOLTZMANN-Gleichgewicht gilt, dann sollte der Bruchteil der Emissionsprozesse aus dem oberen Niveau gegeben sein zu

$$N/N_0 = \exp\{-\Delta E/kT\} \text{ mit } \Delta E = 150 \text{ cm}^{-1}.$$

Das entspricht bei 50 °K ca.  $e^{-4}$  und bei 77 °K ca.  $e^{-3}$ . Wenn man zusätzlich noch berücksichtigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die b-Komponente 10- bis 100-mal größer ist als für die a-Komponente<sup>1, 11, 15</sup>, dann ist die Temperaturabhängigkeit der beiden DAVYDOV-Komponenten in Emission erklärt.

Im untersuchten Temperaturbereich ist die b-Komponente 31 624 cm<sup>-1</sup> kein Ursprung für eine Serie von Schwingungslinien, vielmehr erscheint die a-Komponente als Ursprung für die gesamte Fluoreszenz. Jedoch verschiebt sich der Schwerpunkt der Schwingungsbanden mit steigender Temperatur etwas in Richtung höherer Energien, so daß bei höherer Temperatur der Eindruck entsteht, die Mitte der beiden DAVYDOV-Komponenten sei der Ursprung für die Schwingungsserie des Fluoreszenzspektrums<sup>1, 11</sup>. Dieses Verhalten und die Temperaturabhängigkeit der Polarisation<sup>15</sup>, die bisher noch kaum untersucht wurde, zeigen, daß durch Gitter- und Molekülschwingungen eine teilweise Mischung der beiden DAVYDOV-Zustände bzw. eine Aufhebung der Auswahlregeln erfolgt.

Zusammenfassend kann das Temperaturverhalten der Emission in folgender Weise beschrieben werden:

Bei tiefster Temperatur geht die Emission vom unteren Rand des Excitonenbandes, d. h. von der tieferen DAVYDOV-Komponente aus. Mit zunehmender Temperatur werden die Niveaus thermisch unscharf. Zusätzlich erfolgt auch Emission aus höheren Bereichen des Excitonenbandes. Außerdem gibt es entsprechend einem BOLTZMANN-Gleichgewicht auch eine Emission aus dem höheren DAVYDOV-Niveau.

### 6. Gesamtintensität (Quantenausbeute)

Die Quantenausbeute der Naphthalin-Fluoreszenz nimmt beim Erwärmen zwischen 2 und 20 °K linear mit  $T$  zu und bleibt dann mehr oder weniger unver-

ändert (Abb. 8). Gemessen wurde sowohl die Intensität einer einzelnen Linie des Spektrums (30 968 cm<sup>-1</sup>) als auch photoelektrisch die Gesamtintensität. Der Temperaturverlauf stimmt für beide Messungen überein. Die Zunahme ist für die Gesamtintensität etwas geringer als für die einzelne Linie. Für den reinsten Kristall ist die Zunahme am kleinsten. Mit zunehmendem Gehalt an Verunreinigungen wird der Kurvenverlauf komplizierter.

Der Vergleich der Abb. 7 und 8 zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Linienbreite und Quantenausbeute. Man muß annehmen, daß die optische Übergangswahrscheinlichkeit unterhalb 20 °K von der Temperatur abhängt. Es erscheint auch denkbar, daß hier die Verunreinigung  $X_1$  noch wirksam ist. Man sieht sie zwar nicht mehr im Fluoreszenzspektrum, sie könnte aber immer noch einen Einfluß auf die strahlunglosen Prozesse im Kristall haben.

Mehrfach wiederholtes Erwärmen und Abkühlen eines Kristalls führt zu einer irreversiblen Abnahme der Gesamtintensität (Abb. 9). Nach 9-stündigem

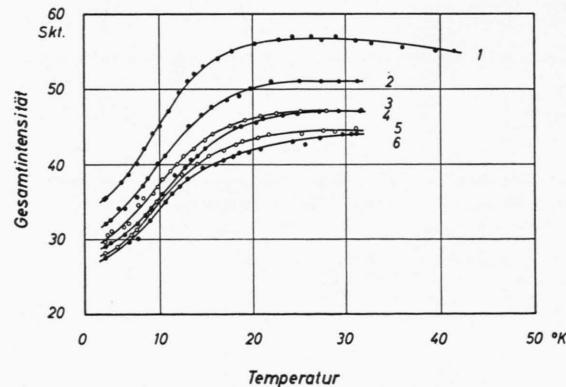


Abb. 9. Verlauf der Fluoreszenz-Gesamtintensität eines Naphthalin-Kristalls (Nr. 4, Tab. 1) bei mehreren aufeinanderfolgenden Erwärmungen (1 bis 6).

Bestrahlen hat die Fluoreszenzintensität um 50% abgenommen. Andere Veränderungen im Spektrum wurden nicht beobachtet. Diese Beobachtung zeigt, daß auch mit photochemischen Veränderungen in den Kristallen zu rechnen ist.

### 7. Absorptionskante

Auf den Abb. 1 und 4 ist eine mit der Temperatur zunehmende Rotverschiebung der Eigenabsorption des Kristalles zu erkennen. Die Absorptionskante

wurde in folgender Weise aus dem Reflexionsspektrum bestimmt:

Im Spektrum der Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 ist der Bereich der Liniengruppe bei  $313 \mu\text{m}$  von einem breiten Kontinuum umgeben. Den Beginn der Eigenabsorption des Naphthalin-Kristalls erkennt man als Intensitätsstufe in dem am Kristall reflektierten Kontinuum. Diese Intensitätsstufe entspricht einem bestimmten (nicht quantitativ bekannten, aber innerhalb einer Meßreihe konstanten) Wert der Extinktion. Sie wird hier als Kante der Eigenabsorption bezeichnet.

Man mißt also den Schnittpunkt der Absorptionskurve mit einem festen Ordinatenwert der Extinktion (Abb. 10). Das Ergebnis zeigt Abb. 11. Man findet eine exakte Proportionalität zwischen Temperatur und Rotverschiebung der Absorptionskante.

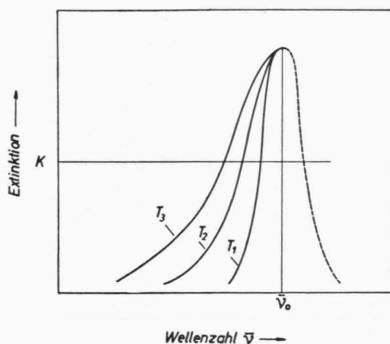


Abb. 10. Zur Definition der Absorptionskante. Schematische Darstellung der langwelligeren Verbreiterung einer Absorptionslinie mit steigender Temperatur ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

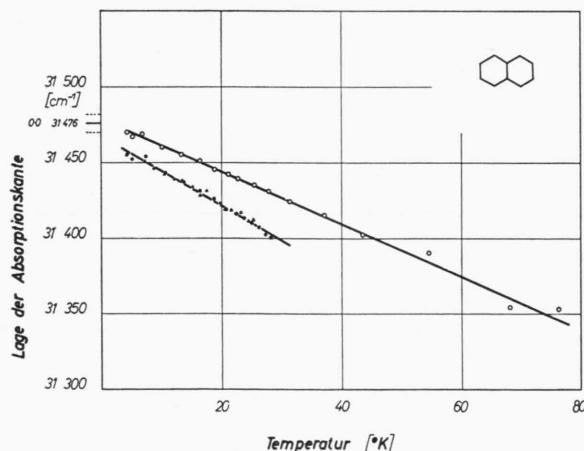


Abb. 11. Lage der Absorptionskante von Naphthalin-Einkristallen als Funktion der Temperatur. Obere Kurve: Kristall Nr. 3 (Tab. 1), ca.  $50 \mu\text{m}$  dick; untere Gerade: Kristall Nr. 4 (Tab. 1). Die Absorptionskante wurde aus dem Reflexionsspektrum bestimmt.

Dieses Verhalten läßt sich hier in einem molekularen Bild recht einfach erklären. In der Molekülspektroskopie mißt man die Stärke der Absorption als Extinktion  $\varepsilon c_0 d$  ( $\varepsilon$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient,  $c_0$  = Konzentration in  $\text{Mol/l}$ ,  $d$  = Schichtdicke in  $\text{cm}$ ). Die oben definierte Absorptionskante ist also gegeben durch

$$\varepsilon c_0 d = K.$$

Am Temperatur-Nullpunkt befinden sich alle Moleküle im tiefsten möglichen Energiezustand. Zur Lichtabsorption benötigen sie den Energiebetrag  $h c \bar{\nu}_0$ . Mit steigender Temperatur können sie aus der thermischen Energie des Gitters zusätzliche Energiebeträge  $\Delta E = h c \Delta \bar{\nu}$  erhalten. Die Konzentration  $c_\nu$  der Moleküle mit einem Energiebetrag  $\Delta \bar{\nu}$  über dem Grundzustand ist durch die Besetzung der Gitterschwingungs-Niveaus des Grundzustandes gegeben. Setzt man die Niveaus als kontinuierlich und für ihre Besetzung eine BOLTZMANN-Verteilung an, so wird

$$c_\nu = c_0 \exp\{-h c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)/k T\}.$$

Unter der (bestimmt nur in grober Näherung zutreffenden) Annahme eines konstanten  $\varepsilon$  für alle Übergänge erhält man für die Absorptionskante als Temperaturfunktion die Gleichung

$$K = \varepsilon c_0 d \exp\{-h c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)/k T\}$$

oder

$$\bar{\nu} - \bar{\nu}_0 = -\frac{k}{h c} \ln \frac{K}{\varepsilon c_0 d} T = -\left(\frac{k}{h c} \ln \frac{K}{K_0}\right) T$$

in guter Übereinstimmung mit dem Experiment nach Abb. 11. Ein ähnlicher Temperaturverlauf der Absorptionskante ist übrigens auch bei anderen Kristallen beobachtet worden, z. B. bei den Alkalihalogeniden. Hier kennt man dieses Verhalten unter dem Namen „URBACHSche Regel“<sup>35, 36</sup>.

## 8. Phosphoreszenz

Die grüne Phosphoreszenz der Kristalle wurde mit zunehmender Reinigung immer schwächer. Bei den reinsten Kristallen war auch bei tiefster Temperatur praktisch keine Phosphoreszenz mehr zu beobachten.

Herrn Prof. H. Pick sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. — Die Untersuchungen erfolgten mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>35</sup> F. URBACH, Phys. Rev. **102**, 1519 [1956].

<sup>36</sup> W. MARTIENSSSEN, J. Phys. Chem. Sol. **2**, 257 [1957].