

Die Anwendung eines gittergesteuerten Multipliers bei Fluoreszenzuntersuchungen im Nano- und Subnanosekundengebiet *

O. FIEDLER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 26 a, 888–896 [1971]; eingegangen am 1. März 1971)

A gated image-converter was developed for measurements of fast electron (50 keV) excited fluorescence rise- and decay-times. Crystals of pure anthracene, p-terphenyl and p-terphenyl doped with tetracene give simple exponential decays (24 nsec and 3.5 nsec for pure anthracene and p-terphenyl respectively) but the rise has more than one exponential component. That may be interpreted as a many stage excitation process.

Einleitung

Zur Untersuchung von schnellen Lumineszenzvorgängen wurde eine Meßapparatur entwickelt, deren Zeitauflösung etwa 0,2 ns beträgt. Dabei wurde statt eines PSEV ein selbstgebauter gittergesteuerter Photomultiplier verwendet. Die ersten Testmessungen an Anthracen-, p-Terphenyl- und dotierten p-Terphenylkristallen ergaben neben den schon bekannten Abklingdauern zusätzliche Zeitkonstanten, die den Anstieg der Fluoreszenz bei der Anregung mit schnellen Elektronen bestimmen.

Prinzip der Meßmethode

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Apparatur wurde speziell für Fluoreszenzuntersuchungen bei Elektronenanregung im Bereich von 0,2 ns bis etwa

100 ns entwickelt. Die Methode stellt ein Sampling-Verfahren dar. Das wesentliche Element der Anordnung ist ein gittergesteuerter Photomultiplier. Durch periodisch wiederkehrende Elektronenimpulse wird das Fluoreszenzpräparat vor der Kathode eines gittergesteuerten Multipliers bombardiert. Synchron mit der Anregung durch die Elektronenimpulse zur Zeit t_0 wird der Multiplier in der Zeit $t = t_0 + \Delta t$ geöffnet und registriert die momentane Fluoreszenzintensität $I(t)$. Durch Veränderung von Δt erhält man bei festem t_0 beliebige Punkte der Abklingkurve (Abb. 1). Nach diesem Prinzip, das erstmals von BEQUEREL¹ benutzt wurde, sind bereits mehrere Apparaturen gebaut worden².

Die genaue Funktionsweise geht aus Abb. 2 hervor. Der Impulsgenerator IG liefert positive Nadelimpulse mit einer Halbwertsbreite von etwa 0,4 ns und einer fast periodischen Wiederholfrequenz von ca. 10 kHz. Diese werden durch ein Verzweigungstück VZ in zwei gleiche Impulse aufgeteilt. Der eine Impuls dient zur Auftastung der Elektronenkanone EQ. Deren Elektronen werden auf 60 keV beschleunigt, durch ein Lenard-

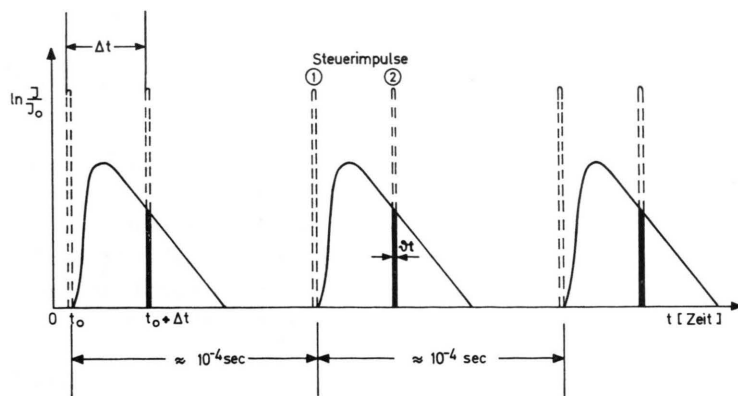


Abb. 1. Schematische Darstellung des stroboskopischen Meßverfahrens.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. SCHARMANN, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104/108.

* Auszug aus D 26.

¹ A. H. BEQUEREL, Ann. Chim. Phys. 55, 5; 57, 40 [1859]; 62, 5 [1861].

² a) F. GLÄSER, Z. Naturforsch. 11 a, 1030 [1956]; b) M. SCHÜTZ, Z. Physik 156, 27 [1959]; c) M. DREESKAMP u. M. BURTON, Phys. Rev. Letters 2, 45 [1959]; d) K. KRAMER, Z. Naturforsch. 21 a, 1306 [1966]; e) M. VYSOCANSKY et al., Nucl. Instr. Methods 41, 157 [1966]; f) P. GÖRLICH u. M. J. POHL, Optik 25 (H. 1), 25 [1967]; g) T. E. SISNEROS, Appl. Optics Vol. 6 (No. 3), 417 [1967].



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.

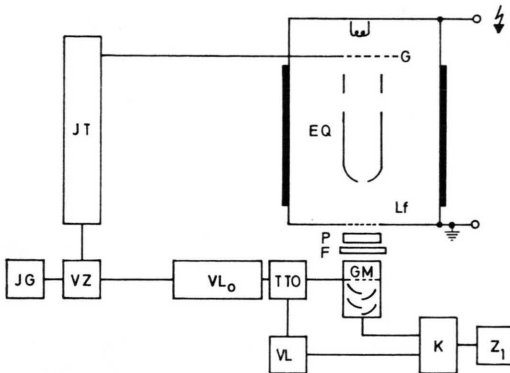


Abb. 2. Blockscha der Apparatur.

fenster Lf geschossen und erzeugen dann einen Lumineszenzvorgang im Präparat P. Der andere Impuls tastet den gittergesteuerten Multiplier GM auf. Bei jeder Auftastung registriert der Multiplier die jeweilige Lichtintensität $I(t)$ des Fluoreszenzpräparates während eines festen Zeitintervalls ϑt , dessen Zeitpunkt bezüglich der Anregung um die Zeit Δt verschoben ist. Das Zeitaufhebungsvermögen ist im wesentlichen durch die Elektronenimpulsdauer und die effektive Auftastzeit ϑt des gittergesteuerten Multipliers gegeben. Die Zeitverschiebung Δt (Abb. 1) ist durch die relative Laufzeit der Impulse bestimmt. Ändert man schrittweise die Verzögerungszeit durch die variable Verzögerungsleitung VL₀, so erhält man ein stroboskopisches Bild des Lumineszenzvorganges.

Während des kurzen Auftastintervalls ϑt wird durch den Blitz weniger als ein Photoelektron ausgelöst. Die Zahl zusätzlich auftretender Dunkelimpulse wird durch eine Koinzidenzschaltung K äußerst stark reduziert. Es werden dadurch nur Ereignisse im Photomultiplier gezählt, die während der Auftastzeit — d. h. der eigentlichen Meßdauer — auftreten.

Bei diesem Meßverfahren mußte vorausgesetzt werden, daß die Steuerimpulse alle passiven Elemente möglichst unverformt passieren. Dazu mußten zum Teil völlig neue Bauelemente entwickelt werden, die den Ansprüchen an einen Subnanosekundenimpuls genügen.

Apparative Durchführung

Der Impulsgenerator

Als Impulsgenerator wird eine Wasserstofffunkenstrecke bei 12 atm (nach HEIDERSDORF³) mit zwei

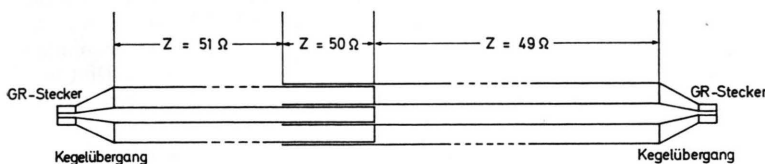


Abb. 4. Impulsleitung für Verzögerungszeiten im Subnanosekundengebiet.

quecksilberüberzogenen Silberspitzen als Elektroden benutzt (Abb. 3). Die Impulshöhe bzw. -breite kann durch den Wasserstoffdruck, den Widerstandswert von R und den Abstand der Elektroden beeinflusst werden. Damit kann eine Impulshöhe von 1000 V bei einer Halbwertsbreite von 0,4 ns erreicht werden. Die Kon-

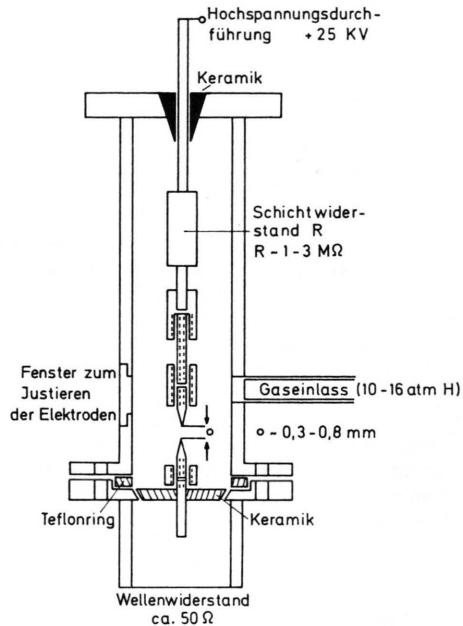


Abb. 3. Aufbau des Impulsgenerators.

stanz des Impulses nach Höhe und Breite bestimmt die Betriebssicherheit der gesamten Anordnung. Das bedingt einen häufigeren Elektrodenwechsel. In der Praxis lassen sich ca. 8 Betriebsstunden erreichen. Für die Messung einer Kurve braucht man im Mittel 30–60 Minuten.

Die Impulsleitung

Zur Einstellung der festen Verzögerungszeiten werden koaxiale Kabel der Firma General Radio verschiedener Länge mit einem Wellenwiderstand von 50 Ω benutzt. Für kürzere Verschiebezeiten als 1 ns werden ineinander verschiebbare Präzisionsrohre, die an den Enden mit kommerziellen Steckern der Firma General Radio verlötet wurden, verwendet. Eine Änderung von 1 mm entspricht einer Verzögerungszeit von $3 \cdot 10^{-12}$ Sekunden. Maximal kann man 3 ns erzielen (Abb. 4).

³ K. HEIDERSDORF, Diplomarbeit, Gießen 1966.

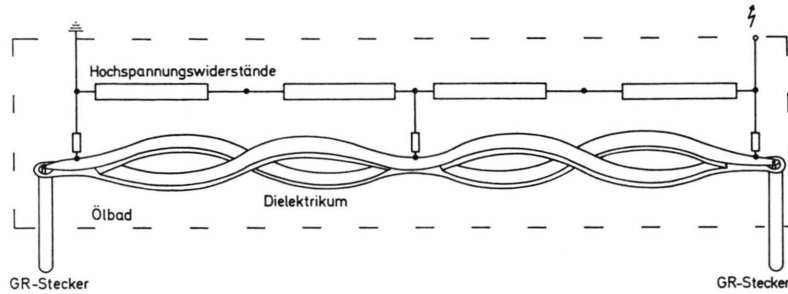


Abb. 5. Aufbau des Impulsübertragers.

Der hochspannungsfeste Impulsübertrager

Das Kathoden- und Gittersystem liegt auf Hochspannung. Deshalb ist zur Steuerung ein hochspannungsfester Impulsübertrager notwendig, an den extrem hohe Hf-Anforderungen zu stellen sind. Ein von HILBERG⁴ angegebener Bandleitungsübertrager wurde so modifiziert, daß er die geforderten Bedingungen erfüllt.

Der Übertrager besteht aus zwei Bandleitungen, die miteinander gemäß Abb. 5 verwoben und durch hochspannungsfestes Isoliermaterial getrennt sind. Die beiden Enden sind über einen möglichst reflexionsfreien Übergang an je eine Koaxialleitung angeschlossen⁵.

Der Bandleiter besteht aus dünnen versilberten Kupferbändern und etwas breiteren Polysterolstreifen, die mit einem Spezialkleber (UHU-Plast) zusammengeklebt wurden. Um die Hochspannungsfestigkeit zu erhöhen, wurden zwei gleichartige Übertrager hintereinander geschaltet, die mit hochspannungsfesten Widerständen auf definierten Potentialen gehalten werden. Die ganze Anordnung befindet sich in einem Plexiglasbehälter, der mit Transformatoröl gefüllt ist. Die Hochspannungsfestigkeit beträgt sicherlich mehr als 90 keV. Das Impulsverhalten kann man der Abb. 6 entnehmen.

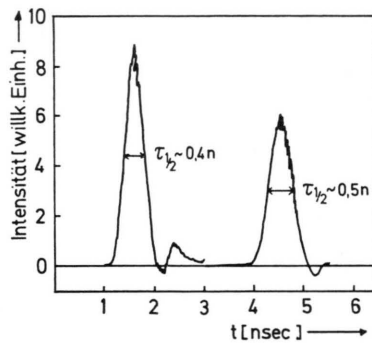


Abb. 6. Gegenüberstellung von Eingangs- und Ausgangsimpuls des Impulsübertragers.

Die Elektronenkanone

Der Aufbau der Gitter-Kathoden-Anordnung der Elektronenkanone EQ geht aus Abb. 7 hervor. Der

Wehnelt-Zylinder ist nicht mit eingezeichnet. Eine einfache Wendel aus thoriertem Wolframdraht (0,15 mm) bildet die Kathode. Das Gitter ist als Bandleiter ausgeführt, durch den die Elektronen hindurchfliegen können. Dazu sind beide durchbohrt; die Öffnung des äußeren ist mit einem Golddrahtnetz versehen. Wegen der negativen Gittervorspannung staut sich eine Elektronenwolke vor dem Netz. Bei Ankunft eines positiven Impulses wird ein Teil abgesaugt. Um die Aufstzeit zu verkürzen, wird der Impuls nach dem Passieren der Blende noch 3 cm weitergeleitet (das entspricht einer Laufzeit von 0,1 ns) und am offenen Ende reflektiert. Aus der Überlagerung ergibt sich eine Reduzierung der Halbwertsbreite des Impulses um den Faktor zwei. Berücksichtigt man, daß bei genügend großer negativer Gittervorspannung nur die schmale Spitze des Impulses ausgenutzt wird und daß die Raumladung weiterhin eine Verkürzung des abgesaugten Stromimpulses bewirkt, so kann man eine Aufstzeit von 0,1 ns erwarten.

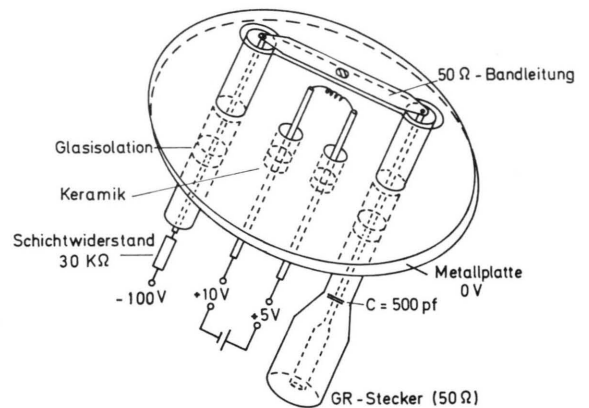


Abb. 7. Gitter-Kathoden-Anordnung der Elektronenquelle.

Testmessungen mit einem gewöhnlichen Multiplier zeigten eine hohe Anregungsintensität. Sie kann außerdem in weiten Grenzen durch die Gitterspannung und den Heizstrom variiert werden. Die Elektronenkanone kann deshalb universell eingesetzt werden. Der maximale Impulsstrom wurde auf ca. 10 mA geschätzt.

⁴ W. HILBERG, Nachrichtentechnische Zeitschr. 4, 219 [1965].

⁵ a) MEINKE/GUNDLACH, Taschenb. f. Hochfrequenztechnik, Springer-Verlag, Berlin 1956; b) MEINKE, Kurven, Formeln

und Daten der Dezimeterwellentechnik, vervielfältigtes Vorlesungsmanuskript, München 1949.

Der gittergesteuerte Multiplier

Den wesentlichen Teil der Apparatur bildet der gittergesteuerte Multiplier⁶. Mit Hilfe seines Steuergitters fungiert er als photoelektronischer Verschluss. Die Verschlusszeit ist durch die Steuerimpulsbreite bedingt, falls die RC-Zeit vernachlässigbar ist. Die RC-Zeit ist durch den Wellenwiderstand der Gitter-Kathoden-Anordnung (Abb. 8) und deren Kapazität gegeben. Für eine Zeit von 0,2 ns ergibt sich ein $C < 4$ pF.

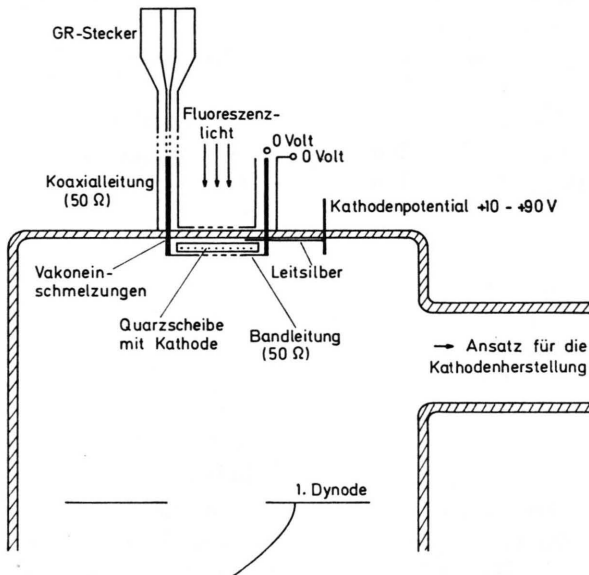


Abb. 8. Prinzipieller Aufbau der Gitter-Kathoden-Anordnung des gittergesteuerten Multipliers.

Um eine störende Emission des Steuergitters zu vermeiden, wurde die Photoschicht (Cs_3Sb) auf einer Quarzscheibe außerhalb des eigentlichen Multipliers angefertigt. Beim Herstellungsprozeß wurde der Multiplerraum stets auf einer Temperatur von 320 °C gehalten. Erst nachdem das überschüssige Cäsium aus dem Nebenraum, in dem die Photoschicht erzeugt wurde, langsam ausgetrieben war, wurde auch der Multiplier abgekühlt. Dann wurde die Scheibe mit der Schicht mechanisch in die Gitter-Kathoden-Anordnung gebracht.

Diese Anordnung ähnelt im Prinzip dem Aufbau des Steuergitters in der Elektronenkanone. Die elektronenemittierende Schicht liegt auf der Quarzscheibe zwischen dem Bandleiter auf positivem Potential gegen das Gitter. Der ankommende Auftastimpuls läuft über die Bandleitung und wird am offenen Ende des sich anschließenden kurzen koaxialen Leitungsstückes reflektiert. Durch die Superposition des hin- und rück-

laufenden Impulsteils entsteht ein verkürzter überhöhter Auftastimpuls vor der Kathode. Die Öffnungszeit ϑt ist nach den Messungen sicherlich kleiner als 0,2 ns.

Zur Vermeidung von Laufzeiteffekten muß die konstante Bremsfeldstärke genügend hoch sein (etwa 1000 V/cm). Da die Innenwandung des Multipliers zwischen Kathoden- und Vielfachersystem hochisolierend ist, erwies es sich als notwendig, die Außenwandung zu metallisieren⁷. Für das Potential dieses Belages wurde empirisch ein günstiger Wert im Bereich von $V_k - 50$ bis $V_k + 200$ Volt (V_k Kathodenpotential) ermittelt.

Meßergebnisse

Messungen an reinen Kristallen

Nach den heutigen Kenntnissen und Vorstellungen erfolgt die Fluoreszenzemission in der Regel beim Übergang vom angeregten π -Singulettzustand S_1 zum entsprechenden Grundzustand S_0 unabhängig von der Anregungsart mit einer entsprechenden Abklingdauer τ_0 .

Bei Elektronenanregung werden höher angeregte Zustände direkt oder über Ionenrekombinationen besetzt. Für die Energiedegradierung bis zum Fluoreszenzausgangsniveau S_1 werden allgemein sehr kurze Zeiten angenommen. Es liegen jedoch vereinzelte Messungen vor⁸, die dem widersprechen. Auch die folgenden Messungen zeigen, daß im Fluoreszenzprozeß weitere Zeitkonstanten auftreten, die die Apparatekonstante $1/\delta \approx 0,2$ ns übertreffen.

Als Testsubstanzen wurden einerseits das bereits vielfach untersuchte Anthracen, andererseits p-Terphenyl, das eine relativ kurze Abklingdauer von 3,5 ns⁹ hat, näher untersucht.

Die gemessene Abklingdauer ist häufig durch die Selbstabsorption verlängert. Das gilt insbesondere auch für das p-Terphenyl. Diese Verlängerung wirkt sich besonders auf den langwelligen Anteil der Fluoreszenz aus. Der Einfluß der Selbstabsorption¹⁰ hängt außerdem sehr stark von der Beobachtungsrichtung ab, besonders, wenn die Anregung, wie in diesem Fall, in einer dünnen Oberflächenschicht erfolgt. Die Abklingzeiten unterscheiden sich bei den Messungen an der Vorder- und der Rückseite des Kristalls beträchtlich. Deshalb werden hier nur die von der Vorderseite erhaltenen Meßkurven dis-

⁶ T. TANASESCU, Exp. Techn. Phys. **11**, 98 [1963].

⁷ Z. NARAY u. P. VARGA, British J. Appl. Phys. **8**, 377 [1957].

⁸ a) D. F. McDONALD, B. J. DUNN u. J. V. BRADDOCK, IRE Trans. Nucl. Sci. NS-7, June-Sept. 1960; b) siehe Anm. 2 a); c) K. KRAMER, Z. Naturforsch. **22a**, 1108 [1967]; d) W. R. FALK u. L. KATZ, Can. J. Phys. **40**, 978 [1962];

e) S. OWAKI, Y. KIMURA u. M. KANANISHI, J. Phys. Soc. Japan **28**, No. 5 [1970].

⁹ a) R. C. SANGSTER u. J. W. IRVINE, J. Chem. Phys. **24**, 670 [1956]; b) F. BELITZ, Z. Naturforsch. **25a**, 955 [1970].

¹⁰ a) J. B. BIRKS u. W. A. LITTLE, Proc. Phys. Soc. London **54**, 640 [1958]; b) F. BELITZ, Dissertation, Gießen 1970.

kutiert. Auch dabei wurde der langwellige Anteil bei den Messungen am p-Terphenyl durch ein UG 11-Filter unterdrückt, um die Wirkung der Selbstabsorption möglichst zu beseitigen.

Der Versuch, die gemessenen $I(t)$ -Kurven (I -Intensität) durch zwei Exponentialfunktionen – entsprechend einem Anklings- und Abklingsvorgang $I(t) = I_0(e^{-\gamma t} - e^{-\delta t})$ – zu beschreiben, scheitert in allen untersuchten Fällen daran, daß nach Abzug des Abklingsprozesses kein rein linearer Verlauf in der halblogarithmischen Darstellung übrig bleibt. Schon der Augenschein läßt wesentlich größere Zeitkonstanten als die Apparatezeitkonstante erkennen, die in den Kurven enthalten sind.

Eine befriedigende Darstellung im Rahmen der Meßgenauigkeit kann erst mit vier Exponentialfunktionen erhalten werden, von denen man eine als Fluoreszenzabklingdauer $\tau_0 = 1/\gamma$ und eine als Apparatezeitkonstante $1/\delta$ auffassen kann. Die beiden restlichen sind als weitere Zeitkonstanten des Anregungsprozesses aufzufassen. Dem entspricht das fol-

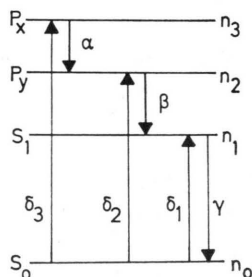


Abb. 9. Übergangsschema für reine Molekulkristalle bei Elektronenanregung.

gende Anregungs- und Übergangsschema (Abb. 9), das auf das Gleichungssystem

$$dn_1/dt = \beta n_2 - \gamma n_1 + B_3 e^{-\delta_1 t},$$

$$dn_2/dt = \alpha n_3 - \beta n_2 + B_2 e^{-\delta_2 t},$$

$$dn_3/dt = -\alpha n_3 + B_1 e^{-\delta_3 t},$$

mit $\delta = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3$

und dessen Lösung

$$I(t) = C_1 e^{-\alpha t} + C_2 e^{-\beta t} + C_3 e^{-\gamma t} + C_4 e^{-\delta t}$$

führt. Die Konstanten C_1 , C_2 , C_3 und C_4 sind durch die Zeitkonstanten α , β , γ und δ und die Anfangsbedingungen n_{30} , n_{20} und n_{10} eindeutig bestimmt und könnten bei ausreichender Meßgenauigkeit der experimentellen Kurven ermittelt werden.

Auf eine völlige Auswertung mußte jedoch in Anbetracht der Meßgenauigkeiten verzichtet werden. Es wurden im folgenden nur die Abklingdauer und die längste Anklingszeit ermittelt. Diese 1. Näherung $I = K(e^{-\gamma t} - e^{-\beta t})$ entspricht einem Zweistufenprozeß.

Für das p-Terphenyl (pT) erhielt man auf diesem Wege für die Abklingdauer bei Beobachtung von der Einstrahlseite $\tau_0 = 3,5$ ns und für die längste Anstiegszeit $\tau_{AN} = 0,75$ ns sowie bei der Beobachtung von der Rückseite $\tau_0 = 4,1$ ns und $0,75$ ns (Abb. 10 und 11).

Analoges gilt für Anthracen (A). Hier wurden für die Abklingdauer $\tau_0 = 24$ ns und für die Anstiegszeit $\tau_{AN} = 2,4$ ns gemessen (Abb. 12).

p-Terphenyl/Tetracen

Nach zur Zeit herrschenden Vorstellungen wirkt das Tetracen (T) als Excitonenfalle mit eigener Fluoreszenz. Die Grundgitterfluoreszenzabklingzeit τ soll daher mit wachsender Konzentration des Tetracens abnehmen. Für die Konzentrationsabhängigkeit nimmt man vielfach eine Stern-Volmer-Beziehung¹¹ $\tau_0/\tau = 1 + kc$ an (c = Molverhältnis).

Die Abb. 13, 14, 15 zeigen aus einer größeren Reihe gemessener Kurven drei charakteristische Beispiele. Die Abnahme der Abklingdauer mit steigendem Tetracengehalt ist gut zu erkennen. Ebenso ist der Beitrag weiterer Zeitkonstanten im Anstieg zu sehen, deren Zeitkonstanten ebenfalls mit wachsender Tetracenkonzentration abnehmen.

Die Darstellung $\tau(c)$ (Abb. 16) im halblogarithmischen Maßstab folgt in größerem Konzentrationsbereich der Stern-Volmer-Beziehung mit einem Halbwertsstoffmolverhältnis von $5 \cdot 10^{-5}$. Abweichungen treten bei höheren Konzentrationen auf, wie sie schon früher an anderen Systemen¹² festgestellt wurden. Die Ursachen sind noch unklar.

Der zeitliche Verlauf der Gastfluoreszenzintensität läßt sich im Gegensatz zu den reinen Kristallen und zur Grundgitterfluoreszenz der dotierten Kristalle befriedigend mit zwei Zeitkonstanten beschreiben (Abb. 17, 18, 19). Diese sollten nach der Vorstellung des Excitoneinfangs die Abklingdauer der Wirtsfluoreszenz τ und die der Gastmoleküle τ_G sein. Die gemessene Anstiegszeit τ_{ANG} ist jedoch etwas größer als die Abklingdauer der zur selben Konzen-

¹¹ O. STERN u. M. VOLMER, Phys. Z. **20**, 183 [1919].

¹² a) A. SCHMILLEN, Z. Phys. **150**, 124 [1958]; b) K. KRAMER, Dissertation, Gießen 1966.

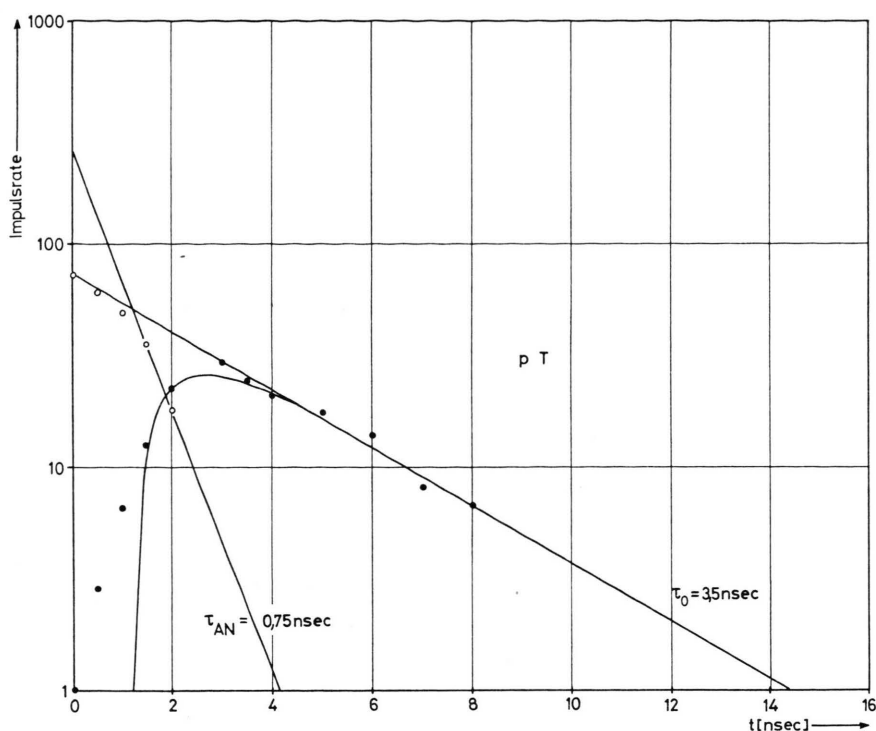


Abb. 10.

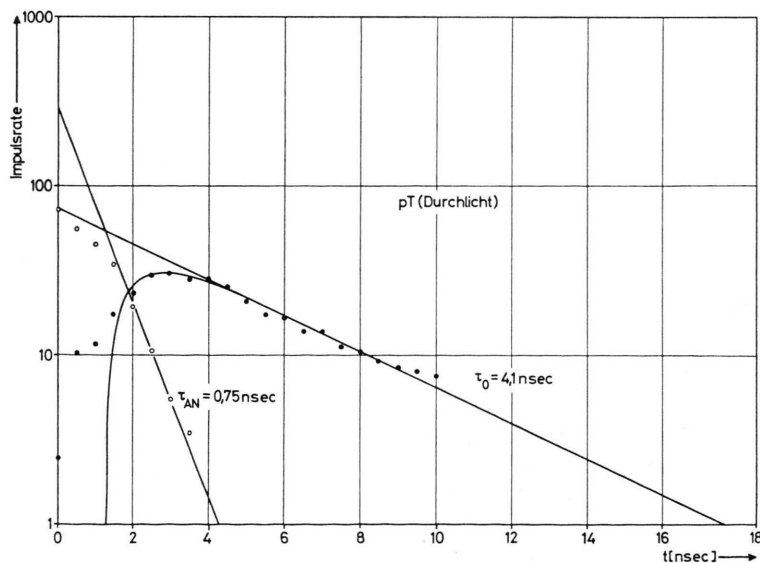


Abb. 11.

tration gehörenden Wirtsfluoreszenz τ , nimmt aber wie diese mit der Konzentration ab. Die Verlängerung ist wahrscheinlich durch die Selbstabsorption verursacht. Eine andere Erklärung findet sich in einer russischen Arbeit¹³.

Eine Zusammenstellung der Zeitkonstanten bringt die Tab. 1.

¹³ A. M. BOUNCH-BRUEVICH, B. P. KOVALEV, L. M. BELYAEV u. G. S. BELIKOVA, Optics and Spectroscopy **11**, 335 [1961].

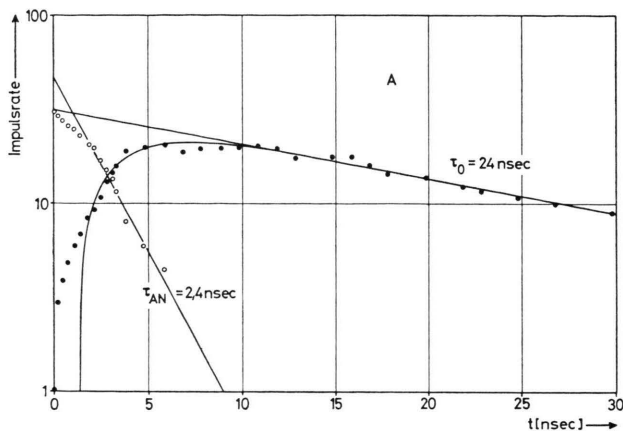


Abb. 12.

Abb. 10—12. Fluoreszenzverlauf von reinen Kristallen.

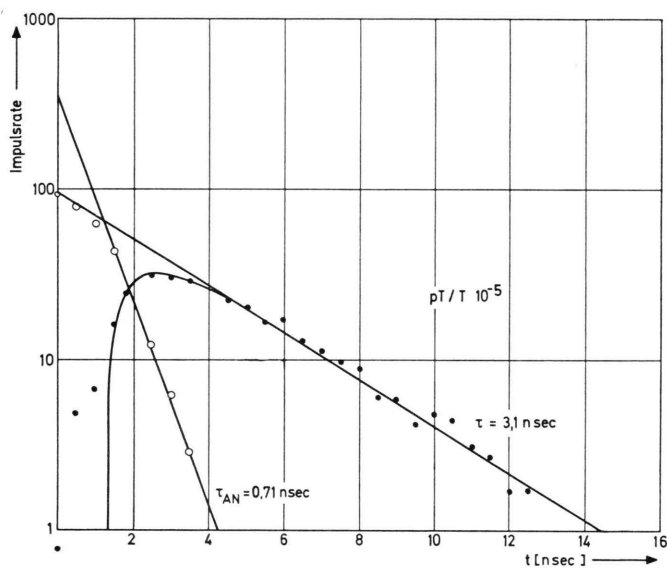


Abb. 13.

Diskussion

Die obigen Messungen bringen neben einer Wiederholung und Bestätigung bereits bekannter Aussagen über die Abklingvorgänge neue Informationen — auf Grund des höheren Auflösungsvermögens — über den gesamten Lumineszenzprozeß, besonders über den Anregungsvorgang bei der Anregung mit schnellen Elektronen. Die unerwartet langen Zeitkonstanten im Kurvenanstieg, über die auch schon vereinzelt andere Autoren⁸ berichtet haben, sind mit den gängigen Vorstellungen nicht ohne weiteres im Einklang. Sie bringen eine Spei-

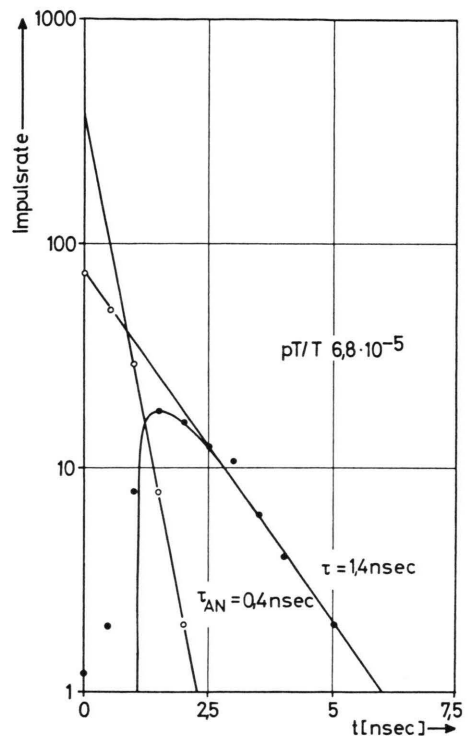


Abb. 14.

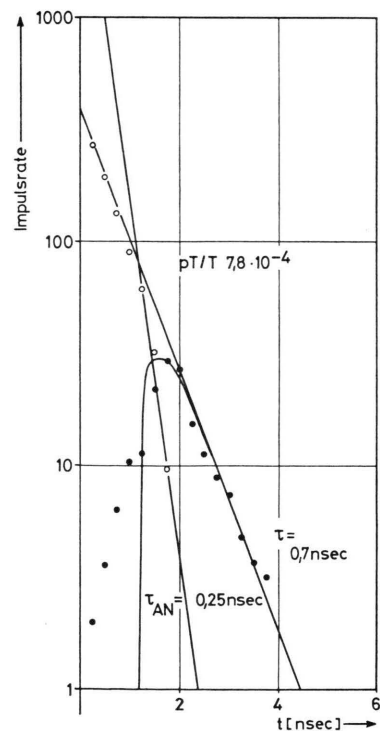


Abb. 15.

Abb. 13—15. Wirtsfluoreszenz von dotierten p-Terphenylkristallen.

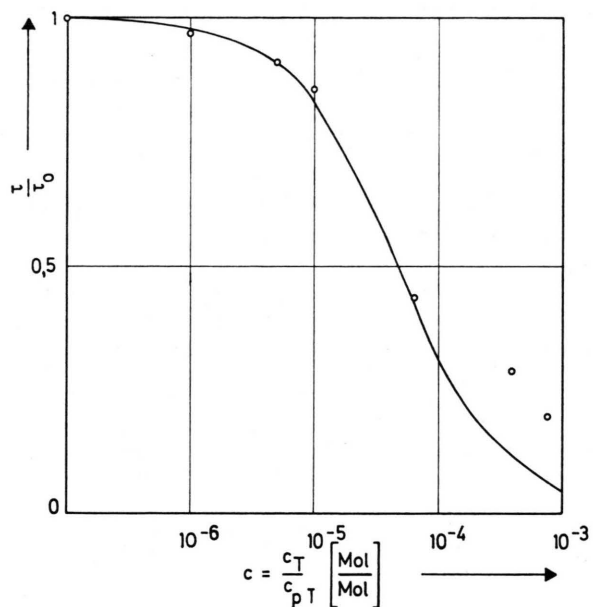


Abb. 16. Darstellung der Stern-Volmer-Formel ($\tau/\tau_0 = 1 + k c$).

cherung der Anregungsenergie zum Ausdruck. Dafür können entweder verzögerte Ionen-Elektronen-Rekombinationsprozesse oder andere angeregte Zustände verantwortlich sein. Nach SCHOTT¹⁴ soll die Rekombination von ionisierten Zuständen im Anthracenkristall nur 10^{-11} sec dauern. Danach bliebe

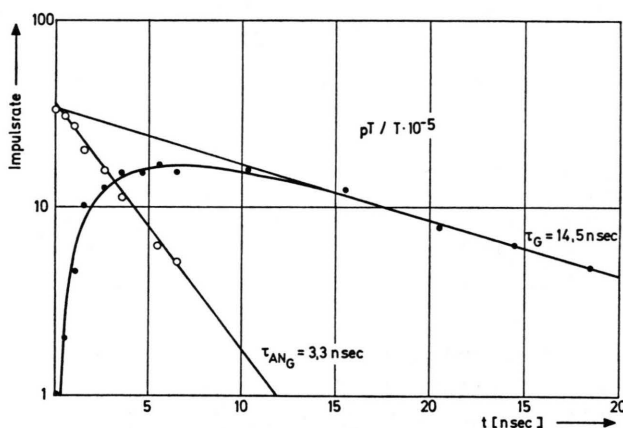


Abb. 17.

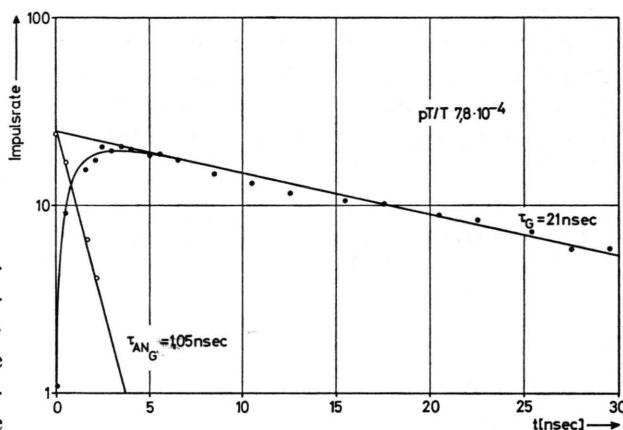


Abb. 19.

Abb. 17–19. Gastfluoreszenz von dotierten p-Terphenylkristallen.

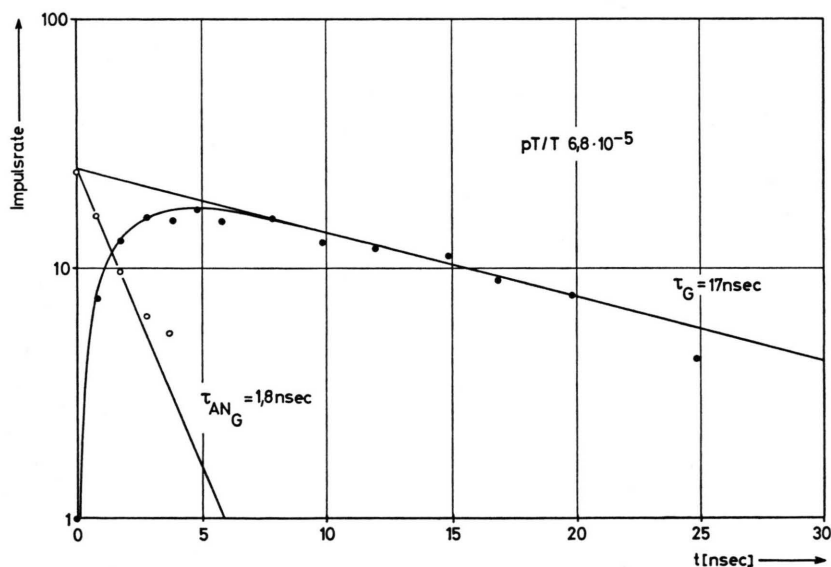


Abb. 18.

¹⁴ M. SCHOTT, Mol. Cryst. 5, No. 3 [1969].

Tab. 1. Zusammenstellung der Zeitkonstanten
(alle Zeiten in ns).

A	τ 24	$\tau_{\text{Durchlicht}}$ —	τ_{AN} 2,4	τ_{ANG}	τ_{G}
pT_{rein}	3,5	4,1	0,75		
$pT/T \cdot 10^{-6}$	3,4	4,1	0,75		
$pT/T \cdot 5 \cdot 10^{-6}$	3,2	3,7	0,75		11,6
$pT/T \cdot 10^{-5}$	3,1	3,4	0,7	3,3	14,5
$pT/T \cdot 6,8 \cdot 10^{-5}$	1,4	2,7	0,4	1,8	17
$pT/T \cdot 4 \cdot 10^{-4}$	1,05	2,1	0,4	1,5	17,5
$pT/T \cdot 7,8 \cdot 10^{-4}$	0,7		0,25	1,05	21

nur die Auffüllung des S_1 -Zustandes über höher angeregte Zustände. Für diese Übergangswahrscheinlichkeiten werden in der Regel aber auch Zeiten $< 10^{-10}$ sec angesetzt¹⁵. Vielleicht bedürfen diese Abschätzungen einer gewissen Revision.

Die Beobachtung, daß die Anstiegszeiten der Wirtsfluoreszenz ebenfalls deutlich von der Tetracenkonzentration abhängen, läßt vermuten, daß ein Transport der Energie zu den Fremdmolekülen be-

reits in den höheren, als Energiespeicher wirkenden Zuständen erfolgt.

Der im Institutslabor hergestellte gittergesteuerte Photomultiplier hat die an ihn gestellten Erwartungen bezüglich einer höheren Zeitauflösung — verglichen mit normalen Multipliern — in vollem Umfang erfüllt. Eine industrielle Produktion solcher Photomultiplier wäre sehr zu begrüßen.

Diese Arbeit wurde, unterstützt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen ausgeführt. — Für wertvolle Anregungen und Diskussionen möchte ich Herrn Professor A. SCHMILLEN herzlich danken. Herrn Professor W. HANLE und Herrn Professor A. SCHARMANN bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und ihre tatkräftige Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Phys. K. HEIDERSDORF danke ich für die Beratung beim Bau des Impulsgenerators, Herrn Dr. F. BELITZ für die Überlassung der Kristalle. — Besonders möchte ich den Institutsglasbläsermeister Herrn K. WALTHER und den Werkstattleiter Herrn K. MÜLLER erwähnen, die sich um die technische Durchführung besonders bemüht haben. Auch der Firma Hei m a n n möchte ich für die großzügige Beratung bei der Photoschichtherstellung und ihre Unterstützung bei glastechnischen Problemen danken.

¹⁵ a) P. P. FROSCHE u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **38**, 1187 [1963]; b) J. JORTNER u. M. BIXON, Mol. Cryst. Liquids Cryst. **9**, 213 (Juni) [1969].