

Der Lumineszenzprozeß in kristallinem Dibenzofuran mit Fremdmolekülen kontrollierter und unkontrollierter Konzentration (I. Die prompte Fluoreszenz) *

Klaus-Dieter Hoffmann

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. 35 a, 704–711 (1980); eingegangen am 23. Mai 1980

The prompte fluorescence of pure and anthracene doped crystals of dibenzofuran is characterized by the participation of a trap-fluorescence as can be concluded from the spectra and the fluorescence decay. The molar fraction of the traps has been estimated to be about 10^{-3} . A model is presented to describe the observed temperatur dependence of the fluorescence in the range $4.2 \leq T \leq 293$ K.

Dibenzofuran eignet sich aufgrund der energetischen Lage des ersten angeregten Singulett S_1 - und Triplet T_1 -Zustandes vornehmlich zum Studium der Energieübertragung zu verschiedenen eingebauten ähnlichen Fremdmolekülen, deren schwingunglose S_1 - oder T_1 -Niveaus energetisch tiefer als die des Dibenzofuran selbst liegen.

Nachdem es möglich schien, Dibenzofurankristalle herzustellen [1], deren spektroskopische Eigenschaften einen hohen Reinheitsgrad erwarten ließen [2], wurden „reine“ Dibenzofurankristalle und solche mit einer bekannten Anthracendotierung hergestellt, um den Energieübertragungsprozeß im System vom Dibenzofuran zum Anthracen zu studieren.

Anthracen wurde aus folgenden Gründen als Dotierung gewählt:

1. Der S_1 -Zustand des Anthracens liegt zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand des Dibenzofuran [3, 4].
2. Der T_1 -Zustand des Anthracen liegt unterhalb des T_1 -Zustandes des Dibenzofuran [3, 4].
3. Der Verteilungskoeffizient von Anthracen in Dibenzofuran ist größer als 1; das heißt, daß sich Anthracen sehr gut in das Dibenzofurangitter (Daten bei O. Dideberg et al. [5]) einbauen läßt.

1. Die Präparation der Kristalle

1.1. Substanzreinigung

Als Ausgangsmaterial diente Dibenzofuran zur Synthese der Firmen Fluka, Rüters und Merck mit einem Gehalt an Dibenzofuran von 98%. Dieses

* Teil von D 26 (Gießen).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmillen, I. Physikalisches Institut, Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.

0340-4811 / 80 / 0700-0704 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

Ausgangsmaterial wurde zunächst, gelöst in Petrolbenzin (Merck), an Al_2O_3 (Fa. Woelm, basisch, Aktivitätsstufe I) auf einer Chromatographiesäule vorgereinigt.

Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein weißes Pulver mit einem Restgehalt von etwa 10^{-6} Molanteilen Anthracen sowie unbekannten Mengen weiterer kurzwellig ($\lambda < 380$ nm) fluoreszierender Verunreinigungen (möglicherweise Benz-(f)-indan und Fluoren).

Danach wurde als weiteres Reinigungsverfahren die azeotrope Destillation des Dibenzofuran zusammen mit Äthylenglycol, angewandt.

Nach anschließender zweimaliger Vakuumsublimation zur Beseitigung von Restwasser und Äthylenglycolresten konnte eine Fluoreszenz von Anthracen weder in der prompten noch in der verzögerten Fluoreszenz des Materials beobachtet werden. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums lag nach diesen Reinigungsschritten bei etwa 340 nm; es entsprach damit noch nicht der zu erwartenden kurzweligen Emission des Dibenzofuran (0–0 Übergang nach Bree et al. [4] $32\,730\text{ cm}^{-1}$). Deshalb erfolgte eine weitere Reinigung auf einer horizontalen Zonenschmelzanlage. Nach etwa 200 Zonendurchgängen wurde das Dibenzofuran im geschlossenen Rohr mit verzögterer Fluoreszenz auf seine Reinheit hin untersucht. Im mittleren Teil der Probe ließen sich fluoreszenzspektroskopisch keine Verunreinigungen mehr nachweisen. Dieses Material wird im folgenden als „fluoreszenzrein“ bezeichnet, obwohl sich später in der Phosphoreszenz ein beträchtlicher Anteil an Fluoren nachweisen ließ **. Daraus wur-

** Eine Veröffentlichung hierzu befindet sich in Vorbereitung.



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 digitized 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.

den sowohl undotierte als auch mit Anthracen dotierte Dibenzofurankristalle hergestellt.

1.2. Die Kristallzucht

Reine DBF-Kristalle wurden nach Bridgeman-Stockberger [6] aus der Schmelze (25 g) und nach Vitovski [7] aus dem Dampf (10 g) mit der bei Meuser [8] beschriebenen Kristallzuchtanlage hergestellt.

Mit Anthracen dotierte Kristalle im Konzentrationsbereich 10^{-3} – 10^{-8} Molanteilen (≈ 10 g) wurden nur aus der Dampfphase gezogen, um eine homogene Verteilung sicherzustellen und die Fallenkonzentration möglichst niedrig zu halten [8].

2. Meßergebnisse

2.1. Spektren der prompten Fluoreszenz

2.1.1. Reiner Kristall

Abbildung 1a zeigt ein Spektrum des Dibenzofuran bei 4,2 K angeregt mit Licht der Wellenlänge 280 nm. Die kurzwelligste Emission liegt bei 307,3 nm (32538 cm^{-1}). Dieser Wert entspricht dem von Goldacker [9] für die Dibenzofuranfallenemission in reinen Dibenzofurankristallen angegebenen Wert von 32530 cm^{-1} . Nach Bree et al [4] liegt der 0–0 Übergang von Dibenzofurankristallen nach Absorptionsmessungen bei 4,2 K bei 32730 cm^{-1} , also 192 cm^{-1} höher.

Eine auf diesen Angaben beruhende Analyse des Spektrums ist in Tab. 1 zu ersehen. Die Halbwertsbreite des kurzwelligsten Maximums (32537 cm^{-1}) liegt ungefähr bei $0,8 \text{ nm}$ (85 cm^{-1}). Bei Temperaturerhöhung verschwindet oberhalb 100 K die relativ scharfe Struktur durch Verbreiterung der einzelnen Banden. Der Schwerpunkt der Intensität verschiebt sich zu längeren Wellenlängen als Folge wachsender Selbstsorption. Die Superposition zweier Emissionen, Band- und Fallenemission macht sich bei 200 K noch bemerkbar an einem Emissionsmaximum (Abb. 1b) bei 318,2 nm, welches mit abnehmenden Temperaturen gegenüber der Emission bei 320 nm an Intensität verliert. Dasselbe Verhalten zeigt ein Maximum bei 311 nm. Hier tritt die Emission zurück gegen eine Emission bei 314 nm. Eine entsprechende Beobachtung konnte bereits von Ganz [10] am 2,3 Dimethylnaphthalin gemacht werden. Dort wurde sie erklärt als Änderung der thermischen Wiederbefreiung aus flachen Fallen.

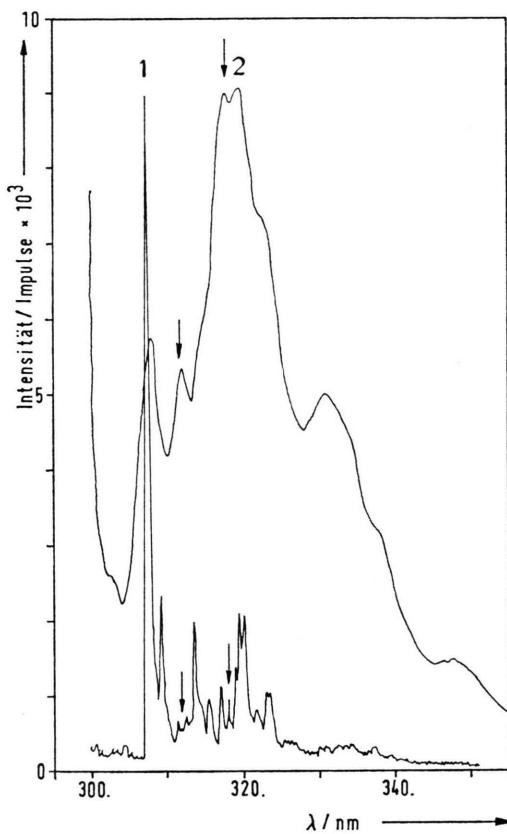


Abb. 1. Emissions-Spektren reiner Dibenzofurankristalle. 1: 4,2 K ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$), 2: 200 K ($\lambda_{\text{ex}} = 296 \text{ nm}$). Die markierten Maxima sind der Bandemission zuzuordnen.

Tab. 1. Das Fluoreszenzspektrum eines reinen Dibenzofurankristalls bei 4,2 K. 0–0 Übergang des Bandes nach Bree et al. [4]. In Klammern stehen die Energiedifferenzen, die in n-Heptan bei 4,2 beobachtet wurden [4].

λ/nm	\bar{v}/cm^{-1}	$\Delta\bar{v}/\text{cm}^{-1}$ zur Falle	$\Delta\bar{v}/\text{cm}^{-1}$ zum Band [4]
305,52	32 730	—	0–0
307,34	32 537	0–0	193 (212/224)
309,29	32 332	205 (212/224)	398 *
311,35	32 118	419 (426)	612 (619)
312,67	31 982	555 (558)	748 (752)
313,6	31 887	650 (664)	843 (843/854)
315,54	31 692	845 (843)	1038 (1034)
317,06	31 540	997 (1007)	1190 (1196)
318,15	31 432	1105 (1115)	1298 (1285/1311)
319,1	31 338	1199 (1196)	1392 (1412)
319,49	31 300	1237 (1243)	1430 (1419)
320,2	31 230	1307 (1311)	1500 (1493/1510)
321,75	31 080	1457 (1466)	1650 (1636/1671)
323,13	30 947	1590 (1592)	1783 *
324,0	30 864	1673 (1671)	1866 (1856/1863)

* keine Zuordnung möglich.

Diese Annahme trifft wohl auch im Falle des Dibenzofuran zu. Die Fallentiefe beträgt demnach etwa 193 cm^{-1} . Bei Zimmertemperatur erhält man das an anderer Stelle [2] bereits wiedergegebene Spektrum. Weiterhin konnte aufgrund von Meßergebnissen gezeigt werden, daß die Selbstabsorption noch bei 4,2 K vorhanden ist. Die integrale Intensität erwies sich im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 4,2 K als nahezu konstant.

2.1.2. Dotierte Kristalle

Wie erwartet, zeigen die Spektren der dotierten Kristalle eine mit zunehmender Anthracenkonzentration anwachsende sensibilisierte Fluoreszenz des Anthracen bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität der Dibenzofuranemission im kurzwelligen Teil des Spektrums ($\lambda < 380 \text{ nm}$) bis hin zum vollständigen Verschwinden bei 10^{-3} Mol/Mol . Der 0-0 Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ des Anthracen im Dibenzofuran liegt bei 25812 cm^{-1} (387,41 nm).

Die starke Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten von Anthracen- zu Dibenzofuranfluoreszenz weist auf eine Abnahme der Energieübertragung vom Dibenzofuran zum Anthracen mit sinkender Temperatur hin. Die Gesamtintensität bleibt dabei im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Als Beispiel zeigt Abb. 2 das Verhältnis von $J_{\text{Anthracen}}/J_{\text{Dibenzofuran}}$ als Funktion von T für einen mit $10^{-4} \text{ Molanteilen}$ dotierten Kristall.

Der 10^{-3} dotierte Kristall zeigt im Temperaturbereich $140 \geq T \geq 4,2 \text{ K}$ eine nahezu konstante Intensität, die allerdings bei Zimmertemperatur auf

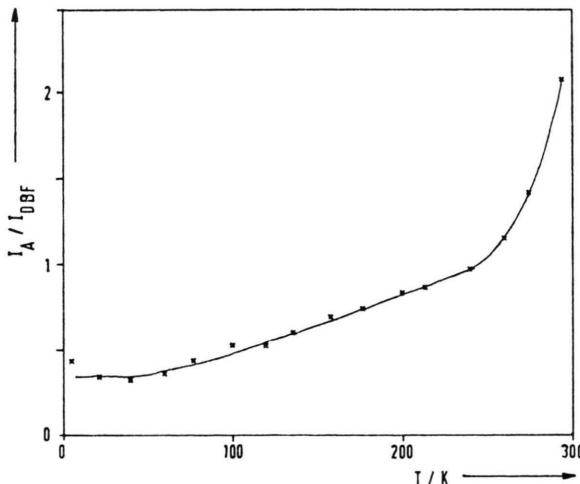


Abb. 2. Die relative Intensität von Anthracen zu Dibenzofuranemission für 10^{-4} M/M .

etwa 40% absinkt. Das beruht auf einer Abnahme der Quantenausbeute des Anthracen, verstärkt durch die Selbstabsorption.

3.2. Das Abklingverhalten der prompten Fluoreszenz

3.2.1. Undotierte Dibenzofurankristalle

Bei den zahlreichen Registrierungen von Abklingkurven nach kurzdauernder Blitzanregung zeigt sich eine komplizierte Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs von der Wellenlänge der anregenden Strahlung, von der Beobachtungswellenlänge und von der Temperatur.

a) Anregung mit 310 nm

Geht man davon aus, daß der 0-0 Übergang des freien Exzitons bei 32730 cm^{-1} oder $305,52 \text{ nm}$ liegt [4], so wurden bei der relativ langwelligen 310 nm Strahlung bevorzugt die Fallen mit dem 0-0 Übergang bei $307,34 \text{ nm}$ angeregt. Im Gebiet der tiefsten Temperaturen erhält man dann bei Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung aus dem Wellenlängenbereich 320 nm ein Abklingen, in dem als weitaus stärkste Komponente ein exponentieller Abfall mit einer Zeitkonstanten $\tau \sim 4,5 - 5 \text{ ns}$ auftritt. Mit steigender Temperatur tritt mit zunehmender Intensität eine zweite längere Komponente hinzu (Abbildung 3).

Mitßt man die Fluoreszenzstrahlung aus dem Wellenlängenbereich 330 nm, so tritt neben der kurzen Komponente von etwa 5 ns Dauer bei Zimmertemperatur eine zweite Komponente mit etwa 14 ns auf, die mit abnehmender Temperatur länger und länger wird und bei 4 K etwa 60 ns erreicht, wobei gleichzeitig ihre Intensität abnimmt. Es konnte zunächst nicht mit Sicherheit erkannt werden, ob es sich hier um eine zweite längere Komponente mit temperaturabhängiger Lebensdauer handelt oder um die Superposition zweier Komponenten von 14 ns und 60 ns mit temperaturabhängiger relativer Intensität.

b) Anregung mit 296 nm

Mit dieser kürzeren Wellenlänge werden bevorzugt das Grundgitter — aber zusätzlich auch die Fallen direkt — angeregt. Beobachtung bei 320 nm ergibt wiederum eine deutliche kurze Komponente mit etwa 5-6 ns Abklingdauer zusammen mit einer längeren Komponente, deren Lebensdauer mit der Temperatur scheinbar variiert. Wahrscheinlich beruht diese scheinbare Verlängerung von etwa 15 ns

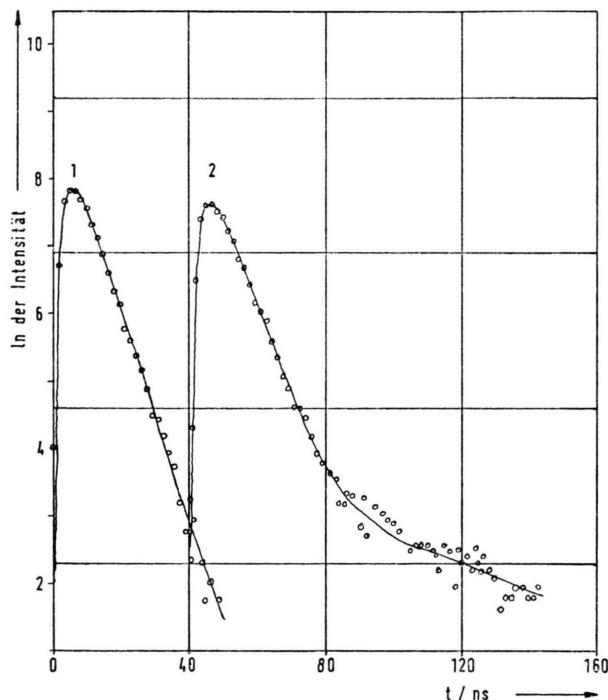


Abb. 3. Abklingkurven der Dibenzofuranfluoreszenz bei 320 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, 1: 4,2 K, 2: 150 K.

auf 35–40 ns aber wieder auf einem schwachen Beitrag einer noch längeren Komponente von 60 ns Dauer. Diese 60 ns Komponente wird jedenfalls deutlich sichtbar, wenn man die Fluoreszenz bei der Wellenlänge 330 nm mißt. Auch hier sinkt ihre relative Intensität zu tieferen Temperaturen hin ab (Abbildung 4).

Konnten in den Emissionsspektren mit ziemlicher Sicherheit zwei Elektronenübergänge nachgewiesen werden, die Emission des freien Exzitons und die Emission der Fallen, so sprechen die bisher diskutierten Abklingkurven für drei Emissionskomponenten mit Lebensdauern in der Größenordnung 5 ns, 15 ns und 60 ns. Um einer Zuordnung dieser drei Komponenten und einer Aufklärung über die Natur der dritten überschüssigen Komponente näher zu kommen, wurden Vergleichsmessungen an Lösungen von Dibenzofuran in n-Hexan (10^{-2} sowie 10^{-4} Mol/l) angestellt. Beobachtet man das Fluoreszenzabklingen dieser Lösungen bei der Wellenlänge 314 nm (der stärksten Emissionsbande), so ergibt sich bei Zimmertemperatur ein einfacher exponentielles Abklingen mit der Zeitkonstanten $\tau = 4,5$ ns. Der einfache exponentielle Ablauf bleibt auch nach dem Erstarren der Lösungen erhalten und bei 180 K und

125 K wurden die längeren τ -Werte $\tau = 7$ ns bzw. 8,4 ns gemessen. Das legt die Entscheidung nahe, die im reinen Kristall gemessene kurze Komponente der direkt angeregten Fallenfluoreszenz zuzuschreiben. Überraschenderweise wurde aber bei den Lösungen auch eine 60 ns Komponente beobachtet, wenn die Fluoreszenzstrahlung im Wellenlängenbereich 330 nm gemessen wurde. Nach einer Arbeit von Nott und Selinger [11] tritt in solchen Lösungen eine Excimerenfluoreszenz auf mit dem Maximum bei etwa 360 nm. Die gemessene 60 ns Komponente in diesen Lösungen ist daher vermutlich den Excimeren zuzuschreiben; das gleiche gilt wohl auch für den Kristall.

Damit ergibt sich folgende Zuordnung:

Die 4–5 ns Komponente entspricht einer Emission direkt angeregter Fallen, die ~ 15 ns Komponente ordnen wir der Emission freier Exzitonen zu und die 60 ns Komponente sprechen wir als eine Excimerenemission des Dibenzofuran an, die allerdings spektroskopisch nicht klar nachweisbar ist.

3.2.2. Anthracendotierte Kristalle

a) Direktanregung der Anthracenfluoreszenz mit Strahlung der Wellenlänge 337 nm

Diese Strahlung wird ausschließlich von den zugesetzten Anthracenmolekülen absorbiert. Die dann beobachtete Anthracenfluoreszenz — gemessen bei 410 nm — klingt erwartungsgemäß im ganzen Temperaturbereich $4,2 \leq T \leq 293$ K und bei allen meßbaren Konzentrationen nahezu exakt einfach exponentiell (über etwa 3 Zehnerpotenzen) ab. Die gemessenen Abklingdauern von 8,5 ns bei 4,2 K mit einem leichten Abfall von τ zu höheren Temperaturen entsprechen den Erwartungen für den monomolekularen Fluoreszenzprozeß innerhalb der eingebauten Anthracenmoleküle [10, 12].

b) Indirekte Anregung

Bei den höchst dotierten Kristallen (10^{-3}) tritt keine meßbare Dibenzofuranfluoreszenz mehr auf. Die ganze Emission geht von Anthracenmolekülen aus. Diese Fluoreszenzstrahlung, die im Wellenlängenbereich um 436 nm gemessen wurde, zeigt aber kein einfaches exponentielles Abklingen mehr. Die Kurven wurden zunächst mit einem doppelt exponentiellen Abklingen gefittet, was weitgehend gut gelang. Dabei ergaben sich zwei charakteristische Zeitkonstanten, eine kürzere mit der weitaus höchsten Intensität und einer Zeitkonstanten $\tau =$

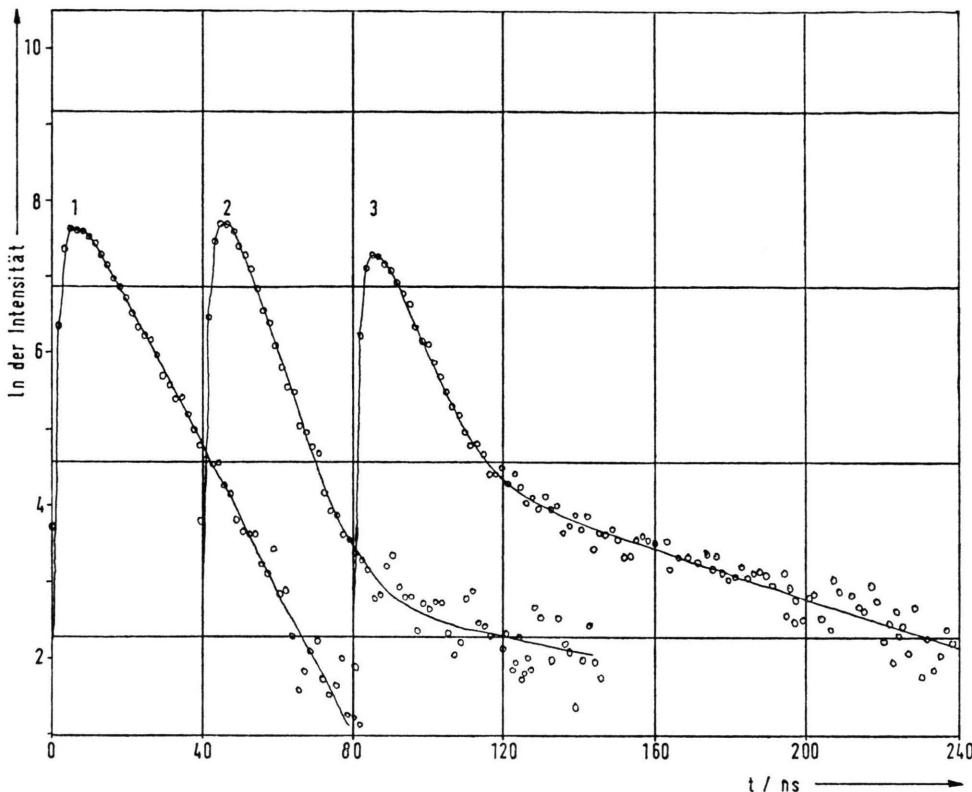


Abb. 4. Abklingkurven der Dibenzofuranfluoreszenz bei 330 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm. 1: 293 K, 2: 4,2 K, 3: 150 K.

10–12,5 ns — je nach Temperatur — und eine schwache Komponente mit etwa 20 ns.

Abbildung 5 zeigt eine Gegenüberstellung von direkt und indirekt angeregter Anthracenfluoreszenz für einen mit 10^{-3} Molanteilen dotierten Kristall. Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch die Kristalle mit Konzentrationen von 10^{-4} und 10^{-5} . Auch hier sind zwei Komponenten erkennbar. Die kürzeste Komponente hat einen etwas höheren Wert von ~ 13 –14 ns bei 10^{-5} . Die längere Komponente kann wegen ihres geringen Anteils hier nur noch ganz grob zu etwa 60 ns abgeschätzt werden bei den tiefsten Temperaturen. Bei 10^{-6} kann das Anthracenabklingen mangels Intensität nicht mehr vernünftig gemessen werden.

c) Die Dibenzofuranfluoreszenz

Sie fehlt vollständig bei den 10^{-3} dotierten Kristallen und tritt erst bei $\leq 10^{-4}$ mit meßbarer Intensität auf. Das Abklingen wurde auch hier versuchsweise mit zwei exponentiellen Komponenten gefitett. Man erhält eine kürzere Komponente, die bei 10^{-4}

τ -Werte von 3,5–5 ns aufweist, die mit der Temperatur etwas unregelmäßig streuen, bei 10^{-5} um 5 ns streuen und bei 10^{-6} bei etwa 5,5 ns liegen.

Die zweite, längere Komponente hat bei den 10^{-4} Kristallen bei Zimmertemperatur einen Wert von 10,4 ns und nimmt bis 20 K zu auf 20,6 ns. Bei 10^{-5} und 10^{-6} variiert diese Komponente mit der Temperaturabnahme von 15 ns nach etwa 20 ns. Wir sind der Meinung, daß diese scheinbare Zunahme der langen Komponente mit sinkender Temperatur auf der Beteiligung der beiden oben diskutierten Komponenten ~ 15 ns (Exzitonenband) und ~ 60 ns (Excimerenemission) beruht, wobei möglicherweise die Excimerenkomponente ein mit steigender Temperatur abnehmendes τ zeigt.

Bei der Wiedergabe der Meßkurven mit zwei abklingenden Exponentialfunktionen treten teilweise beträchtliche Optimierungsfehler auf, die wir auf die Summation zweier verschiedener Anklingvorgänge für die direkte Fallen- bzw. indirekte Fallen- (und Band-)anregung zurückführen, die von der rechnerischen Wiedergabe nicht berücksichtigt wird.

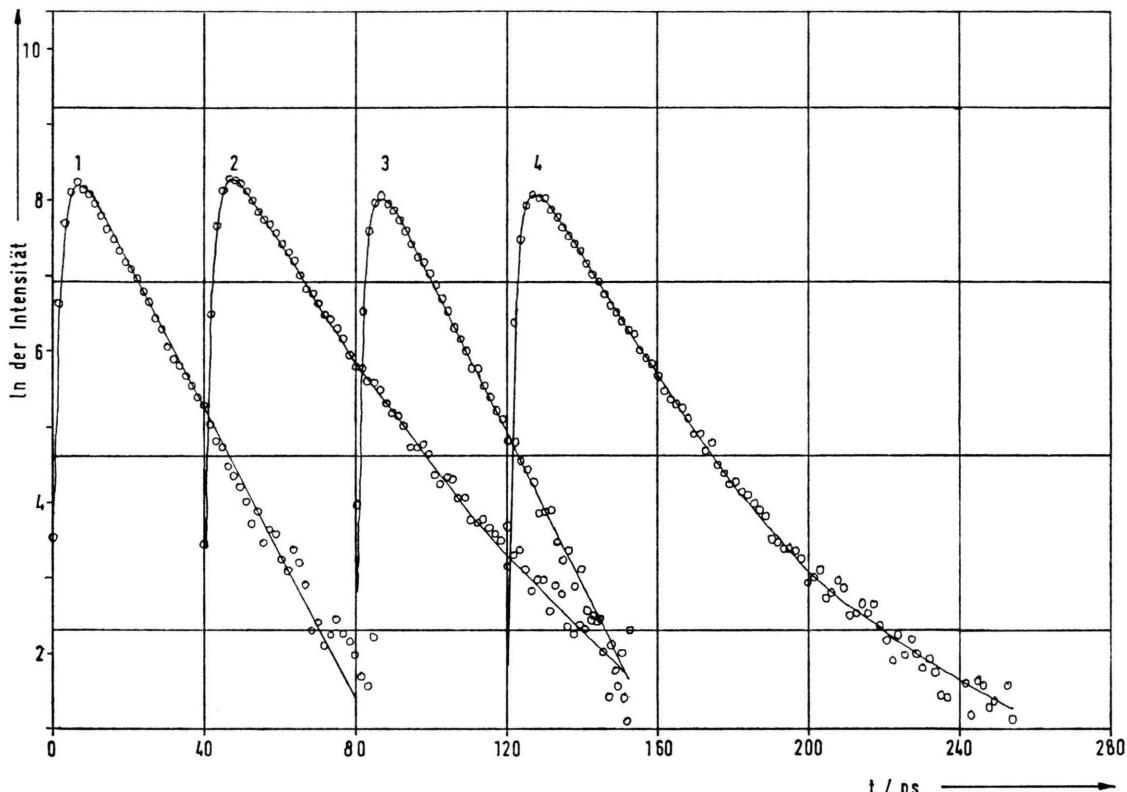


Abb. 5. Abklingkurven eines mit 10^{-3} M/M Anthracen/Dibenzofuran dodierten Kristalls bei Direktaanregung (1 u. 3: 100 K bzw. 28 K). $\lambda_{\text{ex}} = 337$ nm und indirekte Anregung (2 u. 4: 100 K bzw. 28 K) $\lambda_{\text{ex}} = 296$ nm.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Die vorstehenden Meßergebnisse enthalten folgende wichtigen Informationen:

Das Emissionsspektrum der undotierten Kristalle ist als Doppelspektrum von Band- und Fallenemission zu verstehen. Das führt zu nichtexponentiellen Abklingkurven, die zudem noch auf die Anwesenheit einer längeren dritten Komponente hinweisen, die vermutlich zu einer Excimerenemission gehört. Es findet im gesamten Temperaturbereich $4,2 \leq T \leq 293$ K keine wesentliche thermische Lösung der prompten Fluoreszenz statt (Konstanz der integralen Intensität).

Das legt die Interpretation der Meßergebnisse mit einem Modell gemäß Abb. 6 nahe. Diesem entspricht unter Verwendung der in Abb. 6 angegebenen Symbole das folgende System linearer gekoppelter Differentialgleichungen

$$\dot{n} = -(\alpha + \alpha_1)n + sf, \quad (1)$$

$$\dot{f} = \alpha_1 n - (\gamma + s)f, \quad (2)$$

dem an der rechten Seite von (1) oder (2) (evtl. an

beiden prozentual zur jeweiligen Absorption) ein inhomogenes Glied $I(t)$ hinzuzufügen ist, entsprechend der Energieaufnahme der anregenden Strahlung. Die Lösung des homogenen Gleichungssystems ist von der Form

$$n = c_1 \exp(r_1 t) + c_2 \exp(r_2 t), \quad (3)$$

$$f = \frac{a+b}{2s} c_1 \exp(r_1 t) + \frac{a-b}{2s} c_2 \exp(r_2 t) \quad (4)$$

mit

$$r_{1,2} = -\frac{(\alpha + \alpha_1) + (\sigma + \gamma)}{2} \pm \frac{1}{2} \quad (5)$$

$$\cdot \sqrt{(\alpha + \alpha_1)^2 + (\sigma + \gamma)^2 - 2\sigma(\alpha - \alpha_1) - 2\gamma(\alpha + \alpha_1)},$$

$$a = \alpha + \alpha_1 - (\sigma + \gamma),$$

$$b = \sqrt{(\alpha + \alpha_1)^2 + (\sigma + \gamma)^2 - 2\sigma(\alpha - \alpha_1) - 2\gamma(\alpha + \alpha_1)},$$

c_1, c_2 willkürliche Konstanten.

Die inhomogene Lösung mit einer Deltaanregung der Form $I(t) = n_0 \delta(0)$ ist, je nachdem ob die Energie vom Band oder von der Falle absorbiert wird, gegeben durch

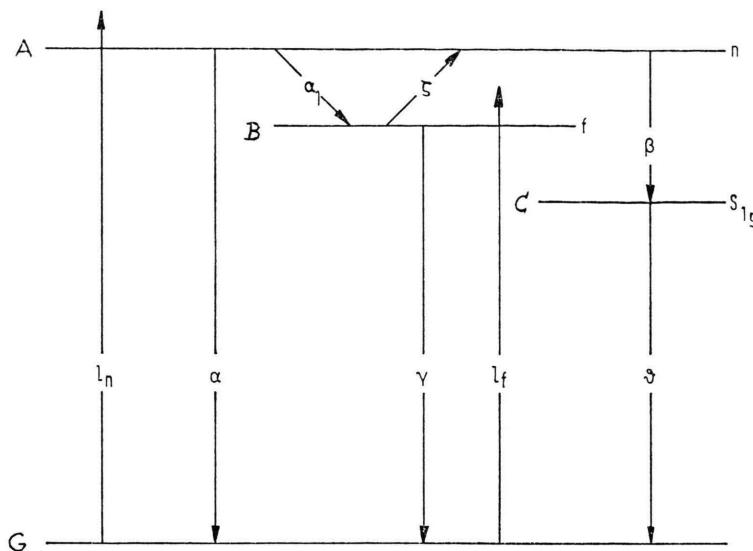


Abb. 6. Term- und Übergangsschema für die reinen und dotierten Dibenzofuran-kristalle. G Grundzustand, A Exzitonen-band, B Dibenzofuranfallen, C angeregter Zustand des Anthracen, n , f , s_{1g} die entsprechenden Besetzungsichten.

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

$$f(t) = \frac{n_0 \alpha_1}{b} [e^{r_1 t} - e^{r_2 t}], \quad (6)$$

bzw.

$$n(t) = \frac{f(0)s}{b} [e^{r_1 t} - e^{r_2 t}],$$

$$f(t) = \frac{f(0)}{2b} [(a + b)e^{r_1 t} + (b - a)e^{r_2 t}]. \quad (7)$$

Bei reiner Fallenanregung ist entsprechend (7) die Beteiligung der Bandfluoreszenz durch die thermische Wiederbefreiungsrate $s = s_0 \exp\{-\Delta E/kT\}$ gegeben. Die gemessenen Abklingkurven sind mit diesem Modell qualitativ gut zu verstehen. Auf eine quantitative Auswertung wurde vorerst verzichtet, da der relative Anteil von Band- und Fallenanregung bei unseren Experimenten nur sehr ungenau bestimmbar war.

Der Einbau von Anthracen führt zu einem zweiten energetisch tieferen Typ von lokalisierten Termen, die direkt oder indirekt über das Dibenzofuran angeregt werden können. Die Frage, ob die indirekte Anregung ausschließlich durch Einfang freier Exzitonen oder durch Übernahme der Energie angeregter Dibenzofuranfallen erfolgt, ist aus den vorliegenden Messungen nicht mit Sicherheit zu beantworten. Es fällt aber auf, daß auch bei der höchsten Anthracenkonzentration ($\sim 10^3$ Molanteile) das Abklingen der indirekt angeregten Anthracenfluoreszenz mit $\tau \sim 10-12,5$ ns deutlich verlängert er-

scheint, die Anthracenfluoreszenz also von einem längerlebigen Niveau gespeist wird. Dafür kommt nach den früher erörterten Überlegungen nur das Exzitonenband in Frage. Daß trotz der unmeßbar kleinen Dibenzofuranemission die Lebensdauer des Bandes nicht wesentlich stärker verkürzt erscheint, deutet auf eine Anregung über die Fallen hin. Dagegen spricht allerdings die Abnahme der Energieübertragung zum Anthracen mit sinkender Temperatur. Die Beobachtung, daß die Lebensdauer der freien Bandexzitonen bei einer Anthracenkonzentration von 10^{-3} Molanteilen nicht radikal verkürzt erscheint, läßt auf eine Fallenkonzentration in gleicher Größenordnung schließen. Diese Fallen sind möglicherweise als Gitterstörstellen, die durch den Einbau von Fluoren entstehen, zu identifizieren. Eine kommende Veröffentlichung II zeigt an Hand der Phosphoreszenz, daß die vorliegenden Kristalle noch Fluoren als Verunreinigung in einer Konzentration von etwa 10^{-3} enthielten.

Die vorliegende Arbeit wurde am 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 die stete Diskussionsbereitschaft und für viele wertvolle Hinweise und Kritiken zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Den Herren Dr. P. Ganz und Dr. G. Ullrich verdanke ich die benutzten Rechenprogramme. Die Auswertung der einzelnen Meßergebnisse wurde am Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt.

- [1] K. D. Hoffmann, Diplomarbeit, Gießen 1976.
- [2] K. D. Hoffmann, A. Schmillen u. H. Wolff, *Z. Naturforsch.* **32 a**, 105 (1977).
- [3] H. Wolff, Dissertation, Gießen 1976.
- [4] A. Bree, V. V. B. Vilkos u. R. Zwarich, *J. Mol. Spec.* **48**, 135 (1973).
- [5] O. Dideberg, L. Dupont u. J. M. André, *Acta Cryst. B* **28**, 1002 (1972).
- [6] Fox-Weisberger, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Interscience Publishers, New York, London S. 266 ff., 1963.
- [7] P. V. Vitovski, G. F. Dobrzhanskii, G. B. Netesov u. K. S. Chernyshev, *Sov. Phys. Crystall.* **13**, Nr. 3, 481 (1968).
- [8] W. Meuser, Diplomarbeit, Gießen 1973.
- [9] W. Goldacker, D. Schweitzer u. H. Zimmermann, *Chem. Phys.* **36**, 15 (1979).
- [10] P. Ganz, Dissertation, Gießen 1978.
- [11] P. R. Nott u. B. K. Selinger, *J. Luminescence* **5**, 138 (1972).
- [12] R. Legler, Dissertation, Gießen 1970.