

7 Dynamik der Stokes-Fluoreszenzen

Die zeitaufgelösten Messungen zur Fluoreszenz-Dynamik, die in Kapitel 7.2 gezeigt werden, sollen Aufschluß über den Energietransfer in CsCdBr₃ geben. Zunächst müssen die Zeitkonstanten aus den Meßkurven gewonnen und miteinander korreliert werden. Dazu muß überprüft werden, welche möglichen Energietransfermechanismen zur Erklärung herangezogen werden können. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie ein strahlender Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen unter Multipol-Wechselwirkung beschrieben werden kann und daß dieser Übergang zeitlich exponentiell verläuft. Im Anschluß wird der energetisch resonante Energietransfer nach Förster¹ und Dexter² beschrieben sowie der nichtresonante Energietransfer unter Phononenbeteiligung nach Holstein, Lyo, Orbach³. Es folgt eine kurze Beschreibung des Energietransfers für Austausch- und Superaustauschwechselwirkung. Danach wird anhand eines einfachen Modells der Zerfall der angeregten Zustände bei Pulsanregung zweier gekoppelter Ionen beschrieben. Zum Schluß dieses Kapitels wird die Problematik beschrieben, die sich bei der Bestimmung der Zeitkonstanten aus den Meßkurven durch Zerlegung in Exponentialfunktionen ergibt.

7.1 Theoretische Grundlagen

Als erste Grundlage soll der Übergang eines Elektrons von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ behandelt^{4,5} werden. Darauf bauen alle weiteren Herleitungen und Gedankengänge auf.

Ein ungestörtes System werde durch einen Hamilton-Operator H_0 beschrieben. Es befindet sich ohne Störung in seinem Eigen-Zustand $|n\rangle$ mit Eigenwert E_n . Wird dieses System durch eine zeitabhängige Oszillation, beschrieben durch den Hamiltonoperator H_1 , gestört, muß es durch neue Zustandsvektoren, die eine lineare Überlagerung der alten Eigenvektoren sind, beschrieben werden. Diese haben (zeitabhängige Störungstheorie 1. Ordnung) die Form:

$$\Psi = \sum_n c_n(t) \cdot |n\rangle \cdot e^{(-iE_n \cdot t / \hbar)} \quad (1)$$

und genügen der allgemeinen Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi = (H_1 + H_0) \Psi . \quad (2)$$

Nimmt man folgenden Hamiltonoperator für die Störung an

$$H_1 = V \cdot e^{-i\omega \cdot t} + V^* \cdot e^{i\omega \cdot t}, \quad (3)$$

erhält man unter Berücksichtigung eines Quasikontinuums an Frequenzen ω , mit denen das System in Wechselwirkung tritt, die Übergangswahrscheinlichkeit W_{fi} pro Zeiteinheit:

$$W_{fi} = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar^2} \cdot \left| V_{fi}^{(\omega)} \right|^2 \cdot \rho(\omega = \omega_{fi}) \quad (4)$$

Gleichung (4) ist auch als **Fermi's Goldene Regel** bekannt. Sie beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Anfangszustand $|i\rangle$ zu einem Endzustand $|f\rangle$ pro Zeiteinheit. Um die WW mit elektromagnetischer Strahlung etwas eingehender zu verstehen, muß man zunächst den Hamiltonoperator H_1 für die WW mit elektromagn. Strahlung entsprechend schreiben und dabei auch die WW des Magnetfeldes mit dem Elektron-Spin berücksichtigen. Man erhält zunächst,

$$H_1 = \sum_i \frac{e}{2m} \cdot \left(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + 2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B} + e^2 \cdot \mathbf{A}^2 \right). \quad (5)$$

Dabei ist \mathbf{B} das Magnetfeld, \mathbf{A} das Vektorpotential, der Zusammenhang ist $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Summiert wird über die Elektronen i . Der letzte Term in Gleichung (5), $e^2 \mathbf{A}^2$, beschreibt die WW der Photonen miteinander über die elektrostatische Kopplung zum Zentrum. Dieser Term kann jedoch für normale Lichtintensitäten vernachlässigt werden. Man nehme nun für das E-Feld und das B-Feld die Beschreibungen für eine sich ausbreitende elektromagnetische Welle:

$$E(\mathbf{r}, t) = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Moden}}} \left[\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)} \cdot e^{i \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)*} \cdot e^{-i \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right], \quad (6)$$

mit $E_k^{(0)} = i\omega_k \cdot A_k^{(0)}$. Der Ausdruck für \mathbf{B} ist analog. Dann kann man Gleichung (5) schreiben als:

$$H_1 = \frac{e}{im} \cdot \sum_{\text{Moden}} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k \cdot t)} \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\omega_k} + i \cdot \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{(0)} \right) + c.c.. \quad (7)$$

Dieser Operator entspricht der in Gleichung (3) vorausgesetzten Form. Nun ist es möglich den Term $V^{(\omega_k)}$ konkret anzugeben.

$$V^{(\omega_k)} \approx \frac{e}{im} \cdot \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\omega_k} + i \cdot \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)})}{\omega_k} + i \cdot \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{(0)} \right) \quad (8)$$

Um von Gleichung (7) zur Gleichung (8) zu gelangen, wurde die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt. Unter Berücksichtigung einiger Vektor- und Operatoridentitäten kann Gleichung (8) letztlich in die aussagekräftigere Form

$$V^{(\omega_k)} \approx \sum_i \left[e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} + \frac{e}{2m} \cdot (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} + \frac{1}{2} e \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^{(0)} \right] \quad (9)$$

umgeschrieben werden. Der erste Term in der Summe ist der elektr. Dipol Term, der zweite Term beschreibt den magnetischen Dipol und der dritte Term den elektrischen Quadrupol. Eine grobe Abschätzung der Übergangsstärken gibt das Verhältnis:

$$(e a_0)^2 : (\mu_b/c)^2 : (e a_0^2 \pi/\lambda)^2 = 1:10^{-5}:10^{-6}$$

Damit kann man für jeden dieser Terme die Transferrate W_{if} angeben. Unter der Berücksichtigung der beiden Polarisationsmoden und mit der Annahme, daß $|E_k^{(0)}|$ für die erlaubte Bandbreite konstant ist, erhält man für den elektrischen Dipoloperator folgende Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W_{fi}(ED) = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar^2} \cdot \sum_{pol} \left| \langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho_k(\omega) \quad (10)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten der beiden anderen Terme muß lediglich der jeweilige Ausdruck aus Gleichung 9 eingesetzt werden.

Berücksichtigt man nun noch die Möglichkeit, daß die Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ entartet sein können, die Entartung sei b_i für $|i\rangle$ und b_f für $|f\rangle$, so erhält man nach Mittelung über die Übergänge aus den Anfangszuständen:

$$W_{fi}(ED) = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{b_i} \cdot \sum_{i_n, f_m} \sum_{pol} \left| \langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho_k(\omega) \quad (11)$$

n, m bezeichnen die einzelnen Zustände der entarteten Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$. Um nun zwischen Absorption und Emission unterscheiden zu können, sollen die Zustände umgenannt werden. $|g\rangle$ bezeichne den Grundzustand, $|a\rangle$ den angeregten Zustand. Mit dieser Nomenklatur bezeichnet W_{ga} die Wahrscheinlichkeit für Absorption und W_{ag} die Wahrscheinlichkeit für Emission. Für die gleiche Strahlungsdichte verhalten sich damit die Übergangswahrscheinlichkeiten wie

$$b_g \cdot W_{ga} = b_a \cdot W_{ag} \quad (12)$$

Eine Berechnung_a der Übergangswahrscheinlichkeiten unter Berücksichtigung der Absorption, der stimulierten Emission und der spontanen Emission liefert schließlich für die Absorption:

$$W_{ga} = \frac{b_a}{b_g} A_{ag} n_\omega(T) \quad (13)$$

^a B.Henderson. & G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids

und

$$W_{ag} = A_{ag} \cdot (1 + n_{\omega}(T)) \quad (14)$$

für die Emission. $n_{\omega}(T)$ ist die Anzahl der Photonen in einer Mode der Frequenz ω . A_{ga} (siehe Gleichung (17)), die Wahrscheinlichkeit für einen spontanen Übergang, kann man aus Gleichung (11) erhalten, wenn man sie umschreibt auf die Energiedichte $u(\omega)$ pro Mode k . Die Energiedichte läßt sich wiederum als Funktion der Photonenenergie schreiben. Man erhält mit

$$u(\omega) = 4\varepsilon_0 \kappa \cdot |E_k^{(0)}|^2 \rho_k(\omega) = 2n_{\omega} \hbar \omega \rho_k(\omega) \frac{1}{V}, \quad (15)$$

$\kappa=n^2$, und folgendem Term für ρ

$$\rho_k(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \cdot \omega^2 \quad (16)$$

für den elektr. Dipoloperator die Gleichung für A_{ga} in folgender Form

$$A_{ag}(ED) = \frac{n \cdot \omega^3}{\pi \varepsilon_0 \cdot 3 \hbar c^3} \cdot \frac{1}{b_a} \cdot \sum_{g_n, a_m} \left| \langle g_n | \sum_i e x_i | a_m \rangle \right|^2. \quad (17)$$

7.1.1 Lebensdauer des freien Atoms für erlaubte Übergänge

Ausgehend von Gleichung 10 kann man nun die Lebensdauer eines angeregten Zustandes in einem freien Atom bestimmen sowie die Zeitabhängigkeit der Besetzung und damit der Intensität eines Zustandes. Da hier der Zerfall eines angeregten Zustandes betrachtet wird, liegt der Anfangszustand $|i\rangle$ energetisch über dem Endzustand $|f\rangle$. Die zeitliche Änderung der Anzahl N der Elektronen in $|i\rangle$ ist gegeben durch das Produkt der Übergangswahrscheinlichkeit von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$, W_{fi} , mit der momentanen Anzahl der Elektronen in $|i\rangle$.

$$\frac{d}{dt} N_i(t) = -W_{fi} \cdot N_i(t) \quad (18)$$

Eine einfache Integration liefert:

$$N_i(t) = N_i(0) \cdot e^{-W_{fi} \cdot t}. \quad (19)$$

$N_i(0)$ ist die Anfangsbesetzung nach einem kurzen Lichtpuls zur Zeit $t=0$. Man sieht, daß die Änderung der Besetzung eines angeregten Zustandes dann einen einfach exponentiellen Zerfall hat. Die Meßdaten in Abschnitt 7.2 zeigen das Zeitverhalten der Fluoreszenzintensität. Intensität ist die emittierte Energie pro Sekunde :

$$I(\omega)_t = W_{fi} \cdot N_i(t) \cdot \hbar \omega. \quad (20)$$

Damit ändert sich auch die Fluoreszenzintensität exponentiell:

$$I(\omega)_t = I(\omega)_0 \cdot e^{-W_{fi} \cdot t} . \quad (21)$$

Die Lebensdauer eines Zustandes $|i\rangle$ ergibt sich damit zu

$$\tau = \frac{1}{W_{fi}} \quad (22)$$

Das ist auch gleichzeitig der Erwartungswert für die Zeit $\langle t \rangle$, die sich ein Elektron im Zustand $|i\rangle$ aufhält. Nun soll noch eine Abschätzung der Lebensdauer im Falle eines erlaubten elektrischen oder magnetischen Dipol-Überganges durchgeführt werden.

Nimmt man in Gleichung (17) für n den Brechungsindex⁶ von CsCdBr₃, $n=1.775$, eine mittlere Wellenlänge von 500nm und für $\langle r \rangle \cong 10^{-10}$ m, erhält man für $W_{fi}(ED) \cong 10^8/s$, was einer Lebensdauer von $\tau=10$ ns für das freie Atom mit erlaubtem Dipol-Übergang bedeutet. Nimmt man hingegen den magnetischen Dipolübergang, erhält man mit denselben Werten $W_{fi}(MD) \cong 10^3/s$. Das entspricht einer Lebensdauer im ms-Bereich. In einem Festkörper, insbesondere bei kristallfelderzwungenen elektr. Dipolübergängen innerhalb der 4f Schale (in erster Näherung Paritätsverboten), ist die Lebensdauer für den elektr. Dipolübergang bei SE-Ionen jedoch viel länger. Sie liegt bei Zeiten größer 10 μ s.

7.1.2 Energietransfer

Bisher wurde die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen für ein freies Atom hergeleitet. Der exponentielle Zerfall des höheren Zustandes und die Definition der Lebensdauer wurden gezeigt. Eine erste Abschätzung der Lebensdauer für einen erlaubten elektrischen und magnetischen Dipolübergang unter Emission eines Photons wurde gegeben. In diesem Abschnitt werden die Wechselwirkungen der optischen Zentren untereinander sowie mit dem sie umgebenden Festkörper kurz beschrieben. Ihr Einfluß auf die Lebensdauer bzw. die Geschwindigkeit der Wechselwirkungsprozesse wird abgeschätzt.

7.1.2.1 Energietransfer durch elektrostatische Wechselwirkung

Förster¹ und Dexter² waren die ersten, die den Energietransfer zwischen zwei Ionen über elektrostatische WW theoretisch beschrieben haben. Gegeben seien zwei Ionen A (Donator) und B (Akzeptor) mit dem Abstand R (siehe Abbildung 7.2). Betrachtet wird der Energietransfer von Ion A zum Ion B. Das System wird durch den Produktzustand $|A\rangle|B\rangle=|AB\rangle$ beschrieben.

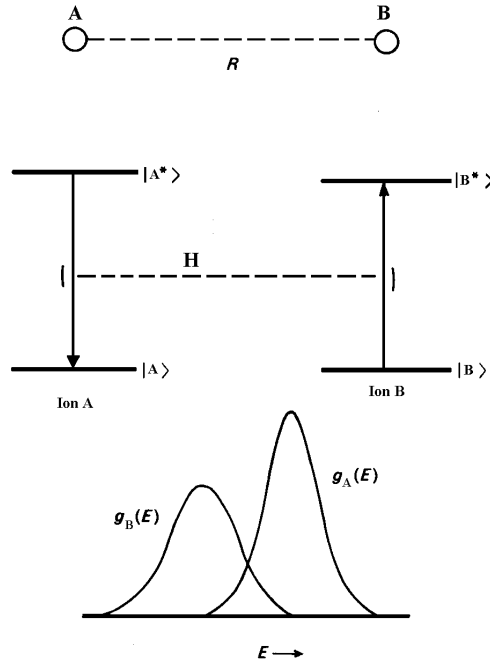


Abbildung 7.1 Zwei Ionen A und B haben den Abstand R zueinander. Ion A befindet sich im angeregten Zustand, Ion B im Grundzustand. Die beiden Ionen sind über den Hamiltonoperator H miteinander verbunden. Zu sehen ist der Überlapp der homogenen Linienbreiten für die Emission des Ions A, $g_A(E)$ und die Absorption des Ions B, $g_B(E)$

Ion A zeigt eine homogene Linienform in der Emission, die durch die Linienformfunktion $g_A(E)$ beschrieben wird. Ion B hat eine Absorption, die durch die homogene Linienform $g_B(E)$ beschrieben werden kann. Am Anfang befindet sich Ion A im angeregten, Ion B im Grundzustand, d.h. $|i\rangle = |A^*B\rangle$. Eine Wechselwirkung H_1 bewirkt den Übergang in den Endzustand $|f\rangle = |AB^*\rangle$. Mit Gleichung 4 läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit schreiben:

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle AB^* | H_1 | A^*B \rangle \right|^2 \int g_A(\omega) \cdot g_B(\omega) \cdot d\omega \quad (23)$$

Das Überlappintegral in Gleichung (23) bedeutet, daß dieser Prozeß zunächst nur für energetisch resonante Übergänge möglich ist, da das Überlappintegral sehr schnell klein wird, wenn die Energiedifferenz zwischen den Übergängen größer wird.

Nun ist noch zu klären, wie sich der Wechselwirkungsoperator H_1 zusammensetzt. Davon hängt ab, ob man das Übergangsmatrixelement in ein Produkt aus Donatoranteil und Akzeptoranteil zerlegen kann, die sich dann separat betrachten lassen.

Die elektrostatische WW zwischen den Elektronen an Ion A und Ion B ist gegeben durch den WW-Operator

$$H_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\kappa} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{Bj} - \mathbf{r}_{Ai}|} \quad (24)$$

Dabei wird über die Elektronen i und j von Ion A und Ion B summiert. R ist der Abstand der Ionen, $r_{A,B}$ ist der Abstand der Elektronen zum Ionenrumpf. Der geometrische Zusammenhang ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Unter der Bedingung, daß der Ionenabstand R größer ist als die Summe von r_{Ai} und r_{Bj} (d.h. das heißt, daß das direkte Überlappintegral der beiden Elektroneneigenfunktionen klein bzw null ist), kann der Summenterm entwickelt werden.

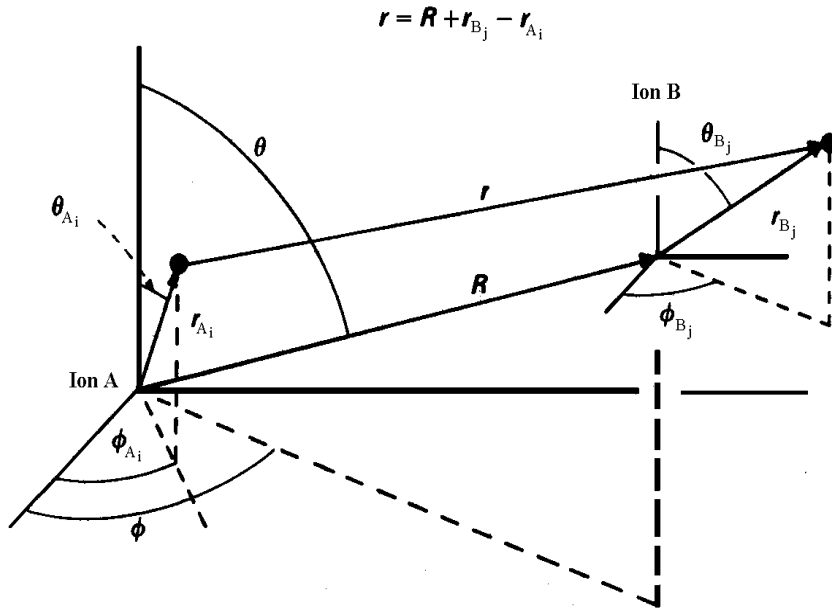


Abbildung 7.2 Geometrischer Zusammenhang zwischen Ion A und Ion B. R ist der Abstand der Ionen, r_{Ai} und r_{Bj} sind die Abstände Ionenrumpf-Elektron, r ist der Abstand der Elektronen zueinander.

Nach Carlson and Rushbrooke⁷ (1950) erhält man für Gleichung (24)

$$H_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\kappa} \sum_{i,j} \sum_{\substack{k_1,k_2 \\ q_1,q_2}} \frac{G(k_1,k_2,q_1,q_2)}{R^{1+k_1+k_2}} \cdot [C_{q_1+q_2}^{(k_1+k_2)}(\theta,\varphi)]^* \cdot \mu_{q_1}^{(k_1)}(\mathbf{r}_A) \cdot \mu_{q_2}^{(k_2)}(\mathbf{r}_B) \quad (25)$$

Damit konnte der WW-Operator in ein Produkt zerlegt werden, so daß \mathbf{r}_A und \mathbf{r}_B jeweils in einem Produktterm vorkommen. Die in Gleichung (25) verwendeten Abkürzungen:

$$\mu_{q_1}^{(k_1)}(\mathbf{r}_A) = \sum_i e \mathbf{r}_{Ai}^k \cdot C_{q_1}^{(k_1)}(\theta_{Ai}, \varphi_{Ai}), \quad (26)$$

$$\mu_{q_2}^{(k_2)}(\mathbf{r}_B) = \sum_j e \mathbf{r}_{Bj}^k \cdot C_{q_2}^{(k_2)}(\theta_{Bj}, \varphi_{Bj}), \quad (27)$$

$$C_q^{(k)}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot Y_k^q(\theta, \varphi), \quad (28)$$

$$G(k_1, k_2, q_1, q_2) = (-1)^{k_1} \cdot \sqrt{\frac{(2 \cdot k_1 + 2 \cdot k_2 + 1)!}{(2 \cdot k_1)! (2 \cdot k_2)!}} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_1 + k_2 \\ q_1 & q_2 & -q_1 - q_2 \end{pmatrix} \quad (29)$$

Die Matrix in Gleichung (25) steht für das 3J-Symbol. Y_k^q ist die Kugelflächenfunktion.

Wie man aus Gleichung (22)-(25) sieht, tragen nur Terme mit $k_1 \neq 0$ und $k_2 \neq 0$ zu dem Transfer bei. Terme mit $k_i = 0$ liefern nur einen statischen Beitrag. Der erste Beitrag kommt also von $k_1 = k_2 = 1$. Der Operator H_1 in Gleichung (28) ist sehr komplex und die Berechnung von W_{AB} nach Gleichung (19), die das quadrierte Übergangsmatrixelement enthält, ist sehr schwer. Ein vereinfachter Weg wurde von Kushida⁸ (1973) gefunden, der über θ und φ gemittelt hat und unter Ausnutzung der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen die Kreuzterme vernachlässigte. Man erhält dann die vereinfachte Gleichung:

$$\left| \langle AB^* | H_1 | A^* B \rangle \right|^2 = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\kappa} \right)^2 \cdot \sum_{k_1, k_2} \left(\frac{1}{R^{1+k_1+k_2}} \right)^2 \cdot \frac{(2k_1+2k_2)!}{(2k_1+1)! \cdot (2k_2+1)!} \left| \mu_A^{(k_1)} \right|^2 \left| \mu_B^{(k_2)} \right|^2 \quad (30)$$

$$\left| \mu_A^{(k_1)} \right|^2 = \sum_{q_1} \left| \langle A | \mu_{q_1}^{(k_1)}(\mathbf{r}_A) | A^* \rangle \right|^2, \quad (31)$$

Gleichung (27) gilt auch entsprechend für Ion B. Gleichung (26) zeigt, daß man die Übergangsmatrixelemente von Ion A und Ion B getrennt berechnen kann. Die Energietransferwahrscheinlichkeit ist aus dem Produkt der beiden gegeben. Das Matrixelement für $k_1 = k_2 = 1$ beschreibt den elektrischen Dipol-Dipol-Übergang, $k_1 = 1$ und $k_2 = 2$ den Dipol-Quadrupol-Übergang und $k_1 = k_2 = 2$ den Quadrupol-Quadrupol-Übergang. Man erhält die Abstandsabhängigkeit:

$$W_{AB} = \sum_{m=6,8,10,\dots} \frac{\alpha^{(m)}}{R^m} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (32)$$

$\alpha^{(m)}$ enthält die Matrixelemente, deren genaue Zusammensetzung die Größe des jeweiligen Multipol-Beitrags entscheidend beeinflusst, daher ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Gleichung (27) nicht zwingend dominant, insbesondere nicht bei kleinen Abständen R.

In $\alpha^{(m)}$ kommen die Auswahlregeln für die jeweiligen Multipol-Übergänge zum tragen, die (mit Ausnahme des Dipol-Überganges) paritätserlaubt sind.. Der elektrische Dipol-Übergang ist bei den 4f Elementen primär paritätsverboten. Beimischungen der $4f^{(n-1)}5d$ -Zustände durch ungerade Kristallfeldkomponenten können dieses Verbot jedoch abschwächen. Judd⁹ (1962) und Ofelt¹⁰ (1962) haben einige allgemeine Auswahlregeln für Dipol-Übergänge der Selten-Erd-Ionen für die 4f-Zustände angegeben:

$$\Delta J \leq 6, \Delta L \leq 6 \text{ und } \Delta S = 0 \quad (\text{Russel-Saunders-Näherung}).$$

Selten-Erd-Ionen mit gerader Elektronenanzahl haben zusätzlich:

$$\mathbf{J} = 0 \leftrightarrow \mathbf{J}' = 0 \text{ ist verboten;}$$

$$\mathbf{J} = 0 \leftrightarrow \text{ungerade } \mathbf{J} \text{ ist schwach erlaubt;}$$

$J=0 \leftrightarrow J=2,4,6$ stark erlaubt.

Für den magnetischen Dipol-Übergang (bisher bei Energietransfer nicht identifiziert) gilt:

$\Delta J=0,\pm 1; J=0 \leftrightarrow J'=0$ ist verboten.

7.1.2.2 Phononenbegleiteter Energietransfer

Nun sind gerade bei unterschiedlichen Ionen im Falle eines Energietransfers von Ion A zu Ion B die Energiedifferenzen der beiden beteiligten Zustände in Ion A und der beiden Zustände in Ion B nicht immer übereinstimmend, d.h. resonant (siehe auch z.B. Abbildung 7.3.). Also ist das Überlappintegral der homogenen Linienbreiten sehr klein und würde einen effektiven Transfer zwischen unterschiedlichen Ionen verhindern. Dasselbe Argument gilt auch für Ionen gleicher Art, die an unterschiedlichen kristallographischen Plätzen sitzen oder ganz allgemein für einen Transfer zwischen Zuständen, die energetisch weiter voneinander entfernt sind als die homogene Linienbreite. In diesem Fall kann der Energietransfer unter Phononenbeteiligung, in der Regel 1-Phononprozesse oder 2-Phononprozesse ermöglicht werden.

Für den 1-Phononprozess muß man beachten, daß die Wellenlänge des Phonons kleiner sein muß als der Ion-Ion-Abstand, da sonst beide Ionen gleichermaßen moduliert werden und somit keine Änderung der Energiedifferenz eintritt. Dabei kann sowohl der Grundzustand, als auch der angeregte Zustand moduliert werden, um die Energiedifferenz auszugleichen. Der 1-Phononprozess findet selbstverständlich nur an einem Ion statt. Es kann sich dabei um Emission wie um Absorption handeln. Der Wechselwirkungsprozeß zwischen beiden Ionen ist dann der gleiche, der oben beschrieben wurde. Eine ausführliche Beschreibung findet man in Holstein³. Da für den 1-Phonon-Prozeß die Phononendichte von großer Bedeutung ist, kann die Relevanz dieses Prozesse deutlich kleiner sein als die eines Zwei-Phononen-Prozesses, wenn die Phononendichte für die benötigte elektronische Energiedifferenz zu klein ist.

Im Falle des 2-Phononenprozesses gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Differenz oder Summe der beiden Phononenenergien muß dabei immer dem Energieunterschied der beiden an dem Transfer beteiligten Zustände entsprechen. Absorption und Emission des Phonons findet an beiden Ionen statt, kann aber auch nur an einem Ion stattfinden. In letzterem Fall spricht man von einem Raman-Prozeß. Die nachfolgenden Abbildungen verdeutlicht die Prozesse. Der Energietransfer verläuft dann nach den oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten.

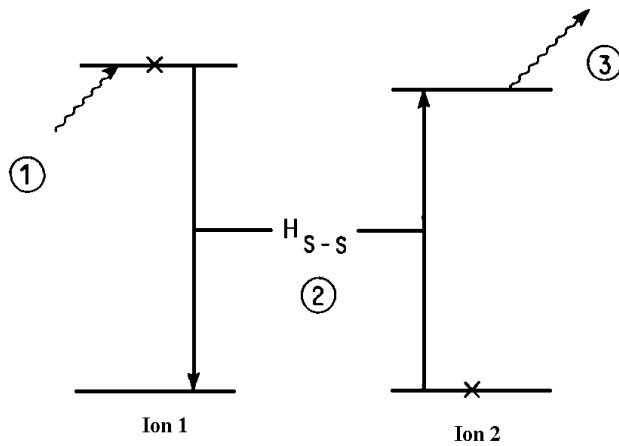


Abbildung 7.3 2-Phononenprozeß. Ion 1 absorbiert ein Phonon (Prozeß 1), die Energie wird durch H_{S-S} transferiert (Prozeß 2), Ion 2 emittiert ein Phonon (Prozeß 3).

Abbildung 7.3 zeigt einen zwei-Phononenprozeß. Absorption und Emission finden hier an unterschiedlichen Ionen statt. Die beiden Ionen sind durch den Wechselwirkungsoperator H_{S-S} miteinander gekoppelt. Die Reihenfolge der Prozesse, Phonon-Absorption, Energietransfer, Phonon-Emission, ist beliebig vertauschbar.

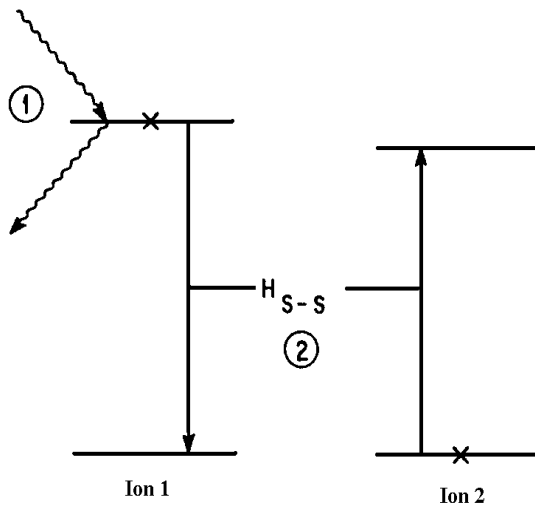


Abbildung 7.4 Dieser zwei Phononen-Prozeß wird, in Analogie, Raman-Prozeß genannt. Absorption und Emission eines Phonons finden simultan an einem Ion (hier: Ion 1) statt. Danach erfolgt der Energietransfer zu Ion 2.

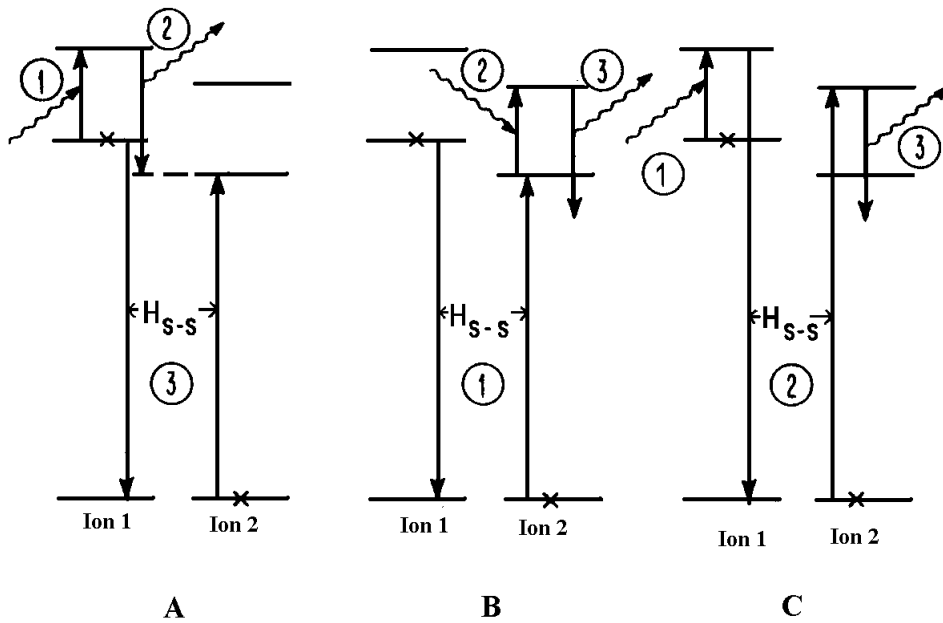


Abbildung 7.5 Dieser zwei Phononen Prozeß ist einseitig resonant. Ein oder beide Ionen haben ein zweites elektronisches Niveau kurz oberhalb des angeregten Niveaus, sodaß ein Phonon resonant absorbiert werden kann. Das zweite Phonon überbrückt die Energiedifferenz zu Ion 2. Die drei möglichen Prozesse sind mit A,B und C dargestellt.

Die dritte Möglichkeit ist ein einseitig resonanter Prozeß. Hierbei handelt es sich um die resonante Absorption eines Phonons. Dazu muß Ion 1 oder Ion 2 ein zusätzliches elektronisches Energieniveau kurz oberhalb des angeregten Niveaus haben, daß dann durch Phonon-Absorption besetzt werden kann. Die resonante Absorption erhöht die Wahrscheinlichkeit des Prozesse. Dieser Prozeß wird auch öfter als Orbach-Prozeß⁵ beschrieben.

7.1.2.3 Austausch- und Superaustausch-Wechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung beruht auf dem Überlapp der Elektronenwolken der an dem Austausch beteiligten Ionen. Dabei beeinflussen sich die Spins \mathbf{s} der beteiligten Elektronen. Der isotrope Austauschoperator wird geschrieben als⁵:

$$H_{ex} = -2 \cdot \sum_{i,j} J_{A_i, B_j} \cdot \mathbf{s}_{A_i} \cdot \mathbf{s}_{B_j} \quad (33)$$

J ist das Austauschintegral. Es ist definiert⁵ als:

$$J_{A_i, B_j} = \langle \psi(i)\phi(j) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} | \psi(j)\phi(i) \rangle \quad (34)$$

Nicht berücksichtigt wurden hier die in einem Festkörper auftretenden anisotropen Anteile. Da die Austauschwechselwirkung auf einem Überlapp der Wellenfunktionen basiert, ist sie kurzreichweitig. Die Kopplung über die Wellenfunktionen ist jedoch stark, wenn sie vorhanden ist und ermöglicht einen sehr schnellen Energietransfer. Man kann die Reichweite abschätzen durch Annahme einer für alle Orbitale geltenden exponentiellen Radialabhängigkeit, so daß sich für die Austauschwechselwirkung eine Abstandsabhängigkeit der Art

$$W_{AB} \sim e^{-\frac{2 \cdot R}{L}} \quad (35)$$

ergibt.

L ist dabei der Abstand der beteiligten Ionen, R der Radius der Orbitale.

Die Superaustauschwechselwirkung basiert auf demselben Prinzip läuft aber noch über ein zwischen den beiden wechselwirkenden Ionen gelegenes drittes Ion, d.h. man hat einen Austausch von A über B nach C. Die Austauschwechselwirkung hat sicherlich einen bedeutenden Beitrag, wenn man einen nicht zu vernachlässigenden kovalenten Anteil an der Bindung hat. In diesem Fall ist nämlich der Eigenfunktionsüberlapp zwischen den Austausch-Partnern groß. Die Überlegungen und Analysen in Kapitel 4 zeigen, daß dies für den $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ Oktaeder durchaus der Fall ist. Die Wechselwirkung im Falle des symmetrischen Paarplatzes könnten also einen Austausch vom ersten SE-Ion über die Br-Ionen zum zweiten SE-Ion bedeuten. Nicht abzuschätzen ist, inwieweit man den leeren Br-Oktaeder zwischen den beiden SE-Ionen als Einheit betrachten kann. Diese Berechnung setzt unter anderem die Kenntnis der Wellenfunktionen voraus.

7.1.3 Beschreibung eines gekoppelten Ionenpaares durch Ratengleichungen

Man kann ein erstes Verständnis des Dynamik-Verhaltens eines gekoppelten Systems erhalten, indem man allen Prozessen, die zur Besetzung und Entleerung der beteiligten Zustände beitragen, eine Transferrate zuteilt. Stellt man dann für jedes beteiligte Niveau eine Bilanzgleichung auf, erhält man ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem, das sich aus den Bilanzgleichungen zusammensetzt.

Für ein erstes Verständnis sei nun das in der nachstehenden Abbildung gezeigte gekoppelte 2-Niveau-System mit Ion A und Ion B gegeben.

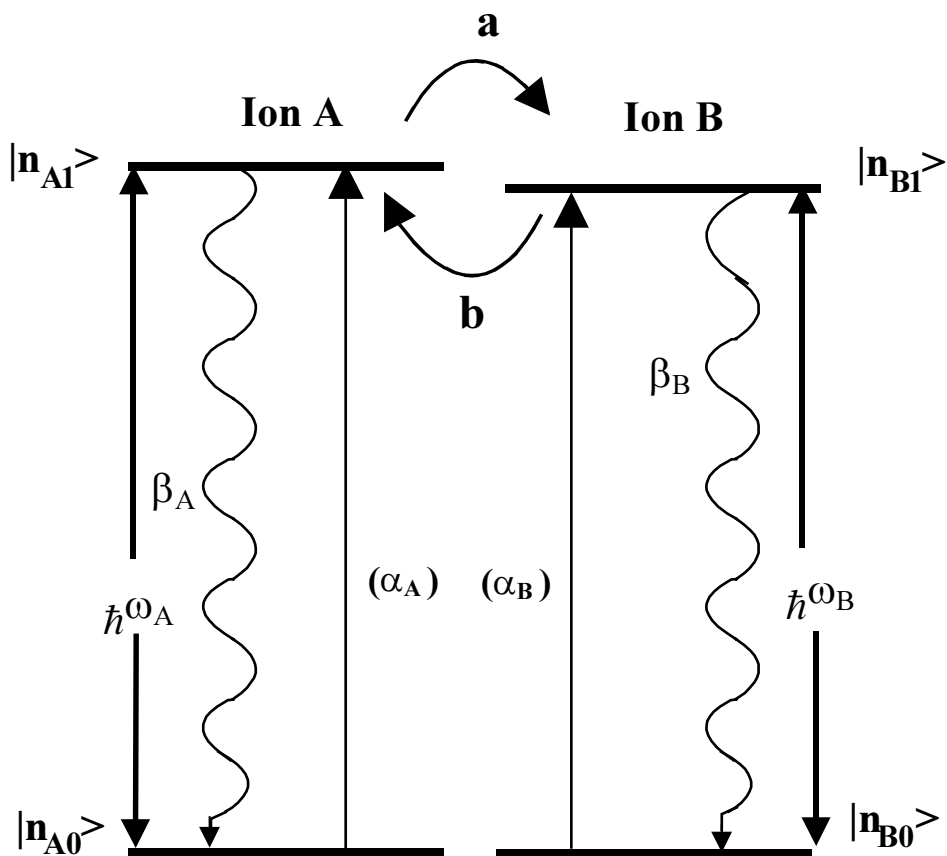


Abbildung 7.6 Zwei Ionen A und B, jeweils mit der Absorptionswahrscheinlichkeit α_i und der Zerfallswahrscheinlichkeit β_i ($i=A,B$). Die Zerfallswahrscheinlichkeit beinhaltet auch nichtstrahlende Prozesse. Ion A kann über Kanal a zum Ion B Energie transferieren, Ion B über Kanal b zum Ion A. Die Energie des angeregten Zustands für Ion A ist $\hbar\omega_A$ für Ion B $\hbar\omega_B$.

Da in den durchgeführten Experimenten die Ionen mit einem Puls laser angeregt werden, dessen Pulsdauer klein gegenüber den Übergangszeiten der beteiligten Prozesse ist, befindet sich das System in Abbildung 7.6 zur Zeit $t=0$ (d.h. nach der Pulsanregung) in einem Anfangszustand mit den Besetzungen $n_{A1}(t=0)=n_{A0}$ für den Zustand $|n_{A1}\rangle$ und $n_{B1}(t=0)=n_{B0}$ für den Zustand $|n_{B1}\rangle$. Angeregt wird das Ion A mit elektromagnetischer Strahlung der

Energie $E=\hbar\omega_A$. Ion B habe eine Anfangsbesetzung n_B . Das Differentialgleichungssystem, das Abbildung 7.6 beschreibt, lautet dann:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}n_{A1} &= b \cdot n_{B1} - \beta_A \cdot n_{A1} - a \cdot n_{A1} \\ \frac{d}{dt}n_{B1} &= a \cdot n_{A1} - \beta_B \cdot n_{B1} - b \cdot n_{B1}\end{aligned}\quad (36)$$

Das gekoppelte Differentialgleichungssystem 32 ist mit den genannten Anfangsbedingungen analytisch lösbar und hat folgende Lösung:

$$\begin{aligned}n_A(t) &= \frac{\left[-n_B \cdot b + \frac{1}{2}n_A(\beta_A - \beta_B + a - b + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(a+b+\beta_A+\beta_B+\lambda)t}}{\lambda} + \\ &\quad \frac{\left[n_B \cdot b + \frac{1}{2}n_A(-\beta_A + \beta_B - a + b + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(a+b+\beta_A+\beta_B-\lambda)t}}{\lambda}\end{aligned}\quad (37)$$

$$\begin{aligned}n_B(t) &= \frac{\left[-n_A \cdot a + \frac{1}{2}n_B(\beta_B - \beta_A - a + b + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(a+b+\beta_A+\beta_B+\lambda)t}}{\lambda} + \\ &\quad \frac{\left[n_A \cdot a + \frac{1}{2}n_B(\beta_B + \beta_A + a - b + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(a+b+\beta_A+\beta_B-\lambda)t}}{\lambda}\end{aligned}\quad (38)$$

$$\text{mit } \lambda = \sqrt{\beta_A^2 - 2\beta_A\beta_B + \beta_B^2 + 2\beta_A \cdot (a-b) + 2\beta_B \cdot (b-a) + a^2 + 2ab + b^2}\quad (39)$$

Damit die Rückkopplung von Ion B zu Ion A stattfinden kann, muß die Möglichkeit bestehen, die Energielücke $\Delta E=\hbar(\omega_A-\omega_B)$ zu überbrücken. Dies ist bei ausreichenden Temperaturen ($kT \geq \Delta E$, ergo von der Energielücke/Temperatur abhängig) über Phononen denkbar. Betrachtet man die Gleichungen (33)-(35) etwas näher, sieht man, daß sich die Argumente der Exponentialfunktionen lediglich im Vorzeichen des Terms λ unterscheiden. Somit hat man zwei Zeitkonstanten: $\tau_1=1/(\beta_A+\beta_B+\lambda)$ und $\tau_2=1/(\beta_A+\beta_B-\lambda)$. Man beobachtet also für $n_A(t)$ und $n_B(t)$ prinzipiell einen doppelt-exponentiellen Zerfall. Dies hängt jedoch stark von den Zerfallsprozessen β_A und β_B ab, sowie von dem Verhältnis kT zu ΔE .

Im Falle einer zu großen Energielücke oder zu kleiner Temperaturen, d.h. für $kT < \Delta E \Rightarrow b \rightarrow 0$, vereinfacht sich das Gleichungssystem (32), da in diesem Fall die Rückkopplung von Ion B zu Ion A sehr klein wird, oder gar nicht mehr existiert. Man erhält dann die einfachere Lösung (Gleichung (36) & (37)) mit den Anfangsbedingungen $n_b(t=0)=0$, $b=0$:

$$n_A(t) = n_A \cdot e^{-(a+\beta_A)t} \quad (40)$$

$$n_B = \frac{a \cdot n_A}{a - \beta_B + \beta_A} \cdot \left[-e^{-(a+\beta_A)t} + e^{-\beta_B t} \right] \quad (41)$$

Man sieht, daß bei diesen Anfangsbedingungen der Zustand $|n_{A1}\rangle$ einfach-exponentiell zerfällt, mit seiner Eigenzerfallszeit $\tau=1/(a+\beta_A)$. Der zweite Zustand $|n_{B1}\rangle$ (Ion B) wird von Ion A „gefüttert“ und zwar mit der Rate, mit der Ion A zerfällt. In einer zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenzintensität des Zustandes $|n_{B1}\rangle$ sollte man für einen solchen Fall also die Zerfallszeit des Zustandes $|n_{A1}\rangle$ (Ion A) im Anstieg von $|n_{B1}\rangle$ wiederfinden. Dies ist zum Beispiel bei Kreuzrelaxationen der Fall, oder wenn man einen strahlenden Energietransfer hat. Es spielt für diese Bedingungen auch keine Rolle, ob Ion A und Ion B zu derselben Ionensorte gehören und es sich nur um unterschiedliche Energieniveaus handelt, oder ob es zwei verschiedene Ionen sind.

Betrachtet wird nun noch der Fall gleicher Energien (energetische Resonanz) der angeregten Zustände, d.h. $\omega_A=\omega_B$. Für diesen Fall sind aus Symmetrieüberlegungen die Transfer-raten a und b gleich. Im allgemeinen Falle sind die Anfangsbesetzungen n_A und n_B unterschiedlich. Damit vereinfacht sich das Differentialgleichungssystem (32). Es ergibt sich folgendes Gleichungssystem für diesen Ansatz:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_{A1} &= -\beta_A \cdot n_{A1} + b \cdot (n_{B1} - n_{A1}) \\ \frac{d}{dt} n_{B1} &= -\beta_B \cdot n_{B1} + b \cdot (n_{A1} - n_{B1}) \end{aligned} \quad (42)$$

Das Differentialgleichungssystem (38) hat mit den Anfangsbedingungen $n_{A1}(t=0)=n_{A0}$ und $n_{B1}(t=0)=n_{B0}$ folgende Lösung:

$$n_A(t) = \frac{\left[-n_B \cdot b + \frac{1}{2} n_A \cdot (\beta_A - \beta_B + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B + 2b + \lambda)t}}{\lambda} + \frac{\left[n_B \cdot b + \frac{1}{2} n_A \cdot (-\beta_A + \beta_B + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B + 2b - \lambda)t}}{\lambda} \quad (43)$$

$$n_B(t) = \frac{\left[-n_A \cdot b + \frac{1}{2} n_B (\beta_B - \beta_A + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B + 2b + \lambda)t}}{\lambda} + \frac{\left[n_A \cdot b + \frac{1}{2} n_B (-\beta_B + \beta_A + \lambda) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B + 2b - \lambda)t}}{\lambda} \quad (44)$$

mit

$$\lambda = \sqrt{\beta_A^2 - 2\beta_A\beta_B + \beta_B^2 + 4b^2} \quad (45)$$

Man sieht, daß die Lösung für $n_A(t)$ und $n_B(t)$ einen doppelt-exponentiellen Zerfall zeigt, wie in Gleichung(33)-(35) für den Fall, daß $a=b$. Die Gleichungen (33)-(35) und (39) – (41) unterscheiden sich damit nicht wesentlich. Entsprechendes gilt damit natürlich auch für das Zeitverhalten von $n_A(t)$ und $n_B(t)$.

Erwähnt werden soll nun noch der Fall, daß beide Ionen derselben Spezies angehören, wie es zum Beispiel in einem Paarzentrum in CsCdBr_3 der Fall sein kann. Dann sind auch die Relaxationsraten β_A und β_B gleich ($\beta_A=\beta_B=\beta$). Die Besetzungszahlen n_A und n_B müssen nicht zwingender Weise gleich sein. Man denke z.B. an ein Ionenpaar, bei dem nur ein Ion angeregt ist. In diesem Fall wird man aber immer beide Ionen gleichzeitig beobachten, d.h. man sieht die Summe aus beiden Zerfällen. Die Lösung heißt:

$$n_A(t) + n_B(t) = (n_A + n_B) \cdot e^{(-\beta) \cdot t} \quad (46)$$

Somit wird man in diesem Fall nur einen einfach-exponentiellen Zerfall beobachten.

Als letztes Beispiel soll hier noch der Fall eines stark gekoppelten Paares gezeigt werden. In diesem Fall ist die Kopplung b zwischen den Ionen stärker als die Kopplung der Einzelionen an das Strahlungsfeld. Die beiden Ionen müssen in diesem Fall mit ihren Paarzuständen beschrieben werden. Folgendes Bild zeigt das Paarsystem:

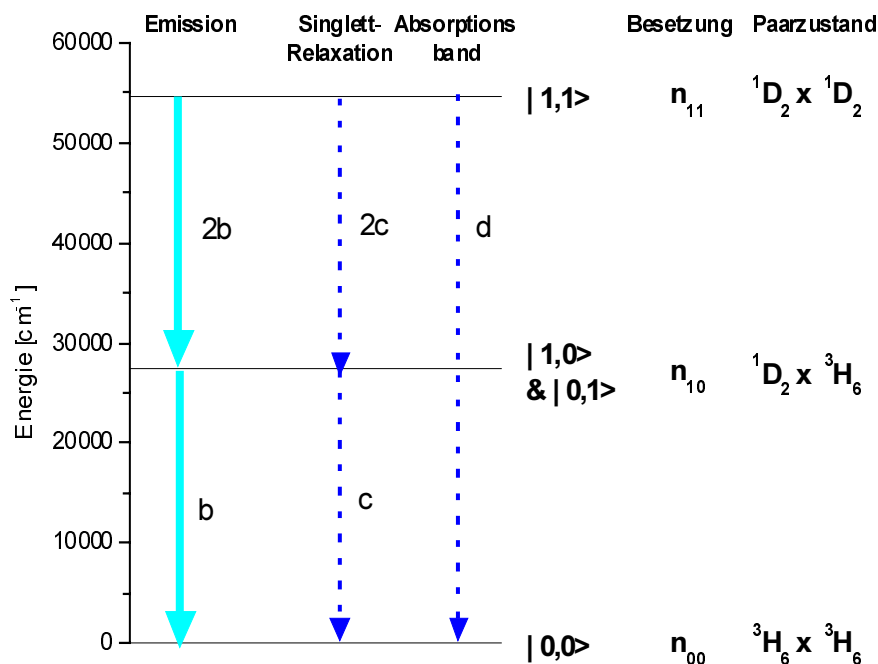


Abbildung 7.7 Modell eines stark gekoppelten Paares, hier am Beispiel des Tm-Ions für Tm- 1D_2 -Anregung. Dargestellt sind die Paarzustände des gekoppelten Tm- 1D_2 Niveaus.

Die Bilanzgleichungen für das in Abbildung 7.7 gezeigte System schreiben sich:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}n_{11} &= -2b \cdot n_{11} - 2c \cdot n_{11} - d \cdot n_{11} \\ \frac{d}{dt}n_{10} &= (2b + 2c) \cdot n_{11} - b \cdot n_{10} - c \cdot n_{10}\end{aligned}\tag{47}$$

Das Gleichungssystem in 43 hat die Lösung:

$$\begin{aligned}n_{11}(t) &= n_{11} \cdot e^{-(2b+2c+d)t} \\ n_{10}(t) &= n_{10} \cdot e^{-(b+c)t} + \frac{n_{11} \cdot (2b + 2c)}{b + c + d} \cdot \left(e^{-(b+c)t} - e^{-(2b+2c+d)t} \right)\end{aligned}\tag{48}$$

$n_{11}(t)$ beschreibt den zeitlichen Verlauf der Besetzungszahl des doppelt angeregten Paares, $n_{10}(t)$ den des einfach angeregten Paares. Gleichung 44 zeigt einen doppelt-exponentiellen Zerfall in der Überlagerung der beiden Zustände. Daß man im Falle eines doppelt angeregten Paares die Überlagerung mit dem einzeln angeregten Ion sieht, ist verständlich, wenn der energetische Übergang vom doppelt angeregten zum einfach angeregten ($|n_{11}\rangle \rightarrow |n_{10}\rangle$) Paar mit dem Übergang des einfach angeregten Paares in den Grundzustand ($|n_{10}\rangle \rightarrow |n_{00}\rangle$) identisch ist. Die Fütterung, die der letzte Term in der runden Klammer in Gleichung 44 darstellt, ist in der Zerfalldynamik nicht explizit sichtbar. Der durch die runde Klammer beschriebene Prozeß sorgt letztlich nur für eine Verschiebung der Amplituden der beiden Zerfallsprozesse.

Mithin ist dieses Modell prinzipiell in der Lage, den für eine Anregung des $Tm^{-1}D_2$ -Niveaus beobachteten doppelt-exponentiellen schnellen Zerfall des $Tm^{-1}D_2$ -Niveaus zu erklären. Dazu muß jedoch im Kristall die Möglichkeit vorhanden sein, daß das doppelt angeregte Paar seine Gesamtenergie abgeben kann. Daß ein solcher Relaxationskanal existiert, wird in Kapitel 7.2. gezeigt.

7.1.4 Exponential Analyse

Man erwartet also für ein gekoppeltes System, wie es in Abbildung 7.6 dargestellt ist, für den Fall $kT < \Delta E$ einen einfach-exponentiellen Zerfall (Gleichung (36)) des direkt angeregten Niveaus (hier $|n_{A1}\rangle$). Desweiteren wird ein Niveau, daß aus dem angeregten Zustand besetzt wird, einen Anstieg in der Zerfallskurve (Gleichung (37)) der Fluoreszenzdynamik zeigen. Im Falle eines stark gekoppelten Paares ist auch ein doppelt-exponentieller Zerfall denkbar. Dann wird aber der Zerfall des doppelt-angeregten Paares und des einfach angeregten Paares simultan gemessen und man registriert die „Überlagerung“ der beiden Zerfälle. Somit mißt man zwei „Zentren“ (Der Begriff Zentrum kann hier sowohl die Bedeutung haben, die er in Kapitel 5 zugewiesen bekommen hat ,d.h. Paarzentrum Einzelion-Zentrum etc., aber auch lediglich ein einfach-angeregtes Paar oder doppelt-

angeregtes Paar bezeichnen). Mehrfach-exponentielle Zerfälle bedeuten dann, daß man auch eine entsprechende Anzahl an Zentren gleichzeitig beobachtet. Die Zeitkonstanten dieser Zerfälle müssen nun aus den experimentellen Meßdaten extrahiert werden.

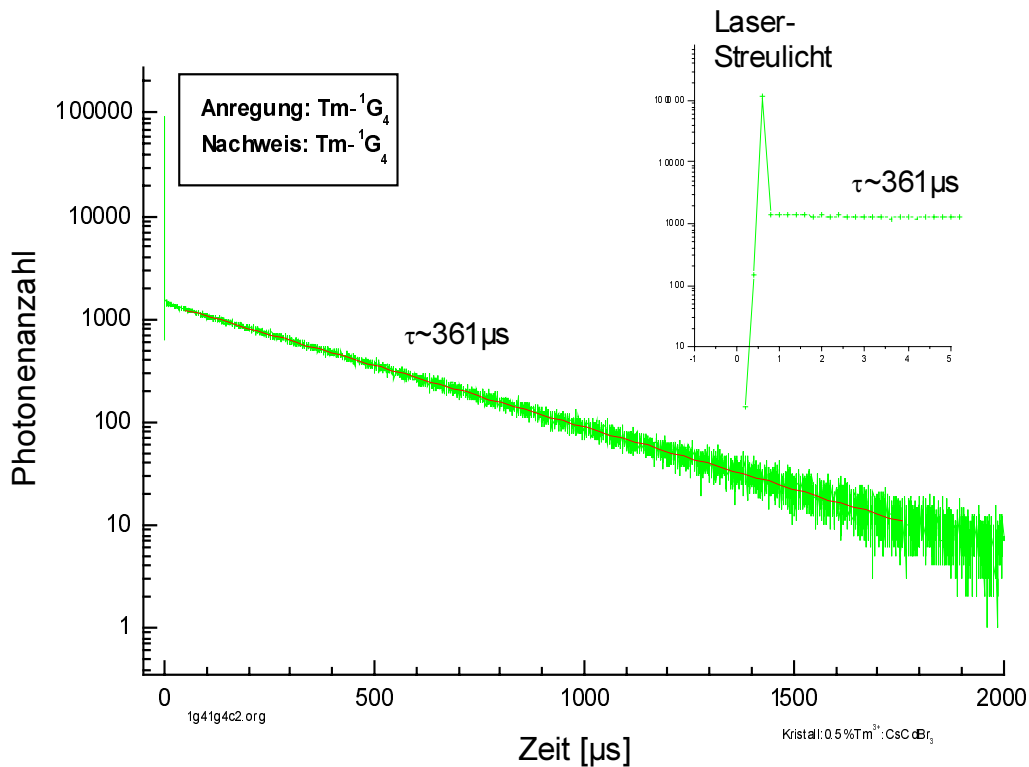


Abbildung 7.8 Einfach-exponentieller Zerfall mit einer Störung durch Laserstreulicht am Anfang. Die Zeitkonstante wurde in dieser halblogarithmischen Darstellung mit $\tau=361\mu\text{s}$ bestimmt.

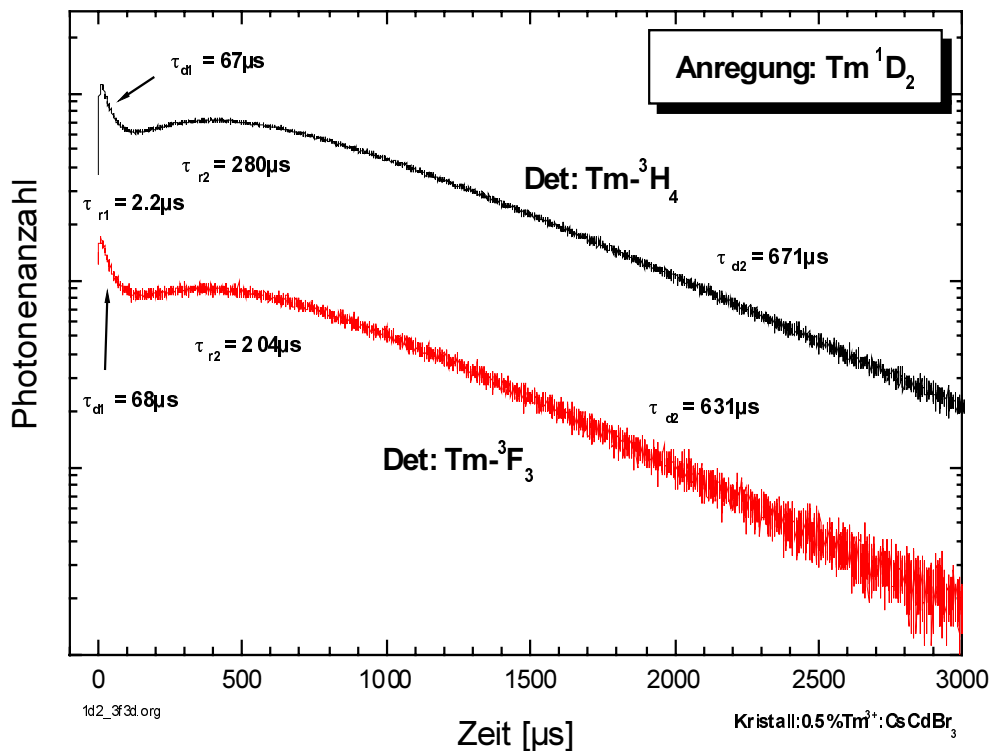


Abbildung 7.9 Mehrfach-exponentieller Zerfall. Man sieht mind. zwei Besetzungsprozesse und zwei Zerfallsprozesse

Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 verdeutlichen die Breite des Problems. Die Zeitkonstanten müssen aus den einfachen Meßkurven ebenso extrahiert werden wie aus den komplexen mit zwei Anstiegen und zwei Zerfällen, teilweise mit noch mehr Komponenten.

Die Bestimmung der Zeitkonstanten erfolgt über eine Anpassung einer Summe von Exponentialfunktionen an die Meßdaten durch eine „Least-Square-Fit“-Routine. Das ist verhältnismäßig unproblematisch und eindeutig für einen einfach-exponentiellen Zerfall. Mehrfach-exponentielle Zerfälle sind problematisch, weil es sich bei den Exponentialfunktionen nicht um orthogonale Funktionen handelt. Die Zerlegung ist damit nicht eindeutig. Haben aufeinanderfolgende Meßkurvenabschnitte ähnliche Zeitkonstanten, so ist eine gute Anpassung der Fit-Kurve an die Meßkurve durchaus möglich. Jedoch kann man die für die Fit-Kurve notwendigen Zeitkonstanten aus einem recht großen Wertebereich wählen, da die beteiligten Parameter gleichzeitig variiert werden können.

Ein weiteres Problem liegt in der Anzahl der anzupassenden Exponentialfunktionen. Es trat öfter das Problem auf, daß eine Krümmung der Meßkurve in halblogarithmischer Darstellung, sei es im Zerfall oder im Anstieg der Fluoreszenz, nicht genau angepasst werden konnte. Fügte man eine weitere Exponentialfunktion hinzu, wurde die Anpassung besser. Dieser Prozeß läßt sich fortsetzen. Doch kommen mit jeder neuen Exponentialfunktion zwei weitere Parameter hinzu, die frei variiert werden können und es ist bekannt, daß mit genügend Parametern auch der sprichwörtliche Elefant angepaßt werden kann.

Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wurde deshalb die kleinste Anzahl an Exponentialfunktionen gewählt, die die Meßkurve noch gut simulieren, d.h. mit einer kleinen quadratischen Abweichung. Ein Überschwingen oder Unterlaufen der Meßkurve wurde dabei in Kauf genommen, wenn das Hinzufügen einer (!) weiteren Exponentialfunktion nicht zu einem viel besseren Fit führte. Die Parameter wurden zunächst für jede Meßkurve frei variiert. Danach wurden alle Meßkurven miteinander verglichen und ähnliche Zeitkonstanten sowie Zeitkonstanten für vermutlich gleiche Prozesse erneut kreuzweise überprüft. Hinzu kommt bei mehrfach-exponentiellen Zerfällen die Überlagerung mehrerer Prozesse, mit dem Effekt, daß Prozesse mit kleiner Amplitude nicht genau analysiert werden können. Desgleichen gilt, wenn das Signal schwach ist, man also eine kleine Zählrate hat, oder eine Zeitkonstante nicht über eine ausreichende Anzahl an Meßkanälen nachgewiesen werden kann. Letzteres kann sowohl technische Ursachen haben, als auch durch die Überlagerung von Prozessen hervorgerufen werden.

Damit kommt man auf Ungenauigkeiten in den Zeitkonstanten, die bis zu 20% betragen können.

Literatur

- ¹ Th.Förster, (1948), Ann. der Physik ,**2** , S.55
- ² D.L.Dexter, (1953), J.Chem. Phys. Vol.**21**, No.5, p.836
- ³ T.Holstein, S.K. Lyo, R. Orbach, (1986), „Laser Spectroscopy of Solids“ eds. W.M.Yen und P.M. Selzer, Top. Appl. Phys **49**
- ⁴ C.Cohen-Tannoudji, (1977), „Quantum Mechanics“ , ,J.Wiley&Sons,
- ⁵ B.Henderson, G.F. Imbush (1989), „Optical Spectroscopy of Inorganic Solids“, Oxford Science Publications
- ⁶ J.Neukum, Dissertation, TU Darmstadt, 1995
- ⁷ B.C.Carlson, G:S.Rushbrooke, (1950), Proc.Camb.Phil.Soc.,**46**,p.626
- ⁸ T.Kushida, (1973), J.Phys.Soc.Japan **31**, p1318
- ⁹ B.R.Judd, (1962), Phys.Rev, Vol.**127**, No3, August 1, p.750
- ¹⁰ G.S.Ofelt, (1962), J.Chem.Phys., Vol **37**, No3, August 1, p.511