

Probleme der Lumineszenz.

Von W. Hanle und A. Schmillen.

Mit einer Tafel (Taf. V).

Unter dem Begriff Lumineszenz pflegt man alle Leuchterscheinungen zusammenzufassen, deren Anregung nicht durch hohe Temperatur erfolgt. Jegliche Emission von Strahlung aus einem atomaren oder molekularen System setzt voraus, daß diesem Energie zugeführt wird, die es in einen „angeregten“ Zustand überführt, von dem aus unter Rückgang in energetisch tiefere angeregte Zustände oder in den Grundzustand die Emission von Strahlung erfolgen kann. Die Energiezufuhr (oder Anregung) kann auf mehrere Arten erfolgen: Durch Einstrahlung von Licht, durch Stoß von Elektronen oder Ionen gegen das Atom, oder auch durch chemische Prozesse. Zwischen Absorption und Emission liegen oft noch Zwischenprozesse, und nicht immer erfolgen die beiden Vorgänge im gleichen Atom oder Molekül. Mitunter wird sogar die absorbierte Energie sehr lange im Körper gespeichert und erst viel später emittiert. Die äußeren Erscheinungen dieser Vorgänge sind teilweise schon lange bekannt und vielfach untersucht. Die zunehmende Kenntnis über die Wechselwirkungsvorgänge zwischen den Einzelbausteinen in festen und flüssigen Körpern brachte auch eine wachsende Klärung der Lumineszenzerscheinungen mit sich, und umgekehrt förderte die Untersuchung der letzteren die Kenntnis über die zwischenmolekularen Kräfte in Systemen mit dicht gelagerten Molekülen.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Lumineszenz von Gasen, da im gasförmigen Zustand der Abstand der Atome und Moleküle untereinander relativ groß ist, und sie nur für ganz kurze Zeit miteinander in engere Wechselwirkung treten. Der Vorgang der Energieabsorption und Strahlungsemission erfolgt in der Regel am gleichen Atom und wird von dem Vorhandensein der übrigen Partner nicht beeinflusst.

Die Atome bestehen aus einem positiv geladenen Kern und einer entsprechenden Anzahl negativ geladener Elektronen, die den Kern umgeben. Die Elektronen besitzen im elektrischen Felde des Kerns eine bestimmte Energie, die um so größer ist, je weiter das Elektron im Mittel vom Kern entfernt ist. Wesentlich ist, daß das System nicht beliebige Energien annehmen kann, sondern daß nur eine diskrete Folge von Energiewerten möglich ist. Man bezeichnet diese auch als Energiezustände, Energieniveaus oder Energierterme oder kurz Terme. Tragen wir uns die möglichen Energiewerte entsprechend ihrem energetischen Abstand übereinander auf, so erhalten wir das Energieschema oder Termschema des Atoms ¹⁾ (siehe Bild 1). Änderungen der Energie des Atoms können nur in solchen Beträgen erfolgen, die den Abständen dieser Energieniveaus entsprechen. Daher kann das Atom nur ganz diskrete Energiewerte absorbieren und emittieren, gleichgültig ob die Aufnahme der Energie durch Stoß von Teilchen aus deren Bewegungsenergien, durch Absorption von Strahlung oder durch chemische Energie erfolgt. Normalerweise befindet sich das Atom im tiefstmöglichen Energiezustand (Grundzustand). Wird ihm Energie zugeführt, so geht es in einen angeregten Zustand über, wobei die äußeren Elektronen einen größeren mittleren Kernabstand einnehmen. Vom angeregten Zustand aus kann es unter Aussendung von Licht nach tieferen Zuständen insbesondere nach dem Grundzustand übergehen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Termen, zwischen denen der Übergang erfolgt, bestimmt die Frequenz des emittierten Lichtes. Zwischen dieser und der Energiedifferenz besteht die Beziehung $h\nu = E_2 - E_1$ worin ν die Frequenz des Lichtes und h das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Nicht alle Energieübergänge, die nach dem Energieschema im Bild 1 möglich sind, können unter Emission von Strahlung erfolgen. Die Theorie des Atombaus zeigt, daß unter diesen an sich möglichen Energieübergängen viele optisch (d. h. unter Absorption oder Emission von Strahlung) nicht vorkommen können. Es bestehen gewisse Aus-

¹⁾ Man gibt die Energie atomarer Systeme meist in eV an. Unter einem Elektronenvolt (1 eV) versteht man die Energie, die gleich der kinetischen Energie eines Elektrons ist, das in einem elektrischen Felde die Spannung 1 Volt durchlaufen hat.

wahlregeln. Bei den optisch erlaubten Übergängen erfolgt der Übergang in der Regel in einer sehr kurzen Zeit von der Größenordnung 10^{-8} sec. oder weniger. Es gibt jedoch auch angeregte Zustände mit wesentlich längerer Lebensdauer. Man bezeichnet sie als metastabil.

Diese Auswahlregeln bedingen einen grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Emissionsspektrum, wie es nach Absorption von Strahlung oder nach Aufnahme von Energie durch Stoß von Teilchen emittiert wird. Durch Stoßanregung kann vom Grundzustand aus jeder angeregte Term erreicht werden, während durch Strahlungsabsorption nur die Terme angeregt werden können, nach denen auf Grund der Auswahlregeln ein Übergang erlaubt ist. Die Emission von Licht, die durch Strahlungsabsorption angeregt wird, bezeichnet man als Fluoreszenz, das emittierte Spektrum als Fluoreszenzspektrum. Man kann also sagen, daß das Fluoreszenzspektrum stets linienärmer ist als das Elektronen-, Atom- oder Ionenstoßspektrum.

Allgemein bekannt ist ein solches Elektronenstoßspektrum von der künstlichen Höhensonne her. In derselben befindet sich eine Quecksilberdampfatosphäre, deren Atome durch die im elektrischen Feld der Entladung beschleunigten Elektronen angeregt oder ionisiert werden und beim Übergang in den Grundzustand das Quecksilberspektrum emittieren, das neben einigen sichtbaren eine Reihe von ultravioletten Linien enthält.

Es gibt jedoch auch im gasförmigen Zustand Fälle, in denen die von einem Atom aufgenommene Energie vor der Emission an ein anderes mit ihm gerade zusammenstoßendes Atom übertragen und von diesem emittiert wird. Man spricht dann von Stößen zweiter Art. Die Anregung eines Atoms durch chemische Vorgänge erfolgt in der Weise, daß die bei je zweien oder auch mehreren Reaktionspartnern frei werdende Energie sich auf ein Atom überträgt und dasselbe anregt, das dann unter Emission von Strahlung wieder in den Grundzustand übergeht (Chemilumineszenz).

Das für einatomige Gase und Dämpfe Gesagte gilt im wesentlichen auch für Gase, die aus zwei- oder mehratomigen Molekülen bestehen. Das Energieschema ist hier lediglich viel mannigfaltiger als beim Einzelatom, da die Energie nicht allein durch den Elek-

tronenabstand sondern auch durch Schwingungen der Molekülteile und durch Rotationen des Gesamtmoleküls bedingt ist.

Im flüssigen und im festen Zustand sind die Einzelmoleküle unmittelbar benachbart. Vorgänge, die an einem Einzelmolekül auftreten, bleiben nicht ohne Wirkung auf die Umgebung, und ebenso verändert das Vorhandensein der anderen Moleküle die ursprünglichen Verhältnisse oft gänzlich, da sich bei den geringen Abständen der Atome ihre elektrischen Felder teilweise überdecken. Nur bei Elementen, bei denen sich die Absorptions- und Emissionsvorgänge in inneren nicht abgeschlossenen Elektronenschalen abspielen, die durch eine weiter außen gelegene besetzte Schale gegen äußere Felder abgeschirmt sind, sind die Fluoreszenzerscheinungen fast die gleichen wie im gasförmigen Zustand. Solche Elemente sind z. B. die seltenen Erden.

Reine Flüssigkeiten zeigen in der Regel keine Fluoreszenz. In verdünnten Lösungen tritt jedoch bei vielen Farbstoffen wie Fluoreszein, Auramin, sowie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Anthracen und Phenanthren Lumineszenz auf, die bei größeren Konzentrationen wieder verschwindet, oder wie man auch sagt, ausgelöscht wird. Wie im gasförmigen Zustand rührt auch diese Fluoreszenz von Übergängen zwischen angeregten Zuständen und dem Grundzustand in den Farbstoffmolekülen her. Die Emission besteht jedoch aus einer oder mehreren breiten Banden, da sich den Elektronenübergängen Atomschwingungen und Rotationen überlagern und außerdem durch die Wechselwirkung mit den eng benachbarten Lösungsmittelmolekülen Termverbreiterungen auftreten. Das Verschwinden der Fluoreszenz bei höheren Konzentrationen kann verschiedene Ursachen haben. Bei einigen Farbstoffen beobachtet man, daß parallel zur Fluoreszenzlöschung eine Änderung im Absorptionsspektrum auftritt. Sie rührt von einer Assoziation von Farbstoffmolekülen her. Treten zwei Farbstoffmoleküle zu einem Assoziat zusammen, so bilden sich statt des einen angeregten Zustandes im Einzelmolekül infolge der engen Kopplung im Assoziat zwei angeregte Energieterme aus (s. Bild 2). Das klassisch-physikalische Analogon zu dieser Termverdopplung bei der Kopplung zweier gleicher Systeme ist das Auftreten von zwei Frequenzen bei zwei gekoppelten Pendeln. Übergänge unter

Absorption oder Emission von Strahlung zwischen dem Grundzustand und dem unteren angeregten Term sind verboten; dieser ist metastabil. Wird das assoziierte Molekül durch Absorption angeregt, so geht es über den oberen angeregten Zustand in den tiefer gelegenen metastabilen Zustand über (Bild 2). Von dort aus tritt keine Fluoreszenz auf, sondern der Übergang erfolgt strahlungslos durch Stöße mit Nachbarmolekülen. In dem Maße, wie die Anzahl assoziierter Moleküle wächst, verschwindet daher auch die Fluoreszenz.

Andere Farbstoffe jedoch zeigen schon eine Löschung der Fluoreszenz bei Konzentrationen, bei denen eine Assoziation im Absorptionsspektrum noch nicht beobachtbar ist. Doch glaubt man, daß auch hier die Löschung durch assoziierte Moleküle erfolgt, trotz ihrer geringen Zahl. Sie kommt dadurch zustande, daß bei höherer Konzentration und dementsprechend geringerem Abstand der Farbstoffmoleküle eine Energiewanderung eintritt. Die von einem Molekül absorbierte Energie bleibt nicht bei diesem, sondern überträgt sich infolge der unmittelbaren Kopplung der Moleküle durch ihre elektrischen Felder bei den geringen Abständen auf ein Nachbarmolekül, von diesem wieder auf andere usw. über viele Farbstoffmoleküle hinweg. Diese Energieübertragung ist verschieden von einer Emission in einem und einer Absorption und Reemission im anderen Molekül. Eine solche kann in dem erforderlichen Betrage schon deshalb nicht erfolgen, weil Emissions- und Absorptionsspektrum sich nur wenig überlappen. Ehe die Energie nach der Absorption in einem Molekül emittiert wird, wandert sie bei höherer Konzentration über viele andere Moleküle hinweg. Trifft sie bei dieser Wanderung auf ein assoziiertes Molekül, so wird sie von diesem strahlungslos an Lösungsmittelmoleküle abgegeben. Da bei dem langen Weg der Energie die Wahrscheinlichkeit, auf ein assoziiertes Molekül zu treffen, groß sein kann trotz kleiner Zahl assoziierter Moleküle, tritt eine Löschung der Fluoreszenz auf, ohne daß man eine Assoziation im Absorptionsspektrum feststellen kann.

Die Vorstellung von einer Wanderung der Energie wird auch bestätigt durch das Verhalten jener Farbstoffe gegenüber polarisiertem Licht. In zähen oder festen Lösungen ist das Fluoreszenzlicht bei sehr geringen Farbstoffkonzentrationen teilweise linear

polarisiert, wenn das einfallende Licht linear polarisiert ist. Die Polarisation ist jedoch nicht vollständig, weil die Elektronen, die an der Absorption und Emission beteiligt sind, anisotrop im Molekül gebunden sind. Jedes Molekül besitzt eine Vorzugsrichtung in der es am leichtesten angeregt wird. Die Moleküle werden je nach der Lage ihrer Vorzugsrichtung zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes mit verschiedener Wahrscheinlichkeit angeregt. Die Richtungsverteilung der angeregten Moleküle ist daher anisotrop, und das Fluoreszenzlicht theoretisch zu 50% polarisiert. In weniger zähen Lösungsmitteln wird diese Anisotropie während der Lebensdauer des angeregten Zustandes durch die Bewegungen des Moleküls zerstört, in zähen und festen Lösungen nicht. Deshalb ist nur bei letzteren das Fluoreszenzlicht stark polarisiert. Mit Erhöhung der Konzentration nimmt die Polarisation ab. (Bei Fluoreszenz in Glyzerin bereits bei $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Ltr.) Diese Abnahme der Polarisation mit größeren Konzentrationen kann man nur so deuten, daß die emittierte Strahlung von einem anders orientierten Molekül ausgeht als die absorbierte, daß also eine „Wanderung“ der Energie vorliegt.

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen deuten verschiedene Beobachtungen darauf hin, daß hier die Konzentrationslöschung nicht durch assoziierte Moleküle erfolgt sondern durch Zusammenstöße zwischen angeregten und unangeregten Molekülen. Das dabei entstehende Doppelmolekül vernichtet die Energie in ähnlicher Weise wie assoziierte Moleküle.

Das Auftreten eines metastabilen Zustandes bei Assoziaten läßt sich unter günstigen Bedingungen dadurch nachweisen, daß dann neben der Fluoreszenz eine längerwellige Phosphoreszenz beobachtet wird, die dem Übergang vom metastabilen Zustand in den Grundzustand entspricht (S. Abb. 2). Sie kann dann auftreten, wenn eine strahlungslose Abgabe der Energie vermieden wird. Dies wird z. B. sehr schön bei Adsorbaten von Farbstoffen an Cellophan oder Papier beobachtet, besonders bei tiefen Temperaturen. So zeigt an Cellophan adsorbiertes Auramin bei tiefer Temperatur nach Einstrahlung von kurzwelligem Licht eine orangefarbene Phosphoreszenz von einigen Sekunden Nachleuchtdauer. Erwärmt man das vorher tief gekühlte und bestrahle Adsorbat plötzlich, so

leuchtet es mit gelbgrüner Farbe hell auf. Dieses Aufleuchten mit kürzerwelliger Bande kommt dadurch zustande, daß das System durch Wärmezufuhr aus dem unteren langlebigen Zustand, aus dem bei tiefer Temperatur die orangefarbene Phosphoreszenz erfolgt, über den höher gelegenen kurzlebigen Zustand in den Grundzustand übergeht.

Ähnlich sind wohl auch die Erscheinungen der Phosphoreszenz von Farbstoffen in Alkohol oder Borsäure bei tiefen Temperaturen zu erklären.

Ein äußerlich ganz entgegengesetztes Verhalten findet man bei Farbstoffen vom Typus des Pseudoisozyanins. Diese sind in hoher Verdünnung nicht fluoreszenzfähig, bilden aber oberhalb einer gewissen Konzentration fluoreszenzfähige vielgliedrige Assoziate durch Polymerisation. Die Moleküle reihen sich dabei wie an einem Faden auf, wobei die Molekülebenen zueinander parallel, aber zur Längsachse geneigt stehen, wie röntgenographische Messungen ergaben. Die Wirkung der regelmäßigen Molekülanordnung kann auch hier wie bei assoziierten Doppelmolekülen in Analogie zu einem System von gekoppelten Pendeln verstanden werden. Man erhält ebenfalls eine Term aufspaltung, in diesem Falle eine n -fache Aufspaltung entsprechend den Molekülen des Systems. Doch ergeben sich entgegengesetzte Auswahlregeln, bedingt durch die Schräglage der Moleküle. Der tiefste angeregte Energiezustand ist nicht metastabil sondern hat eine besonders hohe Übergangswahrscheinlichkeit. Wird eines der Moleküle des Pseudoisozyaninkomplexes angeregt, so fluktuiert die Energie infolge der engen Kopplung rasch zwischen den Molekülen des Komplexes hin und her. Dabei geht das System durch thermische Stöße in den tiefsten angeregten Zustand über, von dem aus die Fluoreszenz erfolgt. Diese Energiewanderung zwischen den Molekülen des Komplexes kommt besonders darin zum Ausdruck, daß schon ein einziges Störmolekül innerhalb des Komplexes die Energie verschluckt und so die Fluoreszenz vollständig auslöscht.

Nicht immer kann man für die Lumineszenz organischer Stoffe eine so einleuchtende Deutung geben. Die Lumineszenzen einfacher organischer Verbindungen in Benzol und Naphtalin unter verschiedenen Bedingungen sind so vielgestaltig, daß man heute

noch nicht an eine einheitliche Erklärung denken kann. So tritt bei Anregung mit kurzwelligem ultraviolettem Licht bei reinem und bei in Alkohol gelöstem Naphtalin eine Lumineszenz im langwelligen UV auf, bei Lösungen in Borsäure oder bei Lösung in Alkohol bei tiefer Temperatur eine Lumineszenz im Sichtbaren. Bei längerer Einwirkung von Kathodenstrahlen oder auch ultraviolettem Licht ändert sich sogar mitunter das Lumineszenzspektrum. Die Verhältnisse sind hier also recht verwickelt.

Unter den Lumineszenzerscheinungen des festen Körpers ist das Leuchten der sogenannten Kristallphosphore am längsten bekannt und am besten erforscht, besonders das der Zinksulfid- und Erdalkaliphosphore. Vor allem die Tatsache, daß einige von diesen ein sehr langes Nachleuchten zeigen, nachdem sie dem Lichte oder einer anderen anregenden Strahlung ausgesetzt waren, zog das Interesse auf sich. Allgemein bekannt ist das langdauernde grüne Nachleuchten des mit Kupfer aktivierten Zinksulfids (Sidot-Blende). Aber auch eine Reihe anderer Phosphore, die in diese Gruppe gehören, zeigen das für sie charakteristische Nachleuchten, wenn auch nicht in dieser augenfälligen Weise. Die Nachleuchtdauer ist oft viel kürzer und ohne besondere Hilfsmittel nicht mehr wahrnehmbar. Für die Erklärung der Leuchtvorgänge bei den besonders gut untersuchten Zinksulfiden macht man sich heute unter Berücksichtigung der neueren Kenntnisse der Wellenmechanik folgende Vorstellung:

In einem Kristall, der im Idealfall durch eine vollkommen regelmäßige Anordnung der Atome gekennzeichnet ist, ist es nicht mehr sinnvoll von den Energiezuständen eines zu einem Atom gehörenden Elektrons zu reden. Es zeigt sich vielmehr, daß man den Kristall als ein ganzes betrachten und von den „Elektronenzuständen des Kristalles“ reden muß. Vergleichen wir die Anordnung der möglichen Energiezustände im Kristall mit denen des Einzelatoms, dann haben wir nicht mehr einzelne scharfe Terme, die durch größere verbotene Abstände getrennt sind, sondern an Stelle eines Terms ein breites „Energieband“, das durch einen verbotenen Bereich vom nächsten Energieband getrennt ist. (Die Breite dieser übereinanderliegenden Bänder nimmt bei den höheren Energiebändern zu, wobei dann zwei benachbarte Bänder sich überlappen

können und der verbotene Energiebereich wegfällt.) Die erlaubten Energiebänder kann man sich in erster Näherung entstanden denken aus den Energietermen des Einzelatoms. Durch die enge Koppelung infolge des geringen Abstandes verschieben sich die Terme der Einzelatome gegeneinander und bilden zusammen ein Band, das also aus einer sehr dichten Folge zahlreicher Energieniveaus besteht. Ein Elektron ist in einem solchen Band beweglich und nicht an ein bestimmtes Atom lokalisiert. Die Kristalle zerfallen nach dieser Vorstellung in zwei Klassen, in solche, bei denen das höchste Elektronen enthaltende Band voll besetzt ist, bei denen also in jedem Term des Bandes sich ein Elektron befindet, und solche, bei denen das höchste Elektronen enthaltende Band nur teilweise besetzt ist. Ersteres sind Isolatoren, die letzteren Metalle. Die folgenden Überlegungen gelten nur für isolierende Kristalle, zu denen auch das Zinksulfid gehört. Wir haben also dann ein oberstes besetztes Energieband und darüber getrennt durch einen verbotenen Bereich das nächst höhere von Elektronen freie Band. Durch Zufuhr von Energie könne Elektronen aus dem besetzten Band in das höher gelegene freie Band gelangen. Optische Übergänge sind jedoch nur zwischen 2 bestimmten einander entsprechenden Termen der beiden Bänder möglich. Strahlungsemission wird in der Regel dadurch unmöglich, daß die Elektronen durch thermische Stöße mit dem Gitter den Term verlassen, von dem aus ein Übergang unter Emission zur Ausgangsstelle erfolgen könnte. Das Elektron „diffundiert“ in sehr kurzer Zeit infolge der thermischen Stöße an den unteren Rand des oberen Bandes. Entsprechend rückt die im unteren Band entstandene Elektronenlücke dadurch, daß dieselbe von höher gelegenen Termen aus aufgefüllt wird an den oberen Rand des unteren Bandes (Abb. 3 a). Ein optischer Übergang zwischen Elektronen und Lücke ist dann nicht mehr möglich. Das Elektron kann nur durch Wechselwirkung mit dem Gitter strahlungslos wieder in seine Lücke zurückfallen. Ideale Kristalle sind also nicht in der Lage zu lumineszieren, es sei denn, es handle sich um Übergänge in abgeschlossenen Schalen wie bei den seltenen Erden.

Lumineszenzfähig werden diese Kristalle erst, wenn geeignete Fremdatome in sehr geringer Konzentration eingebaut werden,

z. B. Cu oder Ag in Zinksulfid. Dann treten zwischen den Energiebändern des Idealkristalls am Ort der Fremdatome Energieterme auf, die an diesen Stellen lokalisiert sind (sog. Störterme oder Aktivatorterme). Außerdem führen Störungen im regelmäßigen Aufbau des Gitters zu Termen, die zwischen den beiden Bändern liegen (sog. Anlagerungsterme). Diesen theoretischen Vorstellungen Rechnung tragend hat man unter Einbeziehung der experimentellen Befunde für die Zinksulfidphosphore folgendes Energieschema aufgestellt (Abb. 3). Zwischen einem vollbesetzten und dem nächst höheren freien Band liegen durch den Einbau der Fremdatome in der Nähe des besetzten Bandes Aktivatorterme, die normalerweise mit einem Elektron besetzt sind. Außerdem liegen unterhalb des freien Bandes die Anlagerungsterme, die normalerweise unbesetzt sind. Führt man dem Kristall Energie zu, so geht ein Elektron aus dem besetzten Band in das freie Band über und gelangt durch Wechselwirkung mit dem Gitter an den unteren Rand desselben. Die im unteren Band entstandene Lücke wandert an den oberen Rand des besetzten Bandes und wird nun durch ein Elektron von einem wenig höher gelegenen Aktivatorterm aufgefüllt (Abb. 3 a, b). Damit ist ein Aktivatorterm frei geworden, in den nun ein Elektron aus dem Leitfähigkeitsband unter Emission von Strahlung übergehen kann. Dieser Übergang erfolgt spontan innerhalb kurzer Zeit nach der Erregung und ist vollständig temperaturunabhängig. Eine andere Möglichkeit besteht aber darin, daß das Elektron vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes in einen Anlagerungsterm übergeht (Abb. 3c). Ein direkter Übergang in den an anderer Stelle des Kristalls sitzenden Aktivator ist nicht möglich, ein Übergang in das untere vollbesetzte Band auch nicht. Das Elektron friert im Anlagerungsterm ein, wenn es nicht durch thermischen Stoß wieder in das Leitfähigkeitsband zurückgebracht wird, von wo es unter Ausstrahlung rekombinieren kann. Dieses Leuchten, die eigentliche Phosphoreszenz, ist stark temperaturabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen bleiben die Elektronen in den tieferen Anlagerungstermen eingefroren. Mit wachsender Temperatur können sie diese verlassen. Es tritt eine Phosphoreszenz langer Nachleuchtdauer auf. Bei höherer Temperatur wird die Nachleuchtdauer kürzer.

Mit diesem Modell lassen sich die vielfältigen Erscheinungen der Lumineszenz in Kristallphosphoren weitgehend erklären. Wir wollen uns hier nicht in Einzelheiten verlieren, sondern nur noch eine allen Kristallphosphoren gemeinsame Eigenschaft erörtern. Während die Aktivator- und Anlagerungsterme lokalisiert sind, also auch die in solchen Zuständen befindlichen Elektronen an bestimmten Stellen im Kristall sitzen, gehört ein Elektron in einem der Bänder, sei es das besetzte oder das Leitfähigkeitsband, dem ganzen Kristall an. Wird nun ein Elektron durch den Absorptionsakt in das Leitfähigkeitsband gehoben, so kann es dort wandern und in irgendeine Störstelle herunterfallen. Die Anregungsenergie kann also nicht lokalisiert werden, die Energie wandert über den ganzen Kristall. Diese Energiewanderung ist eine typische Eigenschaft solcher Lumineszenzen.

Die Art der Anregung ist für das Emissionsspektrum ziemlich belanglos, da die Emission immer zwischen dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes und einem Aktivatorterm erfolgt. Neben der Anregung durch (sichtbares oder ultraviolettes) Licht, ist Anregung durch Elektronen (Kathodenstrahlen) und α -Teilchen möglich. Die α -Teilchen erzeugen im Kristall viele langsame Elektronen. Dies bedeutet in unserem Bilde, daß die Elektronen aus dem besetzten Band im wesentlichen in den unteren Teil des Leitfähigkeitsbandes befördert werden. Daher verläuft die Anregung wie durch Lichtabsorption. Anders bei der Anregung durch Kathodenstrahlen. Dabei werden einige schnelle Sekundärelektronen erzeugt. D. h. die Elektronen des Kristalls werden auf hohe Niveaus des angeregten Bandes befördert, wo sie Störungen mit dem Gitter so stark ausgesetzt sind, daß sie mit großer Wahrscheinlichkeit dabei ihre Energie verlieren und strahlungslos in das untere Band zurückkehren. Daher ist die Lichtausbeute bei Anregung durch Kathodenstrahlen viel kleiner als bei Anregung durch Licht oder α -Teilchen. Auch die verschiedenen Arten der Anregung in den einzelnen Wellenlängengebieten, die Auslöschung und Tilgung des Phosphors durch ultrarotes Licht und vieles andere mehr ordnen sich zwanglos in diesen Rahmen ein. Allerdings wurde dieses Schema zunächst nur für die Zinksulfid- und Zinkkadmiumsulfidphosphore und allenfalls noch die Lenardphosphore entwickelt. Jedoch dürfte eine

Erweiterung der Theorie auch auf die mit Mangan oder seltenen Erden aktivierten Kristallphosphore und Halogenide möglich sein.

Neben interessanten wissenschaftlichen Fragestellungen, die die Lumineszenzerscheinungen aufwerfen, gewinnen sie zunehmende praktische Bedeutung. Allgemein bekannt ist die Verwendung von Kristallphosphoren als Leuchtfarben, ebenso die Lumineszenz von Gasen in Leuchtröhren wie die Höhensonne oder die Reklameröhren. In der Kombination von Gasentladungen mit Leuchtstoffen, den sogen. Leuchtstoffröhren, darf man wohl die Lichtquelle der Zukunft erblicken. Andere wichtige Anwendungen finden die Leuchtstoffe bei der Beobachtung unsichtbarer Strahlen, in der Röntgen- und Fernsehtechnik.

Wie die Ausführungen zeigen, werden die Lumineszenzerscheinungen von einigen grundlegenden Vorgängen beherrscht. Die Lage der Energiezustände der Atome oder Moleküle, die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen diesen Zuständen und die Abänderungen durch die Wechselwirkungskräfte bei geringen Molekülabständen im flüssigen und festen Zustand sind bestimmend für das Verhalten. Bei der Vielfalt der Erscheinungen wurden bewußt diejenigen bevorzugt berücksichtigt, über die bereits klare Vorstellungen vorliegen. Darüber hinaus harrt noch manches Problem seiner Lösung.

Tafel V

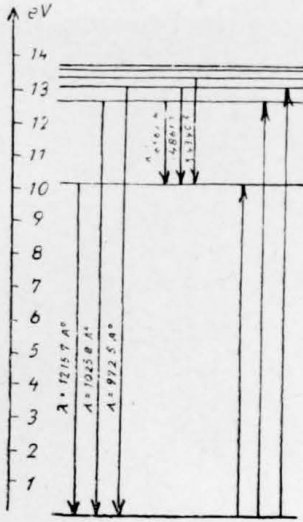


Bild 1.
Termschema des Wasserstoffatoms.
Die Pfeile deuten zwischen zwei Termen an. Links unter Emission, rechts unter Absorption der Strahlung

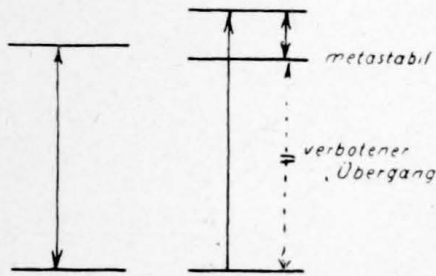


Bild 2. Grundzustand und angeregter Zustand beim Farbstoffmolekül.
Links Einzelmolekül, rechts assoziiertes Doppelmolekül

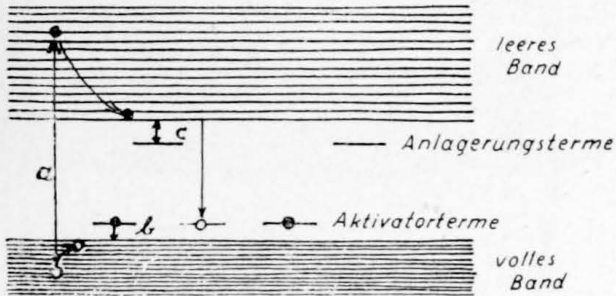


Bild 3. Energieschema eines Kristallphosphors