

Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende und strahlungslose Prozesse im kristallinen $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Von BETTINA RINCK*

Aus dem Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 3a, 406—412 [1948]; eingegangen am 25. März 1948)

Durch Kombination mehrerer Messungen werden im kristallinen Europiumsulfat bestimmt: 1. Die Wahrscheinlichkeit für strahlende Übergänge vom angeregten Term X zu allen 7 Komponenten des Grundtermmultipletts 7F . Es handelt sich um Strahlung höherer Näherungen mit Übergangswahrscheinlichkeiten der Größenordnungen 10^{-2} bis 10 sec^{-1} . 2. Die Wahrscheinlichkeit von strahlungslosen Prozessen vom Term X zu allen tiefer liegenden Termen. Sie ist gleich $5,3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. 3. Die „Leuchtfähigkeit“ (gleich Prozentsatz der unter Strahlung von X ausgehenden Übergänge) des Terms X. Sie ist von der Größenordnung 1 %. Die Bedeutung der Abschirmung der $4f$ -Elektronen auf die Größenordnung der angegebenen Wahrscheinlichkeiten wird diskutiert.

1. Übersicht

Im leeren Raum kann ein angeregtes Atom nur unter Aussendung von Strahlung in tiefer gelegene Zustände übergehen. Ist es jedoch als Baustein eines Kristallgitters an Nachbaratome gebunden, so kommen neben den strahlenden Übergängen auch strahlungslose vor, bei denen die frei werdende Anregungsenergie als Schwingungsenergie dem Gitter zugeführt wird. Sei der gerade betrachtete Term mit X, die Folge der noch unterhalb von X liegenden Terme vom Grundzustand aufwärts mit der Laufzahl $n = 0, 1, 2 \dots$ bezeichnet, so seien A_{nx} die Wahrscheinlichkeiten für strahlende, W_{nx} die Wahrscheinlichkeiten für strahlungslose, Wärme erzeugende Übergänge von X nach den tiefer liegenden Termen.

Es ist dann $A_x = \sum_n A_{nx}$ die Wahrscheinlichkeit, mit der das Atom den Zustand X durch irgend einen strahlenden, $W_x = \sum_n W_{nx}$ die Wahrscheinlichkeit, daß es diesen Zustand durch irgend einen strahlungslosen Prozeß nach unten verläßt. Das Verhältnis

$$L_x = \frac{A_x}{A_x + W_x} \quad (1)$$

mißt demnach den Prozentsatz derjenigen von X ausgehenden Übergänge, die mit Strahlung verknüpft sind. Es ist somit L_x ein Maß für die „Leuchtfähigkeit des Termes X“. Ist $W_x \gg A_x$, so erlebt das Atom den Strahlungsprozeß nicht, da seine Anregungsenergie bereits vor Ablauf der

durch die Strahlungsübergänge definierten Lebensdauer in Schwingungsenergie verwandelt wird. Der Term X leuchtet also nicht, seine Leuchtfähigkeit ist praktisch Null. Umgekehrt folgt auch stets die Größenbeziehung $W_x \gg A_x$ aus der Beobachtung, daß ein angeregter Term X trotz für Strahlung erlaubter Übergänge zu tieferen Termen nicht leuchtet. Diese Tatsache wird später benutzt werden. Im allgemeinen hat L_x irgendeinen Wert zwischen 0 und 1, und die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, an einem speziellen Beispiel L_x sowie die A_{nx} und W_x getrennt zu bestimmen¹.

Gegenstand der Untersuchung war das in Pulverform vorliegende, kristalline Salz $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Der tiefste Zustand des dreiwertigen Eu^{+++} -Ions ist derjenige höchster Multiplicität, nämlich 7F . Da reguläre Termordnung vorliegt, ist die tiefste Komponente 7F_0 . Jede Multiplett-komponente ist im Kristallfeld ihrerseits wieder in $2J + 1$ sehr eng liegende Starkeffekt-komponenten aufgespalten. Außerdem überlagern sich jedem dieser Elektronenterme die Schwingungsniveaus des Kristallgitters. Alle diese, aus einem Term des freien Ions hervorgehenden und im Kristall eng benachbart liegenden Komponenten bilden eine Termgruppe. Den Übergängen zwischen ihnen entsprechen Gruppen von Linien, die wir hier summarisch zu „Fluoreszenzbanden“ zusammenfassen. Das entspricht den im folgenden dargestellten Experimenten, in denen die Linienstruktur nicht vollständig aufgelöst wurde. Unter den A_{nx} und W_{nx} sind im folgenden stets die Summen

* (20a) Hameln (Weser), Domeierstraße 2.

¹ K. H. Hellwege, Naturwiss. 34, 212 [1947].



der Übergangswahrscheinlichkeiten von X zu allen Termen der n -ten Termgruppe verstanden.

Die bei dem Salz beobachtete Fluoreszenz wird von Gobrecht² gedeutet durch Übergänge des Eu^{+++} -Ions von einem einzigen angeregten, nämlich dem tiefsten über 7F liegenden Term X zu dem vollständigen Septett (vgl. Abb. 1; beim Eu^{+++} -Ion läuft also n von 0 bis 6 und gibt die J -Werte des Grundterms 7F an)³. Die Fluoreszenz erstreckt sich vom gelben bis ins ultrarote Spektralgebiet (vgl. Abb. 10*).

Da auch eine Absorption nach ausschließlich oberhalb X liegenden Termen nur⁴ die von X ausgehende, nicht aber die von höheren Termen zu X

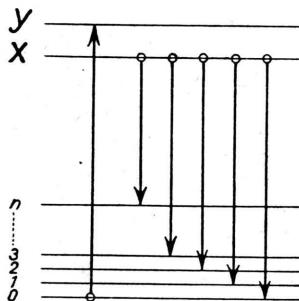


Abb. 1. Termschema.

führende Fluoreszenz liefert, müssen die höher angeregten Ionen strahlungslos in den Zustand X gelangen. Wird also die die Fluoreszenz erregende Einstrahlung abgeschaltet, so wird noch eine Weile lang der Zustand X durch Übergänge von höheren Termen her angereichert. Diese Zuwanderung zu X muß sehr kräftig sein, denn die helle, von X ausgehende Fluoreszenz beruht zum größten Teil auf ihr; und wenn sie strahlungslos erfolgt, bedeutet das, daß die Summe der Wahrscheinlichkeiten W_{xy} der strahlungslosen, von höher liegenden Termen Y zu X führenden Übergänge groß ist gegen die entsprechende Wahrscheinlichkeitssumme der strahlenden:

$$\sum_y W_{xy} \gg \sum_y A_{xy}. \quad (2)$$

Weil nun fernerhin nach allen Erfahrungen

* Die Abb. 4–11 s. Tafel S. 412 a–b.

² H. Gobrecht, Ann. Physik (5) 28, 673 [1937]. Durch unsere Abklingmessungen wird eine weitere Bestätigung dieser Deutung gegeben, s. weiter unten.

³ Es wird außerdem noch eine sehr schwache, von dem nächsten über X liegenden Term ausgehende und zu 7F_0 und 7F_1 führende Fluoreszenz beobachtet, aber sie ist gegen die von X ausgehende sehr schwach und stört auch nicht die folgenden Überlegungen. Sie wird demnach im weiteren nicht berücksichtigt.

über die Spektren der Seltenen Erden die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{xy} von derselben Größenordnung oder größer sind als die A_{nx} , gilt auch

$$\sum_y W_{xy} \gg \sum_n A_{nx} = A_x. \quad (3)$$

Das hat aber folgende Konsequenz: Die Zeit, in der nach dem Löschen der erregenden Einstrahlung die höher angeregten Ionen strahlungslos in den Zustand X übergehen, ist vernachlässigbar klein gegenüber der Abklingzeit der vom Term X ausgehenden Fluoreszenz. Man darf also voraussetzen, daß die strahlungslose Zuwanderung bei Beginn einer Fluoreszenzabklingmessung bereits beendet ist. Die Zahl der in X angeregten Atome $N_x(t)$ ist also

$$N_x(t) = N_x(0) e^{-(A_x + W_x)t} = N_x(0) e^{-\lambda_x t}. \quad (4)$$

Dabei ist der Nullpunkt der Zeitzählung dort hin gelegt worden, wo die Zuwanderung zum Term X praktisch zu Ende ist. Die bei den Übergängen zur n -ten Multiplettkomponente des Grundzustandes emittierte Strahlungsleistung ist gegeben durch

$$J_{nx}(t) = N_x(t) A_{nx} h \nu_{nx} = J_{nx}(0) e^{-\lambda_x t}. \quad (5)$$

Die Abklingkonstante λ_x der Fluoreszenz ist eine eindeutige Funktion allein des Zustandes X , von dem sie ausgeht. Sie muß daher die gleiche sein für alle von demselben Term ausgehenden Übergänge, womit eine Kontrollmöglichkeit für die Gobrechtsche Deutung gegeben ist⁵. Die Messung dieser Abklingkonstante liefert den Nenner der Leuchtfähigkeit L_x [Gl. (1)].

Der Zähler muß durch eine zweite Messung bestimmt werden: Das Verhältnis der bei den Übergängen vom Term X zu den verschiedenen Multiplettkomponenten sich ergebenden Strahlungsleistungen ist nach Gl. (5) unabhängig von der Zeit:

$$J_{0x}:J_{1x}:J_{2x}:\dots = (A_{0x} \nu_{0x}):(A_{1x} \nu_{1x}):(A_{2x} \nu_{2x}):\dots \quad (6)$$

Es läßt sich also das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten A_{nx} bestimmen aus den meßbaren Intensitätsverhältnissen der Fluoreszenzbanden. Dann sind aber, sobald man nur einen der

⁴ Ausschließlich der in Anm. 3 genannten.

⁵ Gobrechts Deutung wird durch unsere Messungen an der gelben und roten Emissionsbande voll bestätigt, vgl. Abb. 11.

A_{nx} -Werte absolut kennt, auch alle A_{nx} -Werte und damit ihre Summe A_x bekannt. Da sich eine dieser Wahrscheinlichkeiten, nämlich die zur tiefsten Komponente 7F_0 führende, aus einer Absorptionsmessung bestimmen läßt, ist somit ein Weg zur experimentellen Ermittlung der Leuchtfähigkeit L_x , also auch der sonst nicht faßbaren Wahrscheinlichkeit W_x für die strahlungslosen Prozesse, gewiesen. Es sind 3 Messungen zu kombinieren, nämlich

1. eine Absorptionsmessung für $^7F_0 \rightarrow X$,
2. eine Abklingmessung für $X \rightarrow ^7F_0$,
3. eine relative Intensitätsmessung aller 7 Bänder $X \rightarrow ^7F_J$ untereinander.

Von dem benutzten Salz stand nur so außerordentlich wenig zur Verfügung, daß es unmöglich war, einen Einkristall zu züchten. Es mußte daher mit Kristallpulver gearbeitet und auf eine Absorptionsmessung, unter Berücksichtigung der Anisotropie nach Hellwege⁶, verzichtet werden. Es wurde auf das Ergebnis der früheren Absorptionsmessungen von Joos und Hellwege⁷ zurückgegriffen.

2. Abklingmessung

Das Abklingen der Fluoreszenz wurde mit einem Becquerelschen Phosphoreskop gemessen, und zwar durch visuellen Vergleich der Helligkeit der sichtbaren Fluoreszenzbanden mit der Helligkeit des gleichen Spektralbereiches im Spektrum einer Glühlampe. Abb. 2 zeigt die Versuchsanordnung.

Das Präparat P (Kristallpulver, zwischen zwei Quarzplatten gepreßt) befand sich zwischen den beiden völlig gleich gebauten Sektorscheiben S_1 , S_2 (Durchmesser = 20 cm, Sektorgröße 60°) des Becquerel-Phosphoreskopes. Erregung durch eine Quecksilberhochdrucklampe HBO 501 von Osram, Abbildung des Präparates im Fluoreszenzlicht auf die obere Hälfte des Spaltes Sp eines lichtstarken, kleinen Zeißschen Einprismenspektrographen. Da der Meßbereich des zur Verfügung stehenden Tourenzählers T für die erforderliche hohe Umdrehungszahl der Sektorscheiben von 7000 U/min nicht ausreichte, wurde diese mittels der Stroboskopscheibe S_3 (20 Schlitze) um den Faktor 20 unterstellt. Auf die untere Hälfte des Spektrographenspaltes fiel über das Ablenkprisma A das Vergleichslicht, welches von einer seitlich angebrachten, mit Glühlämpchen erleuchteten Ulbrichtschen Kugel U herkam und durch zwei gegeneinander drehbare Nicolsche Prismen N_1 und N_2 meßbar geschwächt

⁶ K. H. Hellwege, Z. Physik **121**, 588 [1943].

⁷ G. Joos u. K. H. Hellwege, Ann. Phys. (5) **39**, 25 u. 128 [1941].

wurden konnte. Durch eine in der Ebene des Spektrums angebrachte, in Dispersionsrichtung verschiebbare Spaltblende SB wurde der Spektralbereich einer Fluoreszenzbande⁸ ausgeblendet, so daß bei SB eine einzelne, hinsichtlich ihrer Intensität quergeteilte Spektrallinie zu sehen war (s. Abb. 6a). Die Fläche $z-y$ wurde durch das Fluoreszenzlicht beleuchtet, $y-x$ durch das Vergleichslicht), die durch Nicol-Drehung auf einheitliche Helligkeit gebracht wurde.

Mit der Methode der rotierenden Sektoren ist das folgende Problem verknüpft, auf das nur seines praktischen Bedeutung wegen hier kurz hingewiesen sei:

Eine Helligkeitsmessung liefert nicht einen Punkt der Abklingkurve $J_{nx}(t)$, sondern deren über das Zeitintervall Δt erstrecktes Integral, wobei Δt durch Tourenzahl und Sektorgröße gegeben ist, und bei uns aus Intensitätsgründen viel größer gewählt werden mußte als die Schrittweite $t_{q+1} - t_q = \delta t$ zwischen zwei be-

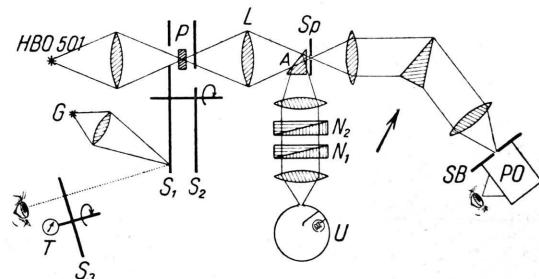


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Abklingmessung.

nachbarten Meßpunkten. Der Sektorwinkel betrug 60° , die Versetzung der Sektorscheiben S_1 gegen S_2 änderte sich von einem Meßpunkt zum andern nur um 5° , so daß zwei benachbarte, je zu einem Helligkeitswert gehörige Zeitintervalle Δt sich zu $11/12$ ihrer Ausdehnung überdeckten (s. Abb. 3). Weil das fluoreszierende Präparat nicht spontan zur Beobachtung freigegeben wird, sondern die Sektorscheibe in einem zeitlichen Nacheinander immer größer werdende Teile der fluoreszierenden Fläche freigibt (bzw. am Schluß wieder zudeckt), sind die Integralflächen seitlich nicht durch Parallelen zur Ordinate begrenzt, vielmehr — beim ersten Meßpunkt z. B. in Abb. 3 — wird der gemessene Helligkeitswert gleich der Fläche unter der gestrichelt gezeichneten Kurve, dividiert durch die Zeitdauer eines Umlaufes (Mittelwert). Bekanntlich nehmen hier — und zwar nur auf Grund des inneren Charakters der e-Funktion — die gemessenen Helligkeitswerte doch nach derselben Weise zeitlich ab wie die Abklingkurve; sie sind daher zur Bestimmung der Abklingkonstante λ_x geeignet. Bei nicht exponentiellem, etwa hyperbolischem Abklingen wird jedoch die Messung fehlerhaft. Ferner ergibt sich der folgende, zum Experimentieren wichtige Hinweis: Die

⁸ Die Bande war nicht in ihre Komponenten aufgelöst, siehe oben.

Zeit zwischen Ende der Belichtung und Freigabe des Fluoreszenzlichtes für die Beobachtung darf innerhalb der Messung einer Abklingkurve nicht durch Veränderung der Tourenzahl variiert werden, sondern nur durch Versetzung der Sektorscheiben S_1 gegen S_2 . Der sonst begangene Fehler nimmt mit wachsendem Abszissenwert t nach derselben Richtung hin monoton zu, so daß die gemessenen Helligkeiten nach einem anderen Gesetz abfallen als die Abklingkurve.

Mit dem Auge können zwei Flächenhelligkeiten nur dann genau verglichen werden, wenn sie scharf aneinandergrenzen. In dem Spektrographenaustrittsspalt SB war die Grenzlinie außerordentlich kurz, nämlich gleich der Spaltbreite (siehe

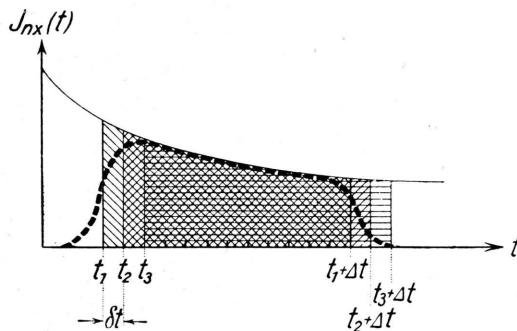


Abb. 3. Zur Messung der Abklingkonstanten. Δt = Dauer der Belichtung bzw. Beobachtung durch die Öffnungen der Sektorscheiben; δt = zeitlicher Abstand der Meßpunkte.

Abb. 6 a). Das war ungünstig, aber noch viel empfindlicher wurde die Messung dadurch beeinträchtigt, daß gerade die entscheidenden, an die Trennlinie direkt anschließenden Teile der Flächenhelligkeiten diesseits und jenseits der Grenze in verschiedene, sich nicht überdeckende Raumwinkelbereiche hineinstrahlten⁹. Abb. 4 zeigt den Strahlengang.

Das dicht gepunktete Bündel kommt her vom fluoreszierenden Präparat, das weit gepunktete von der Ulrichschen Kugel. (Der links von A gezeichnete Teil des weit gepunkteten Bündels steht in Wirklichkeit, von vorne kommend, senkrecht auf der Papierebene, er ist bei der Zeichnung um 90° in die Zeichenebene hineingekippt worden.) Man erkennt, daß die untere Basisfläche a des Ablenkprismas A vom weit gepunkteten Bündel die untere Hälfte, vom dicht gepunkteten die obere Hälfte abdeckt, derart, daß hinter

⁹ Ein Fehler, der auch bei einem von der Industrie gelieferten Spektralphotometer nicht einwandfrei bestiegt war.

der Spaltblende SB die beiden Bündel sich gerade noch berühren, aber nirgends überschneiden. Eine Augenpupille wird daher je nach dem Ort, an dem sie sich gerade befindet, durch das dicht gepunktete Lichtbündel mehr oder weniger ausgeleuchtet als durch das weit gepunktete. Nur bei genau symmetrischer Augenstellung sieht man den wahren Helligkeitsunterschied zwischen den beiden Feldern. Für sorgfältige Messungen bedurfte es also noch einer optischen Konstruktion, die einerseits die Abhängigkeit von der Augenstellung beseitigte und andererseits eine längere Berührungsstrecke zwischen den beiden zu vergleichenden Leuchtfächeln lieferte. Beides leistete eine kleine Prismenoptik, deren Anordnung Abb. 5 zeigt.

Auf die Flanken des E-Prismas ist ein Aluminiumspiegel gedämpft, hinter dem der Beobachter die beiden Spiegelbilder der Hälften der durch den Spalt SB ausgeblendeten Spektrallinie in ihrer Längsausdehnung parallel der brechenden Kante liegen sieht (s. Abb. 6). Durch eine Spindel kann das E-Prisma senkrecht zur Papierebene der Abb. 5 a bzw. 6 b bewegt und dadurch der Abstand der Spiegelbilder voneinander variiert werden.

Zur Lösung des Ausleuchtproblems wird das E-Prisma in diejenige Lage gebracht, bei der die beiden Spiegelbilder der Linienhälften genau zur Deckung kommen. Bei Einstellung der Lupe auf den First des Dachprismas E sieht der Beobachter keine Spaltbilder mehr, sondern zwei längs der ganzen Firstlinie aneinandergrenzende, ausgedehnte Felder, deren eines vom Fluoreszenzlicht, das andere vom Vergleichslicht beleuchtet wird. Wie eine nähere, ihres Umfangs wegen hier unterdrückte Überlegung zeigt, verlaufen die Lichtbündel jetzt so, daß die benachbarten Flächenhelligkeiten völlig unabhängig von der Stellung des Auges sind.

3. Relative Intensitätsmessung der verschiedenen Fluoreszenzbanden

Zur Bestimmung des Verhältnisses

$$A_{0x}:A_{1x}:A_{2x}:\dots$$

für die strahlenden Prozesse müssen die zu den A_{nx} proportionalen Strahlungsdichten $\int_n S_F(\nu) d\nu$ der Fluoreszenzbanden $n = 0, \dots, 6$ gemessen werden. Das geschieht durch Vergleich mit einer Lichtquelle bekannter spektraler Energieverteilung (Wolframbandlampe der absoluten Temperatur T). Am Ort der Spektrographenkassette er-

zeugt die Fluoreszenz die Beleuchtungsstärke $B_F(\nu)$, die Wolframbandlampe die Beleuchtungsstärke $B_W(\nu, T)$. Für die gesuchte Strahlungsdichte der n -ten Bande gilt

$$\int_n S_F(\nu) d\nu = \int_n \frac{B_F(\nu)}{B_W(\nu, T)} S_W(\nu, T) d\nu, \quad (7)$$

wobei $S_W(\nu, T)$ die spektrale Strahlungsdichte des Wolframs ist.

Die zu dieser Formel führende Rechnung muß aus Platzgründen weggelassen werden. Es seien hier nur ihre Gültigkeitsbedingungen angegeben: Ist $b(\nu)$ [cm]

die Breite des Spaltbildes, $\frac{d\nu}{da}$ [$\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-1}$] die Dispersion an derselben Stelle der Photoplatte und

$$\sigma(\nu) = \frac{d\nu}{da} b(\nu) [\text{sec}^{-1}],$$

so müssen sein: 1. $\sigma(\nu) <$ Frequenzabstand benachbarter Banden, 2. größtordnungsmäßig $\left| \frac{d\sigma}{d\nu} \right| < 0,01$ für alle ν . Dies war bei unseren Messungen erfüllt.

Bei der Auswertung des auf der rechten Seite stehenden Integrales der Gl. (7) benutzen wir die Tatsache, daß die Temperaturstrahlung des Wolframs praktisch grau, d. h. daß

$$S_W(\nu, T) = C(T) \cdot S_P(\nu, T_F) \quad (8)$$

ist. Dabei ist $T_F(T)$ die Farbtemperatur, T die absolute Temperatur des strahlenden Wolframs und $S_P(\nu, T_F)$ die Strahlungsdichte des schwarzen Körpers bei der Temperatur T_F . $S_P(\nu, T_F)$ wird also nach der Planckschen Formel (Index P) berechnet. Das Absorptionsvermögen $C(T) < 1$ hängt wohl von der Temperatur T , nicht aber von der Frequenz ν ab. Benutzt man als Vergleichslichtquelle zu allen Fluoreszenzbanden immer die Wolframbandlampe bei einer und derselben Temperatur, so kürzt sich also, wenn man mit (8) in (7) eingeht und das gesuchte Verhältnis

$$\int_n S_F(\nu) d\nu : \int_m S_F(\nu) d\nu$$

bildet, $C(T)$ fort, d. h. man kann in (7), solange man sich nur für die relativen Strahlungsdichten der Fluoreszenzbanden interessiert, $S_W(\nu, T)$ durch $S_P(\nu, T_F)$ ersetzen:

$$\frac{A_{nx}}{A_{mx}} = \frac{\nu_{mx}}{\nu_{nx}} \frac{\int_n \frac{B_F(\nu)}{B_W(\nu, T)} S_P(\nu, T_F) d\nu}{\int_m \frac{B_F(\nu)}{B_W(\nu, T)} S_P(\nu, T_F) d\nu}. \quad (9)$$

Als eigentliche experimentelle Aufgabe bleibt also die Bestimmung des Verhältnisses $B_F(\nu)/B_W(\nu, T)$ durch die Frequenzbereiche aller Banden hindurch, wobei T festzuhalten ist. Dazu hat man für die betreffenden Frequenzen ν die Schwärzungskurven der Platte zu bestimmen. Es wurde ein Hansenscher Stufenblendenkondensor von Zeiß mit 10 Stufen benutzt. Dabei war dreierlei zu beachten:

1. Streng genommen braucht man für jede Frequenz ν die mit dieser Frequenz bestimmte Schwärzungstreppe. Man erhält alle diese Treppen, indem man das aus diesem Stufenblendenkondensor (Beleuchtung: Ulbrichtsche Kugel mit Glühlampe) austretende Licht spektral zerlegt photographiert (Abb. 7b).

Photometrie senkrecht zur Dispersionsrichtung liefert für jede Stelle die richtige Schwärzungskurve. Zum Vergleich zwischen Fluoreszenzbande und Wolframkontinuum ist also für jedes ν eine andere Schwärzungskurve zu benutzen. Statt dessen wird tatsächlich für jede Bande nur eine Schwärzungskurve benutzt, die mit gefiltertem Licht, dessen Bereich etwa dem Spektralbereich der Bande gleich ist, bestimmt wurde (Abb. 7a). Der dadurch begangene Fehler blieb bei unseren Messungen jedoch, wie ein für jede Bande einmal durchgeführter Vergleich zwischen je einer Auswertung nach Abb. 7a und 7b ergab, unterhalb von 3–10%. Da die stärksten Banden die kleinsten Fehler zeigten, macht sich dieser Fehler im Endresultat der Arbeit kaum bemerkbar, er ist in der dortigen Fehlergrenze enthalten.

2. In dem zwischen den Banden befindlichen Spektralbereich emittierte das fluoreszierende Salz nichts. Damit die tiefste Stufe der Schwärzungstreppe die kleinsten Schwärzungen des Fluoreszenzspektrums noch unterschritt, wurde unter das Fluoreszenzspektrum noch ein schwaches Kontinuum als Untergrund gelegt. Es wurde erzeugt durch das Streulicht einer zwischen Präparat und Spektrograph befindlichen, seitlich beleuchteten Mastixlösung (Abb. 8). Auf diese Weise wurden auch die äußersten schwachen Flügel der Fluoreszenzbanden in den Bereich der von der Schwärzungskurve erfaßten Schwärzungen gehoben und Fehler in der Bestimmung der Bandenflächen vermieden.

3. Das Beleuchtungsstärkeverhältnis B_F/B_W war teilweise so außerordentlich verschieden von 1, daß zur Erreichung normaler Schwärzung Fluoreszenz- und Wolframspektrum verschieden lange belichtet werden mußten. Es mußte also zur Ermittlung der Beleuchtungsstärkeverteilung innerhalb des Wolframspektrums eine Schwärzungstreppe mit der Belichtungszeit t_W der Wolframspektralaufnahme, zur Ermittlung der Beleuchtungsstärkeverteilung innerhalb der Fluoreszenzbande eine solche mit der Belichtungszeit t_F der Fluoreszenzspektralaufnahme aufgenommen werden. Damit jede der beiden Schwärzungstreppen jeweils den gesamten Schwärzungsbereich vom Plattsenschleier bis zur totalen Schwärzung umfaßte, mußte die Be-

leuchtungsstärke im Stufenblendenkondensor den verschiedenen Belichtungszeiten t_W und t_F angepaßt werden. Zur Stufenbelichtungszeit t_F gehörte also eine andere Stromstärke I_F der Glühbirne in der Ulbrichtschen Kugel des Stufenblendenkondensors als zur Belichtungszeit t_W des Wolframspektrums. Die beiden Schwärzungskurven sind also sowohl mit verschiedener Belichtungszeit als auch mit verschieden starker Beleuchtung (Stromstärke I) aufgenommen. Mit ihnen läßt sich also ein Vergleich zwischen Wolfram- und Fluoreszenzspektrum nicht herstellen. Es muß noch eine dritte Schwärzungskurve (Br = Brücke) bestimmt werden mit der Belichtungszeit $t = t_F$ der Fluoreszenzbande und der Stromstärke $I = I_W$ bei der zum Wolframspektrum gehörenden Schwärzungstreppe, oder umgekehrt ($t = t_W$, $I = I_F$; vgl. Abb. 9). Zur wechselseitigen Kontrolle wurden bei unseren Messungen beide Wege eingeschlagen. In manchen Fällen besonders großer Intensitätsunterschiede war es nötig, noch weitere Schwärzungstreppen einzuschalten. Die dadurch neu hereinkommenden Fehler wurden wieder durch wechselseitige Kontrolle verschiedener Wege von einer Treppe zur anderen kleingehalten.

Auf einer Platte¹⁰ wurden also aufgenommen:

1. Das Fluoreszenzspektrum mit Streuuntergrund (s. Abb. 8).
2. Der Streuuntergrund allein unter sonst gleichen Bedingungen, um ihn subtrahieren zu können.
3. Das Spektrum der Wolframbandlampe nach pyrometrischer Bestimmung der schwarzen Temperatur. Die zugehörige Farbtemperatur T_F und abs. Temperatur T wurden dann nach den Messungen von Forsythe und Worthing übernommen¹¹.
4. Das Eisenbogenspektrum zur Festlegung der Frequenzskala.
5. Alle zur Auswertung nötigen Schwärzungstreppen (maximal 7 verschiedene).

Die Platten wurden mit dem Zeißschen Mikrophotometer photometriert und die Photometerkurven auf $B_F(\nu)$ bzw. $B_W(\nu, T)$ umgezeichnet. Dann wurde gemäß Gl. (7) [bis auf den für alle Banden gleichen Faktor $C(T)$ der Gl. (8)] $S_F(\nu)$ berechnet, aufgezeichnet und planimetriert. Abb. 10 zeigt das Ergebnis für alle 7 Banden.

Von den Banden $X \rightarrow {}^7F_0$, $X \rightarrow {}^7F_1$, $X \rightarrow {}^7F_2$, $X \rightarrow {}^7F_3$ und $X \rightarrow {}^7F_4$ wurden je 3 auswertbare Aufnahmen gemacht. Der mittlere quadratische Fehler

¹⁰ Benutzte Sorten: Agfa-Isopan F, Agfa-Rot-Rapid, Agfa-Infrarot-750-Rapid, Ilford S 1919.

¹¹ Forsythe u. Worthing, Hb. d. Experimentalphysik XI, 3, Leipzig 1931, S. 82, Tab. 12.

der dreier solcher Aufnahmen untereinander lag bei den verschiedenen Banden zwischen 3 und 7 %. Die Bande $X \rightarrow {}^7F_6$ wurde nur zweimal, $X \rightarrow {}^7F_5$ nur einmal auswertbar aufgenommen (beide hatten eine Fluoreszenzbelichtungszeit von 30 Std.). Da jedoch aus diesen 3 Aufnahmen bereits zu entnehmen war, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser beiden Banden im Verhältnis zu den anderen so klein sind, daß, selbst wenn man bei ihnen einen Fehler von 100 % zuließe, der ΣA_{nx} -Wert dadurch noch nicht wesentlich gestört würde, begnügten wir uns mit diesem Ergebnis.

4. Ergebnisse

In Abb. 11 sind die Messungen einer Abklingkurve graphisch dargestellt. Als Abklingzeit ergab sich

$$\tau = (1,87 \pm 0,04) 10^{-4} \text{ sec},$$

wobei die Fehlergrenze den mit den Meßpunkten gerade noch zu vereinbarenden Grenzneigungen der Geraden in Abb. 11 entspricht. Mithin ist

$$\sum_n A_{nx} + \sum_n W_{nx} = \frac{1}{\tau} = (5350 \pm 115) \text{ sec}^{-1}.$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten der strahlenden Prozesse fanden wir

$$\begin{aligned} A_{1x} &= (380 \pm 11\%) \cdot A_{0x}, \\ A_{2x} &= (735 \pm 9\%) \cdot A_{0x}, \\ A_{3x} &= (97,7 \pm 11\%) \cdot A_{0x}, \\ A_{4x} &= (1147 \pm 7\%) \cdot A_{0x}, \\ A_{5x} &= (3,6 \pm 50\%) \cdot A_{0x}^{12}, \\ A_{6x} &= (70,2 \pm 50\%) \cdot A_{0x}^{12}. \end{aligned}$$

Dabei ist nach Joos und Hellwege⁷

$$A_{0x} = 0,0276 \text{ sec}^{-1}$$

zu setzen. Mit diesem Wert ergibt sich

$$\begin{aligned} A_{1x} &= 10,48 \pm 1,14 \text{ sec}^{-1}, \\ A_{2x} &= 20,56 \pm 1,70 \text{ sec}^{-1}, \\ A_{3x} &= 2,69 \pm 0,29 \text{ sec}^{-1}, \\ A_{4x} &= 31,60 \pm 2,21 \text{ sec}^{-1}, \\ A_{5x} &= 0,10 \pm 0,05 \text{ sec}^{-1}, \\ A_{6x} &= 1,94 \pm 0,97 \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

¹² Diese Fehlergrenzen sind sehr vorsichtig geschätzt.

Auffälligerweise zeigen diese Übergangswahrscheinlichkeiten A_{J_x} keinen systematischen Gang mit der Quantenzahl J . Deutschbein¹³ hat gezeigt, daß bei den Übergängen $X \rightarrow {}^7F_0$ und $X \rightarrow {}^7F_2$ erzwungene elektrische Dipolstrahlung, beim Übergang $X \rightarrow {}^7F_1$ magnetische Dipolstrahlung emittiert wird. Solange jedoch der Strahlungscharakter der übrigen Übergänge noch unbekannt ist, sind wir nicht in der Lage, Gründe für die großen Schwankungen in den A_{J_x} -Werten zu diskutieren.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß der Zustand X durch irgendeinen strahlungslosen Prozeß verlassen wird, ergibt sich

$$W_x = \sum_n W_{n_x} = \frac{1}{\tau} - \sum_n A_{n_x} \\ = (5,3 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}.$$

Damit ergibt sich für die Leuchtfähigkeit

$$L_x = 0,0125 \pm 0,0012.$$

Es muß hierzu bemerkt werden, daß der von Joos und Hellwege übernommene A_{0_x} -Wert mit einem Fehler von maximal einem Faktor 2 behaftet sein kann, da er mit unpolarisiertem Licht ohne Berücksichtigung der Anisotropie des monoklinen Kristalls bestimmt ist⁶. Da in erster Näherung L_x proportional zu $\sum_n A_{n_x}$ ist, macht sich hier ein Fehler von Joos und Hellwege empfindlich bemerkbar, im Gegensatz zum $\sum_n W_{n_x}$ -Wert, dessen

Fehlergrenze durch die Abklingmessung wesentlich bestimmt ist. Auf alle Fälle ist aber

$$0,006 < L_x < 0,025.$$

Die Leuchtfähigkeit des ersten angeregten, direkt über dem Grundterm liegenden Termes X

¹³ O. Deutschbein, Ann. Physik (5) **36**, 183 [1939].

liegt also sicher in der Größenordnung 1 %, d. h. bei diesem fluoreszierenden Salz kommen auf einen strahlenden Übergang noch immer größenordnungsmäßig hundert strahlunglose, ein erstaunliches Ergebnis angesichts der Tatsache, daß die $4f$ -Elektronen tief im Innern der Elektronenhülle des Ions (Ionenradius 1,15 Å, Radius der $4f$ -Schale $\sim 0,25$ Å) sicher nur eine schwache Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen haben können. Tatsächlich kommt die überwiegende Häufigkeit der strahlunglosen Prozesse auch nur dadurch zustande, daß die Strahlung „verboten“, d. h. ein Effekt höherer Näherung ist. Es ist also nicht nur die Wahrscheinlichkeit für strahlunglose, sondern erst recht die für strahlende Prozesse klein gegen die bei erlaubter Dipolstrahlung vorliegende Größenordnung 10^8 sec^{-1} . Es ist also keineswegs, wie gelegentlich geäußert wird, die Abschirmung der Leuchtelektronen gegen die Umgebung bereits eine hinreichende Bedingung für das Auftreten von Lumineszenz. Speziell bei den Salzen der Seltenen Erden ist von Hellwege¹⁴ der Zusammenhang der Lumineszenz mit der chemischen Bindung aufgeklärt worden. Die obige Bestimmung der Leuchtfähigkeit und der Übergangswahrscheinlichkeit auch für die strahlunglosen Prozesse stellt einen quantitativen Beitrag zu den dort angeschnittenen Fragen der Wechselwirkung zwischen Leuchtelektronen und Kristallgitter dar.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Frühjahr 1944 bis Frühjahr 1946 auf Anregung von Hrn. Dozent Dr. K. H. Hellwege ausgeführt. Ihm danke ich herzlich für sein förderndes Interesse. Ferner bin ich dem Research Branch der CCG zu Dank verpflichtet für die Beschaffung von Infrarotplatten aus England.

¹⁴ K. H. Hellwege, Ann. Physik (5) **40**, 529 [1941].

Abb. 4. Strahlengang im Spektrographenaufriß in Richtung des in Abb. 2 gezeichneten Pfeiles genommen. A Ablenkprisma mit der unteren Fläche a, Sp Eintrittsspalt zum Spektralapparat in Längsausdehnung, P Prisma im Spektralapparat, SB Spaltblende am Spektrographenausgang.

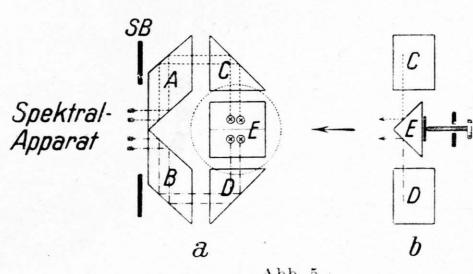
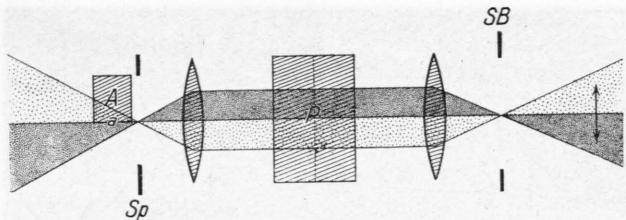


Abb. 5

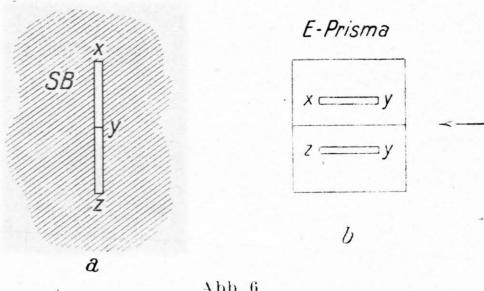


Abb. 6

Abb. 5. a: Anblick der Prismenoptik vom Standpunkt des Messenden gesehen (vgl. auch Abb. 2: PO!). b: Die in Pfeilrichtung genommene Seitenansicht. SB ist die Spaltblende am Spektrographenausgang, A, B, C, D und E sind reflektierende Prismen. Das Fluoreszenzlicht wird über die Prismen B und D gelenkt, das Vergleichslicht über A und C. Die gestrichelten bzw. stichpunktuierten Linienzüge kennzeichnen je eine Lichtbündelachse. Bei \otimes laufen die Lichtbündel senkrecht zur Zeichenebene auf den Beobachter zu und durchsetzen dabei die durch den punktierten Kreis angedeutete Lupe.

Abb. 6. Anblick der zu vergleichenden Helligkeitsflächen: a ohne, b mit Prismenoptik. Die in a bei y aneinanderliegenden Teile liegen in b übereinander.

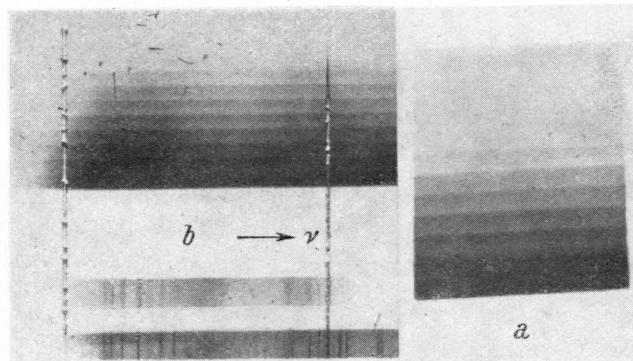


Abb. 7. a: Spektral *unzerlegte* Schwärzungstreppe. b: Spektral *zerlegte* Schwärzungstreppe. Man sieht deutlich die (bei unserem Meßverfahren herausfallende) Abhängigkeit der Plattenempfindlichkeit von der Frequenz (Agfa-Isopan F).

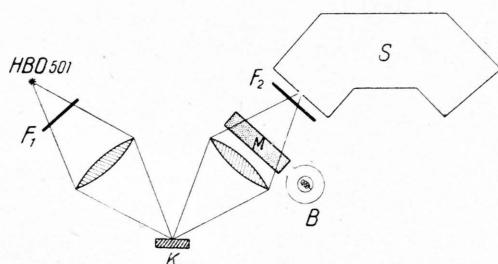


Abb. 8. Erregende Lichtquelle: Hg-Hochdrucklampe HBO 501. F₁ und F₂: komplementäre Filter. K: Quarzküvette mit fluoreszierendem Salz. M: Mastixteilchenlösung. B: Seitliche Glühlampenbeleuchtung mit Abschirmung. S: Steinheil-3-Prismenspektrograph bei kurzbrennweiter Optik (Öffnungsverhältnis 1:3).

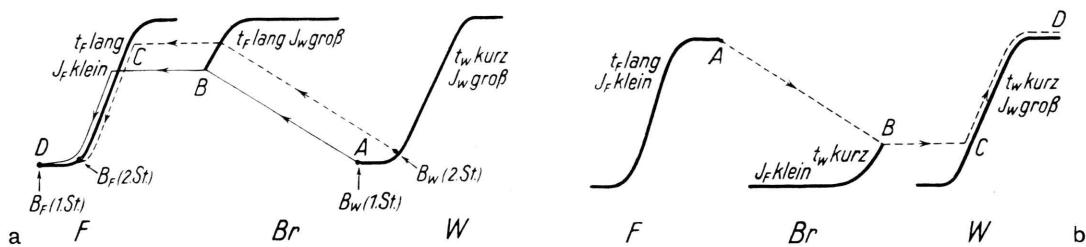


Abb. 9. Schwärzungsbrücke zwischen Fluoreszenz- und Wolframspektrum. a: mit t_F und I_W . b: mit t_W und I_F . Ordinate: Schwärzung; Abszisse: Beleuchtungsstärke in willkürlicher Einheit. Die Schwärzungskurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Richtung der Abszisse gegeneinander verschoben.

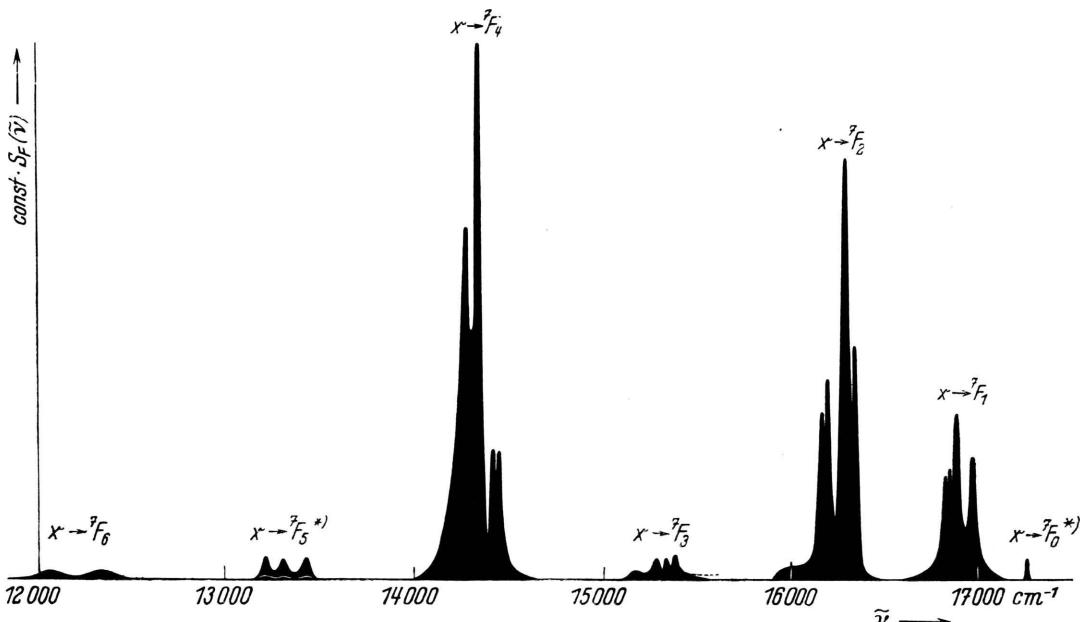


Abb. 10. Relative Strahlungsdichten der Fluoreszenzbanden. Die beiden mit *) versehenen Banden sind wegen ihrer geringen Intensität in Ordinatenrichtung 10-mal zu hoch gezeichnet!

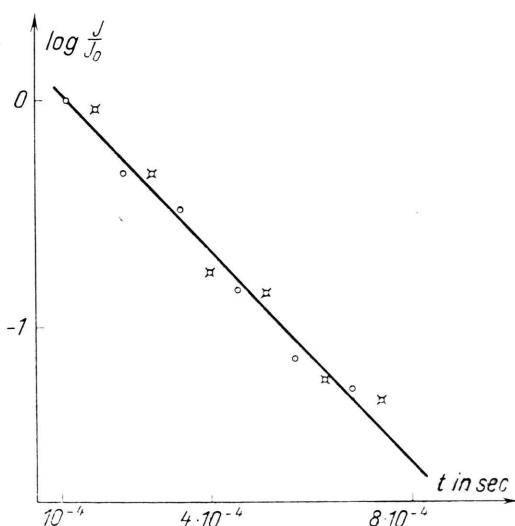


Abb. 11. Abklingkurve für die rote (O) und gelbe (□) Fluoreszenzbande.