

Zur Verfärbung und Lumineszenz von NaCl und NaCl/Ag bei Elektronenbestrahlung

Von F. W. GECK

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen
(Z. Naturforsch. 12 a, 562–569 [1957]; eingegangen am 26. April 1957)

In der vorliegenden Arbeit wurden NaCl- und NaCl/Ag-Kristalle in einem größeren Temperaturbereich mit Elektronen bestrahlt und zum Teil einer anschließenden Temperaturbehandlung unterzogen. Neben bekannten Verfärbungen des NaCl, die auch durch Röntgen-Bestrahlung hervorgerufen werden, treten nach Elektronenbestrahlung bei erhöhter Temperatur zusätzlich die Verfärbungen auf, die sonst nur bei additiv verfärbten Kristallen beobachtet werden, vor allem die bekannte Absorption von Na-Kolloiden in NaCl bei 5700 Å. Außerdem wurden eine offenbar ebenfalls durch Kolloide hervorgerufene Absorption unterhalb 2000 Å sowie eine weitere Absorptionsbande bei 3900 Å an Stelle der bekannten F-Bande bei 4650 Å beobachtet. — Elektronenbestrahlung von NaCl/Ag führt ebenfalls zu besonders starken Verfärbungen. Eine Reihe neuer Absorptionsbanden wurde gefunden, unter anderen die Absorption von Ag-Kolloiden in NaCl. Diesen Absorptionsbanden werden zum Teil entsprechende Farbzentren zugeordnet.

Alkalihalogenide sind Gegenstand einer fast unübersehbaren Fülle von Messungen geworden^{1,2}. Bei der routinemäßigen Aufnahme von Glow-Kurven des mit Elektronen bestrahlten NaCl und NaCl/Ag wurden interessante Veränderungen der Farbe der Kristalle beim Tempern beobachtet, besonders dann, wenn die Elektronenbestrahlung der Kristalle schon bei erhöhter Temperatur erfolgte. Dies regte zu Untersuchungen an, bei denen NaCl und NaCl/Ag in einem großen Temperaturbereich mit Elektronen bestrahlt und verfärbt wurden. Dabei wurde eine Reihe bis dahin unbekannter Absorptionsbanden gefunden.

I. Apparatur

Die Elektronen wurden in einem üblichen Kathodenstrahlrohr bei Spannungen bis 80 kV beschleunigt und durch ein LENARD-Fenster aus Aluminium von 10 μ Dicke in einen evakuierbaren Topf hineingeschossen, in dem sich die Halterung für die Kristalle befindet. Diese besteht aus einem ausgebohrten Messingwürfel, der an 4 Seitenwänden die Kristalle trägt, die wahlweise in den Strahlengang der Elektronen gedreht werden können. Über der Bohrung des Messingwürfels ist ein Neusilberrohr angebracht, in das von außen flüssiger Sauerstoff zwecks Kühlung eingefüllt oder ein elektrischer Heizkörper zur Aufheizung der Kristalle eingeführt werden kann.

II. Ergebnisse

1. Verfärbung des reinen NaCl durch Elektronen

Die aus der Schmelze gezogenen NaCl-Kristalle wurden bei verschiedenen Temperaturen mit Elektronen bestrahlt. Die am Elektronenstrahlrohr anliegende Spannung betrug 60 kV, die Stromdichte, am Ort der Probe gemessen, 2 μ A/cm². Die Be-

strahlung dauerte bei jedem Kristall 30 min. Alle Absorptionsspektren wurden bei Zimmertemperatur mit einem Spektralphotometer PM QII der Fa. Carl Zeiß (Oberkochen) gemessen.

Abb. 1 a gibt die Absorptionsspektren des NaCl nach Elektronenbestrahlung bei -170°C und 25°C wieder. Abb. 1 b zeigt die Absorption nach Elektronenbestrahlung bei 150°C und 200°C und

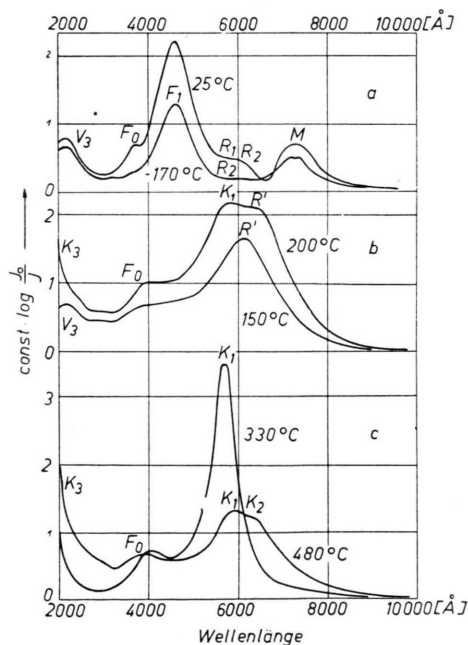


Abb. 1. Absorption des NaCl nach Elektronenbestrahlung bei -170°C und 25°C (1 a), bei 150°C und 200°C (1 b), bei 150°C nach anschließendem Tempern auf 330°C und 480°C (1 c).

¹ F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. 26, 7 [1954]; 18, 384 [1946].

² K. PRZIBRAM, Verfärbung und Lumineszenz, Springer-Verlag, Wien 1953.



Abb. 1 c die eines bei 150 °C bestrahlten Kristalles, der anschließend auf 330 °C bzw. 480 °C getempert wurde.

a) *Absorption nach Bestrahlung bei -170 °C*
(Abb. 1 a)

Im UV liegt bei 2200 Å die V_3 -Bande, möglicherweise mit der V_2 -Bande überlappt. Diese beiden Banden liegen beim NaCl nur 160 Å auseinander und sind schwer zu trennen. Bei 4650 Å erscheint dominierend die F-Bande. Sie ist mit F_1 bezeichnet*. Bei 6000 Å erscheint eine schwache Bande, R_2 . Sie ist nach der Literatur³ bei 5960 Å zu erwarten. Bei 7300 Å liegt die M-Bande, die hier einen Doppelgipfel zeigt, und zwar bei 7250 Å (M_1) und 7400 Å (M_2). Die Differenzierung der M-Bande läßt sich auf 2 Arten von M-Zentren zurückführen, von denen die eine 1 Elektron, die andere 2 Elektronen eingefangen hat. Bei tiefer Temperatur entstehen demnach auch M-Zentren mit 2 Elektronen (M_2).

b) *Absorption nach Bestrahlung bei 25 °C* (Abb. 1 a)

Bei 3700 Å erscheint eine neue Bande, F_0 , die sich als Schulter von der F_1 -Bande abhebt. KLEINSCHROD⁴ hat beim KCl eine ähnliche Schulter auf der kurzwelligen Seite der F_1 -Bande beobachtet, die bei Bestrahlung bei -170 °C nicht auftrat. Sie wird dort mit K bezeichnet. Möglicherweise handelt es sich hier um die entsprechende Bande beim NaCl. Die K-Bande wird nach MOTT und GURNEY⁵ einem Elektronenübergang zu einem höheren diskreten Niveau des F_1 -Zentrums zugeschrieben. Der sich weiter nach dem Kurzwelligen anschließende Ausläufer entspricht dann dem Übergang ins Ionisationskontinuum. VARLEY⁶ dagegen schreibt dieser Bande ein besonderes Zentrum zu, und zwar ein neutrales Na-Atom an einer Anionfehlstelle. Dieser Deutung wird der Vorzug gegeben, und zwar auf Grund der bei Elektronenbestrahlung zu beobachtenden Tendenz der Kolloidbildung, die aus den weiteren Experimenten ersichtlich sein wird.

* Der Index soll bei den Zentren vom F-Typ (F, R und M) die Zahl der eingefangenen Elektronen angeben. Bei den V-Banden wird die gewohnte Bezeichnungsweise beibehalten. Von der inzwischen bekanntgewordenen Schreibweise der Farbzentren nach KRÖGER und VINK³, die zweifellos viele Vorteile bringt, wurde hier abgesehen, da diese nur dann sinnvoll angewendet werden kann, wenn der Aufbau der Farbzentren wirklich genau bekannt ist. Dies gilt besonders für die Zentren kolloidaler Natur, die sich nicht

Die R-Bande ist jetzt an der kurzwelligen Seite angehoben, da das R_2 -Zentrum bei höherer Temperatur nicht mehr so stabil ist. Es gibt leichter sein zweites Elektron ab. Das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten von R_1 . Dies ist eine bei Elektronenbestrahlung allgemein zu beobachtende Tatsache: mit höherer Temperatur geben die Zentren leicht Elektronen ab. Das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der „neutraleren“ Zentren.

Die M-Bande entsteht auch hier wieder sehr stark mit einem Maximum bei 7250 Å.

c) *Absorption nach Bestrahlung bei 150 °C* (Abb. 1 b)

Im UV bei 2200 Å erscheint wieder die V_3 -Bande. Die F_1 -Bande bei 4650 Å ist nicht mehr zu beobachten, dagegen kommt jetzt die R' -Bande bei 6100 Å auf breiter Basis sehr stark heraus. Der Kristall ist blau gefärbt. Die R' -Bande wird als Überlappung verschiedener R- und M-Banden gedeutet¹. Bei 4000 Å macht sich die Andeutung einer schwachen Absorptionsbande bemerkbar. Sie liegt zwischen F_0 und F_1 und läßt sich als Überlappung dieser Banden deuten. Denkt man sich das F_1 -Zentrum nach dem Vorschlag von VARLEY⁶ als neutrales Na-Atom an einer Cl⁻-Fehlstelle mit einem eingefangenen Elektron, dann läßt sich diese Beobachtung folgendermaßen deuten: das F_1 -Zentrum gibt bei höherer Temperatur unter Einstrahlung sein Elektron leicht ab und wandelt sich so in ein F_0 -Zentrum um. Einstrahlung bei höherer Temperatur führt demnach bevorzugt zur Bildung neutraler Zentren.

SCOTT, SMITH und THOMPSON⁷ ist es beim additiv verfärbten KJ gelungen, die F-Bande bei 6950 Å durch längeres Erwärmen auf 600 °C in eine kürzerwellige Bande bei 6500 Å umzuwandeln. Möglicherweise handelt es sich auch hier um die Bildung von F_0 -Zentren.

d) *Absorption nach Bestrahlung bei 200 °C* (Abb. 1 b)

Neben der R' -Bande zeigt das Absorptionsspektrum jetzt schon die Kolloidbande K_1 bei 5750 Å. Man kann also Na-Kolloide bei Temperaturen von 200 °C an durch Elektronenbestrahlung direkt erzeugen, während man bisher immer additiv gefärbte

ohne weiteres in der dort genannten Weise beschreiben lassen.

³ F. A. KRÖGER u. H. J. VINK, Internationales Kolloquium über Lumineszenz, Garmisch 1956.

⁴ F. G. KLEINSCHROD, Ann. Phys., Lpz. 27, 97 [1936].

⁵ N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, London 1940, S. 114.

⁶ I. H. O. VARLEY, J. Nucl. Energy 1, 130 [1954].

⁷ A. B. SCOTT, W. A. SMITH u. THOMPSON (bis jetzt unveröffentlicht, s. Anm. 1).

Kristalle tempern mußte. Lediglich GOLDSTEIN⁸ erhielt mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl am Rande des bei der Bestrahlung auftretenden Kraters violette Färbung, die man ebenfalls als kolloidale Färbung deuten kann. Im UV erscheint die V_3 -Bande und bei 2000 Å ein steiler Anstieg zu einer knapp unterhalb 2000 Å liegenden Absorptionsbande K_3 , die immer zusammen mit der Kolloidbande K_1 beobachtet wurde.

e) Absorption nach Elektronenbestrahlung bei 150°C und Tempern auf 330°C und 480°C (Abb. 1c)

Man kann die NaCl-Kristalle mit Elektronen bei 150°C so stark verfärben, daß sie dunkelblau aussehen. Wird nun ein stark blau verfärbter Kristall auf 330°C erhitzt, dann schlägt die blaue Farbe in Violett um. Im Absorptionsspektrum bildet sich eine scharfe Bande K_1 bei 5700 Å aus, die der Absorption durch Na-Kolloide zugeschrieben wird.

Die Kolloidbande ist bei den additiv verfärbten Kristallen schon bekannt, und sie wurde insbesondere von SCOTT und Mitarbeitern⁹ beschrieben. Ihre spektrale Lage und ihr Verlauf lassen sich nach der MIE-MAXWELLSchen Theorie für die Absorption durch Kolloide aus den optischen Konstanten (n und κ) und n des metallischen Na für das umgebende Medium NaCl berechnen^{10, 11, 12}.

Nach SCOTT⁹ besteht zwischen F_1 -Zentren und Kolloidzentren in additiv verfärbten Kristallen ein Kondensationsgleichgewicht, das sich bei höheren Temperaturen zugunsten der F_1 -Zentren verschiebt. Die F_1 -Bande ist am stärksten bei hohen Temperaturen (500°C), während die Kolloidbande dann am wenigsten ausgeprägt und etwas nach längeren Wellen verschoben ist. Bei niedrigen Temperaturen (300°C) ist die F_1 -Bande schwächer und etwas nach kürzeren Wellen verschoben, die Kolloidbande dagegen stark ausgebildet⁹.

Auch hier tritt, bei starker Ausbildung der Kolloidbande K_1 , ein zur F_1 -Bande kürzerwellig liegendes Maximum bei 4100 Å auf. Es handelt sich offensichtlich nicht mehr um die F_1 -Bande allein und läßt sich als Überlagerung von F_0 und F_1 deuten. Das hier beobachtete Absorptionsspektrum entspricht dem Gleichgewichtszustand bei niedriger Temperatur (330°C) zwischen F_1 - bzw. F_0 -Zentren und Kolloidzentren.

Unterhalb 2000 Å kommt die schon oben erwähnte K_3 -Bande heraus, während die V_3 -Bande verschwindet. Die K_3 -Bande wurde immer gleichzeitig mit der Kolloidbande K_1 zusammen beobachtet. Sie kommt möglicherweise durch eine Störung der Grundgitterabsorption durch die im Kristall entstandenen kolloidalen Teilchen zustande.

Wird nun der kolloidal verfärbte Kristall auf 480°C erwärmt, dann schlägt die violette Farbe wieder nach Blau um, und der Kristall beginnt ausbleichen. Man muß deshalb den Vorgang rechtzeitig abbrechen. Abb. 1c zeigt das zugehörige Absorptionsspektrum. Im UV erscheint wieder der steile Anstieg der K_3 -Bande und bei 3900 Å ist die F_0 -Bande stark ausgeprägt. Die breite Bande bei 6000 Å zeigt deutlich eine Differenzierung. Die Kolloidbande K_1 ist noch deutlich zu erkennen. Die starke Verbreiterung der Bande nach langen Wellen kommt offenbar durch eine Absorption zustande, deren Maximum bei etwa 6500 Å liegt (K_2).

Ähnliche Beobachtungen machte MOLLWO¹³ an additiv verfärbten Kristallen. Der beobachtete Blauumschlag wird als eine Vergrößerung der kolloidalen Na-Teilchen gedeutet, da solche nach der MIESchen Theorie eine langwelligere Absorption bewirken¹⁴. Eine Verschiebung über 6500 Å hinaus war jedoch nicht möglich. Dies würde demnach bedeuten, daß kein weiteres Wachstum der Kolloide stattfindet. Die eigenen Beobachtungen zeigen, daß die Verschiebung der Absorption von 5700 Å nach 6500 Å nicht kontinuierlich ist.

Die Ähnlichkeit der Absorption des bei 480°C getemperten kolloidal verfärbten Kristalls mit der eines bei 200°C mit Elektronen bestrahlten (Abb. 1b) ließ zunächst auf einen Zerfall der Kolloide in R' -Zentren schließen. Während man aber in dem bei 200°C bestrahlten Kristall durch Tempern auf 330°C aus den R' -Zentren die Kolloidbande K_1 bei 5700 Å erzeugen kann, ist dies bei dem bei 480°C blaugefärbten Kristall nach Wiederaufheizung auf 330°C nicht möglich. Der Kristall behält bei 330°C seine blaue Farbe unverändert bei.

Dieser Tatbestand spricht sehr für die Deutung von MOLLWO¹³, nach der es sich um eine Vergrößerung der Kolloide mit langwelliger Absorption handelt. Nicht ganz zu verstehen ist die auch hier be-

⁸ E. GOLDSTEIN, Wied. Ann. **54**, 371 [1895].

⁹ A. B. SCOTT u. L. P. BUPP, Phys. Rev. **79**, 341 [1950]. — A. B. SCOTT u. W. A. SMITH, Phys. Rev. **83**, 982 [1951].

¹⁰ G. MIE, Ann. Phys., Lpz. **25**, 377 [1908].

¹¹ R. GANS, Ann. Phys., Lpz. **37**, 881 [1912].

¹² R. W. POHL, Optik, Springer-Verlag 1948, S. 187.

¹³ E. MOLLWO, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **1932**, 254.

¹⁴ M. SAVOSTIANOVA, Z. Phys. **64**, 262 [1930].

obachtete Erscheinung, daß eine Verschiebung der Absorption über 6500 \AA hinaus und damit ein weiteres Wachstum der Kolloide nicht möglich ist.

Es sei jedoch erlaubt, eine Deutung zu geben: Die Kolloidbande bei 5700 \AA wird hervorgerufen durch kleinste gerade noch als solche beständige Na-Kolloide, mit einer vermutlich genau definierten Anzahl von Na-Atomen. Die für einen Festkörper relativ scharfe Absorptionsbande 5700 \AA spricht für Kolloidzentren einheitlicher Größe. Diese Kolloide beginnen bei einer Temperatur von ca. 480°C zu diffundieren, und durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer Kolloidzentren entstehen größere Kolloide, die alle zusammen eine Absorption bei 6500 \AA bewirken. Die Kolloidbande K_2 dürfte demnach durch eine Überlagerung der Absorptionen verschieden großer Kolloide hervorgerufen werden. Diffusion dieser größeren Kolloide ist aber bei 480°C nicht möglich, so daß demnach keine weitere Vergrößerung und damit auch keine weitere Verschiebung des Absorptionsmaximums ins langwellige Gebiet stattfindet.

Es hat weiterhin den Anschein, daß gleichzeitig mit der Ausbildung der K_2 -Bande eine Verschiebung der K_3 -Bande nach längeren Wellen stattfindet, was aber nicht als gesichert anzusehen ist.

2. Verfärbung des NaCl/Ag durch Elektronen

NaCl/Ag-Kristalle wurden mit Elektronen bestrahlt. Die Beschleunigungsspannung betrug auch hier 60 kV , die Elektronenstromdichte am Ort der Probe $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, die Dauer der Bestrahlung jeweils 30 min .

a) Absorption des NaCl/Ag hoher Konzentration nach Bestrahlung bei verschiedener Temperatur

Bei der im folgenden beschriebenen Meßreihe wurden Kristalle mit $4,3 \text{ Gew.-% AgCl}$ verwendet. Abb. 2, Kurve 1, beschreibt die Absorption nach Elektronenbestrahlung bei -170°C . An die langwelligste Schwermetallbande, die eingebauten Ag^+ -Ionen zugeschrieben wird und hier bei 2240 \AA liegt, schließen sich nach dem Langwelligen hin zwei knapp angedeutete Absorptionsbanden bei 2800 \AA und 3100 \AA an, die B- und C-Bande. Es folgt ein langer Ausläufer bis weit ins Sichtbare. Die Verfärbung des NaCl/Ag bei tiefer Temperatur durch Elektronen ist aber im Gegensatz zu der des reinen NaCl gering.

Das Bild ändert sich wesentlich, wenn die Einstrahlung bei Zimmertemperatur erfolgt (Abb. 2,

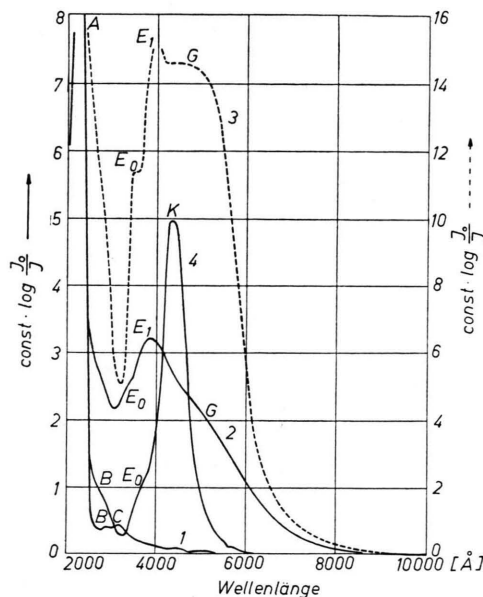


Abb. 2. Absorption von NaCl/Ag ($4,3\% \text{ AgCl}$) nach Elektronenbestrahlung bei -170°C (1), bei 25°C (2), bei 150°C (3) und bei 150°C nach anschließendem Tempern auf 345°C (4). Für Kurve 3 gilt die rechte Ordinate.

Kurve 2). Der Kristall ist jetzt braun gefärbt. Der langwelligsten Absorptionsbande bei 2250 \AA schließt sich die B-Bande an. Bei 3800 \AA erfolgt wieder eine sehr starke Absorption E_1 . Sie hat etwa dieselbe spektrale Lage wie die von ETZEL und SCHULMAN¹⁵ beobachtete E-Bande.

Zunächst lag der Schluß nahe, die E_1 -Bande hänge mit der hohen Ag-Konzentration der verwendeten Kristalle zusammen. Doch haben weitere Messungen gezeigt (Abb. 4), daß sich die Bande unter sonst gleichen Bedingungen auch bei $1,3\%$ und $0,26\% \text{ AgCl}$ gut ausbildet. Die E_1 -Bande des NaCl/Ag verhält sich, wie aus dem folgenden hervorgeht, sehr ähnlich wie die F_1 -Bande beim reinen NaCl. Da sie bei Elektronenbeschuß des NaCl/Ag auch bei geringen Ag-Konzentrationen sehr stark auftritt, wird die E_1 -Bande vorläufig einem Zentrum zugeordnet, an dem nur ein einzelnes Silberatom beteiligt ist, das im übrigen aber wie ein F_1 -Zentrum des reinen NaCl aussieht. Das E_1 -Zentrum wäre demnach eine Anionfehlstelle neben einem einzelnen Ag-Ion mit einem eingefangenen Elektron.

Da die Ionisierungsenergie des Ag größer ist als die des Na, dürfte das Elektron in einem E_1 -Zentrum infolge der Anwesenheit des Silbers direkt daneben

¹⁵ H. W. ETZEL u. J. H. SCHULMAN, J. Chem. Phys. **22**, 1549 [1954].

stärker gebunden sein als im F_1 -Zentrum. Dies erklärt die kurzwelligere Absorption dieses E_1 -Zentrums vom F-Typ. Die Anwesenheit von E_1 -Zentren zerstört die Radiophotolumineszenz und das Momentanleuchten. Die E_1 -Bande ist sehr stabil und bleicht erst bei Erwärmen auf 350°C schnell aus. Auf der kurzwelligen Flanke der E_1 -Bande erkennt man bei 3450 \AA eine mit E_0 bezeichnete schwache Schulter, die oft zusammen mit der E_1 -Bande auftritt, und auf die weiter unten noch eingegangen wird.

Die langwellige Flanke der E_1 -Bande erstreckt sich über das gesamte Sichtbare bis ins nahe IR und wird vermutlich durch komplexe Zentren vom R- und M-Typ, deren Absorption langwelliger liegt, hervorgerufen.

Ein völlig abweichendes Bild zeigt die nächste Absorptionskurve (Abb. 2, Kurve 3), die nach Elektronenbestrahlung bei 150°C aufgenommen wurde. Der Kristall ist rotbraun gefärbt. Die Ag-Bande bei 2300 \AA ist etwa doppelt so hoch geworden. Diese Erhöhung wird durch Bildung von A-Zentren bewirkt. Sie haben nach ETZEL und SCHULMAN¹⁵ V-Charakter, sind also Zentren mit einem eingefangenen Loch. Ihr Absorptionsmaximum liegt bei 2350 \AA .

Wie man unten sehen wird, verhält sich die A-Bande beim Tempern ganz analog der V_2 -Bande des reinen NaCl. VARLEY⁵ deutet das V_2 -Zentrum als ein neutrales Cl-Atom einer Kationfehlstelle, das ein Loch eingefangen hat. Es liegt nahe, dem A-Zentrum ein ähnliches Zentrum zuzuordnen.

Nach dem Langwelligen hin erfolgt eine starke Abnahme der Absorption von der A-Bande her über die B-Bande, dann ein steiler Wiederanstieg über eine stark ausgeprägte Schulter bei 3500 \AA (E_0 -Bande) zu einem scharfen Maximum bei 4000 \AA , der E_1 -Bande, deren vermutliches Zentrum schon besprochen wurde. Hier sei bemerkt, daß sich das Maximum der E_1 -Bande bei stärkerer Verfärbung nach dem Langwelligen hin verschiebt (Abb. 5 u. 6).

An die E_1 -Bande schließt sich eine breit ausgeprägte Schulter G sehr starker Absorption an, die man, wie die R' -Bande des reinen NaCl, wohl auf Zentren vom R- und M-Typ zurückführen dürfte, da sie wie diese nur bei höherer Temperatur entsteht. Diese neue Bande, die etwa bei 4600 \AA liegt, hat nichts mit der F_1 -Bande des reinen NaCl zu tun. Sie stellt eine völlig neue Bande dar und verhält sich beim Tempern ganz ähnlich wie die R' -Bande des reinen NaCl.

Wird nun dieser Kristall (Abb. 2, Kurve 3) getempert, dann ergibt sich ein überraschender Farbumschlag. Die rote Farbe des Kristalls schlägt bei 345°C in Gelb um (Abb. 2, Kurve 4). Gleichzeitig wird der Kristall wieder besser transparent. Es hat sich eine scharfe Bande bei 4325 \AA ausgebildet, die sehr stabil ist und erst am Schmelzpunkt des Kristalls bei 805°C ausbleicht. Sie ist in Abb. 2 mit K bezeichnet. Gleichzeitig ist die Bande A bei 2350 \AA

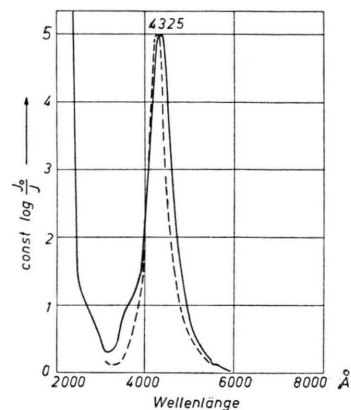


Abb. 3. Die Kolloidbande des Ag in NaCl (—) und die nach der Mieschen Theorie berechnete Absorption (---).

verschwunden. Die langwellige Ag-Bande erscheint wieder in normaler Höhe. Die E_1 -Bande ist ebenfalls ausgebleicht. Man beachte die Gleichartigkeit des Vorgangs bei der Kolloidbildung im reinen NaCl nach Elektronenbestrahlung.

Die Bande bei 4325 \AA läßt sich kleinsten kolloidalen Teilchen metallischen Silbers zuordnen. Es ist die Kolloidbande des Ag im NaCl-Kristall. Wendet man nämlich die MIE-MAXWELLSche Theorie^{10, 11} der Absorption der Kolloide auf kleinste kolloidale nichtstreuende Ag-Teilchen in NaCl-Umgebung an, dann erhält man eine Absorptionskurve, die mit dieser fast völlig übereinstimmt (Abb. 3). Die Absorptionskonstante K für kolloidal gelöste Metalle wird durch die optischen Konstanten der Metalle, nämlich von dem Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten ($n\kappa$) des Metalls bestimmt, und zwar in folgender Weise¹²:

$$K = 36 \pi N_v V \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\frac{n^2 \kappa}{n_u}}{\left[\left(\frac{n}{n_u} \right)^2 + \left(\frac{n\kappa}{n_u} \right)^2 \right] + 4 \left[\left(\frac{n}{n_u} \right)^2 - \left(\frac{n\kappa}{n_u} \right)^2 + 1 \right]}$$

wobei n_u = Brechungsindex der Umgebung,
 λ = Wellenlänge in Luft,
 N_v = Konzentration der Teilchen,
 V = Volumen des einzelnen Teilchens.

Über die Teilchendichte N_V und über das Volumen des Teilchens lassen sich keine genauen Angaben machen. Es genügt, den Bruch allein auszurechnen, um die Lage des Maximums genau zu bestimmen. Die Konstanten werden dann so gewählt, daß die Maxima der berechneten und der gemessenen Kurve in gleicher Höhe liegen. Die Absorptionskoeffizienten des Silbers wurden einer Arbeit von MINOR¹⁶ entnommen.

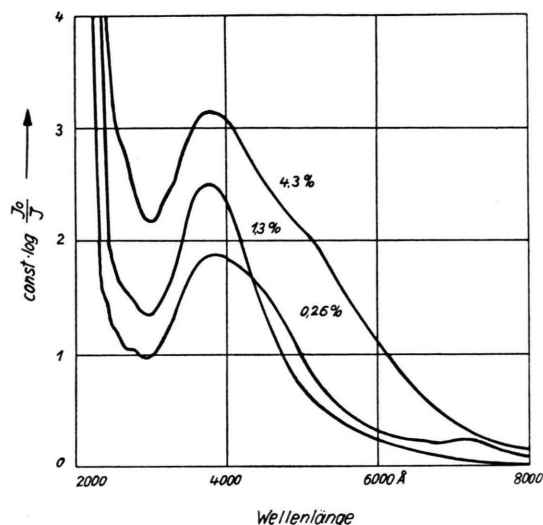


Abb. 4. Die E_1 -Bande des NaCl/Ag bei verschiedenen Ag-Konzentrationen nach Elektronenbestrahlung bei Zimmertemperatur (0,26%, 1,3% und 4,3% AgCl).

Die Ag-Kolloide im NaCl sind im Gegensatz zu den Na-Kolloiden im NaCl sehr stabil. Beim Tempern bis 800 °C ließ sich keine Veränderung der Kolloidbande feststellen. Eine Zusammenlagerung zu größeren Kolloiden wurde nicht beobachtet. Diffusion der Ag-Kolloide im NaCl kann offenbar unterhalb des Schmelzpunktes nicht stattfinden, da die Ag-Kolloide bedeutend schwerer sein dürften als die Na-Kolloide.

Eine der K_3 -Bande des reinen NaCl entsprechende Bande im NaCl/Ag konnte nicht gefunden werden. Trotzdem ist die Gleichartigkeit der Vorgänge im NaCl und im NaCl/Ag bei Elektronenbestrahlung bei höherer Temperatur und beim anschließenden Tempern offensichtlich. Die Absorptionsspektren ähneln sich sehr.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die sich entsprechenden Banden (Zentren):

NaCl rein	F_0	$F_1(F)$	R'	K_1	V_2
NaCl/Ag	E_0	E_1	G	K	A

b) Absorption des NaCl/Ag verschiedener Ag-Konzentrationen

NaCl/Ag-Kristalle verschiedener Ag-Konzentrationen wurden mit Elektronen unter gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur jeweils 30 min bestrahlt. Die zugehörigen Absorptionsspektren zeigt Abb. 4. Man sieht, daß die E_1 -Bande auch bei Kristallen von niedrigem AgCl-Gehalt sehr stark herauskommt. Dies war neben der oben erwähnten Analogie zu den F_1 -Zentren des reinen NaCl ein Grund mehr, dem E_1 -Zentrum nur ein einziges Ag^+ -Ion zuzuordnen.

c) Die Lage der E_1 -Bande bei zunehmender Verfürgung

Abb. 5 zeigt die Lage der E_1 -Bande bei Kristallen mit einer Konzentration von 1,3% AgCl nach verschieden langer Bestrahlungsdauer unter sonst völlig gleichen Bedingungen. Das Maximum der E_1 -Bande

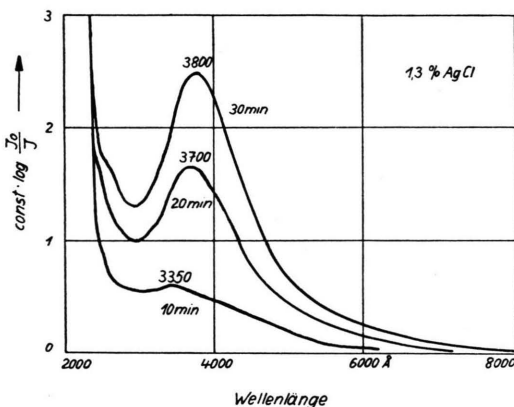


Abb. 5. Abhängigkeit der Lage der E_1 -Bande von der Bestrahlungsdauer (1,3% AgCl).

verschiebt sich mit wachsender Bestrahlungsdauer nach größeren Wellenlängen. Dasselbe Verhalten zeigt Abb. 6 für die E_1 -Bande bei Kristallen mit 4,3% AgCl. Man könnte daran denken, diese Erscheinung so zu deuten, daß bei geringer Ausbildung der E_1 -Bande durch Überlappung mit dem langwelligen Ausläufer der Schwermetallbande (2250 Å) eine Verschiebung der E_1 -Bande nach kleineren Wellenlängen vorgetäuscht wird. Das Absorptionsspektrum eines unbestrahlten Kristalls (Abb. 6) zeigt jedoch, daß die Schwermetallbande erst von 2600 Å an nach kleineren Wellenlängen steil ansteigt und demnach auf das Maximum der E_1 -Bande

¹⁶ R. S. MINOR, Ann. Phys., Lpz. 10, 581 [1903].

keinen Einfluß ausüben kann. Wir möchten die Verschiebung vielmehr so deuten, daß die E_1 -Terme innerhalb der verbotenen Zone energetisch nicht alle genau gleich hoch liegen, und die tieferen Terme während der Bestrahlung zuerst von Elektronen besetzt werden.

3. Lumineszenz bei Elektronenbestrahlung

Es sollen hier noch einige Beobachtungen der Lumineszenzerscheinungen mitgeteilt werden, die Hinweise für weitere Untersuchungen geben können.

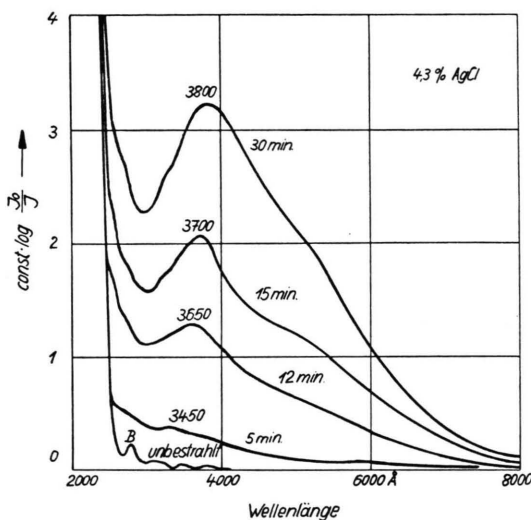


Abb. 6. Abhängigkeit der Lage der E_1 -Bande von der Bestrahlungsdauer (4,3% AgCl).

Das Momentanleuchten nimmt bei Elektronenbestrahlung sowohl bei reinem NaCl als auch bei NaCl/Ag sehr schnell während der Bestrahlung ab. Am auffälligsten ist dies bei den sehr stark Ag-aktivierten Kristallen, deren brillante Lumineszenz schon nach wenigen Minuten in ein schwaches Leuchten übergeht.

Die Radiophotolumineszenz von NaCl/Ag wird ebenfalls zerstört. So zeigen die Kristalle mit 4,3% AgCl der Abb. 6 eine Abnahme der Radiophotolumineszenz mit zunehmender Bestrahlungsdauer, also auch mit zunehmender Verfärbung durch E_1 -Zentren. Während der am wenigsten bestrahlte Kristall mit der Bezeichnung 5 min bei Einstrahlung mit 3600 Å orange luminesziert, zeigt der 30 min lang bestrahlte Kristall keine sichtbare Fluoreszenz mehr.

Elektronenbestrahlung bei erhöhter Temperatur fördert die Zerstörung sowohl der Momentanlumi-

neszenz als auch der Radiophotolumineszenz, gleichlaufend mit stärkerer Verfärbung der Kristalle durch E_1 -, G- und Kolloidzentren. Bei der Lumineszenzzerstörung von NaCl/Ag durch Elektronen werden demnach die Ag^+ -Ionen der Leuchtzentren zur Bildung der genannten Farbzentren verbraucht.

III. Zusammenfassung

1. NaCl wird durch Elektronen sehr stark verfärbt. Neben der F_1 -Bande erscheinen R- und M-Banden stark ausgeprägt. Bestrahlung bei höheren Temperaturen ruft blaue Färbung hervor mit Absorption bei 6100 Å (R' -Bande). Die R' -Bande war bis dahin nur in additiv verfärbten Kristallen bekannt⁹.

2. Aus der R' -Bande läßt sich durch Tempern auf 330 °C die Kolloidbande des Na im NaCl bei 5700 Å erzeugen, eine ebenfalls nur von additiv verfärbten Kristallen her bekannte Bande. Sie entsteht bei Elektronenbestrahlung auch direkt bei Temperaturen über 200 °C. Die „Verschiebung“ der Kolloidbande nach längeren Wellen beim Tempern wird als Zusammenlagerung der Kolloide infolge Diffusion gedeutet. An Stelle der Kolloidbande K_1 bei 5700 Å tritt die Kolloidbande K_2 bei 6500 Å, die zu größeren Kolloiden gehört.

3. Im UV, knapp unterhalb 2000 Å, erscheint immer gleichzeitig mit den Kolloidbanden K_1 und K_2 eine weitere bis dahin unbekannte Absorptionsbande K_3 , die ebenfalls auf kolloidale Na-Teilchen zurückgeführt wird und als Störung der Grundgitterabsorption des NaCl durch die Kolloide gedeutet werden kann.

4. Bei Elektronenbestrahlung von NaCl entsteht weiterhin eine kürzerwellige F-Bande F_0 bei ca. 3900 Å. Der F_0 -Bande wird als Farbzentrum eine von einem Na-Atom besetzte Anionfehlstelle zugeordnet.

5. NaCl/Ag läßt sich durch Elektronen ebenfalls sehr stark verfärben. Es werden einige neue Absorptionsbanden beschrieben. Bei 4000 Å erscheint die E_1 -Bande, die der F_1 -Bande des reinen NaCl entspricht, und der als Zentrum eine Anionfehlstelle neben einem Ag^+ -Ion mit eingefangenen Elektron zugeordnet wird. Sie bleicht bei 350 °C aus. Ferner die E_0 -Bande bei 3500 Å und die breite G-Bande bei 4600 Å, die sich beim Tempern genau so verhält wie die R' -Bande beim reinen NaCl. Sie mag auf

Absorption durch Zentren zurückzuführen sein, die aus zwei und mehr Anionfehlstellen bestehen.

6. Durch Tempern stark verfärbter NaCl/Ag-Kristalle wird die Kolloidbande des Ag im NaCl bei 4325 Å erzeugt. Die Lage dieser Bande läßt sich nach der Mieschen Theorie in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Lage berechnen. Diese Kolloide sind äußerst stabil. Sie verschwinden beim Tempern erst, wenn der Kristall schmilzt.

7. Lumineszenz und Radiophotolumineszenz von

NaCl/Ag werden durch Elektronenbestrahlung zerstört.

Herrn Prof. Dr. W. HANLE danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, die großzügige Förderung und sein stetes Interesse. Herrn Priv.-Doz. Dr. A. SCHMILLEN bin ich für wertvolle Diskussionen, Fräulein Dipl.-Phys. L. BLENK für ihre Unterstützung bei den spektralphotometrischen Messungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten und der Vereinigung Deutscher Elektrizitätswerke VDEW, Landesgruppe Hessen, für wertvolle Zuwendungen sehr zu Dank verpflichtet.

Haeffner-Effekt in Zinn, Cadmium und Zink

Von ALEX LODDING

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforschg. **12 a**, 569—573 [1957]; eingegangen am 2. April 1957)

Gleichstrom wurde durch Kapillaren mit geschmolzenen Metallen geleitet. Dabei reicherten sich die leichten Isotope an der Anode an. Es ergab sich, daß der Masseneffekt μ bei Zinn mit der Temperatur steigt. Bei Cadmium konnte zwischen 370 °C und 540 °C keine solche Temperaturabhängigkeit entdeckt werden.

Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in geschmolzenen Metallen ist bisher in Quecksilber^{1, 2}, Gallium^{3, 4}, Kalium⁵, Indium⁶ und Lithium⁷ untersucht worden. Um eine befriedigende theoretische Deutung geben zu können, sind weitere experimentelle Ergebnisse erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wird der Effekt in Zinn bei 285 °C und 590 °C, in Cadmium bei 370 °C und 540 °C und in Zink bei 510 °C untersucht.

1. Apparatur

Mit einer Ausnahme war die Apparatur (Abb. 1) bei sämtlichen Versuchen aus Pyrex-Glas hergestellt. Sie bestand aus zwei ca. 20 cm langen waagerechten Kapillaren ($\varnothing \approx 0,55$ mm), die in der Mitte durch ein weites, mit einer Sauganordnung versehenes Rohr verbunden waren, und an deren Enden sich eingeschmolzene Wolframelektroden befanden. Das Metall wurde im weiten Rohr unter Vakuum geschmolzen und dann durch Wiederherstellen des Atmosphärendruckes (Schutzgas: N₂) in die Kapillaren gedrückt. Die Apparatur befand sich in einem Temperaturbad (Nitratsmischung, mittels Tauchkörper erwärmt). Der Elek-

troden Draht war 0,5 mm dick, reichte 2—3 cm in die Kapillaren hinein und war mit einem 1 mm dicken Austritts Draht aus Kupfer verschweißt. Die Anschlüsse waren ganz in Glas gekapselt. In das weite Rohr der Apparatur wurde ein 1 mm Wolframdraht eingeschmolzen, der in die Metallschmelze tauchte und im Notfall als Elektrode dienen konnte, falls es Stromunterbrechung in einem der Schenkel geben sollte (diese Anordnung wurde bei dem Zn-Versuch wirksam).

Die einzige Apparatur, die sich von der obigen unterschied, war die für Zinn bei 590 °C verwendete. Sie war aus Quarz und hatte nur einen, senkrechten Schenkel von 25 cm Länge und ca. 0,5 mm Innendurchmesser. Der Kathodenstrahl war 0,35 mm dick und reichte 4 cm in die Kapillare hinein. Er war vakuumdicht in Pyrex eingeschmolzen, das mit acht Zwischengläsern an Quarz angeschmolzen war. Deshalb konnte ein großes Endvolumen hier nicht vermieden werden. Die Apparatur saß in einem Temperaturbad (NaNO₃—KNO₃) und wurde in einem kanthal-gewickelten Ofen aus Supremax erwärmt. Die Quarzapparatur wurde verwendet, weil Pyrex bei Temperaturen in der Nähe von 500 °C von den Metallen, besonders von Zinn, ziemlich stark angegriffen wurde.

Bei dem Versuch mit Zink entstand nach vier Tagen eine Gasblase im Kathodenschenkel. Deshalb wurde nur die halbe Apparatur nützlich.

Tab. 1 zeigt die wichtigsten Versuchsdaten.

¹ E. HAEFFNER, Nature, Lond. **172**, 775 [1953].

² E. HAEFFNER, Th. SJÖBORG u. S. LINDHE, Z. Naturforschg. **11 a**, 71 [1956].

³ G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 162 [1954].

⁴ M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1414 [1956].

⁵ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **11 a**, 924 [1956].

⁶ A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, Z. Naturforschg. **11 a**, 139 [1956].

⁷ A. LUNDÉN, A. LODDING u. W. FISCHER, Z. Naturforschg. **12 a**, 268 [1957].