

# Über die Fluoreszenz des Pyren in festen Kohlenwasserstoffen

Von A. SCHMILLEN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 16 a, 5—10 [1961]; eingegangen am 17. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Fluoreszenzumschlag des Pyren bei der Assoziation wird ausgenutzt, um den Einbau in verschiedenen Wirtsgittern an Hand der Lumineszenzspektren zu untersuchen. Speziell am System Fluoren—Pyren, bei dem für die Messung besonders günstige Verhältnisse vorliegen, werden die Abklingzeiten untersucht. Die Abklingzeit des reinen Fluoren ( $\tau=39,2 \text{ m}\mu \text{ sec}$ ) ändert sich nur wenig mit zunehmender Pyrenkonzentration. Die Abklingzeit des monomolekular verteilten Pyren ist relativ kurz (8,9 bis  $9,9 \text{ m}\mu \text{ sec}$ , je nach Konzentration), die des assoziierten Pyren etwa gleich der des reinen kristallinen Pyren ( $89 \text{ m}\mu \text{ sec}$ ) bei direkter Anregung mit UV. Bei Anregung über das Wirtsgitter wird eine Addition der mit dem Fluorometer gemessenen Phasenwinkel von Wirts- und Gastfluoreszenzen beobachtet. Das spricht für eine Energieübertragung durch Absorption der Wirtsfluoreszenz.

Lösungen von Pyren in Benzol oder Methanol zeigen ein anomales Fluoreszenzverhalten, welches von FÖRSTER und KASPER<sup>1</sup> näher untersucht und als Assoziationseffekt gedeutet wurde. Die Fluoreszenzspektren besitzen zwei deutlich verschiedene Emissionsgebiete, ein stark strukturiertes im Violett mit den Hauptmaxima bei 26 900, 26 100 und 25 500  $\text{cm}^{-1}$  und eine breite strukturlose Bande mit dem Maximum bei 20 900  $\text{cm}^{-1}$  in Benzol. Bei niedrigen Konzentrationen ( $c < 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) tritt nur das kurzwellige Emissionsgebiet auf, bei höheren Konzentrationen mit zunehmender Intensität die breite blaue Emissionsbande. Die violette Emission nimmt dabei immer weiter ab. Aus Untersuchungen der Quantenausbeute beider Emissionsgebiete in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zähigkeit<sup>2</sup> schließen FÖRSTER und KASPER, daß die violette Emission dem Pyreneinzelmolekül, die blaue Emission assoziierten Doppelmolekülen zuzuordnen ist. Die Assoziation erfolgt erst nach Anregung von Einzelmolekülen; sie ist im Absorptionsspektrum nicht zu erkennen.

Da die Assoziation der Pyrenmoleküle sich so deutlich im Fluoreszenzspektrum manifestiert, schien uns das Pyren besonders geeignet zu Untersuchungen über den Einbau in passenden Wirtsgittern und die Auswirkungen des Fremdmoleküleinbaues auf die Lumineszenzvorgänge. Ähnliche Untersuchungen wurden früher von uns an anderen Systemen durchgeführt<sup>3</sup>.

## Die Präparation

Naphthalin, Fluoren, Diphenyl und Durol wurden als Wirtsgitter für das Pyren (als Gastmolekül) verwendet. Es wurde darauf geachtet, daß durch geeignete Reinigungsprozesse alle Verunreinigungen, die zu einer Fluoreszenz bei Wellenlängen oberhalb der Eigenfluoreszenz der Wirtssubstanz Anlaß geben, entfernt wurden.

Naphthalin wurde durch Zonenschmelzen gereinigt. In einem 40 cm langen Rohr wurde es durch 10 Heizzonen in 7 cm Abstand hindurchgezogen, das Ende mit den angereicherten Verunreinigungen entfernt und mit dem Rest der Substanz das Verfahren noch einmal wiederholt.

Aus dem Fluoren konnten durch mehrmaliges Umkristallisieren bei 60 °C in Methanol und anschließendes Chromatographieren über aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, basisch, Akt.stufe I) alle Verunreinigungsspuren beseitigt werden.

Diphenyl wurde im Vakuum durch eine Säule mit entwässertem Eisenoxydhydrat bei 120 °C hindurchsublimiert. Das so sublimierte Diphenyl zeigt danach eine gelbliche Färbung, die im anschließenden Zonenschmelzverfahren leicht beseitigt werden kann. Das Endprodukt zeigt bei Anregung mit 32 000  $\text{cm}^{-1}$  (3131 Å) nur noch einen Fluoreszenzausläufer in der Gegend von 3100 Å.

Durol war ohne weitere Reinigung im ganzen Gebiet oberhalb 3131 Å fluoreszenzfrei.

Das Pyren (bezogen durch die Gesellschaft für Teerverwertung) wurde vor der Verwendung als Gastmolekül nochmals im Vakuum sublimiert.

Wirtssubstanz und Pyren wurden dann in genau bekannten Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen, die Schmelze auf eine kühle Glasplatte ausgegossen

<sup>1</sup> TH. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Elektrochem. 59, 976 [1955].

<sup>2</sup> K. KASPER, Z. phys. Chem. 12, 52 [1957].

<sup>3</sup> A. SCHMILLEN, Z. Phys. 150, 123 [1958], 135, 294 [1953].



und nach dem Erstarren zu Pulver zerrieben. Die Fluoreszenzspektren und die Abklingzeiten von 2 mm dicken Schichten dieser Pulver bei Anregung mit einer der beiden Hg-Linien  $32\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3131\text{ Å}$ ) und  $27\,500\text{ cm}^{-1}$  ( $3665\text{ Å}$ ) bilden den Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

### Die Spektren

Mit einem Doppelmonochromator und Multiplier 1 P 28 RCA wurden die in den Abb. 1 a, b, 2, 3 a, b wiedergegebenen Spektren registriert. Da in diesem Zusammenhang nur die relativen Änderungen in Abhängigkeit von der Pyrenkonzentration interessierten, wurde von einer Korrektur, die die Multiplierempfindlichkeit und Monochromatordurchlässigkeit berücksichtigt, abgesehen.

Als repräsentatives Beispiel für eine vollständige Konzentrationsreihe sind in Abb. 1 a, b die Spektren

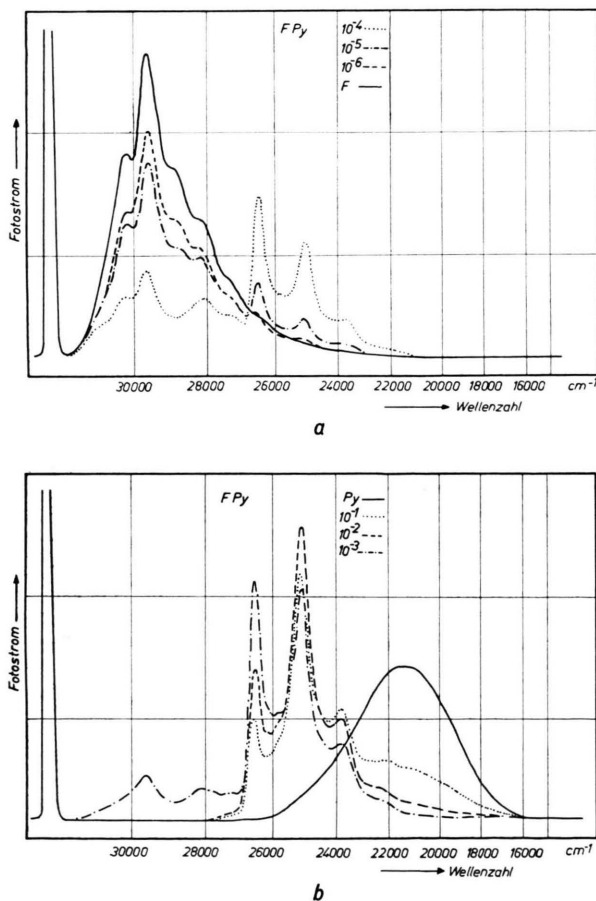


Abb. 1 a, b. Lumineszenzspektren von Fluoren—Pyren bei Anregung mit der Hg-Linie  $32\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3131\text{ Å}$ ) für verschiedene Pyrenkonzentrationen (angegeben in Molanteilen).

von Fluoren/Pyren im Konzentrationsbereich  $10^{-6}$  bis  $10^{-1}$  Molanteile Pyren bei Anregung mit  $3131\text{ Å}$  wiedergegeben. Das Licht dieser Wellenlänge wird fast ausschließlich von der Wirtssubstanz, dem Fluoren, absorbiert.

Das Fluoreszenzspektrum ist durch drei Emissionsgebiete charakterisiert. a) Die Emission des reinen Fluorens, eine ausgedehntere Bandengruppe mit dem Hauptmaximum bei  $29\,800\text{ cm}^{-1}$ . b) Eine violette Pyrenemission mit drei ausgeprägten Maxima bei  $26\,600$ ,  $25\,500$  und  $24\,000\text{ cm}^{-1}$  im Konzentrationsbereich  $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$ . c) Eine breite blaue Emissionsbande, die oberhalb  $10^{-3}$  sich ausbildet mit dem Maximum bei  $21\,700\text{ cm}^{-1}$ . Lage und Struktur der beiden Pyrenemissionsgebiete stimmen weitgehend mit dem Spektrum der Lösungen in Benzol oder Methanol überein. Man kann daher in Parallele zur FÖRSTERSchen Deutung die violette Emission monomolekular eingebautem Pyren, die blaue assoziiertem oder kristallin ausgefallenem Pyren zuschreiben. Ob nur Dimerenbildung oder Auskristallisation vorliegt, läßt sich auf Grund der Fluoreszenz nicht entscheiden, da auch das reine feste Pyren die gleiche blaue Emissionsbande besitzt.

Die spektralen Veränderungen in Abhängigkeit von der Pyrenkonzentration sind gekennzeichnet:

a) Durch eine Abnahme der Grundgitterfluoreszenz mit zunehmendem Pyrengelalt. Hingewiesen sei dabei auf das Auftreten einer Absorptionslücke in den Fluorenemissionsbanden, hervorgerufen durch eine Pyrenabsorption. Wie Untersuchungen der Absorption der gleichen Präparate ergaben, liegt bei  $29\,000\text{ cm}^{-1}$  gerade das Hauptmaximum des ersten starken Absorptionsgebietes vom Pyren.

b) Durch eine Zunahme der violetten Pyrenfluoreszenz bis zur Konzentration  $10^{-2}$ . Oberhalb nimmt diese zugunsten der blauen Emission ab. Die Änderungen in den relativen Bandenintensitäten der violetten Emission beruhen wahrscheinlich auf Eigenabsorption.

Regt man mit der Hg-Linie  $27\,500\text{ cm}^{-1}$  ( $3660\text{ Å}$ ) an, die vom Fluoren nicht absorbiert wird, sondern nur von den Pyrenmolekülen, erscheinen ebenfalls die beiden für das Pyren charakteristischen Emissionen (Abb. 2), aber bei vergleichbaren höheren Konzentrationen ist, verglichen mit der Anregung über das Grundgitter, die blaue strukturlose Emission gegenüber der violetten bevorzugt.

Ähnlich dem Fluoren verhält sich auch Naphthalin mit Pyren (Abb. 3 a, b). Das Fluoreszenzspektrum

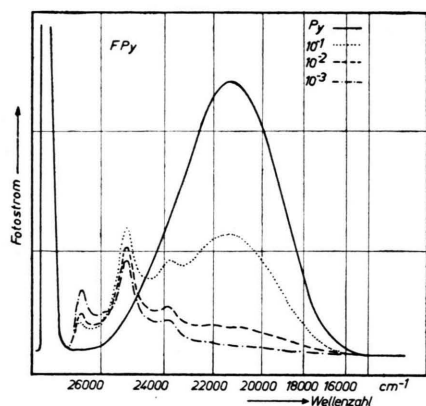
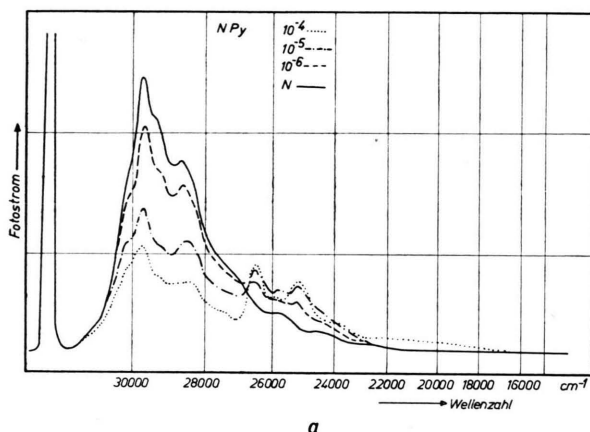
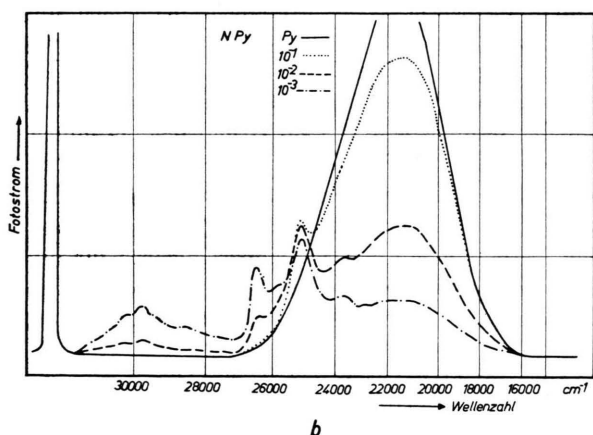


Abb. 2. Lumineszenzspektren von Fluoren-Pyren bei Anregung mit der Hg-Linie 27 500 cm⁻¹ (3665 Å).



a



b

Abb. 3 a, b. Lumineszenzspektren von Naphthalin-Pyren bei Anregung mit der Hg-Linie 32 000 cm⁻¹ (3131 Å) bei verschiedenen Pyrenkonzentrationen.

<sup>4</sup> Nach neueren Untersuchungen ist das Naphthalin-Spektrum möglicherweise noch durch Verunreinigung mit  $\beta$ -Methylnaphthalin verfälscht <sup>5, 6</sup>.

des Naphthalin unterscheidet sich nur sehr wenig von dem des Fluoren<sup>4</sup>. Die Absorptionslücke, die das Pyren erzeugt, ist weniger deutlich. Der Umschlag von der violetten zur blauen Pyrenemission beginnt schon bei niedrigeren Konzentrationen (etwa bei 10<sup>-4</sup>), ein Zeichen dafür, daß das Pyren weniger gut molekular verteilt eingebaut wird. Bei Anregung mit 3660 Å stellt man praktisch nur die blaue Emissionsbande fest (Abb. 4).

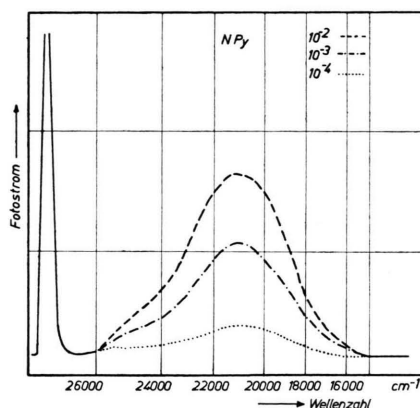


Abb. 4. Lumineszenzspektren von Naphthalin-Pyren bei Anregung mit der Hg-Linie 27 500 cm⁻¹ (3665 Å).

Nach Absorptionsmessungen an dünnen Schichten liegt die Absorption des Durol oberhalb von 34 000 cm⁻¹, so daß mit der Hg-Linie 32 000 cm⁻¹ (3131 Å) keine Grundgitteranregung erfolgt. Im Gegensatz zu den Pyrenlösungen in Benzol, bei denen nach FÖRSTER das Emissionsspektrum bei Anregung mit Hg 3131 und 3665 Å gleich ist, tritt beim Durol/Pyren trotz direkter Anregung bei Einstrahlung mit Hg 3131 Å bevorzugt die violette, bei Anregung mit Hg 3665 Å bevorzugt die blaue Emission auf. Das deutet an sich auf zwei Zentrensorten mit verschiedener Absorption hin. Versuche, diese beiden verschiedenen Absorptionen nachzuweisen, führten bisher zu keinem positiven Ergebnis. Absorptionsmessungen an dünnen aufgedampften Schichten zeigten stets nur zwei, in allen Präparaten ziemlich gleich strukturierte Absorptionsgebiete, die im abgebildeten Absorptionsspektrum des Durol/Pyren (Abb. 5) zu erkennen sind. Es sind dieselben Banden, die man auch in Lösungen in Benzol oder

<sup>5</sup> H. CHR. WOLF, mündliche Mitteilung.

<sup>6</sup> M. T. SHPAK u. E. F. SHEKA, Optics and Spectroscopy 8, 32 [1960].

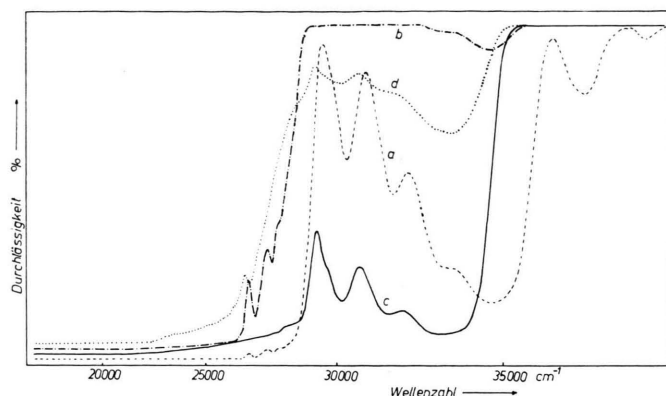


Abb. 5. Absorption von Pyren. a), b) Pyren in Benzol bei zwei verschiedenen Konzentrationen; c), d) Dünne aufgedampfte Schichten von Pyren in Durol bei zwei verschiedenen Schichtdicken.

Methanol leicht messen kann. Die spektrale Lage ihrer stärksten Maxima relativ zu Lösungen in Benzol ist der Tab. 1 zu entnehmen.

Lösungsmittel	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{\nu}$ gegen Benzol
Benzol	26 800	—
	29 700	—
Methanol	27 000	+ 200
	30 000	+ 300
Durol	26 750	— 50
	29 300	— 400
Naphthalin	26 700	— 100
	28 700	— 1000
Fluoren	26 600	— 200
	10 <sup>-2</sup> 28 700	— 1000
	10 <sup>-3</sup> 29 200	— 500
Diphenyl	26 600	— 200
	29 300	— 400
kristallines Pyren	26 600	— 200
	29 600	— 100

Tab. 1. Maxima der Absorptionsspektren von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die sehr unterschiedlichen Verschiebungen in den verschiedenen Wirtsgittern spiegeln den Einfluß der Umgebung wieder. Monomolekular eingebautes und assoziiertes Pyren unterscheidet sich also anscheinend nicht in der Absorption, so daß die relativen Intensitäten wie in Benzollösungen bei direkter Anregung unabhängig von der anregenden Wellenlänge sein müßten, entgegen dem Befund in den Systemen Durol/Pyren. Die Klärung dieses Widerspruchs bedarf weiterer Untersuchungen.

Ganz ähnlich wie Durol/Pyren verhalten sich auch die Systeme Diphenyl/Pyren.

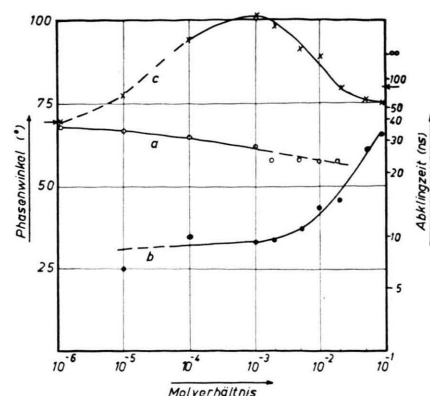


Abb. 6. Abklingzeiten (bzw. Phasenwinkel) der verschiedenen Fluoreszenzbanden von Fluoren-Pyren für verschiedene Pyrenkonzentrationen (angegeben sind längs der Abszisse die Molanteile). a) Fluoremission bei Anregung mit 32 000 cm<sup>-1</sup>, b) Pyrenemission bei Anregung mit 27 500 cm<sup>-1</sup>, c) Pyrenemission bei Anregung mit 32 000 cm<sup>-1</sup>.

### Die Abklingzeiten

Mit einem früher beschriebenen<sup>3</sup>, inzwischen wesentlich weiter entwickelten Phasenfluorometer wurden die Abklingzeiten der verschiedenen Emissionsgebiete, die so gut wie möglich durch geeignete Filter voneinander und von störenden Anteilen der primären anregenden Strahlung getrennt wurden, gemessen. Überschneidungen der verschiedenen Emissionsgebiete bedingen trotzdem eine besondere Vorsicht bei der Beurteilung der gemessenen Phasenwinkel für solche Konzentrationen, bei denen die relativen Intensitäten benachbarter Emissionsgebiete extrem ungünstig sind. In den Diagrammen (Abb. 6) ist längs der Ordinate links die Phasenwinkelskala, auf der rechten Seite die auf Grund der bekannten Phasenfluorometerformel  $\tan \varphi = \omega \tau$  zugeordnete Abklingzeitskala aufgetragen. Eine Ermittlung der Abklingzeit nach obiger Formel ist nur bei exponentiellem Verlauf möglich. Das kann wenigstens für die Grundgitteremission und für die Fremdmolekülfluoreszenz bei direkter Anregung angenommen werden.

Am aufschlußreichsten sind die Messungen am Fluoren/Pyren. Hier kann über einen größeren Konzentrationsbereich das Abklingen der Grundgitterfluoreszenz allein, der Fremdmolekülfluoreszenz bei direkter Anregung und auch bei indirekter Anregung über das Grundgitter verfolgt werden. An den in Abb. 6 wiedergegebenen Ergebnissen ist folgendes bemerkenswert:



a) Die Grundgitterfluoreszenz hat, soweit sie bei höheren Konzentrationen noch meßbar ist, eine Abklingzeit, die nur wenig mit wachsender Konzentration abnimmt, obwohl die Intensität stark abfällt.

b) Die Abklingdauer der direkt angeregten monomolekularen Pyrenfluoreszenz steigt mit wachsender Pyrenkonzentration an. Dieser Anstieg ist, wie auch aus den Spektren zu entnehmen ist, auf Eigenabsorption der kurzwelligen Fluoreszenzstrahlung zurückzuführen.

Mit dem Auftreten der blauen strukturlosen Emissionsbande oberhalb  $10^{-3}$  steigt die Pyrenabklingdauer stark an bis auf den Wert des reinen kristallinen Pyren mit  $\tau = 89 \text{ m}\mu \text{ sec}$ .

Grundgitteranregung mit Hg 3131 Å ergibt für die Pyrenfluoreszenz viel größere Phasenwinkel. Bis zu Konzentrationen von  $10^{-3}$  entsprechen die Phasenwinkel der Pyrenfluoreszenz ungefähr der Summe aus dem Phasenwinkel der Grundgitteremission und der direkt angeregten Pyrenfluoreszenz. Oberhalb  $10^{-3}$  sinken die Werte auf diejenigen ab, die man bei direkter Anregung erhält, da bei diesen hohen Konzentrationen auch mit der Linie 3131 Å zunehmend Direktanregung stattfindet.

In den übrigen spektroskopisch untersuchten Systemen ist eine Analyse der Abklingverhältnisse kaum möglich, da in den entscheidenden Konzentrationsbereichen beide Pyrenemissionsgebiete mit vergleichbarer Intensität auftreten und nicht eindeutig voneinander getrennt werden können.

Am Durol/Pyren und Naphthalin/Pyren läßt sich feststellen, daß die blaue Pyrenemission bei direkter Anregung bis zu Konzentrationen von  $10^{-3}$  herunter die lange Abklingdauer von  $89 \text{ m}\mu \text{ sec}$  behält, trotz der starken Verdünnung.

### Diskussion

Geht man von der Deutung aus, die FÖRSTER und KASPER für den Fluoreszenzumschlag des Pyren gegeben haben, dann kann man an Hand der Emissionsspektren der untersuchten binären Gemische beurteilen, wie weit Pyren monomolekular eingebaut ist. Das Auftreten der breiten blauen Pyrenbande zeigt eine Kopplung benachbart liegender Pyrenmoleküle an. Es kann zunächst jedoch nicht entschieden werden, ob es sich um eine Anlagerung zweier Pyrenmoleküle, um eine Ausscheidung von kleinen Pyrenkristallen oder um einen Übergang zwischen beiden handelt, da Abklingzeit und Spektrum

des reinen Pyren praktisch mit den Werten für die blaue Pyrenemission in den binären Gemischen übereinstimmen. In den Absorptionsspektren weist jedoch die Verschiebung der Hauptabsorptionsmaxima in den verschiedenen Wirtsgittern relativ zum reinen kristallinen Pyren auf einen weitgehenden Einbau auch bei höheren Konzentrationen hin. FERGUSON<sup>7</sup> nimmt an, daß die blaue Emission des reinen kristallinen Pyren auf einem Elektrontransfer-Übergang zwischen benachbarten paarweise in der Elementarzelle parallel liegenden Pyrenmolekülen zustande kommt. Jedoch ist der entsprechende Übergang im Absorptionsspektrum nicht zu erkennen; dieses besitzt vielmehr die gleiche Struktur wie die Absorption des Einzelmoleküls in Lösung.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim System Fluoren-Pyren; dort ist Pyren bis zu sehr hohen Konzentrationen ( $10^{-2}$ ) monomolekular eingebaut. Zwischen der Wirtssubstanz (Fluoren) und den Gastmolekülen (Pyren) findet eine Energieübertragung statt. Sie ist zu erkennen im Spektrum an der Intensitätsabnahme der Wirtsfluoreszenz und der Zunahme der Gastfluoreszenz mit wachsender Konzentration der Gastmoleküle, deutlicher noch an der starken Vergrößerung der gemessenen Phasenwinkel der Pyrenfluoreszenz beim Übergang von der Direktanregung (mit 3665 Å) zur Wirtsgitteranregung (3131 Å). Der Mechanismus dieser Energieübertragung ist nicht ganz klar. An sich spricht die sehr geringe Abnahme der Lebensdauer der Wirtsgitterfluoreszenz in Verbindung mit dem Auftreten einer Pyrenabsorptionslücke in der Grundgitteremission für eine sehr starke Beteiligung der Strahlungsabsorption, d. h. die Gastmoleküle würden ihre Anregungsenergie in erster Linie durch Absorption der Wirtsgitterfluoreszenzstrahlung erhalten. In einer Reihe früher untersuchter Systeme<sup>3</sup> wurde im Gegensatz dazu strahlungslose Energieübertragung (Exzitonenwanderung) nachgewiesen.

Messungen der Abklingzeiten bei Anregung mit Elektronenstrahlen und  $\alpha$ -Teilchen nach anderen Meßverfahren am Fluoren/Pyren, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, bestätigen den Befund, daß die Grundgitterfluoreszenz eine praktisch konzentrationsunabhängige Abklingzeit von 35 bis  $41 \text{ m}\mu \text{ sec}$  besitzt. Für die Pyrenabklingzeit ergeben sich jedoch Werte in der Größenordnung von 110 bis  $118 \text{ m}\mu \text{ sec}$ , die mit der Vorstellung einer Strah-

<sup>7</sup> I. FERGUSON, J. Chem. Phys. **28**, 765 [1958].

lungsabsorption der Grundgitterfluoreszenz in Verbindung mit einer Pyrenabklingzeit von  $\tau = 8,9$  bis  $9,9 \mu\text{sec}$ , wie man sie bei direkter Anregung mit UV-Licht mißt, nicht verträglich sind. Selbst unter Berücksichtigung der völlig verschiedenen Anregungsvorgänge bei UV- und  $\alpha$ - oder Kathodenstrahl-anregung bleibt hier ein vorerst nicht zu erklärender Widerspruch, der vielleicht auf einen weniger einfachen Übertragungsmechanismus hinweist.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen im Rahmen eines Forschungsauftrages der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung verbindlichen Dank sage. Dank gebührt auch dem Institutsdirektor, Herrn Prof. HANLE, für seine fördernde Anteilnahme und die Bereitstellung von Institutsmitteln, den Herren cand. phys. HAHNE und STROBELT für ihre unermüdete Hilfe bei der Präparation und den Messungen und der Gesellschaft für Teerverwertung für die freundliche Überlassung der Ausgangssubstanzen.

## Lumineszenzschädigung anorganischer Leuchtstoffe durch Ionen

Von R. GRASSER und A. SCHARMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 16 a, 10–12 [1961]; eingegangen am 20. Oktober 1960)

*Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Lumineszenzschädigung von  $\text{CdWO}_4$ , Ca-Halophosphat und BN/C durch Ionenbeschuß wird als Funktion der Ionenmasse und der Ionenenergie untersucht. Bei Anregung der Lumineszenz durch Ionen und durch UV-Licht nimmt die Zerstörung mit wachsender Ionenmasse zu. Für Ionenanregung ergibt sich bei leichten Ionen eine Abnahme der Zerstörung mit wachsender Energie, bei schweren Ionen nimmt die Zerstörung mit wachsender Energie zu. Es wird versucht, diese Ergebnisse mit Hilfe der SEITZschen Theorie der Festkörperbeeinflussung durch energiereiche Strahlung zu deuten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen von HANLE und RAU<sup>1</sup>, GILFRICH<sup>2</sup>, MARTIN<sup>3</sup> und LOTT<sup>4</sup> über die Einwirkung von Ionen auf Leuchtstoffe fortgesetzt. HANLE und RAU beobachteten bei  $\text{ZnS/Ag}$ , daß die Lumineszenzabnahme als Funktion der aufgetroffenen Ionen einen rein hyperbolischen Verlauf zeigt:

$$I = \frac{I_0}{1 + C N}.$$

Hierbei sind  $I_0$  die Anfangsintensität der Lumineszenz,  $N$  die Zahl der aufgetroffenen Ionen und  $C$  die sogenannte Zerstörungskonstante. GILFRICH, MARTIN und LOTT führten diese Untersuchungen fort. Sie untersuchten die Lumineszenzzerstörung verschiedener anorganischer und organischer Leuchtstoffe bei Beschuß mit Wasserstoff- und Heliumionen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Lumineszenzzerstörung anorganischer Leuchtstoffe durch Ionen verschiedener Masse und Energie.

### 1. Experimentelles

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir eine schon früher beschriebene Apparatur<sup>4</sup>. Sie besteht aus einer PENNING-Ionenquelle, einem Nachbeschleunigungsraum, magnetischem Sektorfeld und dem Meßraum. Die Apparatur gestattet Untersuchungen im Bereich zwischen 4 und 50 kV. Als Probenträger wurden zylinderförmige Messingscheibchen verwendet, die in der Mitte eine 1 mm tiefe Bohrung von 2 mm Durchmesser besitzen. In dieser Vertiefung befindet sich der Leuchtstoff. Das Lumineszenzlicht wird mit Hilfe eines Photovervielfachers (Type FS 9 A) und Galvanometer registriert. Bei Leuchtstoffen, die rasch zerstört werden, wird an Stelle des Galvanometers ein Lichtpunktlinienschreiber (Hartmann und Braun, Type RL T 4 N) verwendet. Das zur Messung gelangende Lumineszenzlicht wurde entweder durch die Ionen selbst erregt (Ionenanregung) oder nach Abschalten der Ionenstrahlung mit UV-Licht (UV-Anregung). Alle Untersuchungen wurden an  $\text{CdWO}_4$ ,  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2/\text{Sb}$ , Mn und BN/C durchgeführt. Zur Herstellung des BN/C wurde reinstes BN mit etwas spektralreinem Graphit trocken vermischt und darauf in einem Hochdruckofen<sup>5</sup> bei etwa 2300 °C gegläht. Bei der Darstellung des  $\text{CdWO}_4$  wurde CdO und Wolframsäure genau im stöchiometrischen Verhältnis im trockenen Zustand innigst vermischt und eine halbe Stunde bei 1100 °C gegläht. Der Ca-Halophosphatleuchtstoff wurde uns von der General Electric Company zur Verfügung gestellt.

<sup>1</sup> W. HANLE u. K. H. RAU, Z. Phys. 133, 297 [1952].

<sup>2</sup> H. P. GILFRICH, Z. Phys. 145, 241 [1956].

<sup>3</sup> W. MARTIN, Z. Phys. 147, 582 [1957].

<sup>4</sup> R. LOTT, Diplomarbeit, Gießen 1958.

<sup>5</sup> A. FISCHER, Z. Naturforschg. 13 a, 105 [1958].