

Diese Formel beschreibt den experimentell gefundenen Konzentrationsverlauf. Sie enthält die von SMOLUCHOWSKI³ mitgeteilte Gleichung als Spezialfall für ungestörte Kristalle mit $n_1 = 0$ und erklärt auch die von HESKETH⁶ bei der F-Zentren-Bildung gefundenen Ergebnisse.

Bei den bisher durchgeführten Experimenten lagen die Werte für c bei etwa 1 h^{-1} , die Werte von b waren annähernd zehnmal so groß. Für n_0 wurden Werte von etwa 10^{17} gefunden. Bei NaCl-Kristallen war die durch die Vorbehandlung erzeugte Leerstellen-Konzentration $n_1 > a/c$. Bei KCl-Kristallen dagegen $n_1 < a/c$, was zu Kurven mit Wendepunkt (vgl. Abb. 2) führte.

Wird ein Kristall nach der Verfärbung mit weißem Licht gebleicht und anschließend erneut mit gleichen RÖNTGEN-Dosen bestrahlt, so ergeben sich bekanntlich höhere Farbzentrenkonzentrationen als bei der ersten Bestrahlung. Die Analyse entsprechender Meßkurven ergab, daß durch RÖNTGEN-Vorbestrahlung und nachfolgende Bleichung mit weißem Licht die Anzahl n_1 der Anionen-Leerstellen vergrößert wird; n_0 bleibt dabei erwartungsgemäß nahezu ungeändert. Nur bei sehr intensiver Vorbestrahlung steigt auch der Wert von n_0 etwas an.

Die Abhängigkeit der Größe a von der RÖNTGEN-Intensität könnte Aussagen über die Leerstellenbildung bei RÖNTGEN-Bestrahlung zulassen. Die Messung wird hier jedoch sehr kompliziert, weil a außer von der RÖNTGEN-Intensität noch vom Störgrad des Kristalles abhängt, der bei solch kleinen Kristallen nur schwierig zu reproduzieren ist. Entsprechende Messungen hierzu sind im Gange.

Bei den vorstehenden Betrachtungen wurde ein sicherlich immer gleichzeitig mitwirkender Bleichprozeß

vernachlässigt. Nimmt man jedoch eine zu f_i und f_g proportionale Bleichung an, so ergibt sich ein völlig analoger Ausdruck zu Gl. (3), nur sind in den entsprechenden Konstanten n_0 , b und a , n_1 , c die Bleichparameter enthalten. Ebenfalls konnte zunächst die Bildung größerer Leerstellenaggregate vernachlässigt bleiben, da diese in merklicher Konzentration erst bei höheren Bestrahlungszeiten auftraten.

Herrn Prof. Dr. MESSERSCHMIDT danke ich sehr für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, ebenso Herrn Prof. Dr. H. BETHGE für vielfältige Anregung und Unterstützung während der Arbeit.

An m. b. d. Korr.: Inzwischen wurde mir aus dem Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, ein Forschungsbericht übersandt, in dem die Verfasser P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND und R. SMOLUCHOWSKI in Erweiterung ihrer mit sehr harter RÖNTGEN-Strahlung durchgeführten Untersuchungen³ auf Kristalle unterschiedlicher Vorgeschichte ebenfalls zu einem der Gl. (3) analogen Ausdruck gelangen.

Für den Ratenparameter a wird, allerdings mit einer sehr großen Fehlerbreite, eine quadratische Abhängigkeit von der RÖNTGEN-Intensität mitgeteilt und diese benutzt, um einen neuen Mechanismus für die Bildung von Leerstellen unter der Einwirkung von RÖNTGEN-Strahlung zu diskutieren. Im Gegensatz dazu konnte bei den eigenen Untersuchungen eine quadratische Abhängigkeit nicht gefunden werden. Die bisherigen Ergebnisse lassen eher einen linearen Zusammenhang vermuten. — Herrn Prof. Dr. SMOLUCHOWSKI danke ich für die lebenswürdige Übersendung des Manuskriptes.

⁶ R. V. HESKETH, Phil. Mag. 4, 114 [1959].

Über das Abklingen der Lumineszenz von mit Tl aktiviertem NaJ und CsJ bei Anregung mit ultraviolettem Licht

VON PETER BRAUER, HARTWIG BLUME
und HANS-JÖRG HUBER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 16 a, 213—214 [1961]; eingeg. am 27. Dezember 1960)

Die (kurzdauernde) Lumineszenz, die Alkalihalogenuide als Folge der Aktivierung mit Tl zeigen, sollte exponentiell abklingen, da die Lichtemission im Leuchtzentrum bei dessen Übergang von einem angeregten (nicht ionisierten) Zustand in den Grundzustand erfolgt¹. Auch der RIEHL-Effekt sollte fehlen und die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute nicht

von der Erregungsintensität abhängen. Die Abklingdauer sollte also eine (temperaturabhängige) Materialzahl sein.

Dem widersprechen nun Messungen der Ausbeute und der Abklingdauer bei Erregung mit energiereicher Strahlung: Ausbeute² und Abklingdauer³ τ nehmen mit wachsender Erregungsdichte ab. Für beide Effekte könnte die mit der Erregungsdichte wachsende lokale Temperaturerhöhung (in den temperature spikes) verantwortlich gemacht werden, wenn nicht BONANOMI und ROSSEL⁴ gefunden hätten, daß die bei glow-Kurven-Messungen gültige Kristalltemperatur zu der gleichen Höhe der beim Emissionsakt zu überwindenden Energiestufe führt wie die von außen eingestellte Kristalltemperatur bei Abklingmessungen mit Teilchen-erregung: da nur bei letzteren zusätzlich die sehr große lokale Temperaturerhöhung hätte wirksam sein müssen, ist zu schließen, daß diese so rasch abklingt⁵, daß sie

¹ FR. SEITZ, J. Chem. Phys. 6, 150 [1938]. — P. D. JOHNSON u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. 117, 964 [1960]; daselbst frühere Literatur.

² S. BASHKIN, R. L. CARLSON, R. A. DOUGLAS u. J. A. JACOBS, Phys. Rev. 109, 434 [1958].

³ Siehe die Literaturhinweise zu Tab. 1.

⁴ J. BONANOMI u. J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta 25, 725 [1952].

⁵ In Übereinstimmung mit der Theorie von FR. SEITZ und J. S. KOEHLER, in FR. SEITZ u. D. TURNBULL, Solid State Physics 2, 305 [1956], Academic Press, New York.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zwar vielleicht auf die Ausbeute, nicht aber auf die Abklingdauer einwirkt. Diese könnte aber mit wachsender Erregungsdichte abnehmen, wenn ein Reaktionsgesetz von höherer als erster Ordnung zeitbestimmend wäre.

Wir haben nun mit einem Phasenmeßverfahren, über das einer von uns kürzlich berichtete⁶, die Abklingdauer bei *optischer Anregung* gemessen, d. h. bei Anregung über die Eigenabsorption der Zentren. Da hierbei die Erregungsdichte viel kleiner war als bei Teilchen- oder γ -Erregung, hätte man Abklingzeiten erwarten sollen, die noch größer als bei γ -Erregung sind. Hingegen fanden wir bei UV-Erregung (Tab. 1) bei CsJ·Tl und NaJ·Tl kürzere Abklingzeiten; bei CsJ·Tl ist nur eine der beiden bei α -Erregung (Tab. 1, Zitat a) gemessenen Zeiten noch kürzer, wozu bemerkt sei, daß hier die Frage, ob es sich um eine Emission des Tl-Zentrums handelt, offen ist⁴. Bei NaJ·Tl ist die Abklingzeit bei UV-Erregung die kürzeste überhaupt.

Auch eine Abhängigkeit von der Erregungsdichte wurde nicht gefunden: Bei Variation der Erregungsdichte durch Änderung der Erregungsintensität zwischen 1 und 1000 W.E. blieb τ bis auf 2% konstant.

Dies deutet auf exponentielles Abklingen; das Phasenmeßverfahren ist demnach berechtigt.

Wir möchten die Ergebnisse wie folgt deuten: Bei UV-Anregung wird des Tl-Zentrum *direkt* angeregt; das gemessene τ ist die wahre Abklingzeit der Lumineszenz. Bei Anregung mit energiereicher Strahlung werden im Wirtskristall freie Elektronen erzeugt, die selbst oder über Folgeprodukte nach einem Reaktionsgesetz verschwinden, das von höherer als erster Ordnung sein muß. Diese freien Elektronen etc. regen, evtl. über Zwischenprozesse, erst die Leuchtzentren an. In der Zeitabhängigkeit der Lichtemission sind sowohl das exponentielle Abklingen der Zentren als auch das Abklingen der Konzentration der Elektronen und Excitonen und möglicherweise noch die zeitliche Trägheit des Übertragungsmechanismus enthalten; zeitbestimmend ist der *momentan* langsamste Prozeß. Offenbar ist dies nicht, oder wenigstens nicht während des ganzen Verlaufs, das Abklingen der Leuchtzentren.

Wir meinen, daß die getrennte Untersuchung der Teilprozesse jetzt möglich und notwendig wäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für Unterstützung danken.

Erregung mit	CsJ · Tl	NaJ · Tl
α	0,425 ^a (4,8 MeV) 0,6 ^c (15,5 MeV)	0,25 ^h 0,24 bis 0,35 ^f (23 u. 5,3 MeV) 0,24 bis 0,35 ^f (11,5 MeV) } von Tl-Konzentration abhängig
d		
H ₂ ⁺	0,88 ^d (60 keV)	
p	0,52 ^a (2,2 MeV) 0,60 ^a (8,6 MeV)	
β	0,70 ^a (0,66 MeV)	0,4 ^g
γ	>0,69 ^b 1,1 ^e (Co ⁶⁰)	0,202 ^b (0,2 MeV)
UV	0,50 (318 m μ)	0,13 (310 m μ)

Tab. 1. Abklingzeiten in 10^{-6} sec bei Zimmertemperatur bei Erregung mit UV im Vergleich zu Messungen bei Erregung mit energiereicher Strahlung (Energie in Klammern).

^a R. S. STOREY, W. JACK u. A. WARD, Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 1 [1958].

^b K. EINFELD, Z. Naturforschg. **14a**, 966 [1959].

^c J. BONANOMI u. J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **25**, 725 [1952].

^d A. SCHARMANN, Z. Phys. **157**, 301 [1959].

^e W. VAN SCIVER u. R. HOFSTADTER, Phys. Rev. **84**, 1062 [1951].

^f F. S. EBY u. W. K. JENTSCHKE, Phys. Rev. **96**, 911 [1954].

^g A. BRIL u. H. A. KLASSENS, Philips Res. Rep. **7**, 421 [1952].

^h J. B. BIRKS, Scintillation Counters, Pergamon Press, London 1953.

Bemerkung: Auch M. BORMANN, G. ANDERSSON, H. NEUERT u. H. POLLEHN (Z. Naturforschg. **14a**, 680 [1959]) finden bei NaJ·Tl, KJ·Tl und CsJ·Tl Abklingzeiten, die mit der Erregungsdichte abnehmen, deren Absolutwerte jedoch scheinbar durch eine Apparatkonstante modifiziert sind, weshalb sie in der Tabelle nicht aufgeführt sind.

⁶ H. BLUME, Z. Naturforschg. **15a**, 743 [1960].