

## Über die Abklingung eines KCl-Phosphors mit TlCl-Zusatz und ihre Temperaturabhängigkeit.

Von **W. Bünger** und **W. Flechsig** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1930.)

Die Arbeit enthält außer den in der Zusammenfassung genannten Tatsachen eine Methode zur Registrierung von spektral zerlegtem Phosphoreszenzlicht.

§ 1. *Aufgabe.* Die optischen Eigenschaften der Kristalle sind im allgemeinen verwickelt. Doch findet man in Einzelfällen einfache Verhältnisse. Einfach sind z. B. die Absorptionsspektren reiner Alkalihalogenide\* und die einiger Mischkristalle aus Alkalihalogeniden und Thalliumhalogeniden\*\*. Die ersten Absorptionsbanden der reinen Alkalihalogenide hat man bereits mit merklicher Sicherheit bestimmten optischen Elementarprozessen zuordnen können\*\*\*. Für die Mischkristalle wird das gleiche angestrebt. Bei diesen Mischkristallen wird ein großer Teil der eingestrahnten Energie als Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht wieder ausgestrahlt\*\*\*\*. Die Alkalihalogenidkristalle mit geringen Thalliumhalogenidzusätzen sind typische Phosphore.

Für das Verständnis des zur Phosphoreszenzemission führenden Elementarprozesses ist die Frage der Abklingungskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit von entscheidender Bedeutung. Demgemäß hat man sich auch bei allen bisherigen Phosphoreszenzuntersuchungen sehr um die Auffindung von Phosphoren mit einheitlichen Abklingungskonstanten bemüht†. Bei den meist untersuchten Erdalkaliphosphoren ist man nicht zum Ziel gekommen. Man braucht zur Darstellung ihres Abklingungsverlaufs stets mehrere Exponentialfunktionen. Hingegen haben Wawilow und Lewschin†† für die kurzdauernde Phosphoreszenz von Uranylkristallen (Halbwertszeiten etwa  $10^{-3}$  sec) die zeitliche Abklingung mit einer einzigen  $e$ -Kurve darstellen können.

\* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.

\*\* R. Hilsch, ebenda **44**, 860, 1927.

\*\*\* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **59**, 812, 1930.

\*\*\*\* W. Bünger, ebenda **66**, 311, 1930.

† E. Becquerel, „La Lumière“, P. Lenard u. W. Hauser, „Über das Abklingen der Phosphoreszenz“, Heidelb. Akad. 1912. Weitere Literatur siehe Handb. d. Experimentalphysik **23**, 1.

†† S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **48**, 397, 1928.

Zweck dieser Arbeit war es, nach Alkalihalogenidphosphoren mit einheitlicher Abklingungskonstante zu suchen, um an diesen den Einfluß der Temperatur zu messen. Das ist auch gelungen. Allerdings haben wir nicht durch ein bestimmtes Rezept in jedem Falle mit Sicherheit Phosphore mit einheitlicher Abklingungskonstante herstellen können. Dazu hängt die Bildung von Mischkristallen zu sehr von Nebenumständen ab. Doch sind wir in den Besitz einer ganzen Reihe von KCl-Phosphoren mit einheitlicher Abklingung gelangt, und an diesen haben wir einen einfachen Zusammenhang zwischen Abklingungskonstanten und Temperatur gefunden.

§ 2. *Das Kristallmaterial.* Benutzt wurden in dieser Arbeit ausschließlich KCl-Kristalle mit TlCl-Zusatz. Mit wachsender TlCl-Kon-

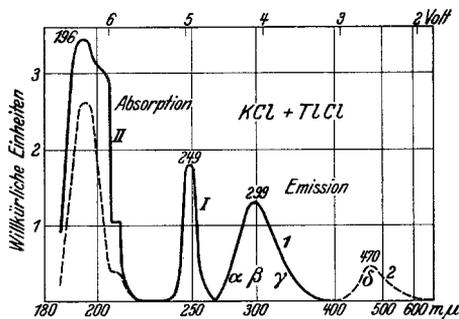


Fig. 1.

Absorption (I und II) und Emission (1 und 2) eines KCl-Phosphors mit Tl-Zusatz. Die gestrichelte Kurve II entspricht einem Tl-Zusatz  $< 2 \cdot 10^{-4}$  Mol-% im Schmelzfluß. Die Emissionsbezirke  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  sind getrennt untersucht worden.

zentration steigt der als Phosphoreszenz gespeicherte Bruchteil der eingestrahlten Lichtenergie\*. Infolgedessen benutzten wir nur Mischkristalle mit mindestens 0,05 Mol-% TlCl im Schmelzfluß. Das bringt nach der Dissertation von W. Koch allerdings einen Nachteil mit sich. Das Absorptionsspektrum dieser hochkonzentrierten Phosphore ist komplizierter als das der Phosphore mit geringen Konzentrationen\*\* ( $< 2 \cdot 10^{-4}$  Mol-% im Schmelzfluß). Das Absorptionsspektrum der von uns benutzten Phosphore ist in Fig. 1 mit den Banden I und II dargestellt.

Die Emissionsbande 1 ist in ihrer spektralen Verteilung sowohl photographisch wie lichtelektrisch bestimmt worden. Auf sie beziehen sich auch die bisherigen Untersuchungen über den Nutzeffekt von Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die langwellige Bande 2 hingegen ist nur punktiert halb

\* W. Bünge, l. c.

\*\* W. Koch, ZS. f. Phys. 57, 638, 1929.

schematisch gezeichnet, denn sie ist bisher noch nicht lichtelektrisch ausgemessen und W. von Meyeren\* hatte seine photographischen Untersuchungen von vornherein auf den Spektralbereich unter  $430\text{ m}\mu$  beschränkt. Trotzdem haben wir diese Bande unbedenklich in dieser Arbeit mit benutzen können.

Die Fluoreszenz dieses Kristallmaterials war sicher nach  $1/20000\text{ sec}$  nach Schluß der Bestrahlung erloschen. Zur Ermittlung dieser Zahl haben wir eine rasch rotierende Phosphorfläche benutzt. Der Phosphor war als

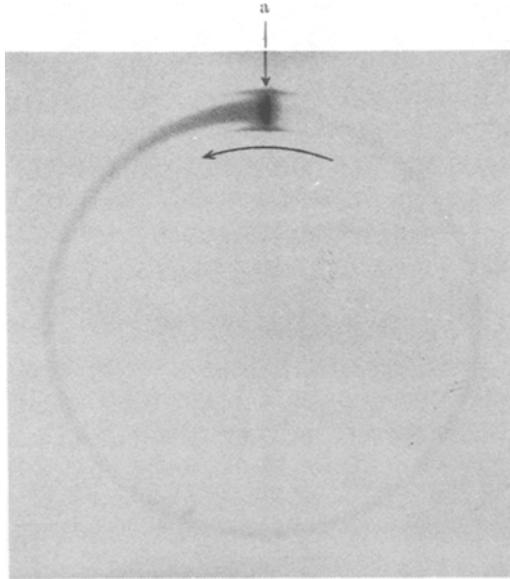


Fig. 2.

Photographie einer schnell rotierenden Phosphorfläche. *a* ist der erregende Lichtfleck. Die Drehrichtung ist durch den Pfeil angedeutet.

grobes Kristallpulver\*\* auf eine Messingscheibe aufgekittet. Er bildete einen Ring von 8,5 cm Durchmesser und 0,7 cm Breite. Dieser Ring wurde in einem schmalen, radialen Bereich von 1,5 mm Breite mit dem Licht einer der Absorptionsbanden I oder II (Fig. 1) bestrahlt und bei einer Drehzahl von  $30\text{ sec}^{-1}$  mit einer gewöhnlichen photographischen Kamera photographiert. Das Glasobjektiv dieser Kamera hielt zugleich zerstreutes erregendes Licht von der photographischen Platte fern. Die Fig. 2 gibt

\* W. v. Meyeren, ZS. f. Phys. **61**, 321, 1930.

\*\* Bei den gleichfalls ausgeführten Messungen mit Einkristallen störte eine Lichthofbildung.

eine so erhaltene Aufnahme. *a* zeigt uns den zur Erregung benutzten Lichtfleck durch das Fluoreszenzlicht abgebildet. Eine Unschärfe der Konturen von 0,3 mm gibt als obere Grenze der Dauer des Fluoreszenzlichtes  $1/20000$  sec. Die wahre Dauer wird wohl in der für Flüssigkeiten bekannten Größenordnung\* (etwa  $10^{-8}$  sec) liegen. Unmittelbar an den Fluoreszenzfleck schließt sich ein in Richtung des Pfeiles jäh abklingendes Nachleuchten an. Diese Emission wird in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht\*\*. Sie ist längst vor Beginn jeder Meßreihe abgeklungen. Danach erfolgt der allererste Anfang der langdauernden Phosphoreszenz, der die Untersuchung dieser Arbeit gilt.

§ 3. *Versuchsordnung.* Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Sie besteht aus drei voneinander unabhängigen Teilen. Der in

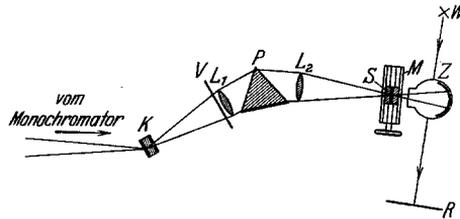


Fig. 3. Versuchsanordnung.

$L_1$  und  $L_2$  Quarzlinsen ( $f = 10$  cm),  $P$  60°-Quarzprisma,  $V$  photographischer Verschluss,  $K$  Kristall,  $M$  Mikrometerschlitten, auf ihm sitzt der Spalt  $S$ , der einen Spektralbereich in die Photozelle  $Z$  fallen läßt; die Photozelle  $Z$  sitzt in kurzer Verbindung auf einem Einfadenelektrometer.  $R$  Registrierspalt, auf ihm ist der Elektrometerfaden abgebildet. Hinter ihm wird senkrecht zur Zeichenebene durch einen Motor mit Zahngetriebe ein lichtempfindliches Papier vorbeigezogen.  $W$  Lichtquelle für die Registriereinrichtung (Wolfram- oder Bogenlampe).

der Figur nicht dargestellte Monochromator dient zur Herstellung von einfach zerlegtem Licht zur Erregung des Kristalls  $K$ .

Das vom Kristall  $K$  ausgestrahlte Emissionslicht wird in dem zweiten Spektralapparat von  $K$  bis  $Z$  ebenfalls zerlegt. Die auf dem Mikrometerschlitten  $M$  verschiebbare Spaltblende  $S$  läßt nur einen begrenzten Spektralbereich in die Photozelle  $Z$  fallen. Die Photozelle  $Z$  sitzt mit möglichst kurzer Verbindung auf einem Einfadenelektrometer in einem mit  $P_2O_5$  getrockneten Messinggehäuse. Durch diese Anordnung ist eine sehr hohe Ladungsempfindlichkeit gewährleistet.

Der dritte Teil der Versuchsanordnung dient zur photographischen Registrierung der Elektrometeraufladung (Beleuchtungsquellen: Wolfram-

\* E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926.

\*\* Möglichenfalls fehlt sie bei den in dieser Arbeit benutzten Kristallen mit einheitlichen Abklingungskonstanten.

lampe, Vorschub der Platte durch Elektromotor mit Zahngetriebe, Zeitmarke durch Metronom mit 2 Sekunden Schwingungsdauer).

Der Kristallhalter besteht aus einem elektrisch heizbaren, U-förmig gebogenen Blech mit zwei gegenüberliegenden Fenstern (Fig. 4). Die Kristalltemperatur wird durch ein Thermoelement kontrolliert. Dieses ist mit einem Blech verlötet, das zwischen Mekristall und einem Hilfskristall aus gleichem Material liegt. Die Drahnte des Thermoelements gehen durch eine Bohrung  $b$  des Hilfskristalls nach außen, wie in Fig. 4 ersichtlich.

Die Herstellung einer geeigneten Photozelle mit Quarzfenster (Kaliumschicht) machte uns anfangs einige Schwierigkeiten. Wir mußten zur

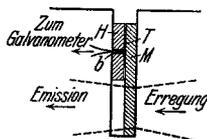


Fig. 4. Schnitt durch den Kristallhalter.

$M$  Mekristall,  $H$  Hilfskristall. Zwischen Mekristall und Hilfskristall liegt das Thermoelement  $T$ . Die Drähte zum Galvanometer sind durch die Bohrung  $b$  nach außen geführt.

Empfindlichkeitssteigerung eine Gasfüllung (Argon) benutzen und im Spannungsbereich dicht unter der Glimmspannung arbeiten. Da sich die Abklingung unserer Phosphore auf eine Zeit bis zu 4 Minuten erstreckte, genügten die Isolationseigenschaften des zuerst verwendeten Glases nicht mehr. Der Firma Schott u. Gen. danken wir für die freundliche Überlassung eines Spezialglases mit besonders guten elektrischen Eigenschaften. Ein Uberkriechen von Ladungen auf der Innen- und Außenwand wurde durch eingebraunnte geerdete Platinringe (Elster und Geitel) verhindert.

§ 4. *Das Meßverfahren.* Zur Messung benutzten wir frisch abgespaltene Einkristalle in einer Größe von etwa  $10 \cdot 10 \cdot 2 \text{ mm}^3$ . Es gelangten Kristalle mit  $Tl$ -Konzentrationen zwischen 0,05 und 1 Mol-% Zusatz im Schmelzfluß zur Verwendung.

Vor Beginn einer Messung mußte das Thermoelement über einige Minuten eine konstante Temperatur angezeigt haben. Die Einstrahlung des Funkenlichtes dauerte etwa 5 bis 15 Sekunden. Die 18 cm des Registrierblattes wurden je nach der Kristalltemperatur in 30 bis 250 Sekunden zurückgelegt. In besonderen Fällen wurde außerdem der Registriereschlitten gegen Ende der Aufnahme mehrfach bestimmte Zeiten angehalten. Ein trotzdem noch verbliebener Rest der Lichtsumme wurde durch Temperaturerhöhung ausgetrieben. Der in Fig. 3 angedeutete Verschluss  $V$  verhinderte den Einfall des erregenden und des Fluoreszenzlichtes in die

Photozelle. Auf diese Weise ließen sich große Dunkelströme vermeiden. Durch einen Elektromagneten wurde eine kurze, aber nicht genau definierte Zeit (0,1 bis 0,2 Sekunden), nach Ende der Erregung gleichzeitig der Verschluß geöffnet und das Elektrometer enterdet.

Zur Umrechnung des zeitlichen Verlaufs der Aufladung auf den Verlauf der abklingenden Lichtsumme wurden in gewissen Zeitabständen Eichaufnahmen der Anordnung gemacht. Diese bestanden in einer Registrierung der Aufladung bei konstantem einfallenden Licht eines kleinen Glühlämpchens. In späteren Versuchen konnten wir die Umrechnung ersparen, da die ermittelte Eichkurve recht genau linear war. Die umgerechneten Kurven wurden noch durch Abzug des Dunkelstromes und Berücksichtigung der Isolationsverluste verbessert\*. Bei den Zellen aus Spezialglas brauchten wir nur die Dunkelströme abzuziehen.

§ 5. *Zeitliche Abklingung der Lichtsumme, die Konstante  $\alpha$ .* Die Fig. 5 zeigt zunächst das Beispiel eines Kristalls mit einheitlicher Abklingungs-

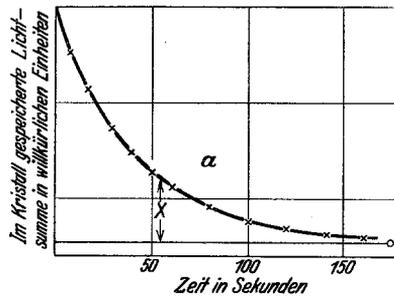


Fig. 5. Der zeitliche Abfall der vom Kristall gespeicherten Lichtsumme. Der Meßpunkt  $\circ$  ist durch Ausheizen ermittelt und entspricht der gesamten anfangs gespeicherten Lichtsumme.

konstante. Die ausgezogene Kurve zeigt das Absinken der Lichtsumme mit der Zeit. Sie erstreckt sich über eine Beobachtungszeit von 160 Sekunden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kristall ausgeheizt und der als Kreis eingetragene Beobachtungspunkt ermittelt. Durch ihn wird die Nullachse der Lichtsumme, die horizontal ausgezogene Gerade, festgelegt. In Fig. 7a ist der Logarithmus der Lichtsumme gegen die gleiche Zeitachse

\* Die Isolationsverluste wurden bei einer bestimmten Aufladung ermittelt unter Berücksichtigung des bei der Aufladung Null gemessenen Dunkelstromes. Es wurde Proportionalität der Verlustströme mit der Aufladung angenommen. In den Fällen, wo der Dunkelstrom zu vernachlässigen war, ging der Elektrometerfaden bei einer Aufladung von 40 Skalenteilen erst in wenigstens 100 Sek. um 1 Skalenteil zurück.

aufgetragen. Wir erhalten eine glatte Gerade entsprechend einer Abklingungskonstante  $\alpha$  in der Gleichung Lichtsumme  $L = L_0 e^{-\alpha t}$ .

Die in diesen beiden Figuren veranschaulichte Einheitlichkeit der Abklingungskonstante haben wir in vielen Messungen gefunden und zum überwiegenden Teil in dieser Arbeit benutzt. In Einzelfällen haben wir jedoch zur Ergänzung auch Kristalle mit zweifellos nicht einheitlichen Abklingungskonstanten hinzugenommen. Auch für diesen Fall geben wir ein typisches Beispiel in Fig. 6. Wir gehen bei der Auswertung von der Voraussetzung aus, daß die Abklingungskurve Fig. 6 durch Überlagerung

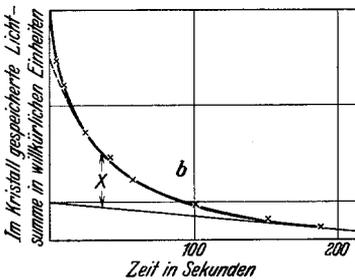


Fig. 6. Zeitlicher Abfall der Lichtsumme [bei einem „schlechten“ Kristall.

Die gestrichelte Kurve entspricht einer mittleren  $e$ -Abklingung mit größter Lichtsumme.

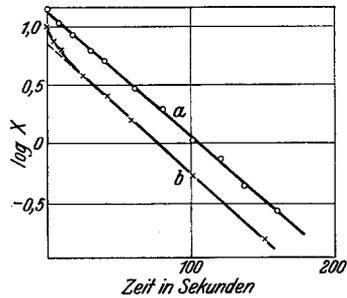


Fig. 7. Lichtsumme in logarithmischer Darstellung.

$a$  bezieht sich auf Fig. 5,  $b$  auf Fig. 6.

von eventuell sehr vielen  $e$ -Kurven mit verschiedenen Abklingungskonstanten  $\alpha$  entsteht und daß  $\alpha$  um einen am häufigsten vorkommenden Wert  $\alpha_0$  streut. Diesen Wert haben wir ermittelt, indem wir die Prozesse mit kleinem  $\alpha$  durch eine Tangente approximieren und die in Fig. 6 mit einem Doppelpfeil markierten Beträge logarithmisch darstellen (Fig. 7b). Durch Verschiebung der Tangente suchen wir es zu erreichen, daß die in Fig. 7b gestrichelt gezeichnete Gerade die Ordinatenachse möglichst hoch schneidet. In diesem Falle ist durch eine  $e$ -Kurve mittlerer Abklingung ein möglichst großer Teil der Gesamtlichtsumme wiedergegeben.

Derartige Messungen sind jedoch, wie erwähnt, nur gelegentlich als Ergänzung hinzugenommen worden. Sie ließen sich nicht ganz vermeiden, da zeitweise und ohne erkennbare Ursache ein zuvor einwandfreier Kristall seine einheitliche Abklingung verlor.

Eine Abhängigkeit der Abklingung von der Bestrahlungsdauer zeigt Fig. 8. Die Lichtsummen sind auf gleiches Maß reduziert. Ein Einfluß der Bestrahlungsdauer ist innerhalb der Meßgenauigkeit nicht erkennbar.

Wir haben oben im Falle der Fig. 5 und 6 die Konstante  $\alpha$  im Exponenten der  $e$ -Kurve als Abklingungskonstante bezeichnet. Dieser Name muß nach dem in Fig. 6 erläuterten Beispiel als willkürlich erscheinen. Denn in diesem zweiten Beispiel (Fig. 6) hat  $\alpha$  ja unzweifelhaft nur den Wert einer Interpolationskonstanten. Der Name Abklingungskonstante für die Größe  $\alpha$  hat nach den bisher mitgeteilten Beobachtungen noch keine Berechtigung. Diese ergibt sich vielmehr erst durch den Inhalt des nächsten Paragraphen.

§ 6. *Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $\alpha$ .* Bei den im vorigen Paragraphen beschriebenen Messungen ist das Emissionslicht des Spektralbereichs von  $\lambda = 288$  bis  $312 \mu$  der Emissionsbande 1 (siehe das Schema

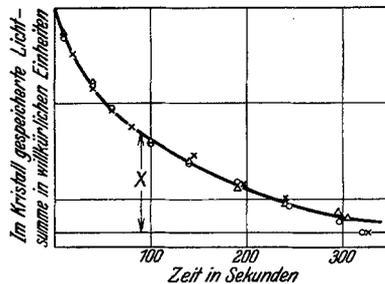


Fig. 8. Abhängigkeit der Abklingung von der Bestrahlungsdauer.

○ 3, △ 10, × 30 Sekunden bestrahlt. Die Lichtsummen sind auf gleiches Maß reduziert.

Fig. 1) benutzt worden. Die nunmehr folgenden Messungen beziehen sich ebenfalls auf derartige relativ monochromatische Emissionen. Doch sind in der Regel nacheinander vier verschiedene Emissionsbereiche  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  untersucht worden, wie sie in Fig. 1 angedeutet sind.

Ferner war nicht nur das benutzte Emissionslicht monochromatisch, sondern auch das zur Erregung benutzte Funkenlicht. Die Fig. 9 gibt ein typisches Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $\alpha$  bei drei verschiedenen zur Erregung benutzten Wellenlängen und je vier verschiedenen Emissionsbereichen. In drei Fällen ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) streuen die Meßpunkte aller vier Bereiche um etwa dieselbe Gerade herum. Nur wenige Punkte fallen ohne angebbaren Grund weit aus dem Bereich der Meßgenauigkeit heraus. Die verbleibende Streuung ist nicht verwunderlich. Die Messungen einer solchen ganzen Reihe erstreckten sich über mehrere Tage mit ständig wechselnder thermischer Beanspruchung des Kristalls. Die Neigung der Geraden ist für die drei verschiedenen erregenden Wellenlängen praktisch die gleiche, die gleiche Neigung bleibt auch bei anderen Kristallstücken. Wir geben als Beispiel Fig. 7 d. Wir gelangen also zu

einem recht einfachen Ergebnis. Die Konstante  $\alpha$  des Abklingungsgesetzes erweist sich bei Variation von erregender und emittierter Wellenlänge in sehr einfacher Weise von der Temperatur abhängig. Es gilt  $\alpha = se^{-\frac{\epsilon}{kT}}$  ( $\epsilon = 1,06 \cdot 10^{-19}$  Watt/sec,  $s = 2,9 \cdot 10^9$  sec $^{-1}$ )\* unabhängig von der erregenden und der emittierten Wellenlänge. Insbesondere klingen beide

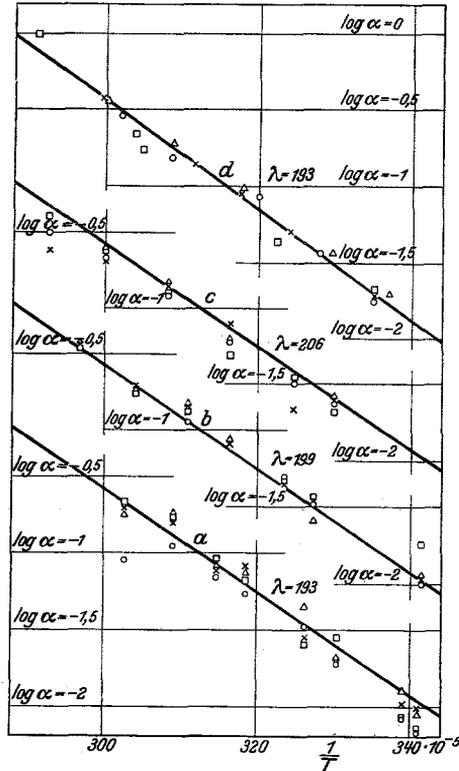


Fig. 9.

Die Abklingungskonstante  $\alpha$  abhängig von der absoluten Temperatur  $T$ , der erregenden und der emittierten Wellenlänge. Die Emissionsbezirke sind in Fig. 1 angedeutet. Der Emission  $\alpha$  entsprechen die Kreise  $\circ$ ,  $\beta$  die Quadrate  $\square$ ,  $\gamma$  die Dreiecke  $\triangle$ ,  $\delta$  die Kreuze  $\times$ . Die Messungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind in demselben Kristall bei den erregenden Wellenlängen  $\lambda = 193$ ,  $199$ ,  $206$   $\mu$  gemacht. Die Messung  $d$  bezieht sich auf einen anderen Kristall derselben Schmelze (0,9 Mol-%  $\text{TiCl}$  im Schmelzfluß, erregende Wellenlänge  $193$   $\mu$ ). In  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind dieselben Geraden gezogen. Die Gerade  $d$  hat die gleiche Neigung, liegt jedoch etwas höher.

Emissionsbanden nach dem gleichen Gesetz ab. Erst auf Grund dieses Befundes scheint es uns gerechtfertigt, die Größe  $\alpha$  nicht nur als eine

\* F. Urbach, Wiener Ber. **139** [2a], 363, 1930 setzt dieses Gesetz voraus und findet bei mit Radium erregten  $\text{NaCl}$ -Kristallen auf einem anderen Wege Ablösearbeiten derselben Größenordnung.

Interpolationskonstante zu betrachten, sondern ihr die physikalische Bedeutung einer Abklingungskonstante zuzusprechen.

§ 7. *Zur Deutung der Abklingungskonstante.* Die im vorigen Paragraphen gefundene Gesetzmäßigkeit ist formal nichts weiter als die van 't Hoff'sche Gleichung. In dieser deutet man meist die Konstante  $\varepsilon$  als eine Abtrennungsarbeit. So verfährt man unter anderem bei der Anwendung der van 't Hoff'schen Gleichung auf die elektrolytische Leitung\*. Diese Deutung ist jedoch an wesentliche Voraussetzungen geknüpft. Das erläutern wir hier für den Sonderfall unseres Phosphoreszenzproblems.

Wir gehen von der Lenardschen Grundvorstellung aus, daß die Phosphoreszenzemission durch das Zurückkehren eines (im Kristallgitter an einem Ion angelagerten) Elektrons veranlaßt wird\*\*. Die Abklingungskonstante  $\alpha$  bedeutet in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, daß dieses innerhalb der nächsten Sekunde zurückkehrt. Für unsere Ergebnisse ist die Deutung des  $\varepsilon$  als Ablösearbeit möglich unter der Annahme, daß die Bindung des Elektrons mit der Bewegung der Ionen im Gitter nur schwach gekoppelt ist. Um dies zu zeigen, denken wir uns ein Gas, dessen Moleküle aus großen gleichen Einkristallen (KCl + Tl-Zusatz im erregten Zustande) bestehen\*\*\*. Die vorausgesetzte schwache Kopplung kommt darin zum Ausdruck, daß sich die Gesamtenergie eines solchen Einzelmoleküls in kanonischer Darstellung als Summe aus einem Hauptanteil der Energie eines solchen Kristallmoleküls und den Energieanteilen schreiben läßt, die von den angenommenen Elektronenbindungen herrühren. Dabei sind diese Anteile von *getrennten* Variablen  $p$ ,  $q$  abhängig.

$E = E_1 + \sum_{k=1}^n \varepsilon_k$  ( $n$  Zahl der erregten Zentren). In diesem Falle darf man die Boltzmannverteilung getrennt auf die einzelnen Energien anwenden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem beliebigen Molekül unseres hypothetischen Gases auf eine der angenommenen Elektronenbindungen die Energie  $\varepsilon_v$  entfällt, ist danach:

$$\frac{g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}{\sum_v g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}$$

\* H. Braune, ZS. f. Elektrochem. **31**, 576, 1925; W. Braunbeck, ZS. f. Phys. **44**, 684, 1927; A. Smekal, ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928; W. Leith, ZS. f. Phys. **56**, 802, 1929.

\*\* P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. **28**, 476, 1909.

\*\*\* Vgl. E. Schrödinger, Handb. d. Phys., Bd. X.

$g_v$  statistisches Gewicht des Zustandes mit der Energie  $\varepsilon_v$ . Nun sollte das Elektron jedesmal dann in den Ausgangszustand zurückkehren, wenn die Energie der Elektronenbindung mindestens einen Schwellenwert  $\varepsilon_0$  erreicht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit des Zurückfallens

$$\alpha = s \cdot \frac{\sum_{\varepsilon_v = \varepsilon_0}^{\infty} g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}{\sum_{\varepsilon_v = 0}^{\infty} g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}.$$

$s$  bedeutet hierbei die Häufigkeit eines Energiewechsels der Bindung. Die Summen sind über die möglichen Energiezustände der Bindung zu erstrecken. Über diese läßt sich von vornherein nichts aussagen, deswegen betrachten wir zwei Spezialfälle.

1. Es möge eine dichte äquidistante Folge von Energiezuständen mit den Gewichten 1 existieren, deren Abstände klein im Vergleich zu  $\varepsilon_0$  sind.

Dann ist  $\alpha = s \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ .

2. Es mögen nur zwei Energiezustände existieren, der untere  $\varepsilon_1$  mit dem Gewicht  $m$ , der obere  $\varepsilon_0$  mit dem Gewicht 1. Dann ist

$$\alpha = s \cdot \frac{e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{kT}}}{m + e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{kT}}} \sim \frac{s}{m} \cdot e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{kT}},$$

wenn  $\varepsilon_0 - \varepsilon_1 \gg kT$  ist.

In den meisten Fällen wird man im Exponenten die Ablösearbeit erhalten, doch kann der Proportionalitätsfaktor, wie schon das letzte Beispiel zeigt, von der Zahl der Energiewechsel pro Sekunde erheblich abweichen. Es sind allerdings auch Fälle denkbar, in denen die Gesetzmäßigkeit komplizierter wird (z. B. auch wenn  $s$  temperaturabhängig ist) und bei genäherter Darstellung durch das einfache gefundene Gesetz der Exponent nicht gleich der Ablösearbeit ist.

Trifft in unserem Falle die Deutung des Exponenten als Ablösearbeit zu, so darf man hoffen, die zu diesem Wert gehörige Frequenz *optisch* nachweisen zu können. Der gemessene Wert  $\varepsilon = 1,06 \cdot 10^{-19}$  Wattsec entspricht einer Absorptionsbande des erregten Kristalls bei etwa  $1,85 \mu$ . Wir haben an dieser Stelle inzwischen eine auslöschende Wirkung beobachtet. Hierüber werden wir in einer weiteren Arbeit berichten. Gleichzeitig soll dann das Verhalten der Kristalle mit uneinheitlicher Abklingung untersucht werden. In dem günstigen Falle, daß das aus den Messungen

nur sehr ungenau zu errechnende  $s = 2,9 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$  mit der Zahl der Energiewechsel identisch ist, würde sich nach etwa jeder 1500. Ultraschwingung des Gitters ein Energiewechsel vollziehen.

§ 8. *Zusammenfassung.* 1. Man kann thalliumhaltige KCl-Phosphore herstellen, deren Lichtsumme nach einer einfachen Exponentialfunktion  $L = L_0 \cdot e^{-\alpha t}$  abklingt.

2. Der Logarithmus dieser Konstanten  $\alpha$  ist eine lineare Funktion der reziproken Temperatur unabhängig von der erregenden und der emittierten Wellenlänge. Deswegen kann ihr die physikalische Bedeutung einer Abklingungskonstante statt einer formalen Interpolationskonstante zugesprochen werden.

3. Aus der Temperaturabhängigkeit der Abklingungskonstanten läßt sich ein Schwellenwert im Sinne der van 't Hoff'schen Gleichung nur unter bestimmten, in § 7 diskutierten Voraussetzungen berechnen. In diesem Falle muß dem berechneten Schwellenwert eine optisch nachweisbare Kristallabsorption entsprechen. Diese ist durch auslöschende Wirkung nachgewiesen.

Herrn Prof. R. W. Pohl möchten wir für wertvolle Ratschläge und das fördernde Interesse, das er unserer Arbeit stets entgegenbrachte, herzlich danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

---