

ÜBER FLUORESZENZ ogiezentrum.at

Mit 1 Abbildung

Von PROF. DR. KARL PRZIBRAM, Wien
(Vorstand des 2. Physikalischen Institutes der Universität Wien)

Die folgenden Darlegungen sollen jenen, welche sich der Fluoreszenzanalyse als Handwerkszeug bedienen, ohne selbst Physiker zu sein, die physikalische Natur der von ihnen benützten Erscheinung näher bringen.

Vorweg muß bemerkt werden, daß die Wortverbindung „Fluoreszenzanalyse“, die sich als Bezeichnung für die Erkennung chemischer Stoffe an ihrer UV-erregten Lumineszenz eingebürgert hat und auch nicht geändert werden soll, der heutigen Fassung des Begriffes Fluoreszenz in der Physik nicht ganz entspricht. Was beobachtet wird, ist die Lichtemission während der Erregung durch Ultraviolett; das braucht aber nicht zur Gänze Fluoreszenz zu sein und ist es in manchen Fällen überhaupt nicht, wenn man die strengste, in die moderne Literatur eingeführte Definition annimmt. Wie wird denn die Fluoreszenz definiert?

Als Fluoreszenz wurde zunächst eine Lumineszenz bezeichnet, die bei Unterbrechung der erregenden Strahlung sofort verschwindet. Ihr wurde die nach Schluß der Erregung zu beobachtende Phosphoreszenz gegenübergestellt. Die schwache Stelle in dieser Unterscheidung bildet das Wörtchen „sofort“. Eine Lumineszenz, die dem freien Auge bei Schluß der Erregung „sofort“ zu verlöschen scheint, kann sich bei Untersuchung mit einem Phosphoroskop als nachleuchtend erweisen, wäre also im ersten Fall als Fluoreszenz, im zweiten als Phosphoreszenz zu bezeichnen, und der Kreis der Fluoreszenzerscheinungen würde sich mit der Verfeinerung der Phosphoroskope immer mehr einengen. Eine schärfere Definition der Fluoreszenz erfordert ein tieferes Eingehen in das Wesen des Lumineszenzvorganges überhaupt und insbesondere der verschiedenen Typen von lumineszenzfähigen Körpern.

Beim Durchgang von Licht durch Materie können eine Reihe verschiedener Erscheinungen auftreten:

1. Das Licht wird ohne Änderung seiner Wellenlänge zerstreut.
2. Das Licht wird absorbiert und erwärmt den durchstrahlten Körper.
3. Das absorbierte Licht ruft eine chemische Veränderung, eine photochemische Reaktion, hervor.
4. Die absorbierte Energie wird wieder als Licht, im allgemeinen anderer, längerer Wellenlänge emittiert: Photo-Lumineszenz.
5. Das absorbierte Licht befreit Elektronen, kenntlich am äußeren photoelektrischen Effekt und der lichtelektrischen Leitfähigkeit.

Für den physikalisch weniger bewanderten Leser seien hier ein paar Bemerkungen über die Quantentheorie eingeschaltet. Nach dieser besteht das Licht, unbeschadet seiner Wellennatur, aus diskreten, mit Lichtgeschwindigkeit geradlinig von der Lichtquelle ausgehenden Energiepaketen, den Quanten oder Photonen. Es ist also der siegreichen Undulationstheorie von

HUYGHENS die alte Rivalin, die Emissions- oder Korpuskulartheorie NEWTONs gleichberechtigt an die Seite getreten. Es wird übrigens nicht immer genügend beachtet, daß NEWTONs erstaunliches Genie sich dieser Doppelnatur des Lichtes schon bewußt war, wie aus der Lektüre seiner „Optics“ hervorgeht. Die Energie eines Lichtquants ist gegeben durch das Produkt seiner Schwingungszahl ν mit dem PLANCKschen Wirkungsquantum, einer universellen Konstante $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec. oder $6,55 \cdot 10^{-34}$ Watt. sec². Da Schwingungszahl und Wellenlänge einander umgekehrt proportional sind, entsprechen kleine Quanten größeren, große Quanten kleineren Wellenlängen.

Nach der BOHRschen Atomtheorie können die Elektronen eines Atoms den Kern desselben auf gewissen durch sprunghaft anwachsende Werte der Energie gekennzeichnete Bahnen stabil, das heißt ohne Energieverlust, dauernd umkreisen. Fällt ein Lichtquant solcher Größe auf das Atom, daß es imstande ist, ein Elektron von seiner Bahn auf eine andere, energetisch höhere Bahn zu heben, das heißt, ist seine Energie gleich der Energiedifferenz der beiden Bahnen, so wird das Quant absorbiert, das heißt es verschwindet und dafür erfolgt der Sprung des Elektrons auf die höhere Bahn; das Atom ist „angeregt“. Das Elektron kann dann wieder auf eine energetisch tiefere Bahn herabfallen, wobei die freiwerdende Energiedifferenz der beiden Bahnen in Form eines Lichtquants wieder ausgestrahlt werden kann.

Der Übergang eines Elektrons von einer bestimmten Bahn zu einer anderen gibt ein Strahlungsquant bestimmter Größe, also Licht bestimmter Wellenlänge; derselbe Vorgang in einer Vielheit gleicher Atome gibt Anlaß zur Beobachtung einer scharfen Spektrallinie. Durch Übergänge von verschiedenen Bahnen auf eine Grundbahn kommt es zur Ausbildung der bekannten, aus einer Reihe von Linien bestehenden Serienspektren der Atome. Die Nachbarschaft anderer Atome kann aber durch die Wirkung elektrischer Kräfte die Energie der Elektronen auf ihren Bahnen beeinflussen, und zwar, infolge der durch die Wärmebewegung veranlaßten Schwankungen, in veränderlicher Weise, wodurch sich eine Verbreiterung und Verwaschung der Spektrallinien ergibt. Der Einfluß der Nachbaratome oder Moleküle kann aber auch so groß sein, daß bei einem Zusammenstoß ein angeregtes Atom seine Anregungsenergie auf die Nachbarn als Wärmeenergie überträgt, so daß das gehobene Elektron jetzt ohne Lichtausstrahlung auf seine Grundbahn zurückkehrt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß ein hinreichend großes Quant ein Elektron ganz aus dem Bereich des Atoms entfernen kann, so daß es frei beweglich wird: Ionisierung, wobei das Atom positiv geladen zurückbleibt.

Bei mehratomigen Molekülen kann ein eingestrahktes Quant auch zur Vermehrung der Energie der Rotation des Moleküls und der Schwingungsenergie der das Molekül bildenden Atomkerne gegeneinander aufgebraucht werden, Energien, die ebenfalls „quantisiert“ sind, das heißt sich nur sprunghaft ändern können. Umgekehrt kann sprunghafte Abnahme einer dieser Energien

mit der Aussendung von Strahlungsquanten verbunden sein. Teils für sich allein, teils in Verbindung mit gleichzeitig vor sich gehenden Elektronensprüngen geben diese Vorgänge Anlaß zu den komplizierten Bandenspektren der Moleküle.

Wenden wir nun die Sprache der Quantentheorie auf die oben angeführten Prozesse an:

1. Streuung. In der Sprache der Quantentheorie: das Lichtquant $h\nu$ wird in seiner Größe nicht geändert, sondern nur durch die materiellen Teilchen aus seiner Richtung abgelenkt. Allerdings kann es auch einen Teil seiner Energie zur Anregung von Molekelschwingungen abgeben, wobei seine Schwingungszahl ν abnimmt, oder von angeregten Molekeln Energie aufnehmen, wodurch sein ν zunimmt; bei Verwendung einer Primärstrahlung mit einem Linienspektrum erscheinen darum im zerstreuten Licht die Linien des primären von länger- und kürzerwelligen Linien begleitet: Ramaneffekt. Dieser Effekt unterscheidet sich von der Fluoreszenz, die manchmal auch ein Linienspektrum aufweist, dadurch, daß bei ersterem die sekundären Linien ihre Lage mit Änderung des Primärspektrums gesetzmäßig verschieben, bei letzterer aber, sofern sie überhaupt erregt werden, ihre Lage nicht ändern.

In einem Grenzfalle, der Resonanzfluoreszenz der Gase, bei der die eingestrahlte Resonanzlinie unverändert reemittiert wird, ist allerdings eine Unterscheidung zwischen Zerstreuung und Fluoreszenz prinzipiell unmöglich.

2. Erwärmung. Das absorbierte Quant bewirkt zunächst eine Anregung der absorbierenden Moleküle, die ihre überschüssige Energie durch Zusammenstöße mit ihren Nachbarn in kinetische Energie der Moleküle, das ist in Wärme verwandeln.

3. Photochemische Reaktionen. Auch hier handelt es sich primär um Anregung von Atomen oder Atomkomplexen auf höhere Energiestufen mit Verlagerung von Elektronen. Das Lichtquant muß die Reaktionswärme oder zumindest die Aktivierungsenergie aufbringen.

4. Photolumineszenz. Dies ist der uns hier in erster Linie interessierende Vorgang. Da das eingestrahlte Lichtquant die Energie für das emittierte liefert, kann letzteres nicht größer sein als ersteres, seine Wellenlänge kann daher nicht kleiner sein als jene des erregenden Primärlichtes: STOKESsche Regel. Geringfügige Abweichungen von dieser Regel rühren von der Mitwirkung der Wärmeenergie her.

5. Befreiung von Elektronen. Diese ist, wie noch gezeigt werden wird, im Falle der Kristallphosphore innig mit der Lumineszenz verknüpft.

Damit nun eine Lumineszenz zustande kommt, muß der Vorgang 2 abgeschlossen sein, das heißt es muß vermieden werden, daß die vom bestrahlten Körper aufgenommene Energie als Wärme vergeudet wird, ehe sie als Lichtenergie wieder ausgestrahlt wird. Der Vorgang 3 muß nicht unbedingt abgeschlossen werden, da ja die primär eingeleitete Reaktion zu einem instabilen System führen kann, das spontan unter Lichtemission in den Ausgangs-

zustand zurückkehrt. Lumineszenzfähige Systeme erfordern also einen Schutz des emittierenden Bereiches, der allgemein als Lumineszenzzentrum bezeichnet wird, gegen Abgabe seines Energieüberschusses an die Moleküle der Nachbarschaft in Form von Wärme, das ist kinetische Energie der Moleküle.

Die Isolierung der Zentren kann erfahrungsgemäß auf verschiedene Weise erfolgen, wobei aber gleich festgestellt sei, daß wir in vielen Fällen über die Art dieser Isolierung durchaus nicht im klaren sind.

Am einfachsten liegt der Fall, wenn große relative Entfernungen der Moleküle einen kurzzeitigen Energieaustausch zwischen ihnen unmöglich machen, wie dies in einem hinreichend verdünnten Gase der Fall ist. Verdünnte Gase können stets auf dem einen oder anderen Wege zur Lumineszenz angeregt werden, man denke etwa an die Elektrolumineszenz der GEISSLERschen Röhren; durch Licht können sie natürlich nur angeregt werden, wenn dieses in ihnen absorbiert wird, wie notwendigerweise aus dem Energieprinzip folgt. In den Gasen sind die Atome bzw. die Moleküle selbst die Zentren, und das Spektrum der Lumineszenz zeigt dementsprechend die Linien- bzw. Bandenstruktur der Atom- bzw. Molekülspektren.

Manche Substanzen sind aber auch im flüssigen und festen Zustand, also bei großer Nähe ihrer Moleküle lumineszenzfähig. Hier muß der Schutz schon durch den Bau der betreffenden Atomgruppen selbst gegeben sein, und es handelt sich da auch stets um molekular oder elektronisch relativ kompliziert zusammengesetzte Gebilde: organische, vor allem aromatische Verbindungen, aber auch anorganische: die Uranylsalze, viele Salze der Seltenen Erden u. a. Für den Uranylkomplex ist eine äquidistante Bandenstruktur charakteristisch, für die dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden das Auftreten scharfer Linien; im letzten Fall steht es fest, daß diese Linien ganz bestimmten Elektronenübergängen in tieferen Schichten der Elektronenhülle entsprechen, die eben durch die äußeren Elektronen vor der Einwirkung der Nachbaratome geschützt sind. Bei den organischen Verbindungen hat man rein empirisch eine Anzahl von Atomgruppen als für die Lumineszenz maßgebend gefunden (Fluorophore) wie z. B. den Benzolring; eine theoretische Deutung steht noch aus.

Manche Substanzen werden jedoch erst durch Überführung in flüssige oder feste Lösung in einem „Grundmaterial“ lumineszenzfähig, so viele organische Farbstoffe. Anscheinend muß hier eine besonders kräftige wechselseitige Beeinflussung artgleicher Moleküle durch Trennung mittels Fremdmolekülen verhindert werden, doch läßt sich hierüber und über die Rolle des Grundmaterials, das die Lumineszenzerscheinungen wesentlich beeinflußt, theoretisch noch wenig aussagen. Bemerkenswert sind in dieser Beziehung die Untersuchungen H. KAUTSKYs, wonach organische Farbstoffe, die im reinen festen Zustande nicht leuchten, nach Adsorption an indifferenten festen Oberflächen fluoreszieren und sogar Nachleuchten zeigen. Es scheint hier die Adsorption eine gewisse Isolierung der Leuchtzentren zu bewirken.

Hingegen hat man für eine andere Gruppe von Leuchtstoffen schon ziemlich weitgehende modellmäßige Vorstellungen entwickelt. Es handelt sich um den Einbau von Metallatomen in Kristalle, wie er in den häufig als LENARD-Phosphore bezeichneten Erdalkalisulfidphosphoren u. a. vorliegt. Da die Kenntnis dieser „Kristallphosphore“ am weitesten vorgeschritten ist, sei hier etwas näher auf sie eingegangen.

Der Einbau von Metallen in Kristalle kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: als Atome in Zwischengitterräumen oder Störstellen des Gitters einerseits, mischkristallartig durch Ersatz eines Gitterpartners im Grundgitter andererseits. Ersteres liegt vor beim Einbau von Cu in ZnS, letzteres beim Einbau von Mn in ZnS und wahrscheinlich auch von Tl in KCl.

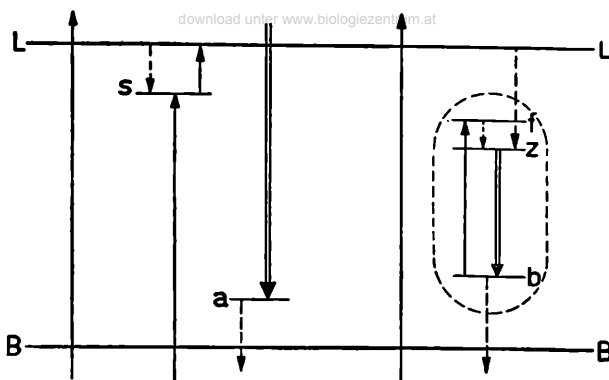
Gerade bei den Kristallphosphoren¹⁾ versagt aber die einfache Vorstellung einer rein räumlichen Isolierung von Zentren, da hier der ganze Kristall oder zumindest weit über molekulare Dimensionen hinausgehende Kristallbereiche mitwirken. Es wird noch zu untersuchen sein, ob nicht auch in anderen oben genannten Fällen, wie beim Einbau von Lumineszenzzentren in Gläser, und selbst in Flüssigkeiten, etwas Ähnliches gilt.

Eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der Kristallphosphore hat erst die moderne Wellenmechanik²⁾ gebracht. Die Grundzüge dieser Erklärung seien hier ihrer Wichtigkeit wegen kurz wiedergegeben, wobei aber wegen der feineren Einzelheiten auf die eingehenderen Darstellungen von RIEHL und von BIRUS verwiesen werden muß.

Im periodischen Felde des Kristallgitters treten an Stelle der Elektronenbahnen der freien Atome mit vorgeschriebenen diskreten Energiewerten (Termen) Bänder erlaubter Elektronenenergie, die durch Gebiete verbotener Energie getrennt sind, wobei die Elektronen aber im allgemeinen nicht mehr bestimmten Atomen zugeordnet werden können, sondern über das ganze Gitter „verschmiert“ sind. Infolge einer Verallgemeinerung des „Pauli-Verbotese“ der Theorie des Einzelatoms auf das Gitter kann die Energie nur einer beschränkten Anzahl von Elektronen in ein bestimmtes erlaubtes Band fallen, nämlich höchstens $2N$, wenn N die Zahl der am Gitter beteiligten Atome ist. Elektrizitätsbewegung ist nur möglich, wenn ein erlaubtes Band nicht voll besetzt ist, denn sie setzt eine Energiezunahme der im elektrischen Felde wandernden Elektronen voraus, das heißt Versetzung derselben an andere Stellen im Energiediagramm, die aber voraussetzungsgemäß schon besetzt sind. Selbstverständlich ist auch keine Elektronenleitung möglich, wenn überhaupt keine Elektronen vorhanden sind. In Metallen gibt es stets unvollständig besetzte Energiebänder, daher ihre elektrische Leitfähigkeit; in Isolatoren sind die tieferen Energiebänder voll besetzt, die höheren leer, daher das Fehlen von Elektronenleitfähigkeit.

¹⁾ Der Gebrauch der Bezeichnung „Kristallphosphor“ ist nicht ganz einheitlich. So schließt RIEHL die Alkalihalogenidphosphore von ihr aus (l. c. p. 5). BIRUS (l. c. p. 187 u. f.) jedoch nicht. Mir scheint die weitere Fassung zweckmäßiger.

²⁾ Eine einigermaßen gemeinverständliche Darstellung dieser Theorie würde den Rahmen dieser Schrift weit überschreiten.



Term-Schema eines Kristallphosphors.

B obere Grenze des höchsten besetzten Energiebandes.

L untere Grenze des Leitfähigkeitsbandes.

Linke Hälfte: Einlagerung eines Fremdmetallatoms, z. B. Cu in ZnS.

a = Aktivatorterm, s = Stör- oder Anlagerungsterm.

Rechte Hälfte: Einlagerung eines fluoreszenzfähigen Teilchens, z. B. eines Thalliumions in KCl. b = Ausgangsterm, f = Endterm der fluoreszenzerrregenden Absorption, z = Zwischenterm. Die punktierte geschlossene Kurve soll andeuten, daß diese drei (eventuell auch noch mehr) Terme demselben Teilchen oder derselben Teilchengruppe angehören. Ausgezogene Pfeile: Absorption; punktierte Pfeile: strahlungslose Übergänge; doppelt ausgezogene Pfeile: Emission.

Für die Nichteingeweihten sei betont, daß die vertikalen Abstände zweier Striche in einem derartigen Diagramm Energiedifferenzen bedeuten, und nicht etwa eine räumliche Koordinate im Kristall. Die langen Horizontalstriche deuten an, daß diese Terme dem ganzen Kristall angehören, die kurzen, daß sie an bestimmten Stellen des Kristalls lokalisiert sind.

Fällt aber Licht von einer Schwingungszahl ν auf den Isolator derart, daß sein Energiequant $h\nu$ genügt, um ein Elektron (Valenzelektron des Anions) aus dem höchsten vollbesetzten Band in das niedrigste unbesetzte zu heben, so wird das Quant im Kristallgitter absorbiert und das nun in einem unvollständig besetzten Band befindliche Elektron kann sich bei Anlegung eines elektrischen Feldes im Gitter verschieben, es tritt lichtelektrische Leitfähigkeit auf. Dem geschilderten Absorptionsakt entspricht die langwellige Grenze der kontinuierlichen Ultraviolettabsorption „durchsichtiger“ Kristalle.

Es wäre nun denkbar, daß das gehobene Elektron wieder auf seinen Anfangswert der Energie zurückfällt und dabei das absorbierte Lichtquant wieder unverändert reemittiert, wie das bei der Resonanzfluoreszenz der Gase tatsächlich geschieht; wellenmechanische Überlegungen machen aber diesen Vorgang im Kristallgitter recht unwahrscheinlich, so daß in einem reinen, ungestörten Kristall außer bei tiefen Temperaturen keine Lumineszenz zu erwarten wäre.

Hier setzt die Rolle von Störungen im Kristallbau und insbesondere jene von eingebauten Fremdatomen, Aktivatoren¹⁾ ein. Solche Fremdatome, die nicht an der Periodizität des Gitters teilnehmen, können Elektronen enthalten, deren Energie zwischen die erlaubten Bänder fällt, vgl. die Figur. Liegt nun so ein Term des Fremdatoms nahe oberhalb des obersten besetzten Bandes, und findet der oben geschilderte Absorptionsakt im Gitter statt, so kann ein Elektron des Aktivators unter geringer Energieabnahme an Stelle des durch den Absorptionsakt entfernten treten und so das „Loch“ im besetzten Band wieder schließen. Jetzt kann das durch die Absorption in das unterste unbesetzte „Leitfähigkeitsband“ gehobene Elektron unter Emission eines Quants auf den freigewordenen Term des Aktivators herabsinken. Da der Aktivatorterm etwas höher liegt als das vollbesetzte Band, ist das auf diese Weise ausgesandte Quant etwas kleiner, das Licht also etwas längerwellig als das primär eingestrahlte, entsprechend der STOKESschen Regel, daß das Lumineszenzlicht größtenteils längerwellig ist als das erregende.

Dieses Modell erklärt aber noch nicht das langandauernde Nachleuchten der Phosphore. Um dieses zu erklären, müssen noch „Störterme“ angenommen werden, die wahrscheinlich durch Kristallbaufehler bedingt sind und wenig unterhalb des Leitfähigkeitsbandes liegen. Ein frei bewegliches, nicht mehr lokalisiertes Elektron, eines, das durch den Absorptionsakt in das Leitfähigkeitsband gehoben worden ist, kann zu einer solchen Störstelle geraten, wo es gleichsam gefangen ist: es kann nicht in das vollbesetzte Band zurück, weil da das Loch schon vom Aktivator aus geschlossen ist; es kann nicht zum Aktivator, wo ein Platz frei wäre, weil sowohl die Störstelle wie der Aktivator lokalisiert sind, und zwar im allgemeinen an verschiedenen Stellen; und es kann nicht in das Leitfähigkeitsband zurück, weil seine Energie zu klein ist. Das Elektron wird solange an der Stör- oder Anlagerungsstelle bleiben, bis es zufällig durch die Wärmebewegung genug zusätzliche Energie empfängt, um in das Leitfähigkeitsband zu gelangen, wo es örtlich nicht mehr lokalisiert ist und unter Lichtemission zum Aktivator gelangen kann, was je nach der Temperatur kürzer oder länger dauern wird. Bei tiefen Temperaturen wird es überhaupt nicht erfolgen, der Phosphor ist angeregt, bleibt aber dunkel, das Leuchten ist „eingefroren“, tritt aber beim Erwärmen wieder auf (Thermolumineszenz). Statt Wärme kann auch Licht benützt werden, um das an der Störstelle gefangene Elektron ins Leitfähigkeitsband zu heben: Ausleuchtung. Da der Störterm wenig unterhalb dieses Bandes liegt, genügt hiezu ein kleines Lichtquant, das heißt langwelliges Licht.

Nach diesem Modell sind drei verschiedene Anregungsarten möglich:
1. Absorption im Grundgitter unter Hebung eines Elektrons ins Leitfähig-

¹⁾ Aktivatoren können unter Umständen auch Atome desselben Metalls sein, das die Kationen des Grundgitters bildet, so Zn-Atome für die blaue Lumineszenzbande des ganz reinen Zinksulfids (A. SCHLEEDE, N. RIEHL), sowie Alkalimetallatome in den durch Bestrahlung verfärbten Alkalihalogeniden, wo sie zu der sogenannten Radio-Photolumineszenz Anlaß geben (K. PRZIBRAM, R. POHL und ihre Mitarbeiter).

keitsband; 2. Absorption im Aktivator und Hebung ins Leitfähigkeitsband; schließlich aber auch 3. Absorption im Grundgitter und Hebung direkt in die Anlagerungsstellen ohne Intervention des Leitfähigkeitsbandes. Eine weitere Kombination, nämlich 4. Absorption im Aktivator und Hebung direkt in den Anlagerungsterm kommt bei den Kristallphosphoren wohl nicht in Betracht, da die Aktivatorterme wie die Anlagerungsterme streng und im allgemeinen verschieden lokalisiert sind, so daß Übergänge zwischen ihnen nicht stattfinden werden; nur wenn Aktivator und Anlagerungsstelle demselben molekularen Bereiche angehören, werden derartige Übergänge möglich.

Dem Vorgang 1 entspricht das Absorptionskontinuum durchsichtiger Kristalle im kurzwelligen UV; die Absorptionen 2 und 3 schließen sich an diese Grundgitterabsorption gegen längere Wellen zu an und bilden entweder einen langwelligen Ausläufer derselben oder mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionsbanden (LENARDs „Dauererregungsbanden“). Im Falle 4 entspricht die Absorption dem Absorptionsspektrum der betreffenden Molekel oder Atomgruppe, beeinflusst durch das umgebende Gitter.

Die Emission entspricht stets demselben Prozeß: Übergang eines Elektrons aus dem Leitfähigkeitsband zum ionisierten Aktivator, sie ist daher, wie die Erfahrung auch zeigt, unabhängig von der Erregungsart, aber abhängig von der Natur des Aktivators und des Grundmaterials.

Da jedes Elektron des Leitfähigkeitsbandes sich mit jedem ionisierten Aktivatoratom verbinden kann, muß die zeitliche Änderung der Emissionsintensität, der Helligkeit, dem Gesetze einer bimolekularen Reaktion folgen, das heißt, daß bei kurzdauernder Erregung die Helligkeit mit dem Quadrat der erregenden Intensität zunimmt, und daß nach Schluß der Erregung die

Helligkeit nach der Formel $I = \frac{a}{(b+t)^2}$ mit der Zeit t abnimmt, wobei a und b

Konstanten sind. Die typischen Kristallphosphore zeigen tatsächlich dieses Verhalten; Abweichungen davon, insbesondere bei tiefen Temperaturen und sehr langen Dauern, sind durch das Mitwirken der Anlagerungsterme erklärlich. Bedingung für diesen bimolekularen Reaktionstyp ist die freie Beweglichkeit der Elektronen im Leitfähigkeitsband, wie denn auch die betrachteten Lumineszenzerscheinungen von lichtelektrischer Leitfähigkeit begleitet sind. Es sei hier, da in der neueren Literatur wenig beachtet, daran erinnert, daß es der österreichische Physiker F. v. HAUER war, der aus den Lumineszenzerscheinungen an Zinksulfid als erster auf eine freie „Diffusionsfähigkeit“ der Elektronen in dieser Substanz schloß, lange ehe die Wellenmechanik eine Deutung dafür gegeben hatte.

Beim mischkristallartigen Einbau des Aktivators, z. B. Mangan in Zinksulfid oder Zinksilikat, spielen auch noch die Absorption im Grundgitter und die Anlagerungsstellen eine Rolle (bimolekulare Reaktion), es kommen jedoch noch Übergänge zwischen Termen des Mn^{++} -Ions hinzu, die nur durch die nächste Umgebung desselben beeinflusst sind. Das Leuchtelektron ist hier im Ausgangs- und Endzustand am Ion lokalisiert, diese Emission muß daher

nach dem Gesetze einer monomolekularen Reaktion, das ist nach einer Exponentialfunktion abklingen, was für kurze Zeiten nachgewiesen ist. In diesem Fall wächst die Helligkeit der Erregungsintensität proportional.

Besonders klar ist es beim Einbau von dreiwertigen Seltene-Erdionen in Phosphore, daß die Emission von Übergängen innerhalb des Ions herrührt, da die bekannten scharfen Linien beobachtet werden. Nicht klar ist es, wie bei Anregung durch Absorption im Grundgitter die Energie auf die inneren geschützten Terme der Ionen übertragen wird.

Bei den Reinphosphoren, wie den Uranyl- oder Uranylsalzen oder aromatischen Verbindungen schließlich muß angenommen werden, daß der Absorptions- wie der Emissionsakt sich ganz im Inneren eines Moleküls oder einer Atomgruppe abspielt, das Leuchten klingt nach dem Gesetze einer monomolekularen Reaktion exponentiell ab. Wo ein längeres Nachleuchten beobachtet wird, muß man das Vorhandensein „metastabiler“, das heißt durch wellenmechanische Auswahlregeln mit kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten isolierte Terme annehmen. Ein „Einfrieren“ der Erregung bei tiefen Temperaturen findet nicht statt. Nicht klar ist hier die Stellung der Platincyanüre, bei denen ein solches Einfrieren nachgewiesen ist, während sie doch Reinphosphore zu sein scheinen.

Wir können nun zu der eingangs angeschnittenen Frage der Definition der Fluoreszenz zurückkehren. Welche der hier geschilderten Vorgänge sollen wir als Fluoreszenz bezeichnen?

Die Dauer der Emission nach Schluß der Erregung ist kein zweckmäßiger Einteilungsgrund, da sie alle möglichen Werte zwischen etwa 10^{-9} Sekunden und mehreren Tagen haben kann und nicht einzusehen ist, wo man die Trennung vornehmen soll. Hingegen bildet die Frage, ob das Leuchtelektron bei der Erregung frei beweglich wird oder an das Leuchtzentrum gebunden bleibt, ein scharfes Kriterium. Diese Frage wird durch die Bestimmung des Abklingungsgesetzes sowie durch Prüfung auf lichtelektrische Leitfähigkeit entschieden: folgt das Abklingen einem monomolekularen Reaktionsgesetz und fehlt lichtelektrische Leitfähigkeit, so verläßt das Leuchtelektron das Leuchtzentrum nicht, ist das Abklingungsgesetz exakt oder angenähert das bimolekulare, und tritt lichtelektrische Leitfähigkeit auf, so ist das Elektron zeitweilig frei beweglich. Es empfiehlt sich, nur in ersterem Falle von Fluoreszenz zu sprechen, ohne Rücksicht auf die Dauer des Nachleuchtens. Man hat auch vorgeschlagen, die Bezeichnung Fluoreszenz auf Emissionen mit weitgehend temperatur und unabhängigem Abklingen zu beschränken, doch ist dieses Kriterium kein scharfes. Wir begnügen uns daher mit der Definition:

Fluoreszenz ist eine Photo-Lumineszenz, bei der das Leuchtelektron sowohl im erregten wie im Grundzustand an seinen Partner (Ion, Atomgruppe oder Molekül) gebunden ist, was am Fehlen lichtelektrischer Leitung und dem exponentiellen Abklingen des Leuchtens zu erkennen ist.

Die eigentlichen Kristallphosphore mit Einlagerung von Metallatomen in Gitterzwischenräume scheiden also hier aus. Auch der während der Erregung

vorwaltende und rasch abklingende Teil der Emission, LENARDS UV- und Momentanprozeß, der dem direkten Übergang des Elektrons aus dem Leitfähigkeitsband zum Aktivator entspricht, bei der also die die eigentliche Phosphoreszenz bedingenden Anlagerungsterme nicht mitwirken, ist trotzdem nicht als Fluoreszenz im obigen Sinne zu bezeichnen. RIEHL hat hierfür den Ausdruck „Spontanleuchten“ vorgeschlagen.

Ist nun das, was man bei der Fluoreszenzanalyse beobachtet, immer nur Fluoreszenz im obigen Sinne? Offenbar nicht. Denn wenn die zu untersuchende Probe ein Kristallphosphor ist oder einen solchen wenn auch nur in mikrokristalliner Verteilung enthält, so wird das beobachtete Leuchten zum großen Teil Spontanleuchten nach RIEHL sein, von einem geringfügigen Anteil echter Phosphoreszenz ganz abgesehen, geringfügig, weil wegen der relativ geringen Zahl der für die Phosphoreszenz maßgebenden Anlagerungsstellen das Spontanleuchten während der Erregung stets bedeutend überwiegt.

Für die Gesamtheit der während der Erregung beobachteten Emission, wie sie zur Fluoreszenzanalyse benützt wird, findet sich in der Literatur anscheinend keine Bezeichnung. Man könnte sie als „Mitleuchten“ bezeichnen und sie dem „Nachleuchten“ nach Schluß der Erregung gegenüberstellen. Allerdings hat BIRUS das Wort Mitleuchten zur Bezeichnung des RIEHLschen Spontanleuchtens vorgeschlagen. Nach unserer Bezeichnungsweise kann das Mitleuchten ein Gemisch von echter Fluoreszenz, Spontanleuchten und einem kleinen Bruchteil rasch angeklungener Phosphoreszenz darstellen.

Für die Praxis ist natürlich diese komplexe Natur des Mitleuchtens nicht von Nachteil. Ja man könnte sogar daran denken, sie zu weiteren Unterscheidungen auszunützen. Man könnte etwa durch Prüfung der Intensitätsabhängigkeit des Mitleuchtens sehen, ob die Probe einen echten Kristallphosphor enthält oder nicht. In ersterem Falle müßte bei kurzdauernder Erregung sich eine Emissionsbande finden, deren Helligkeit mit dem Quadrat der erregenden Intensität wächst, in letzterem müßte die Helligkeit der erregenden Intensität proportional anwachsen. Allerdings dürfte es nicht leicht sein, eine für die Praxis hinreichend einfache Methode zu entwickeln.

In Gasen und Flüssigkeiten kann es nur echte Fluoreszenz geben. Das Verhalten isotroper Festkörper (Gläser) ist wohl noch nicht ganz geklärt.

Dem Mitleuchten kann noch gestreutes Licht beigemischt sein. Bei Erregung mit sichtbarem Licht und visueller Beobachtung kann dies stören; man kann aber den Anteil des Streulichtes stets vom Fluoreszenzlicht (Mitleuchten) unterscheiden durch Einschaltung von Farbfiltern in den Gang des Primärlichtes: der Streuanteil ändert seine Farbe mit der des Primärlichtes, der Fluoreszenzanteil nicht. Das Streulicht ist auch polarisiert, doch ist dieses Kriterium nicht ganz scharf, da diese Polarisation nicht ganz vollständig ist und andererseits auch das Fluoreszenzlicht einen gewissen Polarisationsgrad aufweisen kann; in Kristallen kann es sogar vollständig polari-

siert sein, und beim schrägen Austritt aus spiegelnden Flächen ist es der FRESNEL'schen Theorie entsprechend teilweise polarisiert.

Bei der üblichen Erregung mit Filterultraviolett stört das Streulicht bei visueller Beobachtung naturgemäß nicht, da es eben unsichtbar ist, sofern nur das Filter streng genug ist; das von manchen UV-Filtern hindurchgelassene rote oder violette Licht könnte wohl zu Irrtümern führen. Bei Anwendung der photographischen Methode ist das Streulicht durch Filter im Gang des Sekundärlichtes oder durch spektrale Zerlegung auszuschalten. Bei spektraler Zerlegung sind die erregenden Hg-Linien ja sofort als durch Streuung aus dem Primärlicht stammend zu erkennen; sie bilden so oft sogar willkommene Referenzmarken im Spektrum der Lumineszenzerscheinung.

Die Möglichkeit, das Streulicht auszuschließen, verdankt die Fluoreszenzanalyse ihre hohe Empfindlichkeit; während bei den üblichen Farbreaktionen mit abnehmender Konzentration des gefärbten Reaktionsproduktes die schwache Färbung von dem zur Beobachtung verwendeten weißen Licht überflutet wird, ist die Grenze für die Fluoreszenzanalyse nur durch die Empfindlichkeitsgrenze des Auges für Licht der Fluoreszenzfarbe gezogen. Durch Anwendung der summierenden photographischen Methode oder empfindlicher Quantenzählapparaturen müßte sich diese Grenze noch hinauschieben lassen.

Literatur

Die ältere Literatur sehr vollständig zusammengestellt im Handbuch der Spektroskopie von *H. Kayser*, Band 4; Leipzig, 1908; die neuere von *P. Pringsheim* in seinem Buche Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 3. Auflage; Berlin, 1928; in seiner ersten Auflage die erste Darstellung des Gebietes vom Standpunkte der BOHR'schen Theorie aus. Besonders ausführlich die Arbeiten der LENARD'schen Schule behandelnd: *Ph. Lenard*, *F. Schmidt* und *R. Tomaschek* im 23. Band des Handbuches der Experimentalphysik von *W. Wien* und *Harms*; Leipzig, 1928. Sehr klar die Artikel über

Phosphoreszenz von *R. W. Pohl* und über Phosphoreszenz von *B. Gudden* im Lehrbuch der Physik von *Müller-Pouillet*; Braunschweig, 1929; sowie der Artikel Anregung zur Lichtemission durch Einstrahlung von *P. Pringsheim* im Handbuch der Physik von *Geiger* und *Scheel*, 2. Auflage, Band 23/1; Berlin, 1933. Die neueste Entwicklung, insbesondere auf dem Gebiete der Kristallphosphore, siehe *N. Riehl*, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz; Berlin, 1941; und *K. Birus*, Kristallphosphore, Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Band 20; Berlin, 1942.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mikroskopie - Zentralblatt für Mikroskopische Forschung und Methodik](#)

Jahr/Year: 1947

Band/Volume: [2](#)

Autor(en)/Author(s): Przibram Karl

Artikel/Article: [Über Fluoreszenz. 68-78](#)