Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 3 (1923)

Heft: 1-2

Artikel: Das Wesen der Lumineszenz nach heutiger Auffassung

Autor: Hirschi, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-5323

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 22.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Das Wesen der Lumineszenz nach heutiger Auffassung.

Von *H. Hirschi*, Spiez.

Unter Lumineszenz an Substanzen versteht man allgemein eine wesenseinheitliche Erscheinung — Emission sichtbarer Lichtwellen unterhalb Glühtemperatur —, deren Erreger, in primärem Sinne verstanden, qualitativ verschiedener Art sein können. Je nach den primär in Funktion gebrachten Erregern unterscheidet man die nachfolgenden Lumineszenzarten:

Thermolumineszenz	gelinde Erwärmung unterhalb Glühtemperatur (oft unter 100°) ohne vorherige Bestrahlung.
Photolumineszenz *(Phosphoreszenz[1]) und Fluoreszenz)[2])*	Beleuchtung durch sichtbares und ultraviolettes Licht.
Elektrolumineszenz	Elektrische Entladungen.
Röntgen- u. γ-Strahlenlumineszenz	Bestrahlung durch Röntgenstrahlen[3]) u. γ-Strahlen[4]) radioaktiver Substanzen.
Korpuskularstrahlenlumineszenz *(Kathodo- und Anodolumineszenz)*	Bestrahlung mit radioaktiven Substanzen, welche α- und β-Strahlen aussenden, ferner mit Kathodenstrahlen (wesensidentisch mit β-Strahlen), und mit positiven Strahlen (Anoden- und Kanalstrahlen = positiv geladene Ionen).
Chemi- und Biolumineszenz	chemische Reaktionen (mit oder ohne merklichen Temperatursteigerungen).
Kristallo- und Lyolumineszenz	Kristallisationsprozeß bezw. Auflösen von kristallinen Substanzen nach vorheriger Bestrahlung.
Tribo- und Piëzolumineszenz	Schlag, Reibung, Zerbrechen, bezw. Druck.

---

[1]) Wenn Lumineszenz nach der Entfernung der Lichtquelle noch fortdauert (Phosphoreszenz tritt nur an festen Körpern auf).

[2]) Wenn dies nicht der Fall ist.

[3]) Die Wellenlängen des Röntgenspektralbereichs sind von ca. 10 000 mal kleinerer Ordnung wie die des gewöhnlichen Lichts.

[4]) Die γ-Strahlen sind teilweise noch kurzwelliger wie die Röntgenstrahlen. Der Spektralbereich der erstern schließt sich kontinuierlich dem der härtesten Röntgeneigenstrahlung an und reicht zu etwa noch 20 mal kürzern Wellenlängen als die der härtesten Röntgenstrahlen hinab.

Zur bequemern Übersicht des Wesens der Lumineszenz, ihrer Erregung u. s. w. sollen hier in knapper Form einige lose Darlegungen gemacht werden.

Das Verdienst, das Wesen der Lumineszenz dem Verständnis näher gebracht zu haben, fällt u. a. besonders Lenard[5]) und seinen Mitarbeitern zu. Durch systematische Experimente haben diese Forscher zuerst nachgewiesen, daß ein Parallelismus zwischen Phosphoreszenz und Lichtelektrizität besteht, indem bei beiden Erscheinungen dieselben Wellenlängen (Banden) zur Auslösung gelangen. Mit großer Schärfe wurde ferner dargetan, und zwar für verschiedene Temperaturen, daß für gewisse Phosphore (spez. Erdalkalisulfide) die Lage der Erregermaxima durch die Dielektrizitätskonstante dieser Phosphore bestimmt ist. Die Wellenlängen dieser Maxima dividiert durch die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante dieser Phosphore, ergibt die gleiche Zahl.

Lenard definierte die künstlichen Phosphore als Sulfide der Erdalkalien, denen etwa 0,002—0,03 % Schwermetalle (besonders Bi, Cu, Pb, Mn), sowie außerdem ein leicht schmelzbares Salz, z. B. Na_2SO_4, beigefügt ist. Aber auch schon viel geringere Mengen an Cu sollen für Photolumineszenz ausreichen. Seither sind aber sehr starke Phosphore entdeckt worden, die sich dieser Definition nicht mehr einordnen. So fanden Zocher und Kautsky[6]) das höchst interessante Silikalhydroxyd ($Si_2O_2H_2$), welches eine äußerst intensive Triboluminescenz, Phosphoreszenz und Fluoreszenz zeigt, wobei letztere bei sehr tiefen Temperaturen (in flüssiger Luft) ungeheuer verstärkt wird.

Im Phosphoreszenzlicht werden, spektral zerlegt, im Maximum vier Emissionsbanden ausgestrahlt, mit je einem Intensitätsoptimum (selektive Eigenschaft des emittierenden Atoms). Diese Banden unterscheiden sich in ihren Eigenschaften voneinander, während ihre Erregung von der Wellenlänge des Erregers abhängt.

Lenard unterscheidet drei Zustände in der Emission einer Phosphoreszenzbande: unterer Momentanzustand, Dauerzustand und oberer Momentanzustand, welche sich aus dem Studium der Temperatureigenschaften der Phosphoreszenz-

---

[5]) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Physik 15, 1904.

[6]) Zocher und Kautzky, Die Naturwissenschaften, Heft 11, März 1923.

banden ableiteten. Im Dauerzustand wird die aufgespeicherte Energie als Licht (Phosphoreszenz) ausgestrahlt, im obern und untern Momentanzustand hält sich Einnahme und Ausgabe der Energie dagegen im Gleichgewicht (Fluoreszenz). Jede Fluoreszenz kann als Phosphoreszenz aufgefaßt werden, deren einzelne Banden entweder ihren obern oder untern Momentanzustand haben, wo also die zur Ausstrahlung von aufgespeicherter Energie günstige Temperatur entweder oberhalb oder unterhalb der Beobachtungstemperatur liegt. Daraus ergibt sich, daß durch Veränderung der Temperatur ein scheinbar nur fluoreszierender Körper in einen phosphoreszierenden übergeführt werden kann. Phosphoreszenz und Fluoreszenz sind ineinander übergreifende Erscheinungen, die sich bloß quantitativ voneinander unterscheiden. Der übliche Begriff Lumineszenz (Phänomen im sichtbaren Teil des Spektrums) verknüpft sich mit den äußern Elektronenschalen eines Atoms, oder noch ausschließlicher mit der sog. Valenzelektronenschale.

Die neuen Theorien über Atomstruktur und Lichtquanten führen zu der Vorstellung, daß durch die Erregerwellen oder die Korpuskularstrahlen gewisse Elektronen (Austauschelektronen) aus einer innern Bahn in eine äußere geworfen, während bei Rückkehr Lichtquanten ausgestrahlt werden. Andere Elektronen, die sog. lichtelektrischen, werden unter gewissen Bedingungen soweit hinausgetrieben, daß sie, je nach der Temperatur u. s. w., mehr oder weniger lang gegenüber ihrem zugehörigen Atomraum als isoliert zu gelten haben, und in diesem Zustand die aufgespeicherte Energie repräsentieren, welche durch weitere Anregung wie Erwärmung, Bestrahlen mit langwelligem Licht, elektrische Felder u. s. w. die Phosphoreszenz liefert.

Beim Zurückstürzen dieser „exterritorialen" Elektronen sollen zuerst Schwingungen von großen Amplitüden ausgelöst werden, die sich allmählich transformierend diejenigen Schwingungsdauern überstreichen, welche dem Lumineszenzlicht der erregbaren Emissionselektronen eigen ist (Resonanzstrahlung). Das zurückkehrende (lichtelektrische) Elektron besitzt also, entsprechend der Stokes'schen Regel, eine kürzere Schwingungsdauer, bezw. erregt zuerst kürzere Wellen, als sie vom Emissionselektron gestrahlt werden. Die Lumineszenz-Erregbarkeit, ebenso die Absorption gewisser Erregerwellen, wurde allgemein Metallatomen, als „Fremd-

körper" (Verunreinigungen), zugeschrieben, wobei deren Erregbarkeit von ihrer Umgebung, der Füllmasse, abhängig gemacht wird. Z. B. würde ein Cu-Atom in Erdalkalisulfiden der „eigentliche" Phosphor, die Erdalkalisulfide und allfällige leicht schmelzbare Zusätze die Füllmasse oder die „Umgebung" darstellen; alles zusammen entspricht dem „ganzen" Phosphor. Bei wiederholt sorgfältigen Reinigungsprozessen konnten stark phosphoreszierende Erdalkalisulfide in sehr schwache Phosphore übergeführt werden, welche Tatsache als Stütze für diese Anschauung diente. Zocher und Kautzky finden nun durch ihre Entdeckungen die Zentren der Erregbarkeit nicht an ein Metallatom, sondern an das ungesättigte Silikathydroxyd gebunden. Es hat allen Anschein, daß auch andere Atome, als nur die der Schwermetalle, in Molekülen bestimmter Konstitution zu leicht erregbaren Zentren werden. Denn wir haben ja bemerkt, wie sehr auch die Umgebung des erregbaren Atoms, die Konfiguration mit andern Atomen von Bedeutung sein kann.

Wie bei den lichtelektrischen Erscheinungen, die, allerdings abweichend von denen der Lumineszenz, ihren Sitz zu einem großen Teil an der Oberfläche der Körper haben (Gasionen), so treten auch in der Lumineszenz an natürlichen und künstlichen Phosphoren Ermüdungserscheinungen auf. Durch Auffrischung der Oberflächen kann die lichtelektrische Erscheinung wieder belebt werden, bei der Lumineszenz wird dies durch Belichtung mit Sonnenlicht oder auch durch Erhitzung bewerkstelligt. Die Ermüdungserscheinungen können kaum beiderorts die gleichen Ursachen haben. Wichtig ist die Tatsache, daß die Phosphoreszenz ganz besonders durch kurzwelliges ultraviolettes Licht von den Wellenlängen 200—300 $\mu\mu$ erregt wird und daß sowohl in der Lumineszenz als Lichtelektrizität viele Körper nur auf diese und nicht langwelligere Impulse reagieren. Zur Prüfung auf Phosphoreszenz im gewöhnlichen Sinne müssen also Erregerwellen hinab bis 200 $\mu\mu$ zur Anwendung gebracht werden. Noch härtere Strahlen, Röntgen- und γ-Strahlen, bewirken primär in der Hauptsache Fluoreszenz infolge der überaus kurzen Anregungsdauer.[7])

[7]) Astralschirm und Ossalschirm (im wesentlichen basisches Zinksilikat) zeigen, wie bekannt, nach Erregung mit Röntgen-Licht bei Zimmertemperatur nur schwaches Nachleuchten. Bei Erwärmung auf etwa 100° erfolgt minutenlanges, intensives Nachleuchten. Es wird

Wir haben noch einige Erörterungen über die Erreger folgen zu lassen, nachdem das Wesen der Photolumineszenz, das auch den übrigen Lumineszenzarten, ausgenommen z. T. Tribo- und Piëzolumineszenz, eigen ist, kurz angedeutet worden ist.

Um die Wirkung der primären Erreger übersichtlicher zu machen, diene das hier folgende Schema.

Maximale Primärenergie bezw. Erregerenergie abnehmend.

α-Strahlen (He++)	↗ sek. β-Str. →			
	→ sek. γ-Str. →	tert. β-Str. →		
	↘ sek. pos. Str. (He++, H+) →	tert. β-Str. →		
β-Strahlen (negative Elektronen)	↗ sek. γ-Str. →	tert. β-Str. →		
	↘ sek. β-Str. →			
γ-Strahlen (elektromagnet. Wellen)	↗ sek. β-Str. →			
	↘ sek. γ-Str. →	tert. β-Str. →	quart γ-Str.	
	↘ tert. γ-Str. →			
Kathoden-Strahlen (identisch weichere β-Strahlen)	↗ Röntgenstrahlen (Eigen- und Bremsstr.)	↗ tert. Kath.-Str. →		
		↘ sek. R.-Str. →	tert. R.-Str. →	
	↘ sek. Kath.-Str. →	tert. R.-Str. →		
Röntgen-Strahlen (identisch weichere γ-Strahlen)	ähnlich γ-Str.			

Es sind nur die wesentlichen, aus den primären Erregern hervorgehenden sekundären und tertiären Erreger angezeichnet. He^{++} als α-Strahl entspricht einem doppelt positiv geladenen Heliumatom, Geschwindigkeiten erreichend bis $^1/_{15}$ Lichtgeschwindigkeit. Die negativen Elektronen als β-Strahlen sind einfach negativ geladene Elektronen, deren schnellste nahezu Lichtgeschwindigkeit erreichen. Eine positive oder negative Ladung entspricht $4{,}774 \times 10^{-10}$ ESE (= Elementarquantum). Auch die Ionen tragen solche Elementarquanten.

Daraus ergibt sich, daß die α-, β-, γ- und Röntgenstrahlen sekundäre und sogar tertiäre Erreger auslösen, sodaß auf diesen Wegen ausgelöste Lumineszenzerscheinungen aus sich überlagernden Effekten zustande kommen. Während

---

während der Röntgen-Bestrahlung Fluoreszenzlicht ausgestrahlt und gleichzeitig Energie aufgespeichert, welche bei erhöhter Temperatur ausgelöst wird als Phosphoreszenzlicht.

das sichtbare und ultraviolette Licht nur die äußern Elektronenschalen zu beeinflussen vermag (und nur Elektronenschwingungen dieser Schalen führen zu sichtbaren Lichtwellen), greifen die kürzern Wellen, die Röntgen- und γ-Strahlen, in immer tiefere, dem Atomkern näher liegende Elektronenbahnen hinein; und endlich wird durch die schnellen α-Strahlen sogar der Atomkern selbst in Mitleidenschaft gezogen. Die Elektronen der innern Schalen (in den Röntgenspektren K-, L-, M-, N-, . . . Schalen genannt) sind umso fester an ihre Bahn gekettet, je näher sie am Kerne liegen und je größer dieser ist, mit andern Worten, je größer die Kernladung oder die Ordnungszahl des Elementatoms ist. Es braucht daher auch größere Energien, um dort die Elektronen anzuregen und sie aus ihren Bahnen in äußere Schalen zu werfen, wobei offenbar nur für kurze Zeit Energie aufgespeichert wird, die beim Rücksturz von Elektronen nach einer innern Schale durch Strahlung wieder abgegeben wird. Die durch Röntgen-Strahlen erregten K-, L- und M-Serien wollen wir hier nicht weiter erörtern, ebenso nicht die durch γ-Strahlen erregten Serien, da sämtliche Wellenlängen dieser unter 9×10^{-8} cm, also weit entfernt vom sichtbaren Spektrum, liegen. U. a. gibt Sommerfeld in seinem schönen Werk „Atombau und Spektrallinien" über dieses Gebiet weitgehendste Auskunft, ebenso über manches, was die sichtbaren Lumineszenzen an Stoffen betrifft.

Zusammenfassend zeigen die obigen Ausführungen ohne weiteres die erhebliche Komplexität der Lumineszenzerscheinungen bei den verschiedenen Lumineszenzarten. Nur die Thermo-, Photo-, Piëzo- und Lyolumineszenz sind hinsichtlich ihrer Erregung von einfacherer Art. In der Thermolumineszenz wird die aufgespeicherte Lichtenergie durch Wärmestrahlung ausgelöst, die lichtelektrischen Elektronen fallen in die Elektronenschalen zurück unter Aussendung von Lichtquanten. Ähnlich steht es mit der Lyo- und Piëzolumineszenz, wo vornehmlich durch Lösungsprozeß, bezw. Druck die aufgespeicherte Energie ausgelöst wird. Die Tribolumineszenz ist z. T. auf elektrische Entladungen durch Reibung und Bruch zurückzuführen, die ihrerseits zu weitern Lumineszenzerscheinungen Anlaß geben könnten. Bei der intensiven Tribolumineszenz des Uranylnitrats z. B., das neben Uran I und II auch noch verschiedene radioaktive Zerfallsprodukte enthält, werden überdies auf-

gespeicherte Energien, herausgebildet durch die vorhandene α-, β- und γ-Strahlung, zu berücksichtigen sein. Einfache Verhältnisse weist auch die Photolumineszenz auf, indem die Fluoreszenz — deren Emissionsbanden für ein bestimmtes Elementatom (oder Molekül) charakteristisch sind —, entsprechend der Stokes'schen Regel, direkt von einer etwas kurzwelligern, energiereicheren Strahlung angeregt wird, als sie selbst emittiert. Die Phosphoreszenz wird hier ebenfalls ausschließlich und direkt durch sichtbares und ultraviolettes Licht (Spektralbereich 200—800 $\mu\mu$) vorbereitet, was darauf hinweist, daß die Zentren leicht erregbar sind, leicht lichtelektrische Elektronen abgeben, die außerhalb den Atomräumen (Atomkraftfeld), möglicherweise in unstabilen Bahnen, sich für etliche Zeit aufspeichern. In der Chemilumineszenz stammt die Erregerenergie aus der chemischen Reaktion (Entropiegesetz). Dabei braucht kaum eine nennenswerte Temperaturerhöhung, wie sie exothermen Reaktionen eigen ist, parallel zu gehen, besonders dann nicht, wenn die Reaktionen sehr langsam verlaufen oder ferner, wenn, wie z. B. bei tiefern Temperaturen, die frei werdenden Energiequanten vorwiegend aufgespeichert, bei normalen und höhern Temperaturen dagegen leicht in Lichtquanten aufgehen. Es sind Fälle bekannt, wo das reaktionsfähige (ungesättigte) Molekül strahlt und nicht das sich neben ihm umwandelnde. Dieses letztere gibt in solchen Fällen seine verloren gehende Energie an das noch unverbrauchte, sehr leicht erregbare System ab. Der chemische Umsatz braucht alsdann trotz intensiver Lumineszenz sehr minim zu sein (Zocher und Kautsky, l. c.).

Die verwickelten Verhältnisse, welche dagegen in der Erregung von Lumineszenz durch Röntgen-, γ- und Korpuskularstrahlen bestehen, ergeben sich aus dem weiter oben aufgetragenen Schema. Primäre, sekundäre, tertiäre Erreger greifen erregend übereinander und es resultieren u. a. immer kurzwelligere, sich stetig weiter vom sichtbaren Spektralgebiet entfernende Lumineszenzen.

Nach dem Vorangehenden ist man geneigt, die übrigens identischen Elektronen zu trennen in lichtelektrische und Emissionselektronen. Die erstern sind aufspeicherungsfähig außerhalb dem eigentlichen Atom- oder gar Molekülraum, während die letztern stets innerhalb dem Atomraum verbleiben und da ihre Energiestufe (Elektronenschale) wech-

seln, verbunden mit Emission oder Absorption (Austauschelektronen). Emission also dann, wenn ein Elektron von einer äußern Bahn nach einer innern überspringt, Absorption, so das Umgekehrte zutrifft. Der Energieinhalt des Elektrons gegenüber dem Atomkern ist gewissermaßen vergleichbar mit Gravitation.

Es darf nunmehr als selbstverständlich gelten, daß zur Charakterisierung eines Minerals hinsichtlich seiner Lumineszenzerscheinungen neben einer genauen Präzisierung des verwendeten Erregers und der Versuchstemperatur auch die Temperaturen anzugeben sind, bei welchen und in welchem Maße die Phosphoreszenz beobachtet wurde. Letztere wird innerhalb einem größern Temperaturbereich zur Auslösung gelangen können, da, wie wir wissen, mit steigender Temperatur die aufgespeicherte Strahlungsenergie immer rascher abgegeben wird. Mineralien, welche z. B. für sichtbares Licht unempfindlich sind, werden durch Röntgen- oder γ-Strahlen zu starker Lumineszenz angeregt u. s. w. In der Literatur ist die irrtümliche Angabe zu finden, daß gewisse Substanzen auf β- und γ-Strahlen lumineszent reagieren, nicht aber auf α-Strahlen. Die Strahlungsdichte, und bei Korpuskularstrahlen überdies die Geschwindigkeit, darf natürlich eine gewisse Grenze nicht unterschreiten, da sonst kein sichtbarer Lumineszenzeffekt möglich wird. —

Die Farbe der Lumineszenzerscheinungen hängt u. a. ab von der Wellenlänge bezw. Geschwindigkeit der Erreger, von der Eigenfarbe und chemischen Zusammensetzung der Phosphore, von der Versuchstemperatur u. s. w.

Für den Mineralogen knüpfen sich an die Lumineszenzerscheinungen eine Reihe von Fragen an, z. B.:

Finden sich natürliche Phosphore oder gewisse Lumineszenzarten besonders unter den pneumatolytisch-hydrothermalen Bildungen oder nicht? Mehr unter den jüngern als den alten Bildungen? Fehlen gewisse Lumineszenzarten bei Mineralien, die unter hohem Druck sich gebildet haben, oder mit radioaktiven Substanzen, inklusive Kalium und Rubidium als β-Strahler, vergesellschaftet sind? Haben wir etwa sogenannte Ermüdungserscheinungen in der Lumineszenz an natürlich vorkommenden Mineralien zu erwarten, oder gibt es Fälle, wo unter dem Einfluß der radioaktiven Strahlung Phosphoreszenzlicht aufgespeichert ist? u. s. w.

Die Lumineszenzerscheinungen halten, wie wir sehen, der Mineralogie noch ein weites, interessantes Arbeitsgebiet offen. Wie in der Physik die Lumineszenz in ihrer Mannigfaltigkeit einen tiefern Einblick in den Bau der Atom- und Molekülwelt gestattete, so sollte dies auch möglich sein in der Mineralwelt hinsicht deren Feinstrukturen (inklusive kolloidale Zustände, Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse u. s. w.), Lichtbrechung, Chemismus, Genesis und Mineralassoziation. Wenn diese Notiz hiezu etwelche Anregung bietet, so ist ihr Zweck erreicht.

Spiez, Mai 1923.

Literatur.

Ein vollständiges Literaturverzeichnis über Lumineszenzerscheinungen findet sich nachgetragen bis Ende 1915 in Marx, Handbuch der Radiologie, III. Bd., und H. Kayser, Handb. der Spektroskopie, Bd. 4.

Von neuern Arbeiten ist noch zu nennen:

B. Gudden und R. Pohl, Zusammenhang elektrischer und optischer Erscheinungen. Die Naturwissenschaften, Heft 19, 1923.