

kololischen Hydroxyls zu einem Wasserstoffatom betrachtete. Aber weder Hydroxyl noch Halogen tritt bei den Abspaltungsreaktionen unmittelbar mit einem Wasserstoffatom des gleichen Moleküls in Reaktion. Der Grund für die leichte Abspaltung von Wasser aus einigen Alkoholen, wie z. B. Neomenthol, liegt nicht an der räumlichen Nachbarschaft von Hydroxyl und Wasserstoff und deren innermolekularen Wechselwirkungen, sondern in der verhältnismäßig leichten Ionisierbarkeit, die gerade durch Nachbarstellung eines Alkyls bedingt ist.

Im Lichte der gewonnenen neuen Erkenntnis über den Verlauf von Abspaltungsreaktionen wird es eine lohnende Aufgabe sein, die katalytische Dehydratation von Alkoholen zu untersuchen.

Ein dankbares Stoffgebiet für die Untersuchungen über Substitution, Addition und Abspaltung bietet die Stoffklasse

der Terpene. Die Aufgabe der klassischen Forschung war es hier einst, die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären und Übergänge zwischen den natürlich vorkommenden Terpenen im Laboratorium zu verwirklichen. Die Reaktionen, die die Forscher damals zur Erreichung dieser Ziele als ein Handwerkszeug benutzten, dessen feine Maschinerie ihnen noch verborgen war, werden heute selbst analysiert, so wie man früher mit ihnen Stoffe zu analysieren pflegte. Man schöpft daraus neue Erkenntnisse über das eigentliche chemische Geschehen und wird durch diese neuen Erkenntnisse wieder instand gesetzt, das alte, manchem Fernerstehenden schon etwas abgeschliffen und veraltet erscheinende Handwerkszeug des organischen Chemikers für die Lösung neuer Fragen zielbewußt zu verfeinern.

Eingeg. 16. Oktober 1939. [A. 91.]

Über den Leuchtmechanismus von Kristallphosphoren

Von Dr. FRIEDRICH MÖGLICH, Universität Berlin

Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lumineszenz fester Stoffe¹⁾ wurde in dieser Zeitschrift berichtet. Die nachfolgenden Zeilen sollen eine Fortsetzung und Ergänzung sein. Nahegelegt wird eine solche Ergänzung durch die Weiterentwicklung unserer Erkenntnisse über die Natur des Lumineszenzvorganges.

Der experimentelle Tatbestand hat sich nicht wesentlich verändert. Wohl sind einige Detailkenntnisse neu hinzugekommen, die interessant und hochwichtig sind und das Gebiet wesentlich abrunden. Wesentlicher aber ist ein konsequenter Versuch, auf Grund der modernen Quantenmechanik theoretisch einen Mechanismus für die physikalischen Erscheinungen herzuleiten, der geeignet erscheint, in die große Zahl zunächst unzusammenhängender Erfahrungstatsachen Ordnung zu bringen und, was noch wichtiger ist, durch eine Reihe definierter Fragestellungen die Experimentatoren zu weiteren systematischen Untersuchungen zu veranlassen. Über diesen Versuch einer theoretischen Klärung der Lumineszenzvorgänge soll im folgenden berichtet werden.

Die Aufgabe, auf dem fraglichen Gebiet mit theoretischen Erkenntnissen Ordnung zu schaffen, ist mit besonderer Zu- spitzung auf die Fragen der Lumineszenz der Kristallphosphore von N. Riehl u. M. Schön²⁾ in Angriff genommen worden. In dieser Arbeit stützen sich die beiden Verfasser auf sehr allgemeine theoretische Erwägungen von F. Möglich u. R. Rompe über Energieumwandlungen in Kristallen, die demnächst an der gleichen Stelle erscheinen. Über die Gedankengänge dieser vier Autoren soll im folgenden ausschließlich berichtet werden.

Abgrenzung der Gültigkeit des Modells.

Lumineszenzvorgänge sind in der Natur außerordentlich häufig, wahrscheinlich sogar wesentlich häufiger, als wir im allgemeinen anzunehmen geneigt sind, weil die Wahrnehmung dieses Vorganges an äußere Bedingungen geknüpft ist, die nicht immer vorliegen. Genau genommen ist es sogar so, daß man weniger die Existenz von Fluorescenzerscheinungen zu begründen hätte, wie deren Ausbleiben, da schon das einfache Bohrsche Atommodell den Fluoreszenzprozeß verlangt.

Wenn ein solcher Prozeß ausbleibt, so ist dies immer darauf zurückzuführen, daß die Energie, die ein Atom durch Strahlung aufgenommen hat, nicht wieder durch Strahlung abgegeben wird, sondern in einem anderen Prozeß, z. B. durch einen Stoß von dem angeregten Atom wieder entfernt wird. Prozesse dieser Art sind besonders häufig, wenn die Wechselwirkung der Atome untereinander sehr groß ist, so daß also das Fehlen der Fluoreszenz insbesondere bei festen Körpern zu erwarten ist. Wenn eine solche aber doch an festen Körpern beobachtet wird, so wird man geneigt sein, anzunehmen, daß die Natur ein besonderes Arrangement getroffen hat, um dies beim festen Körper nicht mehr erwartete Phänomen hervorzubringen.

Daß die Natur dabei immer nach demselben Prinzip arbeiten sollte, ist eine Annahme, die zwar etwas Bestechendes

hat, aber sehr unbegründet ist. Im Gegenteil, die große Zahl einander oft widersprechender Tatsachen mag schon als ein Hinweis darauf gedeutet werden, daß hier auf mehreren voneinander verschiedenen Wegen äußerlich gleiche Effekte resultieren.

Das Modell von Riehl u. Schön sucht eine der Arbeitsweisen der Natur zu erklären und mit den Vorstellungen der modernen Quantenmechanik in Verbindung zu bringen. Dieses Modell macht sich anheischig, alle Vorgänge zu erklären, die an Zinksulfidphosphoren, an Cadmiumsulfidphosphoren sowie an den Mischkristallen beider auftreten, soweit diese Substanzen mit Silber oder mit Kupfer aktiviert sind. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß es nicht noch andere Phosphore gibt, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten. Es wird im Gegenteil sogar angenommen, daß es deren viele gibt, aber ein mit Kupfer oder Silber aktiverter Zinksulfidkristall wird als die typische Verwirklichung dieses theoretischen Modells angesehen. Es mag dabei noch erwähnt sein, daß ein mit Mangan aktiverter Zinksulfidkristall nicht zu der betrachteten Gruppe von Leuchttöpfen gehört. Hiermit wird klar, daß die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Phosphortyp nicht allein von der Grundsubstanz, sondern auch von dem zugefügten Aktivator abhängt. Man sollte erwarten, daß alle die Kristallphosphore der hier betrachteten Gruppe angehören, die durch Metalle eines einfachen Spektraltyps aktiviert werden. Auszunehmen sind allerdings grundsätzlich die Alkalihalogenidkristalle, die mit Sicherheit eine andere Struktur zeigen, als die von Riehl und Schön ins Auge gefaßte.

Grundlegende Vorstellungen über die Struktur des festen Körpers.

Die Vorstellungen, die der Theorie fester Körper zugrunde liegen, sind verhältnismäßig alt und gehen auf die Physiker Drude und Riecke zurück. Zur Erklärung der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit bei Metallen nahmen diese Forscher an, daß die äußeren Elektronen des betreffenden Metallatoms im festen Zustand nicht an ein einzelnes Metallatom gebunden sind, sondern frei im Innern des Metallkörpers herumfliegen können, während der Ionenrumpf der Metalle dieselbe Rolle spielt, wie eine feste Hülle, in die ein ideales Gas eingeschlossen ist. Diese Vorstellung erlaubt ein unmittelbares Verständnis der Transportvorgänge von Elektrizität und Wärme sowie die Ableitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. Sie mußte aber auf Metalle beschränkt bleiben, da nicht einzusehen ist, wie ein Nichtleiter erklärt werden kann, wenn die Elektronen auch dort als frei angenommen werden.

Diese Situation änderte sich grundlegend durch Arbeiten von Sommerfeld, der die Prinzipien der modernen Quantentheorie auf das „Elektronengas“ anwandte. Es ergab sich hierbei bemerkenswerterweise, daß ein Elektronengas nicht unter allen Umständen elektrische Leitfähigkeit zeigen muß, sondern daß deren Auftreten an gewisse Bedingungen geknüpft ist, die für Metalle charakteristisch sind. Durch diese Arbeiten von Sommerfeld wurde die Theorie der Metalle und die der Isolatoren auf die gleiche Grundlage gestellt.

¹⁾ Riehl, diese Zeitschr. 51, 300 [1938].

²⁾ Z. Physik 114, 652 [1939]. Vgl. auch M. Schön, Z. Techn. Physik 19, 361 [1938].

Zunächst bestätigte die Quantentheorie, daß die Elektronen im festen Körper nahezu als frei betrachtet werden können, daß also die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Ionenrumpf des festen Körpers klein ist! Das Vorhandensein des Kristallrumpfes macht sich allerdings in einem charakteristischen Phänomen bemerkbar: Die Energie, die jedes Elektron im Gitterrumpf annehmen kann, ist nicht ganz willkürlich, wie im Falle völlig freier Elektronen, sondern es gibt Energiegebiete, deren Zahlenwerte von den Elektronen nie angenommen werden können. Damit ähnelt also das Verhalten der Elektronen im Festkörper ein wenig dem der Elektronen im Atom, wo ja auch nur gewisse Energiewerte angenommen werden können, nur mit dem Unterschied, daß im festen Körper nicht einzelne Energiewerte gestattet sind, sondern Energiegebiete, so daß erlaubte und verbotene Zonen miteinander abwechseln.

Die Analogie zwischen dem „Energiespektrum“ eines festen Körpers und dem Aufbau eines Atomes geht noch weiter. Die einzelnen Energieschalen eines Atomes zeigen ein eigenartiges Phänomen der Sättigung: es äußert sich darin, daß jede Schale nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen beherbergen kann. Hat sie diese Zahl aufgenommen, so ist sie voll und weigert sich, weitere Elektronen zuzulassen. Dieses Phänomen führt im wesentlichen zum Aufbau des Periodischen Systems. Ähnlich ist es im Festkörper. Jedes der erlaubten Energiegebiete kann ebenfalls nur eine endliche Zahl von Elektronen aufnehmen; weitere Elektronen müssen dann in einem höheren Bande angelagert werden. Allerdings ist das Fassungsvermögen jedes dieser Bänder unvergleichlich viel größer als das Fassungsvermögen der Schalen eines Atomes. Die Maximalzahl der Elektronen in einer Zone ist immer von der Größenordnung der Zahl der Atome dieses Festkörpers überhaupt.

Die Zonen tiefster Energie werden bei einem Festkörper immer voll besetzt sein. Ist aber schließlich die Zahl der vorhandenen Elektronen in den untersten Bändern völlig untergebracht, so sind offenbar zwei Fälle möglich: 1. Die Zahl der in den Zonen unterzubringenden Elektronen reicht aus, um eine gewisse Anzahl der untersten Zonen voll zu besetzen oder 2. die oberste Energiezone, in der sich Elektronen befinden, ist nicht voll besetzt. Der Fall 1 entspricht im Gebiet des Einzelatoms dem Edelgas, bei dem auch eine gewisse Anzahl von Schalen voll und keine teilweise besetzt ist, während der Fall 2 seine Analogie in dem Aufbau der meisten anderen Atome findet.

Diese beiden auf so einfache Weise voneinander abgegrenzten Verhaltensweisen der Festkörper entsprechen genau dem Unterschied Isolator und Metall, und zwar stellt der Fall 1 den Isolator, der Fall 2 das Metall dar, wie eine genaue Analyse durch die Quantentheorie ergeben hat. Leitfähigkeit metallischen Charakters ist also nur dann möglich, wenn teilweise unbesetzte Energiezonen vorhanden sind. Da teilweise unbesetzten Energiezonen freie Valenzen entsprechen, so bestätigt sich hier die Leitfähigkeitsregel von E. Friederich³⁾ über den Zusammenhang von freier Valenz und Leitvermögen.

Stöchiometrische Unschärfe.

Zwischen den Metallen und den Isolatoren stehen noch andere Substanzen, die ihre elektrische Leitfähigkeit nicht der eben besprochenen Struktur verdanken, sondern erst durch geeignete Formierung aus einem Isolator in eine Substanz mit Leitfähigkeit übergeführt werden. Vorwiegend sind solche Phänomene an einfachen chemischen Verbindungen, die im festen Zustand als Ionenkristalle auftreten, beobachtet worden. Bei diesen besteht die Formierung darin, daß man eine der beiden chemischen Komponenten in einem schwachen Überschuß auftreten läßt. Da schon ein sehr geringer Überschuß der einen Komponente genügt, um sehr beachtliche Leitfähigkeitseffekte hervorzubringen, so ist bei der Messung der Leitfähigkeit oft nicht zu entscheiden, ob diese in einer metallischen Struktur der Substanz (d. h. teilweise unbesetzte Energiezonen) oder in stöchiometrischer Unschärfe ihren Grund hat. Substanzen, bei denen die Leitfähigkeit auf stöchiometrische Unschärfen zurückgeht, nennt man Halbleiter. Diese Substanzen sind bezüglich ihrer technischen Eignung in besonders eingehender Weise von W. Meyer⁴⁾ untersucht worden. Die theo-

retische Aufklärung dieses Leitfähigkeitsmechanismus wurde von Wilson⁵⁾ und Möglich⁶⁾ gegeben.

Lumineszenzkristalle als Gitter mit Fremdzusatz.

Die Lumineszenzkristalle der hier betrachteten Art stehen in ihrer Struktur den Halbleitern nahe. Die Grundsubstanz muß ein Isolator sein, hat also nur voll besetzte Energiezonen. Auch hier kann der stöchiometrisch unkorrekte Zustand direkt zur Lumineszenz Anlaß geben, wie wir durch die Arbeiten von Schleede über Zinksulfid wissen, das sich selbst aktivieren kann. Es besteht dann ein Überschuß der Zinkkomponente. Doch hat man bei den Luminophoren die Möglichkeit, auch andere gitterfremde Metalle mit einem gleichen oder ähnlichen Effekt einzubauen. Wie diese Substanzen sich innerhalb des Gittergefüges betragen, darüber wissen wir gar nichts, denn trotz der langen Arbeit an der Aufklärung der Lumineszenz stehen wir noch ganz am Anfang dieses Gebietes. Aber wir können wenigstens angeben, welche physikalisch-energetischen Änderungen diese Substanzen hervorbringen und wie diese Änderungen genügen, um über die komplizierten Erscheinungen des kurzen und langdauernden Nachleuchten wenigstens qualitativ Auskunft zu geben.

Das Absorptionsspektrum der Leuchtstoffe.

Wenn man in einen Isolatorkristall Licht einer bestimmten Wellenlänge einstrahlt, so kann dieses Licht nur dann absorbiert werden, wenn die Energie jedes der Lichtquanten ausreicht, um ein Elektron aus der obersten voll besetzten Energiezone in die nächsthöhere freie Zone zu heben. Je nachdem, wie groß die Breite des verbotenen Frequenzgebietes ist, reicht zu diesem Prozeß ultrarotes, sichtbares oder ultraviolettes Licht aus. Von einer bestimmten Wellenlänge angefangen zu kürzeren Wellen hin wird dann das Licht absorbiert, während nach längeren Wellen hin das Licht offenbar keine Wirkung ausübt und die Absorption verschwindet. Ein solcher Kristall zeichnet sich also dadurch aus, daß es eine langwellige Grenze der Absorption gibt, derart, daß nach längeren Wellen hin keine Absorption auftritt.

Untersuchen wir nun einen Zinksulfidphosphor auf seine Absorptionsfähigkeit hin, so ergibt sich unmittelbar die Existenz dieser langwirgenden Grenze der Absorption. Auf der Seite zu längeren Wellen hin zeigt sich aber nicht vollständiges Verschwinden der Absorption, sondern je nach der Art der Aktivierung ein Gebiet sehr schwacher Absorption, das von der langwirgenden Grenze ab, die bei etwa 3400 Å liegt, bis zu etwa 5000 Å reicht. Das Entsprechende findet man z. B. auch bei Diamanten, die ja ebenfalls zu den Luminophoren gehören. Während nun das Gebiet dieser langwirgenden schwachen Absorption bei verschiedenen Diamantkristallen verschieden lang und auch verschieden stark ist, liegt die langwirgende Grenze der starken Absorption bei allen Diamantkristallen an der gleichen Stelle. Man erkennt daraus, daß die Aktivatorzusätze, die bei Diamanten natürliche Verunreinigungen meist nicht genau bekannter Art sind, diese langwirgende schwache Absorption erzeugen, während das Grundgitter die Grenze zwischen schwacher und starker Absorption bestimmt. Das, was auf der kurzwirgenden Seite dieser Grenze liegt, entspricht der Absorption des Grundgitters, das auf der anderen Seite liegende Gebiet der Absorption durch die Aktivatoren oder andere bei der Formierung in das Gitter eingedrungene Fremdstoffe.

Dieser Befund gibt uns aber schon einen wesentlichen Hinweis darauf, wie durch den Prozeß der Aktivierung das einfache energetische Bild des Ausgangsisolators (Grundgitters) verändert wird. Offenbar muß unterhalb der ersten freien Energiezone ein erlaubtes Energiegebiet hinzugekommen sein, das sich in die ehemals strikte verbotene Zone hineinzieht. Das Auftreten einer solchen zusätzlich erlaubten Energiezone entspricht ganz den Verhältnissen, die Mögliche bei den Halbleitern angenommen hat. Sie hat bei den Phosphoren die ganz analoge Funktion wie bei den Halbleitern; aus ihr werden durch den Einfluß der Wärme Elektronen thermisch ausgelöst und in die obere erlaubte Zone des Grundgitters gebracht. Der Unterschied gegenüber den Halbleitern ist nur der: Bei Phosphoren enthalten diese „Anlagerungsstellen“ im all-

³⁾ Z. Physik **31**, 813 [1925].

⁴⁾ W. Meyer u. a. Z. Techn. Physik **16**, 355 [1935].

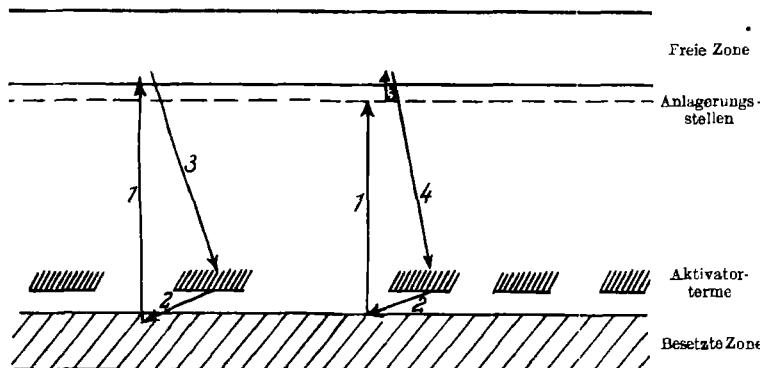
⁵⁾ Proc. Royal. Soc., London (A) **123**, 458 [1931].

⁶⁾ Z. Physik **109**, 508 [1931].

gemeinen keine Elektronen und müssen, wenn sie arbeiten sollen, erst mit Elektronen beliefert werden. Diese Belieferung aber erfolgt aus der obersten besetzten Energiezone durch Absorption von Licht. Die Anlagerungsstellen bei den Lumino-phoren sind wesentlich zur Erklärung des langdauernden Nachleuchtens.

Die Aktivatorterme.

Durch diese Vervollständigung des energetischen Bildes wird aber zunächst noch sehr wenig erklärt. So läßt sich aus diesem Bilde noch nicht herleiten, warum das vom Phosphor wieder ausgestrahlte Licht immer langwelliger ist als das die Strahlung erregende absorbierte Licht (Stokesches Gesetz). Um hierfür eine Erklärung zu geben, müssen *Riehl* und *Schön* eine Annahme machen, die sich zurzeit durch keine andere Erfahrung begründen läßt. Sie müssen nämlich in der verbotenen Zone zwischen der obersten besetzten und der kleinsten freien Energiezone noch einmal erlaubte Energiegebiete annehmen, die etwas höher liegen, als der obere Rand der besetzten Energiezone. Diese neu hinzukommenden Terme werden aber nicht als unbesetzt, sondern als mit Elektronen besetzt angesehen. Damit ergibt sich also ein Energieschema, wie wir es in der Zeichnung dargestellt haben.



Wir haben nur zwei erlaubte Zonen gezeichnet, die oberste, mit Elektronen voll besetzte (schraffiert), und in einigen Abstand darüber das freie, aber erlaubte Energiegebiet (unbeschraffiert). Unter dem letzteren in geringem Abstand sehen wir die von Elektronen freien Anlagerungsstellen eingezeichnet. Ihre energetische Differenz zu dem Rande der freien Zone ist von der Größenordnung $k \cdot T$, wo k die Boltzmannsche Konstante und T etwa Zimmertemperatur bedeutet. Ferner sehen wir etwas oberhalb des besetzten Gebietes die sogenannten Aktivator-terme, die als mit Elektronen besetzt anzusehen sind. Ihr energetischer Abstand vom besetzten Gebiet dürfte von der Größenordnung eines Zehntel-Volt sein, also wesentlich größer als $k \cdot T$.

Die Wirkungsweise des Modells.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß man bei Zinksulfid-phosphoren nach Belieben Fluoreszenz (kurzzeitiges Nachleuchten) oder Phosphoreszenz (langdauerndes Nachleuchten) erregen kann, wenn man mit kurzwelligem oder mit langwelligem Licht einstrahlt. Diese Tatsache wird durch den hier besprochenen Mechanismus auf das einfachste wiedergegeben. Betrachten wir zunächst den Fall der Einstrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge im Gebiet der Hauptabsorption liegt. Dieser Fall ist in der Abbildung durch die Pfeile auf der linken Seite dargestellt.

1. Prozeß: Durch Absorption wird ein Elektron aus der unteren erlaubten Zone in die obere Zone gehoben. 2. Prozeß: Der durch den ersten Prozeß frei werdende Platz im unteren Gebiet wird durch ein Elektron aus den Aktivator-termen aufgefüllt. Die bei dem Übergang Aktivatortermen—unteres Gebiet frei werdende Energie nimmt das Grundgitter als Wärme auf. 3. Prozeß: Das ins obere erlaubte Gebiet gebrachte Elektron verläßt die Zone wieder unter Ausstrahlung von Licht. Da inzwischen die untere Zone aus den Aktivator-termen aufgefüllt wurde, ist dort für das rückkehrende Elektron kein Platz mehr. Daher muß dieses Elektron in einen der jetzt frei gewordenen Aktivator-terme übergehen.

Da diese oberhalb des besetzten Gebietes liegen, ist das ausgestrahlte Lichtquant kleiner als das erregende Lichtquant. Damit ist die Stokesche Regel erfüllt. Da die Rückstrahlung unmittelbar erfolgt, ergibt sich kurzzeitiges Nachleuchten (Fluoreszenz).

Betrachten wir ferner den Fall der Einstrahlung auf der langwellige Seite der Grenze der Grundgitter-Absorption. Dann verläuft der Prozeß folgendermaßen (Pfeile auf der rechten Seite der Zeichnung): 1. Prozeß: Durch Absorption wird ein Elektron in die Anlagerungsstellen gebracht. 2. Prozeß: Auffüllung des unteren Gebietes aus den Aktivator-termen, wie im 2. Prozeß bei der Fluoreszenz. 3. Prozeß: Das Elektron wird aus den Anlagerungsstellen durch die Wärmeenergie des Gitters in die obere freie Zone gebracht. Dieser Prozeß bringt die eigentliche Verzögerung, durch die das langdauernde Nachleuchten entsteht. Denn von den in das Anlagerungsband gelangten Elektronen (wir sprachen der Einfachheit halber nur von einem) wird pro Sekunde immer nur ein bestimmter Prozentsatz heraufgehoben. 4. Prozeß: Siehe 3. Prozeß, oben. Damit wird insbesondere auch erklärt, warum die Fluoreszenz und Phosphoreszenz das gleiche Spektrum haben, denn der Mechanismus, der schließlich das Leuchten hervorruft, ist in beiden Fällen der gleiche.

Beide Prozesse sind übrigens nicht ganz exakt voneinander zu trennen. Immer wenn Fluoreszenz vorhanden ist, ist auch eine schwache Phosphoreszenz da. Dies liegt daran, daß Elektronen auch aus dem oberen freien Band zunächst in die Anlagerungsstellen herunterfallen können. Dann tritt automatisch auch bei kurzwelliger Einstrahlung der Prozeß 3 des Phosphoreszenzleuchtens auf. Ebenso ist es auch umgekehrt, wenn mit langwelligem Licht eingestrahlt wird; auch dann kann eine schwache Fluoreszenz neben starker Phosphoreszenz auftreten.

Eine große Anzahl von Phänomenen läßt sich so erklären; es scheint, als ob für die eingangs genannte Klasse von Lumino-phoren das Modell alle Erscheinungen wiedergibt. Es würde zu weit führen, innerhalb dieses Berichtes die experimentellen Tatsachen im einzelnen an diesem Modell durchzuprüfen, es soll nur noch besonders auf das Problem der Tilgung hingewiesen werden, weil zu deren Erklärung ein neuer und besonders interessanter Zug hinzugenommen werden muß:

Die Elektronen stehen in thermischer Wechselwirkung mit dem Gitter. Die Energien, die das Gitter in einem Elementarakt von einem Elektron übernehmen kann, haben die Größenordnung von einem zehntel Volt. Die Differenz der Energien zwischen zwei erlaubten Zonen ist von der Größenordnung einiger Volt. Daraus könnte man schließen, daß die Übergänge von einem Gebiet zu einem anderen bzw. zu den Aktivator-termen nur durch Strahlung möglich ist. Dies aber ist nur der Fall, wenn die Temperatur des Grundmaterials sehr klein ist. Gelegentlich schon etwas oberhalb normaler Zimmertemperaturen tritt ein Prozeß auf, bei dem das Gitter den fünfzigfach größeren Betrag der Energie aus einem einzigen Elementarprozeß aufnehmen kann, als bei tiefen Temperaturen. Ja, dieser Prozeß wird sogar um so wahrscheinlicher, je größer die Energie ist, die ein Elektron an das Gitter abzugeben in der Lage ist. Dieser Prozeß, der von *Möglich* und *Rompe* untersucht wurde, kann bei geeigneter hoher Temperatur so häufig auftreten, daß demgegenüber die Übergänge durch Lichtstrahlung keine Rolle mehr spielen. In einem bestimmten Temperaturgebiet wird der Phosphor aufhören, Phosphoreszenz und Fluoreszenz zu zeigen, weil die gesamte eingestrahlte Energie direkt in Schwingungsenergie des Gitters übergeführt wird.

Ebenso kann durch Einstrahlung mit sehr kurzwelligem Licht die Energie des gehobenen Elektrons so groß sein, daß der letztgenannte Prozeß wahrscheinlicher wird als die Ausstrahlung. Dann findet man kein Lumineszenzleuchten mehr. Je höher die Temperatur der Grundsubstanz ist, um so langwelliger ist das Licht, das diesen Prozeß hervorruft. Diese Effekte sind seit langem beobachtet worden, ohne daß es bisher gelungen wäre, eine plausible Erklärung für sie zu geben. Damit erweist sich das Modell von *Riehl* und *Schön*, vervollständigt durch die Überlegungen von *Möglich* und *Rompe*, als eine geeignete Grundlage für weitere theoretische und experimentelle Forschung.

Eingeg. 15. Januar 1940. [A. 8.]