Über den Elementarprozeß der Lichtanregung von Leuchtstoffen III:

Die Anregung des Naphthalins (Weitere Versuche mit dem Leuchtmassenzähler)

Von IMMANUEL BROSER, LIESELOTT HERFORTH, HARTMUT KALLMANN und URSULA MARIA MARTIUS

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **3a**, 6—15 [1948]; eingegangen am 20. August 1947)

In Fortsetzung früherer Arbeiten werden die Lichtanregung des Naphthalins durch schnelle Elektronen, α -Teilchen, γ -Strahlen, Höhenstrahlenteilchen, weiche und harte Röntgenstrahlen untersucht und genaue Ausbeutekurven im Vergleich zum ZnS angegeben. Es ergibt sich eine Lichtausbeute für harte γ -Strahlen und schnelle Elektronen, bezogen auf gleiche absorbierte Energie, von etwa 10%; für weiche Röntgenstrahlen und α -Strahlen ist die Lichtausbeute etwa 4—5-mal kleiner.

Es werden weitere Versuche mit dem Leuchtmassenzähler beschrieben. Es werden Höhenstrahlenteilchen und γ -Quanten gezählt. Für pro Flächeneinheit auffallende Strahlung ist der Leuchtmassenzähler etwa um den Faktor 4 empfindlicher als das Geiger-Müller-Zählrohr.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche war die Versuchsanordnung die gleiche wie in unserer vorangegangenen Arbeit¹. Es wurde sowohl mit kontinuierlicher Beleuchtung des Vervielfachers als auch mit Lichtblitzen bei Anregung durch ein einzelnes Teilchen oder Quant gearbeitet.

A. Messung mit kontinuierlicher Beleuchtung

Naphthalin zeigt bei Bestrahlung mit Elektronen, γ -Strahlen und Röntgenstrahlen nur eine mit dem Auge kaum wahrnehmbare Fluoreszenz, die bei gleicher Bestrahlung sehr viel schwächer ist als die Fluoreszenz der bekannten Leuchtstoffe ZnS, Calciumwolframat usw. Läßt man aber die Fluoreszenzstrahlung des Naphthalins auf eine Vervielfacher-Photozelle fallen, so zeigt diese eine sehr intensive Fluoreszenzstrahlung an. Dies liegt daran, daß das Fluoreszenzspektrum des Naphthalins in der Hauptsache im nahen Ultraviolett (zwischen 3300 und 4000 Å) liegt, das noch ohne Schwierigkeiten durch Glas hindurchgeht, aber nicht mehr dem Auge wahrnehmbar ist.

Bei Prüfung der uns zur Verfügung stehenden verschiedenen Naphthalinsorten ergab sich, daß deren Fluoreszenz um einen Faktor 7 voneinander verschieden war. Ein solcher Unterschied in

der Lichtausbeute könnte mindestens z. Tl. durch schlechte Durchsichtigkeit bedingt sein, die entweder auf wahrer Absorption oder auf Absorption durch Streuung beruht. Nun zeigen aber die von uns untersuchten Naphthalinsorten bei Anregung durch α -Teilchen, Elektronen und γ -Strahlen zueinander immer die gleichen relativen Lichtausbeuten, die auch unabhängig von der Schichtdicke sind. Die Verschiedenheit in der Lichtausbeute beruht also nicht auf der Verschiedenheit der Durchsichtigkeit der betreffenden Naphthalinsorten.

Die zu untersuchenden Naphthalinschichten wurden bei 5 mm Hg durch Sublimation hergestellt². So gelang es, Schichten bis zu mehr als 1 g Massenbelegung pro cm² herzustellen, die zwar für gewöhnliches Licht nicht mehr durchsichtig waren, deren geringe Durchsichtigkeit offenbar aber nur auf Streuung beruhte. Bei Anregung mit harten γ -Strahlen, die in den verwendeten Naphthalinschichten praktisch nicht geschwächt werden, zeigte sich, daß die Intensität des Fluoreszenzlichtes proportional mit der Massenbelegung anstieg. Von einer wahren Lichtabsorption war also nicht das geringste zu bemerken. Es könnte also höchstens Streuung auftreten.

¹ I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. **2a**, 642 [1947]. Vortrag H. Kallmann im Dahlemer Kolloquium am 5. Juni 1947, siehe „Natur und Technik“, Juli 1947.

² Wir danken Hrn. K. Hauschild für die Herstellung sämtlicher zu diesen Untersuchungen benutzten Leuchtstoffschichten und für die Konstruktion der dazu nötigen Apparaturen.

Wir haben nun die verschiedenen Naphthalinsorten, bevor sie in den Sublimationsapparat zur Herstellung von Fluoreszenzschichten gelangten, durch mehrfaches Umkristallisieren zu reinigen versucht. Es zeigte sich bei allen Sorten ein Anstieg in der Lichtausbeute, der bei den von vornherein gut leuchtenden Sorten geringer, bei den schlechter leuchtenden erheblich größer war. Worauf die Steigerung der Leuchtintensität beruht, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen. Es kann sein, daß die Lage der Fluoreszenzspektren sich ein wenig verschiebt. Das könnte bei unseren Versuchen aber nur eine Verschiebung des Lichtes der schlechten, nicht gereinigten Schichten nach Ultraviolett sein, denn die verwendete Photozelle zeigt nach dem Sichtbaren zu sicherlich keinen sehr großen Anstieg der Empfindlichkeit. Der große Intensitätsunterschied 1 : 7 könnte also nur bedeuten, daß die schlechteren ungereinigten Naphthalinsorten schon zu einem Teil in einem Gebiet, in dem das Glas undurchsichtig wird, fluoreszieren. Uns erscheint eine solche Verschiebung unwahrscheinlich, denn das in das Sichtbare hineinragende Ende des Spektrums verändert sich im wesentlichen nicht. Es müßte sich also schon um eine sehr erhebliche Verschiebung ins Ultraviolett handeln. Vermutlich beruht die geringe Ausbeute einiger Naphthalinsorten darauf, daß die Energie der angeregten Elektronen, bevor sie zur Lichtausendung kommt, auf andere Weise abgeführt wird, oder einen anderen Übergang, der mehr im Ultraviolett liegt, bevorzugt ausführt. Dafür scheinen unsere Versuche mit langsamen Elektronen und α -Teilchen zu sprechen, über die wir weiter unten berichten werden.

1. Die Fluoreszenzerregung durch α -Teilchen

Zur Untersuchung der Fluoreszenzerregung des Naphthalins durch α -Teilchen wurde mit einem schwach radioaktiven Präparat, das sowohl Elektronen als auch α -Teilchen aussandte, gearbeitet. Die experimentelle Anordnung wurde immer in der Reihenfolge gewählt: Präparat, Leuchtstoff, Photozelle. Bestrahlt wurden verschieden dicke (d) Naphthalinschichten; die Intensitäten J des Leuchtens wurden als Funktion der Dicke D einer zwischen Naphthalin und Präparat eingeschalteten dünnen Papierfolie aufgetragen

(Abb. 1), welche die α -Teilchen und auch einen Teil der Elektronen absorbierte. Aus diesen Absorptionskurven konnte festgestellt werden, wie stark die von den Naphthalinschichten ausgesandte Fluoreszenzstrahlung durch das Zwischen-

Abb. 1. $J = f(D)$ für $\alpha + \beta$ -Strahlen und Naphthalin. Absorber: Papierfolie.

—+—+— $d = 360 \text{ mg/cm}^2$, —o—o— $d = 215 \text{ mg/cm}^2$, —•—•— $d = 111 \text{ mg/cm}^2$, —△—△— $d = 21 \text{ mg/cm}^2$.

schalten der Schicht geschwächt worden war. (Natürlich entsprechen solche Schwächungskurven nicht allein einer wahren Absorption der einzelnen Elektronen, sondern einer Absorption der von den Elektronen an den Leuchtstoff abgegebenen Energie. Es handelt sich also hier um eine Energieabsorption.) Bis herunter auf eine Ab-

Abb. 2. $J = f(d)$ für $\alpha + \beta$ -Strahlen und Naphthalin (zum Vergleich ZnS).

sorberdicke D von etwas weniger als 5 mg/cm^2 zeigen die Kurven der Abb. 1 einen praktisch geradlinigen Verlauf. Erst bei noch kleineren Absorberdicken tritt noch ein zusätzlicher Intensitätsanstieg auf, der auf der Erregung des Naphthalins durch die α -Strahlen des Präparates beruht. Man kann nun die Elektronen-Absorptionskurven, also die Kurven, bei denen die

Absorberdicke größer ist als 5 mg/cm^2 , recht genau auf die Absorberdicke Null extrapolieren und so den Anteil der Lichtanregung, der auf die α -Teilchen zurückzuführen ist, bestimmen. Das Ergebnis ist in Abb. 2 als Funktion der Dicke d der fluoreszierenden Substanz für Naphthalin und ZnS-Ag als Leuchtstoffe eingetragen.

Die ZnS-Kurve zeigt ein völlig anderes Verhalten als die Naphthalinkurve. Während die letztere bei α -Strahlen einen steilen Anstieg und eine dann konstant bleibende Intensität aufweist, zeigt die ZnS-Kurve ein sehr steiles Maximum bei Schichtdicken von $5\text{--}6 \text{ mg/cm}^2$ Massenbelegung und dann ein scharfes Absinken. Dieses Maximum der ZnS-Kurve ist durch die geringe Lichtdurchlässigkeit des ZnS bedingt, die z. Tl. auf Streuung, z. Tl. auf wahrer Absorption beruht. Daß beim Naphthalin im Gegensatz dazu ein Ansteigen und dann ein Konstantbleiben bis zu sehr großen Schichtdicken vorhanden ist, zeigt, daß im Naphthalin nicht nur keine wahre Absorption, sondern auch nur eine sehr geringe Streuung des Lichtes vorhanden ist. Würde nämlich eine Streuung des Lichtes im Naphthalin stattfinden, so würde das Licht im Naphthalin hin und her diffundieren, und da die Erregung durch α -Teilchen wegen ihrer geringen Reichweite immer nur auf der der Photozelle abgewandten Seite der Naphthalinschicht vor sich geht, so müßte bei einer Streuung des Lichtes die von α -Strahlen herrührende Erregung mit wachsender Naphthalindicke abnehmen. Konstantbleiben der Naphthalinkurve beweist, daß in diesen Schichten noch keine merkliche Streuung des Lichtes stattfindet. Dem entspricht es auch, daß bei Anregung mit Elektronen bei Naphthalindicken bis zu 500 mg/cm^2 die Lichtintensität nicht absinkt. Dieses Ergebnis ist um so erwähnenswerter, als die untersuchten Schichten für das Auge schon recht undurchsichtig sind.

Die ZnS-Kurve ist mit gleichem Verstärkungsfaktor des Elektronenvervielfachers aufgenommen worden wie die Naphthalinkurve. Die Intensität ist beim Naphthalin ungefähr 25-mal geringer als beim ZnS. Da nun die Empfindlichkeit unserer Photozelle für die Naphthalinstrahlung höchstens um einen Faktor $1\frac{1}{2}$ (genauere Angaben werden wir in einer folgenden Arbeit machen*) verschieden ist von der für die ZnS-Strahlung (Naphthalinstrahlung liegt etwas mehr im Ultraviolett als das Fluoreszenzspektrum von ZnS-Ag, das verwendet wurde), so ist also die durch α -Teilchen im Naph-

thalin erregte Fluoreszenzstrahlung etwa 50-mal geringer als im ZnS. Da die α -Teilchen-Erregung im ZnS von der Größenordnung 1 ist, liegt die Ausbeute beim Naphthalin etwa bei 2%.

2. Anregung des Naphthalins durch schnelle Elektronen

Die allein durch schnelle Elektronen erregte Fluoreszenzstrahlung ist in der ausgezogenen Kurve in Abb. 2 dargestellt, und zwar wiederum für ZnS und Naphthalin. Die ZnS-Kurve zeigt ebenfalls ein ganz anderes Verhalten als die Naphthalinkurve. Während die Naphthalinkurve zunächst einen relativ steilen und dann immer flacher werdenden Anstieg aufweist, zeigt die ZnS-Kurve nach einem relativ starken Anstieg ein breites Maximum und dann ein Absinken der Intensität. Dieses Maximum beim ZnS ist wieder durch die schlechte Lichtdurchlässigkeit des ZnS zusammen mit der Schwächung der Elektronenstrahlung im ZnS selber bedingt. Da die Anordnung immer in der Reihenfolge gewählt war: Präparat, Leuchtstoff, Photozelle, so wird also mit wachsender ZnS-Dicke die Emission des ZnS abnehmen müssen, da in der Schicht, aus der Licht noch in die Photozelle eintritt, Elektronenstrahlung schon durch die vorgeschaltete ZnS-Schicht absorbiert wurde.

Beim Naphthalin ist kein Maximum vorhanden. Die Leuchtstoffkurve steigt vielmehr bis zu großen Schichtdicken dauernd an. Die Abnahme des Intensitätsanstieges mit wachsender Schichtdicke beruht lediglich darauf, daß die von dem Leuchtstoff absorbierte Elektronenenergie nicht proportional der Schichtdicke anwächst, sondern wegen der schon sehr merklichen Absorption der Elektronen im Naphthalin selber bei großen Schichtdicken nur noch sehr wenig mit der Schichtdicke ansteigt, weil eben bei so hohen Massenbelegungen nur noch die relativ seltenen energiereichen Elektronen zusätzlich den Leuchtstoff erregen. Auch im Falle der Elektronenerregung sind die ZnS- und die Naphthalinkurven mit gleichem Verstärkungsfaktor des Elektronen-

* Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit unseres Elektronenvervielfachers abgeschlossen. Sie ergab, daß das Gerät für $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ (Maximum der Fluoreszenzstrahlung des Naphthalins) doppelt so empfindlich ist wie für $\lambda = 4500 \text{ \AA}$ (Maximum der ZnS-Ag-Strahlung). Die im folgenden angegebenen Werte wurden in diesem Sinne korrigiert.

vervielfachers aufgenommen worden. Bei großen Schichtdicken ist die Naphthalinstrahlung sehr viel stärker als die ZnS-Strahlung. Dies liegt daran, daß aus dem Naphthalin wegen seiner Durchlässigkeit ein viel größerer Bruchteil der von den Elektronen erzeugten Lichtmenge austritt als aus dem ZnS, dessen Durchlässigkeit schon bei 100 mg/cm² Substanz praktisch völlig aufgehört hat. Um die physikalische Ausbeute der beiden Substanzen zu vergleichen, muß man auf gleiche Durchlässigkeit und gleiche absorbierte Energiemenge beziehen. Nun ist die von Elektronen an den Leuchtstoff abgegebene Energie in erster Näherung massenproportional. In dieser Beziehung besteht also kein Unterschied zwischen ZnS und Naphthalin. Um auf gleiche Durchlässigkeit zu extrapolieren, ist es am zweckmäßigsten, durch den Anfang der Kurve, also durch den Nullpunkt, an die Kurve eine Tangente zu legen. Diese Intensität würde man erhalten, wenn man mit einer Strahlung bestrahlen würde, deren Schwächung durch den Leuchtstoff vernachlässigt würde und bei der keine Absorption des Lichtes im Leuchtstoff selber stattfindet. Vergleicht man also diese Tangenten miteinander, so sieht man, daß die gemessene Intensität für Naphthalin und ZnS nahezu gleich ist. Es ist möglich, daß ZnS eine etwas größere Intensität ergibt, d. h. eine etwas steilere Tangente im Nullpunkt hat als die Naphthalinkurve (vgl. den Abschnitt über γ -Strahlungsmessungen). Berücksichtigt man wieder die verschiedenen Empfindlichkeiten der Photozelle für die Naphthalin- und ZnS-Strahlung, so ist die Naphthalinstrahlung dreimal schwächer als die ZnS-Strahlung bei Elektronenerregung. Es zeigt sich also ein ganz anderes Verhalten als bei Erregung mit α -Strahlen. Diese erregten Naphthalin 50-mal schwächer als ZnS. Auf die Diskussion dieser Ergebnisse kommen wir weiter unten zurück.

3. Anregung des Naphthalins durch γ -Strahlen

In der Abb. 3 ist die Fluoreszenzerregung des Naphthalins durch γ -Strahlung und die des ZnS zum Vergleich als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Die ZnS-Kurve zeigt bei etwa 100 mg/cm² Flächenbelegung eine Sättigung, weil aus größeren Schichtdicken als aus 100 mg/cm² kein Licht

mehr auf die Photozelle gelangt. Im Gegensatz dazu zeigt die Naphthalinkurve bis zu Schichtdicken von 500 mg/cm² und darüber hinaus noch ein lineares Ansteigen. Dies beruht darauf, daß einmal die Schwächung der γ -Strahlung im Naphthalin relativ gering ist. 1 g/cm² Naphthalin absor-

Abb. 3. $J = f(d)$ für γ -Strahlen und Naphthalin.
(Zum Vergleich ZnS).

biert nur einige Prozent unserer γ -Strahlung. Daher wird praktisch die verwendete γ -Strahlung mit wachsender Naphthalinschichtdicke noch nicht geschwächt. Da das Naphthalin nach unseren Messungen mit α -Strahlen für die Fluoreszenzstrahlung weitgehend durchlässig ist, ist also ein

Abb. 4. $J = f(d)$ für γ -Strahlen.
Physik. und techn. Ausbeute an Naphthalin und ZnS.

nahezu der Schichtdicke proportionales Anwachsen der Intensität zu erwarten.

Man kann nun wieder die Intensität bei Naphthalin und ZnS vergleichen. Die technische Ausbeute, also die Ausbeute bei dicken Schichten, ist beim Naphthalin außerordentlich viel größer als beim ZnS, eben wegen seiner großen Durchsichtigkeit. Die physikalische Ausbeute kann man wieder dadurch erhalten, daß man an

Leuchtstoffe	Lichtausbeute											
	physikalisch (relativ zu ZnS)					technisch (relativ zu ZnS)					absolut	
	α	β	γ	Röntgen		α	β	γ	Röntgen		α	β^*
				weich	mittel				weich	mittel		
ZnS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1	> 0,25
Zn ₂ SiO ₄	14	81	80	40	50	14	130	130	40	50	0,17	0,19
CaWO ₄	6,3	49	60	18,5	23	6,3	52	72	25	33	0,06	0,15
Naphthalin	2	35	35	9	11	2	260	> 1000	20	ca. 7	0,02	0,1

* Berechnet unter der Annahme, daß im ZnS $\alpha : \beta = 4 : 1$ ist.

Tab. 1. Lichtausbeute verschiedener Leuchtstoffe.

die ZnS-Kurve im Nullpunkt die Tangente legt und diese mit der Naphthalinkurve vergleicht. Es zeigt sich dann (Abb. 4), daß, genau so wie bei der Elektronenkurve, die ZnS-Kurve eine Kleinigkeit steiler ist als die Naphthalinkurve. Bei Berücksichtigung der etwas verschiedenen Photozellen-Empfindlichkeit würde man also auch für die γ -Strahlung zu dem Resultat kommen, daß die physikalische Lichtausbeute bei γ -Strahlen-Erregung für Naphthalin und ZnS von der gleichen Größenordnung ist. Natürlich muß diese Ausbeute wieder auf gleiche absorbierte Energiemenge bezogen werden.

Wir haben uns nun auf Grund von Absorptionsmessungen an der verwendeten γ -Strahlung überzeugt, daß bei Naphthalin und ZnS die Absorption der γ -Strahlung nahezu massenproportional verläuft. Man kann also sagen, daß die Erregung durch γ -Strahlung sich analog verhält wie die durch Elektronen, da ja die Anregung bei Bestrahlung mit γ -Strahlen im wesentlichen auch durch die schnellen Compton-Elektronen vor sich geht. Die benutzte γ -Strahlung entspricht im Mittel einer Härte von 0,01 Å. Diese Messungen beweisen, daß Naphthalin für die Messung harter γ -Strahlung wegen seiner großen Lichtdurchlässigkeit ganz besonders geeignet ist. Es ist technisch etwa 10-mal wirksamer als ZnS bei der von uns verwendeten Anordnung (s. Tab. 1).

4. Anregung des Naphthalins durch weiche Röntgenstrahlen

Wir haben schließlich auch nach derselben Methode die Anregung des Naphthalins mit der Anregung des ZnS als Funktion der Schichtdicke bei Bestrahlung mit weichen Röntgenstrahlen verglichen. Verwendet wurde bei diesen Versuchen im wesentlichen die Eisen-K-Strahlung

($\lambda = 1,93 \text{ Å}$). Im ZnS wird also die Erregung des Leuchtstoffes durch langsame Elektronen von etwas über 4000 eV, im Naphthalin von 6000 eV Energie bewirkt. Die Naphthalin- und ZnS-Kurven zeigen vollkommen verschiedenes Aussehen (s. Abb. 5). Die ZnS-Kurve weist ein steiles Maximum bei etwa 10–12 mg/cm² Massenbelegung auf. Dies rührt wieder von der Absorption der weichen Röntgenstrahlen im ZnS und von der Undurchlässigkeit des ZnS für Licht in dicken Schichten her. Naphthalin zeigt, ähnlich wie bei α -Strahlen, einen Anstieg und dann ein ungefähres Konstantbleiben der Intensität, nämlich bei Schichtdicken, bei denen die gesamte Röntgenstrahlung im Naphthalin bereits absorbiert ist. Vergleicht man nun wieder die Naphthalin- und die ZnS-Erregung, bezogen auf unendlich gute Durchlässigkeit und gleiche absorbierte Energie (es ist

Abb. 5. $J = f(d)$ für weiche Röntgenstrahlen, Naphthalin und ZnS.

also berücksichtigt, daß in 10 mg/cm² ZnS sehr viel mehr Energie absorbiert wird als im Naphthalin), so erhält man eine etwa 10-mal stärkere ZnS-Erregung als die Naphthalin-Erregung (s. Tab. 1), wobei eine gewisse Unsicherheit dadurch eingeht,

daß man nicht weiß, wie weit die im Schwefel erregte K -Strahlung auch noch zur Bildung sekundärer Elektronen Anlaß gibt. Langsame Elektronen verhalten sich also ganz anders als die schnellen Elektronen der harten γ -Strahlung. Sie erregen im Gegensatz zu schnellen Elektronen Naphthalin wesentlich schlechter. Sie verhalten sich also in dieser Beziehung etwa ähnlich wie α -Teilchen. Auf Grund unserer Messungen mit schnellen Elektronen hat man zu erwarten, daß mit zunehmender Härte der Röntgenstrahlung die Fluoreszenzausbeute des Naphthalins relativ zum ZnS wesentlich ansteigen wird, da im ZnS eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Elektronengeschwindigkeit nicht vorhanden ist. Die in der Tab. 1 angegebene physikalische Ausbeute ist also so gerechnet, daß die Tangente an die Naphthalinkurve im Nullpunkt mit dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlung im ZnS und Naphthalin multipliziert wurde. Zu praktisch dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man von dem Sättigungswert der Naphthalinkurve ausgeht.

5. Anregung des Naphthalins durch harte Röntgenstrahlen

Um den Übergang von langsamen zu schnellen Elektronen zu untersuchen, haben wir auch noch die Fluoreszenzerregung mit mittelharten Röntgenstrahlen vorgenommen (Abb. 6). Dazu wurde die Röntgenröhre mit 40 bis 50 kV betrieben und die Eisen- K -Strahlung sowie das ganze weiche Ende des Spektrums durch Absorptionsfilter fortgenommen (mit Al und Mn). Die mittlere Wellenlänge der wirksamen Strahlung ergab sich zu 0,63 Å. Naphthalin wurde mit 10-mal größerer Verstärkung gemessen als ZnS. Der qualitative Verlauf ist analog dem der Abb. 5. Bei der genauen Betrachtung muß man sich die Veränderung der Absorptionsverhältnisse zwischen $\lambda = 1,93$ Å und $\lambda = 0,63$ Å vergegenwärtigen. Da unsere Röntgenröhre keine vollkommen monochromatische Strahlung liefert, haben wir das Verhältnis der Massen-Absorptionskoeffizienten vom ZnS und Naphthalin experimentell bestimmt und daraus die mittlere Wellenlänge der Strahlung errechnet. Während dies für $\lambda = 1,93$ Å etwa 15 : 1 ist, beträgt es nach unseren Messungen für $\lambda = 0,63$ Å 55 : 1. Bei dieser Wellenlänge werden also in 2,5 g/cm² Naphthalin nur 70% der eingestrahnten Energie absorbiert. Das bedeutet, daß die tech-

nische Ausbeute des Naphthalins bei den betrachteten Schichten sehr schlecht ist (s. Tab. 1). Die physikalische Ausbeute — wie immer bezogen auf ideale Durchlässigkeit und gleiche Absorption — ist dagegen für Naphthalin bei Anregung mit harter Röntgenstrahlung wesentlich besser als bei Er-

Abb. 6. $J = f(d)$ für mittelharte Röntgenstrahlen, Naphthalin und ZnS.

regung mit weicher (relativ zum ZnS). Außer der Berücksichtigung der verschiedenen Absorptionsverhältnisse muß man noch beachten, daß die mittelharte Strahlung im ZnS die Zn- K -Strahlung anregt, wobei etwa 10000 V verbraucht werden. Da aber auch diese Strahlung im Leuchtstoff absorbiert wird, wurde von einer Korrektur in dieser Richtung abgesehen. Aus der mittleren Wellenlänge berechnet, würden im Naphthalin die Elektronen eine mittlere Energie von 20 kV haben, im ZnS eine solche von 10 kV (Zn-Absorptionskante ~ 10 kV).

Auf Grund der Absorptionsmessungen müßte die Naphthalinkurve in Abb. 6 erst bei größerer Massenbelegung die Sättigung erreichen. Daß die Sättigung schon früher eintritt, liegt an den geometrischen Verhältnissen unserer Anordnung, die bei dicken Schichten den scharf ausgeblendeten Strahl nicht mehr vollständig zur Messung kommen ließ.

6. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuche zeigen, daß Naphthalin von schnellen Elektronen annähernd so gut erregt wird wie ZnS, daß aber die Erregung durch α -Teilchen und langsame Elektronen außerordentlich viel geringer ist. Zur Übersicht haben wir in Tab. 1, ähnlich wie in der vorangegangenen

Arbeit, die physikalische und die technische Ausbeute der verschiedenen Leuchtstoffe eingetragen, und zwar gibt die physikalische Lichtausbeute an — zunächst in willkürlichen Einheiten —, wieviel Licht erzeugt wird, bezogen auf gleiche absorbierte Energiemengen. Dabei können zunächst nur die verschiedenen Leuchtstoffe bei Erregung durch die gleiche Strahlenart verglichen werden. Wir können zunächst also nur sagen, daß α -Teilchen Naphthalin relativ zum ZnS schwächer erregen als Elektronen. Nun weiß man aber³, daß die Erregung der α -Teilchen beim ZnS von der Größenordnung 1 ist, d. h. ein großer Teil der im ZnS absorbierten Energie wird in Licht umgesetzt, und man weiß ferner, daß die Anregung durch schnelle Elektronen (β -Strahlen) im ZnS höchstens um den Faktor 2—4 schlechter ist als die durch α -Teilchen⁴. Man kann also aus diesen Zahlenangaben schließen, daß etwa 10 bis 20% der gesamten, von den schnellen Elektronen an das Naphthalin abgegebenen Energie in Licht umgewandelt wird, von den α -Teilchen nur etwa 2%, also 5- bis 10-mal weniger als bei Elektronen.

Nun zeigen ferner die Versuche mit weichen Röntgenstrahlen, daß auch für langsame Elektronen von etwa 6000 eV die Naphthalinanregung relativ zum ZnS gering ist. Die Lichtausbeute ist bei weichen Röntgenstrahlen im ZnS von der Größenordnung zwischen 20 und 50% (genaue Angaben liegen noch nicht vor). Man kann also aus diesem Wert schließen, daß die Naphthalinanregung durch langsame Elektronen sicherlich schlechter ist als durch schnelle Elektronen. Wir vermuten, daß dieses Absinken der Lichtausbeute mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist wie die schlechte Lichtausbeute bei α -Strahlen-Anregung. Der einzige Unterschied der α -Strahlen-Anregung und der Erregung durch schnelle Elektronen ist der, daß α -Teilchen eine sehr viel größere Anregungsdichte im Naphthalin hervorrufen als schnelle Elektronen. Dasselbe ist nun der Fall bei Erregung durch langsame Elektronen. Elektronen von einigen 1000 V haben eine Geschwindigkeit von etwa $3\text{--}4 \cdot 10^9$ cm/sec, während die α -Teilchen eine solche von $1,5\text{--}2 \cdot 10^9$ cm/sec haben. Nun wächst die Erregungsdichte mit abnehmender Geschwin-

digkeit an. Es sieht also so aus, als ob die Erregungsdichte bei der Anregung von maßgeblichem Einfluß wäre. Starke Erregungsdichte scheint zu bewirken, daß die erregten Naphthalinmoleküle nicht zur Ausstrahlung kommen, sondern statt Ausstrahlung durch Stöße zweiter Art ihre Energie in thermische Energie umwandeln. Für diese Hypothese spricht auch der Umstand, daß bei unseren Versuchen mit mittelharten Röntgenstrahlen, bei denen Elektronen von einer mittleren Energie von ungefähr 20000 V im Naphthalin erzeugt werden, die Ausbeute relativ zum ZnS schon sehr erheblich angestiegen ist, verglichen mit unseren Versuchen mit weichen Röntgenstrahlen, bei denen Elektronen von 6000 V Energie erzeugt wurden. Die Annahme, daß die schlechte Ausbeute bei der Erregung durch α -Strahlen vielleicht darauf beruht, daß die α -Teilchen nur sehr wenig in die Leuchtsubstanz eindringen, scheint durch diese Versuche mit weichen Röntgenstrahlen widerlegt zu sein, die im Naphthalin eine mittlere Eindringtiefe von 100 mg/cm² Massenbelegung haben. Man könnte natürlich auch noch annehmen, daß bei α -Teilchen eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums stattfindet. Wenn das der Fall wäre, müßte es sich aber um ein sehr erhebliches Abwandern des Fluoreszenzspektrums ins Ultraviolett handeln, also um eine vollkommene Änderung des Spektrums. Der im Sichtbaren gelegene Teil des Spektrums wird bei dieser Art der Anregung aber nicht geschwächt. Wir hoffen, in Kürze darüber neues Material bringen zu können.** Aber schon jetzt kann man mit Sicherheit sagen, daß diese schlechte Lichtausbeute bei α -Teilchen gegenüber schnellen Elektronen, immer auf gleiche absorbierte Energie bezogen, nicht nur eine spezielle Eigenschaft des Naphthalins ist; denn auch andere untersuchte Stoffe zeigen ähnliche Effekte. Es wäre interessant, in diesem Zusammenhang zu untersuchen, ob auch bei anderen Prozessen eine solche unterschiedliche Wirkung zwischen α -Teilchen und Elektronen vorhanden ist. Das könnte z. B. bedeuten, daß die biologische Wirkung bei gleicher absorbierter Energie von α -Teilchen geringer bzw. verschieden wäre von der schneller Elektronen. Insbesondere sei hier nochmals auf die hohe Ausbeute bei Erregung

³ P. M. Wolf u. N. Riehl, Ann. Physik **11**, 108 [1931].

⁴ H. J. Born, N. Riehl u. K. G. Zimmer, Physik. Reichsber. **1**, 153 [1944].

** Anmerkung bei der Korrektur: Die Weiterführung unserer Versuche hat gezeigt, daß keine Veränderung des Fluoreszenzspektrums vorliegt.

durch schnelle Elektronen hingewiesen. Bis zu 20% der gesamten absorbierten Energie wird über die Fluoreszenzbanden zwischen 3250 und 4000 Å als Licht ausgestrahlt.

Aus unseren bisherigen Messungen scheint hervorzugehen, daß für schnelle Elektronen nur eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute von der Energie vorhanden ist. Ist das in genügendem Maße der Fall, so kann man durch Aufnahme der Lichtintensität in Abhängigkeit von der Dicke des benutzten Leuchtstoffes direkt bestimmen, wieviel Energie die Elektronen, die von einem radioaktiven Präparat emittiert werden, in einem bestimmten Energieintervall mit sich führen. Man kann also die Ionisationskammer direkt durch den Leuchtstoff ersetzen; nur hat die Leuchtstoffmethode den großen Vorzug, daß man eine sehr viel höhere Massenbelegung pro cm^2 zur Verfügung hat und daher apparativ viel einfacher als mit der Ionisationskammer messen kann.

Wir haben schließlich auch noch andere Leuchtstoffe untersucht. Es besteht kein Zweifel, daß die Anregung des Naphthalins auf einer Anregung der konjugierten Doppelbindungselektronen beruht. Ähnliche Effekte zeigten sich bei anderen, konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Substanzen (Anthracen, Naphthacen, Fluoren, Diphenyl). Insbesondere sind auch andere, als organische Leuchtstoffe bekannte, fluoreszierende Stoffe von uns schon einer kurzen Untersuchung unterzogen worden. Die meisten fluoreszieren erheblich schwächer bei Bestrahlung mit schnellen Elektronen als Naphthalin. Aber auch hierüber hoffen wir bald neues Material bringen zu können.***

B. Messung von Einzelimpulsen

7. α -Strahlenerregung des Naphthalins

Aus den oben beschriebenen Gleichstrommessungen über die Erregung des Naphthalins mit α -Teilchen ergibt sich gegenüber dem ZnS ein 25-mal geringerer Strom am Ausgang des Vervielfachers, so daß von vornherein auch die Größe der Lichtblitze um diesen Faktor kleiner zu erwarten war, da der Einfluß der verschiedenen großen Abklingzeiten auf die Impulse beider Leuchtstoffe durch Wahl von großen Zeitkonstanten der Appa-

ratur ausgeschaltet worden war. Weiterhin geht aus Tab. 1 hervor, daß die Lichtausbeute der Elektronen im Naphthalin wenigstens 5-mal so gut ist wie die der α -Teilchen, wobei dieser Wert unter Zugrundelegung des Ausbeuteverhältnisses von $\alpha : \beta = 4 : 1$ im ZnS berechnet wurde. Für das Verhältnis 2 : 1 oder gar 1 : 1 würde sich diese Zahl auf 10 bzw. 20 erhöhen. Nun ist aber die von einem α -Teilchen mitgeführte Energie im Durchschnitt 8-mal so groß wie die mittlere Elektronenenergie, so daß die Impulsgröße einzelner α -Teilchen im günstigsten Falle etwa doppelt so groß, im ungünstigsten Falle etwa halb so groß zu erwarten war wie die mittlere Größe einzelner β -Impulse, die ja mit unserer Anordnung deutlich nachweisbar waren. Um aber die α -Lichtblitze noch deutlicher von den β -Impulsen unterscheiden zu können, benutzten wir ganz dünne (etwa 20 mg/cm^2) Naphthalinschichten, in denen zwar die gesamte α -Energie, aber nur ein geringer Bruchteil der Energie der β -Teilchen absorbiert wurde, und glaubten so das Verhältnis der Lichtblitze sehr zugunsten der α -Teilchen zu verschieben. Die Messungen, die unter starker Kühlung des Elektronenvervielfachers (-10° bis -60° C) durchgeführt wurden, verliefen jedoch zunächst negativ.****

8. Die Zeitkurve bei Elektronenerregung

Wir haben, wie schon in II berichtet wurde, auch den zeitlichen Verlauf der Anregung des Naphthalins durch Elektronen verfolgt. Dabei haben wir festgestellt, daß der Anstieg der Lichtkurve außerordentlich steil ist. Innerhalb eines Zeitraumes von etwa 10^{-6} sec ist das Maximum der Intensität erreicht. Die Naphthalin-Elektronen-Zeitkurven unterscheiden sich von den α -Teilchen-ZnS-Kurven dadurch, daß die letzteren keinen so steilen Anstieg aufweisen. Es ist also die Zeitdauer des α -Teilchen-Lichtblitzes im ZnS größer als die der Elektronen-Lichtblitze im Naphthalin. Dies macht sich auch in der Intensität der Lichtblitze bemerkbar; wenn man den Eingangswiderstand herabsetzt, nimmt die Intensität bei den ZnS-Licht-

*** Anmerkung bei der Korrektur: Siehe L. Herforth u. H. Kallmann: Über die Fluoreszenz von festem und flüssigem Naphthalin, Diphenyl und Phenanthren. Ann. Physik, erscheint demnächst.

**** Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist es uns durch Verbesserung des apparativen Aufbaus gelungen, auch einzelne durch α -Teilchen erzeugte Lichtblitze nachzuweisen. Sie sind im Mittel nur 8-mal kleiner als die im ZnS-Ag erzeugten Szintillationen und besitzen eine außerordentlich kleine Abklingzeit ($< 10^{-6} \text{ sec}$).

blitzen schließlich ab, weil die Zeitdauer der Auf- und Entladung der Übertragungskapazitäten bei genügend kleinen Widerständen beim ZnS schon von gleicher Größenordnung wird.

Bei diesen Messungen ist uns aber noch folgendes aufgefallen. Während die Abklingungskurve des Naphthalins, die man, wenn man genügend große Ableitungswiderstände nimmt, über beträchtliche Zeiträume verfolgen kann, immer einen völlig glatten Verlauf zeigt, treten bei den ZnS- α -Teilchen-Leuchtkurven immer kleine Unstetigkeiten auf. Daß diese nicht von irgendeiner Unruhe des Vervielfachers oder des Verstärkers herühren, zeigen die Messungen am Naphthalin. Es sieht also so aus, als ob bei Erregung durch ein α -Teilchen auch noch, nachdem der größte Teil der Emission des α -Teilchen-Lichtblitzes schon vor sich gegangen ist, immer von neuem geringfügige neue Lichtemissionen bzw. Lichtblitze auftreten. Die Größe dieser sekundären Lichtblitze beträgt nur wenige Prozent des ursprünglichen α -Teilchen-Lichtblitzes, die Sekundär-Lichtblitze treten unter Umständen noch $1/1000$ sec nach Einsetzen der Lichtemission auf, d. h. also noch relativ lange, nachdem der Hauptteil der Lichtemission schon in bekannter Weise abgeklungen ist. Man könnte es als eine spontane Phosphoreszenz ansehen, bei der aber immer noch eine relativ große Anzahl von Quanten emittiert wird.

9. Die Zählung von γ -Quanten mit dem Leuchtmassenzähler¹

Wir haben inzwischen den Leuchtmassenzähler für die Zählung von Elektronen, γ -Strahlen und Höhenstrahlteilchen noch weiter ausgebaut. Zunächst wurde festgestellt, wie groß der Untergrund, d. h. wie groß die Unruhe ist, die ein solcher Zähler aufweist, wenn man die Leuchtmasse entfernt. Dadurch, daß wir mit der an den Vervielfacher gelegten Spannung etwas zurückgingen und dafür die Verstärkung am Kathodenstrahl-Oszillographen etwas höher wählten, konnten wir erreichen, daß der Nulleffekt, also die Ausschläge der Elektronenvervielfacherröhre ohne Naphthalin, verschwindend klein war. Die früher gelegentlich auftretenden sehr seltenen, etwas größeren Ausschläge können dadurch so gut wie ausgeschaltet werden. Wenn man an eine solche Anordnung ohne Leuchtmassen mit einem 10 mg starken Radiumpräparat nahe heranging, zeigte sich eine

geringfügige Unruhe des Kathodenstrahls, aber einzelne Ausschläge waren kaum zu registrieren. Die Größe der Unruhe betrug noch nicht einmal $1/10$ der Einzelausschläge, die mit Naphthalin als Leuchtstoff durch einzelne γ -Quanten ausgelöst wurden. Der Nulleffekt der Anordnung verschwindet also praktisch. Ein Maß für das störungsfreie Arbeiten der Anordnung erhält man aus der Beobachtung, daß selbst mit einer Naphthalin-Schichtdicke von nur etwa 10 mg/cm² Massenbelegung noch die von einzelnen Elektronen in diesen dünnen Schichten erzeugten Lichtblitze beobachtbar waren, während die Lichtblitze von γ -Strahlen, Höhenstrahlteilchen und Elektronen üblicherweise mit erheblich größerer Massenbelegung beobachtet wurden.

Um nun eine möglichst große Empfindlichkeit des Leuchtmassenzählers zu erreichen, d. h. um möglichst viele Ausschläge pro cm² auffallender γ -Strahlungsintensität zu erreichen, sind wir zu relativ großen Naphthalindicken übergegangen. Wir haben Naphthalinstücke von etwa 1 g/cm² Dicke verwendet, die nach unseren Messungen (Abschn. 3) immer noch durchlässig für das Fluoreszenzlicht waren. Dadurch konnten wir gleichzeitig die von einzelnen Elektronen bzw. γ -Quanten erzeugten Lichtblitze bzw. Ausschläge im Oszillographen relativ groß machen. Die größten Ausschläge waren etwa nur 4- bis 5-mal kleiner als die durch α -Teilchen im ZnS hervorgerufenen Ausschläge. Es war sogar möglich, diese Ausschläge noch ohne Kühlung des Elektronenvervielfachers zu beobachten. Allerdings ist die Kühlung bei quantitativen Messungen und Zählungen durchaus vorzuziehen.

Wir haben nun quantitative Zählungen vorgenommen und unsere Leuchtmassenzähler mit einem Geiger-Müller-Zählrohr verglichen. Zu diesem Zweck brachten wir die Vervielfacherimpulse über einen Verstärker an das Gitter eines Thyratrons und konnten nunmehr durch Wahl der Gittervorspannungen Impulse von einer bestimmten Größe an registrieren. Da nun die Größe der Ausschläge von der Energie des erzeugten Compton-Elektrons abhängt, ist natürlich auch die Zahl der Ausschläge noch etwas dadurch bedingt, wie große Ausschläge man in der Anordnung noch mitzählen läßt. Wir haben unsere Zählversuche natürlich so eingestellt, daß auch noch die relativ kleinen Ausschläge, die von den Compton-Elektronen geringer Energien her-

rühren, mitgezählt wurden. Dann ist die Zahl der Ausschläge nicht mehr sehr stark von der Einstellung des Zählgerätes abhängig, weil man dann in ihm praktisch alle überhaupt in dem Naphthalinklotz absorbierten γ -Quanten zählt. Mit einer solchen Zählordnung traten in einem bestimmten Präparatabstand mit dem Naphthalin-Leuchtstoffzähler 370 Ausschläge/min auf, während wir mit dem Geiger-Müller-Zählrohr an der gleichen Stelle etwa 850 Ausschläge/min erhielten, wobei das Verhältnis dieser Zahlen vom Abstände unabhängig war. Die wirksame Fläche des Geiger-Müller-Zählrohres betrug 20 cm^2 , die des Naphthalins nur 2 cm^2 . Die Strahlempfindlichkeit des Naphthalinzählers ist also, pro cm^2 gerechnet, außerordentlich viel (etwa 4–6-mal) empfindlicher als die des Geiger-Müller-Zählrohrs. Dies liegt daran, daß eben die wirksame Schichtdicke des Naphthalins wegen seiner großen Lichtdurchlässigkeit sehr viel größer ist, also pro cm^2 mehr Quanten gezählt werden können als im Zählrohr. Dabei ist die erreichte Empfindlichkeit keineswegs maximal, sondern nur durch die Dicke des gerade verwendeten Naphthalinplättchens bedingt gewesen. Durch Verwendung zweier Fenster in der Photozelle, und daher zweier Naphthalinplättchen, und durch größere Dicken ließe sich die Empfindlichkeit noch wesentlich steigern.

Ein weiterer Vorteil dieses Zählgerätes besteht darin, daß man beliebig kleine und beliebig geformte Flächenstücke zur Zählung wählen kann und daher eine ganz andere Ausblendung als mit dem Zählrohr zu erzielen vermag, wobei der bei Zählrohrmessungen häufig störend auftretende sterische Faktor hier also mit Leichtigkeit sehr genau bestimmt werden kann. Man kann mit unserem Zählgerät direkt von dem Gebiet der Einzelszählung in das Gebiet der kontinuierlichen Messung übergehen, denn 1. kann man die Zahl der Einzelausschläge dadurch heruntersetzen, daß man nur Impulse oberhalb einer bestimmten Größe mißt, und 2. ist die Empfindlichkeit der Anordnung bei kontinuierlicher Messung, wenn man den Elektronenvervielfacher kühlt, so groß, daß man eine Intensität von einigen 1000 Ausschlägen/min schon als kontinuierlichen Strom nachweisen kann.

Auch für Koinzidenzmessungen ist dieser Zähler besonders gut geeignet, da die Lichtemission in außerordentlich kurzer Zeit vor sich geht und die Intensität daher auch noch groß genug ist, wenn man mit sehr kleinen Ableitungswiderständen arbeitet, so daß Zeitkonstanten von 10^{-6} sec bequem zu erreichen sind.

10. Die Zählung von Höhenstrahlteilchen mit dem Leuchtmassenzähler

Um noch direkt festzustellen, daß auch Höhenstrahlteilchen von unserem Zählgerät gezählt wurden, haben wir den Naphthalinzähler mit einem Geiger-Müller-Zählrohr in Koinzidenz geschaltet, und zwar so, daß das Geiger-Müller-Zählrohr einige cm über dem Naphthalinplättchen angebracht war. Wir erhielten dann 12 Koinzidenzen pro Stunde. Ordnete man das Geiger-Müller-Zählrohr weit entfernt von dem Naphthalinzähler an, so ergaben sich 2 Koinzidenzen pro Stunde. Dies entsprach der zufälligen Koinzidenzzahl. Dabei war die Koinzidenzbreite im wesentlichen durch die Auflösung des Zählrohrs gegeben, nicht durch die des Naphthalinzählers. Bei diesen Zählversuchen wurde so gearbeitet, daß im Naphthalinzähler nur Ausschläge über einer gewissen Größe gezählt wurden. Es traten allerdings auch noch Ausschläge kleinerer Größen auf. Diese rührten aber daher, daß unsere gegen γ -Strahlen und Elektronen ja sehr empfindliche Anordnung von den vorangegangenen Versuchen schon etwas radioaktiv verseucht war. Die Höhenstrahlteilchen, die den ganzen Naphthalinblock durchsetzen, müssen dann sicherlich die größten Ausschläge ergeben. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß unser Zähler etwa 2–3 Höhenstrahlteilchen pro min in Summa zählte, entsprechend der kleinen Oberfläche des Naphthalinkörpers. Wir hoffen, in weiteren Messungen durch Wahl noch größerer Naphthalindicken und optischer Anordnungen die Höhenstrahlteilchen von γ -Strahlen und anderen Elektronen allein schon durch ihre Größe unterscheiden und daraus direkte Angaben über Art und Energie der Höhenstrahlen machen zu können.