

В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ и Г. КОЧЕРГИН

О ЗАТУХАНИИ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 VI 1939)

Затухание щелочногалоидных фосфоров в современной литературе ⁽¹⁾ принято считать протекающим по схеме мономолекулярной реакции, в отличие от щелочноземельных и цинковых ⁽²⁾, затухающих по бимолекулярной схеме, т. е. предполагается, что при облучении происходит не ионизация, а только возбуждение центров свечения. Этот вывод основан на результатах работ Бюнгера и Флексига ⁽³⁾, нашедших экспоненциальный закон затухания у некоторых образцов $KCl+Tl$, и Гехта ⁽⁴⁾, не обнаружившего повышенной проводимости у возбужденных кристаллов $KCl+Tl$. Недавно проведенные одним из нас ⁽¹⁾ измерения затухания $KCl+Tl$ дали противоречащие этому результаты: затухание протекало по бимолекулярной схеме ⁽²⁾. Для окончательного решения вопроса нами был произведен следующий опыт.

С помощью алюминиевой искры нами одновременно окрашивались как чистые, так и активированные кристаллы KCl ⁽⁷⁾. Помещенные затем в темноте, чистые образцы обесцвечивались заметным образом только спустя сутки, а активированные спустя всего лишь несколько часов. Это хорошо согласуется с тем, что время затухания фосфоресценции составляет около часа. При дневном свете процесс сильно ускоряется, однако соотношение времен обесцвечивания остается примерно тем же. Более быстрое обесцвечивание активированных кристаллов указывает на существование процесса, ускоряющего высвечивание, а параллелизм между затуханием и обесцвечиванием на прямую связь между ними. Можно поэтому утверждать, что мономолекулярная теория щелочногалоидных фосфоров, активированных Tl , которая, между прочим, за последнее время была детально развита Зейтцем ⁽⁸⁾, в корне неправильна. Остается невыясненным, почему затухание все же в некоторых случаях протекает по экспоненциальному закону, как например у Бюнгера и Флексига. Возможен ряд предположений, объясняющих это явление.

Кеннард ⁽⁹⁾ еще в 1914 г. показал, что, если предположить существование в возбужденном фосфоре кроме фотоэлектронов еще каких-то других электронов, кривая затухания более или менее быстро приближается к экспоненте. При этом выход фосфоресценции не меняется. Вторая возможность получить экспоненту осуществляется при освещении возбужденных фосфоров красным светом, т. е. светом, имеющим большую длину

⁽¹⁾ Еще не опубликовано.

⁽²⁾ Первые указания были даны Вавиловым ⁽⁵⁾ еще несколько лет назад. Кроме того Парфиановичем ⁽⁶⁾ было установлено, что затухание фосфора $NaCl+Ni$ идет по схеме простой бимолекулярной реакции.

волны, чем возбуждающий. При этом часто наблюдается не только ускорение высвечивания, но и тушение фосфоресценции. Если бы красный свет действовал только на фотоэлектроны, то мы бы не имели тушения, а только ускорение высвечивания. Следовательно можно предположить, что красный свет нейтрализует (без излучения) ионизированные центры; при этом одновременно должно происходить исчезновение фотоэлектронов. На это указывает тот факт, что фосфор, полностью потушенный, переходит в исходное состояние, в котором он находился до возбуждения. Если предположить, что температурное тушение и тушение посторонними примесями, вкрапленными в вещество фосфора, аналогичны тушению красным светом, то для всех этих трех родов гашения можно написать в простейшем случае дифференциальное уравнение, определяющее изменение концентрации n ионизированных центров от времени t

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2 - \frac{1}{\tau}n, \quad (1)$$

где p пропорционально вероятности рекомбинации и $\frac{1}{\tau}$ — вероятность тушения ионизированного центра. Так как яркость фосфоресценции $I = pn^2$, то из (1) следует, что

$$I = \frac{pe^{-\frac{2t}{\tau}}}{\left\{ \frac{1}{n_0} + p\tau \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \right\}^2}. \quad (2)$$

При $t \gg \tau$ кривая переходит в экспоненту $I \approx \frac{pe^{-\frac{2t}{\tau}}}{\left\{ \frac{1}{n_0} + p\tau \right\}^2}$ (1).

Если $\frac{1}{n_0} \gg p\tau$, то из (2) получаем, что затухание экспоненциально с самого начала, т. е. $I \approx pn_0^2 e^{-\frac{2t}{\tau}}$.

В отличие от первого случая выход фосфоресценции резко падает.

К сожалению, экспериментальных данных, которые могли бы быть использованы для проверки предложенной теории, имеется очень мало. Можно взять данные Байлера (10), которым были произведены измерения затухания ZnS—Cu фосфора при различных концентрациях Ni, являющегося тушителем. Его данные, представленные в координатах $\log I$ и t , дают при максимальной концентрации Ni ($5 \cdot 10^{-6}$) несомненный экспоненциальный ход затухания фосфоресценции (в отсутствие Ni кривая затухания носит гиперболический характер). Косвенно можно использовать данные Рилья (11), обнаружившего, что у некоторых фосфоров (у ZnSCdS—Ag и ZnS при комнатной, а у ZnS—Cu при более высокой температуре) при повышении интенсивности возбуждающего света происходит возрастание люминесценции. Рилья правильно объясняет полученный результат комбинированным действием двух факторов—возрас-

(1) Хотя полученный результат рассчитан для случая затухания, протекающего по схеме простой бимолекулярной реакции (высвечивание по гиперболе второго порядка, если тушение равно нулю), все же остается в силе основное положение, а именно постепенный переход кривой затухания в экспоненту при наличии тушения.

тания скорости высвечивания при увеличении интенсивности возбуждения и температурного тушения. Найденный Рилем эффект может быть объяснен очень просто на основе бимолекулярной теории затухания фосфоресценции¹. Согласно экспериментальным условиям, в которых работал Риль (наблюдение велось в момент возбуждения), уравнение (1) должно быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2 - \frac{1}{\tau}n + E = 0, \quad (3)$$

где E пропорционально интенсивности возбуждающего света. Так как $I = pn^2$, то из (3) получаем, что относительный выход фосфоресценции

$$\frac{I}{E} = \frac{(\sqrt{1 + 4\tau^2 p E} - 1)^2}{4\tau^2 p E}.$$

Эта формула справедлива только в том случае, если нет флуоресценции или какого-либо другого очень кратковременного процесса. Если это учесть, то получаем другую, более общую, формулу:

$$\frac{I}{E} = \frac{(\sqrt{1 + 4\tau^2 p k E} - 1)^2 + 4\tau^2 p k' E}{4\tau^2 p E}, \quad k + k' = 1, \quad (4)$$

где kE —интенсивность фосфоресценции при отсутствии тушения, $k'E$ —интенсивность флуоресценции, которая всегда пропорциональна интенсивности падающего на фосфор света. Формула (4) хорошо согласуется с данными Рилия, если положить, что при отсутствии тушения интенсивности фосфоресценции и флуоресценции равны между собой ($k' = k$) и затем подобрать соответствующие численные значения для величины $\tau^2 p$ (для различных фосфоров значения $\tau^2 p$ будут друг от друга отличаться). Это дает основание предположить, что в случае температурного тушения кривая затухания пойдет по экспоненте².

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод. В случае, когда кривая затухания носит гиперболический характер, можно с большой вероятностью заключить, что процесс высвечивания протекает по схеме бимолекулярной реакции. Случаи же экспоненциального затухания не могут считаться доказательством мономолекулярности процесса и требуют дополнительных исследований.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
17 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Gurney a. Mott, Trans. Far. Soc., **35**, 69 (1939); Seitz, Trans. Far. Soc. **35**, 74 (1939); Ramberg a. Morton, Phys. Rev., **55**, 409 (1939); Johnson; Phys. Rev., **55**, 881 (1939); Nelson, Johnson a. Nottingham, Journ. Appl. Phys., **10**, 335 (1939). ² Антонов-Романовский, ДАН, II, № 3 (1936); Reimann, Nature, **140**, 501 (1937); Левшин и Рикман, ДАН, XX, 445 (1938); Seitz, Journ. Chem. Phys., **6**, 645 (1938); Schleede u. Bartels, ZS f. Techn. Phys., **19**, 364 (1938); Phys. ZS, **39**, 936 (1938); Groot, Physica, **6**, 27 (1939); Beese, J. O. S. A., **29**, 26 (1939). ³ Büniger u. Flechsig, ZS f. Phys., **67**, 42 (1931). ⁴ Hecht, Diss. Gött. (1930). ⁵ Wawilow, Sow. Phys., **5**, 369 (1934). ⁶ Парфианович, ЖЭТФ, **9**, 163 (1939). ⁷ Pohl, Proc. Phys. Soc., **49**, Extra part. **31** (1937); Mott, там же, стр. 32; Hippel, Journ. Appl. Phys., **8**, 815 (1937). ⁸ Seitz, Journ. Chem. Phys., **6**, 150 (1938). ⁹ Kennard, Phys. Rev., **4**, 278 (1914). ¹⁰ B y l e r, Journ. Chem. Soc., **60**, 632 (1938). ¹¹ Riehl, ZS f. Techn. Phys., **20**, 152 (1939). ¹² Becquerel, La lumière (1867).

¹ Этот факт был известен еще в конце XIX в. Беккерелю⁽¹²⁾.

² Необходимо отметить, что возможно и такое тушение, которое не меняет форму кривой затухания.