Доклады Академии Наук СССР
1940. Том XXVII, № 2

ФИЗИКА

Академик С. И. ВАВИЛОВ

О ФОСФОРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

За последние годы в связи с расширением области применения фосфоресцирующих материалов и теоретическими работами по люминесценции фосфороскопические измерения занимают заметное место в лабораторной технике. При этом для теоретических выводов часто требуются точные сведения о затухании, особенно о начальных стадиях. Несмотря, однако, на почти вековое существование фосфороскопа, до сего времени измеряемые при помощи фосфороскопа величины интерпретируются с упрощениями, далеко не всегда позволительными, особенно в начальных стадиях затухания. В дальнейшем разбираются некоторые типичные случаи фосфороскопических измерений и указывается метод, позволяющий на основе этого анализа количественно измерять небольшие примеси флюоресценции к фосфоресценции ([1]).

§ 1. Всякое фосфороскопическое наблюдение сводится к тому, что после освещения предмета в течение времени Θ_0 измеряют яркость его свечения за время от t до $t+dt$. При этом время t должно отсчитываться от начала освещения. По данным, полученным для разных t, делается вывод о функции затухания $f(t)$. Обозначим через E энергию, поглощаемую предметом в единицу времени. Ограничимся тем случаем, когда энергия падающего света невелика и E со временем не меняется. За счет энергии $Ed\Theta$, поглощаемой во время освещения от Θ до $\Theta+d\Theta$, в момент от t до $t+dt$ будет излучаться энергия*

$$kEf(t-\Theta)\,d\Theta\,dt. \tag{1}$$

Освещение производится в течение Θ_0, поэтому всего за dt будет излучено

$$kE\,dt\int_0^{\Theta_0} f(t-\Theta)\,d\Theta = kE\{F(t)-F(t-\Theta)\}\,dt. \tag{2}$$

Если регистрация излучения производится **интегрирующим прибором** (глазом, фотографической пластинкой и пр.) в течение t_0, то энергия, измеренная прибором, будет:

$$kE\int_t^{t+t_0}\{F(t)-F(t-\Theta)\}\,dt = kE\Phi(t, \Theta_0, t_0). \tag{3}$$

* В более сложных случаях функция f может зависеть не только от «местного времени» $t-\Theta$, но и от времен t и Θ в отдельности. Общий вывод (3) при этом остается неизменным.

Элементарный закон затухания определяется $f(t)$ в выражении (1). С другой стороны, измеряемой величиной является $\Phi(t)$ в (3). Практически $\Phi(t)$ всегда считают пропорциональной $f(t)$. Ясно, однако, что такое предположение в общем случае недопустимо. Оно применимо для отдельных видов функций (такова, например, экспоненциальная функция, ср. § 2), в других случаях практическое отождествление $f(t)$ и $\Phi(t)$ позволительно только при выполнении условий:

$$\frac{\Theta_0}{t} \ll 1 \text{ и } \frac{t_0}{t} \ll 1. \qquad 4)$$

В этом легко убедиться, разлагая (2) и (3) в ряд.

В виде примера возьмем известный случай затухания:

$$f(t) = \frac{\alpha}{(\beta + t)^2}.$$

Подставляя в (1) и производя интегрирование (2) и (3), найдем:

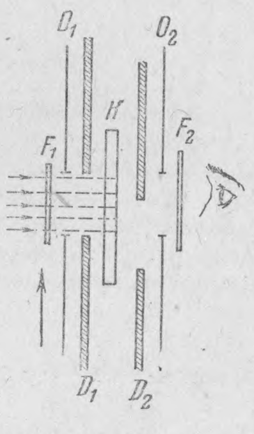
$$\Phi(t, \Theta_0, t_0) = -\alpha \log \left\{ \frac{(t+\beta-\Theta_0)(t+\beta+t_0)}{(t+\beta-\Theta_0+t_0)(t+\beta)} \right\},$$

т. е. в общем случае f и Φ совершенно различны. Вводя, однако, условия (4), находим:

$$\Phi(t, \Theta_0, t_0) = -\alpha \log \left\{ 1 - \frac{\Theta_0 t_0}{(t+\beta)^2} \left(1 - \frac{\Theta_0}{t+\beta} + \frac{t_0}{t+\beta} \right)^{-1} \right\} \sim \frac{\alpha \Theta_0 t_0}{(t+\beta)^2},$$

т. е. при ограничениях (4) f и Φ функционально совпадают.

Отождествление f и Φ особенно опасно для всех случаев быстро затухающих процессов. Для медленного затухания оно может привести к грубым ошибкам в начальных стадиях затухания. С этой точки зрения многие опубликованные измерения нуждаются в пересмотре и пересчете.



§ 2. Замечания § 1 касаются измерений после прекращения освещения при $t \gg \Theta_0$. Обычно фосфороскопические измерения и ограничиваются этой областью, причем значения яркостей в области от 0 до Θ_0 просто графически экстраполируются по измеренным точкам для $t > \Theta_0$. Такая процедура недопустима по двум причинам. Во-первых, как будет показано ниже, ход фосфороскопической кривой в области от 0 до Θ_0 резко отклоняется от функции затухания $f(t)$. Во-вторых, никогда не исключена возможность присутствия помимо фосфоресценции в свечении предмета быстро затухающей флюоресценции. Флюоресценция может сильно изменить начальное значение фосфороскопической кривой, с другой стороны, измерение этого значения позволяет вычислить отношение энергии флюоресценции и фосфоресценции (§ 4).

Разберем простейший случай затухания по показательному закону, предполагая сначала отсутствие флюоресценции. Наблюдение пусть производится в простейшем фосфороскопе Беккереля с одним отверстием в дисках. На фигуре дана схема фосфороскопического наблюдения в начальный момент. Параллельный пучок возбуждающего света проходит через светофильтр F_1, который вместе с дополнительным светофильтром F_2 перед глазом защищает глаз от прямого и рассеянного света. Через неподвижную диафрагму O_1 и отверстие во вращающемся диске D_1 свет падает на предмет K. Люминесценция проникает через отверстие во втором вращающемся диске D_2 и через диафрагму O_2 в глаз. Диски вращаются в области наблюдения со скоростью v. Расстояние различных точек предмета от точки начала освещения обозначим l. На расстоянии l от начала предмет начнет освещаться через промежуток времени $\frac{l}{v}$. Диски сдвинуты на расстояние, соответствующее запаздыванию Θ_0. Ясно, что Θ_0 есть время, в течение которого предмет освещается, не будучи видим глазом.

В общем случае, изображенном на фигуре, часть регистрируемой глазом или другим регистрирующим прибором энергии L_1 соответствует излучению после прекращения освещения, другая часть L_2, наоборот, излучается во время освещения. Вычислим L_1 и L_2 порознь.

Для точки предмета на расстоянии l, пользуясь (2) и показательным законом затухания, можно найти энергию, излучаемую за время от t до $t+dt$; Θ соответствует «местному времени» для l и измеряется от начала поглощения света в данном месте. Поэтому пределы интегрирования будут 0 и Θ_0:

$$kE\,dt\int_0^{\Theta_0} e^{-\left(t-\frac{l}{v}-\Theta\right)\beta}\,d\Theta = kEe^{-\left(t-\frac{l}{v}\right)\beta}\left(e^{\Theta_0\beta}-1\right)dt$$

(β—постоянная затухания). Энергия регистрируется за время от $t+\frac{l}{v}$ до $t+\frac{l}{v}+t_0$. Поэтому по формуле (3) найдем:

$$L_1 = kE\left(e^{\Theta_0\beta}-1\right)\int_{t+\frac{l}{v}}^{t+\frac{l}{v}+t_0} e^{-\left(t-\frac{l}{v}\right)\beta}\,dt =$$

$$= \frac{kE}{\beta}\left\{e^{-(\Theta_0-t)\beta} - e^{-t\beta} - e^{-(\Theta_0-t_0-t)\beta} + e^{-(t_0+t)\beta}\right\}. \qquad (5)$$

Переходим к расчету L_2. Он проводится по той же схеме, с той, однако, существенной разницей, что верхний предел первого интеграла (2) должен быть переменным в виду того, что количество поглощаемой энергии растет во время освещения. Таким образом согласно (2) находим для энергии, излучаемой за время dt:

$$kE\beta\,dt\int_{\Theta_0}^{t-\frac{l}{v}} e^{-\left(t-\frac{l}{v}-\Theta\right)\beta}\,d\Theta = kE\left\{1-e^{-\left(t-\frac{l}{v}-\Theta_0\right)\beta}\right\}dt.$$

Излучаемая энергия в данном случае суммируется за время от $\frac{l}{v}+\Theta_0$ до $\frac{l}{v}+\Theta_0+(t_0-\Theta_0)$, и на основании (3) имеем

$$L_2 = kE\int_{\frac{l}{v}+\Theta_0}^{\frac{l}{v}+t_0}\left\{1-e^{-\left(t-\frac{l}{v}-\Theta_0\right)\beta}\right\}dt = \frac{kE}{\beta}\left\{(t_0-\Theta_0)\beta + e^{-(t_0-\Theta_0)\beta}-1\right\}. \qquad (6)$$

Окончательно, складывая (5) и (6), находим полную излучаемую энергию:

$$L = L_1 + L_2 = \frac{kE}{\beta}\left\{e^{(\Theta_0-t)\beta} - e^{-t\beta} - e^{(\Theta_0-t_0-t)\beta} +\right.$$
$$\left. + e^{-(t_0+t)\beta} + e^{-(t_0-\Theta_0)\beta} + (t_0-\Theta_0)\beta - 1\right\}. \qquad (7)$$

Формула (7) и является решением нашей задачи в общем виде, решением, совсем непохожим на простой показательный закон *. Рассмотрим наиболее важные частные случаи (7). Предположим, что $t \geqslant t_0$. Это случай обычных фосфороскопических измерений после прекращения освещения. Длительность освещения Θ_0 в этом случае, очевидно, равна t_0; подставляя это условие в (7), находим:

$$L = \frac{kE}{\beta}\{e^{t_0\beta} + e^{-t_0\beta} - 2\}\, e^{-t\beta}, \tag{8}$$

т. е. показательный закон (ср. § 1). Второй важный случай,—наблюдение в самом начале при отверстиях дисков, стоящих друг против друга ($t = \Theta_0 = 0$). Подставляя это условие в (7), имеем:

$$L = \frac{kE}{\beta}\{t_0\beta + e^{-t_0\beta} - 1\}. \tag{9}$$

Из сравнения (8) и (9) ясно, что истинное значение яркости при $t = 0$, даваемое формулой (9), очень резко и во всех случаях отличается от того значения, которое мы получили бы, экстраполируя (8) до $t = 0$. При $t_0\beta \ll 1$, т. е. для случая медленного затухания, истинное значение, вычисляемое по формуле (9), будет в 2 раза меньше, чем на основании экстраполяции формулы (8). При противоположном условии $t_0\beta \gg 1$ истинное значение яркости при $t = 0$ будет составлять только ничтожную долю $\frac{t_0\beta - 1}{e^{t_0\beta} - 2}$ величины, экстраполируемой по формуле (8).

Точное измерение яркости люминесценции в области от $t = 0$ до $t = t_0$ и сравнение ее с теоретической функцией (7) могут быть применены в качестве добавочной проверки показательного характера функции затухания; кроме того оно значительно расширяет «разрешающую силу» фосфороскопа во времени.

§ 3. Результаты фосфороскопических измерений принимают существенно иной характер при практически мгновенном возбуждении (например, при возбуждении искрой). Ввиду распространенности такого способа возбуждения приводим анализ измерений и для этого случая, снова на примере затухания по экспоненциальному закону. Вернемся к фигуре, предполагая теперь, что возбуждение практически мгновенно и происходит при $t = 0$, когда первый диск полностью открывает неподвижную диафрагму (положение, изображенное на схеме фигуры). При этом пусть на каждом участке предмета dl поглощается энергия $H\,dl$. Излучение на каждом таком участке будет протекать по закону:

$$kH\beta e^{-t\beta}\, dt\, dl. \tag{10}$$

Часть предмета, протяжением от 0 до l_1, которая была открыта вторым диском для глаза в момент освещения, излучает регистрируемый свет за время от 0 до $t_0 - \frac{l_1}{v} + \frac{l}{v}$, т. е.

$$dL_1 = kH\beta\, dl \int\limits_0^{t_0 - \frac{l_1}{v} + \frac{l}{v}} e^{-t\beta}\, dl = kH\, dl \left\{1 - e^{-\left(t_0 - \frac{l_1}{v} + \frac{l}{v}\right)\beta}\right\}.$$

---

* Легко видеть, что в формуле (7) при $t < t_0$ $\Theta_0 = t$, при $t > t_0$ $\Theta_0 = t_0$.

Другая часть предмета, простирающаяся от l_1 до l_0, излучает регистрируемый свет в разных точках, начиная с момента $\frac{l}{v}-\frac{l_1}{v}$ до $\frac{l}{v}-\frac{l_1}{v}+t_0$, иначе говоря,

$$dL_2 = kH\beta\, dl \int\limits_{\frac{l}{v}-\frac{l_1}{v}}^{\frac{l}{v}-\frac{l_1}{v}+t_0} e^{-t\beta}\, dl = kH\, dl e^{-\left(\frac{l}{v}-\frac{l_1}{v}\right)\beta}\{1-e^{-t_0\beta}\}.$$

Заметим, что $t_0-\frac{l_1}{v}=t$ (в пределах от 0 до t_0), так как время, к которому относится фосфороскопическое измерение, определяется запаздыванием между соответственными краями отверстий дисков. Поэтому выражения для dL_1 и dL_2 удобнее переписать так:

$$dL_1 = kH\left\{1-e^{-\left(t+\frac{l}{v}\right)\beta}\right\}, \tag{11}$$

$$dL_2 = kH\{e^{t_0\beta}-1\}\, e^{-\left(t_0+\frac{l}{v}\right)\beta}. \tag{12}$$

Выражение (10) по своему смыслу применимо только для $t \leqslant t_0$, с другой стороны, интегрированием (10) легко убедиться, что (12) справедливо для любых t.

Важной особенностью мгновенного освещения является различие яркости разных точек предмета при фосфороскопическом наблюдении (зависимость от l в выведенных формулах). Полагая, например, в (11) $t=0$, находим, что при $l=0$ излучения нет, при $l=l_0$ оно максимальное. Этот вывод подтверждается наблюдениями в фосфороскопе с вращающимся зеркалом при искровом возбуждении урановых стекол и солей ([?]).

Неравномерность яркости предмета в случае фосфороскопических наблюдений при практически мгновенном возбуждении требует дополнительного условия в отношении выбора измеряемого места предмета. Наиболее рационально как по удобству измерений, так и по простоте измеряемой функции, выбрать для этой цели место максимальной яркости. Из формул (11) и (12) следует, что для $t \leqslant t_0$ максимум яркости получается при $\frac{l}{v}=t_0-t$; для области $t \geqslant t_0$ максимум яркости находится при $\frac{l}{v}=0$. При этих условиях (11) и (12) принимают вид:

$$dL_1 = kH(1-e^{-t_0\beta})\, dl, \tag{11'}$$

$$dL_2 = kH(1-e^{-t_0\beta})\, e^{-t\beta}\, dl, \tag{12'}$$

т. е. во всей области от 0 до ∞ измерения должны следовать показательному закону в отличие от того, что имеет место при конечном возбуждении (§ 2).

Измеряемая функция и в данном случае приобретает, однако, сложный характер, если определять суммарную, или среднюю, энергию светящегося предмета.

Интегрируя (11) и (12) соответственно в пределах от $0, \ldots, l_1$ и $l_1, \ldots, l_0$ и заменяя $\frac{l_0}{v}$ через t_0, найдем:

$$L_1 = \frac{kHv}{\beta}\left\{\frac{l_1}{v}\beta - e^{-t\beta}\left(1-e^{-\frac{l_1}{v}\beta}\right)\right\},$$

$$L_2 = \frac{kHv}{\beta}\{1-e^{-t_0\beta}\}\left(e^{-\frac{l_1}{v}\beta}-e^{-t_0\beta}\right)e^{-t\beta},$$

откуда

$$L = L_1 + L_2 = \frac{kHv}{\beta}\left\{\frac{l_1}{v}\beta - e^{-t\beta} + 2e^{-\left(t+\frac{l_1}{v}\right)\beta} - \right.$$
$$\left. - e^{-\left(t_0+t+\frac{l_1}{v}\right)\beta} - e^{-(t+t_0)\beta} + e^{-(t+2t_0)\beta}\right\}. \tag{13}$$

В области $t \leqslant t_0$ $\frac{l_1}{v} = t_0 - t$, в области $t \geqslant t_0$ $\frac{l_1}{v} = 0$.

Из (13) следует, что при $t \geqslant t_0$ функция L имеет показательный характер, в области же $t \leqslant t_0$ она может принимать совершенно иной вид. Из (13) следует, что при $t = 0$ и $\frac{l_1}{v} = t_0$ L должна принимать значение

$$\frac{kHv}{\beta}(t_0\beta - 1 + e^{-t_0\beta}).$$

С другой стороны, если экстраполировать до $t = 0$ экспоненциальную часть функции (13), верную для $t \geqslant t_0$, то мы получим величину:

$$\frac{kHv}{\beta}(1 - e^{-t_0\beta})^2.$$

Составим отношение двух последних выражений:

$$\frac{t_0\beta - 1 + e^{-t_0\beta}}{(1-e^{-t_0\beta})^2}.$$

При $t_0\beta \ll 1$ оно стремится к $1/2$, при $t_0\beta \gg 1$ оно, наоборот, становится большим единицы, стремясь к значению $t_0\beta - 1$. При $t_0\beta \sim 1{,}15$ отношение становится равным единице, т. е. на всем протяжении до $t = 0$ измеряемая фосфороскопическая функция сохраняет экспоненциальный характер.

§ 4. Расчеты измеряемой яркости, помимо своего значения для установления точного закона затухания, позволяют количественно обнаружить примесь к фосфоресценции других видов свечения малой длительности. В самом деле, если, например, в области $t > t_0$ установлен показательный характер затухания, то отклонения (в сторону превышения) от теоретических формул § 2 и § 3 в области $t < t_0$ означают наложение на фосфоресценцию, затухающую по показательному закону, другого процесса. При этом возможно установить количественно отношение энергии этого процесса к энергии фосфоресценции, если спектры обоих видов свечения одинаковы.

Рассмотрим тот случай (часто имеющий место в люминесцирующих веществах), когда к фосфоресценции, затухающей по экспоненциальному закону, примешана флюоресценция чрезвычайно короткой длительности ($\sim 10^{-8} - 10^{-9}$ сек.). Предположим, что измерения в области $t \geqslant t_0$ обнаружили показательный характер закона затухания. Нанося результаты графически, определим постоянную затухания β; с другой стороны, графическим путем легко найти значение экспоненциальной функции при $t < t_0$, если бы она и там оставалась экспоненциальной; на основании (8) эта экстраполированная величина

$$A = \frac{kE}{\beta}\{e^{t_0\beta} + e^{-t_0\beta} - 2\}e^{-t\beta}. \tag{14}$$

Производим далее измерение яркости при $t < t_0$. Эта яркость определяется энергией (7) L (в данном случае при $t < t_0$ $\Theta_0 = t$) и энергией флюоресценции. Так как константа затухания флюоресценции β' очень велика, то (7) принимает простой вид:

$$L' = \frac{k'E'}{\beta'} (t_0 - t)\,\beta'. \tag{15}$$

Пусть общая измеренная при $t < t_0$ яркость

$$L + L' = \frac{kE}{\beta} \{(t_0 - t)\,\beta - e^{-t\beta} - e^{-t_0\beta} + e^{-(t_0+t)\,\beta} + e^{-(t_0-t)\,\beta}\} + k'E'\,(t_0 - t) = B, \tag{16}$$

где B измерено в тех же относительных единицах, как и A в (14). Составляя отношение (16) и (14), найдем:

$$\frac{B}{A} = \frac{\{(t_0 - t)\,\beta - e^{-t\beta} - e^{-t_0\beta} + e^{-(t_0+t)\,\beta} + e^{-(t_0-t)\,\beta}\} + \frac{k'E'}{kE}(t_0 - t)\,\beta}{\{e^{t_0\beta} + e^{-t_0\beta} - 2\}\,e^{-t\beta}}. \tag{17}$$

Из определения ясно, что отношение общей энергии флюоресценции и фосфоресценции, измеряемых за время от 0 до ∞,

$$\frac{F}{P} = \frac{k'E'}{kE}. \tag{18}$$

Подставляя (18) в (17), найдем

$$\frac{F}{P} = \frac{\frac{B}{A}\{e^{t_0\beta} + e^{-t_0\beta} - 2\}e^{-t\beta}}{(t_0 - t)\,\beta} - \frac{\{(t_0 - t)\,\beta - e^{-t\beta} - e^{-t_0\beta} + e^{-(t_0+t)\,\beta} + e^{-(t_0-t)\,\beta}\}}{(t_0 - t)\,\beta}. \tag{19}$$

Если $t = 0$ и $t_0\beta \ll 1$, то, разлагая члены формулы (19) в ряд, найдем, что формула принимает простой вид:

$$\frac{F}{P} = t_0\beta \left\{\frac{B}{A} - \frac{1}{2}\right\}. \tag{19'}$$

В противоположном случае: $t = 0$ и $t_0\beta \gg 1$ приближенно

$$\frac{F}{P} = \frac{1}{t_0\beta}\frac{B}{A}\,e^{t_0\beta}. \tag{19''}$$

Фосфороскопические формулы принимают более сложный вид, если возбуждение многократно повторяется во время затухания (например, случай большого числа отверстий в дисках фосфороскопа Беккереля). Такие формулы для $t > t_0$ выведены Видеманном, Делормом и Перреном.

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступило
15 I 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О теории фосфороскопических наблюдений см.: E. Becquerel, La lumière, t. I, Paris (1867); E. Wiedemann, Ann. der Physik, **34**, 455 (1888); R. Delorme et F. Perrin, Journ. de physique et le radium, **10**, 177 (1929); В. Л. Левшин, Светящиеся составы (1936). [2] S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys., **48**, 397 (1928).