

Н. А. ТОЛСТОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВ

О ЗАТУХАНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СТЕКОЛ И УРАНИЛОВЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 XI 1947)

1. В настоящей статье излагаются некоторые результаты применения новой методики исследования затухания люминесценции, изложенной нами ранее (1). Мы воспользовались последним из предложенных методов, суть которого заключается в развертывании на экране катодного осциллографа кривой интенсивности люминесценции по экспоненциальному закону во времени. Варьируя экспоненту развертки, можно получить на экране прямую линию, служащую признаком тождественности закона затухания изучаемой люминесценции с законом развертки. Невозможность спрямления кривой на экране свидетельствует о неэкспоненциальном характере затухания. Указанный метод оказался весьма чувствительным к небольшим отклонениям от экспоненциальности, ускользавшим от старых методов. Времена затухания, которые можно было изучать на нашей установке, лежали в пределах 10^{-1} — 10^{-5} сек.

2. Просмотрев целый ряд люминофоров, мы установили, помимо хорошо известного факта неэкспоненциальности затухания кристаллофосфоров, что все люминесцирующие стекла, бывшие в нашем распоряжении (стекла, содержащие в различных концентрациях марганец, медь, уран и самарий), затухают не по экспоненциальному закону, хотя в ряде случаев эти отклонения от экспоненциальности малы.

При небольших отклонениях от экспоненциальности примененный нами метод позволяет определять некое среднее время затухания. Если же обращать внимание лишь на начальную стадию затухания и „спрямлять“ начальную часть кривой, то получаемое время затухания соответствует тому времени, которое определяется из обычных визуальных фосфороскопических измерений.

Напротив, ураниловые соли — уранил-сульфат, уранил-калий-сульфат (UKS) и уранил-нитрат, а также растворы этих солей в кислотах затухают по строго экспоненциальному закону.

3. При исследовании кристаллов ураниловых солей (друзы в форме пластинок) мы обнаружили, что время затухания τ зависит от толщины образца, возрастая с последней. Этот результат получался в том случае, когда возбуждающее излучение падало на одну (переднюю) плоскость образца, а фото-электронный умножитель воспринимал свечение, исходящее из другой (задней) плоскости образца (измерения „на просвет“). В том же случае, когда возбуждение и свечение относились к одной и той же плоскости образца (измерения „на отражение“), τ оставалось постоянным и неизменно меньшим, чем при измерениях „на просвет“. Измерения, проведенные с порошками,

приводят к тому же результату. Если же ввести в пластинку, спрессованную из порошка ураниловой соли, иммерсионную жидкость (например бензол), то это приводит к тому же результату, как если бы толщина пластинки была уменьшена, т. е. τ становится меньше. В наиболее резко выраженных случаях величина τ „на просвет“ достигает $4,5 \cdot 10^{-4}$ сек. по сравнению с $2,7 \cdot 10^{-4}$ сек. „на отражение“ (уранил-калий-сульфат). Интересно отметить, что последняя величина точно совпадает с величиной, полученной в результате тщательных измерений, сделанных „на отражение“ с помощью старой методики⁽²⁾. Это обстоятельство иллюстрирует степень точности нашего метода, поскольку наш прибор калибровался в абсолютной мере путем промеров электрических параметров схемы, а не базировался на какие-либо образцовые измерения τ люминофоров.

Зависимость τ от толщины образца может быть объяснена реабсорбцией люминесцентного излучения, т. е. вторичным возбуждением длинноволновых полос спектра люминесценции коротковолновыми полосами первично-возбужденного спектра (диффузия излучения). Следует отметить, что эффект реабсорбции рассматривался и рассчитывался, и притом как раз для случая ураниловых соединений, Г. А. Гамбурцевым⁽³⁾, показавшим, что в наиболее резко выраженном случае τ может увеличиться примерно на 15%. Характер затухания должен остаться экспоненциальным. Как показали наши опыты, затухание действительно происходит по экспоненте, однако τ увеличивается значительно более, чем это следует из расчета Гамбурцева. Сфотографировав спектры люминесценции уранил-калий-сульфата „на отражение“ и „на просвет“, мы убедились в том, что в последнем случае коротковолновая часть спектра резко ослаблена, а одна из полос ($\lambda \approx 490$ м μ) отсутствует вовсе. Таким образом, имея дело с ураниловыми солями, следует серьезно считаться с явлением реабсорбции, а отнюдь не пренебрегать им, как это обычно делается.

4. Быстрога измерения τ на нашем приборе (несколько секунд) позволила весьма удобно снять кривые зависимости τ от температуры для различных объектов. Некоторые из этих кривых представлены на рис. 1. Во всех случаях τ при низких температурах постоянно и имеет наибольшую величину. С ростом температуры τ начинает падать, стремясь к нулю.

В случае стекол затухание, как уже указывалось, имеет не чисто экспоненциальный характер, поэтому времена затухания являются некоторыми средними. Весьма сильная зависимость τ от температуры показывает, что τ , измеряемое в некотором образце при произвольной температуре, вообще говоря, не может служить эмпирической характеристикой этого образца. У стекла, содержащего самарий, τ от температуры не зависит (это стекло исследовалось в интервале в несколько сот градусов).

5. Если предположить, что уменьшение τ с температурой обусловлено температурным тушением люминесценции, происходящим по схеме ударов второго рода, что согласуется с тем фактом, что выход также падает, то из очевидных формул

$$\begin{aligned} dn_1 &= \frac{1}{\tau_0} (n_0 - n_1 - n_2) dt, \\ dn_2 &= p (n_0 - n_1 - n_2) dt, \end{aligned} \quad (1)$$

где n_0 — число возбужденных, n_1 — число высветившихся, n_2 — число потушенных центров, мы получим:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{n_0}{\tau_0} \left(1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau_0} + p\right)t} \right). \quad (2)$$

Здесь τ_0 — собственное время затухания, не искаженное влиянием тушащих факторов (время затухания при низкой температуре), p — вероятность тушения. Формула (2) выражает экспоненциальный закон затухания с временем затухания $\tau = 1 / \left(\frac{1}{\tau_0} + p \right)$. Как показывает опыт,

$\nu = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}$ есть возрастающая функция температуры $p(T)$. Вид

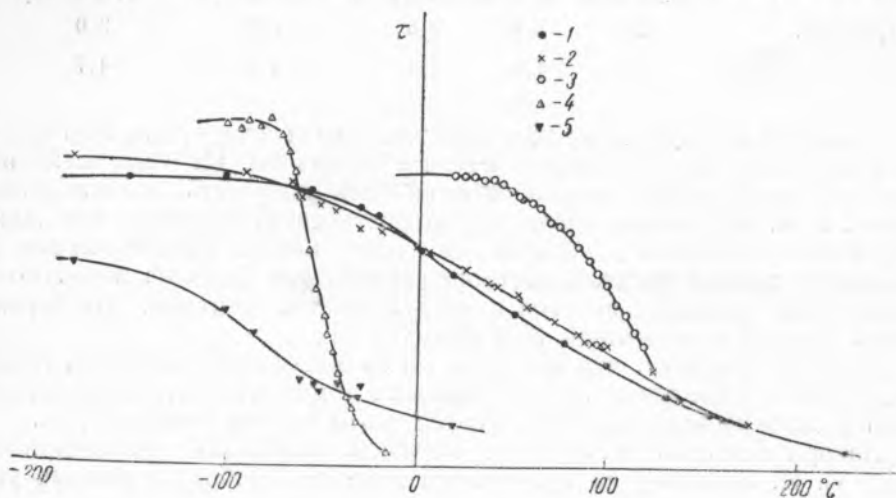


Рис. 1. Изменение τ с температурой. 1 — Mn-стекло, $\tau_0 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ сек.; 2 — U-стекло, $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ сек.; 3 — UKS-стекло, $\tau_0 = 3,8 \cdot 10^{-4}$ сек.; 4 — UKS-раствор в H_2SO_4 2%, $\tau_0 = 9 \cdot 10^{-4}$ сек.; 5 — Cu-стекло, $\tau_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$ сек.

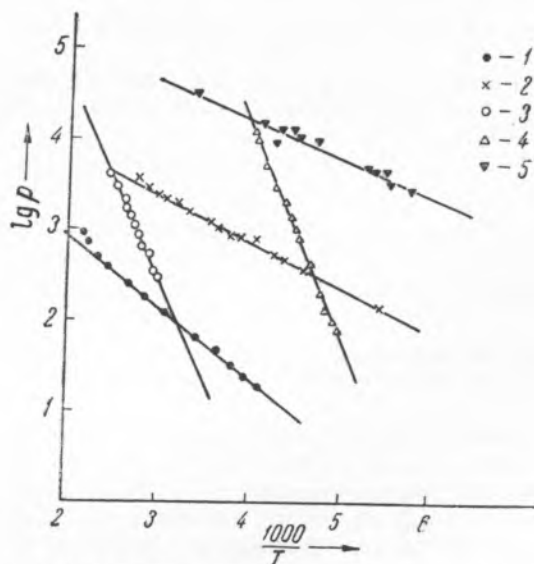


Рис. 2. Зависимость вероятности тушения от температуры. 1 — Mn-стекло; 2 — U-стекло; 3 — UKS-кристалл; 4 — UKS 2% в H_2SO_4 ; 5 — Cu-стекло

функции $p(T)$ может быть установлен, если отложить ее в координатах $\log p, 1/T$. Оказывается, что в исследованном, достаточно широком интервале температур для всех случаев получаются прямые линии (рис. 2), т. е.

$$p = Ae^{-U/kT}. \quad (3)$$

6. Результат, выражаемый формулой (3), указывает на единообразный характер процессов, приводящих к столь различным, на первый взгляд, зависимостям τ от T у различных объектов. Численные значения величин τ_0 и U для различных люминесцирующих объектов приведены в табл. 1.

	Мп-стекло	U-стекло	Си-стекло	UKS-кристалл	UKS-раствор
$\tau_0, 10^4$ сек.	75	4,0	2,6	3,8	9,0
$U, \frac{\text{кал.}}{\text{моль}}$	1,6	1,0	0,8	4,4	4,7

Величина U имеет, как нам кажется, смысл энергии, которую должен иметь тушащий агент (каков бы ни был механизм его действия), чтобы иметь возможность потушить возбужденный центр. Или, выражаясь иначе, это энергетическая прочность той „адиабатической оболочки“, которая окружает центр. Молекулярное же состояние среды (кристалл, раствор) сказывается лишь на вероятности подведения тушащих агентов к возбужденным центрам. Эта вероятность связана с величиной A в формуле (3).

Следует отметить, что формула (3) является приближением, теряющим свою справедливость при высоких температурах, так как величина p должна неограниченно возрастать с ростом температуры.

Авторы пользуются случаем выразить искреннюю благодарность акад. С. И. Вавилову за неизменный интерес к работе и ценные указания.

Лаборатория люминесценции
Государственного оптического института

Поступило
2 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, 58, № 3 (1947). ² В. Л. Левшин и Г. Д. Шереметьев, ЖЭГФ, 17, 209 (1947). ³ G. Gashvitzeff, Z. f. Physik, 54, 533 (1929).