

Włodzimierz ŻUK.

Fosforescencja kryształów KCl aktywowanych talem *)

La phosphorescence des cristaux de KCl activés par le thallium.

1. Teoria fosforescencji i mechanizm świecenia chlorków alkalicznych. Fosforescencja KCl. Tl.

Wyświecanie fosforów może mieć różny charakter w zależności od rodzaju fosforu, pobudzenia, stężenia aktywatora, temperatury i innych czynników. Rozróżniamy trzy odrębne mechanizmy fosforescencji.

a) Proces rekombinacyjny, przy którym pobudzony ośrodek fosforescencji rozpada się na jon i elektron. Elektron następnie rekombinując powoduje zjawisko świecenia. Należy jednak w tym procesie rozróżnić 2 przypadki:

1. elektron rekombinuje z własnym jonom — proces monomolekularny;
2. elektron rekombinuje z innymi jonami — proces bimolekularny.

b) Świecenie metastabilne. W tym procesie pobudzony ośrodek znajduje się w stanie, z którego przejście do stanu pierwotnego jest wzbronione. Przejście staje się możliwe po otrzymaniu energii z zewnątrz.

c) Świecenie spontaniczne, czyli takie przy którym pobudzona drobina przechodzi samoistnie w stan pierwotny wysyłając przy tym promieniowanie.

Dwa ostatnie rodzaje fosforescencji charakteryzują się wykładniczą formą krzywej wyświecania. Jeżeli przez n oznaczymy koncentrację

*) Praca Pana Włodzimierza Żuka była na ukończeniu, gdy w roku 1945 objąłem katedrę Fizyki Doświadczalnej w Lublinie. Temat pracy został Panu Żukowi wskazany przez P. Prof. S. Pieńkowskiego, Kierownika Instytutu Fizyki Dośw. w Warszawie; na podstawie pracy niniejszej P. Włodzimierz Żuk uzyskał w r. 1946 stopień magistra na Uniwersytecie Warszawskim. S. Z.

ośrodków świecenia, przez τ średni czas przebywania ośrodka w stanie pobudzonym, to:

$$(1) \quad \frac{dn}{dt} = - \frac{1}{\tau} \cdot n$$

skąd

$$(2) \quad n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

gdzie n_0 jest to koncentracja początkowa. Intensywność J wyrazi się więc wzorem:

$$(3) \quad J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad J_0 = \frac{1}{\tau} \cdot n$$

Oba rodzaje fosforescencji mają jednakowe prawa wyświecania. Spontaniczne świecenie różni się jednak od metastabilnego niezależnością natężenia fosforescencji od temperatury.

W przypadku rekombinacyjnego i bimolekularnego mechanizmu świecenia ubytek koncentracji elektronów — $\frac{dn}{dt}$ jest proporcjonalny do liczby ośrodków zjonizowanych i liczby elektronów, zamiast (1) mamy więc, o ile pobudzenie trwa krótko, zależność:

$$(4) \quad \frac{dn}{dt} = - p n^2$$

przyczym p jest prawdopodobieństwem rekombinacji.

$$(5) \quad n = \frac{n}{1 + p n_0 t}$$

Podstawiając (5) do wzoru (4) otrzymujemy:

$$(6) \quad J = \frac{J}{(1 + p n_0 t)^2} \quad J_0 = p n_0^2$$

W tym przypadku krzywa zaniku ma więc postać hiperboliczną. Często zamiast zależności (6) mamy ogólniejszą:

$$(6') \quad J = \frac{J}{(1 + p n_0 t)^\alpha} = (a - bt)^{-\alpha}$$

(a , b , stałe, zależne od temperatury i innych czynników, $\alpha < 2$).

Dla pobudzenia krótkotrwałego początkowa koncentracja zjonizowanych ośrodków

$$(7) \quad n_0 = \gamma \cdot \vartheta \cdot E$$

przyczym ϑ czas, zaś E intensywność pobudzenia. γ współczynnik absorpcji efektywnej.

Dla reakcji bimolekularnej natężenie początkowe emisji proporcjonalne do n_0^2 , wobec czego:

$$(7') \quad J_0 = p (\vartheta \gamma E)^2$$

podstawiając tę wartość do (6) otrzymujemy:

$$(8) \quad J = \frac{p (\vartheta \gamma \Sigma)^2}{(1 + p \vartheta \gamma \Sigma t)^2}$$

Dla t odpowiednio dużych, $t \gg \frac{10}{p \vartheta \gamma \varepsilon} = \frac{10}{pn_0}$

można napisać w przybliżeniu:

$$(9) \quad J \approx \frac{1}{pt^2}$$

a po zlogarytmowaniu mamy zależność:

$$(10) \quad \log J \approx -2 \log t - \log p$$

Wzór (6) względnie odpowiadający mu (8) był wyprowadzony na podstawie założenia bimolekularnej reakcji wyświecania oraz równomiernego rozkładu zjonizowanych ośrodków w całym fosforze. Taki rozkład jest możliwy tylko w cienkiej warstwie fosforu, gdzie można przyjąć, że natężenie światła pobudzającego E , a więc n_0 , jest stałe, niezależne od położenia warstwy.

Wzór (10) jest szczególnym przypadkiem wzoru (6) dla t odpowiednio dużych. Oba wzory dotyczą naświetlania krótkotrwałego, gdy koncentracja zjonizowanych ośrodków w fosforze jest proporcjonalna do E i ϑ (intensywności i czasu pobudzenia).

Jeżeli warstwa fosforu jest grubą, jak mamy to zawsze w doświadczeniu (pochłanianie bardzo silne) to zamiast zależności (5) będziemy mieć całkę rozciągniętą na wszystkie warstwy

$$(11) \quad n = \int_0^{\infty} \frac{n_{0x} dx}{1 + pn_{0x} \cdot t}$$

oraz analogicznie, zamiast (6)

$$(12) \quad J = \int_0^{\infty} \frac{pn_{0x}^2 dx}{(1 + pn_{0x} \cdot t)^2},$$

gdzie n_{0x} jest początkową koncentracją na głębokości x .

Celem obliczenia J należy znać n_{0x} . W tym celu piszemy zależność analogiczną do (4) uwzględniając, że w czasie naświetlania istnieje oprócz ubytku także i przyrost pobudzonych ośrodków.

$$(13) \quad \frac{dn}{dt} = -pn^2 + \gamma E$$

Rozwiązując (13) dla czasu naświetlania $\vartheta \ll \frac{1}{\sqrt{p \gamma E}}$ otrzymujemy zgodnie z poprzednim znane już wzory:

$$(7) \quad n_0 = \vartheta \gamma E, \quad J_0 = p (\vartheta \gamma E)^2$$

Dla pobudzenia długotrwałego $\vartheta \gg \frac{1}{\sqrt{p \gamma E}}$ mamy

$$(14) \quad n_0 = \sqrt{\frac{\gamma E}{p}} \quad (15) \quad J_0 = \gamma E$$

gdzie n_0 i J_0 oznaczają koncentrację zjonizowanych ośrodków i intensywność fosforescencji dla $t = \vartheta$.

Podstawiając wzory powyższe na n_0 do zależności (12) otrzymamy na intensywność fosforescencji grubej warstwy fosforu:

$$(16) \quad \text{a) dla pobudzenia chwilowego } \vartheta \ll \frac{1}{\sqrt{p \gamma E}} \\ J' = J'_0 \frac{2}{t-2} \left[\log(1+t) - \frac{t}{1+t} \right],$$

przyczem

$$J'_0 = \frac{pn_0^2}{2\beta}; \quad t = pn_0 t; \quad n_0 = \vartheta \gamma E;$$

b) dla pobudzenia pełnego otrzymujemy formę analogiczną do (16)

$$(17) \quad J' = J'_0 \frac{2}{t-2} \left[\log(1+t) - \frac{t}{1+t} \right];$$

jedynie wartości oznaczeń są inne niż dla wzoru (16)

$$J'_0 = \frac{pn_0^2}{\beta}; \quad t = pn_0 t; \quad n_0 = \sqrt{\frac{\gamma E_0}{p}}$$

gdzie β jest współczynnikiem absorpcji ogólnej, γ współczynnikiem absorpcji efektywnej, związanym z poprzednim zależnością

$$\beta = k \gamma, \quad k > 1$$

Wyrażenia /16/—/17/ można rozwinąć na szereg

$$(18) \quad J'(t) = J'_0 \left(1 - \frac{4}{3}t + \frac{3}{2}t^2 - \dots \right)$$

Dla początku krzywej wyświecania (t małe, J' zbliżone do J'_0), zależność (18) przechodzi w (6): $J = J'_0 (1+t)^{-\alpha} = J'_0 (1+pn_0 t)^{-\alpha}$

Celem wytłumaczenia rekombinacyjnego mechanizmu świecenia fosforów krystalicznych zakłada się istnienie w siatce krystalicznej węzłów, w których wbudowany jest na miejsce jonu alkaliczny jon aktywatora. W wyniku pochłonięcia kwantu świetlnego ośrodek świecenia zostaje zjonizowany, zaś wyrzucony elektron umiejscawia się w t. zw. miejscu zaburzenia siatki. Następnie elektron rekombinując powoduje zjawisko świecenia.

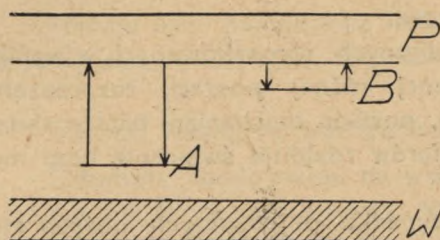
Możliwe są dwa rodzaje pobudzeń w ośrodkach fosforescencji oraz na siatce: schematy tych pobudzeń podają poniżej (Fig. 1, 2).

W pierwszym przypadku elektron wyrzucony z ośrodka fosforescencji A przechodzi do pasma przewodnictwa P, gdzie wędruje do poziomu lokalnego B. Z poziomu B elektron może oswoobodzić się drogą termiczną lub optyczną i rekombinować za pośrednictwem pasma przewodnictwa z ośrodkiem świecenia A.

W drugim przypadku pochłanianie następuje w punkcie S pasma walencyjnego, w następstwie czego elektron przechodzi do pasma prze-

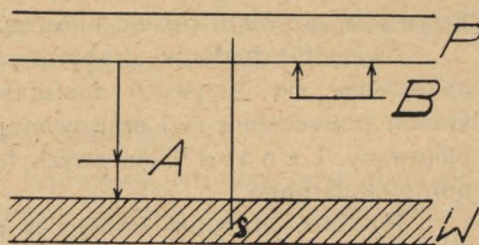
Pobudzenie w ośrodkach fosforescencji A.

FIG. 1.



Pobudzenie na siatce z przeniesieniem na ośrodku.

FIG. 2.



- W — wypełnione pasmo walencyjne
 P — pasmo przewodnictwa
 A — poziom aktywatora
 B — poziom lokalny odpowiadający miejscu zaburzeń siatki krystalicznej.

wodnictwa P. Na miejsce oswoobodzone S przechodzi elektron aktywatora A. W dalszym ciągu proces przebiega podobnie jak w przypadku pierwszym.

Celem wyjaśnienia różnych postaci krzywych fosforescencji przyjmuje się istnienie w fosforze trzech obszarów. (Fig. 3).

Obszar C otaczający bezpośrednio ośrodek fosforescencji, w którym następuje rekombinacja.

Obszar B, w którym ośrodek zjonizowany oddziałuje na elektron, oraz obszar A dyfuzyjnych przemieszczeń elektronów.

Obszar B \ll A, obszar C przyjmuje się mniejszym od B około $10^{-2} - 10^3$ razy.

Promień obszaru C $r \approx a$ (a stała siatki)

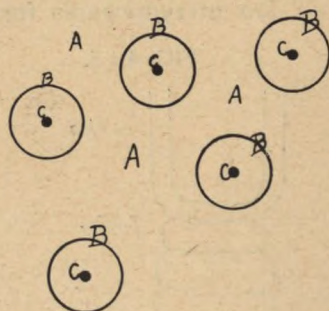
Promień obszaru B $R \approx 10^2 a$

" " " A $r > 10^2 a$

Założenie istnienia tych trzech stref wyjaśnia wyświetlanie fosforu, przebiegającego przy silnym i długotrwałym pobudzeniu według schematu bimolekularnego, zaś przy słabym pobudzeniu zgodnie z reakcją monomolekularną.

W pierwszym przypadku elektron zostaje wyrzucony do obszaru A może więc rekombinować z dowolnym ośrodkiem fosforescencji; w wyniku otrzymujemy reakcję bimolekularną i krzywą wyświetlania postaci hiperbolicznej.

FIG. 3.



W przypadku słabego pobudzenia elektron nie wychodzi poza strefę B rekombinując z tym samym ośrodkiem i dając proces świecenia monomolekularny z krzywą wykładniczą. Dopiero dla dużych wartości t krzywa ta przybiera postać hiperboliczną.

Świecenie fosforów drobnokrystalicznych, sproszkowanych w wyniku nakładania się krzywych fosforescencji różnej postaci, rozproszenia światła pobudzającego i emitowanego, posiada mechanizm bardzo skomplikowany. L e n a r d¹⁾ dla swych fosforów znajduje świecenie typu monomolekularnego.

Prostsze stosunki istnieją w przypadku pojedynczych dużych kryształów. Ponieważ jednak postać krzywej emisji zależy od natężenia światła pobudzającego, temperatury, grubości emitującej warstwy (wzór (6) lub (16)) ponieważ poza tym często empirycznie znaleziona forma na natężenie fosforescencji nie jest ani czystą formą (3) ani też (6) lub (16), nawet co do mechanizmu świecenia fosforów krystalicznych istniały duże rozbieżności w poglądach autorów poszczególnych prac. Tak np. dla KCl. Tl przyjmowano obok rekombinacyjnej teorii świecenia, także i teorie świecenia metastabilnego.

Mechanizm świecenia fosforu krystalicznego nawet o tak prostej stosunkowo budowie jak KCl. Tl nie jest jeszcze dokładnie znany.

2. Zakres pracy.

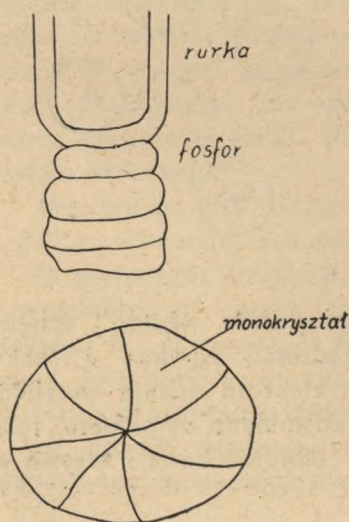
Praca niniejsza dotyczy badań przeprowadzonych nad tym rodzajem fosforów. Zostały wykonane jedynie pomiary fotometryczne emisji.

3. Otrzymywanie fosforów.

Do otrzymywania fosforów używałem chemicznie czystych chlorków bromków względnie jodków alkalicznych, które zwiłałem odpowiednim roztworem azotanu talu. Tak przygotowane próbki ogrzewałem w piecyku elektrycznym do temperatury leżącej powyżej temperatury ich topnienia.

Następnie wkładałem do piecyka cienką ($2r = 3 \text{ mm}$) rurkę mosiężną, chłodzoną wodą, zgiętą w kształcie litery V, na przegięciu której znajdował się kryształek danego związku. W miarę narastania kryształu rurkę powoli podnosiłem do góry zapocząłszy śruby. Piecyk elektryczny miał maksymalną moc 1000 W., proces otrzymywania kryształu t. j. chłodzenie trwał około godziny. Każdorazowo bra-

FIG. 4 i 5.



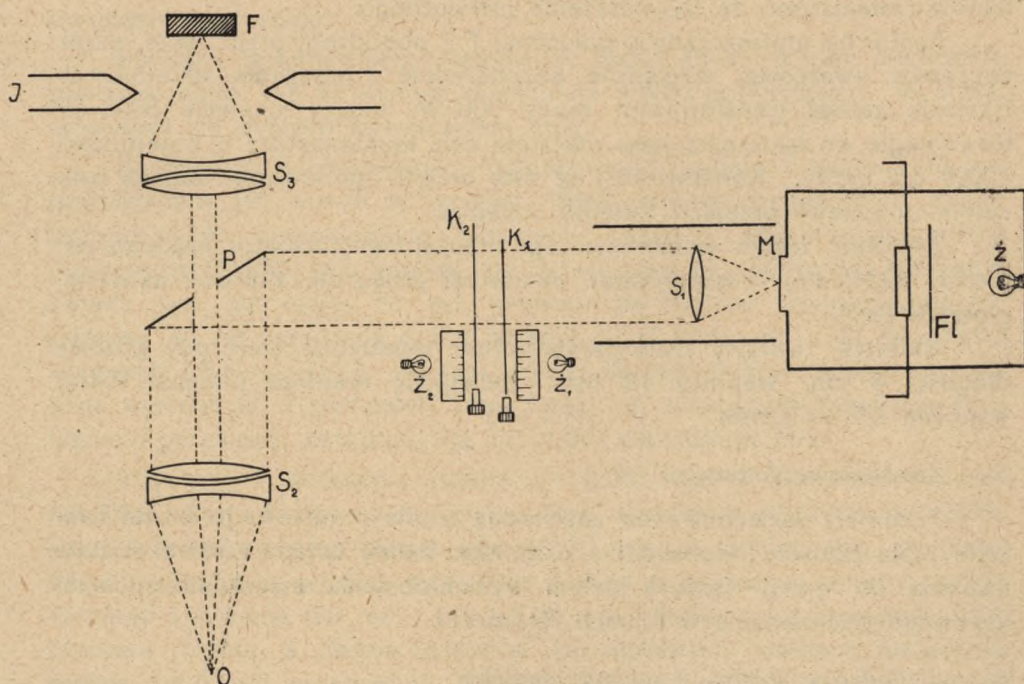
lem 5 g. substancji i otrzymywałem nie monokryształ, lecz kilkanaście dużych kryształów zrosniętych promienisto w kierunku chłodzonej rurki (Fig. 4, 5).

Fosfory były naświetlane i obserwowane w kierunku prostopadłym do przekroju poziomego. Średnica przekroju wynosiła ok. 2 cm.

4. Budowa fotometru oraz zestawienie aparatury.

Fotometr zbudowałem na wzór fotometru, którym posługiwał się *Antonow Romanowski* w swoich pracach nad fosforescencją.²⁾ Mimo swej prostoty daje ten typ fotometru wystarczające dokładne wyniki.

FIG. 6.



Schemat fotometru.

Fosfor *F* był umieszczany w ognisku soczewki achromatycznej *S*₃ o ogniskowej $f = 5$ cm. Wytworzona wiązka równoległa przechodziła przez środek pierścienia niklowanego *P* i skupiana przez soczewkę achromatyczną *S*₂ o ogniskowej $f = 12$ cm. dochodziła do oka.

Prostopadłościan o wymiarach 8 cm x 8 cm x 14 cm z okienkiem okrągłym o średnicy 12 mm, opatrzonym matówką, służył za źródło

porównawcze. Prostopadłościan ten był podzielony na dwie części, przedzielone czterema filtrami (zielony, niebieski, żółty, biały). Ścianki wewnętrzne prostopadłościanu były sporządzone z gliny i silnie rozpraszały światło. W części przedniej znajdowało się okienko matowe, w tylnej żarówka o mocy 35 W.

Matówka źródła porównawczego znajdowała się w ognisku soczewki zbierającej S_1 , która wytwarzała wiązkę równoległą. Wiązka ta przechodziła przez kliny K_1 i K_2 , odbijała się od poniklowanego pierścienia P i skupiona przez soczewkę S_2 dochodziła do oka. (Fig. 6).

Każdy z klinów K_1 oraz K_2 składał się z trzech klisz diapozytywowych o wymiarach 6 cm x 6 cm, metodą fotograficzną stopniowo zaczernionych i nałożonych na siebie. Kliny K_1 i K_2 mogły się zapomocą śrub o skoku 1 mm przesuwac, każdy na przestrzeni 40 mm. W ten sposób natężenie źródła porównawczego mogło być przez przesunięcie klinów zmniejszone do $1/30$ natężenia pierwotnego.

Fosfor był umieszczany w położeniu F i pobudzany przez iskrę, przez soczewkę kwarcową, względnie bezpośrednio z położenia iskiernika J. Iskiernik zasilal transformator mocy 500 W, dający napięcie 8000 V. Równolegle do iskiernika były włączone dwa kondensatory o pojemności 12000 cm każdy. Kondensatory te przy długim pobudzaniu można było celem uniknięcia przebicia kolejno zmieniać.

Żarówkę źródła porównawczego zasilal transformator niskiego napięcia. Oddzielny transformator dostarczal prądu dla żarówek oświetleniowych skali.

Iskiernik tworzyły dwie parabolicznie zastrzone elektrody glinowe długości 8 cm, średnicy 18 mm. Odległość elektrod (długość iskry) wynosiła 2,5 — 3 mm.

5. Cechowanie fotometru.

Fotometr wycechowałem zapomocą źródła punktowego, które tworzyła mała żarówka odpowiednie osłonięta. Barwa światła żarówki została dobrana do emisji fosforu celem wyeliminowania ewentualnego selektywnego pochłaniania w klinach fotometru.

6. Pobudzenie fosforu i metoda pomiaru.

Fosfor pobudzałem iskrą glinu. W tym celu iskiernik umieszczałem w położeniu J (Fig. 6) w odległości 3 cm. od fosforu w kierunku do obserwatora. Aby wyeliminować uboczne wpływy w czasie długiego pobudzania, chłodziłem elektrody iskiernika silnym strumieniem powietrza, fosfor zaś umieściłem w szerokim pierścieniu metalowym. Pomiar polegał na wyznaczeniu intensywności świecenia fosforu w zależności od czasu liczonego od przerwania pobudzenia. Czas wyznaczany był sekundomierzem: gdy mierzyłem i czas pobudzania używałem dwóch

sekundomierzy. Intensywność emisji fosforu w czasie pomiaru spadała do $\frac{1}{30}$ wartości pierwotnej, przy tym szybkość spadku zależała w pierwszym rzędzie od długości pobudzenia. Dlatego też przy pobudzeniu krótkotrwałym wobec dużej szybkości spadku intensywności ustawiałem jeszcze przed pomiarem w odpowiednim położeniu kliny i wyznaczałem następnie czas upływający do osiągnięcia intensywności emisji fosforu, odpowiadającej temu położeniu. Przy takim więc pobudzeniu dla każdego pomiaru oddzielnie pobudzałem fosfor. Wykonałem specjalne pomiary, które zmęczenia fosforu nie stwierdziły.

Przy odpowiednio długim czasie pobudzenia spadek intensywności fosforescencji jest powolny, pomiary mogłem wykonywać nawet w ciągu 50 minut. W tym przypadku otrzymywałem w wyniku jednego pobudzenia całą serję pomiarów. Te same pomiary były wykonywane kilkakrotnie, zazwyczaj trzykrotnie. W tabelkach jak też wykresach są uwzględnione średnie.

Pomiaru dokonywałem obserwując fosfor przez środek pierścienia poniklowanego, zaś na samym pierścieniu źródło porównawcze. W chwili zrównania się natężeń wyznaczałem czas.

Początkowo intensywność fosforescencji zgodnie z wzorem (6) lub przybliżonym (9) spada b. szybko. Błąd pomiaru polega więc przede wszystkim na niedokładnym określeniu czasu t . Przy końcu pomiaru dla czasów $t > 1000$ sek. spadek jest bardzo powolny, natomiast natężenie światła jest już małe, co też prowadzi do błędów. Najdokładniejsze pomiary są w przedziale czasu 30 sek. $< t < 1000$ sek. czyli dla części krzywych $1,5 < \log t < 3$. W tym przedziale błąd w określeniu położenia klina wynosił ok. 2 podziałek (dwa mm), co odpowiada procentowemu błędowi określenia natężenia dla $J = 1,00$, maksimum 7%.

Przy małym natężeniu światła $J = 0,063$ błąd w określeniu położenia klina $\Delta x = 4$ mm., maksymalny błąd określenia natężenia ok. 20%. Przy fotometrowaniu fosforu dla $t > 30$ sek. o dokładności pomiaru decyduje jedynie pomiar natężenia J , błąd w pomiarze czasu t prawie żadnego znaczenia nie ma. Dla $t < 30$ sek. nabiera już znaczenia błąd pomiaru czasu, a jednocześnie w początkowych stadiach świecenia fosforu $t < 5$ sek. szczególnie przy dużych koncentracjach aktywatora lub długotrwałym pobudzeniu, barwa fosforu zmienia się, co w pewnych przypadkach w ogóle uniemożliwia pomiar. Błąd w określeniu natężenia fosforescencji dla $t < 30$ sek. zależy więc każdorazowo od rodzaju fosforu i pobudzenia i daje się oszacować tylko z odchyień większej liczby pomiarów.

Filtry źródła porównawczego dobrane były dla fosforu III (0,945% TI), dla czasu $t = 30$ sek. oraz czasu pobudzenia $\vartheta = 5$ sek. i pozostawały w niezmiennym położeniu przez cały czas pracy. Kolor otrzymany

w ten sposób był najbardziej zbliżony do koloru fosforescencji wszystkich możliwych kombinacji i umożliwiał także pomiar dla $t < 30$ sek.

7. Krzywa fosforescencji.

Gdyby przyjąć monomolekularny charakter świecenia, intensywność fosforescencji w danym czasie dana byłaby przez wzór (3), skąd:

$$(3') \log J = \log J_0 - t \cdot \text{const.}$$

Zależność natężenia fosforescencji od czasu w współrzędnych $\log J$, t wyrażałaby się na wykresie w postaci linii prostej.

a) Jeżeli przyjmiemy bimolekularny charakter świecenia, to w najprostszym przypadku dla czasu odpowiednio dużego $t \gg \frac{10}{pn_0}$ mamy wzór (6) i (10)

$$\log J_0 \approx -2 \log t - \log p.$$

We współrzędnych $\log J$, $\log t$, krzywa fosforescencji dla $t > \frac{10}{pn_0}$ przechodzi w linię prostą o współczynniku kierunkowym -2 .

Bardziej ogólne od (6) wzory (16) lub (17) dla pobudzenia w grubej warstwie dają po zlogarytmowaniu oraz uwzględnianiu oznaczeń na J , t , n

$$(19) \quad \log J' = -2 \log t - \log p \beta + \log \left[\log (1 + pn_0 t) - \frac{pn_0 t}{1 + pn_0 t} \right]$$

Uwzględniając, że światło pobudzające już w cienkiej warstwie ulega absorpcji, mamy $\beta = 1$. Ponieważ $pn_0 t$ jest dla t odpowiednio wielkiego duże, można założyć, że $\frac{pn_0 t}{1 + pn_0 t} \approx 1$; wtedy

$$(19') \quad \log J' = -2 \log t - \log p + \log |\log pn_0 t - 1|$$

Wzór (19) różni się od 10 ostatnim wyrazem.

(b) Dla czasu $t < \frac{10}{pn_0}$ nie można stosować uproszczonej zależności (10), a należy użyć wzoru (6)

$$J = \frac{J_0}{(1 + pn_0 t)^2}$$

Logarytmując wyrażenie (6) otrzymujemy:

$$(20) \quad \log J = \log J_0 - 2 \log (1 + pn_0 t)$$

Ponieważ $n_0 = \vartheta \gamma E$ (7), więc:

$$(21) \quad \log J = \log J_0 - 2 \log (1 + p \vartheta \gamma Et)$$

Dla bardzo małych czasów t wartość $\log J$ jest stałą. We współrzędnych $\log J$, $\log t$ wykreślona krzywa fosforescencji dla małych wartości t powinna być równoległa do osi $\log t$ lub nachylona pod małym kątem, zależnym, jak wynika z (21), od intensywności pobudzenia E .

(c) Dla $t = \frac{10}{pn_0}$ krzywa fosforescencji winna posiadać formę przejściową pomiędzy formą przypadku (a) i (b). Ponieważ $n_0 = \vartheta \gamma E$,

więc czas odpowiadający formie przejściowej powinien zależeć od intensywności pobudzenia E.

a) *Krzywe fosforescencji dla różnych fosforów krystalicznych*

Aby wybrać fosfor najlepiej nadający się do badań, sporządziłem fosfory z KCl, NaCl, KBr, NaBr, KJ, wszystkie aktywowane talem w stężeniu 0,01% Mol. Fosfory te były przez czas $\vartheta = 5$ sek. w ty samych warunkach pobudzane iskrą glinu. Dane dotyczące ich fosforescencji są zebrane w tabelce J. Na podstawie tych danych wykreśliłem w współrzędnych $\log J$, $\log t$ krzywe (tablica I).

TABELKA I. *Różne związki aktywowane talem.*

a) KCl. Tl Tl odp. 0,01% Mol. = 0,026% $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,67	0,48	0,30	0,22	0,14	0,06	-0,03
Log t	0,78	1,65	1,98	2,10	2,26	2,38	2,44
Log J	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	2,56	2,65	2,73	2,84	2,93	3,02	

b) NaCl Tl Tl odp. 0,01% mol. = 0,032% Tl. $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	0,30	0,41	0,62	0,76	0,85	0,93	1,04	1,15
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	1,26	1,34	1,57	1,76	1,95	2,08	2,18	

c) KBr. Tl Tl odp. 0,01% mol. = 0,016% Tl. $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,48	0,30	0,14	0,01	-0,12	-0,28	-0,44
Log t	0,04	0,18	0,30	0,35	0,48	0,60	0,75
Log J	-0,60	-0,76	-0,92	-1,08			
Log t	0,83	1,00	1,08	1,18			

d) NaBr. Tl. Tl odp. 0,01% mol. = 0,010% Tl. $\vartheta = 5$ sek.

Log J	-0,04	-0,28	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	0,08	0,30	0,65	0,76	0,89	

e) KJ. Tl Tl odp. 0,01% mol. = 0,012% Tl. $\vartheta = 5$ sek.

Log J	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	-1,08	
Log t	0,08	0,26	0,34	0,40	0,52	

Wymienione fosfory różnią się między sobą przede wszystkim natężeniem fosforescencji. Najsilniej fosforyzuje KCl, następnie NaCl, gdy natomiast KJ bardzo słabo.

Krzywa fosforescencji KCl ma wyraźnie zaznaczone trzy części: łagodnie opadająca, następnie część przejściową odpowiadającą $t = \frac{10}{pn_0}$, oraz część odpowiadającą $t > \frac{10}{pn_0}$, gdzie krzywa przechodzi w prostą o współczynniku nachylenia $-1,9$ (tablica I).

Krzywa fosforescencji dla NaCl ma niewyraźnie zaznaczoną część przejściową. Wreszcie krzywe fosforescencji KBr, NaBr, KJ mają postać prostych o współczynnikach kierunkowych wynoszących kolejno $-1,3$, $-1,1$, $-1,7$, posiadają więc tylko część końcową krzywej KCl, odpowiadającą wartościom $t > \frac{10}{pn_0}$.

Ze względu na intensywność fosforescencji jak też zaznaczenie się wszystkich trzech wymienionych części w krzywej fosforescencji, do badań wybrałem fosfor KCl. Tl.

a) Fosforescencja KC. Tl przy różnych stężeniach aktywatora.

Po wybraniu fosforu KCl należało dobrać odpowiednie stężenie aktywatora. W tym celu sporządziłem kilka fosforów o różnej zawartości talu. fosfor I $-0,32\%$ mol. Tl, II $-0,032\%$ mol. Tl, III $-0,016\%$ mol. Tl, IV $-0,0032\%$ mol. Tl, V $-0,00032\%$ mol. Tl, VI $-0,000032\%$ mol. Tl, wreszcie fosfor VII — czysty chemicznie KCl.

Tal w postaci azotanu mieszałem w podanym wyżej stosunku Tl — KCl, a następnie z roztopionej mieszaniny — roztworu wykrystalizowałem fosfor. Z prac szeregu autorów wynika, że procentowa zawartość aktywatora w fosforze będzie zawsze mniejsza od zawartości aktywatora w mieszaninie.

Krzywe fosforescencji dla różnych zawartości Tl w mieszaninie KCl. Tl, są podane w tablicy II, wyniki pomiarów fotometrycznych zawarte w tabelce II a, b, c, d, e.

TABELKA II.

Zależność fosforescencji od procentowej zawartości Tl.

a) Fosfor II — $0,032\%$ mol Tl

‡ = 5 sek.

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,22	0,14	0,06
Lot t	1,00	1,26	1,34	1,52	1,70	1,81	1,89
Log J	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	2,07	2,26	2,38	2,48	2,57	2,65	

b) Fosfor III — 0,016% mol. Tl

 $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,66	0,57	0,48	0,39	0,31	0,22	0,14	0,05
Log t	1,08	1,23	1,64	1,92	2,11	2,20	2,33	2,45
Lot J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,43	-0,60	-0,74	-0,92	
Lot t	2,52	2,61	2,76	2,86	3,00	3,11	3,20	

c) Fosfor IV — 0,0032% mol. Tl

 $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	
Log t	1,08	1,40	1,70	1,85	2,10	2,26	2,32	
Log J	0,06	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	
Log t	2,42	2,51	2,63	2,74	2,92	3,01	3,10	

d) Fosfor VI — 0,000032% mol. Tl

 $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	0,51	0,65	0,75	0,78	0,89	0,98	1,04	1,20
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	1,28	1,51	1,76	1,90	2,04	2,17	2,36	

e) Fosfor VII — KCl

Log J	0,14	0,05	-0,08	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	0,78	0,95	1,08	1,15	1,36	1,48	1,75	1,95

Z tabelki II oraz wykresu jest widocznym, że ze wzrostem procentowej zawartości talu w mieszaninie rośnie natężenie fosforescencji, osiągając maksimum dla fosforu IV (0,0032% mol. Tl), następnie zaś mimo zwiększenia procentowej zawartości aktywatora intensywność fosforescencji spada. Ze zmianą ilości talu w mieszaninie zmienia się w sposób ciągły intensywność fosforescencji. Ta regularność w zmianie intensywności wskazuje przede wszystkim na to, że stężenie Tl w fosforach jest w badanych granicach proporcjonalne do stężenia Tl w mieszaninie KCl, Tl. Zamiast więc mówić o procentowej zawartości Tl w fosforze, która jest trudna do określenia, można posługiwać się wielkością proporcjonalną do niej, t. j. podawać procentową zawartość Tl w mieszaninie. Dane niniejszej pracy dotyczą tej ostatniej wielkości.

Wzrost intensywności fosforescencji przy powiększaniu procentowej zawartości talu łatwo tłumaczy się zwiększeniem ilości ośrodków fosforescencji. Po osiągnięciu jednak optymalnej koncentracji następuje

nagły spadek intensywności w wyniku wygaszania. Mechanizm wygaszania tłumaczy się podobnie do wygaszania koncentracyjnego w roztworach farb.

Koncentracja aktywatora, przy której intensywność fosforescencji jest maksymalna, zależy od temperatury. Pomiarzy były przeprowadzane w temp. ok. 12°C i dla tej temperatury zgodnie z wykresem II optymalna koncentracja Tl wynosi 0,016 — 0,003.‰ mol. (Fosfor III, IV).

c) Fosforescencja KCl. Tl przy pobudzeniu krótkotrwałym.

Dla pobudzenia krótkotrwałego początkowa koncentracja pobudzonych ośrodków fosforescencji jest zgodnie z wzorem (7) proporcjonalna do długości naświetlenia i intensywności pobudzenia E.

Dla reakcji bimolekularnej początkowa fosforescencja J_0 będzie proporcjonalna do ilości zjonizowanych centrów n_0 oraz takiej samej ilości elektronów; ostatecznie więc początkowe natężenie emisji wynosi:

$$(22) \quad J_0 = p n_0^2 = p (\gamma \vartheta E)^2$$

(p — prawdopodobieństwo rekombinacji)

Natomiast dla reakcji monomolekularnej mamy:

$$(23) \quad J_0 = \gamma E$$

Przy pobudzeniu krótkotrwałym można uważać proces pobudzenia i wyświecania jako rozdzielone w czasie. Przy pełnym pobudzeniu między pobudzeniem a wyświecaniem ustala się równowaga, przy tym prostej zależności między ilością pobudzonych początkowo ośrodków n_0 a intensywnością pobudzenia E nie ma. Temu rodzajowi pobudzenia winna odpowiadać forma (17) krzywej, gdy natomiast pobudzeniu chwilowemu krzywa (16). Zgodnie z formą wymienionych wzorów pobudzenie chwilowe przyjmuje się dla czasu pobudzenia

$$\vartheta \ll \frac{1}{p E}, \text{ gdy natomiast pełne dla czasu } \vartheta \gg \frac{1}{p \gamma E}$$

Celem zbadania zależności formy krzywych od pobudzenia wykonałem szereg pomiarów fosforescencji fosforu III dla dwóch natężeń światła iskry Al i różnych czasów pobudzenia. Wyniki pomiarów są zawarte w Tabelkach III, IV oraz zobrazowane na III i IV tablicy.

TABELKA III.

Zależność formy krzywej fosforescencji od czasu pobudzenia.

a) $\vartheta = 1$ sek. Fosfor III $E = 4$

Log J	0,67	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	1,08	1,53	1,85	1,98	2,18	2,30	2,34
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,41	2,52	2,79	2,86	2,97	3,07	3,16

b) $\vartheta = 2$ sek Fosforów III E = 4

Log J	0,67	0,47	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	1,23	1,60	1,85	2,04	2,23	2,34	2,48
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,57	2,67	2,82	2,95	3,05	3,12	3,20

c) $\vartheta = 5$ sek. Fosfor III E = 4

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,30	0,22	0,06
Log t	1,67	1,81	2,11	2,27	2,36	2,47	2,63
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,72	2,84	2,96	3,03	3,06	3,16	3,25

d) $\vartheta = 10$ sek. Fosfor III E = 4

Log J	0,67	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	1,48	1,78	2,04	2,31	2,40	2,51	2,59
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,67	2,78	2,86	2,95	3,06	3,16	3,25

TABELKA IV.

Krzywe fosforescencji przy pobudzeniu długotrwałym.

a) $\vartheta = 600$ sek. Fosfor III E = 1

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	0,85	1,32	1,62	1,78	2,02	2,22	2,42	2,58
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	2,63	2,76	2,88	2,97	3,08	3,17	3,25	

b) $\vartheta = 1500$ sek. Fosfor III E = 1

Log J	0,67	0,30	0,22	0,14	0,06	-0,04	-0,12
Log t	1,48	2,20	2,30	2,38	2,43	2,52	2,61
Log J	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,9		
Log t	2,74	2,83	2,90	3,05	3,13		

c) $\vartheta = 2700$ sek. Fosfor III $E = 1$

Log J	0,48	0,30	0,22	0,14	0,06	-0,04	-0,12
Log t	1,60	2,00	2,19	2,30	2,38	2,45	2,54
Log J	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92		
Log t	2,64	2,76	2,86	2,96	3,0		

Na tablicy III wykreślone są krzywe fosforescencji dla pobudzenia chwilowego $\vartheta = 1$, $\vartheta = 2$, $\vartheta = 10$, oraz 5 sek. Wszystkie krzywe dzielą się wyraźnie na dwie części: część początkową o współczynniku kierunkowym około $-1/2$ oraz końcową o współczynniku kierunkowym $-1,7$. Część przejściowa odpowiada czasom fosforescencji wynoszącym dla wymienionych krzywych około 300 sekund.

Z wzrostem czasu pobudzenia wzrasta intensywność fosforescencji i krzywe w części początkowej przesuwają się prawie równolegle w kierunku większych natężeń i czasów. W części końcowej krzywe te dążą do wspólnej granicy.

Uwidocznianie się w krzywych fosforescencji dwóch różnych części można wytłumaczyć, przyjmując istnienie w kryształach ośrodków fosforescencji oraz dzieląc kryształ na trzy strefy.

Przy równomiernym rozłożeniu przestrzennym elektronów najpierw rekombinują te, które znajdują się w obszarze B. Następnie mogą rekombinować i elektrony, znajdujące się poza strefą oddziaływania ośrodka fosforescencji w obszarze A, ale dopiero w wyniku dyfuzyjnych przemieszczeń. Prawdopodobieństwo rekombinacji pierwszej grupy elektronów jest większe niż drugiej, w wyniku czego krzywa fosforescencji rozpada się na dwie części o różnych współczynnikach kierunkowych.

Czas odpowiadający zakrzywieniu krzywej wyznaczałby więc średni czas τ_B potrzebny elektronowi do przejścia obszaru oddziaływania ośrodka B. Czas ten wynosi w badanym fosforze 300 sek. Jeżeli przez J_t oznaczymy natężenie fosforescencji w chwili t , przez p_t prawdopodobieństwo rekombinacji, zaś przez n_0 stężenie początkowe pobudzonych ośrodków, to przy założeniu $n_t = n_0$ (dla początku wyświecania), zgodnie z (23) mamy:

$$(22) \quad J_t \approx p_t n_0^2$$

Dla $t < \tau_B$ intensywność fosforescencji spada proporcjonalnie do obniżania się prawdopodobieństwa rekombinacji.

Dla czasów $t > \tau_B$ intensywność fosforescencji spada wolniej i wyświecanie odbywa się w/g. prostej bimolekularnej reakcji. Prawdopo-

dobieństwo rekombinacji osiąga swą wartość graniczną i najmniejszą, stosuje się wtedy wyprowadzony wzór (6) względnie uproszczony wzór (9).

Dla warstw fosforu grubych zamiast (6) lub (9) należy użyć wzoru (16).

d) *Fosforescencja KCl. Tl przy pobudzeniu długotrwałym.*

Dla pobudzenia pełnego, t. j. takiego, przy którym ustala się równowaga między powstającymi a rekombinującymi ośrodkami ($\frac{dn_0}{dt} = 0$) zamiast wymienionych zależności stosuje się wzór (17). Jeżeli we wzorze tym założymy, że t jest odpowiednio duże, zaś prawdopodobieństwo rekombinacji p stałe, to po uproszczeniu i zlogarytmowaniu obu stron wzoru okaże się, że współczynnik przy $\log t$ nie będzie zależeć od intensywności pobudzenia E . Przy pobudzeniu pełnym ze zmianą E lub ϑ krzywa fosforescencji winna więc jedynie przesuwać się równolegle bez zmiany kształtu.

Na tablicy III są wykreślone krzywe dla czasu pobudzenia $\vartheta = 1, 2, 5, 10$ sek. i natężenia światła pobudzającego E czterokrotnie większej, niż w przypadku krzywych tablicy IV.

Podobnie jak i na poprzedniej tablicy z wzrostem czasu pobudzenia krzywe fosforescencji przesuwiają się w kierunku większych E i t prawie równolegle.

Dla czasu pobudzenia $\vartheta = 5$ sek. intensywność fosforescencji osiąga maksimum, dla $\vartheta = 10$ sek. krzywa fosforescencji zostaje przesunięta równolegle do poprzedniej krzywej w kierunku mniejszych J i t .

Na wykresie IV mamy podaną krzywą fosforescencji dla $\vartheta = 600$ sek. i następnie krzywe fosforescencji dla pobudzenia $\vartheta = 1500$ sek. i 2700 sek. Te dwie ostatnie krzywe nie tylko są silnie cofnięte w kierunku mniejszych natężeń J , lecz jednocześnie mają zmieniony kształt i kąt nachylenia, który odpowiada nachyleniu końcowych części krzywych poprzednich. Zmniejszenie się natężenia fosforescencji w miarę zwiększania czasu naświetlania wiąże się ze zjawiskiem wygaszania, które zostanie dokładniej omówione w dalszej części pracy. Występowanie zjawiska wygaszania przy długotrwałym pobudzaniu zostało zaobserwowane przez niektórych autorów K. Birus³⁾, gdy natomiast inni A. Romano w ski²⁾, nawet przy bardzo długim pobudzaniu iskrą Al nie otrzymali wygaszenia, lecz jedynie efekt nasycenia t. j. krzywą odpowiadającą $\vartheta = 5$ sek. tablicy III lub V.

e) *Działanie wygaszające światła czerwonego.*

Efekt wygaszania otrzymałem, naświetlając pobudzony fosfor światłem żarówki 40 wattowej, a następnie fotometrując emisję. Wyniki pomiarów są zawarte w podanych poniżej tabelkach oraz wykresie (Tabl. V).

TABELKA V.

Wygaszanie fosforu przy różnych czasach naświetlania czerwienią.

Fosfor III (0,042% TI)

 $\vartheta = 5$ sek.

Log J	0,67	0,57	0,45	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	0,70	1,04	1,11	1,34	1,70	1,95	2,15	2,32
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	2,38	2,50	2,62	2,76	2,88	2,93	2,99	

b) Wygaszanie w czasie $\eta = 5$ sek. (175 — 180 sek.)

Log J	0,06	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,20	2,31	2,49	2,66	2,85	2,92	2,99

c) Wygaszanie w czasie $\eta = 10$ sek. (170 — 180 sek.)

Log J	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,43	2,62	2,75	2,86	2,95

d) Wygaszanie w czasie $\eta = 20$ sek. (160 — 180 sek.)

Log J	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,38	2,49	2,68	2,78

e) Wygaszanie w czasie $\eta = 30$ sek. (150 — 180)

Log J	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,38	2,43	2,56

TABELKA V.

Wygaszanie fosforu przy czasie pobudzenia $\vartheta = 5$ sek., czasie naświetlania czerwienią $\eta = 10$ sek., dla różnych momentów naświetlania. Fosfor III (0,045% TI)

a) bez wygaszania.

Log J	0,67	0,57	0,48	0,39	0,30	0,22	0,14	0,06
Log t	1,23	1,40	2,00	2,26	2,34	2,56	2,64	2,76
Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92	
Log t	2,82	2,93	3,06	3,16	3,27	3,35	3,41	

b) wygaszanie w czasie 0 — 10 sek.

Log J	0,30	0,14	0,06	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44
Log t	1,40	1,78	1,98	2,15	2,48	3,73	2,88
Log J	-0,60	-0,76	-0,92				
Log t	3,02	3,14	3,22				

c) wygaszanie w czasie 180 — 190 sek.

Log J	-0,04	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,38	2,56	2,76	2,94	3,04	3,14	3,22

d) wygaszanie w czasie 540 — 550 sek.

Log J	-0,12	-0,28	-0,44	-0,60	-0,76	-0,92
Log t	2,77	2,86	2,94	3,04	3,14	3,22

W wyniku naświetlenia wygaszającego krótkotrwałego intensyw-
ność fosforescencji początkowo gwałtownie spada, natomiast w stadium
końcowym fosforescencji naświetlanie czerwienią prawie nie zmienia
krzywej fosforescencji. Wobec tego krzywa wygaszania przybiera postać
zbliżoną do normalnej krzywej fosforescencji zmniejszonych rozmiarów
z odchyleniem od tej postaci w punktach $\log t = 2,62$ i $2,80$ ($t = 420$,
 630 sek.). Przy dłuższym natomiast naświetlaniu krzywe wygaszania
przybierają we współrzędnych $\log J$, $\log t$ postać linii prostych, a więc
postać końcową krzywej fosforescencji w nieobecności wygaszania.

Z tablicy VI jest widocznem, że efekt wygaszania jest silniejszy
przy naświetlaniu czerwienią w początkowych stadiach fosforescencji.

Spadek intensywności fosforescencji w wyniku długiego pobudzenia
względnie naświetlania czerwienią dają się wytłumaczyć albo zbyt silną
fosforescencją początkową — czyli wyświecaniem, względnie zamianą
energii świetlnej w mechaniczną, czyli właściwym wygaszaniem. Krzywe
tablic V i VI wykazują, że fosfor w wyniku naświetlania czerwienią ma
mniejszą sumę świetlną, a więc zachodzi wygaszanie właściwe, jedno-
cześnie jednak początkowy współczynnik kierunkowy krzywej dla 5 sek.
na tablicy V świadczy o istnieniu także i zjawiska wyświecania.

Dla czasów naświetlania czerwienią większych od $\tau = 5$ sek. krzywe
fosforescencji tablicy V przedstawiają się w postaci linii prostych o współ-
czynnikach kierunkowych ok. -1 . Krzywa fosforescencji ma więc
postać hiperboliczną i spełnia równanie (6'), które jest ogólniejszą po-

stacją równania (7) dla rekombinacyjnego, bimolekularnego mechanizmu świecenia. Krzywa $\eta = 0$ na tablicy VI ma wyraźnie zaznaczoną część przejściową odpowiadającą rekombinacji elektronów obszaru B z ośrodkiem. W wyniku naświetlania czerwienią krzywa ta przechodzi prawie w prostą $\eta = 10$ sek. (tabl. VI) co świadczy o tem, że obszar B już nie istnieje, elektron ma jednakowe prawdopodobieństwo rekombinacji za „swoim“ jak też każdym innym ośrodkiem. Reakcja pierwotnie przynajmniej częściowo monomolekularna przechodzi w bimolekularną.

Tablica VI podaje krzywe fosforescencji dla jednakowego czasu naświetlania czerwienią $p = 10$ sek. w różnych jednak momentach wyświecania się fosforu. Jak łatwo było przewidzieć dla reakcji bimolekularnej, działanie wygaszające światła czerwonego w fazie początkowej fosforescencji jest silniejsze od wygaszania dla końcowego przebiegu krzywej.

f) *Długotrwałe pobudzenie fosforu.*

Jeżeli fosforescencja kryształów KCl. Tl jest wynikiem istnienia w kryształach ośrodków świecenia jak też miejsc zaburzeń siatki krystalicznej, to można byłoby oczekiwać, że pod wpływem b. długiego pobudzenia ilość ich względnie rozkład ulegnie pewnej zmianie. W celu stwierdzenia tego, pobudzałem wybrany fosfor codziennie po 1,5 godziny w przeciągu tygodnia, a następnie każdorazowo po wyświeceniu się przeprowadzałem normalne pomiary fosforescencji dla czasu pobudzenia $\tau = 5$ sek., jednak w granicach błędu pomiaru zmęczenia fosforu nie stwierdziłem.

VIII. *Zestawienie otrzymanych wyników.*

Wyniki pomiarów fosforescencji chlorków alkalicznych KCl. Tl można ująć w następujące punkty:

1) Natężenie fosforescencji i kształt krzywej wyświecania zależy od siatki przestrzennej kryształu jak też stężenia wbudowanego w nią aktywatora (tablica I i II). Decydującą rolę odgrywa czynnik I.

2) Przy pewnym stężeniu aktywatora intensywność fosforescencji osiąga maksimum (tablica II).

3) Dla pobudzenia krótkotrwałego krzywa fosforescencji dzieli się na trzy części, część trzecia dla $t = 400$ sek. ma postać hiperboliczną i odpowiada prostej bimolekularnej reakcji rekombinacyjnej.

4) W związku z rozpadaniem się krzywej fosforescencji na trzy części, można przyjąć istnienie w fosforze dwóch stref, A i B. Czas przejścia elektronu przez strefę B w badanym przypadku wynosił 300—400 sek.

5) Początek krzywych odpowiada rekombinacji elektronów ze strefy B. Celem wytłumaczenia postaci krzywych należy przyjąć dla tej części krzywych zmienne prawdopodobieństwo rekombinacji.

6) Ze wzrostem czasu pobudzenia krótkotrwałego krzywe fosforescencji we współrzędnych $\text{Log } J$, $\text{log } t$ przesuwają się w kierunku większych natężeń i czasów, dla dużych czasów dążąc do wspólnej granicy.

7) Dla pobudzenia pełnego zgodnie z wzorem (7) krzywe ze zmianą czasu pobudzenia przesuwają się równolegle (tabl. III).

8) Przy pobudzeniu iskrą Al nie osiągnąłem nasycenia, a natomiast efekt wygaszania (tabl. IV).

9) Podobne krzywe otrzymałem przy wygaszaniu czerwienią (tabl. V).

10) Krzywe wygaszania są formą wskazują na reakcję bimolekularną i potwierdzają istnienie w fosforze strefy A i B (tabl. V).

11) Najsilniej działa wygaszające czerwień w początkach fosforescencji (tabl. VI). Fakt ten jest w zgodzie z ogólną teorią mechanizmu fosforescencji.

12) W fosforze KCl Tl efektu zmęczenia nie stwierdziłem

PIŚMIENICTWO.

- 1) P. Lenard, Ferd. Schmidt u. R. Tomaschek „Phosphoreszenz und Fluoreszenz“ Experimentalphysik Bd. 23.
 - 2) Antonow Romanowski, Trudy Fizyčeskowo Instituta, tom II, 1942 rok.
 - 3) K. Birus, Kristallphosphore — Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, 20 Band, 1942.
 - 4) Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz.
-

R E S U M É

On a examiné la phosphorescence des cristaux de KCl activés par le Thallium. Les cristaux ont été obtenus de la solution fondue de KCl. Tl et la teneur de Tl oscillait entre 0,000032 et 0,32%. Le cristal ainsi obtenu phosphorisait après avoir été activé par une décharge (étincelle) électrique entre deux électrodes d'aluminium. Les mensurations avaient pour but d'établir le décroissement de l'émission en fonction du temps. Il résulte de la théorie de phosphorescence que le processus de la décroissance peut être bi ou unimoléculaire. Dans le premier cas la courbe de décroissement de la phosphorescence aurait une forme hyperbolique et aux coordonnées logarithmiques pour un temps d'émission relativement grand nous donnerait une droite. Dans le cas de processus unimoléculaire la courbe d'émission serait une exponentielle. Les mesures on démontré que pour une activation de courte durée la courbe de phosphorescence se compose de 3 parties. Dans le travail actuel je ne pouvais examiner que la seconde et troisième partie de cette courbe. La troisième partie pour un temps dépassant 400 s. correspond à la droite de la réaction bimoléculaire de recombinaison. On peut expliquer la forme de la courbe en admettant dans le cristal la présence de trois zones A, B, C. Alors le passage de l'électron par la zone B durerait de 300 à 400 s.

On a examiné le rapport entre l'intensité de la phosphorescence et la concentration de l'activateur. On a remarqué qu'il existait une certaine teneur optimale de l'activateur tandis que l'excès de celui-ci diminuait l'éclat de la lumière.

L'intensité de la phosphorescence dépend également du temps de l'activation. Pour une activation de très courte durée l'acrosissement du temps d'activation ne produit un déplacement des courbes de phosphorescence vers les plus grandes intensités que pour les phases initiales de décroissance. Cependant on remarque que les déplacements analogues des courbes sont parallèles lorsque l'activation est complète.

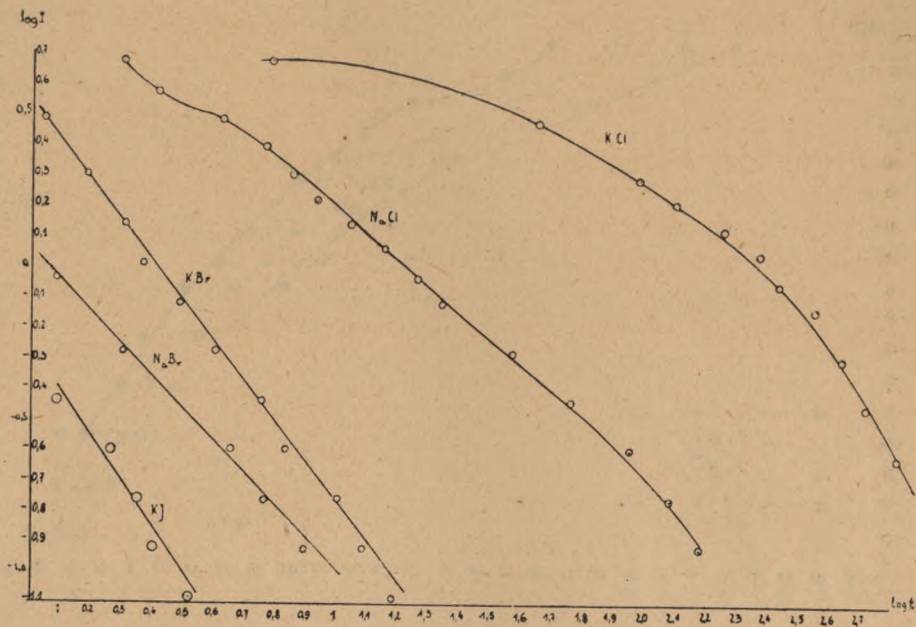
A mesure de l'acrosissement du temps de l'activation par l'étincelle on a obtenu un effet d'extinction, mais on n'a pas observé de saturation.

On a constaté pareillement l'extinction par l'action des rayons rouges. Dans les phases initiales de phosphorescence les rayons rouges produisent une extinction maxima.

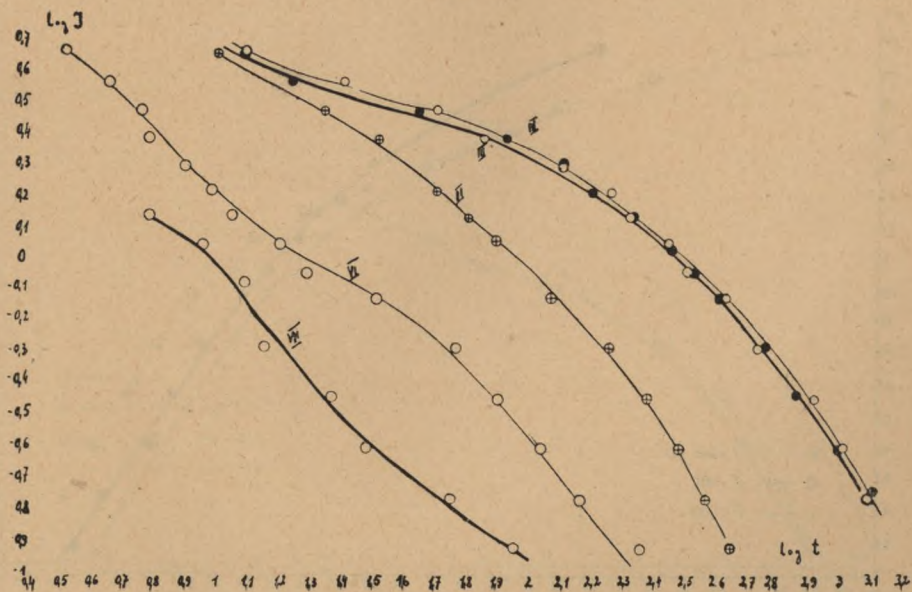
Les faits constatés ci-dessus confirment le caractère bimoléculaire de la phosphorescence du phosphore KCl. Tl, ils démontrent également l'existence des zones A, B, et montrent que la durée du passage de l'électron par la zone B du cristal est de 300 à 400 s. L'action d'extinction par la lumière rouge est comme on le voit double: 1^o l'extinction spécifique et 2^o une émission accélérée.

Enfin des observations spéciales faites avec notre phosphore ne nous ont pas révélé de phénomènes de fatigue.

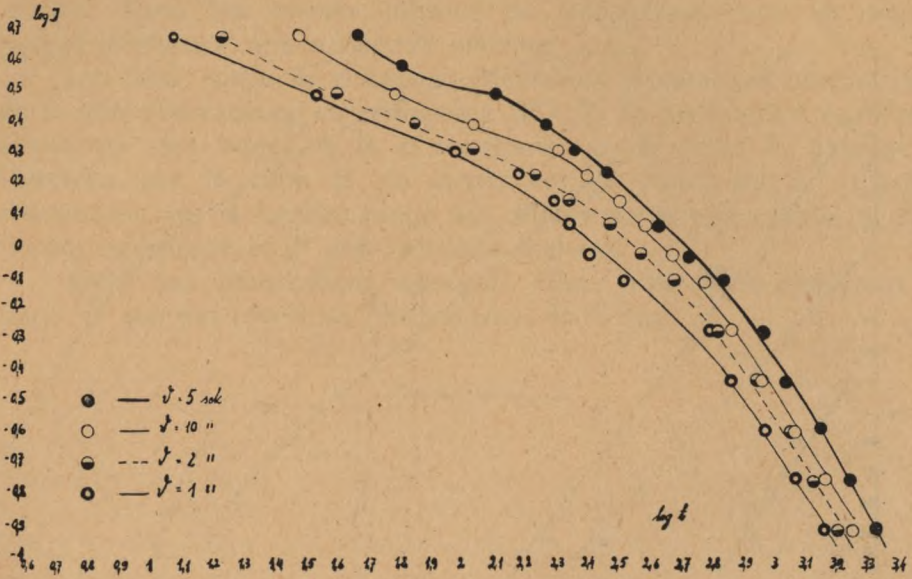
TAB. I.



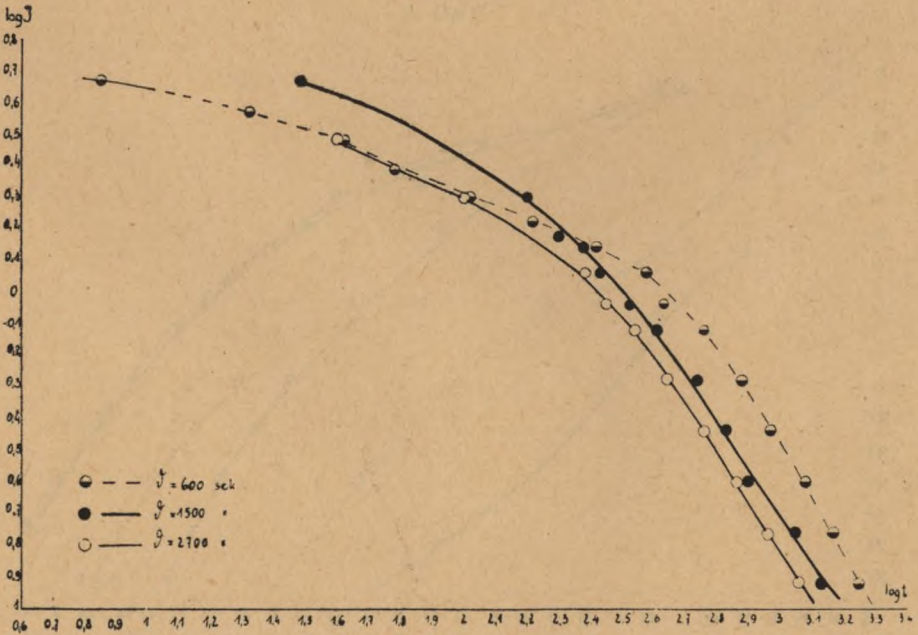
TAB. II.



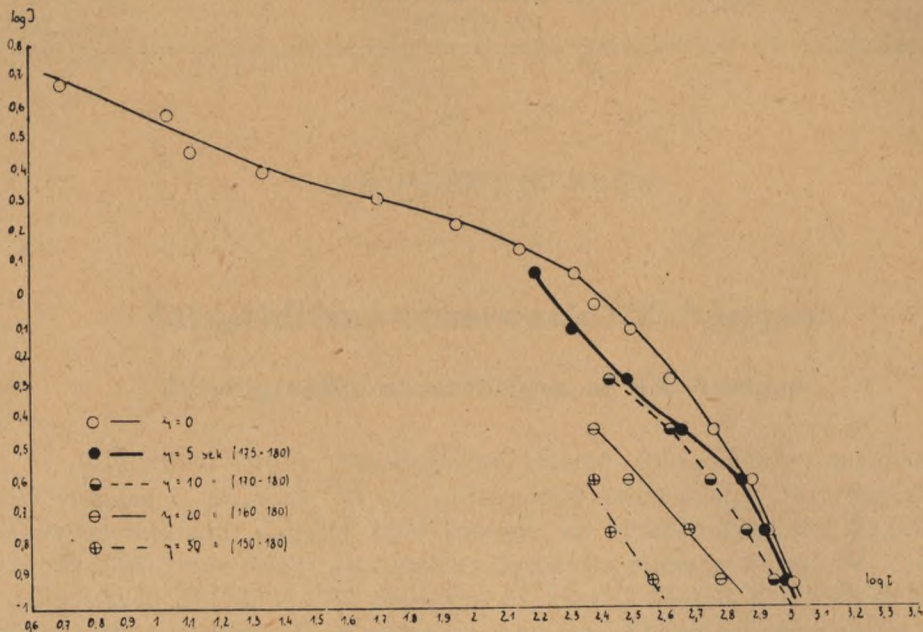
TAB. III.



TAB. IV.



TAB. V.



TAB. VI.

