

W. Kapuściński.

O czasie zaniku fluorescencji pary kadmu¹⁾.

Über die Nachleuchtdauer der Cd-Dampffluoreszenz²⁾.

Zusammenfassung.

Zum Zweck der Bestimmung der Nachleuchtdauer der sichtbaren Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes wurde eine phosphoroskopische Methode angewandt. Die Fluoreszenz wurde im Gefäß *A* (Abb. 1) durch den Funken E_1 erregt, der nur in dem Augenblick übersprang, wenn eine am Umfang einer schnellrotierenden Scheibe *T* angebrachte Elektrode e die feste Elektrode e' passierte. Das Fluoreszenzlicht wurde auf ein mit der Scheibe *T* fest verbundenes totalreflektierendes Prisma *P* geworfen; das Bild des schmalen Fluoreszenzbündels wurde dann auf der photographischen Platte *Ph* erhalten. Das Nachleuchten der Fluoreszenz macht sich in der einseitigen Verbreiterung dieses Bildes bemerkbar (Abb. 2); die mikrophotometrisch bestimmte Intensitätsverteilung in dem verbreiterten Bilde, eventuell auf die nicht vollkommene Synchronisierung des erregenden Funkens mit der Umdrehung der Scheibe bzw. des Prismas, korrigiert, ergibt die wahre Zeitevolutionskurve der Fluoreszenz. Um den Grad der Synchronisierung beurteilen zu können, wurde das erregende Licht an einem Stück Metalldraht *f* (Abb. 1) zerstreut; das Bild des Drahtstückes zeigte bei der Umdrehung des Motors eine kleine Verbreiterung (*a*, Abb. 2), die jedoch im Vergleich mit der breiten Abschattierung des Fluoreszenzbildes ganz unbedeutend war.

Die zur Zeit erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen (vgl. Abb. 3): Die maximale Intensität der sichtbaren Bandenfluoreszenz fällt nicht mit dem Moment der maximalen Erregung zusammen, sondern ist um etwa $3 \cdot 10^{-5}$ sec verzögert (die „Dunkelzeit“ in der Fluoreszenzerregung). Das Abklingen der Fluoreszenz geht schneller

¹⁾ Krótka notatka ukazała się w Naturwissenschaften, 19, 400, 1931.

²⁾ Eine kurze Mitteilung wurde im April 1931 in den Naturwissenschaften, 19, 400, 1931, publiziert.

vor sich bei Erhöhung der Dichte: die Halbwertszeit, vom Maximum an gerechnet, beträgt ungefähr $1,3 \cdot 10^{-4}$ sec bei 70 mm und etwa $0,8 \cdot 10^{-4}$ sec bei 400 mm Cadmiumdampfdruck. Die Gestalt der Abklingungskurven unterscheidet sich wenigstens im weiteren Verlauf, nur wenig von einer Exponentialkurve.

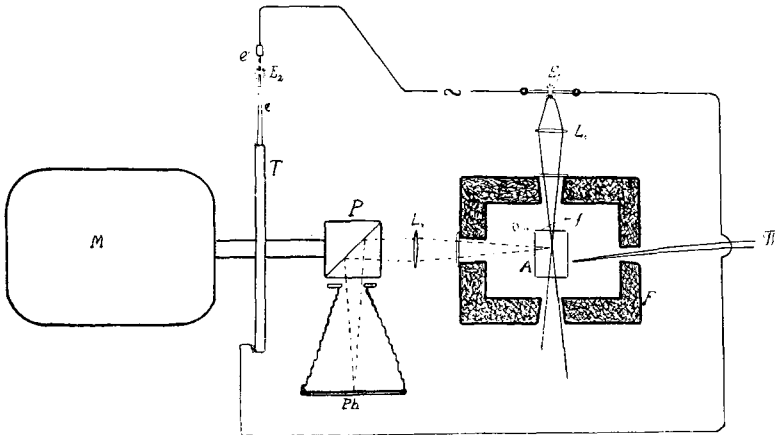
Die lange Nachleuchtdauer der blauen *Cd*-Dampffluoreszenz, sowie deren eigentümliches Anklingen zeigen darauf hin, dass die Erscheinung einen nicht elementaren Charakter aufweist, sondern erst nach einer relativ langdauernden Evolution der Träger zustande kommt.

Es mag hier bemerkt werden, dass die ultraviolette Bandenfluoreszenz des *Cd*-Dampfes, sowie auch die Linienfluoreszenz des *Zink* dampfes, keine mittels der angewandten Methode messbare Nachleuchtdauer besitzen; deren obere Grenze muss also jedenfalls unterhalb 10^{-5} sec fallen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 2. Juni 1931.

Wobec istnienia wybitnych analogij pomiędzy zjawiskami fluorescencyjnymi w parach rtęci oraz kadmu, nasuwało się przypuszczenie, że fluorescencja pary *Cd* o widmie pasmowym w dziedzinie widzialnej powinnyby posiadać stosunkowo długi czas zaniku, poddający się już pomiarom przy pomocy metod fosforoskopowych. Istotnie opisane poniżej próby zmierzenia tego czasu doprowadziły do wyników pozytywnych.



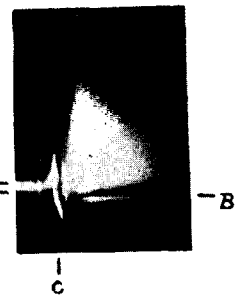
Rys. 1.

Naczyńko kwarcowe A (rys. 1), zawierające parę Cd , umieszczone w piecu F , było naświetlane iskrą skondensowaną E_1 , bijącą wyłącznie w chwili, gdy elektroda ruchowa e , przymocowana na obwodzie szybko (2800 obr./min.) wirującej tarczy T , mijała elektrodę nieruchomą e' . Zszeregowanie obu przerw iskrowych E_1 i E_2 pozwalało więc na dokładne zsynchronizowanie błysków światła wzbudzającego fluorescencję z obrotem tarczy T . Na osi motoru M obraca się, sztywnie połączony z tarczą, pryzmat o całkowitem odbiciu P , który odrzuca światło fluorescencji na kliszę fotograficzną Ph . Tuż przed okienkiem O naczyńka A znajduje się wąska (około 0,5 mm) pozioma szczelina, dzięki czemu wiązka fluorescencyjna w naczyńku, widziana od strony pryzmatu, oraz obraz jej, rzucony na kliszę przez soczewkę L_2 , posiada również szerokość niewielką.

Wobec sztywnego połączenia pryzmatu z tarczą, każdemu położeniu („azymutowi“) tarczy odpowiada jedno określone położenie poziomego obrazu wiązki fluorescencyjnej na kliszy; wszystkie te obrazy są do siebie (prawie) równoległe i przesunięte względem siebie w kierunku pionowym.

Przypuśćmy na chwilę, że świecenie, wzbudzone w naczyńku przez iskrę E_1 w chwili mijania się elektrod e i e' („azymut tarczy zero“) jest zjawiskiem „momentalnym“, nie wykazującym żadnego opóźnienia: wówczas na kliszy zaznacza się przy każdym obrocie tarczy jeden obraz wiązki świetlnej, dokładnie w tym samym miejscu kliszy, odpowiadającym „azymutowi zero“ tarczy i pryzmatu. Jeżeli jednak świecenie trwa po wzbudzeniu przez czas dłuższy od 10^{-5} sek, to pomimo, że elektrody e i e' zdążyły się oddalić od siebie, obraz gasnącej stopniowo wiązki padać będzie na miejsca kliszy oddalone coraz bardziej od obrazu pierwotnego ku górze, wzgl. ku dołowi. W ten sposób na kliszy otrzymamy zamiast wąskiego ostrego obrazu wiązki, smugę rozmytą z jednej strony (rys. 2), w której spadek natężenia w przestrzeni charakteryzuje gaśnięcie świecenia w czasie.

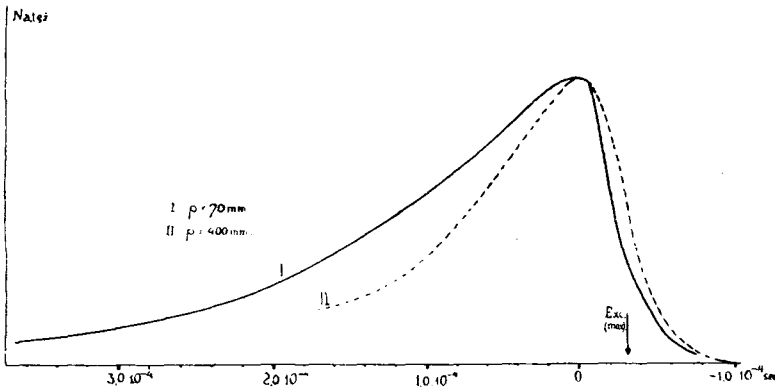
Z danych geometrycznych aparatury można natychmiast wyznaczyć zależność pomiędzy miejscem na kliszy, a odpowiadającym mu „azymutem tarczy“, wzgl. czasem. Na tych samych kliszach, co świecenie fluorescencji, fotografowano układ znaczków fotometrycznych (o natężeniu zmienianem przy pomocy nikoli), otrzymanych przy użyciu światła żarówki, przepuszczonego przez filtr niebieski (barwa badanej fluorescencji!). Rozszerzoną smugę fluorescencyjną fotometrowano w kierunku osi „czasu“ na



Rys. 2.

trzech odległościach od początku, poczem trzy otrzymane w ten sposób krzywe rozkładu natężeń zredukowano do jednej. Przebieg ich wykazywał naogół dobrą zgodność. Znajdujemy go na rys. 3 dla dwóch różnych gęstości pary Cd (ciśnienie pary nasyconej około 70 i 400 mm), przyczem krzywą II rozciągnięto w kierunku osi rzędnych tak, aby maxima przypadły na jednakowej wysokości. Strzałka „ Exc_{max} ” odpowiada „azymutowi” tarczy, przy którym istnieje największe prawdopodobieństwo uderzenia iskry wzbudzającej E_1 .

Z przytoczonych krzywych widać, że: 1^o zanik w czasie fluorescencji widzialnej pary Cd jest szybszy przy większej gęstości pary (czas



Rys. 3.

zaniku połowicznego, liczony od maximum, wynosi dla $p = 70$ mm około $1,3 \cdot 10^{-4}$ sek, dla $p = 400$ mm $0,8 \cdot 10^{-4}$ sek; 2^o krzywa zaniku zbliża się, zwłaszcza w dalszym przebiegu, do postaci krzywej wykładniczej, jakkolwiek dzięki spłaszczeniu maximum w jego pobliżu spadek jest powolniejszy; 3^o maximum natężenia fluorescencji nie schodzi się w czasie z maximum wzbudzenia, lecz jest względem tego ostatniego opóźnione o około $3 \cdot 10^{-5}$ sek. („przerwa ciemna we fluorescencji”).

Główną trudność doświadczalną opisaney metody fosforoskopowej stanowi otrzymanie możliwie dokładnej synchronizacji uderzenia iskry E_1 z obrotem tarczy; nawet w przypadku „bezczasowego” świecenia obraz na kliszy ulega pewnemu zatarciu. Aby wyznaczyć stopień desynchronizacji i ocenić jego wpływ na krzywą ewolucji fluorescencji, umieszczono tuż przed okienkiem O naczyńka poziomy drucik f (rys. 1); światło iskry E_1 ulegało na nim rozproszeniu „bezczasowemu”, dając na kliszy obraz ostry (b , rys. 2), przy układzie nieruchomym, wzgl. nieco rozmyty symetrycznie (a , rys. 1), gdy tarcza była w ruchu. Szerokość tego ostatniego obrazu wskazuje na dokładność synchronizacji; krzywa rozkładu

natężeń, otrzymana przez fotometrowanie obrazu w kierunku poprzecznym, daje bezpośrednio prawdopodobieństwo uderzenia iskry E_1 przy różnych „azymutach“. Dokładność synchronizacji zależy od szerokości przerw iskrowych E_1 i E_2 , rodzaju i stanu elektrod, wysokości napięcia i t. d. Łatwo widzieć, że ten stopień zatarcia się obrazu, wynikającego z niedoskonałej synchronizacji, jaki widzimy np. na rys. 2, nie może posiadać, praktycznie biorąc, wpływu na charakter przebiegu krzywej ewolucji fluorescencji.

Przy możliwie dokładnej analizie krzywej zaniku fluorescencji, otrzymanej bezpośrednio z fotometrowania rozszerzonego obrazu wiązki, należałoby uwzględnić, oprócz wpływu niedokładnej synchronizacji, („krzywa prawdopodobieństwa bicia iskry w zależności od azymutu“), również rozkład natężeń w samej (nierozszerzonej) wiązce fluorescencyjnej (fotometrowanej w kierunku poprzecznym). Pod względem matematycznym, zadanie wyznaczenia rzeczywistej krzywej ewolucji fluorescencji w czasie sprowadza się do rozwiązania pewnego równania całkowego typu *V o l t e r r y*; aproksymując krzywe przez pewne proste funkcje (jak np. Ae^{-kx^2} i t. p.), można zagadnienie sprowadzić do postaci prostszej. Uwzględnienie tych poprawek posiada szczególnie ważne znaczenie wówczas, gdy czas zaniku badanego świecenia jest krótki, a więc wynikające zeń rozmycie wiązki fluorescencyjnej porównywalne z rozmyciem wskutek niedokładnej synchronizacji. W każdym razie, czas zaniku, wynoszący około 10^{-5} sek, dałby się jeszcze w tych warunkach stwierdzić i wymierzyć z dokładnością $\pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ sek.

Na rys. 2 ślad b drucika f (rys. 1) otrzymano przy nieruchomej tarczy i małym „azymucie“ ujemnym; azymutowi temu odpowiada położenie wiązki fluorescencyjnej B (rys. 2). b i B odgrywają przy fotometrowaniu rolę zasadniczych punktów odniesienia, względem których liczymy przesunięcia (czasy). Z rys. 2 widać odrazu, że różnica azymutów pomiędzy b , a maximum częstości iskier a („maximum wzbudzenia“), jest znacznie mniejsza, niż odstęp pomiędzy jakimś punktem wiązki B a maximum natężenia w rozmytym obrazie tejże wiązki. Ujawnia się tu właśnie wspomniane już zjawisko „przerwy ciemnej“ we fluorescencji.

Wypada jeszcze nadmienić, że fluorescencja pasmowa na d f i o ł k o w a pary Cd (wyodrębniona od fluorescencji widzialnej przy pomocy filtru z pary bromu) nie dała mierzalnego rozszerzenia obrazu wiązki. Podobnie negatywny wynik otrzymano dla fluorescencji p r a ż k o w e j pary $Cy n k u$. Czas zaniku tych zjawisk fluorescencyjnych przypada zatem, jak zresztą należało tego oczekiwać, poniżej 10^{-5} sek. Długi czas świecenia fluorescencji pasmowej widzialnej pary Cd , jak również przebieg krzywej jej ewolucji, wskazuje na nie-elementarny charakter tego zjawiska.

Pozwalam sobie na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie P. Prof. Dr. S. P i e ń k o w s k i e m u za zainteresowanie się tą pracą oraz za liczne cenne uwagi przy jej wykonywaniu.

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu.

Rękopis otrzymany dn. 2 czerwca 1931.