

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В. А. Соколов

ВВЕДЕНИЕ

Существует немало различных видов люминесценции, из которых такие, как фотолюминесценция, хемилюминесценция, катодолюминесценция, радиолюминесценция и другие являются в настоящее время общеизвестными. Этому нельзя сказать про кандолюминесценцию, несмотря на то, что она имеет длительную и ещё далеко незаконченную историю.

Обзору работ по кандолюминесценции и посвящена данная статья. Обзор не претендует на полноту; задача его состоит в том, чтобы познакомить читателя с рассматриваемым явлением, осветить кратко основные этапы в развитии затронутого вопроса и, наконец, остановиться на самых последних работах по кандолюминесценции, связанных, главным образом, с именем

В. М. Кудрявцевой

1. ИЗ ИСТОРИИ ВОПРОСА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ещё в начале XIX века было не только известно, но и находило практическое применение замечательное свойство некоторых окислов испускать очень яркий свет при высокотемпературном калении, особенно под действием высокотемпературных пламён.

Так, например, необычайно яркое свечение извести (CaO) при прокаливании её в пламени гремучего газа долгое время под названием «друммондова света» имело широкое применение в проекционных фонарях, на маяках и т. п., пока этот своеобразный источник яркого света не был вытеснен электричеством. Общеизвестно также применение калильных сеток Ауэра, покрытых слоем из смеси окиси тория с окисью церия, которые, будучи помещёнными в пламя газовой горелки, керосиновой лампы и т. п., значительно усиливают яркость свечения.

Несмотря на довольно широкое использование особенностей свечения подобных окислов, в течение длительного периода времени (1826—1891 гг.) явление это не подвергалось детальному исследованию и не имело теоретического объяснения.

В 1891 г. Никольс обратил внимание на то, что некоторые окислы, в частности окись цинка, обладают способностью менять свою окраску при нагревании¹, а в 1892 г. опубликовал свои исследования особенностей температурного свечения окиси цинка, проявляющихся при температурах 750—900° С². Начиная с этого времени, за рубежом возникает целая школа, возглавленная Никольсом, многочисленные работы которой посвящаются исследованию особенностей свечения, которые обнаруживают некоторые окислы и соединения при чисто термическом нагревании и особенно при накаливании в высокотемпературных пламёнах. Причём последнее выделяется особо ввиду распространённого в школе Никольса мнения, что пламя в силу своей химической активности создаёт некоторые дополнительные особенности к тем особенностям свечения, которые наблюдаются у этих окислов и соединений при чисто термическом нагревании (изолированно от пламени). Общим же и принципиальным для того и другого случаев в школе Никольса является утверждение наличия у этих веществ способности к особому виду люминесценции, к так называемой «температурной люминесценции» или «люминесценции накалённых тел», известной в зарубежной физике под сокращённым названием «кандолюминесценции»³). Несмотря на то, что по отношению к некоторым веществам (смесь Ауэра и др.) было доказано, что их особые излучательные свойства в пламёнах ошибочно связывались с люминесценцией и обусловлены лишь особенностями их температурного излучения, до сих пор способность кандолюминесценции приписывается ещё целому ряду различных окислов и соединений.

Возможность люминесценции в процессе химических превращений вещества в результате нагревания, а также при химических реакциях в пламёнах принципиально не исключается, поскольку известен довольно широкий круг явлений, связанных с хемилюминесценцией; для этого достаточно напомнить известные работы В. Н. Кондратьева и его сотрудников по хемилюминесценции пламён³, хотя эти работы и не имеют прямого отношения к исследованиям по кандолюминесценции.

Поэтому, как справедливо указывает Э. И. Адирович⁴, вопрос о способности к кандолюминесценции должен решаться в каждом отдельном случае и для каждого вещества только путём непосредственного эксперимента, причём единственно возможным критерием в этом случае является критерий Вавилова-Видемана, который

³) cando — коренная основа в слове — incandescent — накалённый.

чётко отделяет люминесцентное излучение от всех других процессов радиации, рассматривая люминесценцию как избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний^{5, 4}.

Это определение прежде всего ограничивает люминесценцию от теплового равновесного излучения тел, подчиняющегося закону Кирхгофа:

$$E_{\lambda T} = A_{\lambda T} \epsilon_{\lambda T} = A_{\lambda T} \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1},$$

чем подчёркивается основной признак люминесценции — неравновесный характер процесса излучения. Но так как известно немало случаев также неравновесного излучения, которые тем не менее не относятся к люминесценции (например, отражение и рассеяние света, тормозное излучение и др.), то вторая часть критерия Вавилова-Видемана и выделяет люминесценцию среди других видов неравновесной радиации.

В целом ряде случаев, в том числе и в случаях, связанных с возможностью кандолюминесценции, при решении вопроса о характере излучения может оказаться вполне достаточным критерием лишь первая часть определения Вавилова-Видемана, так как если удаётся установить, что данный процесс излучения является равновесным, то люминесценция исключается; ясно, что при анализе заведомо неравновесных излучений необходимо пользоваться второй частью рассмотренного критерия.

Таким образом, вопрос о кандолюминесценции не может быть оторванным от общего учения о люминесценции, а определение кандолюминесценции может быть дано только на основе признака Вавилова-Видемана. В соответствии с этим признаком под кандолюминесценцией будем понимать избыточное над тепловым длительное*) излучение, возникающее при высоких температурах в некоторых окислах и соединениях, особенно в результате накаливания их в пламенах.

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Как уже указывалось, представление о способности окислов к люминесценции при накаливании впервые было развито Никольсом на примере окиси цинка.

Окись цинка является одним из наиболее характерных представителей окислов, показывающих особенности температурного

*) В смысле критерия Вавилова-Видемана, т. е. значительно превышающее по длительности период световых колебаний (более одной десятиллиардной доли секунды).

свечения; её яркое зелёно-голубое свечение при высоких температурах покажется необычным и изумительным случаем температурного излучения каждому, кто его будет наблюдать. Поэтому неудивительно, что первым объектом исследований явилась именно окись цинка. Эти исследования впервые были проделаны Никольсом и Сноу в 1892 г. и опубликованы в статье под названием «О характере света, испускаемого накалённой окисью цинка»². В названной работе было проделано сравнение излучательной способности окиси цинка с излучательной способностью металлической платины при тех же температурах по различным длинам волн в исследуемой области спектра. Плёнка из окиси цинка в этих экспериментах была нанесена путём «надымления» на полоску

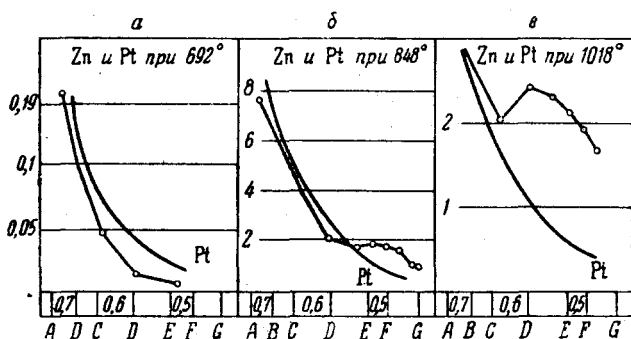


Рис. 1.

платиновой фольги, которая затем нагревалась до желаемой температуры посредством пропускания электрического тока. Спектр температурного свечения окиси и температурный спектр чистой платины сопоставлялись при тех же условиях со стандартом сравнения, в качестве которого служила специально подобранная лампа накаливания. В результате экспериментов авторами был получен ряд изохроматических и изотермических кривых. Последние приведены на рис. 1. По оси ординат на этих графиках отложена излучательная способность в относительных единицах, а по оси абсцисс — длины волн в микронах.

Первый (а) из приведённых графиков даёт типичные для случая теплового излучения кривые как для платины, так и для окиси цинка. Такое распределение имеет место при температуре ниже 700° С, причём излучение от окиси в этом случае по всему рассмотренному интервалу спектра ниже, чем излучение от платины. Следующий график (б) содержит соответствующие кривые для температуры 848° С. При этой температуре у окиси цинка совершенно определённо обозначился максимум излучения в сине-зелё-

ной области спектра, где излучательная способность окиси уже превышает излучательную способность платины при той же температуре. Более значительно этот эффект выражен при температуре 1013°C (график *в*), причём максимум излучения в этом случае смещён к длинноволновой части спектра.

Общий вывод, к которому пришли авторы в результате этих экспериментов, и состоял в утверждении того, что окись цинка при накаливании обладает способностью к особому рода температурной люминесценции. «Мы думаем, — заключают они, — что из этих экспериментов ясно, что в случае окиси цинка мы имеем дело с веществом, которое, кроме обыкновенного накаливания вследствие температуры, становится чрезвычайно люминесцентным при температуре выше 880°C »².

«Благодаря присутствию обыкновенного каления при тех же температурах, — говорят они далее, — это свойство окиси цинка оказывалось до сих пор ускользавшим от исследователя, хотя было, конечно, известно каждому, знакомому с реакцией на паяльной трубке, что окись цинка испускает свет, который весьма отличается от света угля или большинства веществ, с накаливанием которых мы знакомы»².

Таким образом, уже отличимую на-глаз такого рода необычность температурного свечения окиси цинка Никольс и Сноу считали качественным доказательством наличия здесь люминесценции. Свои же эксперименты, показавшие действительно наличие у окиси цинка спектра температурного свечения, довольно резко отличающегося от обычного спектра накаливания в случае, например, платины, и превышение по сравнению с последней излучательной способности окиси цинка при высокой температуре в сине-зелёной области спектра, Никольс и Сноу расценивали уже как количественное доказательство существования у окиси цинка особого рода температурной люминесценции^{*)}.

Уже в этой статье авторы высказали предположение, что и другие металлические окислы должны показать особенность излучения при нагревании, подобно выявленной у окиси цинка. Последующие работы Никольса и его сотрудников и были в основном посвящены исследованию температурного свечения различных окислов. Причём особенно большое внимание уделялось случаям возбуждения их свечения при помощи пламени.

^{*)} В случае нагревания теплопроводностью при отсутствии химических превращений в веществе возможность нетемпературного излучения исключается, так как обратное противоречило бы II закону термодинамики; поэтому для объяснения люминесценции в описанном случае привлекаются гипотезы, связанные с предположениями о химических реакциях в окислах, возникающих под влиянием высокой температуры (см. раздел 4).

3. КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКИСЛОВ В ПЛАМЁНАХ

Возбуждению температурного свечения окислов в пламёнах школой Никольса отводится совершенно исключительная роль. Для иллюстрации этого достаточно сказать, что по утверждению Никольса окись цинка, например, нагретая до 800° пламенем, светится в 115 раз ярче, чем нагретая до той же температуры вне пламени⁶.

Столь же большие по порядку величины коэффициенты приводятся и для случая других окислов. Убеждение в такого рода особом действии пламени и послужило причиной того, что подавляющее большинство исследований школы Никольса посвящено именно изучению особенностей свечения окислов при возбуждении пламёнами. При этом решительный вывод, к которому приходит Никольс и его сотрудники, и заключается в том, что особенности свечения окислов в пламёнах объясняются наличием у них способности к кандолюминесценции.

К этому же виду свечения отнесено также и упоминавшееся выше свечение извести (CaO) в водородно-кислородном пламени. Так, во вступительной части доклада, посвящённого кандолюминесценции и прочитанного на совещании по люминесценции в 1938 г. в Оксфорде, докладчик (Минчин) прямо сказал, что «с 1921 г. не остаётся более никаких сомнений, что свечение извести является примером кандолюминесценции»⁷.

Основными характерными особенностями кандолюминесценции в пламёнах считаются следующие^{6, 7}:

- а) световой выход во много раз больше, чем у чёрного тела, причём отношение может достигать весьма больших значений, вплоть до нескольких сотен;
- б) эта особенность отчётливо проявляется в пламёнах, содержащих водород и кислород;
- в) наиболее эффективной частью пламени является граница между восстановительной и окислительной частью пламени;
- г) очень короткое послесвечение;
- д) люминесценция существует только между определёнными температурными пределами, внутри которых появляются максимумы, характерные для данного вещества;
- е) спектр излучаемого света даёт полосы, иногда с правильными частотными интервалами. Однако эти полосы в ряде случаев наблюдаются и при простом накаливании.

В случае простого накаливания отчётливо проявляются также особенности г) и д).

Характерным для многих кандолюминесцирующих образцов является эффект «усталости», заключающийся в том, что в последующие стадии возбуждения интенсивность свечения падает по сравнению с первоначальными⁶.

Одни авторы говорят о существенном влиянии на кандолюминесценцию активаторов, другие же отрицают это^{7, 12}.

Веществами, на которых можно наблюдать кандолюминесценцию в пламёнах, являются главным образом окислы металлов 2-й группы и некоторых рядов 3-й, 4-й и 5-й групп периодической системы Менделеева. Они могут быть систематизированы следующим образом:

а) группа 2-я: окиси Be, Mg, Ca, Zп и в слабой степени Sr и Ba^{6, 7, 8};

б) группа 3-я: окиси B, Al, Ga и, вероятно, всех редкоземельных элементов^{6, 7};

в) группа 4-я: окиси Si, Ti, Th и Zr^{7, 9};

г) группа 5-я: окись ниобия (Nb)^{7, 10};

д) некоторые сульфиды, среди которых особенно выделяется ZnS⁶.

Цвет кандолюминесценции у целого ряда веществ (ZnO, ZnS, TiO₂ и др.) голубой или правильнее зелёно-голубой, но у некоторых веществ кандолюминесценция характеризуется вообще только очень сильным увеличением яркости во всей видимой области при внесении окисла в высокотемпературное пламя.

Наблюдение кандолюминесценции окислов в пламёнах в большинстве случаев⁶ проводилось путём сравнения с помощью оптического пирометра излучательной способности исследуемого окисла с излучательной способностью какого-нибудь чёрного окисла, приближающегося по коэффициенту поглощения к абсолютно чёрному телу (окись урана и т. п.). Так в экспериментах Никольса, Ховса и Вильбера⁶ подобная окись наносилась на поверхность алундового кольца с внешним диаметром в 1 см и шириною в 2 мм. Исследуемым белым*) окислом покрывался внутренний диск этого кольца, выполненный также из алунда. Такого рода агрегат и помещался непосредственно в то высокотемпературное пламя, в котором велось исследование, так, чтобы поверхности диска и кольца были на одном уровне.

При наблюдениях через оптический пирометр картина кандолюминесценции в этом случае, по свидетельству авторов, выступает особенно отчётливо и наглядно. Так, например, если рассматривать явление через красный фильтр ($\lambda = 0,65 \mu$), то поверхность кольца, покрытого чёрным окислом, будет казаться светлой, а внутренний диск с исследуемой окисью будет выступать в виде тёмного пятна, так как в красной части спектра кандолюминесценции нет и излучение чёрного тела интенсивнее излучения исследуемого окисла. Если при этом нить лампы пирометра довести до такой степени накала, что она будет выглядеть тёмной

*) Как правило, окислы, обладающие описанной особенностью температурного свечения, имеют при обычных условиях белую окраску.

на фоне светлого кольца и светлой на фоне тёмного диска с исследуемым окислом, то в поле пирометра будем иметь картину, изображённую на рис. 2, а. При рассматривании же через голубой фильтр ($\lambda = 0,45 \mu$) эффект обращается (рис. 2, б), что и расценивается как следствие наличия кандолюминесценции в голубой области у исследуемого окисла, где его излучение превышает по интенсивности излучение чёрного тела в условиях одного и того же пламени.

Методом оптического сравнения излучательной

способности целого ряда окислов, помещаемых в высокотемпературное (обычно водородно-кислородное) пламя, с излучательной способностью чёрного тела (окись урана или другие чёрные окислы) в тех же условиях, в интервале температур от 600 до 1600° С.



Рис. 2.

В результате подобных измерений

было получено, что превышение интенсивности свечения исследованных окислов в голубой части спектра над температурным излучением чёрного тела в тех же условиях достигает в отдельных случаях чрезвычайно больших значений, о чём можно судить из табл. I, где для иллюстрации приведены данные по некоторым окислам. Таблица содержит отношения интенсивности излучения исследованных окислов и интенсивности излучения чёрного тела, полученные Никольсом и Ховсом⁶ для голубой области при температуре 665° С. Через I_0 в таблице обозначена интенсивность излучения чёрного тела, через I_0 — интенсивность излучения исследованного окисла.

Таблица I

Наименование окисла	$\frac{I_0}{I_0}$
CaO	216,0
MgO	156,7
BeO	437,0
ZrO ₂	53,1
SiO ₂	195,0
Al ₂ O ₃	617,0

4. ОБЪЯСНЕНИЯ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В школе Никольса высказывалось предположение, что кандолюминесценция является результатом молекулярной перестройки, происходящей в окислах под действием высоких температур¹¹. Основанием для такого предположения служил тот факт, что для ряда окислов оптимальные для кандолюминесценции температуры соответствуют температурам, при которых имеет место изменение электропроводности у этих окислов^{6, 12}. Но эта гипотеза не была принята ввиду того, что она не может объяснить продолжительности процесса (свечение наблюдается всё время, пока ведётся

нагревание) и, кроме того, предположение о молекулярной перестройке не подтверждено рентгенографическими исследованиями.

Выдвигалась также гипотеза о том, что энергия некоторых возбуждённых молекул или атомов в пламени передаётся кристаллической решётке твёрдого тела⁶. Не раз высказывалось также предположение о том, что явление кандолюминесценции связано с флуоресценцией, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением пламени⁶.

Но наиболее распространённой и почти общепринятой в школе Никольса гипотезой, объясняющей кандолюминесценцию, является восстановительно-окислительная гипотеза^{6, 7, 13}. Согласно этой гипотезе, выдвинутой в основном для случая возбуждения в пламени, кандолюминесценция является следствием двойного процесса, в котором восстановление и окисление быстро следуют друг за другом в ряде нестабильных состояний, возникающих под действием восстановительной и окислительной зон пламени.

Эта гипотеза может быть распространена и на случай кандолюминесценции вне пламени в предположении, что восстановление металла из окисла, т. е. разложение окисла, может происходить не только под действием химических реагентов, наличие которых характерно для пламени, но и под действием просто высокой температуры (окисление происходит как за счёт того же самого, освобождённого из окисла, кислорода, так и за счёт кислорода воздуха); химическая же активность пламени является той причиной, которая в большой степени повышает интенсивность реакций восстановления и окисления, чем и объясняется значительное превышение яркости свечения окисла в пламени по сравнению с чисто термическим возбуждением кандолюминесценции.

Аргументы, которые выдвигались в пользу восстановительно-окислительной гипотезы, суть следующие^{6, 7}:

а) наиболее эффективной областью пламени является (как уже упоминалось) граница между восстановительной и окислительной частью пламени;

б) пламена, содержащие водород и кислород, оказывают наибольшее действие на возбуждение кандолюминесценции;

в) большинство окислов, способных к кандолюминесценции, образуют недоокиси;

г) в случае наблюдения кандолюминесценции при нагревании окисла в вакуумном сосуде эвакуация сосуда от воздуха приводит к заметному уменьшению свечения.

Эти основные аргументы и принимаются в качестве доказательства справедливости восстановительно-окислительной гипотезы.

Наиболее существенным в рассматриваемой гипотезе процессом, в результате которого непосредственно возникает видимое

свечение, необходимо считать процесс окисления как процесс рекомбинации, который обычно является основой непрерывного спектра хемилюминесценции. Процессу же восстановления в объяснении кандолюминесценции отводится роль подсобного процесса, поставляющего материал для окисления, подтверждением чего считается следующее.

Хотя наиболее эффективной частью пламени является граница между восстановительной и окислительной областью пламени, кандолюминесценция в общем наблюдается в обеих частях, но весьма по-разному, в связи с чем Никольсом и Ховсом введены даже специальные термины — «фаза R» и «фаза O» (от «Reduction» — восстановление и «Oxidation» — окисление)⁶. Основным отличием «фазы O» (излишек кислорода) от «фазы R» (избыток восстановителя-водорода) является наиболее сильное и отчётливое проявление в первой из них характерных признаков кандолюминесценции, в частности — интенсивности зелёно-голубого свечения.

Как отмечают Никольс и Ховс, особенно наглядно очень сильное влияние на кандолюминесценцию именно окислительной части пламени и весьма отчётливое различие между фазами «O» и «R» выступают на примере ниобия. Если кусок этой окиси вводится постепенно со стороны во внешнюю, т. е. окислительную, часть водородного пламени, то сразу же возникает бледное зелёно-голубое свечение. При вдвигании же этого куска дальше внутрь пламени, т. е. в восстановительную часть, цвет его внезапно меняется с голубого на красный. Если же одна часть того же куска окиси находится в восстановительной, а другая — в окислительной области пламени, то можно наблюдать границу между красным и зелёно-голубым свечением, причём максимум свечения, как и в случае других окислов, располагается у границы со стороны внешней, окислительной, части пламени.

Наблюдающееся во многих случаях усиление кандолюминесценции у границы между окислительной и восстановительной областью пламени объясняется по рассматриваемой гипотезе тем, что здесь, с одной стороны, интенсивно идёт восстановление металла водородом, т. е. «поставка» материала для окисления, и, с другой стороны, имеется возможность и для быстрого окисления кислородом; дальше же, в самой внешней части пламени, несмотря на наличие кислорода, свечение уменьшается ввиду уменьшения концентрации восстановленного металла. В восстановительной же области пламени, несмотря на активное восстановление, интенсивная кандолюминесценция не может иметь места ввиду недостатка кислорода.

Таким образом, резюмируя, можно сказать, что восстановительно-окислительная гипотеза кандолюминесценции — это химическая гипотеза, рассматривающая кандолюминесценцию как хемилюминесценцию, возникающую в результате процесса окисления.

5. ОТРИЦАНИЕ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Другая группа предположений, выдвинутых для объяснения кандолюминесценции, сводится фактически к отрицанию таковой и к объяснению вышеописанных особенностей свечения окислов лишь только особенностями их теплового излучения.

Сомнения относительно существования кандолюминесценции высказывались в разное время Ленардом, Шмидтом, Гизольфом и другими⁷, причём эти сомнения приобрели реальную почву особенно после того как группой исследователей во главе с Рубенсом было с неопровержимостью доказано, что исключительные излучательные свойства смеси Ауэра-Вельсбаха (99% окиси тория и 1% окиси церия), расценивавшиеся ранее как что-то совершенно чуждое для теплового излучения⁷, объясняются лишь только особенностями последнего, проявляющимися у компонентов смеси при помещении её в пламя горелки.

Кратко эти особенности состоят в следующем^{7, 14}. Чистая окись церия (Ce_2O_3), помещённая в то же пламя, в котором находится окись тория (ThO_2), вследствие своей большой поглощательной, а следовательно, и испускательной способности в инфракрасной области спектра, принимает более низкую температуру, чем окись тория (при $T = 1800^\circ \text{K}$ у ThO_2 , Ce_2O_3 имеет $T = 1350^\circ \text{K}$). Причём окись церия, имея минимум излучения только в области, прилегающей к бр, обладает весьма значительной излучательной способностью во всём спектре, в том числе и в видимой части. У окиси же тория излучательная способность ничтожна в видимой области и в значительной части инфракрасного спектра. Прибавление окиси церия к окиси тория значительно увеличивает испускательную способность в видимом спектре, но одновременно увеличивается испускание и в инфракрасной области. Но оказывается, что прибавление небольшого (порядка 1%) количества окиси церия не влияет заметно на инфракрасное излучение, следовательно, и на температуру смеси, и увеличивает только испускание в видимой области без заметного понижения температуры, благодаря чему значительно повышается световая экономичность смеси. Покрытый этой смесью ауэровский колпачок, помещённый в пламя рядом с чёрным телом, по сравнению с последним будет иметь более высокую температуру ввиду того, что он расходует значительно меньше энергии на инфракрасное излучение, чем чёрное тело. А так как в видимой области поглощательная способность ауэровской смеси близка к единице, то яркость колпачка за счёт его более высокой температуры заметно превышает яркость чёрного тела в условиях одного и того же пламени.

Смитом¹⁵ экспериментально было показано, что селективность излучения является причиной повышения яркости и других излу-

чателей, возбуждаемых пламенем. Очевидно, что подобное явление может иметь место и во многих случаях, описанных Никольсом, Ховсом, Вильбером и другими, особенно если в этих случаях применялся только метод оптического пирометра и не использовались непосредственные измерения температур исследуемого окисла и чёрного тела, которые в условиях пламени, надо сказать, не являются легко осуществимыми и вполне надёжными.

Таким образом, сомнения, высказанные относительно наличия кандолюминесценции, во многих случаях являются вполне существенными. Вместе с тем кандолюминесценция некоторых твёрдых тел при температурах ниже красного каления представляет собой, повидимому, истинную люминесценцию. Так, подобную люминесценцию в низкотемпературном пламени можно получить, по Смитсу¹⁵, от нитрида бора и окиси кальция, активированных малыми количествами висмута, марганца, празеодима и т. д. Чистые вещества, по утверждению автора, не дают этого эффекта, так как существенно присутствие активатора.

Что же касается кандолюминесценции при высоких температурах, то наличие люминесценции в этих случаях нельзя считать доказанным, так как подавляющая часть излучения при этом имеет, повидимому, тепловую природу. Единственно правильным путём в раскрытии природы подобного излучения в каждом конкретном случае, как уже указывалось, является применение критерия Вавилова-Видемана. Именно этот путь был избран В. М. Кудрявцевой в исследованиях по кандолюминесценции; для выяснения возможности применения закона Кирхгофа к изучаемым случаям свечения она прежде всего приступила к исследованию поглощательной способности выбранных объектов (ZnO , ZnS и др.) при различных температурных режимах (см. раздел 6).

В заключение данного раздела необходимо заметить, что многие чисто качественные аргументы, выдвинутые за кандолюминесценцию, могут быть обращены и против неё. Так, наиболее эффективное действие водородно-кислородного пламени объясняется, скорее, не его химической активностью, а его высокой температурой, поскольку общеизвестно, что пламя гремучего газа является наиболее высокотемпературным в ряду многих других пламён.

Также чисто тепловым эффектом является, повидимому, и различное действие на окисел восстановительной и окислительной областей пламени, так как хорошо известно, что внешняя, т. е. окислительная часть пламени, имеет более высокую температуру, чем внутренняя, восстановительная, область его.

Уменьшение интенсивности свечения окисла при длительном нагревании его в вакууме может быть объяснено увеличением концентрации металла за счёт разложения окисла, металл же, не обладая теми свойствами в смысле поглощения и т. д., которые

характерны для окисла, уже и не проявляет особенностей голубого свечения, благодаря чему интенсивность этой компоненты при нагревании окисла в вакууме падает.

Постепенным увеличением концентрации металла можно объяснить, повидимому, и наблюдающийся при «кандолюминесценции» эффект «усталости».

6. ОСОБЕННОСТИ В ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА У НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ И ИХ ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Ещё Никольс¹ обратил внимание на изменение окраски окиси цинка при нагревании (с повышением температуры ZnO меняет белый цвет на жёлтый), что указывало на изменение её поглощательной способности с температурой. Никольс объяснил это изменением рассеяния вещества в коротковолновой части спектра и в последующей своей работе² по исследованию особенностей свечения ZnO при температурах выше 700° C пытался связать это с особенностями температурного свечения, но на основе экспериментов, описанных нами в разделе 2, пришёл к решительному выводу о наличии у ZnO кандолюминесценции.

Грутом и Гизольфом⁷ было высказано предположение, что область сплошного поглощения у ZnO, лежащая при комнатной температуре в ультрафиолете, смещается с повышением температуры в видимую часть спектра, чем и обусловлено как изменение окраски, так и особенность температурного свечения ZnO. При этом Гизольф, исследовав спектр поглощения окиси цинка при температурах от комнатной и до 500° C, действительно обнаружил наличие подобного сдвига. По данным Гизольфа предел поглощения у ZnO при комнатной температуре лежит около 3850 Å и при 500° C — у 4600 Å. Гудив¹⁶ указывает, что по его данным начало полосы поглощения у ZnO при комнатной температуре находится около 4000 Å и полное поглощение начинается с 3850 Å. Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов¹⁷ исследовали поглощение тонких плёнок окиси цинка на просвет фотографическим методом при температурах жидкого воздуха, комнатной и 100° C. При этом было установлено, что при температуре жидкого воздуха полоса поглощения окиси цинка начинается с 3800 Å и полное поглощение — с 3700 Å; при нагревании до +20° C граница собственного поглощения смещается в сторону длинных волн до 3860 Å и при +100° C до 3880 Å.

В. М. Кудрявцевой с сотрудниками была выполнена серия работ по исследованию смещения края полосы поглощения окиси цинка с изменением температуры вплоть до высоких температур, так как последнее представляет особый интерес в связи с кандолюминесценцией ZnO, проявляющейся при температурах выше 700° C.

Первые опыты были проведены в 1941 г. путём изучения спектров диффузно рассеянного прессованным порошком ZnO света электрической лампы. Эти опыты дали начало полосы поглощения при комнатной температуре у 4100 \AA и границу сплошного поглощения при 3800 \AA . При температуре 900°C начало полосы поглощения сместилось в видимую область далее 4700 \AA ^{18, 19}. Попутно были проведены разведочные опыты с сернистым цинком, для которого также обнаружилось смещение полосы поглощения с повышением температуры в видимую область.

Далее П. С. Литвиновой и Н. Л. Гастинг¹⁸ было исследовано методом диффузного рассеяния смещение края полосы поглощения порошка окиси цинка, накатанного на стекло, при температурах от -45° до 500°C , и установлено равномерное смещение полосы поглощения с повышением температуры в сторону больших длин волн.

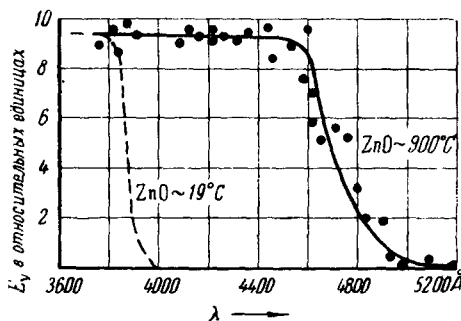


Рис. 3.

Затем В. М. Кудрявцевой и Г. И. Синяпкиной^{18, 20} с помощью фотометра Пульфриха (также методом рассеяния) было выполнено исследование поглощения окиси цинка (а также и сернистого цинка) в видимой области спектра при изменении температуры от комнатной и до 950°C .

В результате всех этих исследований был окончательно установлен характер поглощения окиси цинка и его изменение с температурой до её значений, характерных для кандалюминесценции.

Оставаясь полным в области больших частот, поглощение у ZnO резко падает в сравнительно узком интервале частот до весьма малых величин, характерных для белых порошков. При повышении температуры полоса поглощения окиси цинка сдвигается в область видимого спектра, причём так, что изменение поглощения на границе полосы поглощения имеет один и тот же характер при всех температурах в интервале от -180° до $+950^\circ \text{C}$.

На рис. 3 приведена кривая поглощения ZnO для температуры 950° ; пунктирная кривая показывает поглощение при

комнатной температуре. В этих пределах кривая равномерно передвигается с повышением температуры в сторону больших длин волн.

Исследования ZnS были менее подробными, но установлено¹⁸, что и здесь имеет место систематическое смещение края полосы поглощения с повышением температуры в видимую область так, как это показано на рис. 4.

В последующей работе В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной²¹ установленные особенности поглощения окиси цинка были поставлены в связь с «кандолюминесценцией» ZnO при её термическом возбуждении и показано количественно подчинение этого вида свечения закону Кирхгофа $E_{\lambda T} = A_{\lambda T} \cdot \varepsilon_{\lambda T}$.

Как вытекает из этого закона, изменение поглощательной способности тела $A_{\lambda T}$ в случае теплового излучения ведёт соответственно к изменению его излучательной способности $E_{\lambda T}$. Следовательно, в соответствии с тем изменением поглощательной способности $A_{\lambda T}$, которое характерно для окиси цинка, её температурное излучение должно меняться от излучения нечёрного тела до излучения, близкого по интенсивности к излучению чёрного тела согласно схеме, приведённой на рис. 5. На этой схеме через E обозначена ветвь кривой излучательной способности

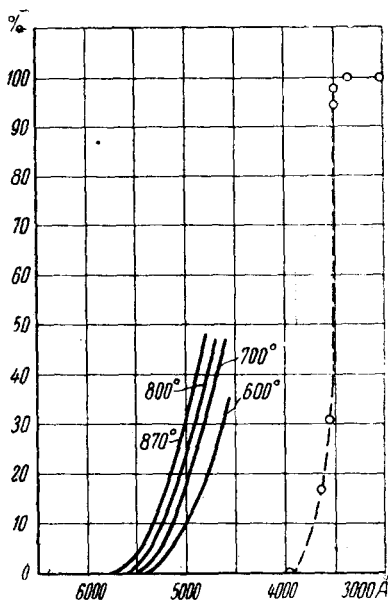


Рис. 4.

в зависимости от λ для нечёрного тела с некоторым коэффициентом поглощения A для температуры T . E_0 — то же, для другого тела, коэффициент поглощения которого A_0 для той же температуры значительно больше, чем у первого, приближаясь по своему значению к 1 (чёрное тело). Сплошная кривая даёт излучение при этой же температуре для веществ, у которых поглощение резко меняется от значений A до значений A_0 так, как это показано на нижней части схемы, т. е. подобно изменению поглощения у окиси цинка (рис. 3).

Следовательно, все вещества, обладающие сплошной полосой поглощения с резко обрывающимся краем должны в соответствии с законом Кирхгофа иметь на кривой температурного излучения побочный максимум, отвечающий резкому изменению поглощательной

способности A , что и иллюстрируется рис. 5. Так как граница сплошного поглощения у ZnO с повышением температуры смещается из ультрафиолета в длинноволновую часть спектра, достигая при температурах $800—1000^\circ C$ зелёно-голубой области спектра, то согласно рис. 5 на кривой температурного излучения ZnO и должен появиться побочный, «зелёно-голубой», максимум.

В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной было показано, что особенности температурного свечения ZnO вполне укладываются в эту схему. Положение максимума обычно соответствует положению края полосы поглощения ZnO для данной температуры. Рис. 6 изображает (по данным В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной) энергию температурного излучения окиси цинка E , при $900^\circ C$ в зависимости от частоты в зелёно-голубой области свечения.

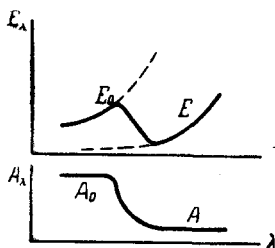


Рис. 5.

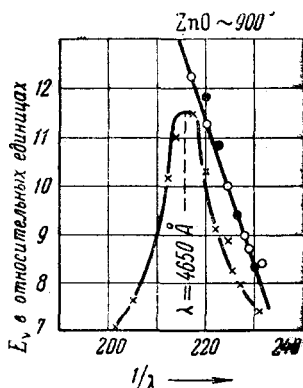


Рис. 6.

Максимум здесь соответствует длине волны $\lambda = 4650 \text{ \AA}$, при которой также для температуры $900^\circ C$, как показывает рис. 3, достигается полное поглощение.

Авторы показали, что E , изменяется с частотой $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ пропорционально величине $\lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$.*

На рис. 6 прямая справа изображает ход $\lg E$ при $900^\circ C$ для ветви кривой, спадающей в сторону ультрафиолетовой части спектра (кружочки на прямой), точками нанесены значения $\lg \left(\lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}\right)$.

*) Закон Кирхгофа применялся в виде $E_{\lambda T} = A_{\lambda T} \cdot \epsilon_{\lambda T} = A_{\lambda T} C_1 \times \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$, где функция $\epsilon_{\lambda T}$ взята в форме Вина, вполне оправдывающей себя в видимой области спектра при температурах, не превышающих $3000^\circ K$.

Приведённая на рис. 6 спектрограмма получена фотографическим путём; как отмечают авторы, малая чувствительность плёнки в длинноволновой области спектра не позволила получить второй ветви, т. е. нового подъёма интенсивности в длинноволновую сторону спектра. В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной были проведены также визуальные фотометрические исследования, при которых этот подъём обнаруживается совершенно отчётливо. Прологарифмировав энергии температурного излучения ZnO по данным визуального фотометрирования и изобразив их графически в зависимости от частоты, они получили две параллельные прямые, смещённые друг относительно друга и представляющие в логарифмическом масштабе ветви E_0 и E (рис. 5), что количественно подтвердило подчинение закону Кирхгофа изученного вида свечения ZnO .

Так как граница полосы поглощения ZnO сдвигается с повышением температуры в длинноволновую часть спектра, то и максимум излучения, соответствующий резкому изменению поглощения, также должен при повышении температуры передвигаться в ту же сторону. Исследования В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной показывают, что это действительно имеет место²¹. Кроме того, смещение побочного максимума на кривой температурного свечения ZnO чётко обнаружилось также и в исследованиях Никольса и Сноу, как это легко видеть из сравнения полученных ими кривых излучения окиси цинка при $848^\circ C$ и $1018^\circ C$, приведённых на рис. 1.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что тепловая природа особенностей свечения окиси цинка в случае чисто термического возбуждения (в опытах В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной нагревание окиси производилось с помощью электрической печи) является окончательно установленной, чем доказана несостоятельность представлений Никольса о температурной люминесценции ZnO .

Подобная же серия опытов была проделана В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной^{22, 23} по отношению к двуокиси титана (TiO_2), которая числится в ряду активно кандолюминесцирующих веществ^{6, 7}.

Исследование поглощения у TiO_2 показало, что оно имеет такой же характер, как у ZnO и ZnS , а именно — сплошная полоса с резко обрывающимся краем, которому на кривой температурного излучения соответствует побочный максимум, как это легко видеть из рис. 7, где представлены (по данным В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сняпкиной) зависимость поглощения (верхняя кривая) и температурного излучения (нижняя кривая) TiO_2 от длины волны при температуре $800^\circ C$, причём, как и в случае ZnO , имеет также место смещение побочного максимума температурного излучения с повышением температуры в сторону более длинных

волн, что хорошо видно из рис. 8, где приведены кривые излучения TiO_2 для температуры 600 и 800°С. Количественное подчинение излучения TiO_2 закону Кирхгофа, т. е. его равновесный характер, особенно убедительно иллюстрируется рис. 9, изображающим функцию $f\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \lg E + 5 \lg \lambda$ для температурного излучения TiO_2 при 800°С. Значения $f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$, вычисленные на основе экспериментальных данных, соответствующие двум ветвям E_0 и E_c

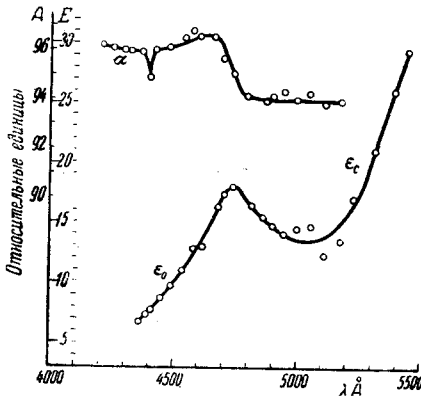


Рис. 7.

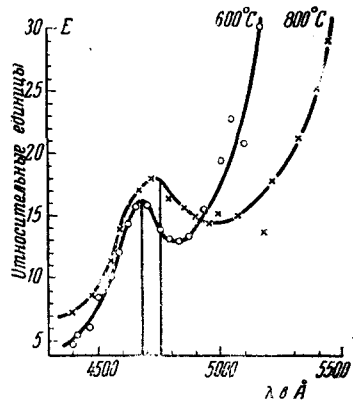


Рис. 8.

кривой температурного излучения TiO_2 (рис. 7), хорошо ложатся на этом графике на две параллельные прямые*), смещённые друг относительно друга, благодаря скачкообразному изменению поглощательной способности окисла. Г. И. Синяпкиной было изучено также температурное свечение ZnS , для которого были получены точно такие же результаты²³.

Таким образом, проведённые исследования по отношению к TiO_2 и ZnS показали, что проявляющиеся у них при термическом возбуждении особенности свечения имеют также чисто тепловую природу и ни в коей мере не связаны с люминесцентным излучением.

*) Логарифмирование формулы $E_{\lambda T} = A_{\lambda T} C_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$ приводит к выражению $\lg E + 5 \lg \lambda = \lg(A C_1) - \frac{C_2}{T} \cdot \frac{1}{\lambda}$, которое является уравнением прямой вида $f\left(\frac{1}{\lambda}\right) = a + b \frac{1}{\lambda}$.

Описанные исследования подтверждают не только качественно, но и количественно, что особенности температурного свечения ZnO , ZnS , TiO_2 (и других подобных им в отношении поглощения

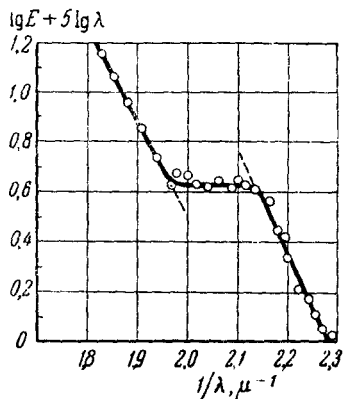


Рис. 9.

веществ) связаны с особенностями поглощения и целиком подчинены законам равновесного излучения.

7. ТЕРМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР СВЕЧЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИНКА И ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЕГО ОКИСИ В ПЛАМЯХ

Опыты В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сияпкиной, показавшие несостоятельность представлений о наличии кандолюминесценции у ZnO , ZnS и TiO_2 в случае термического накаливания, поставили под сомнение существование кандолюминесценции этих веществ и при возбуждении их в пламенах.

В. А. Соколовым²⁴ подробно в этом направлении была исследована окись цинка, причём, поскольку наиболее распространённые гипотезы, объясняющие кандолюминесценцию, отводят решающую роль химической активности пламени и особенно восстановительно-окислительным процессам, в которых окисление рассматривается как причина возникновения спектра кандолюминесценции (см. раздел 4), то прежде всего была поставлена цель выяснить (на основе применения критерия Вавилова-Видемана) природу свечения при окислении цинка.

Эксперименты были выполнены на установке, позволявшей производить сжигание цинка в атмосфере кислорода и фотографировать через спектрограф сопровождающее окис-

ление яркое свечение пламени. Полученный спектр изображён на рис. 10.

Интересно, что в сине-зелёной части этого спектра имеется максимум, вид и положение которого характерны для спектра температурного свечения ZnO .

Повторение в спектре пламени, сопровождающем окисление цинка, спектра температурного свечения его окисла говорит о том, что свечение при окислении цинка обязано своим происхождением температурному свечению частиц образовавшегося в результате реакции окисла, раскалиённых до высокой температуры за счёт теплоты реакции. Если это так, то в данной области спектра

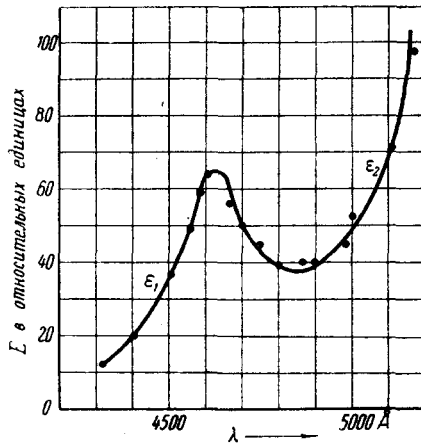


Рис. 10.

имеет место лишь температурное свечение частиц окисла. В этом случае, как и в случаях ранее рассмотренных, ветви кривой излучения E_1 и E_2 согласно закону Кирхгофа должны изменяться

с частотой $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ пропорционально величине $\lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$. Действительно, как показывает рис. 11, экспериментальные точки, соответствующие значениям $(\lg E + 5 \lg \lambda)$, хорошо ложатся на теоретические прямые, дающие значения $(\lg E + 5 \lg \lambda)$ для этих ветвей при температуре горения цинка ($\sim 1000^\circ C$). Кроме того, проделанный автором по формуле Кирхгофа расчёт показал, что вид и положение края полосы поглощения ZnO при данной температуре не только качественно, но и количественно соответствует положению и форме побочного максимума на кривой излучения в спектре окисления цинка. На рис. 12 сверху приведена соответствующая

этому случаю кривая излучения, снизу же — кривая поглощения, ZnO по данным В. М. Кудрявцевой и др. Чёрными точками отмечены экспериментальные данные по поглощению ZnO, белые же точки — результаты расчёта по формуле Кирхгофа на основании экспериментальных точек приведённой сверху кривой излучения.

Всё это говорит о полном подчинении закону Кирхгофа спектра окисления цинка в изученной области спектра. Поскольку не обнаруживается неравновесного излучения при процессах окисле-

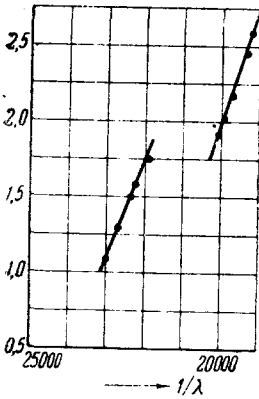


Рис. 11.

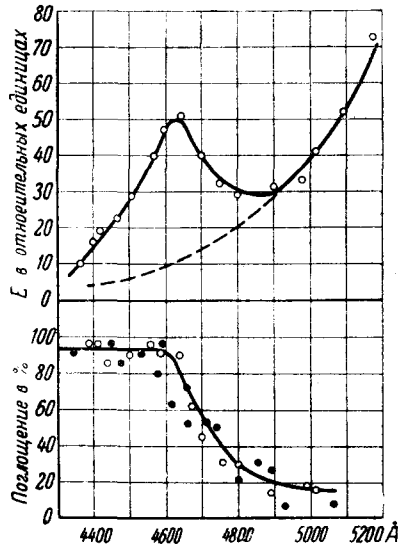


Рис. 12.

ния цинка, происходящих в их чистом виде, то тем более его нельзя наблюдать при тех процессах окисления, которые могли бы иметь место в результате частичного разложения ZnO под действием высокой температуры или под влиянием химически активных реагентов пламени, что говорит о несостоятельности восстановительно-окислительной гипотезы кандолюминесценции по отношению к ZnO.

Автором была поставлена также серия экспериментов по изучению спектров свечения ZnO при возбуждении в пламенах. Для этого были использованы пламена бензиновой горелки, светильного и водяного газа, а также смеси этих газов с водородом. Химический состав пламен был различным, причём наиболее химически активным в смысле восстанавливающих свойств являлся водяной газ с содержанием (по данным Н. Н. Норкина²⁵) водорода свыше 50% и окиси углерода (CO) до 30%. Несмотря

на различную химическую активность пламён, спектр свечения ZnO при возбуждении в них имел всегда один и тот же характер, а именно — повторение спектра температурного свечения окиси цинка.

На рис. 13 приведён спектр свечения ZnO при возбуждении бензиновым пламенем. Легко видеть, что это действительно обычный спектр температурного свечения окиси цинка с характерным для неё побочным максимумом в сине-зелёной области спектра.

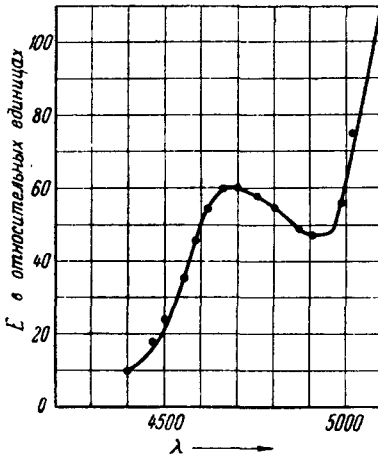


Рис. 13.

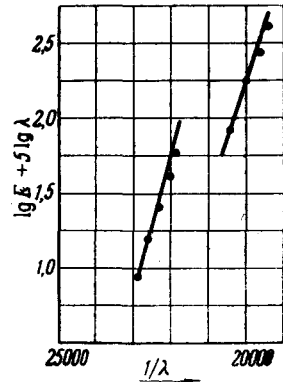


Рис. 14.

Количественным подтверждением чисто термической природы этого спектра является также хорошее совпадение экспериментальных точек, соответствующих значениям $(\lg E + 5 \lg \lambda)$ с теоретическими прямыми (рис. 14), причём, как показали расчёты, вид и положение побочного максимума в пределах разброса точек также количественно согласуется (по закону Кирхгофа) с формой и положением полосы поглощения ZnO при той же температуре. Такого же типа спектры и такие же количественные результаты были получены и в случае возбуждения ZnO другими вышеупомянутыми пламёнами.

Результаты описанных опытов позволили однозначно ответить на вопрос о природе особенностей свечения ZnO и при возбуждении в пламёнах: свечение это не связано заметным образом с неравновесными процессами излучения и единственной причиной его возникновения является термическое возбуждение за счёт высокой температуры пламени.

В. А. Соколовым были проделаны разведочные опыты также с ZnS , CaO и MgO^{26} , которые позволили думать, что в случае возбуждения этих веществ в пламенах решающую роль играет также равновесная компонента свечения.

ВЫВОДЫ

Приведённый здесь краткий обзор работ по кандолюминесценции показывает, что история этого вопроса является длительной и довольно запутанной. Несомненную ясность в этот вопрос вносит серия работ, выполненных под общим руководством и при непосредственном участии В. М. Кудрявцевой. Успех этих работ обязан прежде всего тому, что был выбран единственно правильный путь исследования, а именно — применение критерия Вавилова-Видемана, который всегда должен привести к однозначному ответу там, где речь идёт о возможности люминесцентного излучения.

Правда, эти работы не позволяют ещё окончательно сказать, что кандолюминесценции вообще не существует, так как в них исследовано пока небольшое количество веществ из тех, которым приписывается способность кандолюминесценции, но, тем не менее, чёткие результаты этих исследований заставляют высказать вполне законное сомнение по поводу решающего значения неравновесной радиации и во всех других случаях, связанных с представлениями о кандолюминесценции.

Надо думать, что в будущем слово «кандолюминесценция» вообще не найдёт применения в научной терминологии, а если и останется, то будет применяться для обозначения описанных особенностей температурного свечения тел с полным сознанием того, что этот термин вошёл в науку в результате научных ошибок и заблуждений и ни в коей мере не отражает существа явления.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Nichols and B. N. Snow, *Phil. Mag.* **32**, 401 (1891).
2. E. L. Nichols and B. N. Snow, *Phil. Mag.* **33**, 19 (1892).
3. В. Н. Кондратьев, *Усп. химии* **12**, 4 (1943).
4. Э. И. Адирович, *Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов*. Гостехиздат, М. — Л., 1951.
5. С. И. Вавилов, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **9**, 278 (1945).
6. E. L. Nichols, H. L. Howes and D. T. Wilber, *Cathodo-luminescence and the luminescence of incandescent solids*, 1928.
7. L. T. Minchin, *Trans. Farad. Soc.* **35**, 163 (1939).
8. E. L. Nichols and H. L. Howes, *Phys. Rev.* **19**, 314 (1922).
9. E. L. Nichols, *Phys. Rev.* **22**, 420 (1923).
10. E. L. Nichols and Stanford, *J. Opt. Soc. Amer.* **26**, 91 (1936).
11. E. L. Nichols and H. L. Howes, *J. Opt. Soc. Amer.* **22**, 170 (1932).

12. E. L. Nichols and D. T. Wilber, *Phys. Rev.* (2), **17**, 453 (1921).
13. E. L. Nichols and Boardman, *J. Opt. Soc. Amer.* **20**, 115 (1930).
14. Рибо, *Оптическая пирометрия*, ГТТИ, 1934.
15. А. Гейдон, *Спектроскопия и теория горения*, Изд. ин. лит., М., 1950.
16. C. T. Goodeve, *Trans. Farad. Soc.* **33**, 340 (1937).
17. Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов, *Труды СФТИ* **24**, 181 (1947).
18. В. М. Кудрявцева, Г. И. Синяпкина, П. С. Литвинова и Н. Л. Гастинг, *Уч. зап. Томского ун-та* **8**, 33 (1948).
19. В. М. Кудрявцева, Ф. И. Вергунас и П. С. Литвинова, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **9**, 404 (1945).
20. В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина, *Труды СФТИ* **24**, 214 (1947).
21. В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина, *ДАН* **59**, 1411 (1948).
22. В. М. Кудрявцева, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **13**, 115 (1949).
23. Г. И. Синяпкина, *ЖЭТФ* **19**, 581 (1949).
24. В. А. Соколов, *ДАН* **66**, 45 (1949).
25. Н. Н. Норкин и Г. Д. Спецци, *Изв. Томск. политехнич. ин-та* **66**, 3 (1948).
26. В. А. Соколов, *Труды СФТИ* **27**, 59 (1948); **28**, 393 (1949).