

В. А. СОКОЛОВ

О ТЕРМИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ СВЕЧЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИНКА И ОБ ОТСУТСТВИИ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ У ЕГО ОКИСИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 III 1949)

Введение. Окись цинка принадлежит к группе окислов, которые обладают замечательной способностью яркого, необычного свечения под действием высокой температуры. Происхождение этого свечения, которое до сих пор именовалось температурной люминесценцией, долго оставалось неясным, и только в последнее время В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина (1) показали, что особенность такого температурного свечения вполне объяснима в рамках обычного закона теплового излучения с учетом особенностей поглощения данных веществ.

К настоящему времени по отношению к ряду соединений (ZnO , ZnS , TiO_2), которым приписывалась способность „температурной люминесценции“, с достоверностью установлено (2)*, что наличие у этих веществ поглощения в виде полосы с резко обрывающимся краем, лежащим при комнатной температуре в ультрафиолетовой части спектра и при высоких температурах смещающимся в видимую, сине-зеленую часть спектра, приводит при температурах $800-900^\circ C$ к появлению добавочного максимума на кривой температурного излучения этих веществ. Этот добавочный максимум лежит для ZnO , ZnS и TiO_2 в сине-зеленой области, за счет чего, в полном соответствии с теоремой Кирхгофа, температурное излучение этих веществ при $800-900^\circ$ имеет сине-зеленую окраску.

Вместе с тем в иностранной школе, основанной еще Никольсом, одной из наиболее распространенных гипотез о природе температурного свечения окислов является представление об этом свечении как о хемилюминесценции в результате восстановительно-окислительных процессов, происходящих под действием высокой температуры (3, 4).

В связи с этими представлениями возбуждение свечения окислов в пламени считается принципиально отличным от чисто термического возбуждения (4) и ведущим к особому виду люминесценции, которая получила название „кандолюминесценции“. Существование кандолюминесценции у окиси цинка оспаривалось Гизольфом (5), однако без каких бы то ни было количественных данных.

Существование мнения об окислительно-восстановительной природе температурного свечения окислов выдвинуло перед нами задачу исследования спектров окисления некоторых металлов. В настоящей работе изучен спектр окисления цинка.

* Результаты по TiO_2 доложены В. М. Кудрявцевой на конференции по люминесценции в мае 1948 г.

Мы поставили также своей целью выяснить вопрос о существовании кандалюминесценции для случая возбуждения свечения окиси цинка в пламени бензиновой горелки.

Постановка эксперимента и экспериментальные данные. Реакция окисления цинка осуществлялась путем нагревания небольших кусочков чистого металла в атмосфере кислорода. Для этого к обыкновенной вакуумной установке были присоединены через кран — колба для получения кислорода путем разложения марганцевокислого калия и с помощью шлифа — кварцевая пробирка, в которую закладывались небольшие кусочки ($d = 3-4$ мм) чистого цинка. После откачки пробирки до высокого вакуума она наполнялась кислородом до давления 30—35 см рт. ст. Затем путем нагревания пробирки пламенем бензиновой горелки вызывалась реакция между металлом и кислородом. Яркая вспышка, возникающая при окислении цинка, фотографировалась малым спектрографом Фюсса*. Для фотогафиро-

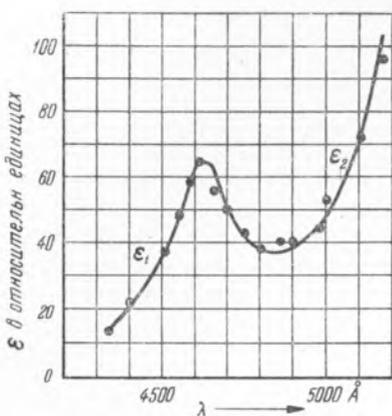


Рис. 1

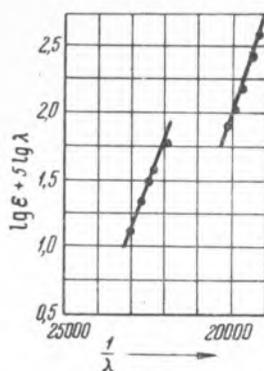


Рис. 2

вания применялась отечественная пленка СЧС-2, чувствительность которой предварительно была исследована по различным областям спектра. Полученные снимки фотометрировались и фотограммы строились с учетом спектральной чувствительности пленки.

На рис. 1 приведен полученный нами спектр окисления цинка. В сине-зеленой части спектра имеется максимум, вид и положение которого характерны для спектра температурного свечения окиси цинка (1).

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, раскаленных до высокой температуры за счет теплоты реакции. Если это так, то в данной области спектра окисления мы имеем дело только с температурным свечением частиц окисла. В этом случае, согласно теореме Кирхгофа, ветви кривой излучения ϵ_1 и ϵ_2 (рис. 1) должны изменяться с частотой ($1/\lambda$) пропорционально вели-

чине $\lambda^{-5} e^{-\frac{ch}{kT} \frac{1}{\lambda}}$. Действительно, как показывает рис. 2, экспериментальные точки, соответствующие значениям $(\lg \epsilon + 5 \lg \lambda)$, хорошо ложатся на теоретические прямые, представляющие $(\lg \epsilon + 5 \lg \lambda)$ для

* Шель спектрографа открывалась только при возникновении реакции, чем исключалось наложение спектра горелки.

этих ветвей при температуре вспышки цинка (1000°). Положение побочного максимума на кривой излучения хорошо соответствует возможному положению края полосы поглощения окиси цинка при температуре 1000° . Точное выполнение закона Кирхгофа является количественным подтверждением нашего вывода о природе свечения при окислении цинка.

Спектры свечения окиси цинка в пламени бензиновой горелки были получены путем нагревания твердых образцов ZnO в данном пламени и фотографирования тем же спектрографом. Для этого кусок (по размерам сравнимый с щелью спектрографа) твердой окиси цинка подвешивался перед самой щелью спектрографа и нагревался непосредственно в пламени горелки. Экспозиции, необходимые для получения спектра свечения окиси достаточной интенсивности на фотопленке

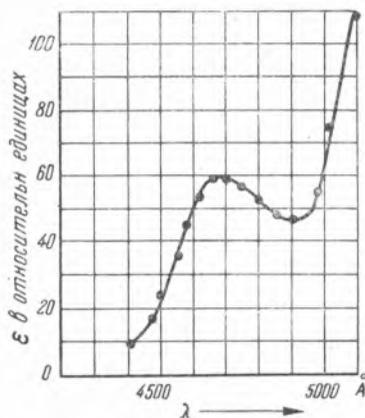


Рис. 3

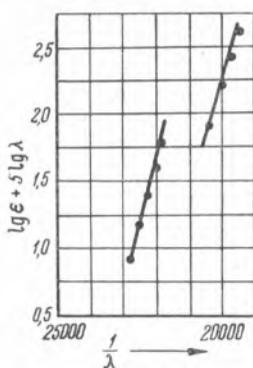


Рис. 4

СЧС-2, были равны 15—20 сек. В течение этого времени пламя горелки, слабое по интенсивности в сравнении с интенсивностью свечения окиси, не давало сколько-нибудь заметного спектра на пленке*, так что получались спектры свечения окиси в пламени горелки без наложения спектра последней.

Исследование полученного спектра показало, что характер возбуждения в пламени бензиновой горелки также чисто термический и никаких особенностей свечения, которые можно было бы связать с кандолюминесценцией, при этом нет. На рис. 3 приведен спектр свечения ZnO в пламени бензиновой горелки. Он представляет собой обычный спектр температурного свечения окиси цинка, который может быть получен чисто термическим путем, с максимумом в той же сине-зеленой области. Количественным подтверждением чисто термической природы этого спектра является снова хорошее совпадение экспериментальных точек, соответствующих значениям $(\lg \epsilon + 5 \lg \lambda)$, с теоретическими прямыми (рис. 4).

Выводы. Таким образом, свечение (вспышка) при окислении цинка в атмосфере кислорода вызвано, как мы показали, чисто температурным свечением возникающего в результате реакции окисла.

При окислительном процессе в его чистом виде для случая цинка мы не наблюдаем никаких явлений хемилюминесценции в изученной нами области спектра. Тем более мы не можем их наблюдать при окислительных процессах, которые можно предположить в результате

* Для выяснения этого пламя горелки снималось отдельно при тех же экспозициях.

частичного разложения нагреваемой окиси при ее температурном свечении.

Точное подчинение свечения окиси цинка, возбуждаемой пламенем бензиновой горелки, законам температурного излучения говорит о том, что и восстановительный процесс (при частичном разложении окиси) в свечении окиси цинка не может играть никакой роли.

В заключение выражаю благодарность проф. В. М. Кудрявцевой за постоянное руководство и интерес, проявленный ею к данной работе.

Сибирский физико-технический
научно-исследовательский институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
15 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина, ДАН, 59, № 8 (1948).
² В. М. Кудрявцева, Г. И. Синяпкина, П. С. Литвинова и Н. Л. Гастинг, Уч. зап. Томск. гос. ун-та, № 8, 33 (1948). ³ E. L. Nichols and D. T. Wilber Phys. Rev. (2), 17, 453 (1921). ⁴ L. T. Minchin, Trans. Farad. Soc., 35, 163 (1939). ⁵ J. H. Gisolf, *ibid.*, 35, 170 (1939).