

Затем активатор участвует в образовании уровней захвата, лежащих близко к зоне проводимости (рис. 314), и, наконец, как сказано выше, с ним связано образование центров свечения (рис. 314). На том же рисунке стрелками указаны все отдельные этапы процесса люминесценции.

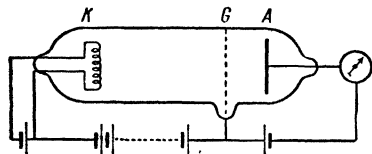
§ 75. Возбуждение люминесценции ударами частиц вещества

До сих пор речь шла главным образом о возбуждении атомов и молекул светом. Однако существуют другие, не менее важные способы возбуждения. К их числу прежде всего относится *возбуждение электронным ударом*. При возбуждении электронным ударом происходит превращение кинетической энергии электрона через посредство атома в световую энергию.

Эксперименты по возбуждению атомов электронным ударом явились блестящим подтверждением существования у них дискретных энергетических уровней и сыграли большую роль в укреплении позиций квантовой теории.

Первые экспериментальные исследования в этом направлении были проведены Франком и Герцем (1914 г.) с ртутными парами. В опытах Франка и Герца внимание было сосредоточено не на излучении возбужденных атомов, а на потерях энергии, возбуждивших атомы электронов. Исследовалась, так сказать, «негативная» сторона процесса возбуждения.

Рис. 315. Схема опытов Франка и Герца.



Принцип действия установки заключался в следующем (рис. 315). Сквозь трубку, наполненную ртутными парами, пропускался поток электронов, летевших из накаливаемого катода K к аноду A . Кроме катода K и анода A в трубке имелась сетка G . Между сеткой и катодом прикладывалась разность потенциалов V_1 , ускоряющая электроны, а между сеткой и анодом — разность потенциалов V_2 , тормозящая пролетающие сквозь отверстия сетки электроны. V_2 было значительно меньше, чем V_1 , и равнялось примерно $0,5$ в. Таким образом, прибор Франка и Герца напоминал обычную трехэлектродную лампу (т. II, § 53, 1959 г.; в пред. изд. § 95). Отличие заключается в том, что здесь в трубке не вакуум, а ртутные пары.

В опытах Франка и Герца исследовалась зависимость силы тока, проходящего сквозь трубку, от разности потенциалов V_1 . В результате измерений вместо обычной характеристики катодной лампы получалась следующая замечательная кривая, изображенная на рис. 316. Мы видим на кривой ряд резких максимумов, расположенных друг от друга на расстоянии примерно $4,9$ в. Объяснение такого хода кривой заключается в следующем: электрон, разо-

то, проходящий сквозь трубку, от разности потенциалов V_1 . В результате измерений вместо обычной характеристики катодной лампы получалась следующая замечательная кривая, изображенная на рис. 316. Мы видим на кривой ряд резких максимумов, расположенных друг от друга на расстоянии примерно $4,9$ в. Объяснение такого хода кривой заключается в следующем: электрон, разо-

ганный в электрическом поле V_1 , приобретает кинетическую энергию, определяемую соотношением

$$eV_1 = \frac{mv^2}{2}.$$

При неупругом столкновении электрона с атомом ртути в промежутке между K и G он теряет всю или часть своей энергии, которая идет на возбуждение атома ртути. Потеряв в результате этого свою скорость, электрон останавливается встречным полем, наложенным между сеткой и анодом, и не может достигнуть анода. Используя энергетические термины, можно сказать, что у него недостаточно энергии, чтобы преодолеть сеточный потенциальный «барьер».

С точки зрения теории квантов электроны могут начать возбуждать атомы ртути, если их энергия достаточно велика для того, чтобы перевести атом ртути на первый возбужденный уровень.

Электроны с меньшей энергией будут упруго рассеиваться от атомов ртути, почти не теряя своей энергии. При переходе с первого возбужденного уровня на низший атом ртути излучает так называемую *резонансную линию* ртути с длиной волны 2537 \AA . Если подсчитать энергетическую «высоту» этого уровня, равную, как мы неоднократно указывали, энергии одного кванта $h\nu$, то оказывается, что она как раз равна энергии электрона, разогнанного полем в $4,9\text{ в}$.

Будем постепенно увеличивать напряжение V_1 , начиная от нуля. Когда оно достигает значения $4,9\text{ в}$, каждый электрон, столкнувшись с атомом ртути, будет отдавать ему всю свою энергию. Потеряв скорость, электрон не сможет преодолеть потенциального барьера сетки и не достигнет анода. При этом ток резко падает и появляется излучение резонансной линии 2537 \AA . При дальнейшем повышении напряжения ток опять возрастает, пока напряжение не достигнет $9,8\text{ в}$. При этом напряжении электроны, столкнувшиеся последовательно с двумя атомами ртути, теряют свою скорость и, так же как при $4,9\text{ в}$, не могут достигнуть анода. При напряжении $14,7\text{ в}$ получается опять та же картина, но уже после трех соударений и т. д. Потенциалы, соответствующие максимумам тока, носят название *критических потенциалов*. Совпадение величины критического потенциала с энергией излучаемого фотона явилось одним из триумфов квантовой теории.

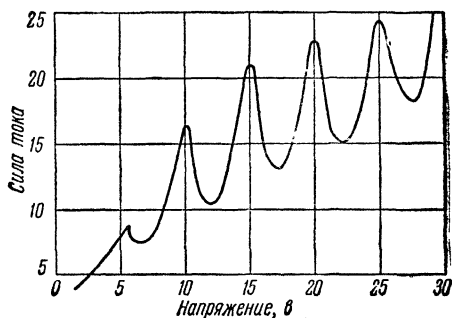


Рис. 316. Зависимость тока от напряжения в опытах Франка и Герца.

При экспериментах, сделанных в кварцевой колбе, наблюдалось интенсивное ультрафиолетовое излучение с длиной волны 2537 \AA .

Существенным обстоятельством в опытах Франка и Герца являлось то, что благодаря сравнительно большим давлениям ртутных паров электроны не могли сильно разгоняться полем в промежутке между двумя столкновениями ввиду малой длины свободного пробега, а для возбуждения важно только значение энергии электрона, приобретаемое им в конце свободного пробега перед соударением с атомом. При большой длине свободного пробега электроны смогли бы приобрести большую энергию в конце каждого свободного пробега и возбуждался бы не только уровень, соответствующий резонансной линии ртути, но и ряд более высоких уровней, поэтому кривая не имела бы такого простого вида.

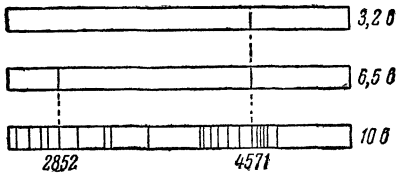


Рис. 317. Возбуждение спектра магния электронами различных скоростей.

К другой группе опытов с электронными ударами принадлежат опыты Фута и Моллера над так называемым *контролируемым возбуждением спектров*. Они экспериментировали при небольшой плотности тока (электронов), т. е. при условиях, исключающих повторные столкновения с одним и тем же атомом; но в противоположность опытам Франка и Герца плотность пара была мала, т. е. длина свободного пробега электрона велика. В промежутке между катодом и анодом электрон мог столкнуться с атомом в среднем только один раз. Вследствие этого энергия электронов могла значительно возрастать с увеличением разности потенциалов и достигать больших значений. На рис. 317 изображены один под другим спектры паров магния при возбуждении их электронами с возрастающими скоростями. Самый верхний спектр соответствует скорости электронов $3,2 \text{ в}$. При этом возбуждается одна синяя резонансная линия магния с длиной волны 4571 \AA , соответствующая переходу атома магния с первого возбужденного уровня 2^3P_1 на 1^1S_0 . Под ним помещен спектр, излучаемый при $6,5 \text{ в}$, где появляется вторая линия 2852 \AA , лежащая в ультрафиолетовой части спектра и соответствующая переходу с более высокого уровня 2^1P_1 на тот же 1^1S_0 . При возрастании напряжения до 10 в уже появляются все остальные линии спектра нейтрального атома, соответствующие переходам между еще более высокими уровнями. Аналогичную картину дает возбуждение других паров и газов. Таким образом, при помощи метода электронных ударов мы можем довольно детально исследовать расположение энергетических уровней в атоме.

В 1930 г. Г. Д. Латышев и А. С. Лейпунский поставили интересный опыт, представляющий собой обращение схемы опыта Франка и

Герца. В опыте Латышева и Лейпунского пучок медленных электронов со скоростями, меньшими $4,9 \text{ в}$, пропускаться сквозь пары ртути, возбужденные резонансной линией 2537 \AA от постороннего источника света (рис. 318). При помощи встречного поля было установлено увеличение скорости электронов в результате ударов второго рода с возбужденными атомами ртути. Это означало, что при ударах второго рода возбужденные атомы отдают свою энергию электронам.

В двух весьма важных для практики областях — спектральном анализе и светотехнике — широко используется свечение атомов и молекул, возбужденных в электрическом газовом разряде. Возбуждение в газовом разряде происходит главным образом за счет соударений между электронами и атомами (молекулами). При этих соударениях часть электрической энергии, затрачиваемой в разряде, превращается в энергию возбуждения атомов и молекул. В § 73 уже указывалось, что в возбужден-

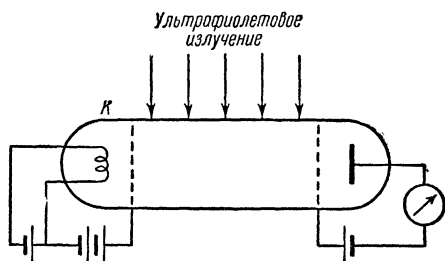


Рис. 318. Схема опытов Латышева и Лейпунского.

ных состояниях атомы и молекулы находятся в течение очень коротких промежутков времени, после чего они возвращаются в нормальное состояние, испуская свет. Интенсивность спектральной линии, испускаемой разрядом, определяется в первую очередь числом соударений, возбуждающих атомы или молекулы до энергетического уровня, соответствующего данной линии. Это число будет, конечно, пропорционально произведению концентраций соударяющихся частиц, т. е. произведению концентраций электронов и атомов или молекул в нормальных состояниях.

Гораздо более сложной является зависимость числа возбуждающих соударений от энергии электронов. В газовом разряде скорости электронов обычно имеют максвеллово распределение, соответствующее некоторой очень высокой «электронной температуре». «Электронные температуры» в газовом разряде низкого давления значительно выше температуры газа и достигают десятков тысяч градусов.

Мы уже говорили, что электроны, обладающие энергией меньшей, чем потенциал возбуждения данного уровня, не могут его возбудить. Следовательно, если потенциал возбуждения V_a , то только электроны, соответствующие зачерненной части площади, ограниченной максвелловой кривой (рис. 319), могут возбуждать. Достаточно большая энергия электрона — это необходимое, но, однако, не достаточное условие для возбуждения. Не всякий электрон,

обладающий энергией большей, чем потенциал возбуждения, действительно возбуждает атом или молекулу.

И опыт, и теория показывают, что существует определенная, зависящая от энергии электрона вероятность возбуждения атома или молекулы при соударении с электроном. На рис. 320 изображена одна из таких зависимостей вероятности возбуждения от энергии

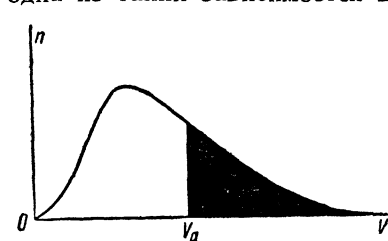


Рис. 319. Доля электронов, обладающих энергиями, достаточными для возбуждения атомов.

электрона, называемая *функцией возбуждения*. Функции возбуждения для различных атомов и для различных уровней могут весьма различаться между собой как по абсолютной величине, так и по форме. Число возбуждающих соударений в разряде будет пропорционально, таким образом, не просто зачерненной площади кривой на рис. 319, а площади кривой,

получаемой как произведение ординат кривой рис. 319 на ординаты кривой рис. 320, т. е. функции максвеллова распределения на функцию возбуждения.

Любопытно отметить, что в натриевой лампе (§ 76) при условиях, соответствующих высокой светоотдаче, только меньше половины всех электронов обладает энергией, достаточной для возбуждения уровней $2^2 P_{1/2}$ и $2^2 P_{3/2}$, переходам с которых соответствуют желтые линии 5890 и 5896 Å.

Энергия электронов — «электронная температура» — весьма сложным образом зависит от условий разряда и от природы газа, поэтому и интенсивность спектральных линий весьма сложно изменяется при изменении условий разряда.

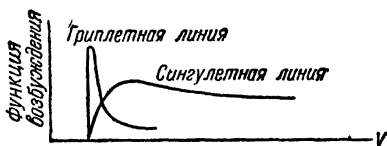


Рис. 320. Функции возбуждения.

Несмотря на весьма малую *продолжительность жизни* возбужденных атомов, они в течение этой «жизни» подвергаются весьма серьезным «опасностям», особенно когда в разряде создаются большие концентрации электронов и атомов (при больших токах и давлениях). Происходят акты тушения, уже описанные в § 74. В данном случае наиболее важную роль играют соударения второго рода с электронами, при которых возбужденные атомы возвращают энергию электронам. В результате интенсивность излучения уменьшается. Такое уменьшение числа возбужденных атомов в результате ударов второго рода играет основную роль в угольной дуге и ртутных лампах высокого давления. В подобных условиях возникает как бы конкуренция между оптическими переходами, сопровождающимися испусканием спектраль-

ных линий, и тушащими переходами без излучения. Ясно, что при этом интенсивности линий уже должны существенным образом зависеть от вероятностей оптических переходов (§ 73) и расти с ростом этих величин.

Наиболее сложен механизм возбуждения в разрядах, происходящих в смешанных парах и газах, используемых для целей спектрального анализа. Мы здесь отметим только необычайную чувствительность спектрального анализа. Спектральный анализ без труда обнаруживает примеси, составляющие миллионные доли от количества основного вещества (например, свинец в золоте), так как даже в этом случае интенсивность линий примесей оказывается уже вполне достаточной.

Наряду с возбуждением паров и газов большое значение имеет возбуждение свечения твердых тел электронными ударами. Этот вид люминесценции называется *катодолюминесценцией* (от катодных лучей).

Впервые катодолюминесценцию в 1858 г. описал Плюккер, наблюдавший зеленовато-желтое свечение стекла вблизи катода откачанной трубки. Он справедливо заключил, что причиной свечения служат лучи, исходящие из катода. Таким образом, само открытие катодных лучей связано с наблюдением катодолюминесценции (т. II, § 46, 1959 г.; в пред. изд. § 53).

Современный прибор для наблюдения катодолюминесценции представляет собой электронно-лучевую трубку, описанную в § 68 второго тома.

Наиболее яркой люминесценцией обладают искусственно изготовленные кристаллофосфоры, подобные применяемым для получения фотолюминесценции. Чаще всего применяются сульфиды, селениды и силикаты цинка, активированные серебром и марганцем.

Яркость катодолюминесценции растет с увеличением скорости (ускоряющей разности потенциалов) возбуждающих электронов. Обычно применяют электроны с энергиями порядка киловольт, но, как показали недавние эксперименты, порог возбуждения катодолюминесценции лежит очень низко и составляет всего несколько электроновольт.

Спектр катодолюминесценции очень похож на спектр фотолюминесценции и, как правило, слабо зависит от энергии возбуждающих электронов. Наиболее существенное отличие катодолюминесценции от фотолюминесценции заключается в малой длительности свечения, не превышающей десятых долей секунды, а иногда составляющей 10^{-5} — 10^{-6} сек.

Сколько-нибудь законченной теории катодолюминесценции в настоящее время не существует. Установлено только, что первым этапом процесса катодолюминесценции является передача энергии от первичного быстрого электрона большому числу вторичных элект-

ронов. Возбуждение свечения производится собственно этими вторичными электронами. Между прочим, при люминесценции, вызванной рентгеновыми лучами, — *рентгенолюминесценции* также основную роль играют вторичные электроны, выбитые этими лучами. Дальнейшее протекание процесса не вполне ясно, но при катодолюминесценции явно сказывается большая концентрация энергии возбуждения в малом объеме кристалла.

Быстрые тяжелые частицы — ионы, протоны, нейтроны и мезоны — также могут вызывать люминесценцию жидких и твердых тел. Попадание каждой такой частицы в люминофор вызывает яркую световую вспышку — *сцинтилляцию*, что делает возможным регистрацию отдельных элементарных частиц. Энергия одной быстрой частицы «разменивается» при этом на сотни тысяч световых квантов.

Напомним, что само открытие атомного ядра Резерфордом обязано применению люминесценции для счета рассеянных α -частиц (§ 55).

Начиная с 1947 г., снова возник большой интерес к использованию люминесценции для регистрации ядерных и космических частиц. За короткий срок появились десятки работ, посвященных изучению сцинтилляций и их применению. Для регистрации

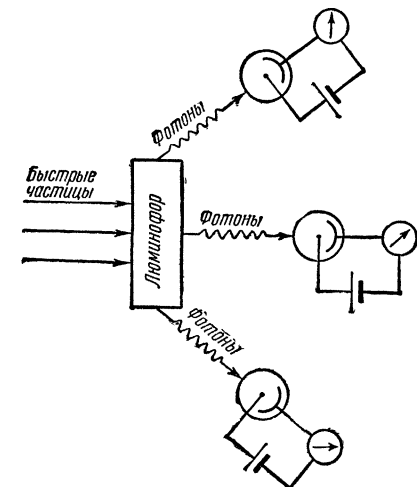


Рис. 321. Счетчик сцинтилляций.

сцинтилляций используются фотоумножители (т. II, § 55, 1959 г.; в пред. изд. § 97). Оказалось, что *счетчики сцинтилляций* (рис. 321), состоящие из люминофора и фотоумножителя, обладают рядом серьезных преимуществ перед счетчиками Гейгера — Мюллера (§ 55 и 108). В качестве люминофоров используются органические жидкости и органические кристаллы. Из жидкостей можно назвать, например, растворы нафтилалина и антрацена в бензоле и ксилоле, из твердых тел — кристаллы антрацена и нафталина.

Преимущества счетчиков сцинтилляций состоят в высоком выходе люминесценции и очень малой инерционности (порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек). Кроме того, что особенно важно, яркость каждой сцинтилляции во многих случаях оказалась строго пропорциональной энергии возбуждающих частиц. Тем самым наблюдение сцинтилляций дает простой метод определения не только числа, но и одновременно энергии быстрых частиц. Последнее справедливо и для гамма-лучей, и для электронов с энергиями, превышающими сотни киловольт.

При сцинтилляциях происходит миграция энергии на большие расстояния. Только благодаря миграции энергии выход люминесценции оказывается высоким. Вероятность попадания даже вторичных частиц непосредственно в люминесцирующую молекулу растворенного вещества или в центр свечения кристалла исчезающе мала. Поэтому частицы отдают свою энергию, как правило, молекулам растворителя или решетке кристалла, а затем она мигрирует либо к люминесцирующей молекуле растворенного вещества, либо к центру свечения кристалла. В кристаллах миграция энергии представляет собой движение возбужденных состояний так называемых *экситонов*, понятие о которых введено в 1931 г. Я. И. Френкелем.

§ 76. Применения люминесценции

История применений люминесценции несколько своеобразна. С. И. Вавилов отмечал: «С удивлением приходится сказать, что за 300 лет — от начала XVII в. до конца XIX в. — люминесценция не получила почти никакого практического применения. Это, надо сознаться, — самая печальная черта истории развития учения о люминесценции до начала XX в. С нею связана малая продуктивность и сугубо эмпирическое состояние всей области». Зато, характеризуя современное состояние вопроса, он же говорил: «Практическая роль люминесценции по сравнению с недавним прошлым выросла неизмеримо: на земном шаре сейчас ежегодно изготавливаются сотни миллионов люминесцентных ламп; реализация радиолокаторов, телевизоров, осциллографов опирается на светящиеся составы; люминесценция в разных формах широко вошла в военную, светотехническую и театральную технику; люминесцентный анализ получил широкое распространение в самых разнообразных областях науки, техники, сельского хозяйства, медицины и даже уголовного розыска».

Первые шаги практического применения люминесценции связаны с открытием радиоактивности и рентгеновых лучей. Мы уже говорили о роли люминесценции в открытии атомного ядра. Применение *светящихся составов постоянного действия*, представляющих собой смесь радиоактивного вещества с сернистым цинком, на светящихся циферблатах часов явилось, по существу, первым практическим использованием ядерной энергии.

Люминесцирующие экраны применялись и применяются сейчас в рентгенотехнике при медицинском и техническом просвечивании. О применении катодолюминесценции в радиолокации, телевидении и ночном видении говорилось уже выше (т. II, §96, 98, 1959 г.; в пред. изд. § 102 и 103; т. III, § 15).

Использование люминесценции позволило создать новые источники света, лишенные недостатков ламп накаливания. Прежде всего