

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СВЕТОТЕХНИКИ *

М. Пирани, Берлин

Начиная с конца XVIII столетия, когда с введением газового освещения искусство получать свет стало превращаться действительно в технику, все развитие этого дела было в руках химиков. Начатый 51 год тому назад великим электротехником Эдиссоном триумфальный путь ламп накаливания также почти ничего не изменил в этом положении; параллельно с проникновением физических методов в химию, в светотехнике физические проблемы начинают все более и более выступать на передний план.

Настоящий доклад посвящен изложению взаимной связи физических и химических задач светотехники и их значения для технического развития.

1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

По представлениям квантовой теории каждый акт испускания электромагнитного излучения связан с переходом излучающей системы из богатого энергией „возбужденного“ состояния в другое, бедное энергией „невозбужденное“ состояние.

Интенсивность и поляризация испускаемого излучения определяются лишь возникающим при переходе электрическим моментом в соответствии со старой максвелловской теорией, сохранившей благодаря так называемому прин-

* Доклад, прочитанный в Обществе электрического освещения (Осрам-Концерн) 7 апреля 1931 г. ZS. f. angew. Chemie, 44, 395, 1931. Перев. В. Фабрикант.

ципу „соответствия“ свое право на жизнь и в современной квантовой механике.

Предварительная история, т. е. каким путем система пришла в возбужденное состояние, совершенно несущественна. Различие, существующее между отдельными процессами излучения, вызывается различием в том влиянии, которое оказывает окружающая систему среда на возбужденное состояние, и зависит от способа „подвоза“ энергии к системе. Этим различием должно быть оправдано старое разделение на „температурные“ и „люминисцирующие“ излучатели.

Тепловое излучение возникает при термическом „подвозе“ энергии, а люминисценция при всех остальных способах возбуждения. Старое мнение, согласно которому характер излучения зависит от излучающего „материала“, может быть отброшено, так как экспериментально, с большой степенью очевидности можно показать, что при соответствующих условиях каждое вещество может испускать как один, так и другой вид излучения.

Можно себе представить, что возбуждение происходит, например, следующим образом: мы рассмотрим газ, состоящий из двухатомных молекул, которые можно рассматривать как своего рода „гантели“, т. е. две упругосвязанные материальные точки. Отдельная молекула имеет ряд „степеней свободы“, а именно — три степени свободы перемещения, кроме того две степени свободы колебаний ядер друг относительно друга и, наконец, две степени вращения молекулы в целом (так как ядра рассматриваются как точки, то вращение вокруг линии, их соединяющей, не существенно). Молекула должна быть „электрическим диполем“; поэтому при ее вращении или при колебании ядер излучается электромагнитная энергия. Сообщим такому газу некоторое количество тепловой энергии, т. е. повысим его температуру. При определенной температуре „возбудятся“ вращения и ядерные колебания, и газ начнет излучать. Известно со времени измерений Эйкеном (Eucken) удельной теплоемкости H_2 , что возбуждение происходит довольно резкими „ступенями“. (Это явление делается тео-

ретиически понятным, если ядерные колебания и вращение квантуются.) Из законов статистики газов следует, что при определенной „температуре“ газа на каждую степень свободы атома падает энергия не больше чем $\frac{RT}{2}$, где R —газовая постоянная, T —абсолютная температура (принцип равномерного распределения). Распределение внутри отдельных степеней свободы происходит по известной формуле Больцмана:

$$N_E = N_0 e^{-\frac{E}{kT}}.$$

N_E —число молекул с энергией E , N_0 —их общее число, k —константа Больцмана, T —абсолютная температура. Характеристикой „температурного излучения“ является при этом „статистическое“ распределение энергии по степеням свободы системы.

При „люминисценции“ дело происходит иначе. Мы опять берем вышеупомянутый газ, но оставляем его температуру такой низкой, что ни вращения ни ядерных колебаний практически не возбуждается, и освещаем газ его „абсорбционной“ частотой. (Вследствие квантования вращения и ядерных колебаний газ поглощает не непрерывно.) Благодаря абсорбции появятся индивидуумы с возбужденными вращениями и колебаниями, причем нет никакого правила, указывающего, какую энергию должна иметь одна степень свободы. Распределение энергии внутри одной степени свободы также будет не по Больцману. В то время как при температурном возбуждении получается статистическое распределение энергии по степеням свободы и среди индивидуумов, при люминисценции существуют кроме статистически распределенной энергии известные „высоковозбужденные“ индивидуумы. При „температурном“ возбуждении господствует тепловое равновесие внутри газа, при люминисценции его нет*.

Практически применимым критерием при исследовании обоих случаев может служить следующее. При тепловом равновесии число ударов „второго рода“ переход энергии

* P. Prigshelm. ZS. f. Physik, 57, 739 (1929).

возбуждения в кинетическую должно уравниваться числом ударов „первого рода“ (переход кинетической энергии в энергию возбуждения), так как газ стремится сохранить „наивероятнейшее“ состояние (другими словами, энтропия должна оставаться постоянной). Если же существуют ненормально высоко возбужденные атомы, как при возбуждении излучением, то „гашение“ (переход энергии возбуждения в кинетическую) продолжается, пока распределение энергии не будет соответствовать тепловому равновесию. Вещество при температурном равновесии излучает в каждом определенном спектральном

участке не больше, чем известное „черное тело“ (рис. 1), причем нет никакого подобия между спектрами температурных излучателей и черного излучения. Например, выше-рассмотренный дипольный газ дает полосатый спектр со структурой, соответствующей колебаниям ядер и ротационным (вращательным) частотам, который по крайней мере наблюдается в тонких слоях газа. Только при „толстых“ слоях или при высоких давлениях исчезают разрывы в спектре, так что газ в конце концов начинает действовать, как черное тело*.

Таким образом спектральное распределение черного излучения всегда ограничивает сверху распределение в полосатом спектре, полученном при чисто температурном возбуждении**. Из опыта известно, что существует много веществ, которые уже в тонких слоях обладают излучением,

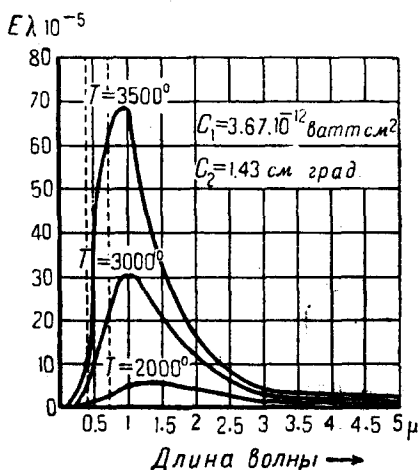


Рис. 1. Распределение энергий в излучении черного тела в зависимости от абсолютной температуры.

* Давление может при этом произвести еще другой эффект, так называемое „размазывание“ спектра.

** R. Wood, Physical Optics, New York, 1923.

в большей или меньшей степени подобным „черному“, так называемым „серым“ излучением. Излучение этих тел отличается от излучения черного тела только постоянным множителем, одинаковым во всех частях спектра. Ими являются непрозрачные вещества и прежде всего металлы. Об излучательном механизме решетки, в особенности решетки металла, теоретически известно очень мало; экспериментально наблюдались уже давно отклонения от „серого“ излучения, например отсутствие красного каления у меди, линейчатое излучение редких земель и т. д.

Насколько все-таки хорошо приближение к законам черного излучения, видно из всеобщей применимости таких понятий, как цвет каления и т. п.

2. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ

Главным недостатком температурных излучателей является то, что применяемые при этом материалы, прежде

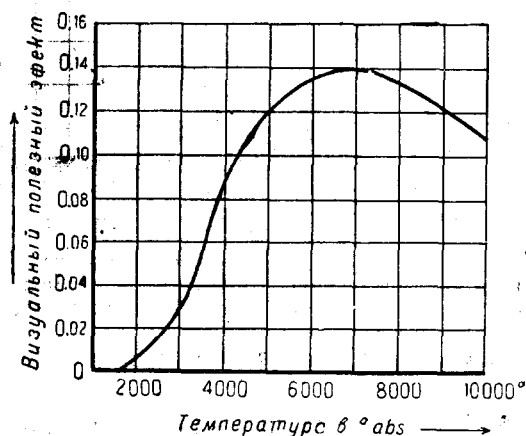


Рис. 2. Визуальный полезный эффект черного излучения в зависимости от абсолютной температуры.

всего твердые проводящие вещества, селективны в самой незначительной степени. Поэтому по законам излучения кроме полезного видимого излучения всегда добавляются еще ультрафиолетовые лучи и инфракрасные как обязательное дополнение. При „сером“ излучении тела можно получить не больше 40% в видимой части спектра. Если же при этом учесть чувствительность глаза к различным длинам волн, то получим, что визуальный коэффициент полезного действия не может быть больше 14% (рис. 2).

Для достигнутых до сих пор температур коэффициент по-

всего твердые проводящие вещества, селективны в самой незначительной степени. Поэтому по законам излучения кроме полезного видимого излучения всегда добавляются еще ультрафиолетовые лучи и инфракрасные как обязательное дополнение. При „сером“ излучении тела можно получить не больше

лезного действия совершенно неудовлетворителен. Если бы применялись вещества, селективно излучающие в видимой области, то возможно удалось бы перевести большую часть энергии в видимое излучение. Однако такие вещества еще неизвестны. Наиболее удобным и рациональным способом осуществляется доставка энергии при температурном излучении проводящих веществ и прежде всего металлов и угля. Число тугоплавких металлов ограничено. (См. табл. I; в ней же помещен уголь 3460°).

ТАБЛИЦА I
Тугоплавкие металлы

Материал	Точка плавления ° С	Материал	Точка плавления ° С
Уголь		Тантал	3030
Графит	3500	Молибден	2620
Вольфрам	3390	Тридит	2350
Рений	3160	Платина	1771

Выбор из этих веществ должен быть сделан с трех точек зрения:

- 1) малая скорость испарения, так как ею определяется продолжительность жизни накалиний нити;
- 2) соответствующие механические свойства; легкость обработки и хорошая прочность;
- 3) соответствующие оптические свойства; вещество должно селективно излучать в видимой области.

Вольфрам лучше остальных веществ удовлетворяет всем трем условиям; правда, что третье условие слабо выполняется вообще всеми твердыми телами. Уголь также был бы сам по себе пригоден, но обладает слишком большой скоростью испарения.

Кроме самих элементов в светотехнике еще пробуют применять тугоплавкие соединения этих элементов, на которых мы здесь кратко остановимся. Это прежде всего карбиды, бари́ды и нитриды металлов, приведенных в табл. I.

Эти соединения обычно отличаются большой твердостью и прочностью. Они обладают сравнительно большой хими-

ческой устойчивостью, и только при высокой температуре на них начинают действовать водяные пары, соляная кислота, кислород и другие газы. Диссоциация при высоких температурах слаба. Наиболее стойким является карбид тантала. Способы приготовления нитей могут быть разделены на несколько видов:

1) Способ спринцевания. Из металлов или из их окисей получают нагреванием с углем или с азотом до температур от 1700 до 2000° порошкообразные карбиды или нитриды*. Полученный таким образом порошок может быть соответствующей обработкой превращен в массивные куски или при помощи соединительного вещества превращен спринцеванием в проволоку. В последнем случае соединительное вещество (сахар и др.) сгорает.

2) Способ наращивания.** Помещают накалившую вольфрамовую проволоку в смесь из газообразных соединений обоих компонент тугоплавких соединений, например галогенидные соединения металлов и углеводороды. Тогда газообразные соединения распадаются на поверхности проволоки, и на ней появляются тугоплавкие соединения в виде кристаллов.

Если проволока является монокристаллом, то получающиеся кристаллы ориентируются по ее кристаллическим поверхностям.

3) Карбюрирование. Проволока из металла помещается в атмосферу углеводорода и нагревается до температуры образования карбидов. При этом происходит превращение материала проволоки в карбид, которое идет от поверхности внутрь.

Карбиды*** кристаллизуются частично в правильной, частично в гексагональной системе; нитриды**** — в правильной, бариды, вероятно, в тетрагональной. В табл. II*****

* Friedrich und Sittig, Z. S. f. anorg. allg. Chem., 143, 293 [1925] Weber. Glnhfäden; 144 109 [1925].

** K. Becker u. H. Ewest, Z. S. f. techn. Physik, 11 [1930].

*** K. Becker, F. Ebert, Z. S. f. Physik, 31, 268 [1925].

**** K. Becker, ebenda, 51, 481 [1928].

***** C. Agte u. H. Altertum, Z. S. f. techn. Physik, 11, 162 [1930]. C. Agte u. K. Moers, появятся в скором времени.

указаны точки плавления простых соединений и некоторых смесей. Точки плавления карбидов Zr, Hf, Nb, Ta лежат выше точки плавления вольфрама и угля. Были также исследованы несколько смесей карбидов (из карбидов вольфрама, тантала, ниобия, циркония). В большинстве случаев точка плавления смеси лежит между точками плавления составляющих смесь частей. Только в некоторых определенных смесях точки плавления получаются выше, чем у самой тугоплавкой составной части.

ТАБЛИЦА II
Тугоплавкие соединения

Карбиды и смеси карбидов:				
ZrC	NbC	Mo ₂ C	MoC	TiC
3805°	3770°	2960°	1965°	3410°
HfC	TaC	W ₂ C		WC
4160°	4150°	3130°		3140°
4TaC + 1ZrC : 4205° абс.				
4TaC + 1HfC : 4215° абс.				
Нитриды				
TiN	ZrN	HfN		TaN
3220°	3255°	3580°		3360°
TaC + TaN : 3645° абс				
TiC + TiN : 3505° абс.				
Бориды				
ZrB	HfB	WB		
3265°	3335°	3195°		

Примером таких смесей может служить смесь из четырех частей карбида тантала и одной части карбида циркония, плавящаяся при 4205°, или смесь из четырех частей карбида тантала и одной части карбида гафния, плавящаяся при 4215°. Эти смеси являются самыми тугоплавкими из всех до сих пор найденных веществ. Благодаря своей хрупкости и трудности их обработки они применяются очень редко несмотря на свои довольно хорошие излучательные свойства.

В области светотехники господствует вольфрам. Поэтому представляется особенно интересным вкратце остановиться на химических вопросах, связанных с применением вольфрама.

Вольфрам очень чувствителен к водороду и кислороду. Водяные пары разлагаются на раскаленной поверхности вольфрама, кислород реагирует с вольфрамом, получающийся оксид испаряется; водород диссоциирует на накаленном вольфраме и в атомарной форме восстанавливает оксид, причем образуются опять водяные пары; таким образом совершается круговой процесс*. Поэтому из колбы должны быть удалены даже следы этих газов.

До известной степени здесь помогают физические средства — откачка при одновременном прогреве колбы, при этом удаляется большая часть водной пленки на стекле и адсорбированных газов. После того как лампа запаивается, обезвреживание остающихся газов может быть произведено только химическим путем. При помощи фосфора или пентоксида фосфора можно связать кислород или водяные пары.

Так как для удаления водяной пленки приходится всегда сильно прогревать колбу, то стекло, из которого она сделана, должно выдерживать это повышение температуры не размягчаясь. С другой стороны, для целей обработки стекла как раз требуется иметь большой интервал температур размягчения. Большое значение для подводки тока имеет температурное расширение стекла. Коэффициент расширения стекла должен совпадать с коэффициентом расширения впаиваемого металла; при этом иногда применяют покрытие (например Вогал) для особенно тесных соединений (в приплюснутой части ножки). Теперь вплавляют FeNi проволоку, покрытую медью, в тюрингское стекло и вольфрам в специальные стекла.

Ранее повсюду применявшаяся платина теперь вовсе не находит применения.

Кроме разрушения накаливаемых нитей окисляющими газами большую роль играет испарение и с ним связанные явления. Вследствие испарения при накаливании светящегося тела в вакууме по прошествии сравнительно небольшого промежутка времени наступает почернение колбы, и

* I. Langmuir, Trans. Amer. Inst. El. Eng., 31, 1921 [1913].

сильно падает прозрачность, а вместе с ней—экономичность. (Несколько миллиграммов на поверхности шара с диаметром 100 мм дает уже заметную потерю света.) Применяя материалы с маленьким давлением паров, можно этот недостаток частично уменьшить (вольфрам, карбиды тантала). Многие тугоплавкие материалы вроде угля в виду большой скорости их испарения мало пригодны для изготовления ламп и должны были почти полностью уступить поле деятельности вольфраму.

Пробуют также примешивать такие вещества, которые бы давали бесцветные соединения с материалом нити, и таким способом уничтожить почернение. При этом применяют галлоидные соединения (NaCl , CaF_2 , Na_3 , AlF_3 и т. д.). „Реакции“ при этом скорее физические, чем химические. Эти вещества повышают оптическую прозрачность осадка вольфрама в видимой части спектра, т. е. перемещают абсорбцию в другую спектральную область.

Наконец, радикальным способом уменьшить перегонку вещества нити на стенки колбы является наполнение лампы нейтральным газом при достаточном давлении. При этом при той же температуре с поверхности проволоки в единицу времени будет уходить то же количество атомов, что и в вакууме, но часть атомов будет „отражаться“ обратно и осаждаться опять на нити, причем, конечно, незначительные разности температур уже будут играть большую роль.

Оказывается при этом, что проволока круглого сечения со временем становится многоугольной, так как „отраженные“ атомы нарастают на решетки находящихся в проволоке кристаллов и выявляют их естественные грани. В качестве газа для наполнения употребляют азот или смесь азота с аргоном. Чистый аргон применяют редко ввиду его легкой ионизируемости, что влечет за собой опасность дугового разряда. Обычно применяют газ при давлении около одной атмосферы. Наполняя газом с таким высоким давлением, приходится учитывать потерю энергии вследствие теплопроводности и конвекции в этом газе; уменьшения этих потерь достигают, выбирая газы с наименьшей

теплопроводностью (наиболее тяжелые газы) и, кроме того, придавая специальную форму накаливаемой нити. Нить делают в виде спирали с максимальной плотностью, иногда в виде двойной спирали* (при этом границы определяются механическими свойствами материалов). С точки зрения конвекционных потерь спираль действует как короткая толстая проволока с значительно уменьшенной поверхностью (повидимому, вокруг спирали образуется слой, сквозь который не может происходить конвекция). При спиральной форме нити излучение „серее“, т. е. частично теряются выгодные оптические свойства вольфрама (подъем излучательной способности в видимой части спектра), но эта потеря компенсируется с избытком возможностью более сильной нагрузки. Чтобы эти преимущества сохранялись во все время существования лампы, нить должна обладать механическими свойствами, обеспечивающими неизменность ее первоначальной формы. Если нить при высокой температуре провисает под действием собственного веса, то это влечет за собой понижение температуры и вместе с тем потерю в экономичности.

При первом прогреве до рабочей температуры натянутой вольфрамовой нити** ее тянутая структура (волокнистое расположение кристаллов) рекристаллизуется, причем ухудшаются ее механические свойства. Можно или замедлить рекристаллизацию, добавляя, например, оксид тория, или стараться, чтобы при рекристаллизации, происходящей в течение долей секунды, проволока приобрела прочное с точки зрения формы строение. Наиболее желательной является проволока из кристаллов возможно большей длины и по возможности заполняющих все сечение проволоки с косыми соединительными поверхностями (рис. 3), так как на этих поверхностях раньше всего происходит излом.

Для получения у натянутой проволоки желательной структуры сейчас существует два способа:***

* Geiger-Scheel, Hand. d. Physik, XIX, 370.

** P. Koref, Metallbörse, 17, 793.

*** H. Altertum, E.T.Z., 1929, 1723.

1) Применение специальной механико-термической обработки проволоки: натянутую нить прокаливают (Vergütung) и потом механически деформируют, причем возникающие натяжения при накаливании до высокой температуры вызывают рекристаллизацию.

2) Применение специальных материалов (вольфрамовая кислота с добавлением кремневой кислоты) с соответствующим способом восстановления направляет рекристаллизацию в нужную сторону. Особенно важную роль играют следы кремневой кислоты. Механизм этого влияния неизвестен. Особенно интересно, что добавляемые следы указан-

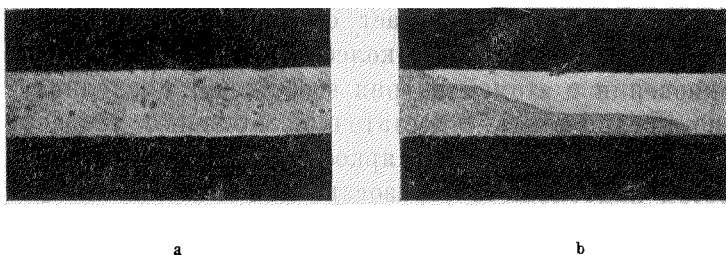


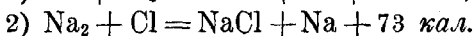
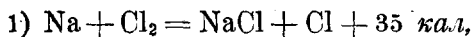
Рис. 3.

ных веществ при обработке почти полностью удаляются. В готовой вольфрамовой проволоке содержится меньше чем $1/100\%$ (по спектральному анализу) примесей.

3. Хемилюминисценция

Наиболее интересным из всех случаев возбуждения излучения является тот, при котором химическая энергия переходит непосредственно в энергию возбуждения атома или молекулы. Давно известно как „хемилюминисценция“ свечение светляков или реакция люциферина и люцифераза. Свечение „несветящегося“ бунзеновского пламени считают также хемилюминисценцией. Более новыми являются так называемые холодные пламена — реакции, при которых один из участников реакции энергию соединения частично переводит в энергию возбуждения и излучает ее или же возбуждает при ударе другой атом. Из таких реакций наиболее известны соединения в вакууме

щелочных металлов паров с галоидами, при которых излучаются характерные линии щелочных металлов. Реакции происходят при этом следующего вида:



Для возбуждения линий, наблюдаемых при реакции паров натрия с хлором, требуется 48,3 кал. Энергия, освобождающаяся при процессе, 1) оказывается для этого недостаточной, и она превращается в кинетическую энергию участников реакции. Таким образом возбуждение сопутствует реакции. 2) Механизм возбуждения, повидимому, таков: вначале NaCl поглощает освобождающуюся энергию, превращая ее в энергию колебаний, и уже только при столкновении с атомом натрия возбуждает последний. Это можно предполагать с достаточной степенью уверенности, так как место наибольшей яркости линий *D* не совпадает с местом наибольшего образования NaCl.

Для возбуждения линий *D* требуется 2,1V, остаток переходит в кинетическую энергию участников реакции. И действительно, возникающие линии сопровождаются значительным доплер-эффектом, так что они практически очень мало самообращаются.**

Из-за неудобств практического характера эти процессы не могут быть до сих пор использованы в технике.

Как это видно из схемы реакций, отдача зависит, главным образом, от концентрации натриевых молекул, а также натриевых атомов. Необходимо, чтобы, по возможности, ни одна молекула NaCl не достигла стенки, прежде чем она столкнувшись не передаст свою энергию атому натрия. Поэтому следовало бы работать при большом давлении паров натрия. Но возможности здесь ограничены тем, что даже устойчивое против натрия стекло не может выдерживать без изменений в течение достаточного срока действия

* H. Beutler u. M. Polanyi, Z. S. f. Physik, 47, 378 [1928].

M. Polanyi, «Atomreaktionen», Z. S. f. angew. Chemie, 44, 597, 1931.

** Т. е. благодаря доплеровскому эффекту линия уширяется, а при самообращении поглощается только ее центральная часть. Прим. перев.

натриевых паров при давлении в $1/10$ мм Hg (350°). При 350°C парциальное давление натриевых молекул менее 10^{-4} мм Hg. Однако не следует думать, что невозможно найти другие, более экономично работающие случаи хемилюминисценции.

4. ВОЗБУЖДЕНИЕ СВЕТА ПРИ РАЗРЯДЕ В ГАЗАХ

На современной стадии развития единственно технически интересным способом возбуждения свечения является электронный удар, происходящий при электрических разрядах. Ввиду важности и обширности этой проблемы следует подробнее на ней остановиться.

А. ПОЛУЧЕНИЕ РАЗРЯДА; ЗАЖИГАНИЕ

Рассмотрим два произвольной формы электрода, на которые мы накладываем напряжение. Если среда полностью свободна от носителей заряда, т. е. от ионов и электронов, то электрическое поле между электродами не изменяется со временем. Оно определяется разностью потенциалов между электродами, их геометрической формой и расстоянием. Иное происходит, если на пути разряда находятся носители зарядов. При наложении напряжения заряженные частицы приходят под действием поля в стремительное движение — электроны к аноду, а положительные ионы к катоду. Как только электроны достигают достаточной кинетической энергии, они начинают при столкновении с атомами освобождать новые электроны, так что остаются положительно заряженные ионы. Возникающие при этом вторичные электроны, в свою очередь, разгоняются, могут снова ионизировать и т. д. Таким образом образуется электронная лавина, движущаяся к аноду. Так как массы ионов m_i приблизительно в 10^4 раз больше массы электронов, то последние движутся в том же поле приблизительно в 10^2 раз скорее:

$$\frac{v_e}{v_i} = \sqrt{\frac{m_i}{m_e}}$$

Таким образом скорость электронов v_e достаточно велика для того, чтобы мы могли без грубых ошибок предположить, что положительные ионы еще находятся на том же месте, где они образовались, в то время когда электронная лавина уже достигла анода. На пути разряда оказывается избыток положительно заряженных частиц, положительный пространственный заряд, и потому происходит изменение падения напряжения между анодом и катодом. Напряжение поля падает у анода и возрастает у катода (см. рис. 4).

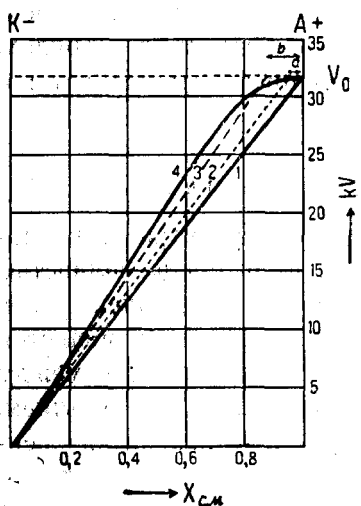


Рис. 4.

Благодаря этому следующие электроны начинают ионизировать уже на меньшем расстоянии от катода, и этим положительный пространственный заряд еще ближе придвигается к катоду и т. д. Распределение потенциала устанавливается постепенно, как показано на рис. 4. Наконец, положительные ионы из „ионной лавины“ ударяются в катоды и освобождают вторичные электроны. В этот момент происходит зажигание, разряд становится самостоятельным.

По теории Франка-Гиппеля*, основные черты которой были только что изложены, время, в течение которого происходит пробой, зависит от скорости образования положительных ионов. Последняя растет с увеличением давления и уменьшением ионизационной энергии. Действительно, в воздухе при атмосферном давлении получается время установления разряда от 10^{-8} до 10^{-9} сек., в то время как у благородных газов при тех же условиях или в разреженных газах оно получается приблизительно от 10^{-8} до 10^{-5} сек.

* A. v. Hippel und J. Franck, Z. S. f. Physik, 57 [1930].

Если следить за зажиганием осциллографически*, то видно, что после наложения напряжения (что может происходить приблизительно в 10^{-9} сек.) наступает некоторое запаздывание зажигания.

Причина его статистическая — зажигание происходит только тогда, когда некоторое минимальное число электронов собралось перед катодом. За это говорит то, что путем увеличения числа электронов, путем дополнительной искусственной ионизации можно уменьшить время запаздывания; то же действие оказывает увеличение напряжения. На время собственно зажигания обе меры не оказывают никакого влияния.

Число электронов, требующееся для того, чтобы зажигание было возможным, — порядка 100 на 1 см^3 . Эти электроны получаются или вследствие остаточной ионизации, (вследствие радиоактивности земли, здания и пр. или под действием проникающей радиации) или же искусственно путем вспомогательного тлеющего разряда, фотоэлектрически или нагреванием катода. Вспомогательный тлеющий разряд вызывается, например, высокой частотой или дополнительными электродами, помещаемыми вплотную около основных.

Величина напряжения, при которой наступает пробой, так называемый потенциал зажигания, зависит: 1) от числа первоначальных электронов и 2) от условий ионизации в газе.

Рассмотрим сначала 2). Для получения разряда важно чтобы по возможности все свободные электроны были использованы для ионизации. Этому препятствует то, что энергетически потенциал ионизации лежит выше потенциала возбуждения. Как только электроны достигают требующейся для возбуждения скорости, они возбуждают, теряют при этом свою энергию и вследствие этого пока пропадают для ионизации. Обстоятельства складываются благоприятнее, когда атомы обладают метастабильными уровнями (с которых атом не может перейти излучая на другие уровни). Тогда при достаточном давлении газа (для чего обычно хватает

* Rogowski, Sommerfeld Festschrift, 1929.

давления в трубках) часть возбужденных атомов переходит путем ударов второго рода или через излучение на метастабильный уровень и сохраняет, таким образом, большую часть энергии возбуждения на срок значительно больший, чем средняя продолжительность жизни возбужденного терма. Если прибавить к такому газу следы другого газа (слишком много не годится, как это будет видно дальше из соображений кинетики электронов), потенциал ионизации которого ниже энергии метастабильного терма других газовых атомов, то прибавленные атомы могут ионизироваться при столкновениях с долговечными метастабильными атомами. Потерянная на возбуждение энергия частично возвращается, таким образом, обратно. Этим путем можно, например, понизить на 50% потенциал зажигания аргона прибавлением следов ртути* или облегчить зажигание неона прибавлением малых количеств аргона. Повидимому, такое же действие оказывают „загрязнения“ (Verunreinigungen), как, например, водород. Его поглощение при распылении электродов влияет одновременно при слишком очищенных газах на „жесткость“ трубки и повышает потенциал зажигания**.

В технических трубках ввиду соединения „начальных“ электронов с зарядами на стенках очень редко происходит зажигание без предварительной ионизации и без повышенного вначале напряжения. Иногда покрывают стенки проводящим веществом, так называемой „зажигательной полосой“ (Zündstich), как для уничтожения зарядов на стенках, так и для создания вспомогательного разряда. Снижение потенциала зажигания в технических разрядных трубках имеет большое значение, так как от него зависит их практическая применимость. После зажигания на трубке устанавливается напряжение, которое, как мы увидим, почти не зависит от самого процесса зажигания и которое ниже потенциала зажигания. Разность между напряжениями при зажигании и при горении должна уничтожаться или введе-

* N. Pfennug, Z. S. f. Physik, 57, 723 [1929].

** H. Altertum, M. Reger, R. Seeliger, Z. S. f. techn. Physik, 9, 161 [1918].

нием дополнительного сопротивления или каким-либо другим способом. Ясно, что теряемая при этом энергия будет тем больше, чем больше разность между этими напряжениями.

При переменном токе есть возможность „безваттного“ уничтожения разности этих напряжений, например при помощи дросселя или конденсатора. Однако при технической оценке нельзя пренебрегать стоимостью этих приборов. С другой стороны, надо, правда, отметить, что при смене трубок эти приборы не надо приобретать заново.

Наконец, при пользовании переменным током существенным является потенциал повторного зажигания или потенциал, при котором дуга зажигается в начале каждого полупериода, так как в конце каждого полупериода она тухнет и должна быть зажжена снова (при употребляемых в технике частотах переменного тока). Этот потенциал сильно зависит от скорости исчезновения ионизации. Он убывает с возрастанием частоты, т. е. с сокращением „темных пауз“ (разности фаз между потенциалом зажигания и потенциалом потухания). Применение предварительного дросселя дает автоматически сокращение „темных пауз“ вследствие взаимодействия характеристик дросселя и дуги. Получается почти прямоугольный ход напряжения на дуге с максимумом в начале каждого периода.

В. РАЗРЯД В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ И ВОЗБУЖДЕНИЕ СВЕТА

В стационарном состоянии падение напряжения в разрядной трубке распределяется между падением у катода, падением у анода и положительным столбом.

1. Падение у катода вызывается слоем положительных ионов, образующимся непосредственно перед катодом.

Его величина сильно зависит от материала катода и от наполняющего газа* и в известной степени не зависит от силы тока (нормальное катодное падение). В стационарном состоянии разряда катодное падение служит для получения

* Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XIII.

нужны для поддержания разряда электронов. Положительные ионы, ударяясь о катод, вырывают вторичные электроны. Если повысить силу тока выше определенного значения, то падение у катода сильно возрастет (аномальное катодное падение), и соответственно возрастет кинетическая энергия ионов, ударяющихся о катод. Под действием возрастающего нагревания катода начнется, наконец, термическая эмиссия электронов, причем ввиду нейтрализации положительных ионов электронами изменится падение напряжения у катода, которое приобретет определенное значение, соответствующее равновесию. Это значение — порядка нескольких вольт. Если работают с самого начала с накалившимся катодом или фотоэлектронной эмиссией, то при этих условиях никогда не получается значительного падения у катода.

2. Падение у анода * соответствует отрицательному пространственному заряду электронов, как это известно для высоковакуумных трубок. Величина падения у анода зависит в основном от соотношения между сечениями анода и трубки и может достигать такого значения, что анод нагревается до 1000° благодаря бомбардировке электронов.

3. Положительный столб возникает при соответствующих условиях между анодом и катодом.

Он обладает градиентом потенциала, который может разогнать электроны до скорости, необходимой для возбуждения. Как показывает теория положительного столба данная Шоттки**, это происходит тогда, когда ионы и электроны под влиянием каких-либо причин удаляются из разряда (например рекомбинациями на стенках) и должны быть заменены. При этом градиент повышается настолько, что исчезнувшие носители зарядов могут быть заменены благодаря получающейся ионизации. В больших сосудах (большие выпрямители), где действие стенок мало, градиент и соответственно скорости электронов могут достигать лишь настолько низких значений, что не происходит никакого возбуждения света между анодом и катодом.

* Wien-Harms, там же.

** W. Schottky, Z. S. f. Physik, 25, 342 и 635 [1924]; 26, 163 [1925].

Прежде чем подробнее говорить о процессах происходящих в положительном столбе, надо остановиться немного на возбуждении света при электрическом разряде.

При электрическом разряде энергия, требуемая для возбуждения атома или молекулы, большей частью получается при „неупругом соударении“ с электроном или атомом. При таком соударении часть кинетической энергии соударяющихся партнеров переходит в энергию возбуждения.

Возбуждение абсорбцией встречается реже. Величины нужных для возбуждения энергий даются „критическими потенциалами“, определенными в опытах Франка и Герца*. Вероятность возбуждения определяется „функцией

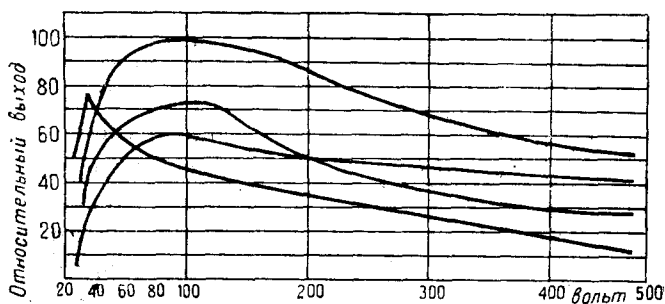


Рис. 5. Относительный выход для возбуждения некоторых спектральных линий в зависимости от скорости электронов. Скорость выражена в вольтах.

возбуждения“ (Anregungsfunktion)**, вернее — выход возбуждения как функция скорости электронов (рис. 5) Вообще электрон, кинетическая энергия которого больше чем потенциал возбуждения атома, может возбудить этот атом; для ионов это соотношение будет сложнее. О самом атоме, или вернее об его „модели“, здесь скажем лишь следующее.

Энергетическую сторону явления (сколько излучается) можно понять на основании модели атома Бора; такие тонкие детали, как время возбуждения и затухания, поляризация,

* Frank и Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, 1923.

** R. Seeliger, Ann. Physik. Chem., 89, 613 [1919].

„правило отбора“, объясняются при [добавлении принципа „соответствия“, т. е. при далеко идущей аналогии с классическим осциллятором.

„Уровни энергии“, которые здесь прежде всего нас интересуют, могут быть определены из оптических и электрических измерений.

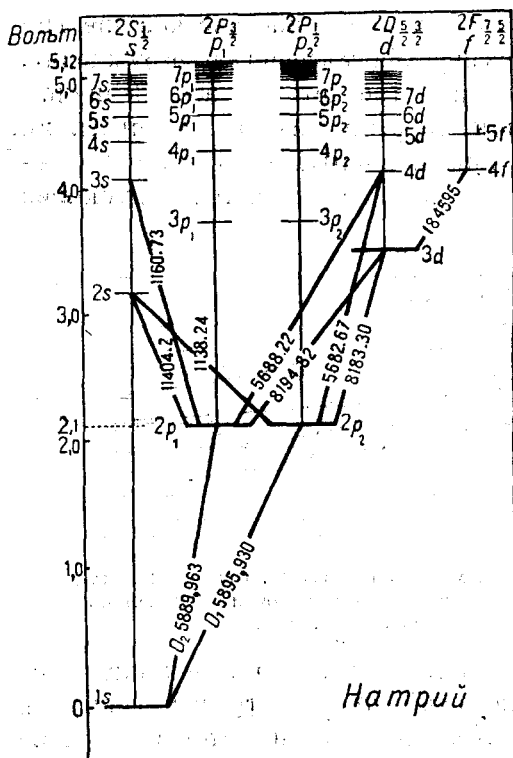


Рис. 6. Схема терма натрия. Числа означают длину волны излучаемой линии в Å.

Возбуждение атома при разряде происходит прежде

Принимая во внимание правило отбора, можно построить „схему термов“ невозбужденного атома, существующую при низком давлении газа или паров порядка нескольких миллиметров Hg (рис. 6). Расстояние по вертикали между соответствующими уровнями равно освобождающейся при излучении энергии или, что то же, энергии, затраченной при возбуждении. Мы видим, что, например, у натрия при повышении скорости электронов, начиная с нуля, сначала при 2,1 V появляются D линии, а затем при дальнейшем повыше-

всего в трех пространственно разделенных местах: в областях падения на катоде, падения на аноде и в положительном столбе.

Различие, которое существует между спектрами, возбуждаемыми в этих трех местах, в основном вытекает из различия в скоростях возбуждающих частиц. В областях у катода и частично у анода электроны имеют значительную скорость, так что они могут возбуждать с некоторой вероятностью лишь высшие члены серий (искровые линии). Энергетически ниже лежащие дуговые линии атома, главным образом, будут возбуждаться ионными ударами, так как кинетическая энергия ионов в этих областях достаточна для этого.

В положительном столбе ввиду своеобразия кинетики электронов скорость их мала, так что происходит возбуждение дуговых линий с хорошим выходом.

Здесь надо отметить, что часто ошибочно утверждают, что положительный столб как-то зависит от рода электродов (щелочно-земельные, накалинные, железные). Понятно, что это не так: при всех видах электродов происходит одно и то же. Движение электронов в положительном столбе отличается тем, что кроме потока электронов, направленного от анода к катоду, существует еще беспорядочное их движение, по величине того же порядка, что и направленное.

На этом основании можно считать количество электронов в положительном столбе значительно большим, чем то, что соответствует силе тока. Беспорядочно двигающиеся электроны с кинетической энергией, недостаточной для возбуждения, будут при столкновениях с атомами отражаться с небольшой, но вовсе не с пренебрежимой потерей скорости. Особенно заметен этот эффект в газах, которые при определенных электронных скоростях обладают ненормально большими эффективными диаметрами. Электроны описывают сложные зигзагообразные траектории, причем в среднем движутся к аноду с некоторой определенной скоростью.

Как следует из развитой Зоммермейером теории Герца*,

* G. Hertz, Dtsch. Physik. Ges., 1913; ZS. f. Physik, 32, 298 [1929].

эта скорость электронов стремится асимптотически к определенному пределу, вследствие того что при возрастании скорости растет число соударений, а следовательно, усиливается компенсирующее действие потерь скорости, происходящих при них. Эта средняя скорость постоянна по всей длине положительного столба. Для возбуждения света важно, чтобы средняя скорость электронов была не велика — она может составлять часть той, которая соответствует разности потенциалов; но если электроны благодаря многократным отражениям вынуждены будут проходить весьма длинный путь (около 100 $\times$ расстояние между электродами), то вероятность столкновения с возбуждением будет весьма велика.

Если трубка содержит смесь двух газов, например металлические пары с небольшим потенциалом возбуждения и благородный газ, то распределение скорости электронов будет в основном определяться потенциалом возбуждения паров, так как благородный газ практически не будет возбуждаться. Он будет только увеличивать путь электронов вследствие отражения при столкновениях и несколько снизит среднюю скорость по той же причине*.

Ввиду своеобразных условий, господствующих в положительном столбе, здесь можно наблюдать целый ряд явлений. Эти явления очень наглядно показывают влияние электрических полей на световую эмиссию — в данном случае полей, создаваемых ионами**.

1. Диффузный характер водородоподобных термов вследствие штарк-эффекта. Так как поля сильно неоднородные, то не получается никакого резкого расщепления или смещения, а получается только „размазывание“ линий и преждевременный обрыв серий.

2. Появление линий, запрещенных „правилом отбора“. Число этих линий быстро возрастает вместе с главным квантовым числом. Кроме того, вследствие высокой концентрации ионов и медленных электронов появляется „спектр повторных соединений“ — Wiedervereinigungs spektra.

* M. Pirani, ZS. f. techn. Physik, 71, 482 (1930).

** H. Krett, Naturwiss., 19, 289 (1930).

Это непрерывный спектр, примыкающий к границе серии, интенсивность которого пропорциональна квадрату плотности тока, так как плотности и ионов и электронов пропорциональны плотности тока. Этот непрерывный спектр до сих пор наблюдался только при абсорбции. Также следствием рекомбинации является изменение хода интенсивности в серии, причем высшие члены становятся чрезмерно яркими (нормально их интенсивность убывает с $\frac{1}{n^2}$). Особенно интересным в этих явлениях является то, что здесь наглядно видно, как под действием возрастающего числа внешних „возмущений“, вследствие увеличения числа возможных комбинаций линейчатый спектр теряет свой характерный вид и превращается в непрерывный. Последними членами в этом ряду, вероятно, являются непрерывные спектры звезд*.

Для химиков некоторый интерес представляет то, что в положительном столбе образуются молекулы, например соединения металлов с благородными газами**. Такие сильные диполи, как возбужденные атомы металлов, поляризуют атомы благородных газов, и появляются нестойкие соединения. Так как получающиеся молекулы очень неустойчивы, то при излучении они распадаются. В возбужденном состоянии, однако, возможны различные ступени возбуждения ядерных колебаний, которые проявляются в появлении „флуктуаций“ в диффузных полосах***.

С. ТЕХНИКА ТРУБОК ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

При попытке создать на основе вышеизложенных, скорее теоретических взглядов, технически годные к употреблению газосветные трубки встает целый ряд задач****.

1. Выбор подходящих атомов в зависимости от того,

* См., например, S. Rosseland, Astrophysik, 1930; O. Hulburt, Phys. Rev., Bd. 36.

** Н. Kreff t u. R. Rompe, Naturwiss. 19, [1930].

*** J. Franck, там же 19, 211 [1930.]

**** M. Pirani, E. T. Z. 51, 889 [1930]; Licht u. Lampe (1931); Е. и М., 49 (1931); Lichttechnik, Heft 1.

хотят ли получить монохроматический или как-нибудь окрашенный свет, ультрафиолетовое или инфракрасное излучение.

Например, пригодные для монохроматического излучения: Na, Mg, Tl, Ne; ультрафиолетового излучения: Hg, Mg, Cd, Zr; инфракрасного излучения: Ne; света, похожего на дневной: CO₂.

2. Удобство эксплуатации (Schaltbarkeit); технически безукоризненная трубка должна зажигаться и гореть по возможности при всяком напряжении в сети. Нужно заботиться о том, чтобы напряжения зажигания и горения были низки и по возможности равны. Потенциал зажигания зависит от давления соответствующего газа. Для малых давлений он сравнительно велик (около $\frac{1}{1000}$ мм Hg), при давлении приблизительно 1 мм он проходит через минимум и дальше снова возрастает. У трубок с газовым наполнением можно с самого начала так подобрать давление, что потенциал зажигания лежит около своего минимума. Трубки с парами металлов требуют для этого по меньшей мере дополнительного подогревания, так как давление паров металлов при комнатной температуре меньше $\frac{1}{1000}$ мм Hg. Можно, однако, наполнить такие трубки благородным газом при соответствующем давлении и благодаря этому их сначала и зажигать.

Для уверенного получения зажигания через трубку пропускают дополнительный тлеющий разряд, который создает нужных носителей заряда и позволяет избежать излишнего повышения потенциала зажигания.

Для уменьшения напряжения горения нужно озаботиться устранением падения напряжения у катода, употребляя катод с тепловой электронной эмиссией. Для этого применяются катоды из чистого вольфрама, а также с оксидами и азидами. Особенно простые и очень хорошо действующие электроды получаются смешением вольфрама с оксидами щелочно-земельных металлов.

Для промышленного применения важна форма кривой переменного тока, причем по двум причинам:

1) как это указывалось выше, для уменьшения потерь, возникающих при разнице между потенциалами зажигания и горения. Идеальным был бы источник тока, который давал бы напряжение, соответствующее переменному сопротивлению потребителя, в данном случае газоразрядной трубки. При переменном токе это может быть приближенно осуществлено, а именно при помощи специального трансформатора или последовательного дросселя подходящей конструкции, так как при этом безвредно уничтожаются разности в напряжениях;

2) как указывалось выше, лучше всего подводить к трубке по возможности прямоугольный переменный ток. Этим укорачиваются „темные паузы“, что особенно заметно у трубок с высоким давлением. Однако для некоторых целей может подходить и другая форма кривой.

Интереснейшей технической, а также физической проблемой развития газосветных трубок является повышение экономичности. Введенная в трубку энергия равна силе тока, помноженной на напряжение горения и на фазовый коэффициент (около 0,95), и распределяется следующим образом:

1. Нагревание катода разогнанными в области катодного падения напряжения положительными ионами.

2. Нагревание анода разогнанными в области анодного падения напряжения электронами.

3. Потери на конвекцию и теплопроводность вследствие нагревания стеклянного сосуда.

4. Излучение вне желательной спектральной области, к которому относится инфракрасное излучение накаливаемого стекла.

5. Излучение в желаемой части спектра. Так как для получения низких напряжений горения падение напряжения у катода устраняется, то и потери почти полностью отпадают. При употреблении переменного тока можно предоставить анодному падению (которое составляет до 10% общего напряжения) настолько нагревать анод, что во время второго полупериода, во время которого он является катодом, он обладал бы достаточной эмиссией. Пункты 3 и 4

имеют частично одинаковые причины: нагревание стеклянного сосуда, которое может происходить различным образом: или благодаря поглощению стеклом излучения газа (так например, обыкновенным стеклом поглощается все излучение, лежащее вне спектрального интервала от 15 000 до 3500 Å.) или благодаря энергии, освобождающейся при рекомбинации ионов и электронов. С другой стороны, нагреванием от газа, который сам нагревается или благодаря чистой абсорбции (т. е. „гашению“ возбужденных атомов) или же благодаря упругим потерям при отражении электронов от атомов газа. По теории Зоммермейера, несмотря на то, что при каждом ударе потеря скорости очень мала, упругие потери в общем того же порядка, что и вообще потери в трубке. Потери на гашение излучения могут также достигать значительной величины, особенно если речь идет об ультрафиолетовой резонансной линии благородных газов (в этом случае при одном тушащем ударе освобождается 15 — 20%).

Непосредственно самое нагревание газа происходит различно от случая к случаю. У газов с сильным излучением в далеком ультрафиолете, как гелий, озон, поглощение этих линий может дать часть энергии, превращающейся в стекле в тепло. Это ясно показывает следующий опыт: если смерить термостолбиком один раз все излучение, испускаемое трубкой, а другой раз излучение только стекла, нагретого до той же температуры, то для отношения излучения стекла к общему излучению получится значение 10:12. Если повторить тот же опыт с точно такой же лампой из стекла, пропускающего ультрафиолет, то, например, у ртути будет поглощена стеклом меньшая часть. При той же подведенной энергии, так же как и при постоянной общей излученной энергии, для упомянутого отношения получается значение 9:12, т. е. стекло меньше поглощает и в соответствии с этим меньше излучает.

Из ряда экспериментальных фактов видно, что потери при отражении должны играть чрезвычайно важную роль в энергетическом балансе газоразрядных трубок. Например, при употреблении более тяжелых основных газов потери

на отражении, а вместе с тем и нагревание стеклянного сосуда меньше, чем при более легких, что согласуется с вычислениями Зоммермейера.

Для технических разрядных трубок энергетический баланс оказывается таким, что от общей подведенной энергии 70% расходуется благодаря теплопроводности и излучению стекла, приблизительно 10% тратится на нагревание электродов, а остальные 20% приходятся на пропущенное стеклом излучение. В зависимости от спектрального состава пропущенного стеклом излучения эти 20% распределяются на различные спектральные области. У натрия, например, излучаются, главным образом, резонансные линии около 5900 Å и две инфракрасные линии около 8200 и 11000 Å, Отношение линии *D* к обоим инфракрасным приблизительно 3:1, так что из 20% излученной энергии приблизительно 15% лежат в видимой области. У неона можно получить экономичность излучения в 17%, так как его инфракрасное излучение очень слабо. Отличие натрия от неона заключается еще в том, что натрий обладает слабым ультрафиолетовым излучением. Если заботятся о том, чтобы потери электронов при отражении были малы, т. е. употребляют тяжелые основные газы, например криптон, то количества энергии, превращающейся в стекле в тепло, малы. Таким образом экономичность излучения высока, к тому же никакое излучение не поглощается газом. Однако тогда необходимо как-либо озаботиться о достаточном давлении паров натрия, составляющем 1/1000 мм Hg. Например, можно подогревать трубку снаружи. Действительно, при такого рода опытах, когда не только трубка, но и электроды подогревались снаружи, была достигнута отдача линии *D* около 370 Lm/Watt. Так как световой эквивалент* для линии *D* равен 530 Lm/Watt то, следовательно, достигнута отдача выше 60%, что вместе

* Световой эквивалент — число люменов, соответствующее 1 ватту лучистой энергии. Ясно, что световой эквивалент зависит от кривой спектральной чувствительности глаза. Наибольшее значение световой эквивалент имеет для зеленого монохроматического света — 624 Lm/Watt. Для измерения, соответствующего по своему спектральному составу белому свету, световой эквивалент равен 248 Lm/Watt. Прим. пере .

с инфракрасными линиями дает превращение подведенной энергии в излучение с коэффициентом полезного действия в 80%.

К сожалению, эта высокая экономичность не может быть технически использована, так как ни трубки ни электроды нежелательно подогревать снаружи. Для получения нужного давления паров натрия приходится нагревать трубку за счет потерь.

Во всяком случае опыты показали, что не исключена возможность значительно поднять существующие границы светотдачи (например 15% для натриевых ламп). Техническая разработка требующихся для этого мер будет задачей ближайших лет.